

Titre: Développement d'une cathode à base de lithium-fer-phosphate (LiFePO₄) supportée par du carbone biosourcé pour la batterie au lithium
Title:

Auteur: Wend-Waoga Anthelme Zemane
Author:

Date: 2025

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Zemane, W.-W. A. (2025). Développement d'une cathode à base de lithium-fer-phosphate (LiFePO₄) supportée par du carbone biosourcé pour la batterie au lithium [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/66538/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/66538/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie des matériaux
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'une cathode à base de lithium-fer-phosphate (LiFePO₄)
supportée par du carbone biosourcé pour la batterie au lithium**

WEND-WAOGA ANTHELME ZEMANE

Département de génie chimique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie des matériaux

Juin 2025

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Développement d'une cathode à base de lithium-fer-phosphate (LiFePO₄) supportée par du carbone biosourcé pour la batterie au lithium

présentée par **Wend-Waoga Anthelme ZEMANE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Rachid BOUKHILI, président

Oumarou SAVADOGO, membre et directeur de recherche

Gregory PATIENCE, membre

Ernest NDZEBET, membre externe

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

À Dieu, le Créateur, pour le souffle de vie, la force et la sagesse qu'Il me procure pour avancer.

À mon défunt père, Sylvain, dont la mémoire demeure une source d'inspiration et de motivation.

À ma mère et à mes frères, pour leur soutien indéfectible, leur encouragement constant et leur présence bienveillante à chaque étape de mon parcours.

À ma tendre épouse, Romaine, pour son amour, son soutien inestimable et sa contribution précieuse à la réussite de ce travail.

À mes enfants, Enzo et Gaella, qui sont ma plus belle source de motivation et d'espoir pour l'avenir.

Que ce travail soit le reflet de leur confiance et de leur amour indéfectible.

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été mené au sein du Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour l'Énergie et l'Électrochimie (LaNoMat) du département de génie chimique de Polytechnique Montréal.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Oumarou Savadogo, professeur à Polytechnique Montréal, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de superviser cette recherche. Son encadrement, son expertise et ses précieux conseils m'ont permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine du stockage d'énergie et d'évoluer tant sur le plan scientifique que personnel. Son exigence académique et son engagement ont été une source de motivation constante tout au long de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Rachid Boukhili, professeur à Polytechnique Montréal, pour avoir accepté de présider ce jury, ainsi que Monsieur Ernest NDZEBET, Ph.D, chercheur Senior, Eagle Picher Technologies, pour sa participation en tant que membre externe. Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Gregory Patience, Ph.D, professeur à Polytechnique Montréal, pour sa contribution précieuse au sein du jury. Merci au représentant du Directeur des Études supérieures, Monsieur Samuel Pierre, Ph. D, Professeur, Polytechnique Montréal. Je suis honoré de leur implication dans l'évaluation de mon travail.

Un grand merci à tous mes collaborateurs du LaNoMat, qui ont su créer un environnement de travail stimulant, marqué par l'entraide et la convivialité. Leur soutien, leurs conseils et nos échanges enrichissants ont grandement facilité mon intégration et contribué à l'aboutissement de ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux techniciens du département de Génie Chimique et à l'ensemble du personnel de soutien pour leur disponibilité et leur appui. Mes sincères remerciements vont également aux techniciens du (CM)² pour leur accompagnement dans la caractérisation des matériaux synthétisés. Je remercie également les techniciens de NanoQAM (UQAM) et ceux du Maple (UdeM) pour leur précieux soutien tout au long de ce projet.

Enfin, je remercie toutes les personnes, de près ou de loin, qui ont apporté leur aide, leur soutien et leur encouragement tout au long de cette aventure scientifique.

RÉSUMÉ

Face aux enjeux du changement climatique, des actions concrètes sont devenues nécessaires pour protéger l'environnement et favoriser le développement durable. Dans ce contexte, la transition énergétique occupe une place centrale, exigeant des solutions de stockage d'énergie plus efficaces et plus durables. Les batteries lithium-ion, largement utilisées dans diverses applications stationnaires et mobiles, jouent un rôle essentiel dans cette transition. Toutefois, malgré la maturité de cette technologie, des défis subsistent, notamment dans la conception des éléments constitutifs tels que la cathode, qui influencent directement les performances de stockage. Les cathodes des batteries lithium-ion sont fabriquées à partir de matériaux variés, parmi lesquels le lithium-fer-phosphate (LiFePO₄) se distingue par un bon rapport coût/performance. Cependant, l'insertion et la désinsertion des ions lithium (Li⁺) lors des cycles de charge et de décharge restent problématiques, impactant la durabilité et l'efficacité de la cathode. À ce jour, des matériaux comme le graphite et le graphène sont utilisés pour supporter le LiFePO₄ et améliorer sa conductivité. Néanmoins, ces matériaux présentent des limites : le graphite est issu de sources fossiles polluantes, et la fabrication du graphène est particulièrement énergivore. Cette thèse explore donc une approche alternative consistant à utiliser du carbone actif synthétisé à partir de déchets de biomasse, permettant non seulement d'améliorer les performances du LiFePO₄, mais aussi de réduire les coûts et l'impact environnemental de sa production.

Pour synthétiser ce carbone actif, deux types de biomasse ont été retenus : l'épi de mil et la jacinthe d'eau. Le mil est une culture résistante aux conditions arides, courante en Afrique et en Asie, ce qui en fait une ressource abondante et durable. La jacinthe d'eau, quant à elle, est une plante aquatique envahissante des zones tropicales et subtropicales, dont la prolifération excessive menace les écosystèmes aquatiques. La transformation de ces biomasses en carbone actif représente une solution de valorisation innovante et encore peu explorée pour des applications de stockage d'énergie. Selon l'analyse de la littérature, il est évident que ces déchets n'avaient jamais été étudiés auparavant comme carbone actif pour améliorer les performances de la cathode LiFePO₄.

Dans un premier temps, les résidus d'épi de mil et de jacinthe d'eau ont fait l'objet d'études préliminaires approfondies, incluant une analyse de leur composition en carbone. Les résultats révèlent une teneur en carbone de 43,90 % en moyenne pour l'épi de mil et de 40,55 % pour la

jacinthe d'eau, des valeurs indiquant leur potentiel pour la conversion en carbone actif. L'analyse thermique par thermogravimétrie (TGA) a été réalisée à quatre vitesses de chauffage (5, 10, 15 et 20 °C/min), sur une plage de températures allant de 35 °C à 700 °C, afin de caractériser les étapes de dégradation thermique et de détermination des optimaux pour la synthèse du carbone actif. Les résultats montrent que l'énergie d'activation moyenne est de 196 kJ/mol pour l'épi de mil et de 201 kJ/mol pour la jacinthe d'eau, suggérant une stabilité thermique légèrement supérieure pour cette dernière. La température d'activation optimale du carbone a été fixée à 700 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, cette dernière offrant une répartition homogène de la chaleur dans le matériau pendant la pyrolyse. Cette répartition uniforme favorise la formation de structures poreuses, essentielles pour la performance électrochimique du carbone actif final.

Par ailleurs, les analyses thermiques, cinétiques et morphologiques révèlent que le précurseur d'épi de mil, avec sa teneur élevée en matières volatiles et faible en cendres, favorise une pyrolyse plus intense et une activation agressive, conduisant à une structure poreuse mais désordonnée, tandis que la jacinthe d'eau, plus riche en cendres et en minéraux, tend vers une meilleure réorganisation cristalline. La spectroscopie XPS confirme ces tendances, montrant une légère graphitisation (10 % sp²) pour l'épi de mil contre une plus forte oxydation et présence de groupes fonctionnels pour la jacinthe d'eau (5 % sp²), influençant ainsi leurs propriétés électriques et adsorbantes.

La suite de ce travail de recherche se concentre sur la synthèse et la caractérisation des différents carbones actifs dérivés de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau. La synthèse des carbones actifs a été réalisée par activation chimique, en utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent activateur. Trois rapports de mélange KOH/matériaux carbonés (KOH/MC) ont été testés : 1:1, 2:1, et 5:1, afin d'évaluer l'influence de la concentration de KOH sur les propriétés du carbone actif obtenu.

Les résultats de caractérisation révèlent que la concentration de KOH dans le rapport KOH/MC affecte de manière significative la composition chimique, la cristallinité, la surface spécifique, la taille des pores, et la conductivité électrique des carbones actifs. L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) montre une porosité répartie de façon homogène pour les carbones actifs des deux précurseurs. La composition chimique obtenue par EDS indique une prédominance de carbone (70 % à 85 %), suivie d'oxygène (12 % à 20 %) et de potassium (2 % à 8 %). Le

pourcentage de carbone diminue tandis que ceux de l'oxygène et du potassium augmentent avec la concentration de KOH, reflétant l'impact du rapport KOH/MC sur la structure finale.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré des différences de cristallinité entre les échantillons : le carbone actif dérivé de l'épi de mil présente une structure amorphe, tandis que celui de la jacinthe d'eau affiche une cristallinité majoritaire, probablement lié aux minéraux présents dans la biomasse aquatique.

L'analyse de la porosité révèle que les échantillons activés avec un rapport de masse KOH/MC 1:1 sont constitués principalement de micropores ($D < 2$ nm), avec des volumes de pores respectifs de $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour la jacinthe d'eau et de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'épi de mil, et des surfaces spécifiques de $413,03 \text{ m}^2/\text{g}$ et $216,34 \text{ m}^2/\text{g}$. L'augmentation du rapport KOH/MC entraîne une réduction de la surface spécifique et du volume de pores, due à l'expansion excessive des pores sous l'effet du KOH à haute concentration, ce qui limite le développement des micropores.

En termes de conductivité électrique, les échantillons avec un rapport de KOH/MC de 2:1 présentent les meilleures performances, avec des valeurs de $8,42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour l'épi de mil et $14,70 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour la jacinthe d'eau. Ces résultats montrent que la surface spécifique moyenne, combinée à une porosité mésoporeuse, favorise un meilleur transport des charges, rendant les échantillons plus conducteurs et mieux adaptés aux applications de stockage d'énergie.

Aussi, les performances du carbone actif en tant que support de la cathode LiFePO₄ ont été démontrées. Des piles bouton ont été assemblées en utilisant des cathodes LiFePO₄/C, avec du lithium métallique comme anode. La composition massique des cathodes, basée sur les recommandations de la littérature, se compose de 85 % de LiFePO₄, 8 % de carbone actif et 7 % de polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant. Selon la littérature, les cathodes LiFePO₄/C présentent des performances électrochimiques nettement supérieures grâce à l'ajout de carbone actif, qui améliore significativement la conductivité et la surface de diffusion des ions lithium (Li⁺).

Enfin, les cathodes LiFePO₄/C fabriquées avec un carbone actif activé à un rapport de masse KOH/MC 2:1 se distinguent par leurs performances optimales. Cette supériorité pourrait être attribuée à la conductivité électrique élevée de ce carbone et à l'équilibre entre surface spécifique et structure mésoporeuse (volume, distribution et taille des pores). Les mésopores ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) offrent un canal de diffusion idéal pour les ions Li⁺, optimisant ainsi le transport ionique et essentiellement la résistance interne de la cathode.

L'influence de la surface spécifique du carbone actif sur les performances de la cathode s'avère plus complexe qu'attendu. Bien qu'une grande surface spécifique soit généralement souhaitée pour augmenter la réactivité, elle peut ne pas être un critère déterminant dans ce cas précis. Les échantillons présentant une moyenne surface spécifique, combinée à une porosité équilibrée entre micropores et mésopores, montrent en effet les meilleures performances en facilitant à la fois la conductivité et la diffusion ionique comparés à ceux présentant une grande surface spécifique composée de micropores en majorité. Cette optimisation de la structure poreuse et de la conductivité électrique rend les carbones actifs KOH/MC 2:1 particulièrement adaptés à l'amélioration des performances de la cathode LiFePO₄ pour les applications de stockage d'énergie.

Mots-clés : Déchets de la biomasse, Épi de mil, Jacinthe d'eau, Carbone actif, KOH, Batteries au lithium, Cathode, LiFePO₄, Pile bouton, Capacité, Efficacité coulombique, test de cyclage.

ABSTRACT

In response to the challenges posed by climate change, concrete actions are necessary to protect the environment and promote sustainable development. In this context, energy transition plays a central role, requiring more efficient and sustainable energy storage solutions. Lithium-ion batteries, widely used in various stationery and mobile applications, are essential for this transition. However, despite the maturity of this technology, challenges remain, particularly in the design of key components such as the cathode, which directly influences storage performance.

The cathodes of lithium-ion batteries are manufactured from various materials, among which lithium iron phosphate (LiFePO₄) stands out due to its good cost/performance ratio. However, the insertion and extraction of lithium ions (Li⁺) during charge and discharge cycles remain problematic, affecting the durability and efficiency of the cathode. To date, materials such as graphite and graphene have been used to support LiFePO₄ and enhance its conductivity. However, these materials have limitations: graphite is derived from polluting fossil sources, and graphene production is highly energy intensive.

This thesis explores an alternative approach using activated carbon synthesized from biomass waste, which not only improves LiFePO₄'s performance but also reduces costs and the environmental impact of its production.

To synthesize activated carbon, two types of biomasses were selected: millet cob and water hyacinth. Millet is a drought-resistant crop, commonly grown in Africa and Asia, making it an abundant and sustainable resource. Water hyacinth, on the other hand, is an invasive aquatic plant found in tropical and subtropical regions, whose excessive proliferation threatens aquatic ecosystems. Converting these biomasses into activated carbon represents an innovative and underexplored solution for energy storage applications. A review of the existing literature confirms that these biomass residues had never been studied before as activated carbon for improving LiFePO₄ cathode performance.

First, millet cob and water hyacinth were subjected to preliminary studies, including an analysis of their carbon composition. The results revealed an average carbon content of 43.90% for millet cob and 40.55% for water hyacinth, indicating their potential for conversion into activated carbon. Thermal analysis using thermogravimetric analysis (TGA) was conducted at four heating rates (5, 10, 15, and 20 °C/min) over a temperature range of 35 °C to 700 °C to characterize thermal degradation stages and determine optimal conditions for activated carbon synthesis.

The results showed that the average activation energy was 196 kJ/mol for millet stalks and 201 kJ/mol for water hyacinth, suggesting slightly higher thermal stability for the latter. Additionally, the optimal activation temperature for carbon production was set at 700 °C, with a heating rate of 5°C/min, ensuring a uniform heat distribution during pyrolysis. This homogeneous heat distribution promotes the formation of porous structures, which are important for the electrochemical performance of the final activated carbon.

Thermal, kinetic, and morphological analyses further indicate that the millet cob precursor—with its high volatile content and low ash—favors intense pyrolysis and vigorous activation, resulting in a porous yet disordered carbon structure. Conversely, the mineral-rich water hyacinth exhibits greater crystalline reorganization. XPS data corroborate these findings, with millet cob showing mild graphitization (10% sp^2) versus water hyacinth's pronounced surface oxidation and functional groups (5% sp^2), directly impacting their conductivity and adsorption behaviors.

Next, this research focuses on the synthesis and characterization of various activated carbons derived from millet stalks and water hyacinth. The activation process was conducted using chemical activation, with potassium hydroxide (KOH) as the activating agent. To evaluate the impact of KOH concentration on carbon properties, three mass ratio KOH/Carbon Material (KOH/CM) were tested: KOH/CM 1:1, KOH/CM 2:1 and KOH/CM 5:1.

Key characterization results are:

- Structural Properties: The KOH/MC ratio significantly influenced the chemical composition, crystallinity, specific surface area, pore size, and electrical conductivity of the activated carbons.
- Morphology (SEM Analysis): Scanning electron microscopy (SEM) revealed uniformly distributed porosity for the activated carbons derived from both biomasses.
- Elemental Composition (EDS Analysis): Energy dispersive spectroscopy (EDS) showed a predominance of carbon (70 % to 85 %), followed by oxygen (12 % to 20 %) and potassium (2 % to 8 %). The carbon percentage decreased while oxygen and potassium percentages increased with higher KOH concentrations, highlighting the impact of the KOH/MC ratio on the final carbon structure.
- Crystallinity (XRD Analysis): X-ray diffraction (XRD) analysis revealed a difference in crystallinity between the samples: millet cob-derived carbon exhibited an amorphous

structure, whereas water hyacinth-derived carbon showed a more crystalline structure, likely due to the mineral content in the aquatic biomass.

- Pore structure and surface area show: KOH/MC 1:1 sample contained mainly micropores ($D < 2$ nm), with pore volumes of $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ for water hyacinth and $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ for millet cob, and specific surface areas of $413.03 \text{ m}^2/\text{g}$ and $216.34 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Increasing the KOH/CM ratio led to a reduction in surface area and pore volume, due to excessive pore expansion, which limited micropore development.
- Electrical Conductivity: The best electrical conductivity was observed for KOH/CM 2:1 sample, with values of $8.42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ for millet cob and $14.70 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ for water hyacinth. These findings indicate that a moderate specific surface area, combined with mesoporous structure, enhances charge transport, making these samples more conductive and better suited for energy storage applications.

Also, the activated carbon's performance as a LiFePO_4 cathode support was evaluated. Button cells were assembled using LiFePO_4/C cathodes and lithium metal anodes. The cathode formulation consisted of 85% LiFePO_4 , 8% activated carbon, and 7% polyvinylidene fluoride (PVDF), in accordance with literature guidelines. The inclusion of activated carbon significantly improved the conductivity and lithium-ion diffusion across the electrode surface, resulting in enhanced electrochemical performance.

To finish, cathodes incorporating activated carbon synthesized with a KOH/MC 2:1 ratio delivered the best results, likely due to their superior conductivity and balanced pore structure (volume, distribution, and size). Mesopores (2–50 nm) facilitated efficient Li^+ transport and reduced internal resistance. Interestingly, the specific surface area of activated carbon did not correlate directly with performance; instead, samples with moderate surface areas and a balanced micropore/mesopore ratio outperformed others, highlighting the importance of pore architecture over total surface area.

This structure-conductivity optimization confirms that activated carbons prepared with a 2:1 KOH/MC ratio are particularly well-suited to enhancing LiFePO_4 cathode performance in energy storage systems.

Keywords: Biomass waste, millet cob, water hyacinth, activated carbon, KOH, lithium batteries, cathode, LiFePO_4 , button cell, capacity, coulombic efficiency, cycling test.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES.....	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Contexte et problématique	4
1.3 Conclusion.....	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Introduction	9
2.2 Technologie des batteries au lithium.....	9
2.2.1 Historique et évolution des batteries au lithium.....	9
2.2.2 Principe de fonctionnement des batteries au lithium	10
2.2.3 Les types de batterie lithium	12
2.2.4 Les matériaux de batterie Li-ion	20
2.2.5 Le matériau LiFePO ₄	30
2.3 Carbone actif issu de la biomasse et méthodes de synthèse.....	43
2.2.6 Méthodes de synthèse du carbone actif.....	43
2.2.8 Précursors utilisés dans la synthèse de carbone actif	47

2.4	Conclusion.....	52
CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THÈSE		54
3.1	Introduction	54
3.2	Motivation du choix des déchets de la biomasse	54
3.3	Question de recherche	56
3.4	Hypothèse de recherche	56
3.5	Les objectifs de la thèses	56
3.6	Plan de la thèse	57
3.7	Méthodologie de choix des précurseurs et synthèse du carbone actif.....	60
3.7.1	Choix des précurseurs d'épi de mil et de jacinthe d'eau.....	60
3.7.2	Préparation des précurseurs d'épi de mil et de jacinthe d'eau	61
3.7.3	Préparation des échantillons de carbone actif	62
3.8	Originalité de la thèse.....	62
3.9	Conclusion.....	63
CHAPITRE 4 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION		64
4.1	Introduction	64
4.2	Méthodes de caractérisation du précurseur et du carbone actif	64
4.2.1	Analyse de la composition en carbone par combustion	64
4.2.2	Analyse thermogravimétrique	67
4.2.3	Caractérisation par microscopie électronique à balayage	71
4.2.4	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	73
4.2.5	Caractérisation des propriétés de surface	75
4.2.6	Résistivité électrique	80
4.2.7	Galvanostatique	82

4.2.8	Spectroscopie d'impédance électrochimique	84
4.3	Conclusion.....	87
CHAPITRE 5 ARTICLE 1: KINETIC AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF MILLET COB OR WATER HYACINTH PYROLYSIS TO PRODUCE BIO SOURCES CARBON MATERIALS		88
5.1	Introduction	90
5.2	Materials and methods	93
5.2.1	Materials.....	93
5.2.2	Proximate analysis method.....	93
5.2.3	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) Analysis method.....	95
5.2.4	Thermogravimetry experiments in pyrolysis conditions.....	95
5.2.5	Description of the kinetic models.....	96
5.3	Results and discussion.....	98
5.3.1	Proximate analysis of millet cob and water hyacinth.....	98
5.3.2	XPS Analysis of millet cob and water hyacinth.....	99
5.3.3	Surface morphology by SEM of millet cob and water hyacinth	101
5.3.4	Thermogravimetric and derivative Thermogravimetric curves analysis.....	103
5.3.5	Kinetic analysis of the pyrolysis of the samples	107
5.3.6	TG and kinetic analysis of the mixture of millet cob and water hyacinth	113
5.4	Discussion	116
5.5	Conclusion.....	118
CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : ELECTROCHEMICAL PERFORMANCES OF LI-ION BATTERIES BASED ON LIFEPO ₄ CATHODES SUPPORTED BY BIO-SOURCED ACTIVATED CARBON FROM MILLET COB (MC) AND WATER HYACINTH (WH)		121
6.1	Introduction	123

6.2	Materials and Methods	125
6.2.1	Materials, electrodes, Li-ion battery cell elaboration and fabrications	125
6.3	Methods	126
6.3.1	X-ray diffraction (XRD).....	126
6.3.2	Specific surface area determination by the Brunauer-Emmett-Teller method.....	126
6.3.3	Pore Size Distribution techniques	126
6.3.4	Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy	127
6.3.5	Conductivity measurement of the activated carbons.....	127
6.3.6	Electrochemical characterization	127
6.4	Results and discussion.....	128
6.4.1	Morphological and structural characterization of pure LiFePO ₄	128
6.4.2	Pore size, pore distribution and BET surface determination of activated carbons from millet cob and water hyacinth.....	133
6.4.3	SEM characterization of activated carbons from MC and WH	139
6.4.4	Elemental composition of porous carbons from MC and WH using EDS.....	141
6.4.5	X-ray Diffraction studies of porous carbons from MC and WH.....	143
6.4.6	Electric conductivity of activated carbons from MC and WH.....	145
6.4.7	Electrochemical characterization	147
6.4.8	Analysis of the electrochemical performance of the LiFePO ₄ /C	150
6.5	Correlation between the various results	159
6.6	Conclusion.....	163
CHAPITRE 7	DISCUSSIONS	167
CHAPITRE 8	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS.....	177
8.1	Conclusions générales	177
8.2	Recommandations	180

RÉFÉRENCES.....	182
-----------------	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Propriétés de différents matériaux cathodiques [4], [5], [6], [7], [8], [9]	3
Tableau 4-1: Conditions expérimentales de la présente analyse thermogravimétrique	70
Tableau 4-2 : Facteur de correction C pour les formes rectangulaire et circulaire [208].....	81
Tableau 5-1 : Proximate analysis of millet cob and water hyacinth	98
Tableau 5-2: Activation energy, pre-exponential factor and regression coefficient (R^2) by Kissinger, KAS and FWO methods	111
Tableau 5-3: Activation energy, and pre-exponential factor of MC and WH mixture	115
Tableau 6-1: Specific surface area and pore characteristics of LFP powder	132
Tableau 6-2: Surface properties of carbon samples	138
Tableau 6-3: Chemical composition of activated carbon from MC and WH at 460°C	141
Tableau 6-4: Chemical Composition of MC and WH Activated Carbon at 700°C	142
Tableau 6-5: Evolution of electrical conductivity as a function of the mixing ratio of KOH and activated carbon materials KOH/CM	146
Tableau 6-6: Specific capacity (mAh/g) of the activated carbon based on MC and WH obtained from different ratios of KOH/CM.	149
Tableau 6-7: Coulombic efficiency of the first three cycles of LFP/C	151
Tableau 6-8: Specific capacities (Sc) of LFP/C samples derived from MC	152
Tableau 6-9: Specific capacities of LFP/C samples derived from WH	153
Tableau 6-10: EIS-derived electrochemical parameters for LFP/MC and LFP/WH cathodes ...	158

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Comparaison d'accumulateurs électrochimiques selon les densités d'énergies massique et volumique [2]	2
Figure 2.1: Principe de fonctionnement de la batterie Li-ion [1].....	18
Figure 2.2 : Coûts des composants d'une cellule électrochimique élémentaire (Li-ion) [11],[85]	22
Figure 2.3 : Structure cristalline de l'olivine LiFePO ₄ projetée suivant l'axe [001] [59].....	31
Figure 3.1 : Image de l'épi de mil (a) et de la jacinthe d'eau (b).....	55
Figure 3.2 : Image du barrage N°2 de Ouagadougou envahi par la jacinthe d'eau (WEB2).....	61
Figure 4.1: Analyseur de marque Elementar [Wikipédia]	65
Figure 4.2 : Composantes et trajet des gaz lors de l'analyse de carbone [Wikipédia].....	66
Figure 4.3 : Balance Perkin Elmer pour l'analyse thermogravimétrique [185]	69
Figure 4.4: Perte de masse de l'oxalate de calcium en fonction de la température [190]	70
Figure 4.5 : Schéma de principe du MEB et coupe d'une colonne Jeol 35CF [194]	72
Figure 4.6 : Instrument d'analyse BRUKER D8 ADVANCE [Web3]	73
Figure 4.7: Indexation des pics avec les indices de Miller (hkl)[201]	74
Figure 4.8 : Instrument BET utilisé pour la détermination de la surface spécifique [Web4]	75
Figure 4.9: Classification des isothermes de physisorption [204]	76
Figure 4.10: Classification des boucles d'hystéresis [204].....	78
Figure 4.11 : Alignement des quatre pointes équidistantes sur une surface rectangulaire [208]..	80
Figure 4.12 : Courbes d'évaluation des performances de batteries Li-ion [213].....	83
Figure 4.13: Relation entre courant et potentiel [216]	84
Figure 4.14: Circuit équivalent de Randles [217]	85
Figure 4.15 : Des circuits équivalents pour modéliser les réponses électrochimiques via la SIE [217]	86
Figure 5.1 : C1s peak decay curves (high resolution) of millet cob and water hyacinth	99

Figure 5.2 : O1s spectra of millet cob and water hyacinth.....	100
Figure 5.3: Atomic Percentage Bar Chart of millet cob and water hyacinth	101
Figure 5.4: Morphology by SEM (a) and chemical composition by EDS (b) of millet cob	102
Figure 5.5: Morphology by SEM (a) and chemical composition by EDS (b) of water hyacinth	103
Figure 5.6: TG and DTG curves of: (a) Millet cob and (b) water hyacinth at 20°C/min.....	104
Figure 5.7: TG curves at four heating rates: (a) Millet cob and (b) water hyacinth.....	108
Figure 5.8: DTG curves at the heating rates of 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min and 20°C/min for: (a) Millet cob and, (b) water hyacinth	108
Figure 5.9: Kissinger plot ($\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1000/T$) for (a) millet cob and (b) water hyacinth	109
Figure 5.10: KAS Plot ($\ln(\beta/T_a^2)$ vs. $1000/T_a$) for (a) Millet Cob and (b) Water Hyacinth	110
Figure 5.11: FWO plot ($\ln(\beta)$ vs. $1000/T_a$) for (a) Millet Cob and (b) Water Hyacinth.....	111
Figure 5.12: Variation of E_a with conversion factor for (a) millet cob and (b) water hyacinth..	112
Figure 5.13: Mass loss (a), differential TG (a) curves at the heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min and 20 °C/min for mixture of millet cob and water hyacinth	114
Figure 5.14: Fitting lines: Kissinger ($\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1000/T$) (a), KAS ($\ln(\beta/T_a^2)$ vs. $1000/T_a$) (b), FWO ($\ln(\beta)$ vs. $1000/T_a$) (c).....	115
Figure 6.1: Flowchart of button cell testing.	128
Figure 6.2: X-ray Diffractogram of present LiFePO ₄ (a) and the standard LFPO ₄ (b) [289]. ..	129
Figure 6.3: SEM Image of the present LiFePO ₄ Powder: x5000.....	129
Figure 6.4: Variation of the adsorbed quantity (cm ³ /g) vs. relative pressure P/Po of nitrogen adsorption and desorption isotherms of LFP.....	130
Figure 6.5: Variation of the differential volume (cm ³ /g.nm) vs. pore diameter of the pore size distribution of LFP using BJH method	132
Figure 6.6: Variation of the differential volume (cm ³ /g.nm) vs. pore diameter of the pore size distribution of LFP using HK method.....	133
Figure 6.7: Nitrogen adsorption and desorption isotherms of MC	133

Figure 6.8: Nitrogen adsorption and desorption isotherms of WH	134
Figure 6.9: KOH/WH pore size distribution using HK method: (a) KOH/WH 1:1 (b) KOH/WH 2:1 and (c) KOH/WH 5:1 at 700°C	135
Figure 6.10: KOH/WH pore size distribution using NLDFT method: (d) KOH/WH 1:1 (e) KOH/WH 2:1 and (f) KOH/WH 5:1 at 700°C	136
Figure 6.11: KOH/MC pore size distribution using HK method: (a) KOH/MC 1:1 (b) KOH/MC 2:1 and (c) KOH/MC 5:1 at 700°C.....	137
Figure 6.12: KOH/MC pore size distribution using NLDFT method: (d) KOH/MC 1:1 (e) KOH/MC 2:1 and (f) KOH/MC 5.1 at 700°C	137
Figure 6.13: SEM images of millet cob activated carbon at 460°C: (a) KOH/MC 2:1, (b) KOH/WH 2:1.....	139
Figure 6.14: SEM images of various activated carbon at 700°C: (a) KOH/MC 1:1; (b) KOH/MC 2:1; (c) KOH/MC 5:1; (d) KOH/WH 1:1; (e) KOH/WH 2:1; (e) KOH/WH 5:1.....	140
Figure 6.15: XRD patterns at 460°C of activated carbon, MC and WH.....	143
Figure 6.16: Curves of the XRD patterns of activated carbon at 700°C from MC: a) KOH/MC 1:1, b) KOH/MC 2:1, c) KOH/MC 5:1, d) pure graphite and from WH: e) KOH/WH 1:1, f) KOH/WH 2:1, g) KOH/WH 5:1, h) pure graphite.....	144
Figure 6.17: Charge/discharge (Li/C) at C/24 KOH/MC 1:1, 2:1.5:1 and KOH/WH 1:1, 2:1, 5:1	148
Figure 6.18: Charge/discharge (Li/commercial Graphite) at C24.....	148
Figure 6.19: Nyquist diagram of EIS of millet cob (a,b,c) and water hyacinth (d,e,f) carbon. ..	150
Figure 6.20: Discharge curves at different current rates for LFP/C samples from MC	152
Figure 6.21: Discharge curves at different current rates for LiFePO ₄ /C samples (water hyacinth)	153
Figure 6.22: Cycling discharge curves at current rates for LFP/C sample	154
Figure 6.23: Nyquist plot of EIS for LFP/C (millet cob carbon)	155
Figure 6.24: Nyquist plot of EIS for LFP/C (water hyacinth carbon).....	156

Figure 6.25: Relationship between Z_{re} and $\omega^{-1/2}$ at low frequencies of LFP/C	157
Figure 6.26: Discharge curves (a), Nyquist plot (b), $Z_{re} (\omega^{-1/2})$ (c) curves of LFP/Graphite	159
Figure 6.27: Evolution of capacity and charge transfer resistance as a function of KOH Mass.	160
Figure 6.28: Energy density curves as a function of pore volume (a), pore size (b), charge transfer resistance (c) for millet cob	161
Figure 6.29: Energy density curves as a function of pore volume (d), pore size (e), charge transfer resistance (f) for water hyacinth.....	162
Figure 6.30: Energy density curves as a function of diffusion coefficient for millet cob (g) and water hyacinth (h).....	162
Figure 7.1 : Évolution du taux de micro et méso-pores en fonction de la masse de KOH	171
Figure 7.2 : Évolution de la conductivité électrique et de la surface spécifique en fonction de la masse de KOH.....	172
Figure 7.3: Tests sur 200 cycles des cathodes LiFePO ₄ /C : (a) KOH/JE 2:1 et (b) KOH/EM 5:1	174
Figure 7.4 : Évolution de la capacité spécifique et de la résistance de transfert de charge en fonction de la masse de KOH	175

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- ATG Analyse thermogravimétrique
- BET Brunauer, Emmett et Teller
- BJH Barrett, Joyner et Halenda
- C carbone, taux de courant
- CS Capacités spécifiques
- CV Voltammetrie cyclique
- D Diamètre
- DMAC Diméthylacétamide
- DRX Diffraction des rayons X
- DSC Calorimétrie différentielle à balayage
- DTA Analyse thermique différentielle
- E_a Énergie d'activation
- EIS Spectroscopie d'impédance électrochimique
- EM Épi de mil
- EDS Spectroscopie à dispersion d'énergie
- FWO Flynn-Wall-Ozawa
- GO Oxyde de graphène
- HK Horváth-Kawazoe
- JE Jacinthe d'eau
- KAS Kissinger-Akahira-Sunose
- KOH Hydroxyde de potassium
- LFP Lithium-fer-phosphate
- Li^+ Ion lithium

- LiC_oPO₄ Phosphate de lithium-cobalt
- Li-Po Lithium-polymère
- MC Matières carbonées
- MEB Microscopie électronique à balayage
- Ni-MH Nickel-hydrure métallique
- NLDFT Non-Local Density Functional Theory
- PAN Polyacrylonitrile
- PEO Polyoxyde d'éthylène,
- PMMA Polyméthacrylate de méthyle
- PVDF Polyfluorure de vinylidène
- R_{ct} Résistance de transfert de charge
- R_s Résistance de solution
- SF Brunauer, Emmett et Teller
- T Température

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Généralités

Pour soutenir la transition énergétique axée sur les énergies renouvelables d'une part, et d'autre part pour le développement des véhicules électriques, le stockage d'énergie devient un pilier essentiel. En effet, les sources d'énergie renouvelable, comme le solaire et l'éolien, sont par nature intermittentes et dépendent des conditions climatiques et de l'alternance jour/nuit. Cette variabilité impose un besoin croissant de systèmes de stockage efficaces pour garantir la stabilité et la continuité de l'approvisionnement en électricité. De plus, pour réduire les coûts des véhicules électriques, il est impératif de développer de nouveaux systèmes de stockage d'énergie à des coûts compétitifs. Un stockage performant est donc essentiel pour répondre aux besoins croissants en énergie propre et pour soutenir une mobilité électrique abordable.

Les technologies de stockage, en particulier les batteries avancées, permettent de stocker l'énergie produite en excès pour la restituer en période de forte demande ou lorsque les conditions de production sont défavorables. Ainsi, le stockage d'énergie devient un complément indispensable à l'intégration des énergies renouvelables, assurant un approvisionnement stable, une meilleure gestion des réseaux électriques, et contribuant à la réduction de la dépendance aux énergies fossiles.

En effet, il existe plusieurs types d'accumulateurs électrochimiques. La figure 3.1 présente une comparaison de quelques accumulateurs électrochimiques suivant leurs densités d'énergies massique et volumique.

La courbe montre clairement que les batteries au lithium, notamment les batteries lithium-ion et lithium-métal, occupent une position centrale parmi les technologies de stockage d'énergie en raison de leur densité énergétique massive et volumique élevée. Avec une densité énergétique théorique de l'ordre de 250 Wh/kg, les batteries lithium-ion surpassent les autres types, telles que les batteries plomb-acide et nickel-hydrure métallique (Ni-MH), en fournissant jusqu'à 1,5 fois plus d'énergie par kilogramme [1].

Les batteries lithium-ion offrent également des avantages significatifs en termes de durée de vie (jusqu'à 10 ans) et d'efficacité énergétique théorique (environ 95 %), ce qui en fait un choix privilégié pour les applications de stockage d'énergie. Comparativement aux technologies plus anciennes, telles que le plomb-acide et le nickel-cadmium (Ni-Cd), les batteries lithium-ion utilisent

moins de matières actives, ce qui réduit les contraintes de ressources tout en offrant une tension nominale plus élevée (environ 3,7 V contre 1,2 V pour les batteries Ni-MH) [1].

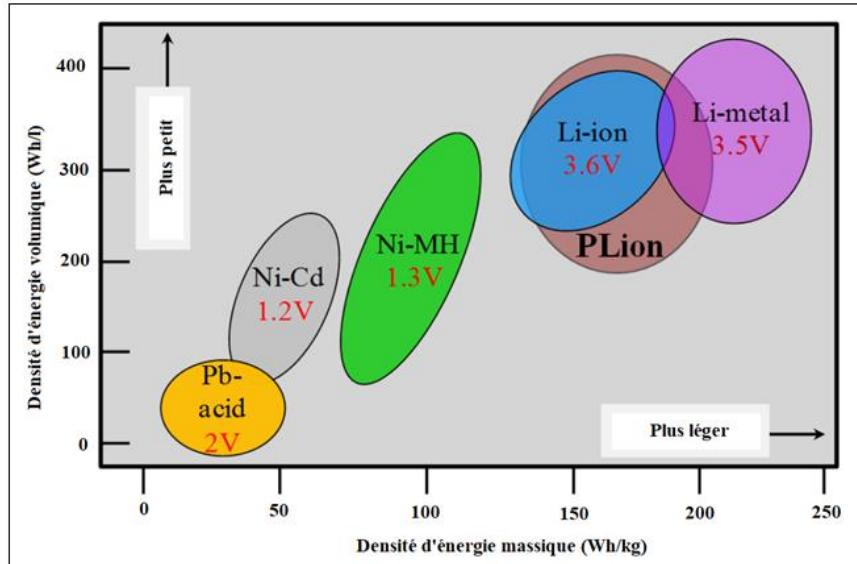


Figure 1.1 : Comparaison d'accumulateurs électrochimiques selon les densités d'énergies massique et volumique [2]

Ces caractéristiques, couplées à une faible autodécharge et une excellente densité énergétique, expliquent pourquoi les batteries lithium-ion dominent aujourd'hui le secteur du stockage d'énergie, qu'il s'agisse d'applications stationnaires, embarquées ou dynamiques. Parmi les technologies au lithium, le LiFePO₄ (lithium-fer-phosphate) apparaît comme une alternative particulièrement prometteuse. En plus d'être moins coûteux et moins毒 que d'autres matériaux cathodiques, le LiFePO₄ présente un profil de tension plate et des ressources abondantes, répondant ainsi aux préoccupations environnementales et économiques [2], [3]. Néanmoins, des améliorations restent nécessaires pour optimiser ses propriétés induites : augmenter la capacité théorique, la densité énergétique, et améliorer la conductivité électronique ainsi que la diffusivité ionique [2]. Le tableau 1.1 suivant propose une comparaison des paramètres de performance de divers matériaux cathodiques des batteries au lithium, offrant un aperçu des potentiels et des défis associés à chacune de ces technologies pour une transition énergétique durable.

Selon le tableau 1.1, le matériau LiMnPO₄, bien qu'il ait une tension de décharge plus élevée (4,1 V), il est sujet à l'effet Jahn-Teller, qui provoque une distortion géométrique lors de la décharge,

définie ainsi sa conductivité et sa capacité de cyclage [2]. Les matériaux LiCoPO_4 et LiNiPO_4 possèdent des tensions de décharge très élevées (4,8 V et 5,1 V respectivement), ce qui les rend incompatibles avec les électrolytes courants dans les batteries lithium-ion. Cela limite leur application pratique malgré leur potentiel en termes de capacité énergétique [4]. Quant aux matériaux $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ et $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ malgré leurs tensions de décharge modérées (3.9 V et 3.6 V respectivement) et des capacités théoriques intéressantes, leur densité volumique élevée (4.15 g/cm³ et 4.73 g /cm³) et leur diffusivité limitée nécessairement des optimisations pour des performances optimales en cyclage [4]. Le matériau LiCoO_2 présente une capacité théorique élevée (274 mAh/g), mais sa tension de décharge et sa densité volumique (5,05 g/cm³) le rendent moins favorable en termes de sécurité et de durabilité [4].

Tableau 1-1 : Propriétés de différents matériaux cathodiques [4], [5], [6], [7], [8], [9]

Matériau de la cathode	Tension de décharge	Capacité théorique (mAh/g)	Masse volumique (g/cm ³)	Diffusivité (cm ² /s)
LiMnPO_4	4.1	171	3.43	10^{-7}
LiFePO_4	3.4	170	3.60	10^{-8}
LiCoPO_4	4.8	167	3.70	10^{-9}
LiNiPO_4	5.1	167	3,89	10^{-5}
$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	3.9	117	4.15	$\sim 10^{-10}$
$\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	3.6	265	4.73	$\sim 10^{-8}$
LiCoO_2	3.6	274	5.05	$\sim 10^{-8}$

Pour le matériau cathodique LiFePO_4 , il présente une tension de décharge relativement basse (3,4 V) et une diffusivité électronique limitée (10^{-8} cm²/s), ce qui peut limiter les performances en termes de puissance [4]. Cependant, ses bonnes performances électrochimiques et sa stabilité le rendent attractif pour des applications de batteries sûres et durables [4], [10]. L'amélioration de sa conductivité, en le supportant avec un carbone biosourcé à structure cristalline ou amorphe, est une stratégie intéressante pour compenser sa faible diffusivité. De ce fait, pour contribuer à l'amélioration de la conductivité du LiFePO_4 , nous proposons dans cette thèse l'utilisation de carbone actif biosourcé issu du milieu agricole et aquatique comme support à la cathode LiFePO_4 .

En effet, l'identification des matériaux biosourcés pour la synthèse du carbone repose sur des critères tels que la disponibilité de la ressource, les caractéristiques de la zone d'origine (aride,

sèche, aquatique) et la nature spécifique de la biomasse. Des études du comportement thermique de ces matériaux, réalisées par analyse thermogravimétrique, ont permis de déterminer les plages de température optimales et les vitesses d'activation nécessaires pour la production de carbone. Une comparaison entre les méthodes de synthèse du carbone a été menée et elle a conduit au choix de la méthode chimique, avec le KOH comme agent activateur, en raison de son efficacité. Pour évaluer les performances des différents carbones synthétisés, des piles boutons, utilisant une cathode LiFePO₄ revêtue de carbone synthétisé, ont été conçus et soumis à des tests de cyclage.

1.2 Contexte et problématique

Le développement de nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries lithium-ion représente aujourd'hui un défi majeur. En effet, le matériau cathodique constitue environ 60 % du coût d'une cellule électrochimique élémentaire et est considéré comme l'élément limitant de la batterie [11]. Son influence est non négligeable, car il impacte directement le coût (60 %), la performance énergétique (capacité à accepter et libérer des ions lithium), la durée de vie (nombre de cycles de charge et de décharge) ainsi que la complexité de fabrication de la batterie.

Divers matériaux d'intercalation pour la cathode, tels que le LiCoO₂, le LiNiO₂, le LiMn₂O₄ et leurs dérivés, sont actuellement explorés. Cependant, chacun présente des limitations significatives : le LiCoO₂ est coûteux et toxique, le LiNiO₂ pose des problèmes de sécurité en fonctionnement, et le LiMn₂O₄ est limité par sa durée de vie cyclique et sa stabilité thermique [12].

Pour dépasser ces limites, des matériaux cathodiques à structure olivine basés sur le phosphate, de formule LiMPO₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn), ont été développés avec succès. Parmi eux, le LiFePO₄ se distingue par plusieurs avantages : il est abordable, offre une excellente stabilité thermique et cyclique, est non toxique et respectueux de l'environnement. Cependant, sa faible conductivité électronique reste un frein à son déploiement à grande échelle. L'un des principaux défis consiste désormais à développer des matériaux cathodiques offrant une grande surface active, une densité de courant d'échange élevée et une faible dégradation au-delà de 2 000 cycles de charge-décharge, permettant ainsi une utilisation durable et efficace dans des applications variées.

Dans ce contexte, le développement de cathodes à base de LiFePO₄ supportées par des matériaux carbonés conducteurs de surface spécifique optimisée représente une approche prometteuse. Le LiFePO₄ est réputé pour sa stabilité thermochimique, grâce à sa forte liaison P-O, son intégrité

structurale pendant les cycles de charge et de décharge, et son aptitude à maintenir des performances constantes au-delà de 2000 cycles. Il est également considéré comme un matériau sûr et respectueux de l'environnement, offrant de nombreux avantages écologiques [2], [3], [4], [5], [6], [7] et [8]. Cependant, malgré ces qualités, les performances de la cathode LiFePO₄ sont limitées par des facteurs tels que la surface active, la porosité, la taille des particules [9], [10], [11], [12], [13] et sa conductivité électrique indirectement faible, de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} S/cm. Ces caractéristiques limitent son efficacité dans des applications haute puissance [8].

Ces dernières décennies, des recherches intensives ont été menées pour optimiser les performances de la cathode LiFePO₄, notamment par l'amélioration de sa conductivité électrique et de la migration ionique. Par exemple, plusieurs chercheurs [13], [14], [15], [16], [17] et [18] ont exploré le dopage métallique comme solution. Ce procédé consiste à introduire des ions métalliques (Nb⁵⁺, Mg²⁺, Al³⁺, La³⁺, Ti⁴⁺, W⁶⁺) dans la structure de LiFePO₄, ce qui peut augmenter la tension de sortie de la batterie et améliorer le taux de diffusion des ions lithium. Certains dopants, comme le Mg²⁺ et l'Al³⁺, peuvent également accroître la capacité spécifique de LiFePO₄. Toutefois, le dopage peut introduire des impuretés (Nb₂O₅, MgO, Al₂O₃, La₂O₃, TiO₂, WO₃) susceptibles de créer des défauts structuraux (déformations et expansions non linéaires), ce qui nuit à la durée de vie de la batterie. De plus, la synthèse des dopants est complexe et coûteuse, nécessitant un contrôle strict des conditions de réaction.

D'autres chercheurs [19], [20], [21], [22], [23], [24] et [25] ont proposé de réduire la taille des particules (de 300 nm à environ 10 nm) pour améliorer les performances de LiFePO₄. La réduction de la taille des particules augmente la surface de contact avec l'électrolyte, favorisant les réactions chimiques et facilitant la mobilité des ions lithium, tout en réduisant la distance de transport des électrons. Bien que cette méthode soit prometteuse, elle exige un contrôle précis de la taille et de la morphologie des cristaux, impliquant des techniques de synthèse avancées telles que le broyage à haute énergie, la pulvérisation laser ou la mécanosynthèse, ce qui peut augmenter les coûts de production.

Enfin, plusieurs études [5], [26], [27], [28], [29], [30] et [31] ont exploré l'amélioration des performances de la cathode LiFePO₄ grâce au revêtement en carbone. Cette technique permet d'augmenter significativement la capacité spécifique, les performances nominales et la durée de vie du LiFePO₄ [5]. Le revêtement en carbone améliore la conductivité électrique de l'électrode

cathodique, facilitant ainsi le transfert de charge pendant le fonctionnement de la batterie [29], [32], [33], [34], [35] et [36]. Cependant, certaines formes de carbone utilisées pour ce revêtement, notamment celles à forte cristallinité comme le graphite synthétique, impliquent des procédés de fabrication pouvant être énergivores, en particulier lorsqu'elles nécessitent des températures élevées ou des étapes de graphitisation prolongées. Par ailleurs, bien que des sources alternatives se développent, une part importante de ces matériaux reste encore issue de matières premières d'origine fossile, soulevant des préoccupations liées à leur durabilité, leur coût, et leur disponibilité à long terme. Il est donc urgent de trouver des solutions pour réduire l'utilisation de ressources fossiles dans la production de carbone à structure cristalline destinée au support de la cathode. La question centrale est la suivante : comment améliorer la conductivité de la cathode LiFePO₄ en utilisant un carbone actif synthétisé de manière écologique et à coût réduit ?

Ce projet de recherche a pour but de répondre à la question d'actualité de la synthèse d'un carbone actif biosourcé pouvant servir de support pour la cathode LiFePO₄. L'utilisation de matières premières d'origine biologique permet ici de pallier les risques d'approvisionnement et de réduire la consommation énergétique liée à la fabrication du carbone actif. L'exploitation du carbone provenant de déchets de biomasse constitue ainsi une alternative particulièrement intéressante. Le choix de cette approche pour l'amélioration de la cathode LiFePO₄ repose sur les avantages notables du carbone actif [37] :

- il possède une surface spécifique bien développée ;
- il possède une conductivité électrique largement supérieure à celle du LiFePO₄ ;
- il favorise l'intercalation des ions lithium.

Dans cette étude, les déchets de biomasse utilisés pour la synthèse du carbone actif sont les résidus de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau. Le but ultime de cette recherche est d'analyser les liens entre les caractéristiques physico-chimiques des carbones biosourcés (épi de mil / jacinthe d'eau) et les performances électrochimiques des cathodes à base de LiFePO₄ pour les batteries lithium-ion. Le carbone a été synthétisé et activé par une méthode chimique utilisant le KOH comme agent activateur, méthode à la fois peu coûteuse et efficace pour obtenir un carbone actif doté d'une surface spécifique améliorée ainsi qu'une distribution homogène de micropores, mésopores et macropores. Le carbone dérivé de l'épi de mil présente une structure majoritairement amorphe,

tandis que celui issu de la jacinthe d'eau est cristallin. Les différences de performances entre ces deux types de carbone seront détaillées dans cette étude.

La cathode LiFePO₄ améliorée a été fabriquée en utilisant 85 % de poudre de LiFePO₄, 8 % de carbone actif et 7 % de PVDF. Dans le cadre de l'optimisation de l'utilisation du carbone actif comme support, le pourcentage massif de carbone dans le LiFePO₄ a été fixé en dessous de 10 % conformément à la littérature [38]. La proportion de PVDF est maintenue à 7 %, tandis que la quantité de LiFePO₄ varie en fonction du pourcentage de carbone actif.

Le carbone actif, en améliorant la surface active et la conductivité du LiFePO₄, devrait faciliter le déplacement des porteurs de charge au sein de la batterie. Cette recherche soulève également une question philosophique intéressante sur l'équilibre entre progrès technologique et durabilité environnementale. En développant une cathode à base de LiFePO₄ supportée par du carbone biosourcé provenant de résidus d'épi de mil et de jacinthe d'eau, nous aspirons à allier innovation technologique et responsabilité écologique. Cela pose la question plus large de la manière dont nous pouvons avancer technologiquement tout en soulignant notre empreinte écologique et en maximisant l'utilisation des ressources durables. En effet, ce projet vise à démontrer qu'il est possible de synthétiser un carbone actif biosourcé présentant des performances comparables au carbone cristallin d'origine fossile traditionnellement utilisé comme support à la cathode LiFePO₄.

1.3 Conclusion

Cette introduction établit les fondements théoriques et pratiques de la recherche, en situant précisément la problématique dans le contexte actuel de transition énergétique et en justifiant l'approche innovante adoptée. Elle ouvre ainsi la voie aux développements ultérieurs de la thèse, où des méthodologies rigoureuses et des résultats expérimentaux étayeront les hypothèses et valideront la faisabilité ainsi que l'efficacité de cette nouvelle solution technologique. Le but est de proposer une alternative durable et efficace pour le développement de cathodes à base de LiFePO₄, en utilisant des carbones biosourcés dérivés de déchets agricoles comme l'épi de mil et la jacinthe d'eau.

L'introduction a également souligné l'importance croissante des batteries lithium-ion dans les efforts d'électrification et de décarbonisation des activités humaines, tout en pointant les limites des matériaux conventionnels pour les cathodes. Elle a mis en lumière la nécessité de développer des

alternatives respectueuses de l'environnement, capables de soutenir les exigences de performance et de durabilité des technologies actuelles.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Introduction

Ce chapitre explore la littérature autour du développement de cathodes à base de LiFePO₄ supportées par du carbone actif biosourcé provenant de divers déchets agricoles pour les batteries au lithium. Il propose un cadre théorique et contextuel solide en examinant les travaux antérieurs et les avancées dans les domaines pertinents. Un aperçu succinct de la technologie des batteries au lithium est présenté, suivi d'une analyse des différents matériaux cathodiques. Les méthodes pour améliorer les performances de la cathode LiFePO₄, en particulier l'utilisation de carbone comme support, sont également discutées.

2.2 Technologie des batteries au lithium

2.2.1 Historique et évolution des batteries au lithium

Imaginez un laboratoire en 1962, où des chercheurs explorent de nouveaux moyens de stocker l'énergie. L'un d'eux, fasciné par les propriétés du lithium, décide de l'utiliser comme anode pour une batterie. Cela mène à la toute première batterie au lithium, un modèle certes non rechargeable, mais révolutionnaire pour cette époque : l'anode en lithium y est couplée à une cathode qui est en dioxyde de manganèse [39]. Cette innovation a séduit rapidement Sanyo, qui commercialisa cette batterie dès 1972, tout en poursuivant la recherche sur des matériaux de cathode capables de résister à des cycles répétés [40].

Cependant, un défi de taille est apparu : le lithium, très réactif, formait des dendrites métalliques risquant de percer le séparateur et de provoquer des courts-circuits ou pire, des explosions. Cette fragilité galvanise la communauté scientifique, qui explore alors différents électrolytes et même des matériaux alternatifs pour l'anode [40]. En 1978, le chercheur Michel Armand propose une idée radicale : utiliser un électrolyte polymère solide, permettant de stabiliser le lithium tout en laissant les ions circuler sans danger [21], [40].

Quelques mois plus tard, une autre avancée bouleverse le domaine : des électrodes d'intercalation, comme l'oxyde de cobalt lithium (LiCoO₂), sont mises au point, augmentant la capacité de la batterie [22], [40]. En 1980, l'équipe de John Goodenough réalise alors une percée historique en doublant la capacité des batteries avec cette nouvelle cathode. Cette découverte sera si fondamentale

qu'elle deviendra la base de la première batterie lithium-ion rechargeable, développée par Moli Energy au Canada en 1985 [39].

C'est Sony qui, en 1991, réalise le grand saut en lançant la première batterie lithium-ion rechargeable, rendant ces batteries accessibles pour les appareils électroniques portables. Avec une anode en carbone et une cathode en oxyde de cobalt et de lithium, cette batterie offre enfin une solution durable et sûre, marquant l'entrée du lithium dans nos vies quotidiennes [19], [39].

L'histoire continue dans les années 2000, lorsque des chercheurs, dont Thackeray, travaillent à améliorer ces batteries pour répondre aux besoins de stockage d'énergie à grande échelle. Ils développent des cathodes comme les oxydes de nickel-manganèse-cobalt (NMC) et nickel-cobalt-aluminium (NCA), des technologies qui offrent un compromis idéal entre densité énergétique, sécurité et coût. L'impact est tel que Tesla adopte ces batteries NCA, faisant de la batterie lithium-ion un pilier des véhicules électriques [20].

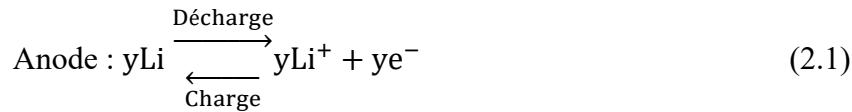
En 2010, les batteries lithium-ion ont joué un important rôle dans l'essor du véhicule électrique, devenant ainsi un élément central du système. Le constructeur Tesla a révolutionné le marché en utilisant des batteries au lithium avec des cathodes NCA, augmentant l'autonomie tout en maintenant des coûts de production compétitifs [23]. Aujourd'hui, la quête continue. Depuis le début des années 2020, les chercheurs se concentrent sur le recyclage et la réduction des métaux rares, comme le cobalt, pour développer des batteries toujours plus respectueuses de l'environnement. Des décennies après leur invention, les batteries lithium-ion continuent d'évoluer, devenant chaque jour un peu plus essentiel dans la transition énergétique mondiale [24].

2.2.2 Principe de fonctionnement des batteries au lithium

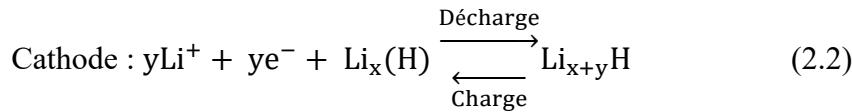
Les batteries au lithium fonctionnent grâce au principe de stockage et de libération d'énergie par des réactions électrochimiques basées sur le couple redox Li/Li^+ . Le lithium, avec une masse molaire de 6,94 g/mol, une densité de 0,53 g/cm³, et un potentiel standard de l'ordre de -3,04 V, présente des caractéristiques idéales pour les recherches avancées dans le domaine du stockage électrochimiques reposent sur un échange réversible d'ions lithium entre l'anode et la cathode, accompagné d'un flux d'électrons dans le circuit externe [41]. Typiquement, l'anode est composée de graphite ou de lithium métallique, tandis que la cathode est constituée d'un matériau composite

de lithium capable d'intercaler les ions lithium. L'électrolyte, généralement une solution ou un gel contenant des sels de lithium, permet la circulation des ions lithium entre les électrodes.

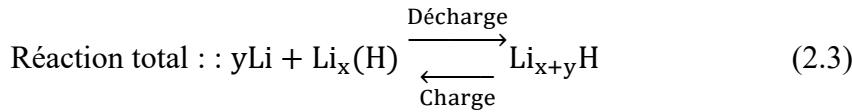
Le processus de charge implique un déplacement des ions lithium de la cathode vers l'anode à travers l'électrolyte, tandis que pendant la décharge, les ions reviennent de l'anode à la cathode, libérant ainsi de l'énergie. Si l'on considère une anode en lithium métallique (Li) et une cathode contenant un matériau hôte (H) d'intercalation, les équations générales aux électrodes de la batterie peuvent être écrites comme suit [42] :



Pendant la décharge (équation 2.1), le lithium métallique libère des ions lithium (Li^+) et des électrons (e^-) pour alimenter le circuit externe.



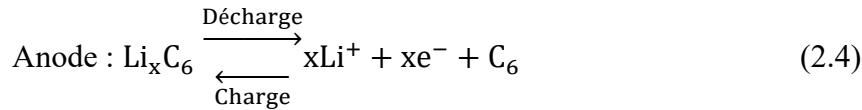
La cathode intercale les ions lithium dans le matériau hôte H pendant la charge (équation 2.2).



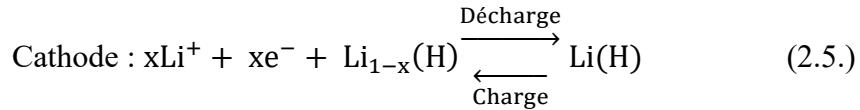
Cette équation (2.3) représente le transfert global de lithium entre les électrodes.

Le coefficient 'x' représente la fraction d'ions lithium insérés dans l'anode (graphiteC₆ ou autre matériau d'intercalation) et le coefficient 'y' est le nombre d'ions lithium présents à l'anode initialement ou quantité insérée dans la cathode d'intercalation pendant la réaction.

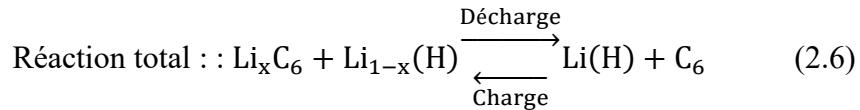
L'équation de la réaction aux bornes des électrodes de la batterie au lithium utilisant un matériau d'intercalation (graphite) des ions lithium à l'anode peut être décrite comme suit [42] :



Pendant la décharge (équation 2.4), les ions lithium quittent la structure en graphite de l'anode.



À la cathode, les ions lithium s'insèrent dans le matériau hôte H (équation 2.5)



Cette équation (2.6) résume le processus global de transfert des ions lithium entre les deux électrodes avec de l'anode en graphite.

Le déplacement des ions lithium entre les électrodes est possible grâce à l'électrolyte et au séparateur qui est un matériau poreux empêchant le court-circuit lié au contact des électrodes. De nos jours, plusieurs technologies de batteries au lithium sont disponibles, entre autres le lithium-polymère, lithium-métal et lithium-ion.

2.2.3 Les types de batterie lithium

2.2.3.1 Les batteries lithium-polymère

Les batteries lithium-polymère (Li-Po) fonctionnent selon le même principe de base que les batteries lithium-ion, en utilisant l'intercalation et la désintercalation des ions lithium entre l'anode et la cathode pour stocker et libérer de l'énergie. Cependant, la différence majeure réside dans la composition de l'électrolyte. Alors que les batteries lithium-ion utilisent un électrolyte liquide à base de sel de lithium (comme le LiPF_6) dissous dans un solvant organique, les batteries Li-Po intègrent un électrolyte polymère solide ou gélifié, qui peut être constitué de polymères tels que le polyoxyde d'éthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [43], [44].

Cet électrolyte polymère joue non seulement le rôle de conducteur d'ions lithium, mais agit également comme séparateur entre les électrodes, éliminant ainsi le besoin d'un séparateur physique supplémentaire [45], [46], [47]. Cela permet une conception plus compacte et plus légère, adaptée aux applications où l'espace et le poids sont cruciaux, comme dans les appareils électroniques portables et les drones. Pour être performant, l'électrolyte polymère doit posséder plusieurs caractéristiques clés :

- ❖ Haute conductivité ionique : pour assurer un flux d'ions lithium efficace, même à température ambiante [48] ;
- ❖ Nombre de transfert élevé d'ions Li^+ : ce qui maximise le transport de lithium plutôt que des ions provenant des additifs [49] ;
- ❖ Résistance mécanique solide : pour maintenir la structure interne et éviter les courts-circuits [45] ;
- ❖ Grande fenêtre de stabilité électrochimique : afin de résister aux différentes potentielles de charge sans dégradation [45] ;
- ❖ Excellente stabilité chimique et thermique : pour prévenir les risques de décomposition à haute température ou lors de cycles répétés de charge et de décharge [45].

Durant la charge, les ions lithium migrant de la cathode à travers l'électrolyte polymère vers l'anode en graphite, où ils sont intercalés. Pendant la décharge, les ions reviennent à la cathode, en libérant des électrons dans le circuit externe, ce qui génère le courant électrique. Les équations électrochimiques de fonctionnement sont similaires à celles des batteries lithium-ion (équations 2.4, 2.5 et 2.6), bien que le matériau hôte puisse varier pour s'adapter aux propriétés spécifiques des électrolytes polymères.

Les batteries lithium-polymère (Li-Po) trouvent leur origine dans les travaux pionniers de Michel Armand, qui annonçaient pour la première fois, en 1978 à l'Université de Montréal, l'utilisation d'un électrolyte solide à base de polyoxyde d'éthylène (PEO en anglais : polyethylene oxide) pour les batteries lithium-polymère [41], [50]. En 1985, Hydro-Québec (Canada), l'Agence nationale de valorisation de la recherche (ANVAR, France), et Elf Aquitaine (France) ont collaboré pour développer une batterie rechargeable de 3 V utilisant cette technologie [50], [51]. En 1998, Hydro-Québec, en partenariat avec la société 3M (États-Unis), a développé une batterie lithium-polymère d'une capacité spécifique de 119 Ah destinée aux véhicules électriques [50], [51].

Les batteries Li-Po à électrolyte polymère solide (EPS) gélifiés ont vu le jour avec les travaux de Feuillade et son équipe en 1975 [52], et le chercheur Mead (États-Unis) a annoncé le développement d'une batterie Li-Po à électrolyte gélifié en 1990 [52]. Les batteries à électrolyte polymère poreux (EPS poreux) ont été introduites en 1996, avec Bellcore (États-Unis) qui a présenté une batterie Li-Po utilisant cette technologie [50], [53].

Les batteries Li-Po sont reconnues pour leur poids relativement léger, pesant en moyenne (50-60% moins lourde que les batteries plomb-acide de même capacité) et pour leur densité énergétique élevée, comprennent souvent entre 200 et 260 Wh/kg, en fonction de la composition spécifique de l'électrolyte et des matériaux d'électrode [54]. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptées aux dispositifs portables et aux véhicules électriques, où le poids et la densité énergétique sont des facteurs clés de performance [54].

La tension de la cellule Li-Po dépend de la chimie des matériaux actifs utilisés dans la cathode et l'anode. Selon les combinaisons de matériaux, la tension typique en fonctionnement varie entre 3,2 V et 3,7 V, avec plus de 70 % de la capacité de la batterie accessible dans cette plage de tension [18], [55]. Cela permet aux batteries Li-Po de fournir une puissance stable pour diverses applications, allant des smartphones aux véhicules électriques.

Globalement, les batteries Li-Po représentent une avancée notable en matière de densité énergétique, de sécurité et de flexibilité d'utilisation. Cependant, elles restent sensibles aux problèmes de surcharge, de décharge excessive, de températures extrêmes, et sont relativement coûteuses à produire. Ces défis ont nécessité des investissements considérables dans la recherche pour améliorer leur stabilité et leur durabilité, en vue d'un usage plus étendu et sécurisé.

2.2.3.2 Les batteries lithium-métal

Les batteries lithium-métal (Li-métal) représentent une technologie en pleine émergence, prometteuse pour de nombreuses applications, telles que les véhicules électriques, les drones, les aéronefs électriques et le stockage d'énergie stationnaire [56], [57]. Contrairement aux batteries lithium-ion classiques, les batteries Li-métal utilisent du lithium métallique comme anode, ce qui permet d'atteindre une densité énergétique beaucoup plus élevée, en faisant une solution potentielle pour des applications exigeant une grande capacité de stockage d'énergie dans un volume réduit [57].

Les travaux pionniers de Whittingham et son équipe, réalisés en 1977, ont jeté les bases de la technologie Li-métal en introduisant une batterie rechargeable composée d'une anode en lithium métallique, d'un électrolyte liquide à base de carbonate de propylène et de diméthoxyéthane, et d'une cathode en disulfure de titane (TiS_2). Cependant, ces premières batteries n'ont pu être commercialisées en raison de problèmes de sécurité majeurs, comme la formation de dendrites au

niveau de l'anode en lithium, [43] qui entraînent des courts-circuits et des risques d'emballement thermique [44]. Malgré ces défis, plusieurs grands constructeurs automobiles, tels que Toyota, BMW et Volkswagen, se sont effectivement engagés dans le développement de batteries Li-métal pour leurs véhicules électriques en cours de conception [44].

Le fonctionnement des batteries Li-métal repose sur l'ionisation du lithium au niveau de l'anode pendant la charge, suivi de la migration des ions lithium vers la cathode. Une fois à la cathode, les ions lithium s'adsorbent et s'insèrent progressivement dans les sites interstitiels du matériau cathodique. Les équations électrochimiques associées au fonctionnement des batteries Li-métal sont présentées dans les équations (2.1, 2.2 et 2.3). L'électrode de lithium métallique possède un potentiel standard de -3,04 V et une capacité spécifique théorique de 3860 mAh/g, bien supérieure à celle des anodes en graphite utilisées dans les batteries lithium-ion (372 mAh/g) [58], [59], [60]. Cette capacité ouvre la voie à des technologies de nouvelle génération, telles que les batteries lithium-soufre et lithium-air, dont les performances reposent sur l'utilisation d'une anode en lithium métallique [58], [61].

Malgré leurs avantages, les batteries Li-métal font face à des obstacles techniques importants. Tout d'abord, l'anode en Li-métal, en raison de sa structure plane et non poreuse, génère une densité de courant local élevée lorsque le champ électrique traverse le courant perpendiculairement à sa surface. Cela rend le lithium métallique très réactif, entraînant la formation de dendrites et une interface électrolyte-solide (SEI) instable, qui se dégrade au fil des cycles [62], [63]. Ensuite, le lithium métallique subit une expansion de volume lors de l'insertion et de la désinsertion des ions lithium. Cette expansion peut augmenter la surface de contact entre le Li-métal et l'électrolyte, ce qui accélère la décomposition de l'électrolyte et augmente le risque de court-circuit pouvant mener à des explosions [62].

D'autres défis subsistants, notamment en ce qui concerne l'efficacité coulombique et la faible stabilité cyclique de ces batteries, qui limitent encore leur percée dans le domaine de la recherche et du développement. Pour répondre à ces défis, des efforts considérables en matière de recherche sont nécessaires, notamment dans la mise au point d'électrolytes plus stables, la conception de matériaux d'anode modifiés, et l'amélioration de la SEI pour une meilleure sécurité et une plus longue durée de vie.

Pour relever les nombreux défis limitant le développement des batteries Li-métal, diverses stratégies sont explorées, allant de l'utilisation d'électrolytes solides à l'amélioration de la structure du lithium métallique et la protection de sa surface par des couches artificielles [64]. Par exemple, le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide est prometteur pour minimiser la croissance des dendrites, qui est à l'origine des courts-circuits dans les batteries Li-métal. Monroe et son équipe [65] ont étudié par simulation la stabilité interfaciale des électrolytes solides polymères, démontrant que certains polymères solides, tels que le polyéthylène oxyde (PEO), peuvent empêcher la formation de dendrites en formant une barrière rigide qui protège l'anode et du lithium. Cependant, bien que les électrolytes solides polymères offrent des avantages en termes de sécurité et de densité énergétique, ils présentent également des défis pratiques, notamment en ce qui concerne leur conductivité ionique limitée, la stabilité de l'interface électrolyte-électrode, et la compatibilité avec les autres matériaux de la batterie [41], [51], [66].

Une autre approche consiste à modifier la structure de l'électrode en lithium-métal. Yan et ses collaborateurs [67] ont observé qu'il existe une barrière de nucléation pour les métaux non solubles dans le lithium, alors que les métaux solubles n'en ont pas. Ils ont ainsi développé une nanostructure de type « nanocapsule » composée de sphères creuses en carbone, qui encapsulent le lithium lors du dépôt. Cette méthode permet un dépôt sélectif et une encapsulation stable du lithium, freinant ainsi la formation de dendrites tout en améliorant la durée de vie cyclique de la batterie [67]. Cependant, bien que cette technique promette d'améliorer les performances et la sécurité des batteries Li-métal, elle reste limitée par la complexité de fabrication, les coûts élevés, ainsi que la durabilité et l'uniformité des dépôts de lithium, sans compter les défis liés à la diffusion ionique [68], [69], [70].

Une troisième solution consiste à recouvrir la surface de l'anode en lithium-métal d'une couche protectrice artificielle flexible et rigide, conçue pour contrôler la formation de lithium de manière ordonnée. Rui et son équipe [71] ont proposé une couche protectrice synergique souple-rigide capable de supprimer les dépôts aléatoires de lithium et la formation de lithium isolé, notamment les risques de court-circuit. Cette couche artificielle, souvent appelée interface électrolyte-solide (SEI, Solid Electrolyte Interface), permet de stabiliser l'électrode de lithium. Cependant, la production de ce SEI artificiel pose plusieurs défis, notamment la nécessité de techniques de fabrication avancées, la recherche de matériaux compatibles pour la SEI qui n'interfèrent pas avec

les réactions électrochimiques, et la garantie de la durabilité de cette couche protectrice sur de nombreux cycles de charge et de décharge [41], [68], [69].

Tous ces efforts de recherche visent à pallier les limitations des batteries Li-métal. En parallèle, le développement des batteries lithium-ion, basé sur le remplacement de l'anode en lithium-métal par des matériaux d'intercalation comme le graphite, a permis de résoudre une partie de ces défis, en offrant une technologie plus stable et mature pour les applications commerciales. Néanmoins, l'amélioration continue des batteries Li-métal demeure un enjeu clé pour les applications de prochaine génération nécessitant des densités énergétiques encore plus élevées et une sécurité renforcée.

2.2.3.3 Les batteries au lithium-ion

Les batteries Li-ion se distinguent des batteries Li-métal par le fait que le lithium y reste à l'état ionique, entraînant ainsi la formation de lithium métallique et les risques associés à la croissance des dendrites. Le principe de fonctionnement repose sur l'intercalation et la désintercalation réversible des ions lithium dans des matériaux d'électrode spécifiques, notamment le graphite pour l'anode, un stockage et une libération contrôlée de l'énergie. Dans une batterie Li-ion, lors de la charge, les ions lithium quittent la cathode et migrent à travers l'électrolyte pour s'insérer entre les feuillets de graphite de l'anode, formant un composé d'intercalation, LiC_6 , selon l'équation de lithiation (Équation 2.4). Cette réaction se déroule grâce aux liaisons de van der Waals faibles qui maintiennent les couches de carbone parallèles, laissant suffisamment d'espace pour l'intercalation des ions lithium [72]. Pendant la décharge, le processus est inversé : les ions lithium quittent le graphite et libèrent des électrons, contribuant à la génération de courant électrique (délithiation).

Le graphite, utilisé comme matériau d'anode, est constitué de feuillets d'atomes de carbone disposés en structures hexagonales similaires à un nid d'abeilles. Ces feuillets parallèles offrent un réseau d'intercalation idéal pour les ions lithium, permettant une bonne stabilité et une capacité réversible élevée. Pendant la charge, les ions lithium captent des électrons et s'intercalent dans le graphite, formant LiC_6 , tandis qu'en décharge, ils migrant vers la cathode, libérant des électrons au passage.

La figure 2.1 [1] illustre ce principe de fonctionnement de la batterie Li-ion, schématisant le mouvement des ions lithium entre la cathode et l'anode pendant les cycles de charge et de décharge. Séparateur dans lequel baignent les électrodes permet la circulation des ions Li^+ , tandis qu'un

séparateur perméable aux ions empêche le contact direct entre l'anode et la cathode, provoquant ainsi les courts-circuits et assurant la sécurité du dispositif. Ce principe d'intercalation électrochimique a été développé pour résoudre les problèmes de sécurité rencontrés dans les batteries Li-métal, notamment la formation de dendrites à l'anode, ainsi que les limitations de résistivité dans les électrolytes polymères. En privilégié des matériaux d'intercalation comme le graphite, les batteries Li-ion allient densité énergétique élevée et stabilité cyclique, rendant cette technologie largement adoptée dans les applications modernes telles que les appareils électroniques et les véhicules électriques.

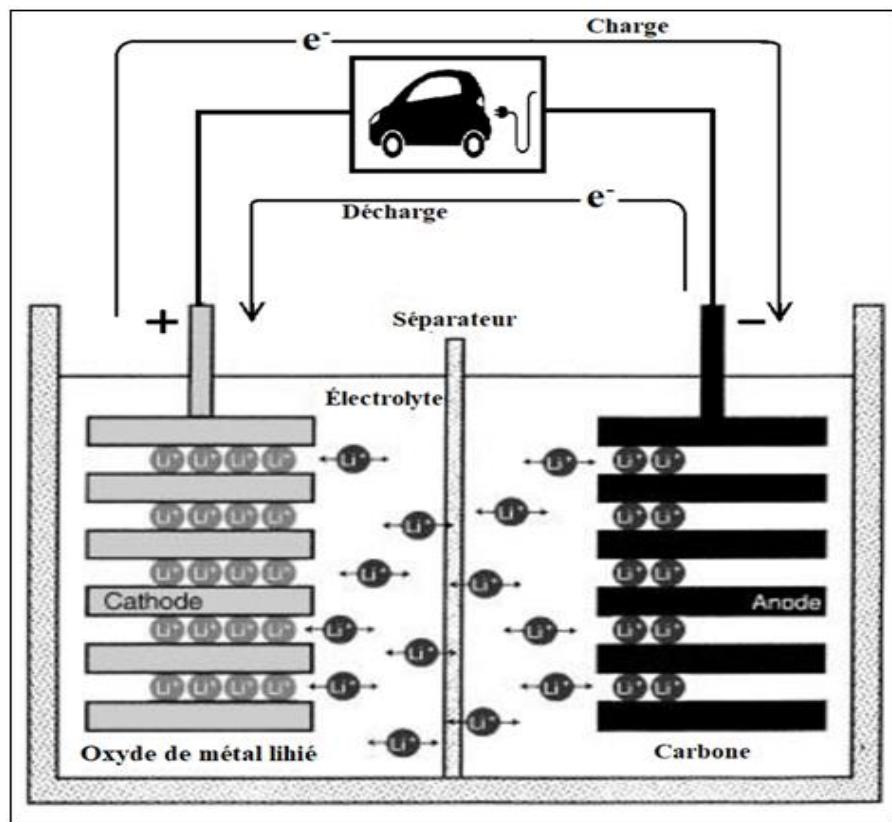


Figure 2.1: Principe de fonctionnement de la batterie Li-ion [1]

Aujourd'hui, les batteries Li-ion sont omniprésentes dans les systèmes de stockage d'énergie stationnaires, les véhicules électriques et hybrides, ainsi que les appareils électroniques portables. Elles ont non seulement propulsé l'essor des technologies portables, mais constituent également un enjeu clé dans la transition énergétique, notamment en matière de développement de batteries légères et de haute capacité pour les véhicules électriques, un secteur d'opportunités pour la

réduction des émissions de gaz à effet de serre [70], [73]. En remplaçant progressivement les véhicules à énergie fossile par des véhicules électriques, les batteries Li-ion contribuent directement à la décarbonation des transports [74], [75].

Cependant, des questions se posent quant à la capacité à long terme des batteries Li-ion à satisfaire les besoins mondiaux de stockage, notamment dans les secteurs du stationnaire, du transport, et des réseaux électriques. Les défis majeurs incluent les coûts élevés de cette technologie et la possibilité d'une pénurie de lithium à l'avenir, suscitant des inquiétudes parmi les chercheurs et développeurs [74], [76].

L'histoire des batteries Li-ion remonte à 1972, lorsque Whittingham et son équipe [77] chez Exxon ont découvert que les ions lithium pouvaient se déplacer entre des feuillets de disulfure de titane (TiS_2), générateurs de l'électricité. Ils ont ainsi mis au point une batterie avec une cathode en TiS_2 , une anode en lithium métallique, et un électrolyte liquide à base de perchlorate de lithium dans du dioxolane. Bien que cette cathode offrît d'excellentes performances, le système dans son ensemble n'était pas viable en raison de la formation de dendrites de lithium due à la combinaison Li-métal/électrolyte liquide, limitant la sécurité de la batterie [77], [59].

Pour résoudre ce problème, Rao et son équipe ont proposé de remplacer le lithium métallique par un alliage d'aluminium [78], mais les électrodes en alliage subissent des variations de volume au cours des cycles de charge et de décharge, impliquant la durée de vie des batteries [59]. En 1980, Goodenough et son équipe ont révolutionné les batteries Li-ion en introduisant une cathode en oxyde de lithium-métal (Li_xMO_2 , où M peut être Co, Ni ou Mn), permettant une tension plus élevée et des performances accumulées [79]. Ces oxydes sont encore largement utilisés dans les batteries modernes, mais le cobalt reste un matériau coûteux dont l'extraction pose des problèmes environnementaux [59].

Pour pallier ces limitations, des cathodes en spinelle de $LiMn_2O_4$ ont été développées. Ce matériau présente une structure cristalline stable et bénéficie de la disponibilité à moindre coût du manganèse [80]. Toutefois, l'utilisation du $LiMn_2O_4$ a révélé des limitations, notamment liées aux problèmes de dopage du manganèse, ce qui affectent la durabilité et les performances de la batterie [81].

Face à ces défis persistants, Goodenough et son équipe ont introduit en 1996 une cathode à base de $LiFePO_4$, un matériau prometteur pour le stockage d'énergie [3]. Le $LiFePO_4$ offre une bonne

stabilité thermique, une durée de vie cyclique acceptable, une densité énergétique élevée et un coût relativement faible, ce qui en fait un espoir pour les applications de stockage stationnaire et de mobilité électrique [3]. Cependant, ce matériau souffre de limitations, notamment une faible conductivité électronique induite (10^{-8} – 10^{-10} S/cm) et un faible coefficient de diffusion des ions lithium (10^{-14} cm²/s), nécessitant des améliorations pour optimiser ses performances dans les applications modernes [81], [82], [83].

Malgré les avancées considérables dans le développement des batteries depuis les années 1970, des défis majeurs persistants en matière de recherche et de développement. L'objectif actuel est de réduire les coûts de production tout en minimisant le poids et la taille des batteries, d'augmenter leur durée de vie (nombre de cycles) et d'améliorer la sécurité des dispositifs [84]. Ces nombreux défis motivent la recherche de nouveaux matériaux performants pour les batteries au lithium. La suite de cette revue se concentrera spécifiquement sur les batteries Li-ion, en abordant les différents types de composants, les technologies de dopage des matériaux cathodiques, et les avancées récentes.

2.2.4 Les matériaux de batterie Li-ion

Les batteries Li-ion se composent généralement d'une cathode en métal de transition lithié, d'une anode en graphite, et d'un électrolyte contenant des sels de lithium. La cathode, en tant que source d'ions lithium, est l'élément actif qui confère à la batterie sa capacité énergétique ; elle est donc en mode « déchargé » au moment de la fabrication. Lors de la première charge, les ions lithium migrent de la cathode vers l'anode en s'intercalant dans le graphite, via l'électrolyte. Cette migration s'accompagne d'un transfert inverse d'électrons, permettant l'équilibre électrochimique.

Cependant, lors de cette première charge, une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interface) se forme sur la surface de l'anode en graphite, entraînant une perte irréversible de capacité de l'ordre de 5 à 10 % [11]. La SEI joue un rôle essentiel en ressemblant à la décomposition continue de l'électrolyte, mais elle entraîne une consommation de lithium, notamment la capacité de la batterie dès le début. Les performances d'une batterie Li-ion dépendent essentiellement de la nature et de la qualité des matériaux qui la composent. Cependant, plusieurs contraintes freinent le développement de certains matériaux, notamment les aspects économiques (coût élevé de certains métaux comme le cobalt), les impacts environnementaux (émissions de gaz à effet de serre lors de

l'extraction et du traitement des matériaux), et la disponibilité des ressources (réserves limitées de lithium et de cobalt).

Ces aspects multidimensionnels (technique, économique et écologique) démontrent l'importance de poursuivre les recherches sur des matériaux alternatifs et des procédés de fabrication optimisés pour assurer la durabilité et l'efficacité des batteries Li-ion à grande échelle.

Les batteries Li-ion sont constituées d'une cathode qui est un métal de transition lithié, d'une anode en graphite et d'un électrolyte en sel de lithium. La cathode étant un métal lithié, elle représente la source des ions lithium, donc la batterie est en mode déchargé lors de sa fabrication. Lors de la première charge les ions lithium quittent la cathode pour s'intercaler dans l'anode à travers l'électrolyte sont compensés par la circulation des électrons en sens inverse. Cependant, on assiste à la formation d'une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interface) sur le graphite et cela entraîne une perte de capacité allant de 5 à 10% qui n'est qui n'est plus récupérable [11].

Les performances de la batterie Li-ion sont en grande partie basée sur la nature et la qualité des matériaux qui la constituent. Ce qui fait que les aspects économiques (coût), les aspects environnementaux (émission de gaz à effet de serre) et la disponibilité (réserve) freinent le développement de certains matériaux de la batterie Li-ion. La figure 2.2 représente la répartition des coûts en pourcentage de la plupart des matériaux constitutifs de la cellule électrochimique élémentaire d'une batterie Li-ion.

Le matériau cathodique, en particulier l'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2), constitue la plus grande partie du coût total de la batterie Li-ion, avec 27 % du total. Cette domination est due en grande partie aux coûts élevés du cobalt et du lithium sur le marché mondial, où le prix moyen de la tonne de cobalt entre 2020 et 2024 s'élève à 50 000 USD, et celui du lithium atteint environ 90 000 USD. Ces matériaux précieux sont ainsi parmi les plus coûteux dans la fabrication des batteries.

La dépréciation, qui représente 16 % du coût, reflète l'usure et la dégradation des composants au fil du temps, ainsi que la nécessité de maintenir les technologies à jour face aux rapides avancées dans ce domaine [11]. Cela est particulièrement nécessaire pour garantir une performance stable, une sécurité accrue et une durée de vie prolongée des batteries.

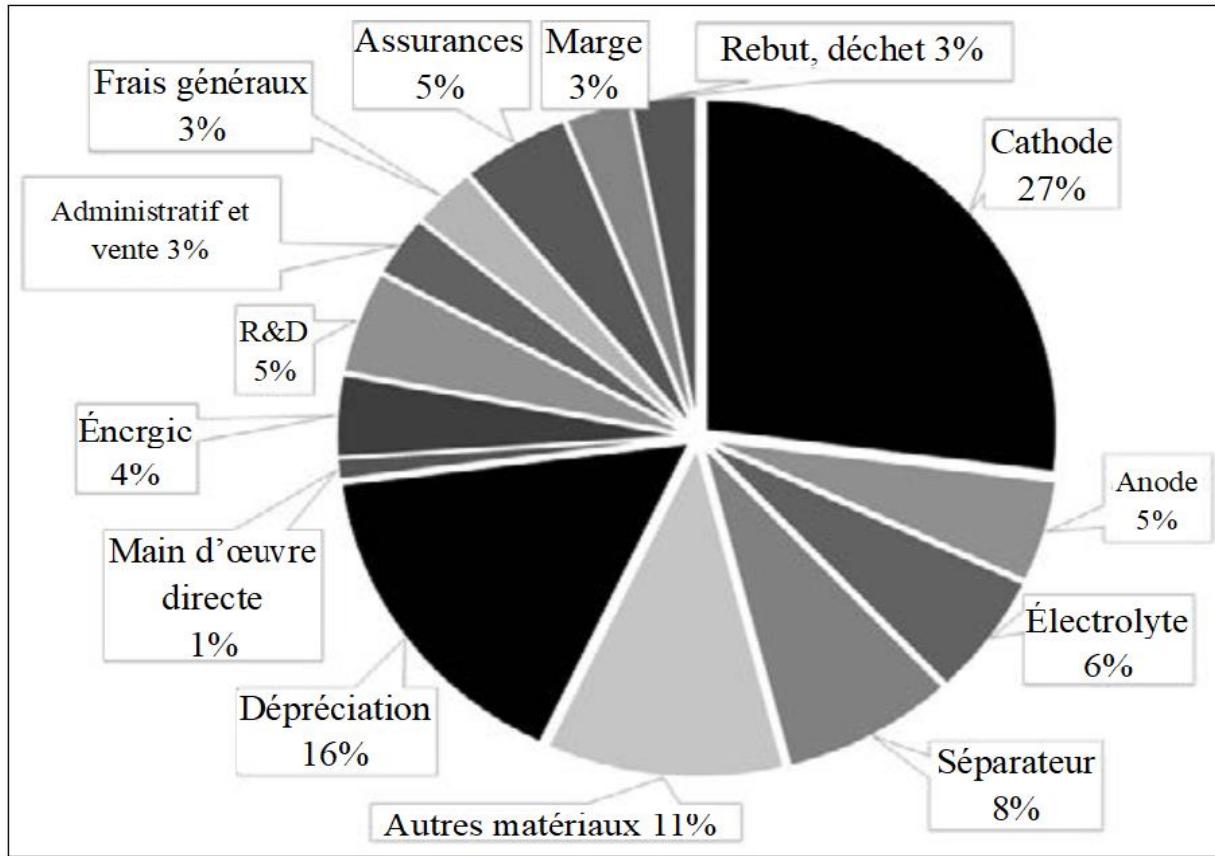


Figure 2.2 : Coûts des composants d'une cellule électrochimique élémentaire (Li-ion) [11],[85]

Pour répondre aux exigences de sécurité et de performance, les batteries modernes visent un nombre de cycles supérieur à 3000 et une densité d'énergie spécifique au-delà de 250 Wh/kg. Afin d'atteindre ces objectifs, particulièrement les coûts, il est impératif de développer des matériaux cathodiques plus performants et moins spécialisés, préférentiellement la part de la cathode dans le coût total d'au moins 5 %. Cette optimisation contribuerait également à rendre les batteries plus accessibles et durables, en particulier leur dépendance aux matériaux rares et coûteux.

2.2.4.1 Les électrolytes

Dans une batterie, l'électrolyte est un élément conducteur ionique placé entre la cathode et l'anode, jouant un rôle essentiel dans le transport des cations métalliques à travers la cellule. Pour optimiser ses performances, l'électrolyte doit répondre à des critères stricts de stabilité électrochimique et de vitesse de transport ionique élevée est nécessaire pour minimiser la résistance interne de la cellule et faciliter la migration des ions lithium [11]. Dans les batteries Li-ion, l'électrolyte est généralement

un liquide composé d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants, qui peut être aqueux ou non, et reste stable dans une grande plage de température [68].

L'électrolyte comme interface entre les électrodes, favorise l'échange ionique. Cependant sa position le rend vulnérable au vieillissement dû aux réactions parasites à l'interface électrode-électrolyte, ce qui entraîne une augmentation de la résistance interne [11], [86], [87]. Pour assurer une bonne durée de vie, il faut tenir compte de la qualité des solvants organiques utilisés. Plusieurs solvants, tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), et le carbonate de diéthyle (DEC), sont employés pour améliorer les performances des batteries Li-ion [80], [88]. Le carbonate d'éthylène (EC) et le sel de lithium ou Hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) sont parmi les constituants standards des électrolytes Li-ion. L'EC favorise la formation d'une couche de passivation (SEI) protectrice sur l'anode en graphite, tandis que le LiPF₆ forme une couche protectrice de AlF₃ sur le collecteur de courant en aluminium de la cathode, limitant ainsi la décomposition anodique lors du cyclage [11], [89], [90]. Le sel LiPF₆ est privilégié pour sa stabilité électrochimique et sa conductivité ionique, ce qui en fait le choix idéal pour les électrolytes Li-ion.

Bien que le LiPF₆ soit largement utilisé, d'autres sels de lithium sont également employés, il s'agit notamment de :

- Hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF₆) qui offre une bonne conductivité ionique, mais est thermiquement instable et très毒ique [91], [92] ;
- Perchlorate de lithium (LiClO₄) qui est peu coûteux avec une bonne stabilité, mais il est corrosif envers les matériaux pour la santé humaine [92] ;
- Triflate de lithium (LiCF₃SO₃) qui présente une stabilité thermique élevée, mais sa faible conductivité ionique et sa forte corrosion vis-à-vis des collecteurs d'aluminium présentent des inconvénients majeurs [91], [92] ;
- Bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (LiTFSI) qui a une faible toxicité et une conductivité correcte, mais il corrode rapidement les collecteurs d'aluminium entraînant une dégradation rapide de la batterie [91], [92].

Ainsi, le choix de l'électrolyte et du sel de lithium est un compromis entre performance, sécurité, coût et impact environnemental, des critères cruciaux pour le développement de batteries Li-ion.

2.2.4.2 Les séparateurs

Dans les batteries Li-ion, le séparateur est un film microporeux placé entre la cathode et l'anode pour éviter les courts-circuits tout en facilitant le transport rapide des ions. Ce composant doit posséder des propriétés essentielles : une excellente isolation électronique, une faible résistance ionique, une bonne stabilité mécanique, une mouillabilité élevée par l'électrolyte et une capacité de conduction ionique efficace [11], [93], [94]. Malgré l'importance du séparateur dans les performances des batteries, peu de travaux de recherche sont dédiés au développement de nouveaux matériaux de séparateurs [93]. Cependant, plusieurs types de séparateurs sont disponibles sur le marché, chacun présentant des caractéristiques et des défis spécifiques :

- Les séparateurs microporeux : Dotés de pores de diamètre allant de 50 Å à 100 Å, ils sont fabriqués à partir de matériaux inorganiques, organiques et naturels, tels que le nylon, le coton, le polyester, le verre, le polyéthylène, le polypropylène, le PTFE, le PVC, le caoutchouc, l'amiante et le bois [93]. Ces séparateurs sont largement utilisés en raison de leur perméabilité ionique, de leur stabilité thermique et de leur capacité à limiter les courts-circuits [93]. Cependant, ils présentent aussi des limites, telles que le risque de colmatage, un coût de fabrication élevé, des restrictions de stabilité chimique et des exigences de résistance mécanique [95].
- Les séparateurs non-tissés : Ces séparateurs séparant des pores de diamètre compris entre 1 et 100 µm et sont fabriqués à partir de fibres naturelles ou synthétiques, comme le polyéthylène, le polypropylène, le polyamide, le PTFE, le PVDF et le PVC [93], [96]. Bien que leur grande taille de pores favorise une bonne perméabilité ionique et absorption de l'électrolyte, elle expose également à des risques de croissance des dendrites. Leur uniformité de pore est difficile à contrôler, et leur épaisseur élevée pour garantir la résistance mécanique peut augmenter la résistance interne de la cellule [91], [93], [97].
- Les membranes échangeuses d'ions : Composées de matériaux polymères tels que le Téflon, le polyéthylène et le polypropylène, elles possèdent des pores de diamètre inférieur à 20 Å, ce qui favorise la sélectivité ionique, réduit la formation de dendrites et offre une bonne compatibilité avec les électrolytes [93]. Malgré leurs nombreux avantages, ces membranes sont coûteuses à fabriquer, et leur faible conductivité ionique, combinées à une épaisseur importante nécessaire à la stabilité structurelle, peut augmenter la résistance interne de la

batterie [98], [93], [97]. Bien que des améliorations aient été faites par greffage par rayonnement, leur utilisation reste limitée [93].

- Les membranes liquides : Constituées d'une phase liquide imprégnée dans une matrice solide en polypropylène, polysulfone, PTFE ou acétate de cellulose, elles se distinguent par une haute conductivité ionique, une flexibilité et une stabilité mécanique élevée, ainsi qu'une sécurité accumulée en limitant les fuites d'électrolyte[93] [87]. Cependant, leur application est limitée par des défis de stabilité chimique, des risques d'évaporation de l'électrolyte, et des coûts de production élevés. Leur conductivité ionique diminue également à basse température, ce qui affecte les performances de la batterie en conditions de froid, et leur sensibilité à l'humidité peut nuire à la stabilité de l'interface électrode/électrolyte, augmentant ainsi le risque de croissance de dendrites [98], [93], [97].

Le séparateur joue un grand rôle dans la performance et la durée de vie des batteries lithium-ion, mais il peut aussi limiter leur durée de vie en raison de mécanismes de dégradation spécifiques. Les principaux mécanismes de défaillance incluent la croissance des dendrites à travers le séparateur, entraînant des courts-circuits ; le colmatage des pores dû à l'accumulation de produits de dégradation de l'électrolyte ou des électrodes ; et la détérioration mécanique ou thermique entraîne des cycles de charge répétés et des températures élevées. Une défaillance du séparateur peut donc affecter gravement les performances de la batterie et, dans des cas extrêmes, provoquer des explosions ou des incendies. Ces défis soulignent l'importance de la recherche continue dans le développement de nouveaux matériaux de séparateurs, dans le but d'améliorer la sécurité, la durabilité et les performances des batteries Li-ion.

2.2.4.3 Les matériaux anodiques

Les matériaux d'intercalation et les matériaux à grande surface spécifiques ont été développés pour les batteries lithium-ion afin de résoudre le problème de formation de dendrites qui affectent les batteries au lithium métal. Ces matériaux incluent le graphite, le noir de carbone, le graphène et divers matériaux composites. Ils permettent une insertion réversible des ions lithium, entraînant les risques de formation de dendrites et assurant une meilleure stabilité au cours des cycles de charge-décharge.

À l'origine, Goodenough et son équipe ont exploré l'utilisation du graphite comme anode pour les batteries au lithium, et plus tard, Dahn et ses collaborateurs ont élucidé le mécanisme d'insertion des ions lithium dans les matériaux carbonés utilisés comme anodes. Le graphite, en particulier, a démontré sa capacité à intercaler réversiblement les ions lithium, avec une capacité théorique de 372 mAh/g. Ce matériau est stable, sûr, peu coûteux, et facilement disponible, ce qui en fait une option de choix pour les anodes [99]. Toutefois, la densité énergétique du graphite reste relativement limitée, et il peut former des couches SEI épaisses, ce qui réduit l'efficacité de la batterie. De plus, l'origine fossile du graphite pose des préoccupations environnementales croissantes.

Pour pallier ces limitations, Novoselov et son équipe ont étudié le carbone amorphe et les dérivés du graphène comme matériaux anodiques. Leur étude a montré que ces matériaux offrent une conductivité électrique élevée et une capacité de stockage de lithium accumulée, dépassant parfois 500 mAh/g [100]. Le graphène, en particulier, présente une excellente stabilité mécanique, une propriété recherchée pour des applications nécessitant une longue durée de vie [100]. Cependant, ces matériaux font face à des défis majeurs en raison de leurs coûts de production élevés, rendant difficile leur fabrication à grande échelle.

D'autres matériaux, comme l'oxyde de titane, ont également été étudiés pour leurs performances en tant qu'anodes. Liu et son équipe ont montré que l'oxyde de titane offre une sécurité et une stabilité thermique élevées, avec une capacité théorique modérée de 335 mAh/g [101]. Toutefois, la faible conductivité électrique de ce matériau et sa capacité relativement modeste limitent son utilisation dans certaines applications nécessitant une haute densité énergétique.

Actuellement, le graphite représente plus de 90 % du marché des électrodes négatives, tandis que le carbone amorphe représente environ 2 %, les matériaux composites à base de silicium environ 3 %, et les oxydes de titane environ 3 % du marché [11], [85]. Les électrodes négatives en carbone continuent de dominer le domaine des batteries lithium-ion grâce aux améliorations constantes de leur capacité nominale, atteignant désormais jusqu'à 450 mAh/g, contre 372 mAh/g pour le graphite [59], [102].

Ces progrès sont en grande partie du développement de nouvelles techniques de synthèse de carbone, intégrant des traitements chimiques et physiques qui permettent d'augmenter la performance de ces matériaux [59]. Grâce à ces techniques, plusieurs nouveaux matériaux d'anode

sont désormais disponibles : les nanotubes de carbone avec une capacité de 1100 mAh/g, les nanofibres de carbone avec 450 mAh/g, le graphène atteignant jusqu'à 960 mAh/g, et le carbone poreux, qui peut offrir entre 800 et 1100 mAh/g [93], [94], [95], [103], [104]. Ces avancées ouvrent la voie à des batteries à haute capacité et haute densité énergétique, répondant aux besoins croissants des applications modernes.

Actuellement, la recherche se tourne vers des alternatives au carbone et au lithium métal, ce qui a conduit à l'exploration de nouveaux matériaux d'électrode comme les sulfures, phosphures et nitrures métalliques de lithium. Ces matériaux prometteurs offrent une capacité spécifique élevée, pouvant atteindre environ 600 mAh/g. Cependant, leur utilisation est freinée par des limitations importantes liées à leur stabilité électrochimique et leur sensibilité à l'humidité, qui réduisent leur performance en conditions réelles comme matériau d'anode [59], [96], [97], [98], [99]. Une alternative consiste à l'utilisation des alliages de lithium, tels que le lithium-étain, lithium-silicium, et lithium-aluminium comme anode. Ces alliages ont suscité de l'intérêt grâce à leur capacité gravimétrique supérieure, mais ils rencontrent des obstacles majeurs en termes de cyclabilité. Lors des cycles de charge-décharge, ces matériaux subissent une expansion volumique significative qui provoque une dégradation rapide de leurs performances [59]. Des améliorations ont été tentées, notamment en définissant la taille des particules pour limiter cette expansion, mais les résultats restent insatisfaisants pour des applications à long terme [59], [100].

Pour surmonter ces limitations, l'anode en composite d'oxyde d'étain amorphe a été testée, et a démontré une capacité impressionnante de 994 mAh/g dans des essais en laboratoire [59], [105], [106]. Winter et son équipe se sont penchés sur les alliages de lithium en mettant en avant l'oxyde d'étain qui, grâce à sa capacité théorique élevée, pourrait convenir aux systèmes nécessitant une grande densité énergétique [107]. Malgré ces performances prometteuses, cette anode n'a jamais été commercialisée en raison de sa faible cyclabilité et de la perte irréversible de capacité survenant dès le premier cycle de charge. Cette perte est principalement due à l'expansion volumique importante que subit le matériau pendant les cycles, qui endommage la structure et réduit l'efficacité sur le long terme [59], [108].

Ainsi, malgré l'émergence de ces matériaux d'anode avancés, le graphite reste le matériau d'anode le plus utilisé des batteries lithium-ion en raison de son excellent compromis entre performance, stabilité et coût. Toutefois, ses impacts environnementaux liés à son extraction et à sa nature fossile

incitent à rechercher des alternatives plus durables, notamment par le développement de carbones synthétisés à partir de déchets de biomasse. Ces carbones biosourcés pourraient à terme offrir des solutions écologiquement responsables et compétitives pour les batteries de nouvelle génération, tout en répondant aux exigences croissantes de performance et de durabilité.

2.2.4.4 Les matériaux cathodiques

Les matériaux cathodiques des batteries Li-ion jouent un rôle majeur en tant que réservoirs d'ions lithium, permettant leur intercalation et désintercalation au cours des cycles de charge et décharge. Comme illustré dans la figure 2.2, les composants essentiels des batteries Li-ion comprennent la cathode, l'anode, l'électrolyte et le séparateur. Parmi ces éléments, La cathode joue un rôle déterminant dans le fonctionnement global de la batterie, tant par son influence directe sur les performances électrochimiques que par son poids économique, représentant à elle seule près de 60 % du coût d'une cellule élémentaire [59]. Selon la littérature, on distingue plusieurs types de matériaux cathodiques pour les batteries Li-ion, organisés en trois principales familles selon leur structure cristallographique : les oxydes de métaux de transition en couches (LiMO_2 , où $\text{M} = \text{Co, Ni, Mn}$, et leurs dérivés), les spinelles (LiM_2O_4 , où $\text{M} = \text{Mn}$ et ses dérivés), et les olivines (LiMPO_4 , où $\text{M} = \text{Fe, Mn, Ni, Co}$ et leurs dérivés) [109].

La famille de métaux de transition présente divers avantages, comme l'ont souligné Broussely et son équipe[110]. Par exemple, LiCoO_2 potentiel de fonctionnement (environ 4,2 V), une capacité massive modérée (140 mAh/g), et une bonne cyclabilité. LiNiO_2 , quant à lui, se distingue par une meilleure capacité spécifique et un coût inférieur au LiCoO_2 . LiMnO_2 est réputé pour sa stabilité thermique et sa capacité élevée, comparable à celle de LiNiO_2 , mais avec un coût réduit et une abondance accumulée par rapport au cobalt [109].

Cependant, chaque type d'oxydes inconvénients majeurs. LiCoO_2 souffre d'une instabilité thermique à haute température, d'une capacité spécifique limitée, d'un coût élevé en raison de la rareté du cobalt, et suscite des préoccupations environnementales et éthiques liées à l'extraction de ce métal. LiNiO_2 , bien que moins coûteux, présentent, une dégradation rapide de la capacité lors des cycles de charge-décharge, et des problèmes de sécurité en raison de sa faible stabilité thermique. De plus, LiMnO_2 et LiNiO_2 subissent une perte rapide de capacité, affectant leur durabilité pour des applications à long terme [109].

Ainsi, bien que les matériaux cathodiques à base d'oxydes de métaux présentent des avantages notables en termes de performance, leur coût, leur sécurité, et les défis environnementaux encouragent la recherche de matériaux alternatifs ou de méthodes pour améliorer leur stabilité et réduire leur impact écologique [109], [111], [112]. Ces enjeux motivent notamment l'exploration de matériaux plus abondants, durables et présentant un meilleur équilibre entre coût et performance.

Les spinelles, telles que le LiMn_2O_4 et ses dérivés, sont confondues comme des matériaux cathodiques très prometteurs pour les batteries Li-ion. Ils se distinguent par une meilleure stabilité thermique, un coût inférieur aux oxydes de métaux de transition, une abondance en matières premières, et une sécurité accrue grâce à une faible propension à l'emballement thermique [110]. Ces caractéristiques en font des candidats proposés pour des applications où la sécurité et la rentabilité sont prioritaires. Cependant, les spinelles présentent également des limites : leur capacité spécifique et leur puissance sont inférieures à celles des oxydes de métaux de transition. De plus, ils subissent une perte de capacité importante à haute température, ainsi que des phénomènes indésirables qui ralentissent la diffusion des ions lithium lors des cycles de charge et de décharge. Parmi ces limitations, on note l'instabilité de la cyclabilité lors des décharges profondes, la dissolution des ions Mn^{2+} , et la distorsion structurelle de Jahn-Teller, qui entraîne des variations de volume et provoque une dégradation de la capacité [109], [113].

Le LiFePO_4 et les composés polyanioniques de la famille des olivines se démarquent également comme matériaux cathodiques très prometteurs. En particulier, le LiFePO_4 suscite un grand intérêt dans le domaine des batteries Li-ion en raison de ses nombreux avantages. Selon Hu et son équipe [114], ce matériau possède une capacité théorique élevée atteignant 170 mAh/g, un faible coût de production, une faible perte environnementale, et une grande stabilité au cours des cycles. Le LiFePO_4 offre également une excellente cyclabilité et sécurité, car son potentiel de fonctionnement est en dessous du potentiel d'oxydation de l'électrolyte, provoquant ainsi le risque de réactions indésirables [109]. Néanmoins, le LiFePO_4 présente quelques inconvénients, notamment une faible conductivité électronique et ionique, ainsi qu'une densité d'énergie volumique relativement basse, ce qui limite ses performances dans certaines applications à haute densité énergétique.

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous intéressons au développement de matériaux de cathode plus durables et respectueux de l'environnement pour les batteries lithium-ion, en explorant l'utilisation de LiFePO_4 soutenue par des carbones biosourcés dérivés de déchets agricoles.

L'objectif est d'étudier les propriétés, les méthodes de synthèse, ainsi que les avantages et les limites du LiFePO₄ en tant que matériau cathodique. Des cas concrets d'améliorations suggérés à la cathode LiFePO₄ seront également examinés, en mettant en évidence les limites de ces solutions actuelles et les pistes pour des améliorations futures.

2.2.5 Le matériau LiFePO₄

2.2.5.1 Propriétés du LiFePO₄

Le LiFePO₄, appartenant à la famille des olivines, est un matériau cathodique qui offre de nombreux avantages pour les batteries lithium-ion. Il est non seulement peu coûteux et respectueux de l'environnement, mais aussi chimiquement et thermiquement stable. Un autre atout majeur du LiFePO₄ est qu'il ne contient aucun élément critique, à l'exception du lithium, ce qui le rend moins dépendant de ressources stratégiques coûteuses [11]. De plus, son coût de production peut être encore réduit grâce aux économies d'échelles obtenues par une production de masse.

Cependant, malgré sa capacité théorique élevée de 170 mAh/g, il reste difficile d'atteindre cette valeur en pratique en raison de sa faible conductivité électronique induite et de la lente diffusion des ions lithium à travers sa structure [81]. Pour remédier à cette limitation, les cathodes commerciales en LiFePO₄ sont souvent revêtues d'une couche de carbone qui améliore leur conductivité électronique. Grâce à cela, les capacités obtenues varient entre 120 et 160 mAh/g, un compromis acceptable pour une large gamme d'applications industrielles [81], [115].

La structure cristalline en olivine du LiFePO₄, illustrée sur la figure 2.3, est un facteur clé de sa stabilité et de ses propriétés électrochimiques. Elle offre des canaux stables pour l'intercalation et la désintercalation réversible des ions lithium, bien qu'à un rythme limité, d'où l'importance des innovations continue pour optimiser les performances de ce matériau prometteur.

Sur cette figure 2.3, il faut noter que les différents polyèdres représentent les groupes structurels essentiels. On y distingue les tétraèdres PO₄ et les octaèdres LiO₆ et FeO₆, qui forment un réseau stable et structuré. Entre ces unités, des espaces unidimensionnels étroits servent de canaux pour l'insertion et le déplacement des ions lithium. Cependant, la limitation de la largeur de ces canaux freine la diffusion des ions lithium, notamment leur mobilité pendant les processus de charge et de décharge, ce qui impacte négativement les performances de la batterie en termes de puissance [116], [117], [118].

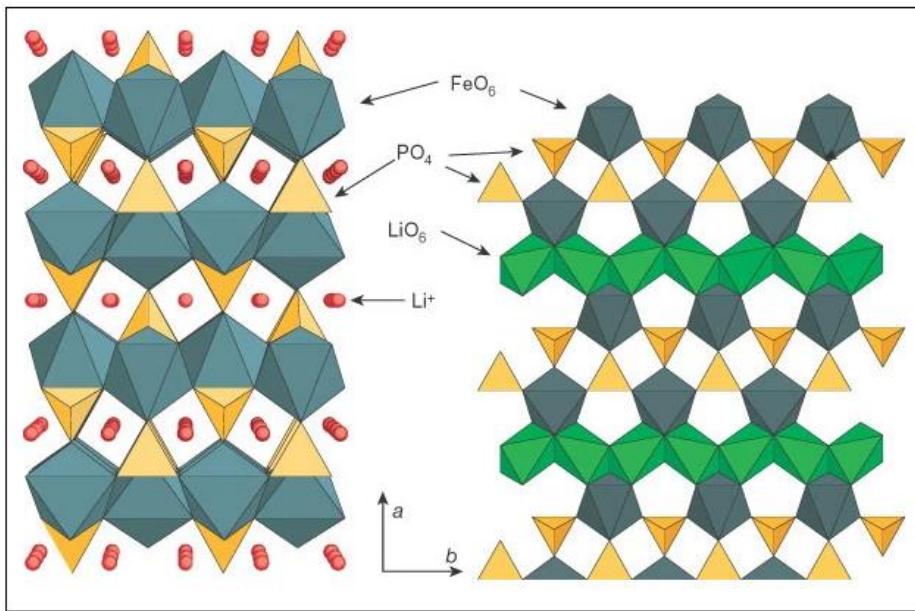


Figure 2.3 : Structure cristalline de l'olivine LiFePO₄ projetée suivant l'axe [001] [59]

La structure révèle également que les chaînes d'octaèdres FeO₆ sont isolées par les groupes phosphates (PO₄³⁻), correspondant à la formation d'un réseau de liaisons covalentes continue pour le transfert d'électrons entre les ions fer (Fe²⁺/Fe³⁺). Les électrons restent donc confinés dans des liaisons locales Fe-O-Fe, ce qui limite considérablement leur mobilité à travers la structure. Cette faible conductivité électronique induite de la cathode LiFePO₄ est l'un des principaux obstacles à son efficacité, nécessitant souvent des revêtements conducteurs, comme le carbone, pour améliorer les performances électrochimiques de ce matériau [116], [117], [118], [119].

2.2.5.2 Méthodes de synthèse du LiFePO₄

Dans la littérature il existe différentes techniques de synthétisation de matériaux cathodiques à base de LiFePO₄, ces techniques varient selon l'état physique du procédé de synthèse. Dans une revue présentée par Satyavani et son équipe [12], les différentes méthodes de synthèse de LiFePO₄ sont détaillées avec plus de précision. Il ressort essentiellement deux méthodes de synthèse, dont les méthodes en solution et les méthodes à l'état solide. Selon Satyavani et son équipe, les Méthodes en solution pour l'obtention de poudre en lithium fer phosphate (LiFePO₄) regroupent la synthèse hydrothermale, la synthèse sol-gel, la pyrolyse par pulvérisation, la coprécipitation et le séchage en

microémulsion. En revanche, les méthodes à l'état solide sont principalement l'activation mécanochimique, la réduction carbothermique et le chauffage par micro-ondes [12].

❖ Méthodes à l'état solide

Zhang et son équipe stipulent que la méthode de synthèse à l'état solide de préparation de LiFePO₄ est une méthode classique qui se veut simple et facile à industrialiser. Pour la synthèse du LiFePO₄, en général, les sources de lithium sont le LiF, Li₂CO₃, LiOH·2H₂O et CH₃COOLi, les sources de fer sont le FeC₂O₄·2H₂O, Fe(CH₃COO₂)₂ and FePO₄(H₂O)₂ et les sources de phosphore sont NH₄H₂PO₄ and (NH₄)₂HPO₄ [116]. Dong et son équipe ont préparé du LiFePO₄ par la méthode de synthèse à l'état solide en utilisant le LiF comme source de lithium, (NH₄)₂HPO₄ comme source de phosphore et le FeC₂O₄·2H₂O comme source de fer [120]. Le LiFePO₄ obtenu avait une capacité de 157 mAh g⁻¹ à un taux de 0,1C. Zhang et son équipe précisent cependant que le temps de synthèse pour cette méthode est très long et ceux suivi de la formation de particules non uniformes et d'une forme non cristalline dans le produit final [121]. Quant à Satyavani et son équipe, ils précisent que la préparation de la cathode par cette méthode s'effectue dans des conditions nécessitant des températures élevées généralement dans la plage de 600 à 800°C et une homogénéité limitée due à la diffusion des ions est limitée dans les solides. Malgré les longues procédures et complexes faisant appel à des calcinations répétées, le produit final est composé de grosses particules dont les performances électrochimiques sont souvent faibles [12].

La méthode d'activation mécanochimique présentée par Satyavani et son équipe, montre qu'il s'agit d'une méthode qui améliore la réactivité chimique des mélanges à travers un broyage spécifique dans lequel les réactifs solides sont placés dans un broyeur à haute énergie, tel qu'un broyeur à boulets ou un broyeur à billes. Ce type de broyage permet d'avoir des particules de taille réduite et une surface spécifique élevée du produit final, cela conduit à une réactivité accrue des matériaux [12]. Shin et son équipe ont synthétisé par la méthode d'activation mécanochimique du LiFePO₄ recouvert par trois types de carbone. Dans cette synthèse, les précurseurs étaient Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O et (NH₄)₂H·PO₄ [122]. La poudre de LiFePO₄ obtenue avait une capacité de 120 mAh g⁻¹ à un taux de 2C à température ambiante [122]. Cependant, Satyavani et son équipe soulignent certaines limites de cette méthode dans leur revue. Lors du broyage, des impuretés métalliques peuvent être introduites dans l'échantillon en raison de l'abrasion des éléments du broyeur, ce qui peut altérer la pureté du produit final [12]. Par ailleurs, l'élévation de la température

due à la forte pression mécanique exercée lors du broyage peut entraîner des réactions secondaires indésirables. De plus, la mise en œuvre de cette méthode à grande échelle reste difficile en raison des temps de broyage prolongés et des quantités massives de réactifs nécessaires pour obtenir des volumes industriels de produit. Ces défis limitent son utilisation en production industrielle, bien que la méthode reste prometteuse pour des applications à plus petite échelle [12].

Liu et son équipe ont synthétisé du LiFePO₄ par la méthode de réduction carbothermique en utilisant comme précurseurs Li₂CO₃, Fe₂O₃, NH₄H₂PO₄ et noir de carbone ou glucose (agent réducteur) [123]. Le LiFePO₄/C synthétisé présentait une capacité de 159,3 mAh/g avec une diminution de capacité de 2,2 % après 30 cycles. Satyavani et son équipe soulignent dans leur revue que la méthode de réduction carbothermique est une réaction de réduction à haute température dans la plage de 550 à 850°C dont l'agent réducteur est du noir de carbone ou du graphite [12]. Cette méthode consiste à réduire les oxydes métalliques comme Fe₂O₃ contenant du Fe (III) à l'état métallique à l'aide de carbone à haute température. La haute température est nécessaire pour fournir l'énergie suffisante qui assure la réaction de réduction des oxydes métalliques par le carbone. Satyavani et son équipe présentent un avantage de cette méthode lié au fait que le Fe (III) qui est une impureté pour les méthodes d'activation mécanochimique et la synthèse à l'état solide, est utilisé directement comme précurseur de Fe dans la présente méthode. Cependant, la méthode de réduction carbothermique nécessite des températures élevées, une attention particulière sur le mécanisme et la vitesse de réaction, elle génère des gaz polluants comme du monoxyde de carbone (CO) ou du dioxyde de carbone (CO₂) comme sous-produits et aussi à haute température il y'a risque de formation de carbures indésirables [12]. Dans la plus part des cas, pour cette méthode, la température de frittage a des influences significatives sur la taille des cristaux du matériau de la cathode LiFePO₄ [121].

La méthode de chauffage par micro-ondes présentée par Zhang et son équipe dans leur revue, est une méthode dont la technique à micro-ondes est utilisée pour le chauffage des précurseurs. Il s'agit d'un chauffage par micro-onde dont l'énergie électromagnétique est absorbée par l'échantillon pour réaliser un processus d'auto-chauffage , ce qui permet à la chaleur de se générer directement à l'intérieur du matériau [121]. Ils affirment que les différents résultats démontrent que la méthode de synthèse par micro-ondes est une méthode prometteuse entrant dans le cadre de la préparation de matériaux cathodiques LiFePO₄. Higuchi et ses collaborateurs ont synthétisé de la poudre de

LiFePO₄ par la méthode de chauffage micro-ondes dont les précurseurs étaient du Li₂CO₃, du NH₄H₂PO₄, et de Fe(CH₃COO)₂) [124]. La poudre de LiFePO₄ obtenue par Higuchi et ses collaborateurs présentait une capacité de décharge initiale d'environ 125 mAh/g à 60 °C [124]. Cependant Satyavani et son équipe précisent que dans le but de contrôler la taille des particules et les performances électrochimiques des poudres de LiFePO₄, le temps de chauffage par micro-onde s'avère important. Une des conséquences de ce processus constitue la perte d'une bonne partie de la capacité [12]. Il y'a aussi la nécessité de disposer des systèmes de micro-ondes adaptés souvent plus coûteux que les fours conventionnels. En plus il existe très souvent des variations locales de températures qui se produisent lors du chauffage par micro-onde, ce qui pourrait affecter considérablement la qualité de la cathode LiFePO₄. La méthode de séchage en microémulsion fait partie de la famille des méthodes en solution pour les poudres LiFePO₄. Satyavani et son équipe rapportent qu'il est possible de préparer des poudres de LiFePO₄ par séchage de solutions microémulsions (mélanges composés de l'eau, de l'huile et d'un agent émulsifiant) [12]. Une fois la solution aqueuse préparée, elle est séchée à des températures comprises entre 300 et 400 °C avant d'être calcinée à des températures allant de 650 et 850 °C sous flux d'azote. Cho et son équipe ont synthétisé du LiFePO₄ par la méthode de séchage par émulsion dont les précurseurs d'émulsion séchée étaient du LiNO₃, du Fe(NO₃)₃ ·9H₂O et du (NH₄)₂ HPO₄ [125]. Les résultats obtenus lors de la synthèse de la poudre de LiFePO₄ donnent une capacité atteignant une valeur de 154 mAh/g. Satyavani et son équipe précisent que l'inconvénient de cette méthode est que la morphologie et la taille des particules sont affectées par plusieurs paramètres comme la taille des gouttelettes dans les émulsions, le pouvoir d'agitation et même la concentration de la solution [12].

❖ Méthodes en solution

Selon Satyavani et son équipe, la méthode de coprécipitation tire engendre une solution facilement contrôlable. Cette méthode donne généralement des poudres cristallisées avec des particules de petite taille. La méthode consiste à co-précipiter les solutions contenant les composants de lithium et de phosphate tout en contrôlant les valeurs du pH. Après rinçage, séchage et filtrage du précipité, les poudres cristallines de LiFePO₄ sont obtenues à des températures de calcination allant de 500 à 800 °C [12]. Ding et son équipe ont préparé des composites de LiFePO₄/graphène par la méthode de coprécipitation où ils ont utilisé une solution aqueuse de LiOH, de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂6H₂O, de NH₄H₂PO₄ et de la poudre de graphène comme précurseurs [31]. Il ressort dans les résultats

obtenus que les composites de LiFePO₄/graphène présentaient une capacité de décharge initiale de 160 mAh /g à un taux de 0,2C et une capacité de 110 mAh/g même à un taux de 10C. Satyavani et ses collaborateurs soutiennent que méthode de coprécipitation donne une bonne qualité de poudre de LiFePO₄, cependant, pour améliorer les performances de cette poudre de LiFePO₄, il faut introduire une source de carbone lors de l'étape de coprécipitation [121].

En ce qui concerne la méthode de pyrolyse par pulvérisation, elle est très efficace car le processus est facile à contrôler et qu'elle produit de fines particules d'une grande pureté [121]. Pour Satyavani et ses collaborateurs, cette méthode est réalisée en utilisant un système composé d'un générateur de gouttelettes permettant de produire des particules bien cristallisées et pures, d'un réacteur à quartz et d'un collecteur de poudre. La température de calcination varie en général de 700 à 800°C. Yang et ses collaborateurs ont préparé du LiFePO₄/carbone par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique, ils ont utilisé des précurseurs tels que le LiNO₃, le Fe(NO₃)₃·9H₂O, le H₃PO₄ et de l'acide ascorbique avec une température de calcination de l'ordre de 650°C [12]. L'analyse du LiFePO₄/C obtenu indiquait une capacité de décharge initiale de 150 mAh /g à un taux de 0.1C à 50°C. La méthode de pyrolyse par pulvérisation permet d'obtenir du LiFePO₄ sphérique, cependant pour améliorer sa morphologie, il est conseillé d'ajouter du carbone dans la préparation du LiFePO₄ [12], [121]. Aussi, l'équipement de synthèse de LiFePO₄ par cette méthode est couteux et son calibrage peut nécessiter une certaine expertise.

La méthode sol-gel est une technique de synthèse chimique qui est utilisée pour la synthèse de matériaux solides dont le LiFePO₄ à partir de solutions colloïdales, ou "sols" [12]. Dans leur revue Satyavani et ses collaborateurs expliquent que la méthode de synthèse sol-gel se fait à basse température en impliquant la formation d'une suspension colloïde (sol) stable constituée de particules solides dans un solvant (eau ou alcool) et un gel constitué de particules colloïdales provenant de la gélification du sol [12]. Pour les précurseurs généralement utilisés, la source de lithium est du LiNO₃ (nitrate de lithium) ou LiCH₃COO (acétate de lithium), la source de fer du Fe(NO₃)₃·9H₂O (nitrate de fer(III) nonahydraté) et la source de phosphore du H₃PO₄ (acide phosphorique) avec une température de calcination dans la plage de 600 et 800°C [12]. Lee et ses collaborateurs ont synthétisé du LiFePO₄ par la méthode sol-gel, ils ont utilisé du LiCH₃COO, du Fe(CH₃COO)₂, du H₃PO₄ et du C₆H₁₀O₄ comme précurseurs [121]. La température de calcination était de 670°C, l'analyse du produit final de LiFePO₄ présentait une capacité de plus de 150 mA h/g

à un taux de 30 C [121]. Dans les revues respectives [12] et [121], il ressort que la méthode sol-gel permet d'avoir des poudres de LiFePO₄ d'une grande pureté, d'une structure uniforme de petite taille et cela suivant un processus peu coûteux, facile à mettre en œuvre et à de basses températures. Cependant, il faut noter que le processus de séchage et de calcination peut être long, difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle en raison de la complexité de contrôle, limitant ainsi la rapidité de la production.

Pour la méthode de synthèse hydrothermale, il s'agit d'un processus chimique se produisant dans une solution aqueuse qui donne des particules fines suivant un processus simple avec une faible consommation d'énergie d'après la revue de Zhang et son équipe [121]. Dans cette méthode, généralement la source de lithium est du LiOH (hydroxyde de lithium) ou Li₂CO₃ (carbonate de lithium), la source de fer du FeSO₄·7H₂O (sulfate de fer(II) heptahydraté) et la source de phosphore du H₃PO₄ (acide phosphorique) ou du NH₄H₂PO₄ (phosphate dihydrogène d'ammonium) [12]. Yang et ses collaborateurs ont synthétisé du LiFePO₄ en utilisant des précurseurs comme le FeSO₄, du H₃PO₄ et du LiOH, ils ont obtenu pour la cathode LiFePO₄/C une capacité de décharge de 100 mAh/g [126]. Satyavani et ses collaborateurs précisent que pour cette méthode, il est possible d'éviter l'étape de calcination sauf dans le cas où l'on souhaite faire un revêtement de carbone au LiFePO₄ qui nécessite des températures élevées, comme dans le cas de l'étude de Yang et son équipe. L'avantage de la production de poudres de LiFePO₄ par la synthèse hydrothermale est qu'il s'agit d'une méthode écologique due au fait qu'elle se réalise dans une enceinte fermée ou autoclave, c'est également une méthode peu coûteuse qui se fait relativement à de basses températures [12]. Néanmoins il existe quelques défis à relever notamment le coût des autoclaves pouvant résister aux conditions de l'expérience (haute pression et haute température) et le temps de réaction.

La comparaison de ces différentes méthodes fournies dans la revue de la littérature présente des avantages liés au coûts, à la simplicité de mise en œuvre ou à l'efficacité pour les méthodes sol-gel et hydrothermale. Particulièrement, la méthode hydrothermale est très peu coûteuse et facile à mettre en œuvre à une température relativement basse, elle a un temps de réaction rapide avec une distribution granulométrique homogène, elle présente des performances électrochimiques plus élevées [127].

2.2.5.3 Avantages et inconvénients de la cathode LiFePO₄

La cathode LiFePO₄ est l'un des matériaux les plus prometteurs pour les batteries Li-ion, offrant des avantages significatifs par rapport aux autres matériaux cathodiques [128]. Li et ses collaborateurs soulignent plusieurs atouts du LiFePO₄, notamment sa tension de fonctionnement stable de 3,4 V, une capacité théorique d'environ 170 mAh/g, une excellente cyclabilité, un coût relativement bas, une abondance de ses éléments constitutifs, et un faible impact environnemental [128]. La stabilité thermique du LiFePO₄ de structure phospho-olivine est attribuée à sa configuration cristalline : les ions oxygène sont arrangés en réseau hexagonal compact, les ions Fe forment des chaînes zigzag d'octaèdres dans des plans alternés, reliés par des groupes phosphate (PO₄), tandis que les ions Li⁺ occupent des sites octaédriques formant des tunnels unidimensionnels le long de l'axe [010] [54], [128], [129]. La liaison covalente robuste entre l'oxygène et les ions P⁵⁺ confère au LiFePO₄ une grande stabilité structurelle. Cette architecture offre une haute stabilité thermique, garantissant un fonctionnement sûr et stable même à des températures élevées, un atout majeur pour les applications sous conditions extrêmes.

De plus, l'association du phosphore et du fer génère une énergie redox optimisée, permettant une plaque de tension de 3,4 V par rapport à Li/Li⁺, un paramètre essentiel pour des performances électrochimiques stables [128], [130]. L'excellente réversibilité du cycle de LiFePO₄ est due à la similarité structurelle entre LiFePO₄ et FePO₄. Lors de la délithiation de LiFePO₄ en FePO₄, les changements dans les paramètres cristallins sont minimes, avec une réduction de volume de seulement 6,81 % et une augmentation de densité de 2,59 %, minimisant le stress structurel pendant les cycles de charge/ décharge [128].

Étant composé de minéraux naturels abondants, tels que le fer (Fe), le lithium (Li), et le phosphore (P), le LiFePO₄ pourrait permettre de réduire le coût des cathodes de 10 % à 50 % du coût total des batteries Li. -ion, le rendu ainsi compétitif pour des applications commerciales de grande envergure [128], [131].

Cependant, malgré ses avantages, le LiFePO₄ présente des limitations qui freinent son utilisation à grande échelle. Sa faible diffusivité ionique, d'environ 10⁻¹⁴ cm²/s, et sa faible conductivité électronique, de l'ordre de 10⁻⁹ S/cm, limite les performances à haute vitesse de charge et de décharge. Nakamura et ses collègues expliquent que cette faible conductivité électronique est due à la structure de liaison des atomes de fer. En effet, les octaèdres FeO₆ partagent leurs pièces plutôt

que leurs bords ou leurs faces, ce qui réduit considérablement la distance entre les atomes de fer et rend difficile le déplacement des électrons dans le matériau, ce qui réduit considérablement la conductivité électrique [132].

Pour pallier ces inconvénients, diverses stratégies ont été développées, notamment la réduction de la taille des particules, le dopage métallique, et l'utilisation des revêtements de carbone sur le LiFePO₄. Ces techniques augmentent la conductivité électronique et améliorent les performances globales de la cathode. Toutefois, leur mise en œuvre peut engendrer des coûts supplémentaires. C'est pourquoi les chercheurs continuent à explorer des méthodes innovantes et économiques pour optimiser le LiFePO₄, afin de maintenir un équilibre entre performance et coût.

2.2.5.4 Méthodes d'amélioration de la cathode LiFePO₄

La littérature montre que les cathodes à base de LiFePO₄ présentent de nombreux avantages pour les batteries lithium-ion, mais, comme pour tout matériau cathodique, elles ne sont pas exemptées de limitations. Des imperfections structurelles et d'autres facteurs peuvent entraver la diffusion des ions lithium et ainsi réduire la capacité effective de la cathode[115]. Padhi et ses collaborateurs [129] ont attribué cette limitation à la taille relativement importante des particules de LiFePO₄, qui réduit la surface spécifique et limite la diffusion des ions lithium à travers l'interface LiFePO₄/FePO₄. Cela se traduit par une perte de capacité lors des cycles de charge/décharge [12], [129]. Cette observation est étayée par la relation $t = L^2/2D$, où t représente le temps de diffusion, L la distance de diffusion, et D le coefficient de diffusion. Elle indique que plus la taille des particules est importante, plus le temps de diffusion des ions lithium est prolongé [133].

Afin de pallier cette limitation, Liu et ses collaborateurs ont synthétisé du LiFePO₄/C de taille nanométrique par la méthode de coprécipitation, en utilisant des précurseurs tels que FeSO₄·7H₂O et LiH₂PO₄, suivi d'une calcination à 700 °C pendant 10 heures [36]. Cette approche a permis d'obtenir des particules d'environ 50 nm avec une distribution homogène. Les tests réalisés sur le LiFePO₄/C ont révélé des capacités de décharge de 159 mAh/g, 147 mAh/g et 135 mAh/g aux taux de charge respectifs de 0,1 C, 0,5 C et 2 C, démontrant une performances notables dues à la réduction de la taille des particules [36].

Gregory et ses collaborateurs [134] ont adopté une méthode de synthèse fondue suivie d'un séchage par atomisation de nanoparticules de LiFePO₄, enrobées de lactose et de polyalcool vinylique

(PVA), ce qui a permis d'obtenir un matériau cathodique performant ($135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ à 10C), adapté à une production industrielle. En revanche, une dépolymérisation du PVA par ultrason fragilise cette structure, menant à une défaillance de la batterie, sauf si la fréquence et l'amplitude acoustiques sont ajustées pour préserver la chaîne polymère tout en améliorant la dispersion [134].

De même, Gao et ses collaborateurs [135] ont exploré la réduction de la taille des particules de LiFePO₄ et de LiFePO₄/C, qu'ils ont synthétisées par séchage par pulvérisation, en utilisant des précurseurs tels que CH₃COOLi·2H₂O, FeC₂O₄·2H₂O et (NH₄)₂HPO₄, et en effectuant un frittage à 700 °C pendant 10 heures. Les capacités de décharge initiales obtenues étaient de 139,4, 137,2, 133,5 et 127,3 mAh/g pour des taux de C/5, 1C, 5C et 10C respectivement, illustrant les performances accumulées des matériaux à taille nanométrique [135]. Kim et ses collaborateurs [54] ont synthétisé des nanoparticules à structure olivine hautement cristalline en utilisant le procédé polyol à basse température. Ils ont utilisé de l'acétate de fer, du phosphate d'ammonium dihydrogène et de l'acétate de lithium, le tout mélangé dans du tétraéthylène glycol dans un rapport molaire stœchiométrique (1:1:1), sous une température de 335°C pendant 16h [54]. Les résultats ont montré des nanoparticules de LiFePO₄ d'une capacité réversible de 166 mAh/g équivalant à 98% d'efficacité d'utilisation, avec une excellente stabilité sur des cycles prolongés. L'électrode maintient une très bonne rétention de capacité même à des densités de courant élevées, grâce à sa morphologie uniforme et monocrystalline, de forme orthorhombique, avec une largeur moyenne de 20 nm et une longueur de 50 nm [54].

La réduction de la taille des particules de LiFePO₄ présente de nombreux avantages pour les performances des batteries lithium-ion. Wang et ses collaborateurs ont montré que les nanomatériaux sont mieux adaptés pour résister aux contraintes mécaniques, ce qui les rend plus robustes face aux variations de volume pendant les cycles de charge et de décharge. De plus, les particules nanométriques présentent une meilleure diffusion des ions lithium et un transfert d'électrons plus rapide grâce à des distances de diffusion réduites [36]. Toutefois, cette approche comporte également des défis. Par exemple, les petites particules de LiFePO₄, en raison de leur grande surface spécifique, sont plus vulnérables aux réactions secondaires indésirables, telles que la décomposition de l'électrolyte, ce qui peut perturber la stabilité chimique de la cathode [26]. Shahid et ses collaborateurs ont également observé qu'une réduction excessive de la taille des particules peut diminuer la conductivité électronique en raison de la limitation des chemins

conducteurs au sein des particules [136]. De plus, comme l'a souligné l'équipe de Chung, les petites particules de LiFePO₄ sont soumises à l'agrégation, rendant leur traitement et leur dispersion dans les composites plus complexes [13]. Prabaharan et ses collaborateurs ont mis en avant les avantages du LiFePO₄, notamment l'amélioration de la cinétique d'intercalation des ions lithium et une meilleure conductivité électrique [137]. Cependant, ils soulignent que la réduction de la taille des particules (inférieure à 100 nm) entraîne plusieurs inconvénients, dont une augmentation des effets de surface, qui accroît la réactivité avec l'environnement et modifie le potentiel redox, pouvant provoquer des pertes de capacité pendant le cyclage [137]. De plus, la stabilité structurelle est affectée, car les petites particules subissent une contrainte mécanique plus élevée, entraînant une déstabilisation des phases LiFePO₄/FePO₄ et la formation de défauts cristallins susceptibles de réduire la durée de vie du matériau. Enfin, la plus grande surface spécifique des nanoparticules intensifie leur interaction avec l'électrolyte, ce qui peut favoriser une consommation excessive d'électrolyte, accélérant ainsi le vieillissement du système et augmentant la résistance de transfert de charge en raison de la formation de couches passivantes indésirables [137]. En résumé, la réduction de la taille des particules de LiFePO₄ est une stratégie prometteuse pour améliorer la diffusion des ions lithium et les performances électrochimiques, mais elle est non seulement coûteuse [137], mais elle nécessite un équilibre entre la taille des particules, la stabilité chimique et la conductivité électronique pour minimiser les inconvénients associés.

Pour pallier certaines de ces limitations, des chercheurs ont exploré le dopage métallique du LiFePO₄ comme solution complémentaire. Des études, notamment celles de [13], [16], [17], et [18], ont démontré que le dopage métallique permet d'élargir les canaux de diffusion des ions Li⁺ et d'améliorer la conductivité de la cathode. Chung et ses collaborateurs [13] ont montré qu'en intégrant de faibles quantités d'ions supervalents (comme Mg²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ et Nb⁵⁺) dans le site du lithium, la conductivité électronique peut être amplifiée de plus de 100 millions de fois. Cette augmentation spectaculaire s'explique par la formation de zones semi-conductrices de type p et n, respectivement, dans les états totalement déchargés et chargés du matériau [13], [128]. De plus, les travaux de Nakamura et de son équipe ont mis en évidence qu'un remplacement partiel du Fe²⁺ par du Mn²⁺ dans la structure olivine améliore la conductivité électrique du LiFePO₄, permettant d'atteindre une capacité spécifique de plus de 140 mAh. /g avec une faible perte de capacité au fil des cycles [128], [138]. Enfin, Majid et ses collaborateurs ont confirmé l'efficacité du dopage

métallique en montrant qu'un dopage de LiFePO₄ avec du platine et du palladium améliore significativement les propriétés électrochimiques du matériau [139].

Cependant, Ravet et ses collaborateurs [140] ont montré que le matériau cathodique LiFePO₄, appartenant à la famille des olivines, présente une faible compatibilité avec le dopage aliovalent. Cette observation est également corroborée par Shi et son équipe[141], qui, grâce à des simulations atomistiques, ont démontré que la structure de LiFePO₄ tolère difficilement le dopage aliovalent. Ravet et ses collaborateurs [140] expliquent que les atomes de valences différentes, utilisés pour le dopage, risquent de ne pas s'intégrer efficacement dans le réseau cristallin de LiFePO₄, de ne pas créer de postes vacants appropriés, ni d'améliorer la conductivité électronique de manière significative.

Pour contourner ces limitations et augmenter la conductivité de la cathode LiFePO₄, Ravet et son équipe [142] proposent l'utilisation de supports en matériaux carbonés conducteurs, qui révèlent un flux optimal des ions lithium et améliorent ainsi les performances électrochimiques globales. Plusieurs études, notamment[29], [33], [34], [35], [36], et [143], proposent d'améliorer les performances de la cathode LiFePO₄ en appliquant un revêtement de carbone à des pourcentages variés. Par exemple, Lu et ses collègues [38] ont utilisé une méthode de synthèse à l'état solide pour produire des poudres fines de LiFePO₄, qu'ils ont mélangées avec une petite quantité de précurseur de carbone à haute surface spécifique afin de créer un matériau LiFePO₄ recouvert de carbone [38]. Pour cette synthèse, des précurseurs comme l'oxalate de fer (II), le phosphate dihydrogène d'ammonium et le carbonate de lithium ont été employés, avec une calcination effectuée à 600°C. Les résultats ont montré une augmentation notable de la conductivité, passant de 10⁻⁸ à 10⁻⁴ S/cm pour le LiFePO₄ enrobé de carbone, améliorant ainsi les performances électrochimiques du matériau [38].

Cho et son équipe [144], de leur côté, ont étudié l'influence de l'épaisseur et de l'uniformité du revêtement de carbone sur les propriétés électrochimiques du LiFePO₄/C, préparées par dépôt en phase vapeur de carbone. Ils ont utilisé des précurseurs comme le Li₂CO₃, le FeC₂O₄·2H₂O et le NH₄H₂PO₄, ainsi que des sources de carbone telles que le polystyrène et l'acide malonique. Les résultats ont montré que le LiFePO₄ recouvert d'une couche fine et uniforme de carbone atteint une capacité de décharge maximale de 151 mAh/g à un taux de 0,2C, en maintenant 80 % de cette capacité après 415 cycles [144]. Ce revêtement de carbone présente des avantages significatifs,

notamment l'augmentation de la mobilité des électrons (charges négatives) et des ions Li⁺ (charges positives) au sein de la batterie, ce qui optimise la conductivité et la stabilité de la cathode pendant les cycles de charge et de décharge.

En somme, le recours à des matériaux carbonés comme supports pour le LiFePO₄ s'avère être une solution prometteuse pour surmonter les limitations de conductivité et de diffusion des ions lithium. Les résultats obtenus par l'ajout de carbone démontrent une amélioration notable des performances électrochimiques, bien que des ajustements précis des paramètres de revêtement (épaisseur, uniformité) soient nécessaires pour maximiser l'efficacité de la cathode tout en minimisant les coûts de production et la perte de densité énergétique.

Un inconvénient majeur de l'ajout de carbone à la cathode LiFePO₄ est la diminution potentielle de sa densité énergétique. Selon Zhang et ses collaborateurs [145], le pourcentage de carbone peut représenter entre 3 et 5 % du poids total de la cathode dans certains cas, et pour des cathodes LiFePO₄ conçues pour des applications à haut débit, cette valeur peut atteindre jusqu'à 6 à 10 % [145]. Cette augmentation de la masse carbonée pourrait entraîner une réduction significative de la densité d'énergie, soulignant ainsi l'importance de l'optimisation minutieuse de la qualité et de la quantité de carbone actif ajouté.

D'autres matériaux, comme le graphène, présentent des caractéristiques remarquables, telles qu'une conductivité exceptionnelle et une grande surface spécifique pouvant atteindre 2630 m²/g selon les méthodes de préparation. Ces propriétés permettent d'améliorer considérablement les performances électrochimiques de la cathode LiFePO₄ dans les batteries lithium-ion [115]. Hu et son équipe ont ainsi proposé une cathode LiFePO₄ modifiée avec de faibles quantités de graphène (0,8 % et 2 % en poids), obtenues par des techniques électrochimiques [115]. Cette modification permet d'augmenter la capacité spécifique de la cathode et, par conséquent, d'améliorer la densité énergétique de la batterie. Cependant, la complexité du processus de synthèse du graphène constitue un frein important, ce qui réduit significativement les coûts de production. Bien que des entreprises, telles que Samsung, annonçant des avancées prometteuses dans ce domaine, il reste à voir si les performances théoriques du graphène pourront être réalisées dans des applications réelles sans une perte d'efficacité sur le long terme.

Parmi les diverses stratégies d'amélioration des performances de la cathode LiFePO₄, l'utilisation de carbone actif comme support se distingue par ses avantages économiques, environnementaux et

sécuritaires. En comparaison, des matériaux comme le graphite et le graphène présentent des défis en termes de coût et d'impact environnemental. L'utilisation du carbone actif dérivé de la biomasse apparaît comme une solution prometteuse pour pallier ces inconvénients. Ce type de carbone, peu recommandé et respectueux de l'environnement, présente des performances électrochimiques adéquates pour l'application. La synthèse de carbone à partir de biomasse permet de surmonter les obstacles liés au coût et à la durabilité, tout en offrant une alternative écologiquement viable pour l'amélioration des cathodes LiFePO₄.

2.3 Carbone actif issu de la biomasse et méthodes de synthèse

2.2.6 Méthodes de synthèse du carbone actif

D'après Kumar et ses collaborateurs, l'utilisation de carbone actif comme support pour améliorer les performances de la cathode LiFePO₄ suscite un intérêt croissant en raison de ses propriétés avantageuses : grande surface spécifique, excellente résistance thermique et mécanique, conductivité élevée, diversité structurelle et dimensionnelle, disponibilité de sources bon marché, et compatibilité environnementale [37], [146], [147], [148]. Le choix du précurseur de carbone, ainsi que la méthode et l'agent d'activation, sont essentiels pour obtenir un carbone actif optimisé pour ces propriétés. Du point de vue socio-économique et environnemental, les sources de carbone issues de la biomasse présentent de nombreux avantages, notamment l'utilisation de résidus agricoles, de déchets forestiers, et d'autres sous-produits. En outre, cette approche favorise la création d'emplois et réduit l'impact environnemental. L'activation du carbone, qu'elle soit chimique ou physique, est une technique clé permettant d'obtenir un matériau poreux. Selon Chowdhury et ses collaborateurs [149], le processus d'activation comprend généralement plusieurs étapes : d'abord, l'élimination des goudrons et autres impuretés qui obstruent les pores pour faciliter l'exposition de la surface ; ensuite, la destruction partielle des cristaux de carbone par combustion ; enfin, l'oxydation des particules de carbone pour développer davantage les pores [149].

Dans leur revue, Jjagwe et ses collaborateurs [150] détaillent les processus d'activation chimique, physique, et physicochimique, en soulignant que l'activation est fortement influencée par des paramètres tels que la température et le temps de chauffage. Ces paramètres varient en fonction du type de déchet utilisé, du liant, de l'agent d'activation et des objectifs visés pour le carbone actif. Par exemple, une température trop élevée peut entraîner une expansion excessive des pores en raison de la décomposition rapide de l'échantillon, tandis qu'une température trop basse ou un temps

d'activation trop court peuvent limiter le développement de la surface poreuse, car certaines matières organiques ne sont pas complètement volatilisées [150].

Jjagwe et ses collaborateurs définissent l'activation physique comme un processus en deux étapes : d'abord la carbonisation, suivie de l'activation du produit carbonisé en présence d'un agent oxydant tel que le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau. 'eau (H₂O) ou l'air à haute température. Dans certains cas, plusieurs oxydants (CO₂, H₂O, air) sont combinés pour améliorer l'efficacité de l'activation à haute température [150]. En particulier, l'utilisation de CO₂ comme oxydant favorise un rendement élevé en carbone avec une microporosité accrue, tandis que la vapeur d'eau génère une surface spécifique élevée et un volume de pores important [150]. Chowdhury et collaborateurs soulignent que le choix du CO₂ est, car il est non seulement facile à manipuler mais aussi sûr, en raison de sa vitesse de réaction plus lente à des températures proches de 800°C [149]. Wang et ses collègues précisent que, lors de l'activation physique, la carbonisation sous atmosphère inerte permet d'éliminer les éléments non carbonés. Ensuite, l'activation en présence d'un agent oxydant développe la porosité de la structure, avec une plage de température idéale entre 600 et 1200°C [151]. Byamba-Ochir, Pallarés et leurs collaborateurs [152], [153] précisent que la méthode d'activation physique présente l'avantage d'être une méthode peu coûteuse, elle est écologique et sans utilisation de produits chimiques. Cependant, Yahya et ses collaborateurs [154] indiquent que la méthode d'activation physique présente des inconvénients tels que le temps d'activation prolongé, la faible capacité d'adsorption du charbon actif produit et une consommation énergétique élevée.

Concernant l'activation chimique, Jjagwe et ses collègues définissent ce procédé comme une méthode où le déchet de biomasse, brut ou préalablement carbonisé, est mélangé avec un agent activateur chimique [150]. Selon l'agent utilisé, l'activation peut se faire en une ou deux étapes : soit en mélangeant directement le déchet brut avec l'agent activateur avant la carbonisation, soit en carbonisant d'abord le déchet brut, puis en le mélangeant avec l'activateur chimique et en réalisant une seconde carbonisation. Njoku, Samsuri, Yahya et leurs collaborateurs [155], [156], [154] précisent que ce procédé consiste à imprégner les précurseurs organiques avec des agents chimiques avant de les chauffer à des températures comprises entre 400 et 900°C [157]. Les activateurs chimiques incluent actuellement des acides (H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, HF), des bases (NaOH, KOH), et des sels chlorés (ZnCl₂, CaCl₂) [150]. Parmi ceux-ci, le KOH se distingue comme un activateur de choix, car il génère un carbone actif doté d'une surface spécifique, d'un volume important de

micropores, d'une distribution uniforme de la taille des pores, et de groupes fonctionnels de surface contrôlables [151]. Selon Wang et ses collaborateurs, après le mélange avec l'agent activateur, la carbonisation se déroule généralement entre 400 et 900°C, produisant des carbones poreux avec une surface spécifique de plus de 2000 m²/g et des volumes de pores composés principalement de micropores et, dans une moindre mesure, de mésopores [151]. Samsuri et ses collaborateurs indiquent que contrairement à l'activation physique, où la carbonisation et l'activation se font séparément, ces deux processus peuvent se dérouler simultanément dans un seul four lors de l'activation chimique [156], [157]. Selon Gratuito, Molina-Sabio et leurs collaborateurs [158], [159] indiquent que l'agent chimique agit comme un déshydratant, modifie la pyrolyse et favorise la formation d'une structure poreuse en inhibant la formation de bitume [157].

En comparant les méthodes, Wang et ses collègues notent que l'activation chimique présente de nombreux avantages sur l'activation physique, comme des températures d'activation plus basses, des rendements plus élevés, un temps de traitement réduit, une surface spécifique accumulée et un volume de micropores plus important [151].

Jagwe et ses collègues suggèrent également qu'il est possible de combiner les méthodes d'activation physique et chimique pour un processus d'activation dit "physicochimique" qui peut être effectué en deux étapes [150] :

- Carbonisation du mélange (biomasse brute et KOH), suivie d'une activation physique ;
- Carbonisation préalable de la biomasse brute, puis activation du produit carbonisé par imprégnation chimique avec du CO₂ ou de la vapeur d'eau.

Cette approche hybride (physique et chimique) permet d'exploiter les avantages de chaque méthode pour optimiser la porosité, la surface spécifique et les caractéristiques structurelles du carbone actif, mais en tenant compte des coûts y afférents.

2.2.7 Activation en une étape et en deux étapes

A méthode d'activation chimique du carbone actif peut se faire suivant deux principales approches dont en une étape et en deux étapes. Cheng et ses collaborateurs [160] ont fait une étude comparative de carbones actifs préparés à partir de tige de coton par un procédé d'activation chimique en une étape et en deux étapes. Pour l'activation en une étape, le précurseur de biomasse est imprégné avec un agent chimique comme le H₃PO₄, le KOH ou le ZnCl₂ et chauffé directement. Pendant la

carbonisation, des réactions de déshydratation et de condensation génèrent des gaz qui forment des pores dans la structure carbonée [160]. Dans ce sens, Heidari et ses collaborateurs [161] ont obtenu un charbon actif avec une surface BET élevée de l'ordre de 1218 m²/g et une microporosité optimisée en utilisant du H₃PO₄ sur du bois d'Eucalyptus.

En ce qui concerne l'activation en deux étapes, la première étape est une carbonisation à basse température (300–700°C) pour produire un biochar et la deuxième étape est une activation chimique ou physique du biochar pour développer une structure poreuse hiérarchique [160]. Elmouwahidi et ses collaborateurs [162] ont montré qu'une activation chimique en deux étapes avec du KOH produit une surface BET plus élevée (1390 m²/g) par rapport à une activation en une seule étape. Les températures d'activation influencent fortement la structure poreuse et les propriétés du carbone actif. Une activation à haute température (>600 °C) favorise la formation de carbone conducteur mais réduit la surface active, tandis qu'une activation à basse température (<500 °C) limite la conductivité et la stabilité [160]. L'activation en une étape présente des avantages liés à sa simplicité parce qu'il s'agit d'un procédé direct qui combine carbonisation et activation, le temps réduit grâce à l'unique phase de traitement, la faible consommation énergétique liée à l'activation des températures modérées (400–800°C) et le respect de l'environnement (moins de rejet de sous-produits chimiques lorsque des agents comme le KOH ou le H₃PO₄ sont utilisés) [160]. Quant à l'activation en deux étapes, elle présente des avantages grâce au contrôle de la structure qui permet de créer des pores hiérarchiques (micropores, mésopores et macropores), une optimisation des propriétés à travers la meilleure adaptation aux applications spécifiques grâce à la modification des étapes et un rendement élevé lié à l'augmentation de la surface BET et du volume poreux grâce à une carbonisation préalable [160].

Malgré les belles performances démontrées par la méthode d'activation en deux étapes, Cheng et ses collaborateurs [160] précisent qu'il n'y a pas d'amélioration significative de la surface spécifique et de la structure poreuse pour les carbones actifs produits par cette méthode par rapport à ceux obtenus directement à partir de la biomasse ou activation en une étape. Le charbon actif produit par un procédé en une étape à partir de tiges de coton affiche une capacité spécifique élevée de 338 F/g, démontrant son potentiel pour les applications d'électrodes [160]. En revanche, l'activation en deux étapes présente l'inconvénient d'exiger un processus plus complexe. Mais la valeur économique des charbons actifs produits à partir de tiges de coton par un procédé d'activation en deux étapes

augmenterait si les acides et gaz pyrolytiques produits pouvaient être utilisés comme biomatériaux utiles [160].

2.2.8 Précurseurs utilisés dans la synthèse de carbone actif

Depuis plus d'une décennie, de nombreuses recherches se concentrent sur l'utilisation du carbone synthétisé à partir de déchets de biomasse comme matériau de support pour les électrodes, en raison de son efficacité, de sa durabilité et de ses avantages environnementaux. Par exemple, Hwang et ses collaborateurs ont produit du carbone actif à partir de coques de noix de coco par pyrolyse, en utilisant des températures de 800 et 900°C et des agents activateurs tels que KOH et ZnCl₂, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min [139]. Les résultats montrent que le traitement avec KOH produit une surface spécifique BET de 682 m²/g et un diamètre de pores de 67Å, tandis que le traitement avec ZnCl₂ génère une surface de 332,4 m²/g et un diamètre de 34Å. Les capacités de décharge initiales atteignent respectivement 950 mAh/g pour le carbone activé avec KOH et 1714 mAh/g pour celui traité avec ZnCl₂.

Dans une autre étude, Fey et ses collègues [163] ont synthétisé du carbone actif à partir de balles de riz, en utilisant du NaOH comme agent activateur et une température de pyrolyse de 500 à 900°C pendant 1 heure, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min [163]. Ils ont observé une augmentation de la surface spécifique BET avec l'élévation de la température de traitement et un rapport de mélange modéré entre la matière première et le NaOH. Les surfaces BET varient ainsi de 199 m²/g à 1597 m²/g, avec une capacité de décharge initiale allant de 2 à 2374 mAh/g [163].

De leur côté, Xiang et ses collaborateurs ont comparé du carbone mésoporeux non activé et activé synthétisé à partir d'écorces d'orange. Le charbon non activé a été produit par pyrolyse à 800°C sous flux d'argon pendant 2 heures, tandis que le carbone activé a été traité dans les mêmes conditions avec du KOH [147]. Les résultats révèlent que la surface BET du carbone non activé est de 357 m²/g, tandis que celle du carbone activé atteint 638 m²/g. En termes de capacité de décharge initiale, les valeurs sont respectivement de 409 mAh/g et 878 mAh/g pour le carbone non activé et activé [147].

Lotfabad et ses collaborateurs [164] ont synthétisé du carbone actif à partir de peaux de banane pour une utilisation comme matériau d'électrode. Leur méthode reposait sur une pyrolyse suivie d'une activation chimique avec du KOH [165]. L'étape 1 de cette méthode a été la carbonisation des peaux

de banane à 1100°C pendant 5 heures sous atmosphère d'argon pour produire un matériau carboné initial. La deuxième étape portait sur l'activation chimique du produit carbonisé avec une solution de KOH à 20%, réalisation à 70°C pendant 2 heures, suivi d'un séchage à 110°C pendant une nuit. Quant à la troisième étape, elle a consisté en une activation thermique du produit à 300°C pendant 3 heures sous un flux d'air sec, suivie d'une purification à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 2M) pour éliminer les résidus inorganiques [165]. Les résultats obtenus indiquent des surfaces spécifiques relativement faibles, comprennent entre 19 m²/g et 217 m²/g, ainsi qu'une capacité gravimétrique de l'ordre de 355 mAh/g [164].

Li et ses collaborateurs [166] ont synthétisé du carbone actif à partir de feuilles d'érable par pyrolyse. Leur méthode de synthèse consistait d'abord une étape de carbonisation à 1000°C pendant 1h sous flux d'argon suivi d'une deuxième étape d'immersion du produit carbonisé dans une solution de HCl à 3M pendant 6h [165]. Les résultats montrent une capacité spécifique allant jusqu'à 360 mAh/g et une efficacité coulombienne initiale de 74,8 % [166].

Li et ses collaborateurs [167] ont synthétisé du carbone actif à partir de tiges de concombre par pyrolyse. Les tiges désinfectées ont été carbonisées à des températures de 800, 900, 1 000 et 1 100 °C pendant 2 heures, produisant des échantillons désignés respectivement HCCS800, HCCS900, HCCS1000 et HCCS1100. Après la pyrolyse, les échantillons ont été broyés, lavés par ultrasons avec une solution de KOH (10 %) et de HCl (1 M) pendant 30 minutes pour éliminer les impuretés résiduelles, puis séchés sous vide à 90°C pendant une nuit [167]. Les résultats indiquent une capacité spécifique de 337,9 mAh/g pour le carbone pyrolysé à 1000°C et une capacité spécifique accrue de 458,6 mAh/g pour le carbone activé par la méthode hydrothermale en utilisant le KOH comme agent d'activation [167].

Cao et ses collaborateurs [168] ont synthétisé du carbone actif comme matériau d'électrode à partir de pomme de terre. Ils ont utilisé une méthode en deux étapes de carbonisation du précurseur. Après lavage, ébullition pendant 6 heures et dessiccation, la purée a été broyée en particules. Une première carbonisation à 500°C sous atmosphère d'argon pendant 3 heures a été réalisée, suivie d'une seconde carbonisation à 900, 1000 et 1100°C pendant 2 heures, produisant des échantillons désignés PBPC-900, PBPC-1000 et PBPC-1100. Les résultats indiquent une capacité spécifique réversible de l'ordre de 248 mAh g⁻¹ [168].

Li et ses collaborateurs ont synthétisé du carbone actif à partir de tiges de maïs carbonisées à des températures de 500, 600, 700 et 800°C pendant 1 heure, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, et activés chimiquement avec du KOH à un rapport massif de 1:3 [147]. Les résultats montrent que tous les carbones produits sont amorphes, mais celui obtenu à 700°C présente les meilleures caractéristiques, avec une surface BET de 2349,89 m²/g et une capacité spécifique de 140 F/g [147].

Ces études démontrent que la température, le type d'agent activateur et les conditions de synthèse influencent fortement les propriétés finales du carbone actif, telles que la surface spécifique, la structure des pores et les performances électrochimiques, ce qui permet d'optimiser ce matériau pour des applications dans les batteries et autres dispositifs de stockage d'énergie.

Kim et ses collaborateurs ont examiné l'influence d'un revêtement en carbone dérivé de la biomasse (écorce d'orange) sur les propriétés de la cathode LiFePO₄ pour les batteries Li-ion. Les résultats indiquent une capacité de décharge de 143 mAh/g à un taux de 0,5C et de 139,8 mAh/g à un taux de 1C pour la cathode LiFePO₄/C, démontrant ainsi l'efficacité du revêtement en carbone sur les performances de la cathode [169]. Dechabun et ses collaborateurs ont quant à eux préparé du carbone actif à partir de coques de palmier Nipa, en utilisant une activation chimique avec du KOH (rapports massiques 1:1, 1:2 et 1:3) à une température de carbonisation de 900°C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min [170]. Ils ont constaté que les carbones obtenus étaient tous amorphes, avec un degré de graphitisation plus élevé pour les rapports de KOH 1:2 et 1:3.

Cependant, bien que ces études montrent des performances intéressantes des carbones actifs synthétisés, les auteurs n'ont pas effectué d'analyse thermique préalable pour identifier les paramètres thermiques (température de carbonisation) et cinétiques (vitesse de chauffage) des précurseurs. Une telle analyse aurait permis de déterminer une température de pyrolyse optimale, indispensable pour améliorer l'efficacité de la synthèse du carbone actif. En effet, plusieurs techniques d'analyse thermique sont disponibles dans la littérature, notamment l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui mesure la variation de la masse en fonction de la température, l'analyse thermique différentielle (DTA), qui mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence, et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui caractérisent les variations d'enthalpie. Toptas et ses collaborateurs ont, par exemple, réalisé une analyse thermogravimétrique de différents types de biomasse, corrélant la vitesse de chauffage au processus de pyrolyse [171]. De même, Meng et ses collègues ont étudié l'effet de la vitesse de chauffage par le biais d'une analyse

thermogravimétrique, offrant un aperçu précieux sur le comportement thermique des précurseurs avant pyrolyse [172].

Dans cette recherche, le choix de la méthode de synthèse du carbone par activation chimique avec du KOH s'avère judicieux pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'activation chimique produit des carbones actifs avec une surface spécifique élevée et une bonne distribution des pores, essentielle pour des applications électrochimiques. En particulier, le KOH est efficace pour créer des micropores et des mésopores, optimisant ainsi les capacités d'adsorption du carbone actif et renforçant la performance de la cathode LiFePO₄ dans les batteries Li-ion. Un autre avantage de l'activation chimique est la température plus basse requise par rapport à l'activation physique, ce qui diminue les coûts énergétiques et l'impact environnemental du processus. Enfin, l'activation chimique au KOH est plus efficace en termes de rendement et de réactivité, produisant moins de sous-produits indésirables et assurant une conversion plus complète des précurseurs de biomasse en charbon actif, optimisant ainsi l'utilisation des ressources tout en minimisant les déchets. Ces considérations soulignent l'importance d'optimiser les conditions de synthèse pour maximiser la surface spécifique et les performances du carbone actif en tant que support pour les cathodes LiFePO₄.

2.2.9 Influence du pourcentage de carbone comme support sur les performances de la cathode LiFePO₄

Parmi les méthodes d'amélioration de la cathode LiFePO₄, l'utilisation du carbone actif comme support pour LiFePO₄ est devenue une stratégie clé. Le carbone actif, avec ses propriétés exceptionnelles telles qu'une grande surface spécifique, une excellente conductivité électrique et une structure poreuse ajustable, améliore la dispersion des particules de LiFePO₄ et favorise les interactions électrochimiques. Le pourcentage de carbone actif joue un important rôle dans cet équilibre car une proportion insuffisante de carbone peut limiter la conductivité électronique, tandis qu'un excès de carbone peut réduire la densité énergétique globale en diminuant la fraction active de LiFePO₄. Un pourcentage optimal de carbone actif permet donc de maximiser les performances électrochimiques, en termes de capacité spécifique, de cyclabilité et de réponse à haut taux.

Lu et ses collaborateurs [38] ont étudié l'effet du carbone actif sur les performances de la cathode LiFePO₄. Pour ce faire, des composites LiFePO₄/C ont été préparés par un procédé à l'état solide, où des particules de LiFePO₄ ont été incorporées dans du carbone amorphe. Le carbone utilisé, issu

de la pyrolyse de coques d'arachide sous atmosphère d'argon, a été synthétisé via un processus en deux étapes (573–873 K) avec un agent porogène pour modifier la structure des pores et augmenter la surface spécifique. Le LiFePO₄ est recouvert de carbone à différents pourcentages, dont 6, 8, 10 et 12% en poids. Les résultats indiquent que les échantillons de LiFePO₄ revêtus de 8,0% en poids de carbone ont montré une stabilité de cyclage améliorée par rapport aux autres échantillons, ils supportaient jusqu'à 170 cycles (138 mAh/g). Un revêtement de 8,0 % en poids semble optimal pour former une couche uniforme et adhésive qui améliore la stabilité de cyclage, protège le matériau de base de l'électrolyte acide et améliore la conductivité électronique [38].

Oh et ses collaborateurs [173] ont étudié l'effet du pourcentage de graphène sur les performances du LiFePO₄. Ils ont exploré l'impact de la teneur en oxyde de graphène (GO) sur les performances électrochimiques des composites GO/LiFePO₄. La teneur en GO a été ajustée à 5 %, 10 %, et 15 % en poids pour évaluer son rôle dans l'amélioration des capacités de décharge et des performances de cyclage, en comparaison avec le LFP pur [173]. Les résultats indiquent que pour les performances de décharge à 0,1°C, le LFP pur montre une capacité de décharge limitée à 100 mAh/g au 10^e cycle avec un taux de rétention de 88,9 %, les composites GO/LFP atteignent des capacités de décharge supérieures comme 153,9 mAh/g (5 % de GO), 164,1 mAh/g (10 % de GO) et 146,6 mAh/g (15 % de GO) [173]. Les performances de décharge à 1°C composite GO/LFP avec 10 % de GO atteint une capacité maximale de 154,6 mAh/g avec un taux de rétention de capacité de 100 %, contre seulement 69,3 mAh/g pour le LFP pur (86,7 % de rétention). Les performances de décharge à 10C indiquent que le composite GO/LFP avec 10 % de GO présente une capacité de 120 mAh/g et un taux de rétention de 98,7%, tandis que le LFP pur ne dépasse que 30,5 mAh/g avec un taux de rétention de 62,6% [173]. On constate ainsi que le pourcentage optimal de 10 % en poids de GO améliore significativement les performances du LFP, en équilibrant la conductivité électrique et l'accès aux sites actifs pour la diffusion des ions lithium. Une teneur de 5% de GO montre des performances modérées, mais supérieures à 15%, sauf à des taux de courant élevés (10C). Une teneur excessive de GO (15 %) entraîne une diminution des performances, probablement en raison d'une obstruction des voies de diffusion ou d'une surcharge en carbone limitant la densité énergétique active du LFP.

Noerochim et ses collaborateurs [174] ont étudié l'effet du pourcentage de carbone actif sur les performances de la cathode LiFePO₄ dont l'objectif principal est d'augmenter la conductivité

électronique de la cathode tout en préservant la stabilité cyclique dans un électrolyte aqueux. Des échantillons avec différentes proportions de carbone actif (9 %, 14,5 %, et 17,8 %) ont été préparés pour évaluer l'impact du pourcentage de carbone sur les propriétés électrochimiques de la cathode LiFePO₄. Les résultats de l'analyse XRD indiquent que le carbone n'altère pas la structure cristalline du LiFePO₄ [174]. L'analyse électrochimique montre que le composite LFP/C1 (9 % de carbone) a présenté la meilleure capacité spécifique initiale, atteignant 15,9 mAh/g. Les composites avec des pourcentages plus élevés de carbone, LFP/C2 (14,5 %) et LFP/C3 (17,8 %), ont montré des capacités réduites, respectivement 13,5 mAh/g et 10,8 mAh/g [174]. L'excès de carbone dans LFP/C2 et LFP/C3 a conduit à une agglomération accrue des particules, réduisant la surface active disponible pour les réactions électrochimiques. Aussi, le composite LFP/C1 a également affiché une excellente stabilité cyclique, avec une perte de capacité de seulement 2,2 % après 100 cycles. Cependant, les composites avec des pourcentages plus élevés de carbone ont montré une dégradation plus rapide de leur capacité, en raison de la formation d'agglomérats de carbone qui limitent l'efficacité du transport des électrons. Ces observations sont confirmées par les analyses au MEB qui révèlent une agglomération accrue des particules à des pourcentages élevés de carbone [174].

2.4 Conclusion

La cathode LiFePO₄ est un matériau très prometteur pour les batteries Li-ion, notamment en raison de son abondance, de son coût relativement bas, de sa stabilité chimique exceptionnelle et de ses avantages environnementaux. Cependant, elle souffre de limitations importantes, notamment une diffusion ionique restreinte et une faible conductivité électrique, qui peuvent nuire à ses performances électrochimiques. Pour pallier ces inconvénients, plusieurs stratégies ont été étudiées, telles que la réduction de la taille des particules, le dopage métallique, et le revêtement de carbone. Parmi ces approches, le revêtement de carbone actif appliqué à la cathode LiFePO₄ se distingue comme une solution avantageuse sur les plans économiques, sociaux et environnementaux.

La revue de la littérature montre que l'intégration de carbone actif issue de biomasse comme support pour la cathode LiFePO₄ constitue une avancée majeure dans le domaine des matériaux de stockage d'énergie. Cette approche permet d'améliorer la conductivité électrique et la diffusion des ions lithium au sein de la cathode, se traduisant par une augmentation de la capacité spécifique, une meilleure stabilité cyclique et une efficacité de charge/décharge accumulée. Les propriétés

microporeuses et mésoporeuses du charbon actif facilitent le transport des ions et des électrons, optimisant ainsi les performances électrochimiques globales de la cathode.

En outre, l'utilisation de la biomasse renouvelable pour produire du carbone actif s'inscrit dans une démarche écologique et durable, caractérisée par la dépendance aux ressources fossiles et diminuant l'empreinte carbone des processus de fabrication. La biomasse, abondante et peu coûteuse, offre un avantage économique significatif, rendant le processus de production des cathodes LiFePO₄ à base de carbone actif plus compétitif. Cette approche allie ainsi performance, durabilité et accessibilité économique, renforçant le potentiel des batteries Li-ion pour des applications variées, telles que les véhicules électriques et les dispositifs de stockage stationnaire.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THÈSE

3.1 Introduction

Ce chapitre constitue une pierre angulaire dans la structuration du travail de recherche. Il fixe les orientations essentielles à la conduite et à la cohérence de l'analyse tout en présentant une organisation claire et méthodique de la thèse. Les objectifs sont précisés et situés dans le cadre global du sujet étudié, mettant ainsi en lumière la pertinence des problématiques abordées.

Dans cette optique, ce chapitre commence par exposer les motivations qui ont conduit à la réalisation de cette thèse, offrant ainsi une vue d'ensemble sur les enjeux scientifiques et pratiques du sujet. Ensuite, les objectifs sont explicités, révélant les ambitions scientifiques et les hypothèses qui sous-tendent les travaux entrepris. Enfin, une attention particulière est accordée à la présentation de la structure de la thèse, qui repose sur une progression logique et cohérente, organisée en chapitres et sections soigneusement articulés.

3.2 Motivation du choix des déchets de la biomasse

La motivation pour l'identification des déchets de biomasse en vue de la synthèse du carbone actif utilisé comme support à la cathode LiFePO₄ repose sur plusieurs facteurs clés : la disponibilité des matières premières, les considérations économiques, les caractéristiques chimiques favorables et la simplicité des procédés de traitement. Saidur et ses collaborateurs ont, dans une revue, synthétisé les principales compositions de diverses biomasses et résidus agricoles, mettant en évidence les concentrations d'hémicellulose, de cellulose et de lignine [175]. Ils soulignent que la cellulose, en particulier, constitue le composant majoritaire, et les biomasses riches en cellulose peuvent atteindre une teneur en carbone d'environ 50 %. Cette haute teneur en carbone confère aux déchets de biomasse riches en cellulose un potentiel significatif pour la production de carbone activée. Par ailleurs, Xue et ses collègues ont observé que la cellulose contribue de manière significative à la formation de structures mésoporeuses dans le carbone actif, tandis que la lignine est responsable de la formation des micropores, offrant ainsi des propriétés favorables pour l'optimisation des performances de la cathode [176].



Figure 3.1 : Image de l'épi de mil (a) et de la jacinthe d'eau (b)

Dans le cadre de cette thèse, les biomasses sélectionnées incluent les résidus d'épis de mil et la jacinthe d'eau. Ces déchets sont des ressources renouvelables, disponibles en abondance et sans valeur économique actuellement, puisqu'ils sont souvent jetés ou brûlés, contribuant ainsi à la pollution de l'environnement. Par exemple, la jacinthe d'eau, qui se multiplie rapidement tout au long de l'année, est généralement coupée, séchée et brûlée ou utilisée comme fourrage pour certains animaux. Selon Téllez et son équipe, la jacinthe d'eau est classée par l'Union internationale pour la conservation de la nature (UICN) parmi les espèces envahissantes les plus nuisibles en raison de sa prolifération rapide [177].

L'épi de mil décortiqué présente une morphologie naturellement poreuse, ce qui en fait un excellent candidat pour la production de carbone poreux. Ces pores, qui abritaient autrefois les grains de mil, entraînant que le carbone issu de cette biomasse pourrait offrir une excellente surface spécifique et des propriétés de porosité adéquates pour l'optimisation de la cathode LiFePO₄.

De son côté, la jacinthe d'eau, en tant que plante aquatique dépolluante, est capable d'absorber certaines poussières et métaux lourds, ce qui renforce son intérêt écologique et fonctionnel. La composition chimique moyenne de la jacinthe d'eau (environ 20 % de cellulose, 48 % d'hémicellulose et 3,5 % de lignine), fournie par Sindhu et ses collègues, confirme son potentiel pour la production de carbone activé à des fins électrochimiques. Cette composition suggère que la jacinthe d'eau pourrait être utilisée pour produire un carbone activé performant, adapté aux exigences de conductivité et de surface spécifique de la cathode LiFePO₄ [178]. En somme, ce

projet explore l'opportunité de valoriser des déchets de biomasse en sources de carbone actif durable pour la cathode des batteries lithium-ion, alliant ainsi innovation technologique et respect de l'environnement.

3.3 Question de recherche

Dans quelle mesure le carbone actif biosourcé, synthétisé par activation chimique au KOH à partir d'épi de mil ou de jacinthe d'eau, peut-il améliorer les performances électrochimiques des cathodes LiFePO₄ dans les accumulateurs au lithium, tout en apportant de nouvelles connaissances scientifiques sur les additifs carbonés d'origine durable ?

3.4 Hypothèse de recherche

Le carbone actif biosourcé, obtenu par activation chimique avec du KOH à partir de l'épi de mil ou de la jacinthe d'eau, présente des propriétés physico-chimiques optimisées pour son utilisation comme support de cathode LiFePO₄, en comparaison avec le graphite conventionnel. Outre les connaissances scientifiques qui en découlent, ces propriétés (structure cristalline, surface BET, volume, distribution et taille des pores) devraient faciliter une meilleure diffusion des ions lithium (Li⁺) au sein de la cathode, entraînant ainsi une amélioration notable des performances électrochimiques des accumulateurs, notamment en termes de capacité de charge/décharge, de cyclabilité et de durabilité, comparativement aux supports carbonés traditionnels.

3.5 Les objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'analyser l'influence des propriétés physico-chimiques de carbones biosourcés, issus de l'épi de mil ou de la jacinthe d'eau, sur les performances électrochimiques des cathodes LiFePO₄ dans les accumulateurs au lithium. L'étude met particulièrement l'accent sur l'effet de la structure cristalline, de la surface spécifique (BET), du volume poreux, ainsi que de la distribution et de la taille des pores sur la conductivité et la capacité des électrodes obtenues. Pour atteindre cet objectif principal, les objectifs spécifiques suivants sont définis :

- Déterminer les conditions optimales de carbonisation des biomasses (épi de mil et jacinthe d'eau), notamment la température et la vitesse de chauffage, à l'aide de la technique d'analyse thermogravimétrique ;

- Synthétiser divers types de carbones actifs à partir de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau en appliquant des procédés de pyrolyse et d'activation chimique avec différentes proportions de KOH, sur la base des conditions optimales identifiées ;
- Caractériser les carbones actifs obtenus en déterminant le taux de cristallinité par diffraction des rayons X (XRD), la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), la composition élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), la surface spécifique par adsorption BET, la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes, et la capacité spécifique par charge galvanostatique ;
- Élaborer des électrodes cathodiques LiFePO₄/C en enrobant la poudre de LiFePO₄ avec les différents carbones actifs synthétisés ;
- Assembler des accumulateurs au format pile bouton et analyser leurs performances électrochimiques, notamment la capacité spécifique, la cyclabilité et la courbe de polarisation, afin d'étudier l'influence des propriétés physico-chimiques des carbones biosourcés sur le comportement des cathodes LiFePO₄ renforcées par ces matériaux.

Ces objectifs permettront de démontrer la faisabilité et l'efficacité de l'utilisation du carbone biosourcé dans le développement de cathodes performantes et écologiquement responsables pour les batteries au lithium.

3.6 Plan de la thèse

Le développement de batteries au lithium plus durables et économiques contribue à la transition vers une économie bas carbone et encourage des pratiques agricoles plus écologiques. Le carbone actif, utilisé comme support pour la cathode LiFePO₄, améliore la conductivité électrique de ce dernier, qui est peu conducteur, favorisant une meilleure circulation des électrons pendant les cycles de charge et de décharge. Cela se traduit par une efficacité énergétique accrue et une stabilité de performance. De plus, l'ajout de carbone actif optimise la réactivité électrochimique, facilitant l'accès des ions lithium aux sites actifs de la cathode, ce qui entraîne une augmentation de la capacité spécifique et une amélioration de la cyclabilité de la batterie. En adoptant un carbone actif biosourcé, l'impact environnemental est réduit, grâce à l'utilisation de matériaux renouvelables, diminuant la dépendance aux ressources fossiles et l'empreinte écologique associée à l'extraction et

au traitement des matériaux traditionnels. Dans l'optique de synthétiser du carbone actif biosourcé et d'étudier ses performances sur la cathode LiFePO₄, cette thèse a été scindée en huit chapitres.

Le premier chapitre de la thèse s'ouvre sur une exploration des généralités et des contextes essentiels liés au développement de batteries au lithium-ion, avec un accent particulier sur les cathodes LiFePO₄ supportées par du carbone biosourcé dérivé de divers déchets agricoles. L'objet de la problématique est d'indexer les limites des cathodes traditionnelles et de démontrer l'intérêt de l'utilisation du LiFePO₄ supporté par du carbone biosourcé.

Le deuxième chapitre de cette thèse est dédié à une revue de la littérature qui couvre les avancées dans le domaine des batteries au lithium, en particulier les matériaux cathodiques à base de LiFePO₄ et les carbones actifs comme supports de cathode. Ce chapitre examine les recherches antérieures pour comprendre l'état actuel des connaissances, les défis de la cathode LiFePO₄ (comme sa faible conductivité) et les solutions proposées, notamment le recouvrement de carbone actif. Par exemple, il est connu que ce matériau présente une stabilité thermique élevée, une sécurité accrue, mais avec une faible conductivité électronique, d'où l'importance de le recouvrir avec un carbone actif. Cette analyse de la littérature permet de positionner notre travail dans le contexte scientifique actuel et d'identifier les opportunités de l'étude sur les cathodes LiFePO₄ qui sont supportées par du carbone biosourcé.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les objectifs de la recherche, les hypothèses formulées, les méthodologies adoptées ainsi que l'organisation générale de la thèse. Cette structuration permet de définir clairement la problématique et de justifier les choix méthodologiques employés pour répondre aux questions de recherche. Elle offre également une vue d'ensemble cohérente du cadre d'étude, facilitant ainsi l'interprétation des résultats et leur mise en perspective dans le contexte scientifique et applicatif.

Le quatrième chapitre de cette thèse présente en détail les différentes techniques de caractérisation employées pour analyser les propriétés des matériaux étudiés. Il s'agit notamment de caractérisation physico-chimique, qui comprend l'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX), l'étude morphologique via microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la physisorption d'azote pour déterminer la surface spécifique et la porosité des échantillons. Par ailleurs, la caractérisation électrochimique est réalisée à l'aide de techniques telles que la galvanostatique pour évaluer la

stabilité des matériaux en charge et décharge et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permettant d'étudier la résistance interne et les phénomènes de diffusion des ions.

Le cinquième chapitre est consacré à l'examen du premier article, qui porte sur l'analyse thermogravimétrique (TG) des déchets de biomasse sélectionnés, à savoir l'épi de mil et la jacinthe d'eau. Ces échantillons ont été soumis à des cycles de chauffage à des vitesses de 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min et 20°C/min, afin de mesurer précisément leur perte de masse au cours du processus thermique. Cette étude a permis de déterminer des paramètres clés, notamment l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel, ainsi que les caractéristiques thermiques et cinétiques utilisées pour la synthèse du carbone actif. En complément, l'article examine la teneur en carbone des deux précurseurs, fournissant ainsi des informations essentielles pour comprendre leur potentiel en tant que matériaux de conversion énergétique.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude du deuxième article, qui porte sur la synthèse et la caractérisation du carbone issu de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau, ainsi que sur l'analyse des performances électrochimiques des cathodes LiFePO₄ supportées par ces carbones actifs. La synthèse du carbone actif est réalisée par activation chimique, avec l'utilisation du KOH comme agent activateur pour optimiser la porosité et la surface spécifique du matériau. Une caractérisation approfondie du carbone actif est ensuite effectuée à l'aide des différentes techniques décrites dans le chapitre précédent, afin d'évaluer ses propriétés physico-chimiques et sa compatibilité avec les applications électrochimiques. Enfin, les performances électrochimiques des cathodes LiFePO₄/C sont analysées à travers des tests galvanostatiques pour mesurer leur stabilité en cyclage, ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'examiner les phénomènes de transport ionique et de résistance interne.

Le septième chapitre présente une discussion approfondie et transversale des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche. Il met en évidence les principaux enseignements, les limites observées, ainsi que les perspectives d'amélioration pour le développement de cathodes LiFePO₄ intégrant des additifs carbonés d'origine biosourcée, dans une optique de performance et de durabilité. Nous présentons un résumé détaillé des principales observations et découvertes réalisées lors des étapes de synthèse, de caractérisation et d'évaluation électrochimique des cathodes. Les performances des carbones biosourcés en tant que support pour le LiFePO₄ seront discutées sous divers aspects, notamment la capacité spécifique, la morphologie, la conductivité électronique et la

stabilité cyclique. La discussion portera sur des paramètres tels que la source de biomasse (épi de mil ou jacinthe d'eau), les conditions de pyrolyse et d'activation, et leurs effets sur les propriétés finales des carbones obtenus. Une analyse comparative des avantages et des limites de chaque type de carbone permettra d'identifier les matériaux les plus prometteurs.

Pour terminer, le huitième chapitre synthétise les principales conclusions de cette étude portant sur le développement de cathodes à base de LiFePO₄ supportées par des carbones biosourcés issus de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau pour des applications dans les batteries au lithium. Ce chapitre réunit et met en évidence les résultats obtenus tout au long du travail de recherche, en mettant en évidence les contributions et les avancées apportées par cette étude. Enfin, il ouvre la voie à des perspectives de recherche future, en suggérant des pistes d'amélioration et d'approfondissement pour optimiser davantage l'efficacité, la durabilité et la faisabilité industrielle de ces matériaux innovants.

3.7 Méthodologie de choix des précurseurs et synthèse du carbone actif

3.7.1 Choix des précurseurs d'épi de mil et de jacinthe d'eau

La sélection des déchets de biomasse destinés à la synthèse de carbone actif à utiliser comme support d'électrodes de batterie lithium repose sur plusieurs critères importants. Tout d'abord, il faut que la biomasse soit abondante et facilement accessible. Par exemple, les épis de mil peuvent être collectés dans les régions agricoles, tandis que la jacinthe d'eau est largement répandue dans les zones aquatiques tropicales. En outre, le coût de collecte doit rester faible, car ces déchets sont généralement peu valorisés, comme les résidus agricoles ou les espèces invasives.

Les caractéristiques physico-chimiques de la biomasse jouent également un rôle déterminant. Une teneur élevée en carbone, associée à un rapport C/N favorable et une faible teneur en cendres, est indispensable pour garantir une bonne qualité de carbone actif. De plus, une structure poreuse naturelle est avantageuse, car elle facilite les étapes d'activation ultérieure. Il est aussi important de veiller à la faible présence de contaminants tels que les métaux lourds ou les résidus de pesticides, qui pourraient altérer les propriétés du matériau final.



Figure 3.2 : Image du barrage N°2 de Ouagadougou envahi par la jacinthe d'eau (WEB2)

Enfin, l'impact environnemental et économique de l'utilisation de ces déchets doit être pris en compte. La valorisation de biomasses telles que la jacinthe d'eau, une espèce invasive, ou les épis de mil, un sous-produit agricole, contribue à réduire les problèmes écologiques, notamment l'eutrophisation des eaux et la gestion des déchets. Ces approches permettent non seulement d'exploiter des ressources renouvelables mais aussi de promouvoir une solution durable et économique.

3.7.2 Préparation des précurseurs d'épi de mil et de jacinthe d'eau

Les déchets d'épis de petit mil sont collectés après la récolte, puis séchés au soleil afin d'éliminer l'humidité initiale pour éviter la formation des moisissures. Les déchets sont ensuite lavés avec de l'eau déionisée avant d'être soumis à un séchage supplémentaire dans un four à 105°C pendant 24 heures. La jacinthe d'eau, fraîchement récoltée, subit un processus de préparation visant à éliminer le maximum d'humidité. Elle est d'abord exposée au soleil pour un séchage initial, puis soigneusement lavée à l'eau déionisée afin d'éliminer les impuretés. Enfin, elle est placée dans un four à 105 °C pendant 24 heures pour un séchage complet et uniforme.

3.7.3 Préparation des échantillons de carbone actif

Les différents échantillons préalablement désinfectés et séchés sont utilisés d'une part pour l'analyse thermogravimétrique et la détermination du pourcentage de carbone et d'autre part pour la synthèse du carbone actif. Les précurseurs sont activés suivant la méthode chimique en utilisant du KOH comme agent activateur. Pour ce faire, 10g de chaque type d'échantillon est placé dans des erlenmeyers distincts, contenant une solution de KOH, selon des rapports de masse de KOH/MC 1:1, KOH/MC 2:1 ou KOH/MC 5:1 (KOH/Matière Carbonée). Les mélanges sont agités à 90°C pendant quatre heures, ce qui entraîne la formation d'une pâte solide. Celle-ci est séchée au four à 120°C pendant huit heures, puis refroidie à température ambiante. La pâte est ensuite placée dans un four pour une activation supplémentaire à des températures allant de 460 à 700°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, sous atmosphère d'azote pendant 2 heures.

Une fois activés chimiquement, les matériaux sont rincés avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau désionisée pour éliminer les contaminants résiduels et neutraliser les agents basiques, ramenant ainsi le pH à une valeur neutre. Enfin, les poudres noires obtenues sont séchées une dernière fois à 120°C pendant 12 heures et refroidis à température ambiante.

3.8 Originalité de la thèse

L'originalité de cette thèse repose sur l'utilisation de carbones biosourcés issus de déchets agricoles notamment les épis de mil et la jacinthe d'eau pour développer des cathodes à base de lithium-fer-phosphate (LiFePO_4) destinée aux batteries au lithium. Ces matériaux, jusqu'ici inexplorés dans le cadre d'une intégration au LiFePO_4 , offrent un potentiel pour améliorer les performances des batteries au lithium tout en valorisant les déchets de biomasse abondants et sous-utilisés.

En transformant les épis de mil et la jacinthe d'eau en carbone actif, ce projet contribue à une solution socio-économique innovante, qui pourrait créer des opportunités d'emploi dans le secteur agricole pour la collecte, le traitement et la valorisation de ces ressources. La thèse se distingue également par l'optimisation des procédés de pyrolyse et d'activation, fondée sur une étude thermogravimétrique rigoureuse, qui permet de définir les paramètres thermiques et cinétiques marqués pour produire un carbone actif de haute qualité, adapté aux exigences des cathodes de batteries lithium-ion.

Cette démarche ouvre des perspectives nouvelles pour la fabrication de matériaux électrochimiques à faible coût, haute performance, et faible empreinte environnementale. Enfin, cette étude pourrait avoir un impact significatif sur l'industrie des batteries, en proposant une alternative durable et innovante aux matériaux cathodiques conventionnels. Elle a également le potentiel de servir de référence pour de futures recherches explorant l'utilisation d'autres biomasses dans des applications énergétiques, contribuant ainsi à la transition vers des technologies plus écologiques et responsables.

À cela s'ajoute une analyse approfondie de la corrélation entre les propriétés physico-chimiques du carbone actif synthétisé et les performances électrochimiques de la cathode LiFePO₄. Cette recherche met en évidence l'impact déterminant de paramètres tels que la composition chimique, la structure cristalline, la conductivité électrique, la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que la distribution et la taille des pores. L'interaction de ces facteurs joue un rôle important dans l'optimisation du transport électronique et ionique au sein de la cathode, influençant directement la capacité spécifique, la stabilité cyclique et les performances à haute intensité.

3.9 Conclusion

Les objectifs de cette recherche sont clairs et ambitieux : synthétiser et caractériser des carbones biosourcés spécifiques, évaluer leur performance électrochimique en tant que supports pour le LiFePO₄, et analyser leur impact environnemental et économique. En combinant des techniques avancées de chimie des matériaux et d'électrochimie, cette thèse vise à démontrer que les carbones dérivés de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau peuvent rivaliser avec les matériaux traditionnels, tels que le graphite, tout en offrant des avantages substantiels en matière de durabilité et de réduction des coûts. Cette recherche pourrait ainsi ouvrir la voie à une nouvelle génération de cathodes pour batteries lithium-ion, alliant performance et responsabilité environnementale.

CHAPITRE 4 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

4.1 Introduction

L'analyse des matériaux (carboné et cathodique) nécessite l'utilisation de diverses techniques de caractérisation permettant d'examiner leurs propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques. Ce chapitre présente les méthodes employées pour identifier et quantifier les paramètres influant sur les performances des matériaux étudiés. De la physisorption d'azote à la spectroscopie infrarouge, en passant par l'analyse électrochimique par galvanostatique et impédance, chaque approche offre une vision complémentaire sur la structure et le comportement des matériaux.

4.2 Méthodes de caractérisation du précurseur et du carbone actif

Les méthodes de caractérisation du carbone actif occupent une place de choix dans l'analyse de ses propriétés physiques, chimiques et texturales, permettant ainsi d'optimiser son utilisation dans divers domaines d'application. Grâce à ces techniques, il est possible de déterminer des paramètres importants tels que le pourcentage de carbone, les propriétés thermiques, la porosité, la composition chimique, la cristallinité, la surface spécifique, la conductivité électrique ainsi que les propriétés électrochimiques. Ces paramètres facilitent la compréhension des performances du matériau et orientent son adaptation pour des usages dans divers domaines.

4.2.1 Analyse de la composition en carbone par combustion

L'analyse précise du carbone présent dans divers matériaux organiques repose sur l'utilisation d'équipements spécialisés tels que les fours à induction ou les fours à résistance. Cette méthode consiste à provoquer la combustion complète de l'échantillon, puis à détecter et analyser les gaz produits, principalement à l'aide de techniques d'absorption infrarouge [179]. Généralement, les fours à induction sont principalement destinés aux matériaux inorganiques, tandis que les fours à résistance sont plus appropriés pour l'analyse des matériaux organiques [180]. La figure 4.1 illustre un exemple d'analyseur de carbone de marque Elementar [Wikipédia].



Figure 4.1: Analyseur de marque Elementar [Wikipédia]

Les échantillons d'épi de mil et de jacinthe d'eau, ayant été préalablement désinfectés et séchés, servent à effectuer l'analyse du pourcentage de carbone. Cette étape est nécessaire pour déterminer la teneur en carbone des matériaux, critère clé pour évaluer leur aptitude à être transformés en carbone actif et pour optimiser les étapes de leur activation.

La méthode de combustion consiste à chauffer un échantillon de biomasse à haute température, généralement entre 900°C et 1200°C, dans une atmosphère contrôlée, souvent enrichie en oxygène pur. Sous ces conditions, le carbone contenu dans l'échantillon est entièrement oxydé pour former du dioxyde de carbone (CO₂), lequel est ensuite capturé et quantifié [181].

Après un séchage préalable, une quantité précise d'échantillon est pesée dans un creuset en céramique préalablement taré. Le poids de l'échantillon est automatiquement transféré vers le

logiciel d'analyse via une interface informatique, ce qui permet une gestion fiable des données et facilite l'expression des résultats en pourcentage de carbone [179], [182].

La figure 4.2 présente les principales composantes du système d'analyse ainsi que le trajet des gaz au sein de l'appareil [Wikipédia].

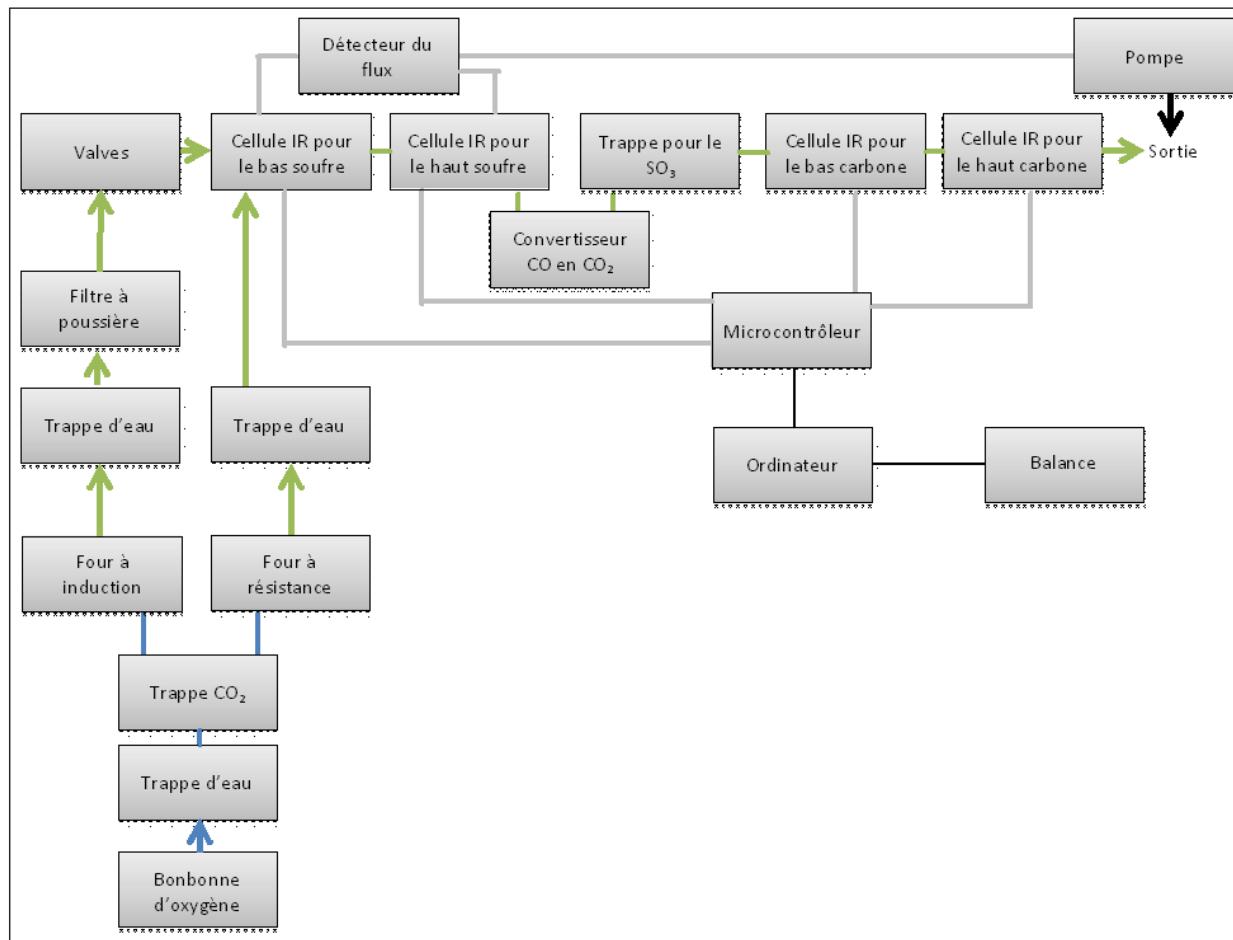
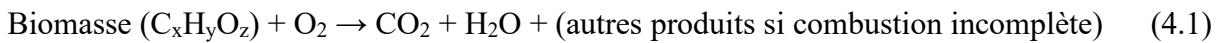


Figure 4.2 : Composantes et trajet des gaz lors de l'analyse de carbone [Wikipédia]

Concernant l'étalonnage des instruments, deux approches sont couramment utilisées [Wikipédia] :

- Étalonnage monopoint : basé sur un seul matériau de référence par canal de détection ;
- Étalonnage multipoint : utilise plusieurs matériaux étalons par canal, améliorant ainsi la précision et l'exactitude des mesures.

Au cours de l'analyse, le gaz généré est traité pour convertir tout le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂), permettant ainsi une détection fiable grâce à des cellules infrarouges dédiées. L'ensemble du processus est rapide, avec une durée d'analyse comprise en moyenne entre 40 et 60 secondes [179], [180]. La réaction globale de la combustion d'un matériau organique peut s'exprimer de manière simplifiée par l'équation suivante [183] :



La quantification du carbone repose sur la mesure du dioxyde de carbone produit. Le pourcentage de carbone est calculé à l'aide de la formule empirique suivante [183] :

$$\text{Quantité de carbone (\%)} = \left(\frac{12}{44} \times \frac{\text{masse de CO}_2 \text{ (mg)}}{\text{masse d'échantillon (mg)}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Cette équation (4.2) découle directement de la stœchiométrie de la réaction de combustion, où chaque atome de carbone est transformé en une molécule de dioxyde de carbone, permettant ainsi de déterminer précisément la teneur en carbone de l'échantillon.

À la suite de l'analyse de la composition en carbone par combustion, on constate que cette étape fournit non seulement des données précises sur la composition des échantillons d'épi de mil et de jacinthe d'eau, mais elle permet également de comparer leur teneur respective en carbone. Ces informations sont essentielles pour évaluer la qualité des biomasses en vue de leur transformation en carbone actif. Par ailleurs, l'analyse contribue à identifier les impuretés potentielles susceptibles d'altérer les performances des processus de carbonisation et d'activation. Enfin, les résultats obtenus jouent un rôle clé dans la validation des résultats de synthèse du carbone actif à travers les caractérisations physico-chimiques réalisées.

4.2.2 Analyse thermogravimétrique

La caractérisation des paramètres thermiques et cinétiques de la synthèse du carbone peut être réalisée efficacement grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG), une technique incontournable pour examiner la variation de masse des matériaux en fonction de la température. Comme l'explique Saddawi et ses collaborateurs, l'ATG consiste à chauffer un échantillon à une vitesse constante tout en enregistrant les variations de masse sous différentes atmosphères, telles que l'azote, l'air ou l'argon. Cette méthode permet d'étudier divers phénomènes thermiques, notamment la perte

d'humidité, la décomposition des matières volatiles, les transitions de phase et les réactions de décomposition thermique [184].

Pour déterminer les variations de masse de l'échantillon, il est nécessaire d'utiliser un dispositif capable de mesurer en continu les fluctuations de poids. Les balances classiques ne conviennent pas à ce type de mesure; des instruments spécialement conçus pour cette application sont nécessaires. Ces équipements doivent garantir une stabilité optimale des données collectées sur toute la durée de l'expérience. Contrairement aux balances conventionnelles, ces instruments sont adaptés à des périodes de mesure pouvant s'étendre sur plusieurs heures [185].

Divers modèles de balances fonctionnent sur des principes basés sur des oscillateurs [185], [186]. Parmi ces approches, la technologie de la microbalance à quartz se démarque par son efficacité. Ce capteur est constitué de deux électrodes métalliques placées de part et d'autre d'une fine plaque de quartz piézoélectrique. Grâce à sa géométrie et aux conditions spécifiques imposées, une onde de résonance transverse traverse la plaque de quartz. La fréquence de résonance du quartz est directement influencée par la masse totale oscillante. Lorsqu'un échantillon est fixé au capteur, cette fréquence diminue [185]. Pour déterminer la masse associée, la relation suivante de l'équation 4.3 est appliquée [186] :

$$\Delta m = \frac{C \Delta f}{n} \quad (4.3)$$

Avec : m variation de masse, C la constante (fonction des propriétés géométriques et intrinsèques du capteur) et n qui représente le nombre de fréquences de résonance.

La figure 4.3 illustre une balance commercialisée par Perkin Elmer, mettant en évidence ses différentes composantes et fonctionnalités. Elle offre une vue détaillée des éléments clés de l'appareil, permettant de mieux comprendre son fonctionnement et sa structure.

Pour étudier les paramètres cinétiques des échantillons d'épi de mil et de jacinthe d'eau, les échantillons ont été soumis à des chauffages progressifs à différentes vitesses, à savoir 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min et 20°C/min. Les méthodes non isothermes les plus reconnues, telles que Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Flynn–Wall–Ozawa (FWO), ainsi que la méthode de Coats–Redfern, ont été employées pour analyser les données [187], [188], [189]. Ces approches ont permis de déterminer des paramètres cinétiques cruciaux, notamment l'énergie d'activation et le facteur

pré-exponentiel, offrant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes de décomposition thermique des matériaux.

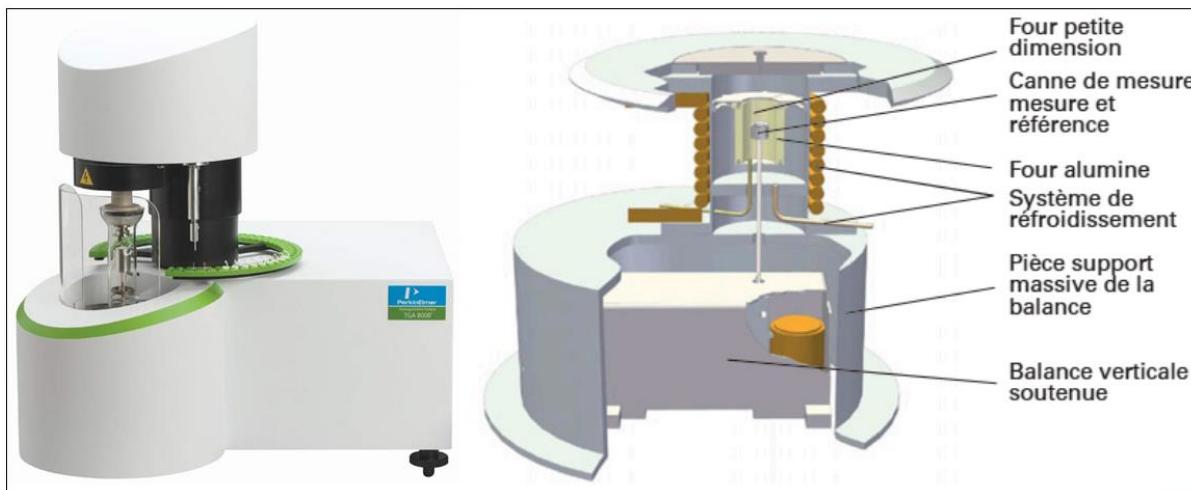


Figure 4.3 : Balance Perkin Elmer pour l'analyse thermogravimétrique [185]

Comme le montre la figure 4.3 ci-dessus, le matériel utilisé pour réaliser une analyse thermogravimétrique se compose généralement des éléments suivants : une balance intégrée de haute précision, offrant une sensibilité de $\pm 0,1 \mu\text{g}$ à $1 \mu\text{g}$; un gaz vecteur, tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar), utilisé pour créer une atmosphère inerte; et un creuset conçu en matériaux résistants tels que le platine, la céramique ou l'alumine. Il convient de noter que, avant le début de l'analyse, la balance est systématiquement purgée avec le gaz inerte à un débit régulé d'environ 60 ml/min, garantissant une mesure stable et fiable tout au long de l'expérience.

La figure ci-dessous [190] présente un exemple de la décomposition par étapes de l'oxalate de calcium monohydraté. Cela s'est fait avec un échantillon pesant initialement 19 mg, la pyrolyse se déroule sous une atmosphère d'azote et la vitesse de chauffage est de 30K/min. La courbe thermogravimétrique (TGA), normalisée par le poids initial de l'échantillon et débutant à 100 %, met en évidence les pertes de masse successives. Ces étapes de dégradation thermique sont particulièrement bien définies dans la courbe dérivée première (DTG) normalisée, qui révèle clairement les plages de température associées aux trois pertes de masse observées [190].

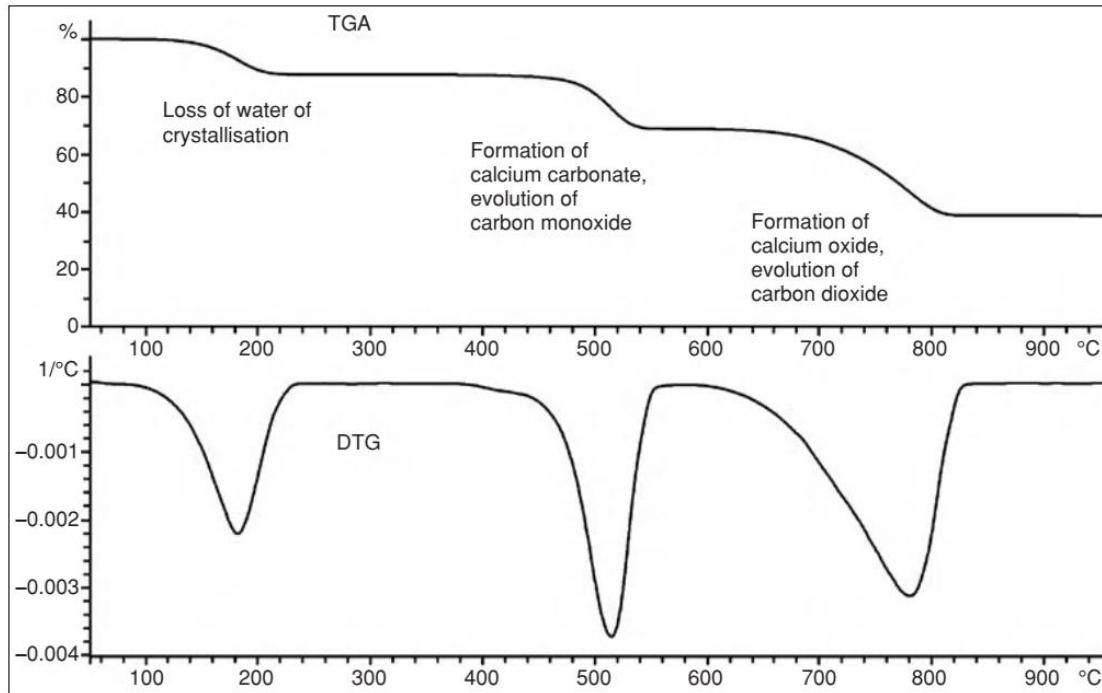


Figure 4.4: Perte de masse de l'oxalate de calcium en fonction de la température [190]

La préparation de l'échantillon d'épi de mil ou de jacinthe d'eau commence par un séchage à 105°C afin d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle. Ensuite, l'échantillon est broyé pour obtenir une poudre fine avec des particules d'une taille approximative de 250 µm, ce qui permet d'assurer une homogénéité thermique optimale. Enfin, une quantité précise de l'échantillon, comprise entre 5 mg et 20 mg, est pesée pour les analyses. Le tableau 4-1 résume les paramètres expérimentaux appliqués à l'échantillon d'épi de mil et de jacinthe d'eau dans le cadre de cette étude. Ces conditions incluent les étapes de préparation des échantillons, les vitesses de chauffage, l'atmosphère utilisée et les plages de température étudiées.

Tableau 4-1: Conditions expérimentales de la présente analyse thermogravimétrique

Paramètre	Valeur typique
Température initiale	35°C
Température finale	700°C
Vitesse de chauffage	5, 10, 15 et 20°C/min
Atmosphère	Azote
Débit du gaz	50 ml/min
Type de creuset	Alumine

Grâce à cette analyse, les courbes thermogravimétriques (TG) révèlent la perte de masse cumulée des échantillons tout au long de la variation de température. Parallèlement, les courbes dérivées thermogravimétriques (DTG) mettent en évidence les pics de dégradation, qui correspondent aux vitesses maximales de perte de masse à des températures spécifiques.

4.2.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

L'observation de la morphologie du carbone actif à des échelles nanométriques et micrométriques est également essentielle et est réalisée avec la Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Hurt et ses collègues expliquent que cette technologie permet d'analyser en détail la surface du matériau, de détecter les défauts potentiels et d'obtenir des informations précieuses sur la taille et la distribution des pores et des particules. Le principe du MEB repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons qui balaie la surface du matériau, provoquant l'émission d'électrons secondaires qui sont détectés pour anciennement une image en haute résolution, offrant ainsi une visualisation précise de la structure de surface [191].

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) repose sur le balayage synchronisé d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon solide, permettant de générer une image en corrélation avec le signal capté [192]. Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, des phénomènes élastiques et inélastiques se produisent, entraînant diverses émissions électroniques et électromagnétiques, telles que des électrons secondaires, rétrodiffusés, ou des photons (X, UV, visible, etc.) [193]. Ces signaux sont collectés par des capteurs spécifiques, et leur intensité sert à créer une image où chaque point correspond à une caractéristique de l'échantillon. Cette méthode offre une résolution élevée et des informations détaillées sur la composition et la structure de l'échantillon [194], [193].

En effet, le grandissement dans un MEB est déterminé par le rapport entre la longueur fixe L de la ligne de balayage horizontale de l'écran et la longueur variable l de la ligne balayée par le faisceau d'électrons sur l'échantillon [194]. Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué de plusieurs éléments essentiels : une colonne sous vide secondaire, une source d'électrons (canon) combinée à un dispositif haute tension pour accélérer les électrons, et un ensemble de lentilles électromagnétiques (condenseurs) qui forme un faisceau fin et intense [194], [195], [196]. Une lentille finale, appelée objectif, focalise ce faisceau sur l'échantillon. L'appareil inclut également un diaphragme, un système de défexion contrôlé par un générateur de balayage, une platine porte-

objet mobile, des détecteurs pour capter les signaux, ainsi qu'un système de visualisation d'image synchronisé avec le balayage [194], [197]. Cela est illustré par la figure 4.5, qui montre une coupe détaillée de la colonne d'un MEB.

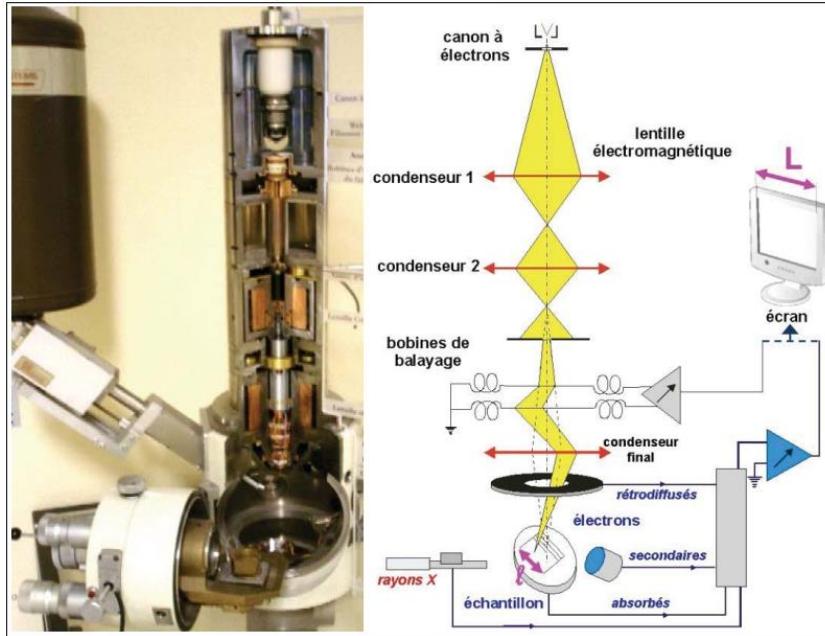


Figure 4.5 : Schéma de principe du MEB et coupe d'une colonne Jeol 35CF [194]

Pour la préparation de l'échantillon, il faut noter que lorsque celui-ci est isolant, il peut entraîner un effet de charge significatif, se manifestant par des déplacements d'image ou des zébrures indésirables. Afin de dissiper le flux important d'électrons provenant du faisceau primaire et d'éviter l'accumulation de charges électrostatiques dans la chambre d'analyse, il est nécessaire de rendre l'échantillon conducteur. Cela se fait par l'application d'une fine couche de matériau conducteur sur sa surface, par un processus appelé métallisation [196].

En MEB, l'image n'est pas une représentation réelle mais résulte de la corrélation entre la position X et Y de la sonde qui explore la surface de l'échantillon, et les intensités enregistrées par les détecteurs responsables de l'analyse des interactions entre les électrons et l'échantillon. Ces informations sont générées via deux modes [196]:

- ❖ **Balayage linéaire (line scans) :** Le faisceau d'électrons balaie une ligne spécifique de l'échantillon. Sur l'écran de visualisation, l'axe horizontal indique la position tandis que l'axe vertical reflète l'intensité enregistrée par un détecteur ;

- ❖ **Balayage de surface** : Dans ce mode, les données captées par les détecteurs sont converties en variations d'intensité lumineuse, permettant de visualiser une image complète de la zone étudiée sur l'écran.

4.2.4 Caractérisation par diffraction des rayons X

La structure cristalline et les phases présentes dans le matériau sont analysées par diffraction des rayons X (XRD), une technique essentielle pour caractériser le carbone actif. Grâce à la XRD, il est possible de déterminer si le matériau est amorphe ou cristallin et d'obtenir des informations précises sur les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites [198]. Comme l'explique Sing et son équipe, l'analyse XRD repose sur l'interaction des rayons X projetés sur le matériau. Lorsque ces rayons sont diffractés, ils créent des motifs caractéristiques qui permettent d'identifier la structure cristallographique, révélant ainsi des détails essentiels sur l'organisation atomique du matériau [199].

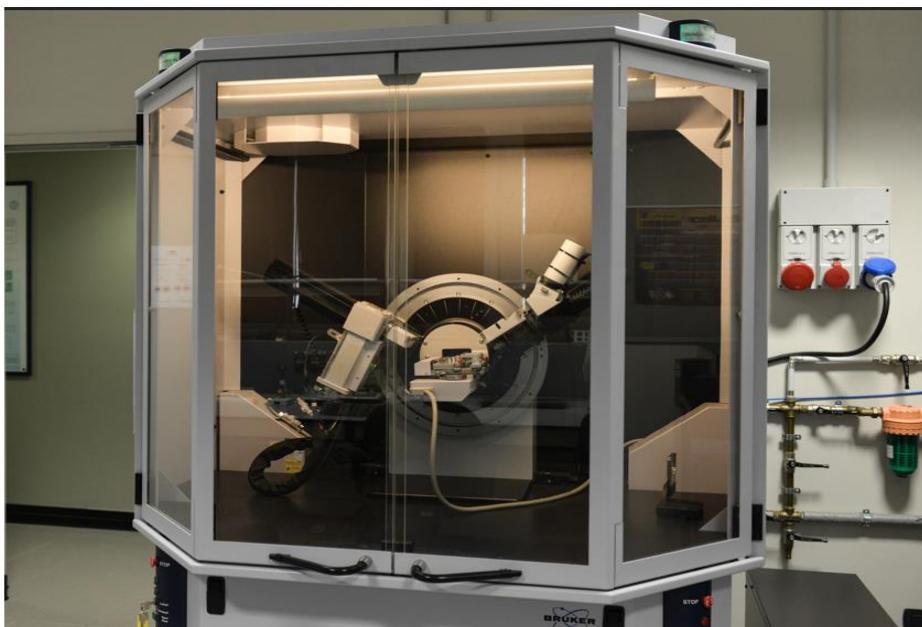


Figure 4.6 : Instrument d'analyse BRUKER D8 ADVANCE [Web3]

La diffraction des rayons X est une méthode efficace pour détecter des matériaux composés d'éléments légers, souvent invisibles à la fluorescence X. Le choix de l'anode est important, parce que la fluorescence secondaire du matériau peut engendrer un bruit de fond significatif, réduisant ainsi la qualité du signal [200].

La diffraction des rayons X sur l'échantillon produit des pics distincts aux positions correspondantes de 2θ , comme illustré par la figure 4.7. Sur cette figure ci-dessous, l'image présente un schéma lié à la cristallographie et à la diffraction des rayons X.

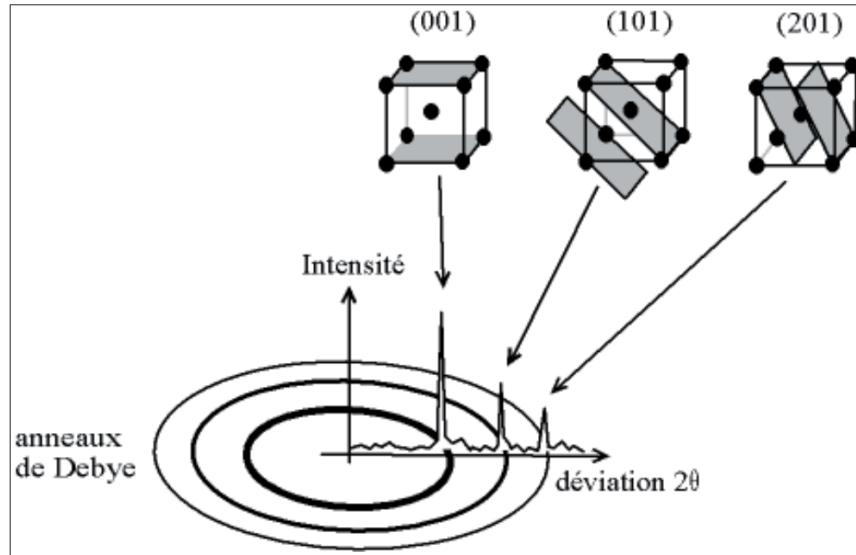


Figure 4.7: Indexation des pics avec les indices de Miller (hkl)[201]

Elle met en évidence les anneaux de Debye et leurs pics d'intensité correspondants en fonction de l'angle de déviation 2θ . Trois plans cristallographiques spécifiques y sont illustrés : (001), (101) et (201) [201]. Chaque plan est associé à une structure cubique représentée, avec des plans ombrés pour indiquer leurs orientations respectives. Ces plans sont reliés aux pics de diffraction sur le graphique d'intensité, démontrant la correspondance entre la structure atomique du matériau et son motif de diffraction.

Les diagrammes de diffraction des échantillons ont été obtenus à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'une anode en cuivre comme source de rayons X, avec une longueur d'onde caractéristique de 1,5418 Å, et d'un détecteur linéaire X'Celerator couplé à un monochromateur arrière en cristal de cuivre. L'appareil dispose du logiciel EVA, conçu pour le traitement et l'analyse des données, ainsi que d'une base de données JCPDS contenant les spectres de référence. Les données ont été enregistrées sur une plage angulaire de 10 à 90°(2θ), avec un pas angulaire de 0,02°. Bien que le MEB offre une excellente résolution, il peut être limité dans la distinction précise des structures nanométriques en raison du contraste de certains matériaux.

4.2.5 Caractérisation des propriétés de surface

Pour caractériser les propriétés de surface du matériau, la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est utilisée. Cette technique permet de mesurer la surface spécifique (en m^2/g) ainsi que le volume poreux (en cm^3/g), des paramètres cruciaux pour évaluer l'efficacité du matériau dans des applications comme l'adsorption et le support électrochimique. Selon Gregg et ses collaborateurs, la méthode BET repose principalement sur l'adsorption d'azote à basse température sur la surface du matériau. La surface spécifique et le volume des pores sont déduits de la quantité de gaz adsorbé, suivant un modèle qui prend en compte la formation de couches moléculaires successives sur le matériau analysé [202]. Cette méthode est particulièrement avantageuse pour caractériser des matériaux poreux, en offrant des informations détaillées sur la taille, la répartition et la connectivité des pores, qui influencent directement les performances électrochimiques et d'adsorption.

LA figure 4.8 présente l'image de l'instrument utilisé pour l'analyse BET. Cet appareil est conçu pour analyser les isothermes de physisorption, notamment avec N_2 , afin de déterminer la surface spécifique des matériaux en se basant sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. Il permet également d'évaluer le volume poreux, de caractériser la répartition des tailles de pores et d'examiner les interactions spécifiques entre gaz et solides.

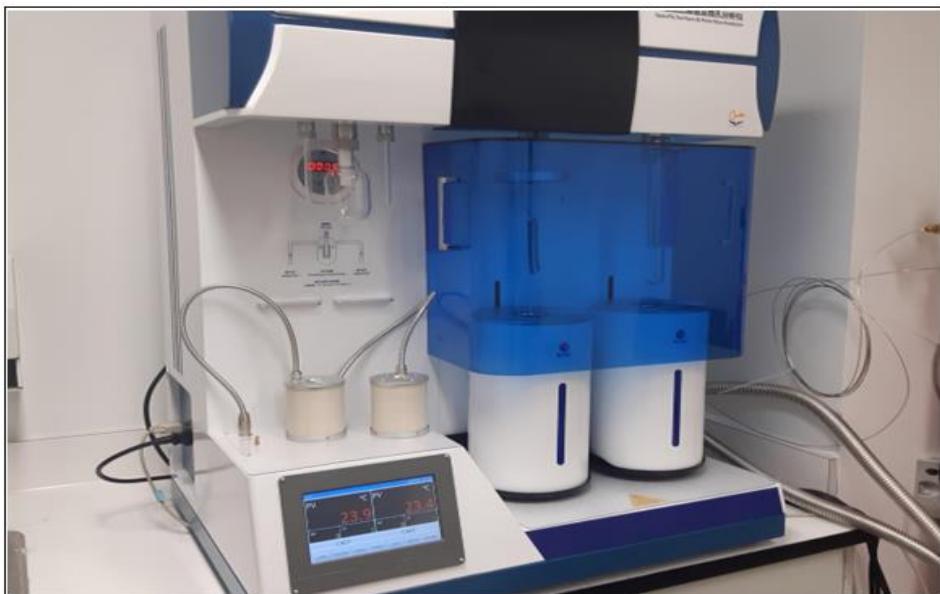


Figure 4.8 : Instrument BET utilisé pour la détermination de la surface spécifique [Web4]

Pour le principe de ce type d'analyse, réalisé à une température de 77 K correspondant à celle de l'azote liquide, permet de déterminer la quantité d'azote physisorbé à la surface d'un solide en fonction de la pression exercée. Le processus génère une isotherme d'adsorption/désorption, qui représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon (exprimé en $\text{cm}^3/\text{g STP}$) en fonction de la pression relative de l'azote (p/p^0) [203], [204].

Conformément à la classification établie par l'IUPAC, les isothermes obtenues peuvent être réparties en six catégories distinctes, chacune correspondant à des mécanismes d'adsorption spécifiques et des types de matériaux étudiés [203]. La figure 4.9 présente la classification des boucles d'hystéresis dont il faut noter que les six types d'isothermes sont directement associés aux caractéristiques spécifiques de la structure des pores et aux mécanismes d'adsorption qui les gouvernent [204].

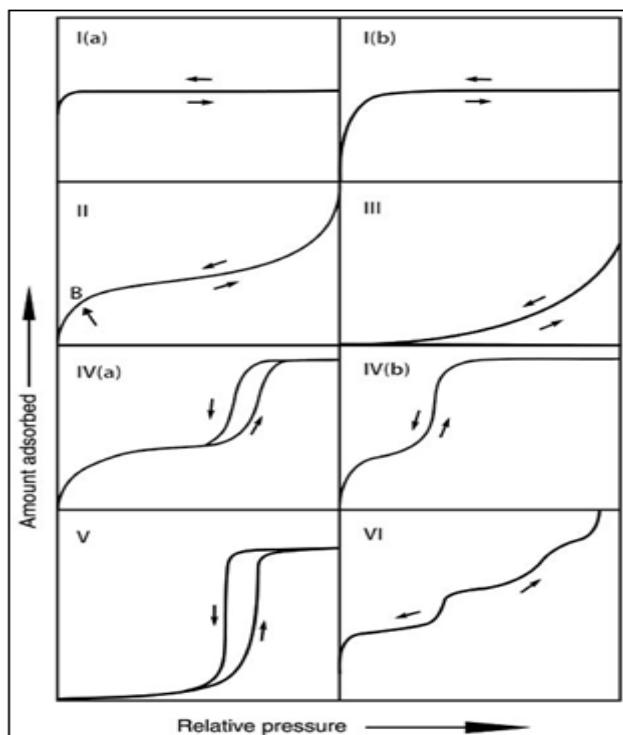


Figure 4.9: Classification des isothermes de physisorption [204]

Les isothermes de type I sont caractéristiques des solides microporeux comme les carbones actifs et les zéolites, où l'adsorption atteint une valeur limite dictée par le volume des micropores accessibles [204]. Les isothermes de type II, observées pour les adsorbants non poreux ou

macroporeux, résultent de l'adsorption monomoléculaire et multimoléculaire, avec un plateau d'adsorption à haute pression [204]. Les isothermes de type III montrent des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, avec un regroupement des molécules sans formation de monocouche [204]. Les isothermes de type IV concernent les adsorbants mésoporeux, où l'adsorption débute par la formation de couches dans les pores, suivie par la condensation capillaire et l'apparition d'une hystérésis [204]. Les isothermes de type V présentent un comportement similaire au type III à faible pression, mais le remplissage des pores se poursuit à haute pression, tandis que les isothermes de type VI illustrent une adsorption couche par couche sur une surface non poreuse uniforme [204].

Divers types de boucles d'hystérésis ont été identifiés, chacun présentant des caractéristiques uniques en fonction de la structure des pores et du mécanisme d'adsorption associé. Les types H1, H2(a), H3 et H4, initialement définis dans la classification IUPAC de 1985 [203], ont été élargis et révisés à la lumière des avancées scientifiques récentes. Ces six types distincts de boucles d'hystérésis sont ainsi associés à des propriétés spécifiques liées à la structure poreuse et aux processus d'adsorption [204].

Les différentes boucles d'hystérésis, observées lors des isothermes d'adsorption/désorption, sont associées à des caractéristiques spécifiques des matériaux mésoporeux. La boucle de type H1 apparaît dans des matériaux avec une gamme uniforme de mésopores, comme les silices structurantes (MCM-41, MCM-48, SBA-15), certains verres à pores contrôlés et des carbones mésoporeux ordonnés, caractérisée par des effets de réseau minimes et une condensation retardée [204]. En revanche, les boucles H2 traduisent des pores complexes, avec des effets de blocage ou de cavitation, et se divisent en H2(a), associée à des structures avec une distribution étroite de tailles de pores, et H2(b), liée à des distributions plus larges, comme dans les mousses de silice mésocellulaires [204]. La boucle H3 correspond à des agrégats non rigides, souvent en plaque, ou à des macropores partiellement remplis, tandis que la boucle H4, combinant les types I et II, est associée aux cristaux de zéolites ou aux carbones micro-mésoporeux [204]. Enfin, la boucle H5, bien que plus rare, est caractéristique de structures avec des mésopores ouverts et obstrués, comme les silices hexagonales [204].

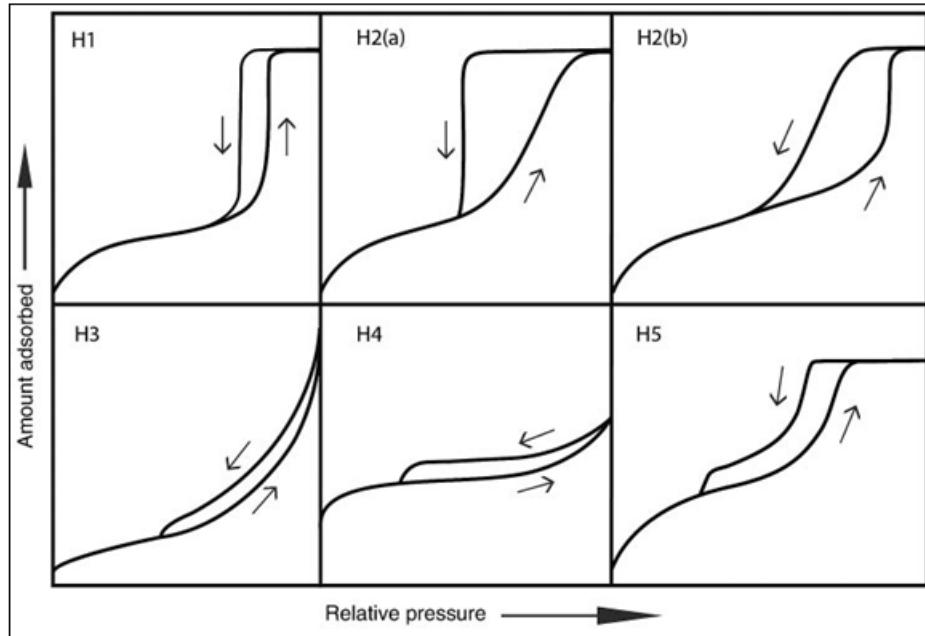


Figure 4.10: Classification des boucles d'hystérésis [204]

La surface spécifique est déterminée à l'aide de la méthode BET, qui repose sur l'isotherme d'adsorption de Brauner, Emmet et Teller. La formule permettant d'obtenir la transformée linéaire de l'équation BET est exprimée comme suit [203], [204] :

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (4.4)$$

Avec n la masse du gaz adsorbé

p/p^0 la pression relative

n_m la masse de l'adsorbat sous forme de monocouche

C la constante BET.

La détermination de la surface BET repose sur la capacité de la monocouche et nécessite de connaître la section moléculaire moyenne, σ_m , correspondant à l'espace occupé par une molécule d'adsorbat dans une monocouche entièrement formée [204]. Ainsi la surface BET est déterminée suivant l'équation [204]:

$$a_s = n_m \cdot N \cdot \sigma_m / m \quad (4.5)$$

Avec a_s la surface BET, σ_m l'espace occupé par une molécule d'adsorbat, N le nombre D'Avogadro (6.023×10^{23}), m la masse moléculaire de l'adsorbant.

Ainsi, la surface spécifique (S) peut être déterminée à partir de l'équation [203] :

$$S = a_s/n \quad (4.6)$$

Selon la classification établie par l'IUPAC [203], les pores sont répartis en trois catégories en fonction de leur taille. Les micropores sont définis par un diamètre inférieur ou égal à 2 nanomètres, tandis que les mésopores présentent des diamètres situés entre 2 et 50 nanomètres et les macropores sont caractérisés par un diamètre supérieur à 50 nanomètres.

Le volume total des pores est calculé à partir de la quantité de vapeur adsorbée lorsque la pression relative approche de l'unité, en partant du principe que les pores sont complètement saturés par l'adsorbat sous forme liquide. Ce volume est obtenu suivant l'équation [204] :

$$V_l = P_0 \cdot V_{ad} \cdot V_m / (R \cdot T_0) \quad (4.7)$$

Avec V_l le volume de N_2 liquide dans les pores, V_{ad} le volume de gaz adsorbé, V_m le volume molaire d'adsorbat, P_0 la pression ambiante, T_0 la température ambiante.

Pour déterminer la dimension moyenne des pores à travers le rayon moyen (r), on peut que les pores ont une forme cylindrique, ce qui conduit à l'équation [204] :

$$r = 2 \cdot V_l / S \quad (4.8)$$

L'analyse des caractéristiques surfaciques des différents échantillons a permis d'estimer avec précision la surface spécifique, la taille des pores et le volume poreux de chaque carbone actif. Cependant, il convient de souligner que l'utilisation du gaz azote (N_2) comme adsorbant peut influencer ces mesures. En effet, dans certains échantillons, une adsorption partielle ou limitée peut survenir si les pores sont occupés de manière inattendue par d'autres substances. De plus, la surface active réelle pourrait diverger considérablement des estimations initiales, notamment dans des conditions où les ions lithium (Li^+) interagissent avec les pores en lieu et place de l'azote. Ces considérations mettent en évidence l'importance d'une interprétation prudente des résultats obtenus par physisorption, surtout dans le contexte de matériaux conçus pour des applications spécifiques comme les batteries.

4.2.6 Résistivité électrique

La conductivité électrique est un paramètre important pour le carbone actif utilisé comme support d'électrodes de batterie, car elle influence directement les performances électrochimiques. Parmi les méthodes de mesure de la conductivité du carbone actif, la technique de la sonde à quatre points est l'une des plus répandues pour déterminer la résistivité électrique [205]. Entwistle et son équipe expliquent que cette méthode consiste à placer quatre contacts en ligne sur l'échantillon. Un courant est ensuite appliqué entre les deux contacts externes, tandis que la différence de potentiel est mesurée entre les deux contacts internes. La résistivité est calculée à partir de cette mesure, permettant ainsi de déduire la conductivité électrique du matériau [206].

La méthode des quatre pointes alignées [207] a été employée, dans le cadre de ce présent travail, pour calculer la résistivité et déduire ainsi la conductivité électrique. La figure ci-dessous représente l'image des quatre pointes équidistantes et disposées en ligne droite [208]. Dans ce dispositif, le courant I est injecté à l'aide des deux électrodes extérieures, tandis que les deux électrodes intérieures mesurent le potentiel généré au sein de la couche étudiée, [209].

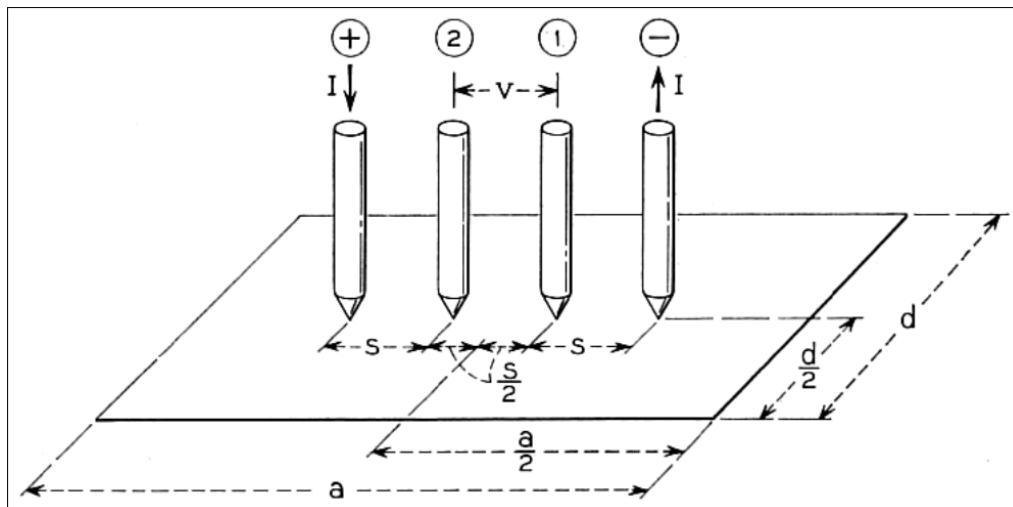


Figure 4.11 : Alignement des quatre pointes équidistantes sur une surface rectangulaire [208]

En se basant sur la figure 4.11, la résistivité de la couche d'une surface de forme rectangulaire peut être déterminée à partir de l'équation ci-dessous [208] :

$$\rho_s = \frac{V}{I} C \left(\frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right) \quad (4.9)$$

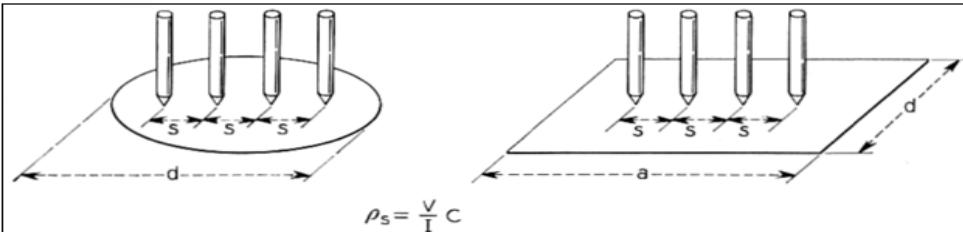
Avec ρ_s la résistivité de la couche

V la tension

I le courant

$C(a/d; d/s)$ est une constante bien définie

Tableau 4-2 : Facteur de correction C pour les formes rectangulaire et circulaire [208]



$$\rho_s = \frac{V}{I} C$$

d/s	circle diam d/s	$a/d = 1$	$a/d = 2$	$a/d = 3$	$a/d \geq 4$
1.0				0.9988	0.9994
1.25			1.4788	1.2467	1.2248
1.5			1.7196	1.4893	1.4893
1.75			1.9454	1.7238	1.7238
2.0			2.3532	1.9475	1.9475
2.5			2.7000	2.3541	2.3541
3.0	2.2662	2.4575	3.2246	2.7005	2.7005
4.0	2.9289	3.1137	3.5749	3.2248	3.2248
5.0	3.3625	3.5098	3.5750	3.5750	
7.5	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947
20.0	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.5076	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
∞	4.5324	4.5324	4.5324	4.5325	4.5324

Les différents valeurs du facteur C sont fournies par le tableau ci-dessous pour diverses géométries [208]. Selon la formule de l'équation (4.9), lorsque la valeur de d/s est faible, la quantité $C' = (s/d)$ C est proche de l'unité, d'où l'équation (4.9) peut s'écrire comme suit [208]:

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{d}{s} C' \approx \frac{V}{I} \frac{d}{s} \quad (4.10)$$

La conductivité électrique des différents échantillons de carbone actif synthétisés a été étudiée à partir de la méthode à quatre pointes. Ce qui nous a permis de comparer la conductivité électrique de chaque échantillon. Cependant, il faut noter que cette conductivité pourrait varier car elle suppose que le matériau est homogène, ce qui peut entraîner des erreurs si des variations locales existent. Aussi, les mesures sont influencées par la forme géométrique et l'épaisseur de l'échantillon, et les corrections nécessaires peuvent être complexes. Il y'a également les irrégularités ou impuretés

à la surface peuvent perturber la mesure. Enfin, un mauvais alignement ou un écart d'équidistance entre les pointes peut altérer la précision des résultats.

4.2.7 Galvanostatique

Pour évaluer le comportement électrochimique, la voltammetrie cyclique (CV) est utilisée couramment. Cette technique permet d'étudier le comportement redox des matériaux, en fournissant des informations sur la cinétique des réactions électrochimiques, la capacité d'échange d'électrons, et les mécanismes d'intercalation et de désintercalation des ions [210]. Selon Bard et ses collaborateurs, la CV consiste à appliquer une tension variable de manière cyclique entre une électrode de travail et une électrode de référence, tout en enregistrant le courant généré. Cette technique est essentielle pour caractériser les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode dans les batteries [211].

En complément, la méthode galvanostatique est utilisée pour évaluer les performances électrochimiques de batteries et de supercondensateurs. Elle consiste à appliquer un courant constant au dispositif et à observer la variation de potentiel au cours du temps. Cette approche permet d'étudier les processus de charge et de décharge ainsi que les mécanismes de réaction, apportant des informations précieuses sur la stabilité et l'efficacité des matériaux sous conditions d'utilisation réelles [212].

Grace à la galvanostatique, il est donc possible de déterminer la capacité de l'accumulateur en fonction du courant appliqué. Le C-rate, ou régime de décharge, est défini comme un multiple de C et représente le rapport entre le courant appliqué i (réflétant la vitesse de charge ou de décharge) et la capacité C de la batterie. On obtient donc [213] :

$$\text{C-rate} = i / C \quad (4.11)$$

Les courbes obtenues par méthode galvanostatique révèlent une diminution progressive de la capacité avec l'augmentation du taux de décharge C. Cette tendance reflète l'impact d'une vitesse de décharge élevée sur les performances de la batterie, entraînant une limitation de l'accès aux sites actifs ou une diffusion restreinte des ions lithium au sein des matériaux électrodes.

Suivant l'interprétation des courbes galvanostatiques, les performances des matériaux d'électrode positive sont évaluées selon plusieurs critères. Ces matériaux, aux compositions et structures cristallines variées, présentent soit des plateaux stables, soit une évolution progressive de leur

potentiel en fonction du mécanisme de (dés)insertion du lithium, atteignant ainsi des capacités spécifiques massiques différentes pour le stockage du lithium [213]. Par exemple, un matériau tel que LiMn_2O_4 (LMO) montre une diminution plus rapide de son potentiel de fonctionnement, et donc une capacité spécifique plus faible, lorsque le taux de décharge (C-rate) augmente [213]. De plus, la cyclabilité d'un matériau, qui reflète sa capacité à conserver ses propriétés de rétention du lithium au fil des cycles de charge et de décharge, est évaluée en pourcentage de rétention de sa capacité initiale. [213]. La figure ci-dessous présente les courbes d'évaluation des performances de batteries Li-ion [213].

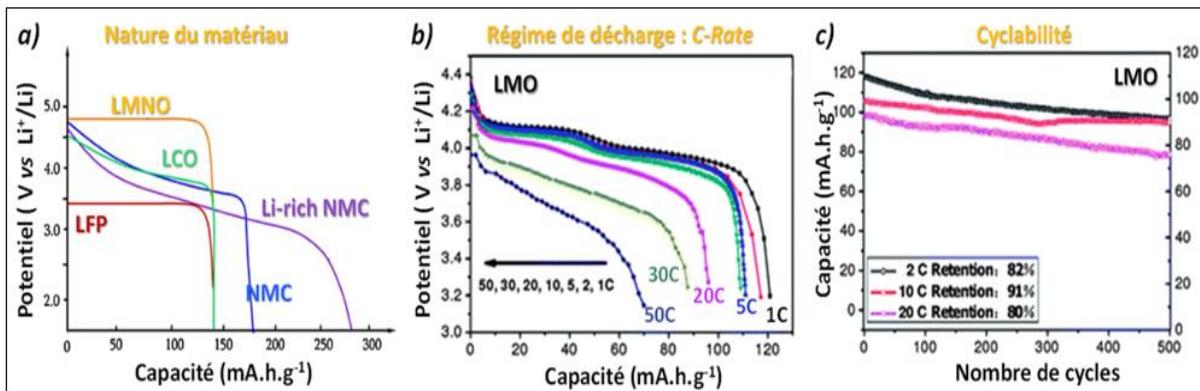


Figure 4.12 : Courbes d'évaluation des performances de batteries Li-ion [213]

La figure 4.12a indique les profils de décharge de divers matériaux de cathodes mettant en évidence leurs performances énergétiques distinctes, démontrant des variations significatives selon leur composition et structure cristalline [213]; La figure 4.12b présente l'influence du C-rate sur le matériau LiMn_2O_4 montrant qu'une augmentation de la densité de courant appliquée lors de la décharge (vitesse de décharge) entraîne une diminution de la capacité extractible [213]. Quant à la figure 4.12 c, elle représente les performances en cyclage du LiMn_2O_4 révélant une baisse progressive de la capacité du matériau au fil des cycles, en raison de multiples mécanismes de dégradation [213].

Les performances des cathodes LiFePO_4/C synthétisées ont été évaluées à l'aide de piles bouton CR2032, composées de cathode LiFePO_4/C , d'une anode en lithium métal et d'un électrolyte à base de LiPF_6 . Les résultats obtenus ont permis de classer les différents échantillons de carbone actif synthétisés. Cependant, les tests galvanostatiques présentent certaines limites liées aux phénomènes de polarisation dus aux résistances internes des électrodes, du séparateur et de l'électrolyte qui

peuvent fausser les résultats, limitant ainsi l'interprétation précise des capacités spécifiques. Aussi, les variations dans l'assemblage des piles ou les irrégularités dans les matériaux testés peuvent affecter la cohérence des résultats obtenus. Comme présenté dans la littérature, pour des densités de courant élevées, la cinétique de diffusion des ions lithium peut devenir un facteur limitant, induisant une sous-estimation des performances réelles des matériaux.

4.2.8 Spectroscopie d'impédance electrochimique

La spectroscopie d'impédance electrochimique (EIS, en anglais) est un outil incontournable pour la caractérisation electrochimique, fournissant des informations essentielles sur la diffusion des ions lithium au sein des accumulateurs [129], [214], [215]. Schmidt et ses collaborateurs [214] ont mené des études de spectroscopie d'impédance electrochimique sur le matériau cathodique LiFePO₄, permettant de déterminer la résistance de transfert de charge (R_{ct}), la résistance de l'électrolyte (R_s) ainsi que le coefficient de diffusion des ions lithium. Selon leurs travaux, l'analyse des spectres d'impédance révèle des détails importants sur les processus physico-chimiques se produisant dans un accumulateur. Cependant, l'interprétation de ces spectres repose sur l'utilisation d'un modèle de circuit équivalent, qui nécessite une compréhension approfondie des phénomènes electrochimiques impliqués. À partir de ce modèle, il devient alors possible d'évaluer avec précision le coefficient de diffusion des ions lithium, un paramètre clé influençant les performances des batteries lithium-ion.

En effet, lors de l'analyse par la spectroscopie d'impédance electrochimique, un courant alternatif de faible intensité, de forme sinusoïdale, est superposé à la tension d'utilisation. L'étude de la réponse obtenue repose sur l'amplitude et le déphasage du courant [216]. La figure ci-dessous est une illustration de la représentation graphique de la relation entre le courant et la tension pour la spectroscopie d'impédance electrochimique.

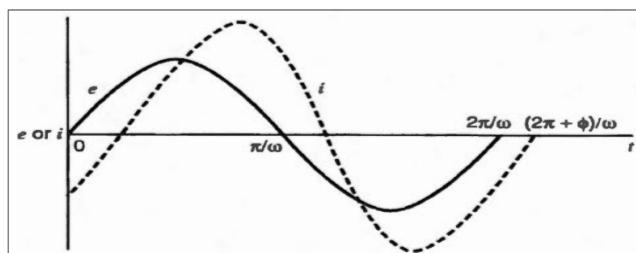


Figure 4.13: Relation entre courant et potentiel [216]

Le diagramme de Nyquist, utilisé dans l'analyse des systèmes électrochimiques, représente la relation entre les parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe. Il est construit à partir des données obtenues en mesurant le déphasage entre le courant appliqué et le potentiel généré au sein du système étudié. L'axe horizontal correspond à la résistance réelle (Z_{Re}), tandis que l'axe vertical représente la partie imaginaire (Z_{Im}) liée aux phénomènes capacitifs et inductifs. Ce type de diagramme permet de visualiser les interactions électrochimiques, telles que les processus de transfert de charge et les résistances ohmiques, ainsi que les contributions des éléments capacitifs associés aux interfaces électrodes-électrolytes [216]. La figure 4.14 ci-dessous, illustre un modèle électrochimique plus complet utilisé en spectroscopie d'impédance électrochimique, intégrant non seulement la résistance de solution (R_u), la capacité de double couche (C_{dl}) et la résistance de transfert de charge (R_{ct}), mais aussi un élément diffusif de Warburg (Z_w) [217]. Ce modèle est particulièrement adapté aux systèmes dans lesquels la diffusion des ions à travers les électrodes ou l'électrolyte constitue une étape limitante. Sur le diagramme de Nyquist associé, cela se traduit par un arc semi-circulaire suivi, à basse fréquence, d'une queue inclinée à 45° , caractéristique d'un contrôle diffusif [217].

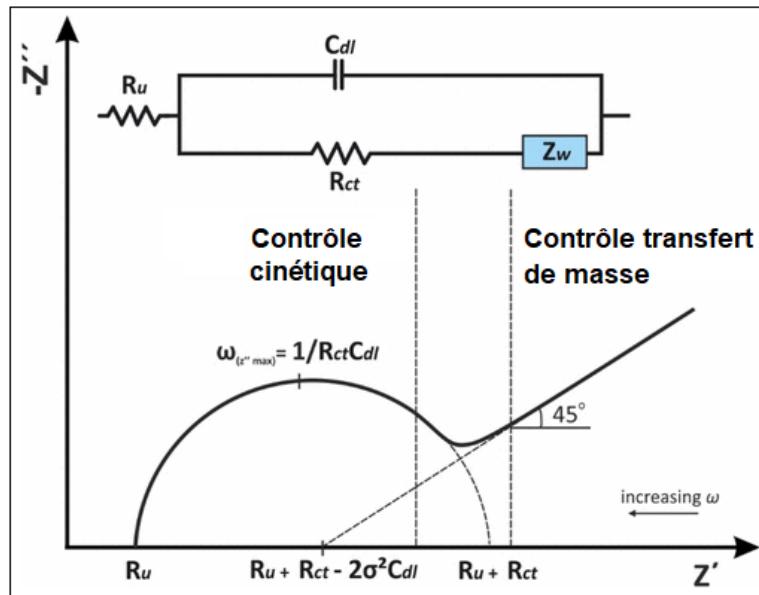


Figure 4.14: Circuit équivalent de Randles [217]

À partir du diagramme de Nyquist, il est possible d'utiliser un logiciel spécialisé, tel que ZSimp, pour ajuster la courbe expérimentale et déterminer le circuit électrique équivalent correspondant. Ce dernier reflète les différentes contributions des éléments électrochimiques, tels que la résistance

de solution, la résistance de transfert de charge et les capacités interfaciales. La figure ci-dessous illustre différents circuits équivalents utilisés pour modéliser les réponses électrochimiques observées via la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

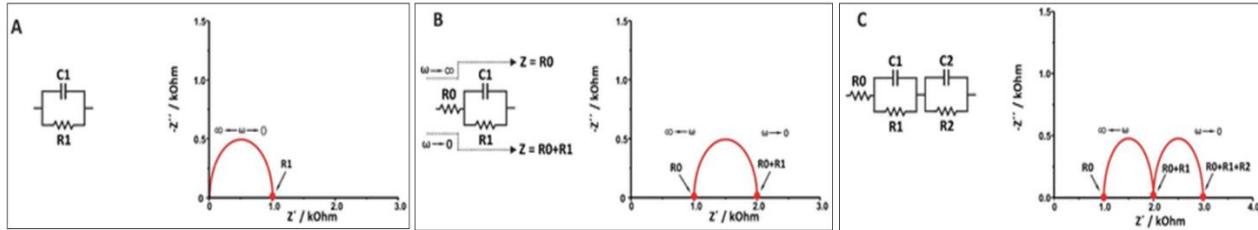


Figure 4.15 : Des circuits équivalents pour modéliser les réponses électrochimiques via la SIE

[217]

Le cas A présente un système simple, avec une résistance R_1 en parallèle avec une capacité C_1 . Son diagramme de Nyquist se traduit par un arc semi-circulaire unique, caractéristique d'un transfert de charge à une seule interface électrode/électrolyte. Le cas B introduit une résistance ohmique R_0 en série avec le réseau parallèle $R_1 - C_1$. Le diagramme de Nyquist montre deux régions : une boucle à haute fréquence due à la combinaison $R_1 - C_1$, précédée d'un segment horizontal traduisant R_0 . Le cas C modélise un système plus complexe composé d'une résistance R_0 en série avec deux réseaux parallèles ($R_1 - C_1$ et $R_2 - C_2$). Le diagramme associé révèle deux arcs successifs, indiquant la présence de deux processus électrochimiques distincts, chacun avec sa constante de temps propre [217].

Dans le cadre de cette étude, les piles bouton CR2032, initialement utilisées pour le cyclage galvanostatique, ont également servi à réaliser des analyses par impédance électrochimique, permettant ainsi une comparaison des résistances des différentes cathodes. Toutefois, l'analyse par impédance électrochimique comporte certaines limites liées à la complexité des interprétations car les résultats obtenus nécessitent souvent un ajustement à des modèles de circuits équivalents, ce qui peut entraîner des approximations ou des divergences avec les phénomènes réels. Aussi, la précision des données peut être affectée par des variations de température, de pression ou par l'état des interfaces électrode-électrolyte. Il faut noter également que l'impédance électrochimique reflète des propriétés dynamiques, mais peut ne pas capturer entièrement les phénomènes de dégradation à long terme.

4.3 Conclusion

Ce chapitre consacré aux méthodes de caractérisation a permis de présenter les différentes techniques employées pour analyser et évaluer les propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques des matériaux étudiés. Ces méthodes, telles que la physisorption pour la surface spécifique et les caractéristiques des pores, la spectroscopie pour les interactions chimiques ou encore l'impédance électrochimique pour les performances électrodes, jouent un rôle primordial dans la compréhension des propriétés intrinsèques des échantillons.

CHAPITRE 5 Article 1: Kinetic and thermogravimetric analysis of millet cob or water hyacinth pyrolysis to produce bio sources carbon materials

Wend-Waoga Anthelme Zemane and Oumarou Savadogo*

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry

UNESCO Chair for sustainable engineering on Solar Applied Technologies

Polytechnique Montréal

2500 Chemin de Polytechnique, Montréal, H3T 1J4, QC, Canada,

Nom de la revue : Carbon Future

Date de soumission : 12 mai 2025

Abstract:

In view to determine the potential of producing carbon materials from millet cob and water hyacinth, their respective pyrolysis kinetics are studied through a thermogravimetric analysis in dynamic mode. Thermogravimetric analyses are carried out by heating millet cob or water hyacinth over a temperature range from 35 °C to 700 °C at 20 °C/min heating rate under nitrogen atmosphere at 40 ml/min purge rate. The kinetic studies are carried out under the same conditions as the thermogravimetric analysis with heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min using Kissinger, Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), and Flynn–Wall–Ozawa (FWO) methods. Carbon percentages analyzed by combustion method show 44.9 % and 40.6 % respectively for millet cob and water hyacinth. The variation of the mass loss vs temperature of millet cob and water hyacinth indicates in both cases three transitions, the first one corresponds to water evaporation, the second one is related to fuel materials formation that corresponds to hemicellulose and cellulose decomposition, and the third one is a major decomposition of the lignin. The variations of the decomposition rates with the heating rates are also determined. These results indicate that the bio sources raw carbons can be produced from millet cob and water jacinth for various applications. Proximate analysis reveals a distinct composition of the precursors studied: millet cob presents 72.1 % volatile matter and 5.5 % ash, while water hyacinth displays 68.9 % volatile matter and 8.7 % ash. The XPS analysis indicates that millet cob contains approximately 10 % sp^2 carbon, compared to 5 % for water hyacinth, with a less oxidized surface (O: 21.8 % for EM vs. 25.9 % for JE). Water hyacinth is richer in oxygenated functional groups (C–O, O=C–N) and minerals (K, Cl, Ca), which could potentially enhance its graphitization during chemical activation.

Keywords: Millet cob, water hyacinth, pyrolysis, thermogravimetric analysis, kinetics, Differential thermogravimetric analysis, heating rate, kinetics, iso-conversion method.

osavadogo@polymtl.ca

*Highlights

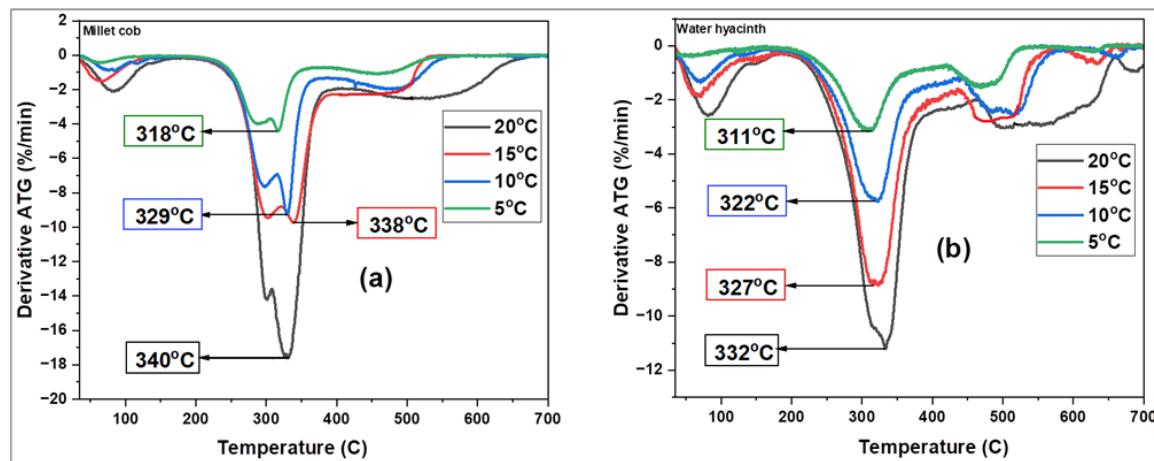
The millet cob contains in mass of carbon 45 % and the water hyacinth 41 %.

A 63 % volatile matter formation is obtained over 200 °C to 400 °C for millet cob and 55 % over 190 °C to 455 °C for water hyacinth.

The main degradation of lignin of each of these plants corresponds to 26 % loss of mass from 400°C to 650 °C for millet cob and 24.50 % from 455 °C to 690 °C for water hyacinth.

The kinetic study at 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min showed that for both samples, increasing the heating rate increases the temperature peaks due to poor heat distribution within the sample particles. Low heating rates ensure a good heat distribution due to the long stay of the samples in the pyrolysis chamber.

*Graphical Abstract



Differential TG (DTG) curves at the heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min and 20 °C/min for: (a) Millet cob and, (b) water hyacinth

5.1 Introduction

The depletion of fossil resources, combined with the challenges of climate change, is driving humanity toward the adoption of so-called clean energy sources. Among these, biomass emerges as a promising alternative due to its abundance and its multiple economic and energetic advantages. Biomass can be converted into various forms of energy, fuels, or chemicals through biochemical and thermochemical processes. The latter include combustion, pyrolysis, gasification, and hydrothermal liquefaction [218].

Numerous proximate analysis studies have been conducted on various types of biomass, including fibrous wood fragments [219], *Miscanthus giganteus* [220], coconut fibers, and eucalyptus dead leaves [221]. These studies provide critical insights into the composition of biomass precursors, highlighting key fractions such as moisture content, volatile matter, ash content, and fixed carbon. This characterization plays a fundamental role in assessing the energy potential of biomass, guiding its optimization for renewable energy applications.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a powerful characterization method for analyzing the surface chemistry of solid materials. It provides qualitative and quantitative data on the elemental composition, except for hydrogen and helium, as well as the nature of chemical functional groups, thus providing a deep understanding of surface interactions [222], [223].

Pyrolysis is an efficient method used for biomass molecules' decomposition into gaseous or volatile matter, liquid or tar and solid carbonized matter or char or carbon [224]. It is possible now to synthesize an active carbon use as the electro catalyst support for electric vehicle batteries applications. However, the synthesis of natural activated carbon is a complex process that requires a thorough understanding of thermal and kinetic behaviors. To use biomass waste such as millet cob and water hyacinth as raw materials for activated carbon production, it is essential to conduct thermal and kinetic analyses of their thermal decomposition. Millet cob and water hyacinth have the advantage of being abundantly available in many parts of the world and are often considered low-value or waste materials. Millet alone accounts for nearly half of global production and is widely cultivated in arid and semi-arid regions of Africa and Asia. [225]. Millet is also cultivated and used as a fern plant in the United States, in the Caribbean countries as Haiti and Australia [226].

According to the International Union for Conservation of Nature (IUCN), water hyacinth is considered one of the most dangerously invasive aquatic plants due to its rapid propagation [177]. Native to the Amazon region of Brazil, it has since spread extensively across tropical areas of Africa and Asia [225]. Within a few days, it can cover large portions of water surfaces with thick, dense mats supported by its bulbous submerged stems. These mats enable the plant to float, often obstructing sunlight from reaching the water below. As a result, aquatic ecosystems can be severely affected, with reduced light penetration potentially leading to the death of underwater fauna due to lack of photosynthesis [225]. Water hyacinth also disrupts human activities by blocking ponds and canals, thereby interfering with water supply, fishing, irrigation, and tourism services [225].

It has been shown that its minimum temperature growth is 12 °C, the optimum is in the range of 25-33 °C and the maximum temperature is 33-35 °C. If the water hyacinth lives in this last range of temperature, its leaves and stems lose their water under high sunlight which may stop the plant growth [227], [228], [229], [230].

Based on the above data of discussion on the plant, it is not very useful in its environment and for human activities. It can also be produced easily at high volume in a short time, and it is a renewable carbon source. Accordingly, its utilization as carbon support as active materials for Li-ions battery applications.

Thermogravimetric analysis (TGA) is a widely recognized and reliable technique used to accurately assess mass loss during the thermal decomposition of biomass samples through pyrolysis [231]. This thermal analysis method is essential for understanding the degradation behavior of materials by monitoring changes in mass as a function of temperature or relative to reference temperature. Depending on the nature of the sample and the objectives of the study, TGA can be performed in various modes: (i) dynamic mode, where the sample is heated at a constant rate; (ii) isothermal mode, where it is maintained at a fixed temperature; or (iii) under a non-linear temperature profile. All measurements are conducted under a controlled atmosphere to ensure reproducibility and relevance of the results [232].

Many biomass resources have already been studied by pyrolysis to get carbon support for battery applications. These studies include the characteristics and kinetics analysis of the thermal decomposition process of rice straw [233], corn cob quantitative analysis of the thermal

degradation characteristics [234], sorghum straw decomposition using thermogravimetric analysis [235], jute sticks characterization by pyrolysis and kinetic analysis [236], coconut shell waste kinetic study by pyrolysis [237], bioenergetic potential study of pearl millet by kinetic analysis under pyrolysis and combustion [238], water hyacinth roots, stems and leaves pyrolytic bioenergy potential quantification [239], Tunisian tomato waste as biomass fuel potential study by thermogravimetric analysis and kinetic study [240], carbonization process and model mechanism study for bamboo pyrolysis [241], apple waste thermal and kinetic characterization by pyrolysis [242], microalgal residues pyrolysis kinetic analysis [243].

Most biomass waste can be used to synthesize activated carbon for battery electrodes; however, determining the appropriate heating rate and optimal activation temperature remains challenging. Thermogravimetric analysis of pyrolysis is a valuable tool that addresses this issue by providing insight into the thermal behavior and kinetic parameters of the samples.

In this study, following the compositional analysis of millet cob and water hyacinth samples, their thermal and kinetic behaviors were investigated using thermogravimetric analysis. To determine the kinetic parameters governing their thermal decomposition, iso-conversional models such as Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) were applied. TGA and its derivative curves were used to identify the temperatures corresponding to each stage of the decomposition process, including the release of volatiles, formation of char, fixed carbon, and residual ash. Activation energy and pre-exponential factors were estimated as a function of the conversion rate using the kinetic models. Lastly, a kinetic investigation was carried out by varying the heating rate to determine the optimal conditions for both chemical and physical activation of the resulting carbon materials.

Although millet cob and water hyacinth waste are abundant, there are no studies on the valorization of its wastes into active support carbon for Li-ion batteries electrodes for electric vehicle applications. Only one has addressed thermal and kinetic analyses on pearl millet [238]. Two research papers have focused on water hyacinth, including a study of its bioenergetic potential [239] and a description of its thermal degradation kinetics [244]. However, this study focused on the bioenergetic potentiality of the entire millet plant, but here we are only interested in the millet cob, which may present a morphological aspect favorable to the synthesis of active carbon. On the other hand, advances in the development of novel carbon materials encourage the evaluation of

the bioenergetic potential of plants such as water hyacinth. Accordingly, for water hyacinth as well as millet cob, we are mainly interested in temperature determination during their phase transitions and the optimal heating rate to be used for the synthesis of active carbon as effective support materials for active electrodes for electrochemical energy storage applications as Li-ion batteries.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Materials

For the proximate analysis, millet cob and water hyacinth samples were weighed using an analytical balance and placed in refractory crucibles. A furnace operating under an argon atmosphere was used both for drying and for determining the volatile matter and ash content. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on the precursors using a Thermo Scientific ESCALAB 250Xi system equipped with a monochromatic Al $K\alpha$ source (1486.7 eV). The morphological characteristics of the precursors were examined using a JEOL JSM-7600F scanning electron microscope.

Thermogravimetric analysis was performed to assess the pyrolysis behavior of the samples. The analyses were conducted using a TGA 8000 thermobalance from Perkin-Elmer, which allows for both TGA and differential scanning calorimetry (DSC) measurements. Nitrogen was used as purge gas throughout the experiments. The dried biomass samples were collected from various regions of Burkina Faso. Prior to analysis, the samples were disinfected with 10% hydrochloric acid, rinsed with deionized water, and dried at 80 °C for 48 hours, then ground into powder form.

5.2.2 Proximate analysis method

The moisture content of millet cob and water hyacinth samples is determined using ASTM E871-82 [245]. The crucibles are conditioned in an oven at 105°C for thirty minutes. The millet cob and water hyacinth samples are removed, reduced to a uniform size and placed in the sealed crucibles. After an initial weighing of approximately 1 g of each sample, they are heated at 105°C for 16 hours, then cooled and weighed again. The percentage of moisture present in the biomass is determined using equation (1) [245] :

$$\% \text{ Moisture} = (W_i - W_f) / (W_i - W_c) * 100 \quad (5.1)$$

Where: W_c = Weight of empty crucible (g)

W_i = Initial Weight of crucible and sample (g)

W_f = Final Weight of crucible and dry sample (g)

The ash content is determined according to the ASTM E1755-01 method, the procedure of which consists of first heating the empty crucibles to 600 °C before cooling them and weighing them with an accuracy of 0.1 mg [246]. Each sample of millet cob and water hyacinth with a mass of 2 g is then placed in the crucible, weighed, and then dried at 105 °C until its weight is stabilized. Once the sample is dry, it is heated in a muffle furnace at 600 °C for 4 h, to eliminate the carbon by combustion without generating mechanical losses. The crucibles are cooled and then weighed immediately [246]. The percentage of ash present in the biomass is determined from equation (2) [246]:

$$\% \text{ Ash} = W_{\text{ash}} / W_{\text{dry sample}} \quad (5.2)$$

Where: W_{ash} = Weight of ash (g)

$W_{\text{dry sample}}$ = Weight of dried sample (g)

The determination of volatile matter (VM) follows the ASTM E872-82 method, where 1 g of sample previously dried at 105°C is heated to 950°C for 7 minutes, with a heating rate of 50°C/min under a neutral argon atmosphere [247]. Before the experiment, the empty crucible is weighed, followed by the weighing of the sample placed inside, and then the hole is taken to the furnace. After the heat treatment, the sample is rapidly cooled and immediately weighed to measure the mass loss due to the evaporation of volatile matter. The final quantity is calculated according to equation (3) of the standard [247]:

$$\% \text{ VM} = (W_{\text{id}} - W_f) / (W_{\text{id}} - W_c) * 100 \quad (5.3)$$

Where: W_c = Mass of empty crucible (g), W_{id} = Initial mass of crucible and dry sample (g),

W_f = Final mass of crucible and sample (g)

The amount of fixed carbon (FC) is calculated by subtracting the constituent fractions of the material, namely moisture, volatile matter and ash. This approach makes it possible to estimate the

proportion of residual carbon after removal of volatile and inorganic components. The mathematical relationship used is given by equation (4) [248]:

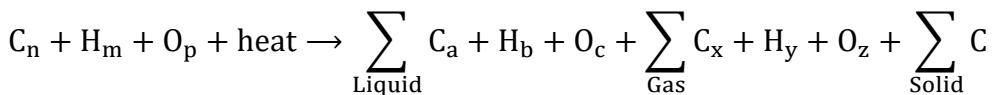
$$\% \text{ FC} = 100 - (\% \text{ Moisture} + \% \text{ VM} + \% \text{ ash}) \quad (5.4)$$

5.2.3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) Analysis method

For the analysis, powdered samples were affixed to adhesive tape and positioned directly on the sample holder. To ensure measurement accuracy, standard charge compensation was applied using low-energy electrons and Ar⁺ ions. Spectral data were processed with Avantage v6.5, and relative atomic percentages were derived from peak areas, utilizing manufacturer sensitivity factors. The Powell algorithm was employed for peak fitting, integrating a Gaussian-Lorentzian mix. Specific constraints were implemented: while the Lorentzian/Gaussian ratio was not fixed, it was kept consistent across all component peaks of a given element and orbital yet allowed to vary between samples. Additionally, the relative areas of the fitted 2p_{3/2}-2p_{1/2} and 3d_{5/2}-3d_{3/2} doublets were constrained to ratios of 2:1 and 3:2, respectively.

5.2.4 Thermogravimetry experiments in pyrolysis conditions

Pyrolysis is a thermal decomposition process in which biomass samples are heated to a target temperature at a controlled heating rate in the absence of oxygen or air. The primary products of pyrolysis include condensable vapors and solid coke. These vapors can undergo further transformation into non-condensable gases such as CO, CO₂, H₂ or CH₄, as well as into liquids or tars [249]. The pyrolysis process and its associated products can be represented by the following generalized equation: [249]:

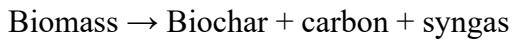


For the pyrolysis, millet cob and water hyacinth samples were placed in the thermobalance chamber under a nitrogen atmosphere. Thermogravimetric analysis was conducted to monitor the mass variation of the samples as a function of temperature and time. The carbon content of both biomass types was determined by combustion using a Perkin-Elmer A200 carbon analyzer. For TGA, the dynamic mode was employed, in which samples were heated at a constant rate of 20 °C/min in a nitrogen-purged environment. The nitrogen flow rate was set to 40 mL/min to ensure a consistent inert atmosphere throughout the process. Each sample was heated from 35 °C

to 700 °C. For the kinetic analysis, additional tests were conducted at four different heating rates: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min, all under the same inert conditions. The initial mass of millet cob samples ranged from 10.50 mg to 15.60 mg, while that of water hyacinth samples varied between 7.90 mg and 10.40 mg.

5.2.5 Description of the kinetic models

The possibility and rates of biomass transformation into syngas, biochar or carbon depend on the kinetic parameters used during pyrolysis. Hence an accurate kinetic model must be used to obtain the desired optimized product from biomass like carbon [250]. As for other types of biomasses, the thermochemical conversion process can be represented by the generalized reaction:



To describe the thermal decomposition kinetics, a single-step reaction model can be applied, using the conversion rate as a function of temperature and time. This model is usually governed by the Arrhenius equation, which allows calculating the activation energy required for pyrolysis and the reaction rate constants essential for predicting the decomposition behavior of biomass. The classic kinetic equation describing the thermal decomposition by a single reaction conversion rate can be written as [251]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (5.5)$$

With α is the conversion degree, $f(\alpha)$ is the conversion degree function, t is the decomposition time and $k(T)$ is the Arrhenius classic function given by:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Where $R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ/K/mol is the gas constant, E_a (J/mol) is the activation energy, A is the Arrhenius equation pre-exponential factor (/min) and T (K) the absolute temperature.

The degree of conversion α is defined as:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (5.7)$$

With m_i is the initial mass, m_t is the mass at the decomposition time t and m_f is the final mass of the sample.

By combining equations (5.5) and (5.6), we obtain the following relation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5.8)$$

The heating rate can be expressed as follows:

$\beta = \frac{dT}{dt}$, where β is the heating rate, dT the change in temperature, and dt the change in time.

By applying the necessary transformations, equation (5.8) becomes:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5.9)$$

Given that $T = \beta dt + T_0$, integrating equation (5.9) results in:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} \cdot d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (5.10)$$

where $g(\alpha)$ is a function representing the decomposition mechanism. It typically denotes the limiting stage of the reaction, which can be classified as: chemical reaction, phase boundary reaction, random nucleation and nuclei growth, or diffusion.

To determine the different parameters and kinetic mechanisms, the most well-known non-isothermal methods have been employed. These include Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and the Coats-Redfern method have been used, respectively [187], [188], [189], [252], [253].

The Kissinger method is basically given by [252] :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_m} \quad (5.11)$$

Here, T_m denotes the maximum temperature.

The KAS method developed in [252] and in [253] consists of pyrolysis of the sample following at least three different heating rates. The KAS method expression is defined as:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_a}{R \cdot g(c)}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5.12)$$

Utilizing equation (5.8), we can plot the $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ curve as a function of $\left(\frac{1}{T}\right)$. This plot results in a straight line, allowing us to determine the activation energy E_a from the slope. This method provides a clear and straightforward way to derive kinetic parameters from experimental data.

The FWO method, as developed in references [251] and [254], closely parallels the KAS method. By pyrolyzing the sample at multiple heating rates, this method facilitates the determination of key parameters and the kinetic mechanism. The expression for the FWO method is as follows:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R \cdot g(c)}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (5.13)$$

Like the KAS method, plotting $\ln\beta$ against $\left(\frac{1}{T}\right)$ yields a straight line from which the slope can be used to determine the activation energy E_a . By applying this technique to the thermogravimetric data of millet cob and water hyacinth, it is possible to determine and analyze the kinetic parameters governing their thermal decomposition. These results offer valuable insights into the decomposition behavior of these biomasses and highlight their potential for use in bioenergy production.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Proximate analysis of millet cob and water hyacinth

Proximate analysis reveals that millet cob contains a higher percentage of volatile matter, and a lower ash content compared to water hyacinth. The results are detailed in table 5.1 below.

Tableau 5-1 : Proximate analysis of millet cob and water hyacinth

Samples	Moisture (%)	Volatile Matter (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)
Millet cob	4.4	72.1	5.5	18.0
Water hyacinthe	6.0	68.8	8.7	16.5

The lower moisture content in millet cob, naturally drier than water hyacinth, could reduce drying costs before pyrolysis or carbonization. Additionally, its slightly higher volatility promotes pore formation, which is beneficial for chemical or physical activation of carbon. The higher ash

content in water hyacinth is attributed to its aquatic origin, which involves increased mineral content. Finally, the fixed carbon content in both samples indicates a good residual carbon yield after pyrolysis, making them suitable for energy valorization.

5.3.2 XPS Analysis of millet cob and water hyacinth

The XPS analysis of both Sample JE and Sample EM indicates the absence of a $\pi \rightarrow \pi^*$ shake-up transition in the C1s photoelectron peak, suggesting a low concentration of sp²-hybridized carbon. Further investigation of the CKLL Auger electron region reveals a D-parameter of 13.5 eV for the water hyacinth Sample, corresponding to an sp²-carbon content of 5 %, while millet cob sample presents a D-parameter of 14.0 eV, indicating a slightly higher sp²-carbon fraction of 10 %. The precision of these estimations, based on the D-parameter, is evaluated at approximately 5 % for both samples.

Figure 5.1 below shows the high-resolution C1s peak decomposition curves for millet cob and water hyacinth samples. These spectra distinguish the different forms of carbon bonds present on the surface of the two materials.

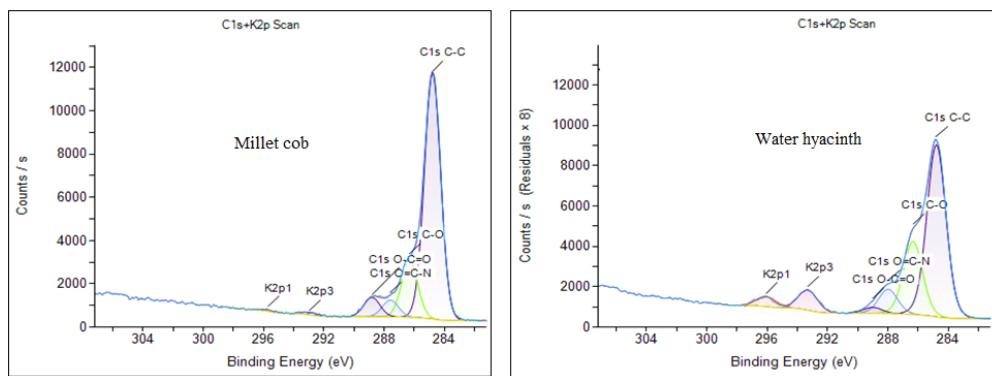


Figure 5.1 : C1s peak decay curves (high resolution) of millet cob and water hyacinth

For millet cob, the peak decomposition reveals a predominance of the C–C/C=C signal (at ~284.8 eV), characteristic of a predominantly aliphatic or amorphous carbon, accompanied by significant contributions from C–O, C=O, and O–C=O bonds, indicating the presence of oxygenated functional groups. As for water hyacinth, although the C–C signal is also dominant, the relative proportions of the C–O, O=C–N, and O–C=O components are higher, reflecting a more oxidized and functionalized surface, consistent with its aquatic origin. This suggests a greater richness in

polar groups, which may improve the chemical interaction of the material with other active components or electrolytes.

Figure 5.2 below shows the high-resolution XPS spectra of the O1s band for millet cob (left) and water hyacinth (right). These spectra highlight the chemical nature of the oxygenated groups present on the surface of both biomasses. For millet cob, the splitting of the O1s peak reveals two main contributions: one at \sim 531.8 eV, attributed to C=O bonds (carbonyls or carboxyls), and a second at \sim 532.9 eV, corresponding to C–O bonds (alcohols, ethers) or Si–O bonds, which is consistent with the presence of silica detected in the elemental analysis. For water hyacinth, the two components observed at \sim 531.6 eV and \sim 532.8 eV are respectively attributed to O=C–N (amides or urea) and C–O bonds, indicating a surface more enriched in nitrogenous and oxygenated functional groups. This chemical signature testifies to a stronger surface functionalization, which could improve the wettability and chemical interaction capacity of the material, for adsorption or electrochemistry applications.

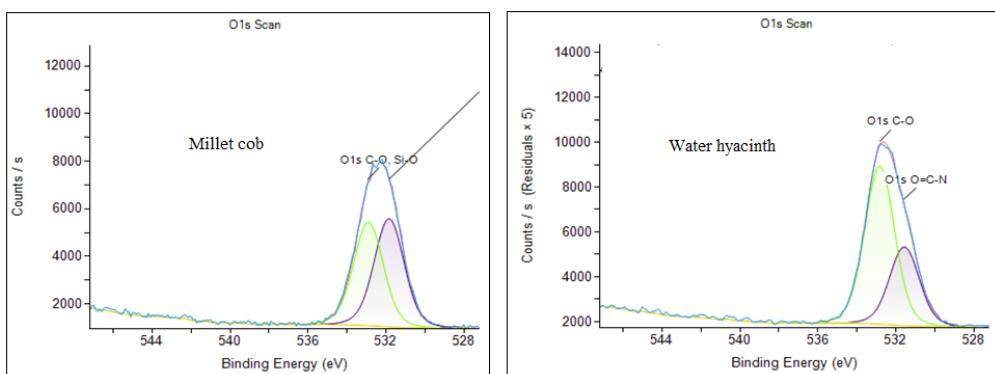


Figure 5.2 : O1s spectra of millet cob and water hyacinth

The histogram below illustrates the surface atomic composition of millet cob and water hyacinth samples obtained by XPS analysis. It highlights the relative percentages of the main elements detected on the surface of the materials.

It is observed that millet cob has a significantly higher carbon content (71.3%) than water hyacinth (64.5%), reflecting a more carbonaceous and potentially more thermally stable surface. Conversely, water hyacinth exhibits a higher oxygen concentration (25.9% versus 21.8%), reflecting more pronounced surface oxidation, likely related to the presence of numerous oxygenated functional groups (C–O, O=C–N) identified in the C1s and O1s spectra.

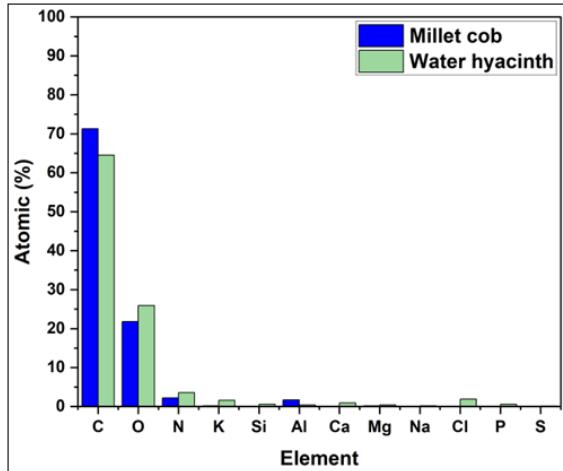


Figure 5.3: Atomic Percentage Bar Chart of millet cob and water hyacinth

Additionally, water hyacinth has higher amounts of inorganic elements such as potassium, chlorine, calcium, and nitrogen, due to its aquatic environment rich in minerals and nitrogenous organic matter. In contrast, millet cob has a more homogeneous surface and is less loaded with mineral elements. However, this entire composition is subject to change when carbon is chemically activated at high temperatures.

The XPS analysis results are consistent with the ultimate analysis, which revealed a higher volatile matter content in millet cob compared to water hyacinth. The majority conversion of carbon to CO, CO₂ (volatile matter) confirms that millet cob contains more carbon, in line with the conclusions of the XPS analysis.

5.3.3 Surface morphology by SEM of millet cob and water hyacinth

The SEM images of millet cob and water hyacinth precursors reveal distinct morphological differences between the two materials. The millet cob precursor exhibits circular hexagonal-shaped particles, a structural characteristic that could promote pore formation during carbon activation. This feature may enhance the material's porosity, improving its adsorption capabilities for various applications. Figure 5.4 below presents the SEM image (a) and the chemical composition (b) analyzed by EDS for millet cob.

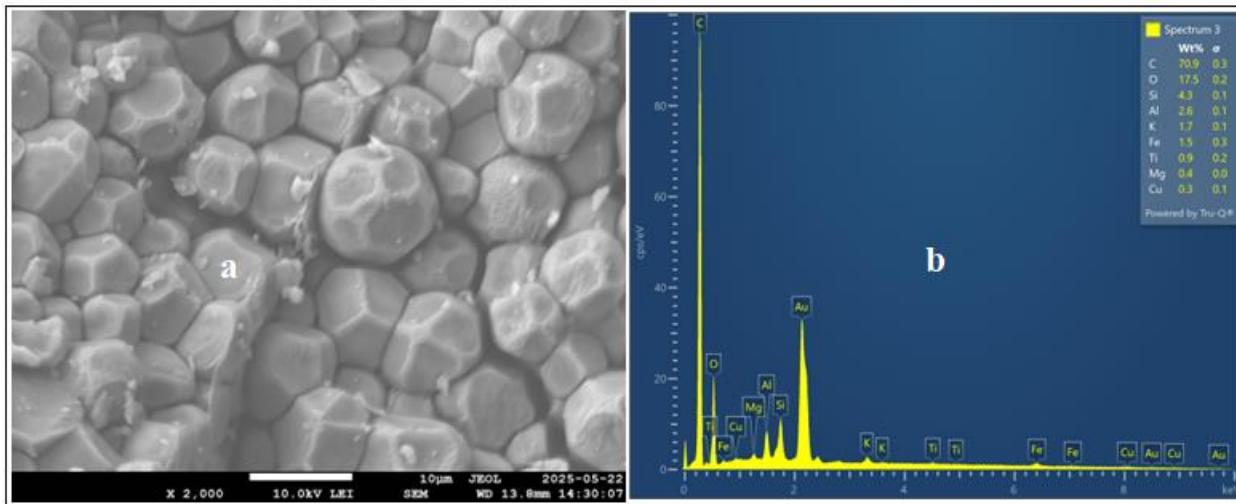


Figure 5.4: Morphology by SEM (a) and chemical composition by EDS (b) of millet cob

The SEM image reveals a regular and compact hexagonal morphology of millet cob particles, a key advantage for activated carbon synthesis. This structure provides a highly organized surface, promoting the formation of a well-developed porous network after activation. The EDS analysis indicates a high carbon content (70.9 %), which is beneficial for optimal activated carbon yield. The presence of oxygen (17.5 %) suggests the existence of oxygenated functional groups (-OH, -COOH), influencing the material's adsorption properties. The gold detected in the EDS corresponds to a metallic coating applied to enhance electrical conductivity and achieve better SEM imaging resolution and is not an intrinsic component of the material. Lastly, the absence of significant metallic catalysts limits graphitic crystallization, indicating that activated carbon derived from millet cob via chemical activation would be predominantly amorphous.

The SEM analysis of the water hyacinth precursor is presented in Figure 5.5. Unlike the millet cob precursor, whose morphology reveals particles of a predominantly hexagonal shape, that of the water hyacinth is characterized by particles with a lamellar morphology, evoking platelet or sheet structures. Figure 5.5 indicates that the water hyacinth precursor exhibits a lamellar and fibrous morphology, characterized by plates, stacked layers and flat surfaces, revealing a presence of lignin and oriented natural fibers. This structural organization favors the formation of ordered domains during heat treatment, thanks to the presence of initial planes that facilitate reorganization into more regular stacks. In addition, the observation of agglomerated microparticles on the surface highlights a natural porosity of the material, which optimizes the development of pores

during activation. This SEM analysis confirms that the precursor has an intrinsically organized architecture and a morphology conducive to partial graphitization, thus offering remarkable potential for applications in carbon materials.

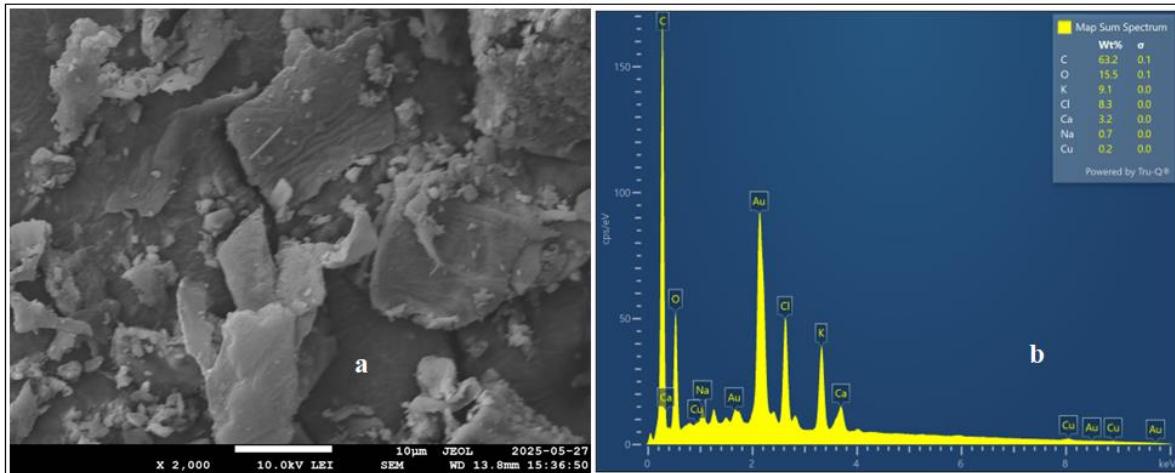


Figure 5.5: Morphology by SEM (a) and chemical composition by EDS (b) of water hyacinth

The results of the SEM analysis corroborate those of the XPS analysis, confirming that the millet cob has a higher carbon content, while the water hyacinth contains a significant proportion of mineral salts.

5.3.4 Thermogravimetric and derivative Thermogravimetric curves analysis

The thermal degradation through the study of their mass variations with temperature of the millet cob and the water hyacinth was achieved over a range of 35 °C to 700 °C for a heating rate of 20 °C/min

Figure 5.6.a and Figure 5.6.b show both the TG and DTG curves for millet cob and water hyacinth, respectively. The TG curves of these figures show the mass loss (%) variation as a function of temperature for millet cob and water hyacinth, respectively. This is an indication that these biomass sources can produce active carbon.

Three transitions are observed on the TG curves of the respective thermal decomposition of both millet cob and water hyacinth. For millet cob (Figure 5.6.a), the first transition corresponds to a mass loss of about 6.60 % between 44 °C to 200 °C and a 0.32 mg/min maximum loss rate. For water hyacinth the same trend is observed and a 9.30 % mass loss between the temperature range

of 45 °C to 190 °C corresponding to a 0.26 mg/min maximum loss rate. This initial mass loss could be attributed to water evaporation from the millet cob and water hyacinth samples. This is in agreement with some results obtained elsewhere on the kinetics of pyrolysis which have shown that the elephant grass exhibited a dehydration phase over the temperature range from 30 °C to 100 °C [255]. Since the mass loss in this range of temperature, corresponding to the moisture content in both samples, is less than 10 %, it can be concluded that millet cob and water hyacinth are suitable for the pyrolysis reaction and the carbon production. Both samples were pretreated under the same conditions, and their mass loss is 6.60 % for millet cob and 9.30 % for water jacinth. Accordingly, water hyacinth has a greater capacity for surface moisture retention than millet because the mass loss of water hyacinth is higher than that of millet, but the maximum water loss rate of millet cob (0.32 mg/min) is higher than that of water hyacinth (0.26 mg/min). Accordingly, millet cob loses more easily its surface water than water jacinth. This might influence the physical and chemical properties of carbon produced from these two biomass sources.

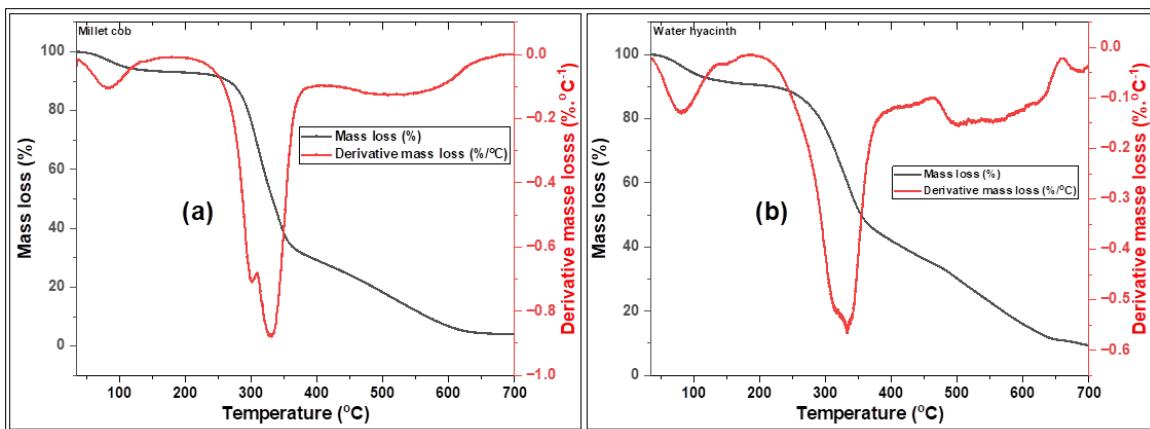


Figure 5.6: TG and DTG curves of: (a) Millet cob and (b) water hyacinth at 20°C/min

The millet cob second transition corresponds to 63 % mass loss in the temperature range of 200 °C to 400°C. This transition takes place in two stages, the first stage in the temperature range of 200 °C to 320 °C with 37 % mass loss and a 2.74 mg/min maximum mass loss rate. The second stage occurs from 320 °C to 400 °C following 26 % mass loss with 2.22 mg/min maximum loss rate. For water hyacinth, the second transition corresponds to a 55.40 % mass loss in the temperature range of 190 °C to 455 °C. Like for millet cob, this transition also occurs in two stages, the first in 190 °C to 330°C range with a 23.90% mass loss with 1.07 mg/min maximum mass loss rate and the

second part from 330 °C to 385 °C following 31.50 % mass loss with 1.16 mg/min maximum loss rate. In the range of 200 °C to 400 °C, the maximum mass loss rate of millet cob (4.96 mg/min) is higher than that of water hyacinth (2.23 mg/min). The decomposition peaks of hemicellulose and cellulose of biomass are in this range of temperature e.g. 200 °C-400 °C [256]. These results are in agreement with other results which show that the second transient phase is at the temperature range 200 °C to 365 °C [224]. This is also in agreement with another study of the pyrolysis of date palm biomass which obtained this second transition over the temperature range of 200 °C to 400 °C [256]. This is also confirmed by this other study of the pyrolysis characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin which indicated that the decomposition peak of hemicellulose is 275 °C and that of cellulose is 355 °C [257]. On the other hand, the results obtained in our work indicate that for this second transition, the maximum decomposition rate of the hemicellulose and cellulose of millet cob is higher than that of water hyacinth. This agrees with the first transition between 30 °C and 200 °C where the mass loss was 0.32 mg/min for millet cob which is higher than 0.26 mg/min for water hyacinth.

In the second transition, mass loss for these two samples is likely due to the formation of significant volatile materials such as carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂), resulting from the decomposition of hemicellulose, cellulose, or parts of lignin. Previous studies have shown that hemicellulose decomposes easily into volatiles like CO and CO₂. Other research indicates that hemicellulose decomposes between 220 °C and 315 °C, cellulose between 315 °C and 400 °C, and lignin between 180 °C and 900 °C [189]. The second transition results reveal that millet cob is primarily hemi cellulosic, while water hyacinth is predominantly cellulosic. This is further supported by the fact that the water hyacinth sample has a harder appearance compared to the millet cob. Carbon formation begins at around 400 °C for millet cob and at 455 °C for water hyacinth. Consequently, carbon yields decrease beyond 400 °C for millet cob and beyond 455 °C for water hyacinth. It has been shown that millet cob has a porous structure [257]. Its porosity increases from 50 % to 70 % when the moisture increases from 5 % to 22.5 % and its surface area increases from 20 mm² to 35 mm² when the moisture increases from 5% to 22.5 %. This porous structure and low density of millet cob allow it to be more easily exposed to high temperatures, thus accelerating its decomposition. In contrast, water hyacinth with its denser, more compact structure undergoes thermal degradation at a slower rate. This variation in thermal behavior likely

affects the physical and chemical characteristics of the carbon derived from these two biomass sources.

The third transition occurs over a 400 °C to 650 °C temperature range for millet cob with 26 % mass loss and 0.37 mg/min maximum mass loss rate and over a 455 °C to 690 °C range, 24.85 % mass loss with a 0.27 mg/min maximum mass loss rate for water hyacinth. The latter transition could correspond essentially to the lignin decomposition. This agrees with the that lignin degrades over a wide temperature range (100 – 900 °C) [257].

Great differences were found among the pyrolysis behaviors of the three components. Hemicellulose started its decomposition easily, with the weight loss mainly happened at 220 – 315 °C. It got the maximum mass loss rate (0.95 wt.%/°C) at 268°C, and there was still 20 % solid residue left even at 900 °C. Cellulose pyrolysis was focused on a higher temperature range (315–400 °C) with the maximum weight loss rate (2.84 wt.%/°C) attained at 355 °C. When the temperature was higher than 400 °C, almost all cellulose was pyrolyzed with a very low solid residue (6.5 wt.%/C) left. Among the three components, the lignin was the most difficult one to decompose. Its decomposition happened slowly under the whole temperature range from ambient to 900 °C, but at a very low mass loss rate (less than 0.14 Wt%/°C). The solid residue left from lignin pyrolysis (45.7 wt.%) was the highest. The differences in the inherent structures and chemical nature of the three components possibly account for the different behaviors observed [258], [259], [260].

The presence of these three transitions for both samples aligns with the various products typically obtained within similar temperature ranges during biomass pyrolysis, as noted in [257]. In the pyrolysis, biomass undergoes thermal decomposition into smaller organic components: solid biochar, condensable vapors (tars and bio-oils), and gases, usually within the 350 °C to 800 °C range. The specific temperature range and decomposition rate depends on several pyrolysis conditions, including feedstock type, temperature, heating rate, and pressure [257].

The maximum mass loss rate for millet cob was 17.64 %/min at 310 °C, compared to 11.23 %/min at 333 °C for water hyacinth. Overall, the mass loss rate of millet cob is higher than that of water hyacinth, with the peak rate occurring at a lower temperature for millet cob. This suggests that the high density of water hyacinth acts as a retarding factor in its thermal decomposition, requiring

additional energy to evaporate the water before actual decomposition begins. This likely explains why millet cob waste decomposes faster, as TG analysis shows it has less moisture compared to water hyacinth. Consequently, carbon from millet cob could be activated at lower temperatures compared to water hyacinth. Given that millet cob decomposes more rapidly, it might offer better energy potential in terms of heat release during pyrolysis. A faster maximum decomposition rate may indicate higher conversion efficiency to end products such as activated carbon.

5.3.5 Kinetic analysis of the pyrolysis of the samples

5.3.5.1 Effect of heating rate on the samples

The influence of heating rate on the pyrolysis behavior of millet cob and water hyacinth samples was investigated by applying four different rates: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min. The TG curves in Figure 5.7 obtained for these four rates have the same shape, however, they shift to the right. This is an indication that for a given temperature in the second and the third transitions, the mass loss increases when the heating rate increases. As an example, for the millet cob, at 320 °C, the mass loss is around 60 % for 5 °C/min and this mass loss is more than 70 % at 20 °C/min. For the same temperature, the water hyacinth mass loss is around 45 % and 55 % for the heating rate of 5 °C/min and 20 °C/min, respectively.

This behavior can likely be attributed to the increased thermal energy imparted to the sample at higher heating rates. However, elevated heating rates result in shorter residence times within the pyrolysis chamber, which hinders uniform heat distribution across the biomass particles. Previous studies have reported that such conditions lead to thermal gradients and uneven decomposition within the sample [187]. Consequently, concerns may arise regarding the homogeneity of the pyrolysis process at high heating rates. One major drawback is the difficulty in precisely controlling the sequential release of volatiles, char formation, and ash content during the three transitional stages of pyrolysis. In contrast, lower heating rates (5 °C/min, 10 °C/min) allow for a more gradual temperature rise, promoting better thermal penetration and uniform conversion throughout the sample matrix.

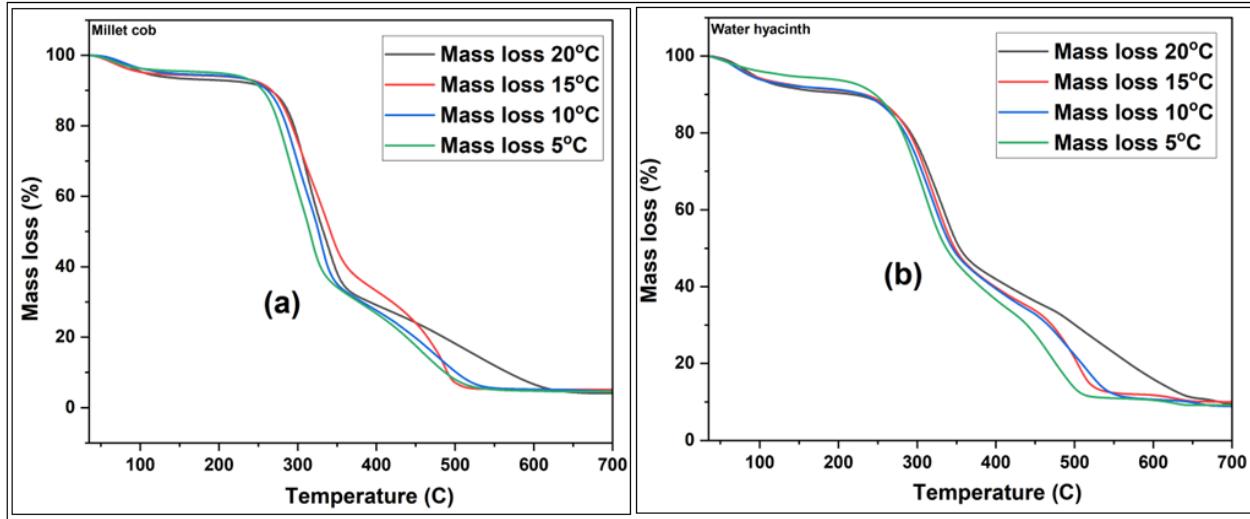


Figure 5.7: TG curves at four heating rates: (a) Millet cob and (b) water hyacinth

Figure 5.8 represents the millet cob and water hyacinth Differential TG (DTG) curves. These curves show that the temperature peak increases with the heating rate. This method gave a quantification of the moisture, volatile matter (hemicellulose, cellulose, ...), fixed carbon, and ash by constant weight lines. The rate of mass loss as indicated by the DTG curves is an indication of the temperature on the decomposition reactivity of each material. The maximum weight loss was observed for millet cob at temperatures 318 °C, 329 °C, 338 °C and 340 °C respectively at heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min. For water hyacinth the peak maximum weight loss is at 311 °C, 322 °C, 327 °C and 332 °C respectively at heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min.

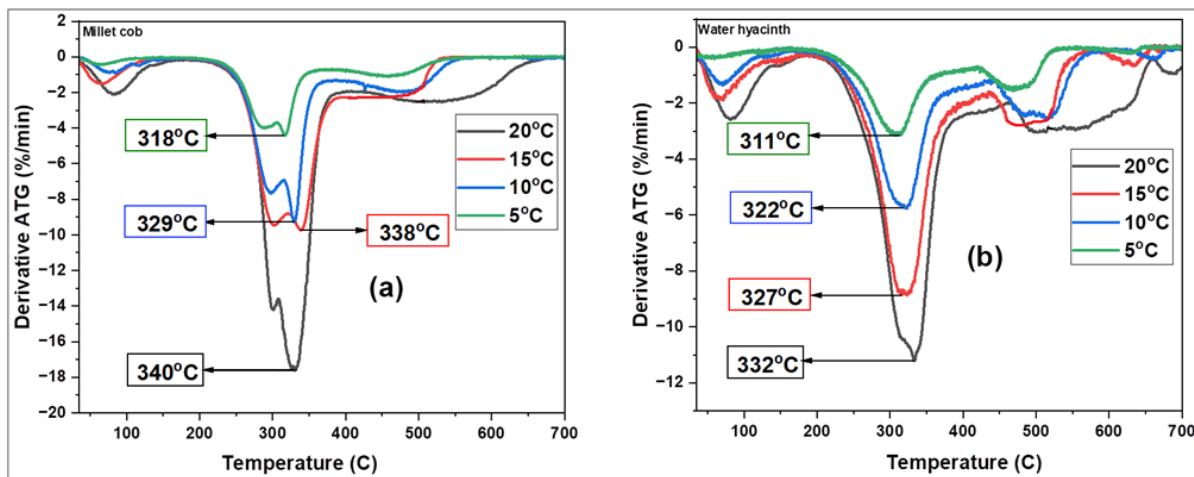


Figure 5.8: DTG curves at the heating rates of 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min and 20°C/min for:
(a) Millet cob and, (b) water hyacinth

Accordingly, the temperature peak of the thermal decomposition or the thermal degradation increases with the heating rate. This suggests that the peak temperature obtained is, of course, highly dependent on the heating rate applied to the sample, and the type of the sample, during pyrolysis. Also, the TG curves of the millet cob and the water hyacinth show a difference at the second transition. At this transition, the TG curve of the millet cob contains two peaks corresponding to the degradation of hemicellulose and cellulose respectively. However, water hyacinth TG curve has only one peak, which means that there is a superimposed decomposition of hemicellulose and cellulose. This difference could be explained by the fact that millet cob contains more lignin compared to water hyacinth [261]. This is an advantage for millet cob because lignin contributes to the formation of most of the solid residues such as carbon during pyrolysis [261].

5.3.5.2 Kinetic analysis

The kinetic analysis of the millet cob and water hyacinth pyrolysis was studied from the derivative thermogravimetric analysis results. DTG curves displayed three peaks corresponding to three distinct transition phases, with their maximum temperatures (T_m) illustrated in Figure 5.8. From the three maximum temperatures corresponding to the four heating rates and using above equation (5.11) and rewritten below, we obtain Kissinger plot of millet cob and water hyacinth (Figure 5.9).

Where: $\beta = \frac{dT}{dt}$ (T and t are the decomposition temperature and decomposition time respectively)

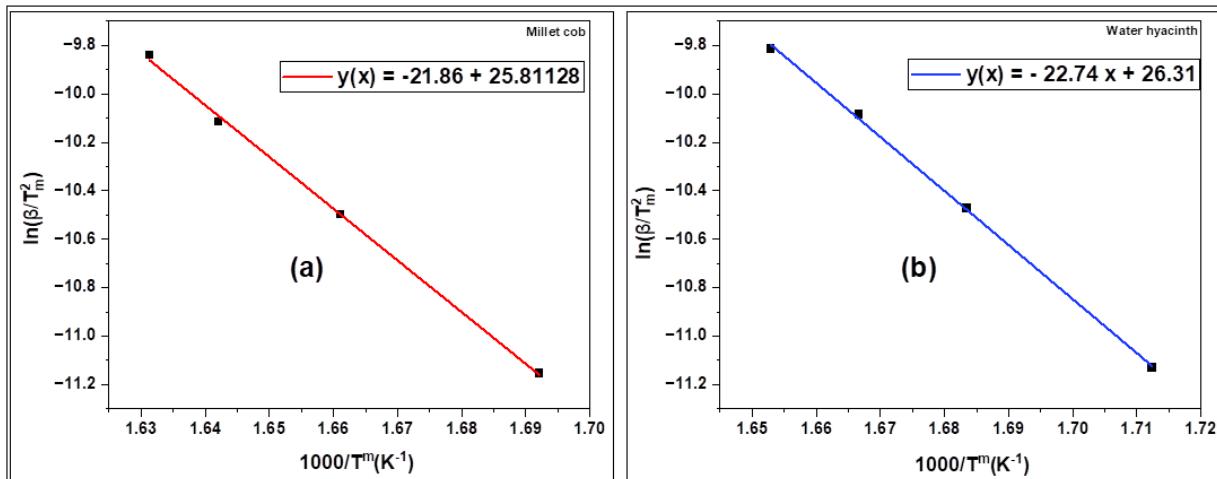


Figure 5.9: Kissinger plot ($\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1000/T$) for (a) millet cob and (b) water hyacinth

To determine the Activation Energy (E_a), one must calculate the slope of the linear fit to this plot, denoted as $-E/R$. Multiply this slope by $-R$ to obtain the activation energy, expressed as: $E_a = -(slope) \times R$

To determine the activation energy using the KAS method, we construct the $\ln(\beta/T_a^2)$ curve as a function of $1000/T_a$ (Figure 5.10). The slope of the resulting linear regression line, which is equal to $-E/R$, provides the activation energy (E_a) when multiplied by the gas constant (R). This graphical approach allows for accurate determination of the activation energy, which is essential for understanding the thermal decomposition kinetics of the biomass samples.

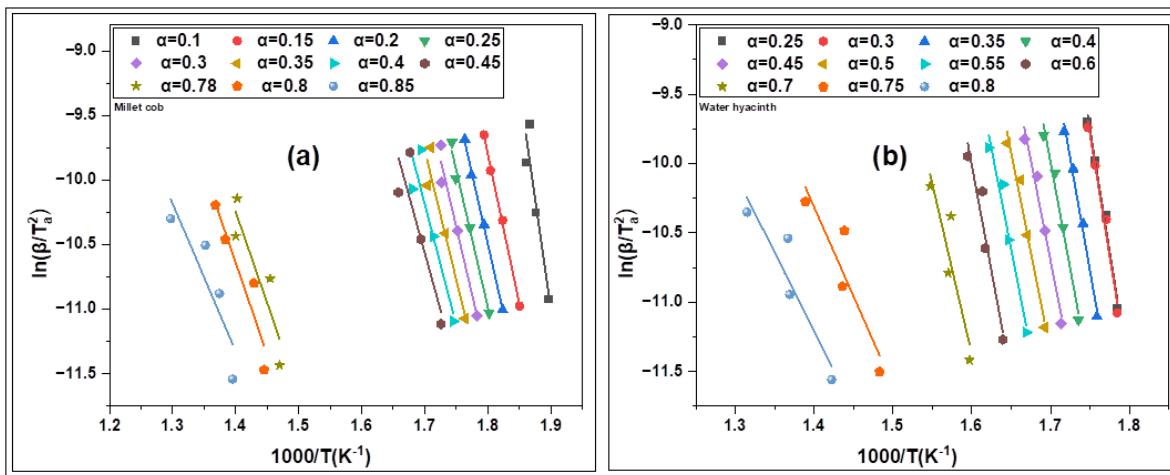


Figure 5.10: KAS Plot ($\ln(\beta/T_a^2)$ vs. $1000/T_a$) for (a) Millet Cob and (b) Water Hyacinth

Similarly, to determine the activation energy using the FWO method, we construct the $\ln(\beta)$ curve as a function of $1000/T_a$ (Figure 5.11). The fitting line for this curve will have a slope of -1.052 (E/R), which also facilitates the deduction of the activation energy.

Table 5.2 presents the activation energy values obtained by the Kissinger, KAS and FWO methods, these values are respectively close for each sample. For millet cob sample, according to Kissinger, KAS and FWO methods we obtain an average activation energy of 181 kJ/mol, 198 kJ/mol and 208 kJ/mol respectively. For water hyacinth, Kissinger, KAS, and FWO methods yielded 179 kJ/mol, 203 kJ/mol, and 210 kJ/mol, respectively. In the literature, the error of the activation energy is 2.5 % for cotton stalk, 3.2 % for sugarcane bagasse, 1.6 % for wheat straw [262]. The same range of errors can be applied in the present studies. The authors [263] in their study of activation energy by thermogravimetric analysis in an approach to using agricultural waste fibres

in bio-composites application found an average active energy value of 132.6 kJ/mol for sugarcane bagasse, 200.50 kJ/mol for coconut husks, 157.1 kJ/mol for pineapple leaf, and 136.7 kJ/mol for banana pseudo stem. Also, authors [242] in their study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass from thermogravimetric found a mean value of active energy from FWO and KAS methods respectively 213.0 and 201.7 kJ/mol.

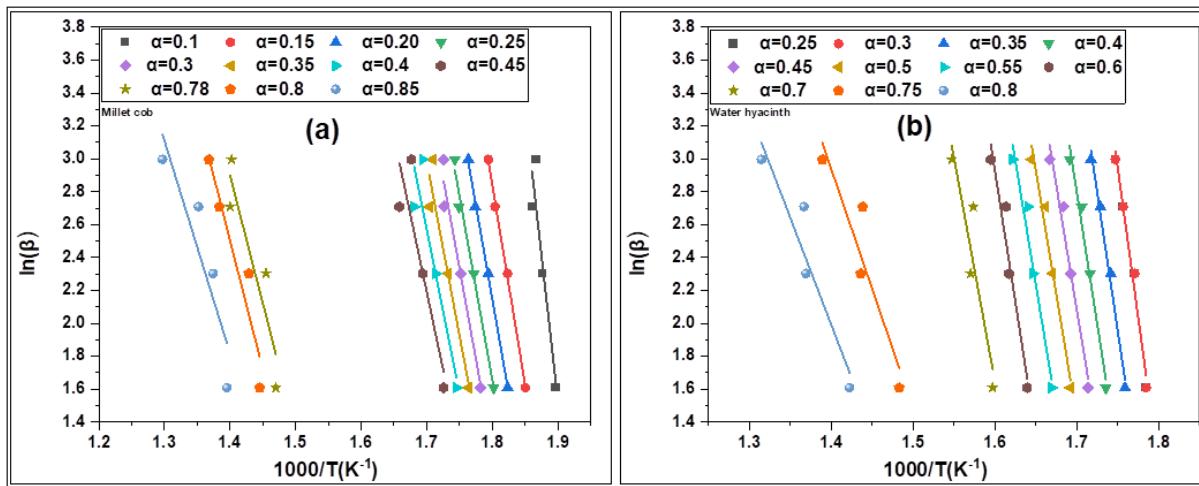


Figure 5.11: FWO plot ($\ln(\beta)$ vs. $1000/T_\alpha$) for (a) Millet Cob and (b) Water Hyacinth

To determine pre-exponential factor A in kinetic studies, methods such as Kissinger, KAS, and FWO are commonly applied. Each method involves plotting specific temperature-related terms against the inverse temperature at different heating rates. For all three methods, by obtaining E_a from the slope and using the intercept, the pre-exponential factor A is calculated for each method, giving insights into the frequency of successful collisions that lead to decomposition. The pre-exponential factor A is calculated using the following relation: $A = e^{intercept}$.

Tableau 5-2: Activation energy, pre-exponential factor and regression coefficient (R^2) by Kissinger, KAS and FWO methods

Sample	Kissinger method			KAS method			FWO method		
	E_a (kJ/mol)	A (/min)	R^2	E_a (kJ/mol)	A (/min)	R^2	E_a (kJ/mol)	A (/min)	R^2
MC	181	$1.8 \cdot 10^{15}$	0.98	198	$3.7 \cdot 10^{23}$	0.85	208	$9.6 \cdot 10^{29}$	0.87
WH	178	$6 \cdot 10^{15}$	0.97	203	$3.4 \cdot 10^{23}$	0.91	210	$1 \cdot 10^{30}$	0.92

Accordingly, the activation energy values obtained by the KAS method are close to those obtained for the FWO method. These activation energies values are slightly higher than the values obtained

by the Kissinger method. For a given method, the activation energy obtained from the pyrolysis of millet cob is like that obtained for the water hyacinth. This might be an indication that the decomposition kinetics of both samples are similar. This is supported by the pre-exponential factor values which are similar for both samples for the same method of analysis. The pre-exponential factor values increase from Kissinger method (10^{15}) to KAS method (10^{23}) and to FWO method (10^{30}). This indicates that the successful collisions that lead to decomposition are obtained using the FWO method. We may argue that FWO method followed by the KAS method might be the best method to characterize the decomposition mechanism of such a complex system. This agrees with the results obtained elsewhere on the kinetic studies of the decomposition of other biomass samples based on rice straw [46]. We also notice an average regression coefficient (R^2) value close to 1, which indicates fitting lines good accuracy.

Figure 5.12 shows the variation of activation energy (E_a) as a function of conversion for millet cob (a) and water hyacinth (b) during pyrolysis, as calculated by the KAS and FWO methods. The curves for both samples exhibit a similar pattern, although a slight stability is observed in the case of millet cob. This indicates more consistent kinetic behavior for millet cob compared to water hyacinth during pyrolysis. Such insights are crucial for optimizing pyrolysis processes and improving the efficiency of bioenergy production from these biomass sources.

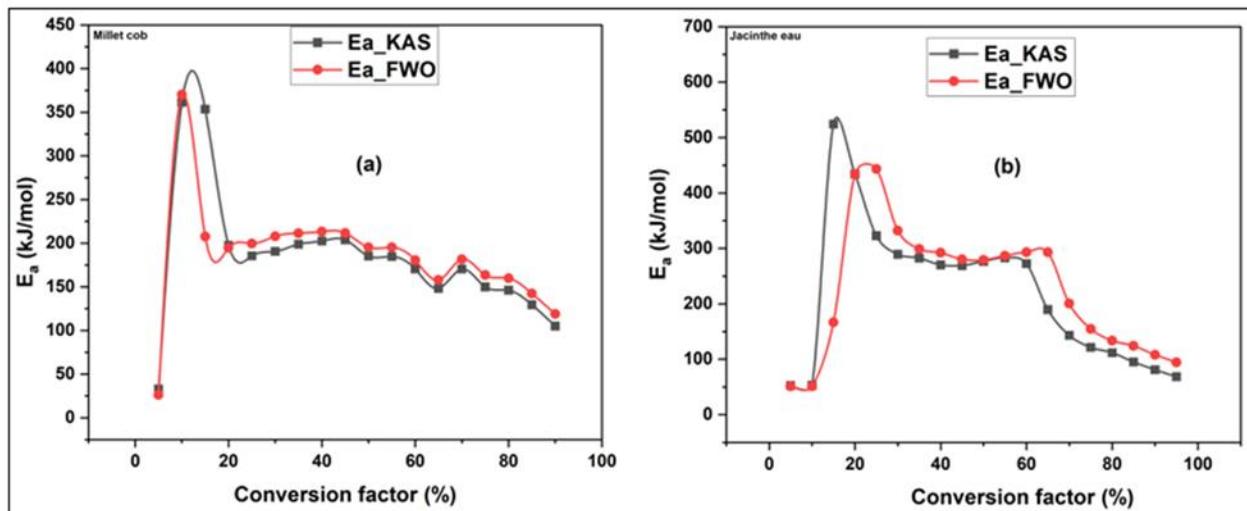


Figure 5.12: Variation of E_a with conversion factor for (a) millet cob and (b) water hyacinth

The plots reveal that the activation energy strongly depends on the conversion factor, suggesting that pyrolysis for both samples is a multi-step process involving several overlapping reactions. At the early stages of conversion ($5\% < \alpha < 15\%$), both samples exhibit a pronounced peak in activation energy, indicating the onset of volatile release as the biomass begins to thermally decompose. This initial peak corresponds to the formation of large amounts of volatile compounds, which require significant energy. After this peak, a notable decrease and stabilization of activation energy values is observed, reflecting the breakdown of weaker molecular bonds and the progressive degradation of volatile compounds.

A second peak in activation energy is observed between 55 and 75 % conversion, which corresponds to the primary degradation phase of lignin, a biomass component that decomposes at higher temperatures and requires more energy to decompose. This peak reflects the increased energy demand associated with lignin's complex structure and resistance to thermal decomposition. After 75 % conversion, the activation energy gradually decreases and stabilizes, indicating the final stages of pyrolysis. In this phase, most of the volatile compounds have been released and the reaction progresses toward the formation of a stable carbonaceous residue (biochar). This stabilization suggests minimal further reaction as the remaining material undergoes char formation with a lower energy demand.

Overall, the distinct activation energy peaks and patterns reflect the complex thermal behavior of biomass pyrolysis, with different components decomposing at different stages and requiring varying energy levels for bond dissociation and mass loss.

5.3.6 TG and kinetic analysis of the mixture of millet cob and water hyacinth

To better understand the thermal behavior and degradation kinetics of millet cob and water hyacinth, a mixture was prepared with equal parts (50 % by mass) of the two biomasses. The same tests as those carried out previously were applied to this mixture to evaluate its decomposition profile. The figure below illustrates the curves corresponding to the mass loss (a) as well as the derivative of the mass loss (b).

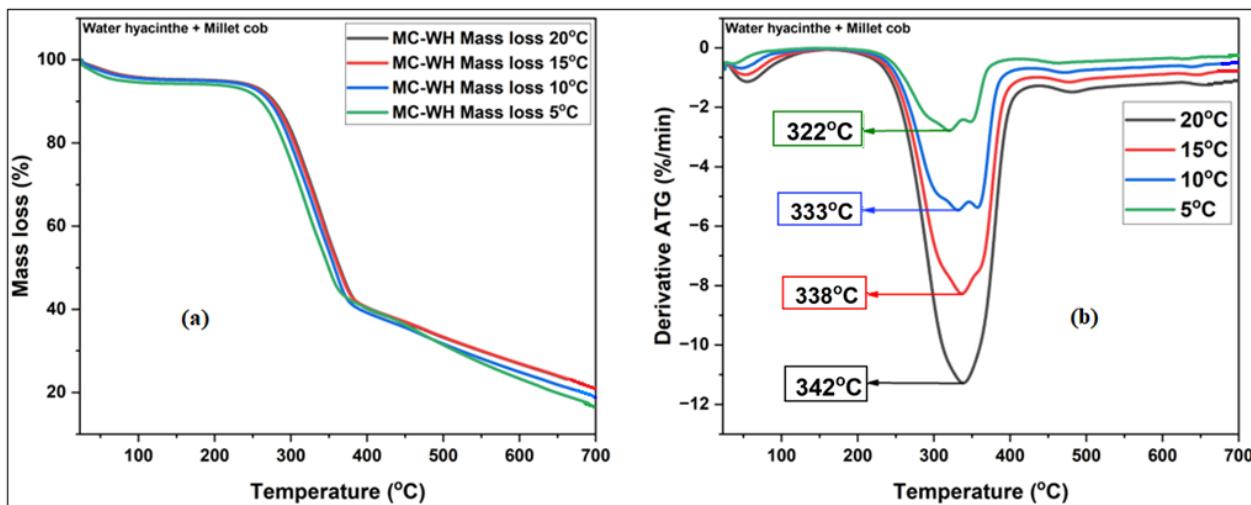


Figure 5.13: Mass loss (a), differential TG (a) curves at the heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min and 20 °C/min for mixture of millet cob and water hyacinth

Just like millet cob and water hyacinth individually, the thermogravimetric analysis (TGA) curve of their mixture displays three distinct transitions. The first transition, corresponding to water evaporation, results in a mass loss of approximately 6 % over a temperature range from 25 °C to 192 °C. The second transition, associated with the main decomposition phase, leads to a total mass loss of 59 % between 192 °C and 410 °C. This phase is divided into two stages, as is the case for the individual materials: from 192 °C to 336 °C, with a 26 % mass loss, and from 336 °C to 438 °C, with a further 33 % loss. The third transition, linked to the final degradation stage, causes a 15 % mass loss between 438 °C and 665 °C. The maximum decomposition temperatures of the millet cob–water hyacinth mixture are slightly higher than those of the materials analyzed separately, suggesting a thermal interaction that influences their degradation behavior. Furthermore, the presence of a significant amount of residual matter (ash) indicates a transformation process that may affect the stability and final composition of the residues.

The kinetic study of the millet cob and water hyacinth mixture was conducted under the same experimental conditions as those applied to the individual samples. The fitting curves were established using the Kissinger, KAS, and FWO methods, allowing for the determination of the kinetic parameters of the mixture. The figure below shows the fitted lines obtained respectively using the Kissinger method (a), the FWO method (b), and the KAS method (c).

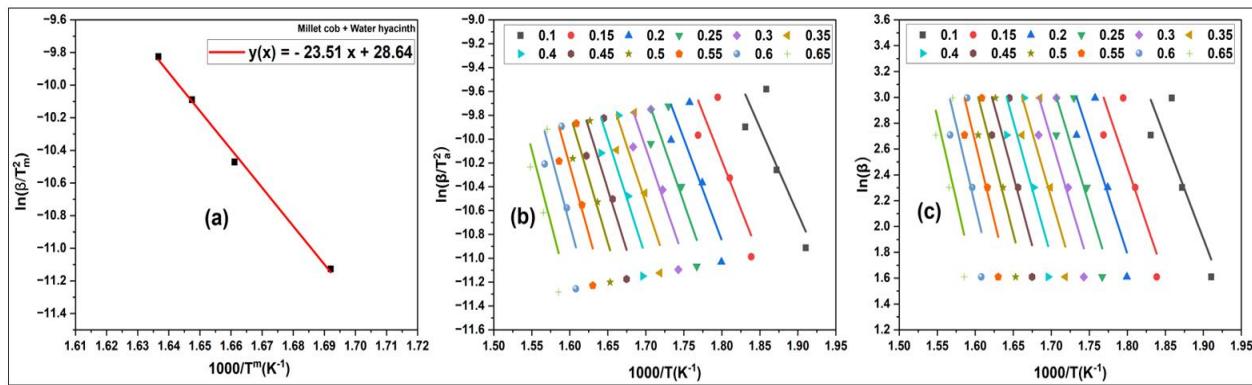


Figure 5.14: Fitting lines: Kissinger ($\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1000/T$) (a), KAS ($\ln(\beta/T_\alpha^2)$ vs. $1000/T_\alpha$) (b), FWO ($\ln(\beta)$ vs. $1000/T_\alpha$) (c)

The activation energy and pre-exponential factor values for the millet cob–water hyacinth mixture were determined using three kinetic methods: Kissinger, KAS, and FWO. The results obtained show a high degree of similarity across all three approaches, with slightly higher values compared to those calculated for millet cob and water hyacinth when analyzed individually. The table below presents the activation energy and pre-exponential factor values corresponding to the studied mixture.

Tableau 5-3: Activation energy, and pre-exponential factor of MC and WH mixture

Sample	Kissinger method			KAS method			FWO method		
	E (kJ/mol)	A (/min)	R ²	E (kJ/mol)	A (/min)	R ²	E (kJ/mol)	A (/min)	R ²
Millet cob + Water hyacinth	195	$6.4 \cdot 10^{16}$	0.99	211	$4.6 \cdot 10^{32}$	0.70	214	$8.7 \cdot 10^{35}$	0.73

These findings highlight the complexity of the thermal reactions within the mixture, suggesting specific interactions between its components that influence the kinetics degradation. The blend combines two distinct biomasses: millet cob, which is rich in lignin and cellulose, and water hyacinth, which contains higher levels of hemicellulose and mineral substances. As a result, the mixture forms a more heterogeneous and intricate network, characterized by less uniform molecular interactions. This behavior indicates that the degradation of the millet cob–water hyacinth mixture does not simply reflect the additive behavior of its individual components. Instead, synergistic effects appear to alter the thermal degradation pathways, making the mixed

system more resistant to pyrolysis. This may explain the slight increase observed in both the activation energy and the pre-exponential factor.

5.4 Discussion

The results obtained from the various thermal, kinetic, and morphological analyses of water hyacinth and millet cob precursors provide insights into the mechanisms leading to the formation of amorphous or crystalline carbon structures upon activation.

The proximate analysis reveals that millet cob has a higher volatile matter content (72.1 %) and lower ash content (5.5 %) compared to water hyacinth (68.9 % volatile, 8.9 % ash). This difference suggests a more intense decomposition and an abundant release of volatile gases during pyrolysis, enabling more aggressive activation of the material. The high gas release enhances pore formation, but may also disrupt atomic order, limiting crystalline domain formation. In contrast, the higher ash content in water hyacinth, due to its aquatic nature rich in mineral salts, may act as a catalyst for structural reorganization, promoting some degree of crystallinity.

XPS analysis indicates that activated carbon from millet cob has a slightly more graphitic surface (10 % sp^2) with less surface oxidation compared to water hyacinth (5% sp^2). However, water hyacinth contains more oxygenated functional groups and mineral elements (K, N, Cl), enhancing its chemical reactivity. These structural and chemical differences influence the conductivity, adsorption, and functionalization properties of the carbon materials during synthesis.

Thermogravimetric curves reveal that carbon formation begins at lower temperatures for millet cob (~400 °C) compared to water hyacinth (~455 °C), indicating a faster decomposition of organic components such as hemicellulose and cellulose in millet cob. However, this rapid decomposition often leads to a disordered atomic structure, contributing to the formation of amorphous carbon after activation. Conversely, the gradual thermal degradation of water hyacinth (volatile formation from 190 °C to 455 °C, followed by lignin decomposition up to 690 °C) promotes slow and orderly carbonization, allowing partial graphitic domain development. Additionally, the presence of lignin, suggested by the lamellar morphology observed via SEM, supports the formation of rigid and more ordered carbon structures. Since the lignin of water hyacinth is thermally stable, its slow transformation at high temperatures facilitates carbon crystallization during activation.

The thermogravimetric curves indicate that carbon formation starts at 400 °C for millet cob and 455 °C for water hyacinth, with degradation stabilizing at 650 °C for millet cob and 690 °C for water hyacinth. Therefore, for activated carbon synthesis following chemical method, the heating rate should be selected between 5 °C/min and 10 °C/min, with carbonization temperatures reaching up to 700 °C. The slightly higher activation energies observed for water hyacinth (up to 210 kJ/mol using the FWO method, compared to 208 kJ/mol for millet cob) indicate greater thermal resistance, which could also contribute to the formation of more ordered carbon structures under prolonged activation conditions.

The heterogeneous network formed by blending millet cob and water hyacinth requires greater energy input to initiate the thermal degradation of the combined system, resulting in a higher activation energy. During heating, the intermediate products generated from the decomposition of water hyacinth may interact with the more stable carbon chains of millet cob. These interactions can delay certain reactions or induce transient stabilization effects, thereby requiring additional energy to sustain decomposition. Furthermore, the mixture exhibits a wider variety of chemical bonds, which increases the number of possible reaction pathways. This leads to a greater number of potential effective collisions, ultimately contributing to a higher pre-exponential factor.

SEM images further support these findings. The millet cob precursor exhibits regularly shaped particles, sometimes hexagonal, with a compact structure. This compactness may limit structural rearrangements during carbonization, reinforcing the formation of amorphous carbon, despite the development of porosity. In contrast, water hyacinth presents a lamellar morphology, with sheet-like structures and flat surfaces, characteristic of lignin-rich plant fibers. This spatial arrangement facilitates carbon sheet stacking during pyrolysis and activation, aiding in the formation of ordered domains like graphite. EDS analysis further confirms these distinctions. Although both materials have high carbon content, the presence of minerals in water hyacinth (Na, Ca, K) may act as a catalyst, facilitating the formation of crystalline structures at high temperatures.

Overall, findings from thermal, morphological, chemical, and spectroscopic analyses clearly demonstrate that the structural properties of synthesized activated carbon depend significantly on the nature of the plant precursor. Activated carbon derived from water hyacinth is likely to exhibit partially crystalline characteristics, driven by slow thermal degradation, a lamellar morphology conducive to ordered stacking, and surface minerals acting as graphitization catalysts. Conversely,

activated carbon from millet cob is expected to display a predominantly amorphous structure, resulting from rapid carbonization, a less functionalized surface, and a compact morphology unfavorable to crystalline organization.

5.5 Conclusion

This study investigated millet cob and water hyacinth as potential precursors for activated carbon in lithium-ion battery electrodes. Comprehensive characterization through thermogravimetric, proximate, SEM, EDS, and XPS analyses revealed distinct properties for each biomass.

Millet cob demonstrated high volatile matter and fixed carbon content, along with low moisture and ash levels, suggesting favorably activated carbon yield and porosity development with reduced pre-drying energy requirements. XPS analysis indicated a carbon-rich, slightly graphitic (~10 % sp^2) surface with limited functionalization. In contrast, water hyacinth exhibited a more functionalized and oxidized surface, despite its low sp^2 carbon content (~5 %), enhancing its surface adsorption and electrochemical doping potential. Chemical activation with KOH at 700 °C could further improve water hyacinth's graphitization due to its inherent mineral content, acting as a catalyst for carbon structural ordering. SEM revealed key morphological differences: millet cob displayed a compact, granular structure, while water hyacinth exhibited fibrous, lamellar morphology, influencing porosity and graphitic structure formation upon activation.

Thermogravimetric analysis of a millet cob–water hyacinth mixture showed altered thermal behavior compared to individual biomasses, with higher decomposition temperatures, broader mass loss profiles, and increased residual ash. These findings suggest synergistic interactions that enhance thermal stability and modify degradation kinetics, making the mixture more resistant to pyrolysis. The higher activation energy and pre-exponential factor indicate complex reaction kinetics, highlighting that the mixture behaves as an integrated system rather than a simple combination of individual components.

In summary, activated carbon from millet cob is expected to be predominantly amorphous due to rapid decomposition and compact morphology, whereas water hyacinth-derived carbon may develop a partially crystalline structure, aided by slower carbonization, sheet-like morphology promoting stacking, and catalytic mineral content. These insights provide valuable guidance for optimizing biomass selection and processing conditions for high-performance electrode materials.

Acronyms and abbreviations**BT:** Brunauer, Emmett et Teller**C:** Carbon**CM:** Carbonous materials**DTG:** Derivative thermogravimetric**E_a:** Activation energy**EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy**EIS:** Electrochemical Impedance Spectroscopy**FWO:** Flynn-Wall-Ozawa**HCl:** Hydrogen chloride**H₃PO₄** Phosphoric acid**KAS:** Kissinger-Akahira-Sunose**KOH:** Potassium hydroxide**Li⁺:** Lithium Ion**MC:** Millet cob**N₂:** Nitrogen**NLDFT:** Non-Local Density Functional Theory**R_{ct}:** Charge transfer resistance**R_e:** Electrolyte resistance**SEM:** Scanning Electron Microscopy**TGA:** thermogravimetric analysis**WH:** Water Hyacinth**XRD:** X-ray diffraction

Data cannot be shared openly but are available on request from authors:

Data sets generated during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Declaration of interests

- The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.
- The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Oumarou Savadogo reports administrative support was provided by Polytechnique Montreal.

Oumarou Savadogo reports a relationship with Polytechnique Montreal that includes: employment. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Credit: Authorship contribution statement

Zemane Anthelme: Data curation, all experimental data collections, Writing – original draft.

Oumarou Savadogo: Conceptualization, Formal analysis, Supervision, Validation, Writing – review & editing.

Acknowledgements

We thank the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (RGP20002705) for the financial

CHAPITRE 6 Article 2 : Electrochemical Performances of Li-ion batteries based on LiFePO₄ Cathodes Supported by Bio-Sourced Activated Carbon from Millet Cob (MC) and Water Hyacinth (WH)

Wend-Waoga Anthelme Zemane ¹, and Oumarou Savadogo ^{2,*}

¹ Affiliation 1; wend-waoga-anthelme.zemane@polymtl.ca

* Correspondence: osavadogo@polymtl.ca; Tel.: 1 514 690 4725

Nom de la revue : Batteries

Date de soumission : 14 mai 2025

Abstract: The electrochemical performance of Li-ion batteries employing LiFePO₄ (LFP) cathodes supported by bio-sourced activated carbon derived from millet cob (MC) and water hyacinth (WH) were systematically investigated. Carbon activation was carried out using potassium hydroxide (KOH) at varying mass ratios of KOH to precursor material: 1:1, 2:1, and 5:1 for both WH and MC-derived carbon. The physical properties (X-ray diffraction patterns, BET surface area, micropore and mesopore volume, conductivity, etc.) and electrochemical performance (specific capacity, discharge at various current rates, electrochemical impedance measurement, etc.) were determined. Material characterization revealed that the activated carbon derived from MC exhibits an amorphous structure, whereas that obtained from WH is predominantly crystalline. High specific surface areas were achieved with activated carbons synthesized using a low KOH-to-carbon mass ratio (1:1), reaching 413.03 m²·g⁻¹ for WH and 216.34 m²·g⁻¹ for MC. However, larger average pore diameters were observed at higher activation ratios (5:1), measuring 8.38 nm for KOH/WH and 5.28 nm for KOH/MC. For both biomass-derived carbons, optimal electrical conductivity was obtained at a 2:1 activation ratio, with values of 14.7×10^{-3} S·cm⁻¹ for KOH/WH and 8.42×10^{-3} S·cm⁻¹ for KOH/MC. The electrochemical performance of coin cells based on cathodes composed of 85% LiFePO₄, 8% of these activated carbons, and 7% polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder, with lithium metal as the anode were studied. The LiFePO₄/C (LFP/C) cathodes exhibited specific capacities of up to 160 mAh·g⁻¹ at a current rate of C/12 and 110 mAh·g⁻¹ at 5C. Both LFP/MC and LFP/WH cathodes exhibit optimal energy density at specific values of pore size, pore volume, charge transfer resistance (R_{ct}), and diffusion coefficient (D_{Li}), reflecting a favorable balance between ionic transport, accessible surface area, and charge conduction. Maximum energy densities relative to active mass were recorded at 544 mWh·g⁻¹ for LFP/MC 2:1, 554 mWh·g⁻¹ for LFP/WH 2:1, and 568 mWh·g⁻¹ for

the reference LFP/graphite system. These performance results demonstrate that the development of high-performing bio-sourced activated carbon depends on multiple parameters, including chemical composition, purity, specific surface area, pore volume and size distribution, as well as electrical conductivity.

Keywords: LiFePO₄, lithium, activated carbon, water hyacinth, millet cob, porosity, coin cells, cycling performance, specific capacity, electrochemical impedance spectroscopy.

6.1 Introduction

The Lithium iron phosphate has emerged as a cost-effective and promising positive electrode material for lithium-ion batteries, particularly suited for applications in electronics, telecommunications, transportation, and beyond. Since its introduction as a cathode [129], LiFePO₄ has demonstrated numerous advantages, including a highly theoretical capacity (170 mAh/g), exceptional longevity, an excellent stable discharge profile, the ability to handle high current rates, moderate or low cost, natural presence of its constituent elements on earth, excellent thermal and chemical stability and more environmentally friendly utilization than the other cathode-based materials [128], [264], [265]. Its thermal stability, attributed to its phospho-olivine structure, is rooted in a unique crystalline configuration: oxygen atoms form a hexagonal close-packed lattice, iron ions create zigzag chains of octahedra connected by phosphate (PO₄) groups, and Li⁺ ions occupy octahedral sites arranged in one-dimensional tunnels along the [010] axis [54], [128], [129], [264]. The P⁵⁺ ions create strong covalent bonds with oxygen and confer high structural stability, enhancing thermal resistance and ensuring reliable performance at elevated temperatures, a critical advantage for demanding applications. Additionally, it has been shown that [130] the combination of phosphorus and iron optimizes redox energy, generating a voltage of 3.4 V relative to Li/Li⁺, a key factor for stable electrochemical performance. The excellent reversibility of LiFePO₄ is linked to the structural similarity between LiFePO₄ and FePO₄ [130]. During the phase transition between these two states during de-lithiation, changes in crystal parameters remain minimal, with a volume reduction of only 6.8 % and a density increase of 2.6 %, reducing structural stress during charge-discharge cycles [128]. Composed of naturally abundant elements such as iron, lithium, and phosphorus, LiFePO₄ could reduce cathode costs by 10–50% of the total lithium-ion battery cost, enhancing its competitiveness for large-scale commercial applications [128], [131].

Despite its many advantages, certain limitations hinder the widespread adoption of LiFePO₄. Its low ionic diffusivity ($\sim 10^{-14}$ cm²/s) and poor electronic conductivity ($\sim 10^{-9}$ S/cm) limit its performance during rapid charge and discharge cycles. This low electronic conductivity was attributed to the bonding structure of iron atoms: FeO₆ octahedra share vertices rather than edges or faces, increasing the distance between iron atoms and complicating electron transport [264], [132]. Another limitation of this cathode material is its low operating voltage, which is not higher than 3.4 V vs. Li/Li⁺ whereas the other commercial cathodes exhibit potential closer to 4 V vs. Li/Li⁺. To address these drawbacks, various approaches have been developed, including particle

size reduction [266], [267], [268], doping with metals [266], [269], [139], and coating LiFePO₄ particles with carbon [266], [270], [271], [272], [273]. These methods improve electronic conductivity and overall performance, though they may incur additional costs. Issues are also related to the long-term stability of the dopant. Ongoing research aims to identify innovative and cost-effective solutions to optimize LiFePO₄’s performance and stability while controlling expenses [274].

On the particle size reduction, it has been noted [36] that nanomaterials exhibit excellent mechanical stress resistance, facilitating adaptation to volume changes during charge-discharge cycles while improving lithium-ion diffusion and electron transfer due to reduced diffusion distances. However, their highly specific surface area makes them susceptible to undesirable side reactions, such as electrolyte degradation, which can affect chemical stability. Moreover, excessively small particle sizes may reduce electronic conductivity and lead to agglomeration, complicating processing and incorporation into composite materials [26], [136], [13]. Metal doping has proven effective in enhancing Li⁺ ion diffusion and cathode conductivity [13], [16], [17], [18]. It has been shown that integrating super-valent ions [13], such as Mg²⁺, Al³⁺, or Ti⁴⁺, can increase electronic conductivity by orders of magnitude by creating p- and n-type semiconducting regions. It has been shown that partial replacement of Fe²⁺ with Mn²⁺ improves conductivity, achieving a specific capacity exceeding 140 mAh/g with minimal performance loss over cycles [128], [132]. Additionally, it has been confirmed that doping with precious metals like platinum and palladium significantly enhances electrochemical properties [139], [16], [17], [18]. On the contrary, it has been noted that aliovalent doping is poorly tolerated by the olivine structure of LiFePO₄, as dopant ions are not always well integrated into the crystal lattice, limiting their effectiveness in improving electronic conductivity [140], [141]. To overcome the conductivity limitations of LiFePO₄ cathodes, it has been suggested [142] to use conductive carbon-based materials as supports, promoting optimal lithium-ion flow and enhancing electrochemical performance. Several studies [36], [34], [35], [29], [275], [276], [277] have explored the application of carbon coatings at varying percentages to strengthen conductivity and optimize overall cathode performance.

More recently, several studies have focused on the improvement of the performance of LiFePO₄ cathodes. A study explored the effect of holes created by a picosecond pulsed laser on the high-rate performance of a hybrid LiFePO₄/activated carbon electrode [278]. Another research effort involved wrapping LiFePO₄ particles with a combination of activated carbon and reduced graphene

oxide, yielding cathodes with remarkably high capacities and specific energy densities [279]. A separate investigation prepared LFP/C composites with varying carbon contents via the carbothermal reduction method. Accordingly, it was found that the amount of carbon significantly influences the material properties: increasing the carbon content led to smaller and more uniformly distributed particles. Among the tested samples, the LFP/C-15 composite exhibited the best electrochemical performance, achieving a discharge capacity of 160.7 mAh g^{-1} after 100 cycles at 0.1 C, and maintaining a capacity retention of 82.1% [280].

This innovative study explores the use of bio-sourced carbon derived from agricultural waste, such as millet cob (MC) and water hyacinth (WH), to develop LiFePO₄ (LFP) cathodes for lithium batteries. These novel materials, applied in this context for the first time, are expected to provide new scientific insights on the correlation which might exist between the physicochemical properties and the improvements in the electrochemical parameters of LFP cathodes enhanced with bio-derived carbon from MC and WH. This research will help to advance in understanding how bio-sourced carbon additives influence the performance of LFP-based cathodes in lithium-ion batteries.

6.2 Materials and Methods

6.2.1 Materials, electrodes, Li-ion battery cell elaboration and fabrications

The millet cob and water hyacinth samples were chemically activated using potassium hydroxide (KOH) as the activating agent. Three different concentrations were investigated: 10% KOH (KOH/CM 1:1), 20% KOH (KOH/CM 2:1), and 50% KOH (KOH/CM 5:1). Accordingly, the activated carbon samples derived from millet cob were labeled as KOH/MC 1:1, KOH/MC 2:1, and KOH/MC 5:1, while those from water hyacinth were referred to as KOH/WH 1:1, KOH/WH 2:1, and KOH/WH 5:1. The synthetic graphite powder (99.99% purity), used as a reference material, was supplied by Sigma Aldrich.

The electrolyte, supplied by Sigma Aldrich, consisted of a 1 M solution of LiPF₆ dissolved in an equimolar mixture of ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), and ethyl methyl carbonate (EMC), ensuring high ionic conductivity and thermal stability for lithium-ion battery operation. A 25 μm -thick microporous polypropylene membrane (Celgard® 2400) was used as the separator, cut into 1.90 cm discs to fit the dimensions of the coin cells.

Electrodes were fabricated using LFP powder (Sigma Aldrich) and lithium metal discs (MSE Supplies). A polymeric binder, polyvinylidene fluoride (PVDF), dissolved in dimethylacetamide (DMAC), was used to homogenize and coat the active LiFePO₄/carbon (LFP/C) mixture onto an

aluminum current collector. The electrode assembly was carried out in CR2032 coin cell using standard components, including casings, springs, spacers, and gaskets. The electrode composition consisted of 85% LFP, 8% activated carbon or graphite, and 7% PVDF dissolved in DMAc at 60°C. All assembly steps were performed in an argon-filled glove box to prevent exposure to moisture and oxygen.

6.3 Methods

6.3.1 X-ray diffraction (XRD)

The crystalline phase, structural characteristics, and purity of the synthesized powder were analyzed using a Bruker D8 X-ray diffractometer equipped with a CuK α radiation source ($\lambda = 0.15406$ nm, $E = 8.04867$ keV). The measurements were conducted in θ –2 θ geometry, with a scanning range from 5 ° to 80 ° (2 θ), a step size of 0.02 °, and an angular sweep rate of 0.02 °/s.

6.3.2 Specific surface area determination by the Brunauer–Emmett–Teller method

The specific surface area (S_{BET}), pore volume, and pore size distribution (PSD) of the various samples were characterized using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. These measurements were conducted with a Quantachrome AS1Win™ automated gas sorption analyzer, which utilizes acquisition and reduction software for data collection and analysis.

Prior to analysis, the LFP powder was degassed under dynamic vacuum ($\leq 10^{-3}$ mbar) at 300 °C for 3 H to eliminate adsorbed impurities. A mass of 791.50 mg was then loaded into the BSD-PM sample tube. The sample was cooled to 77.3 K (liquid nitrogen temperature), and nitrogen adsorption isotherms were measured as a function of relative pressure (P/P_0), with P_0 representing the initial pressure (1.0258 bars). BET surface area analysis was performed in the range of $P/P_0 = 0.05$ –0.30. Subsequently, the pressure was increased to near saturation ($P/P_0 \approx 0.99$) and then gradually decreased to obtain the desorption branch for Barrett–Joyner–Halenda (BJH) mesopore analysis (pore sizes 2–50 nm). Finally, low-pressure adsorption data ($P/P_0 < 0.01$) were collected for Horváth–Kawazoe (HK) micropore characterization (<2 nm).

6.3.3 Pore Size Distribution techniques

Several techniques are available in the literature for characterizing carbonaceous pore systems from BET measurement, including the BJH method [281], HK method [281], SF (Saito-Foley) method [282], NLDFT(non-local density functional theory) method [283] and MP(Micropore) method [284]. These analytical models provide meaningful insights into the pore architecture of synthesized activated carbons [285]. The HK and SF methods are widely employed for quantifying

micropore size distributions, whereas the BJH method is commonly used to assess mesoporosity. NLDFT offers a more comprehensive analysis, capable of simultaneously resolving micropores, mesopores, and macropores [283]. In the present study, micropores were characterized using the HK method, while mesopores and macropores were analyzed via NLDFT, a robust, multi-parametric technique for detailed pore size and distribution evaluation.

6.3.4 Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy

Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the surface morphology and microstructure of activated carbon (WH and MC), including particle size and surface characteristics. Imaging was performed using a JEOL JSM-7600F thermal field-emission scanning electron microscope (FE-SEM), operated at an acceleration voltage of 15–30 kV and a probe current ranging from 0.1 pA to 200 nA. The system was equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector for elemental mapping and compositional analysis. EDS, a qualitative technique, was employed to identify and characterize the elementary constituents of the synthesized carbon samples [286] [287] [288].

6.3.5 Conductivity measurement of the activated carbons

Electrical conductivity was measured using the four-point probe method with a Lucas Lab S-302 instrument. This test assessed the conductivity of the activated carbon, a critical property for its performance as an electrode material in battery applications.

6.3.6 Electrochemical characterization

The electrochemical performance evaluation comprised galvanostatic charge–discharge tests, cycling stability measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). These techniques were used to determine key performance metrics, including specific capacity, Coulombic efficiency, Peukert coefficient, cycling durability of the cathodes, and lithium-ion diffusion coefficients. The results were analyzed to assess the influence of activated carbon properties on cathode behavior and compared to those obtained using graphite, to evaluate the advantages of bio-based carbon materials.

Electrochemical testing of Li-ion coin cell with LFP/C was performed using a Princeton Applied Research 273A potentiostat, a Solartron CellTest 1470 multichannel potentiostat (Scribner), and a Solartron 1255B frequency response analyzer (Scribner). The 273A potentiostat was employed for cyclic voltammetry analysis, while the Solartron 1470 multichannel potentiostat was used for

galvanostatic charge–discharge cycling. The Solartron 1255B analyzer, interfaced with the 273A system, enabled the acquisition of EIS data.

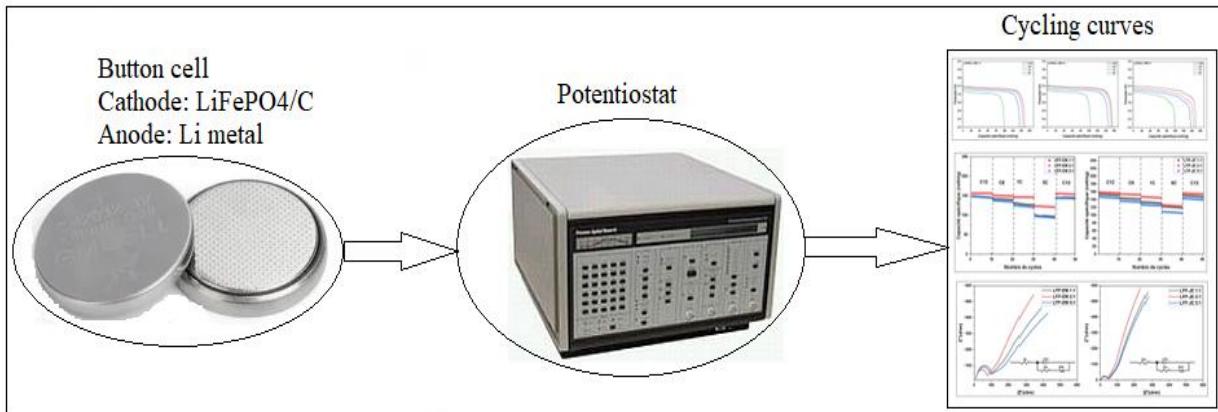


Figure 6.1: Flowchart of button cell testing.

6.4 Results and discussion

6.4.1 Morphological and structural characterization of pure LiFePO₄

Figure 6.2a displays the XRD pattern of the synthesized LiFePO₄ powder. For comparison, the reference diffraction pattern of pure LiFePO₄, based on standard card 01-090-1862, is shown in figure 6.2b [289]. All diffraction peak positions in figure 6.2a closely match those of the reference, confirming the successful formation of the LiFePO₄ phase. Moreover, the sharp and well-defined peaks indicate a high degree of crystallinity and confirm the presence of the stable triphylite phase. Well-ordered crystalline structures help for optimizing ionic conductivity and facilitate lithium-ion transport by providing well-defined diffusion pathways, which is indispensable for efficient charge/discharge cycling.

SEM analysis (Figure 6.3) reveals that the LiFePO₄ particles exhibit relatively uniform morphology, ranging from spherical to ellipsoidal shapes, with particle sizes between 100 nm and 500 nm. However, SEM micrographs also show evidence of particle agglomeration (highlighted by red circles), which could negatively impact cathode performance by limiting electrical conductivity, increasing ion diffusion path lengths, and ultimately reducing overall electrochemical efficiency.

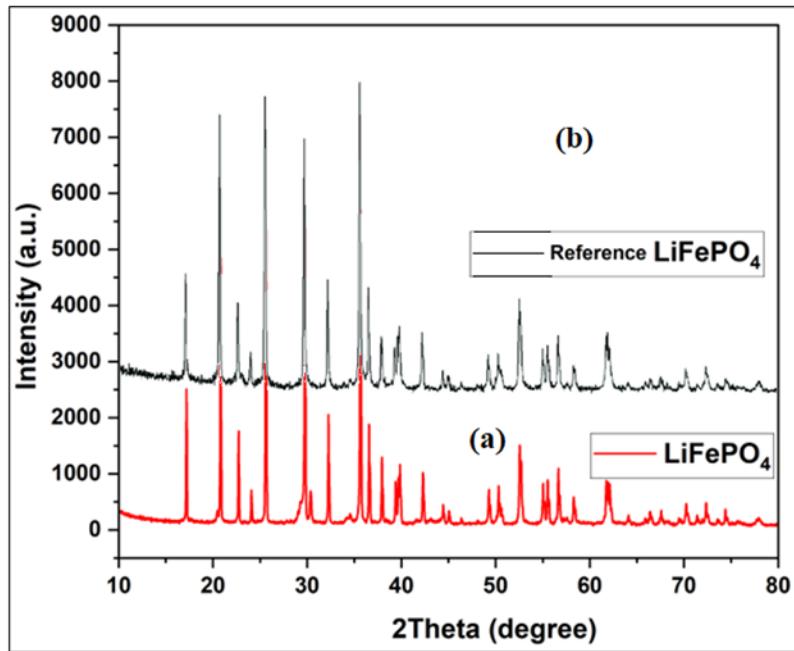


Figure 6.2: X-ray Diffractogram of present LiFePO₄ (a) and the standard LFPO₄ (b) [289].

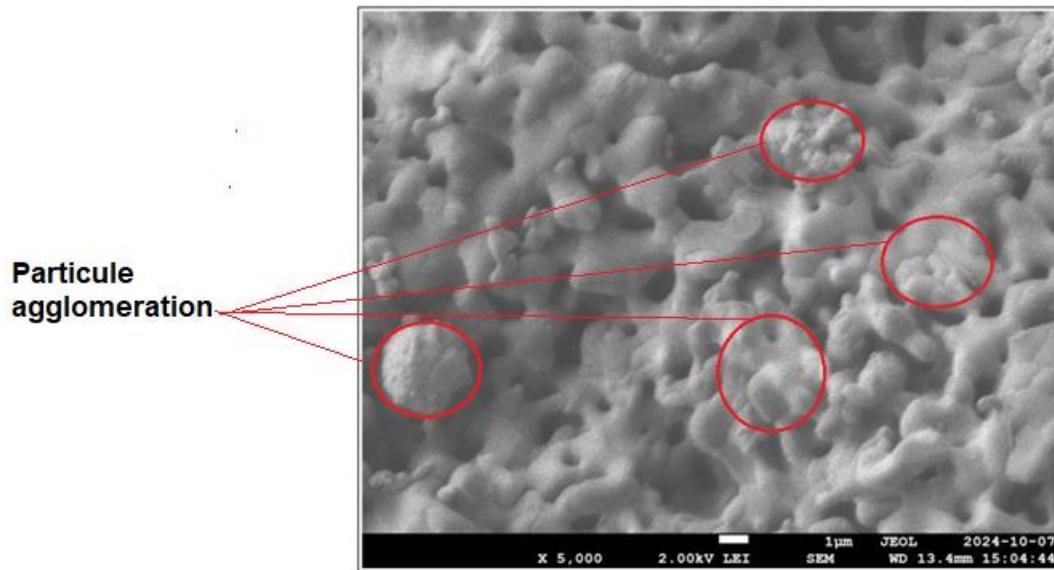


Figure 6.3: SEM Image of the present LiFePO₄ Powder: x5000.

Figure 6.4 illustrates the nitrogen adsorption–desorption isotherms of LiFePO₄, showing the variation of the adsorbed volume (cm³/g) as a function of relative pressure (P/P₀). The hysteresis loop corresponds to type H4 according to IUPAC classification, indicating the coexistence of micropores and mesopores in the material. The initial rise in nitrogen adsorption at low relative pressures suggests the presence of micropores (<2 nm), as these are typically filled first. This is

followed by a more pronounced increase in adsorption at higher relative pressures, characteristic of mesoporous structures (2–50 nm). Thus, the isotherm supports the presence of both pore types, with mesopores likely predominating, as inferred from the overall shape of the curve. This porosity suggests a hierarchical pore structure that may enhance electrolyte accessibility and facilitate ion transport within the electrode material. [290].

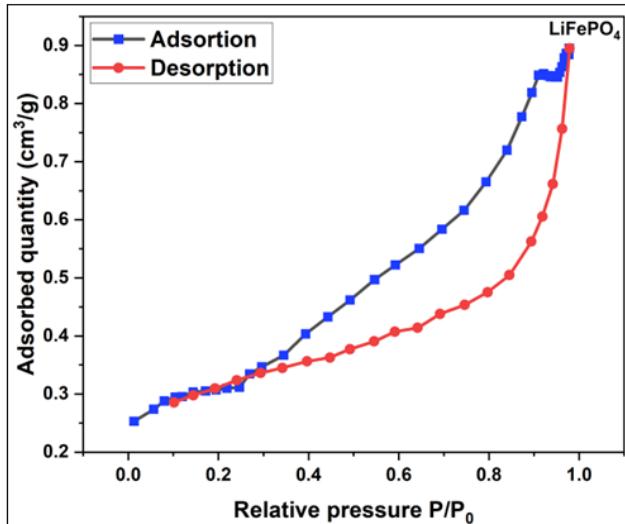


Figure 6.4: Variation of the adsorbed quantity (cm³/g) vs. relative pressure P/P₀ of nitrogen adsorption and desorption isotherms of LFP

The PSD, specifically for mesoporous structures, was evaluated using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method, which is based on the Kelvin equation (Equation 6.1) [291]. This model provides a quantitative framework for converting nitrogen adsorption data into PSD profiles. According to the BJH approach, the radius of the condensate with a hemispherical meniscus (r_i), or the curvature radius of the adsorbent surface (r_i), is expressed in nanometers and defined as follows:

$$r_i = -\frac{2\sigma V \cos\theta}{RT \ln(\frac{P_i}{P_0})} \quad (6.1)$$

Where σ is the liquid surface tension of the adsorbate in N/cm, V is the molar volume of the liquid phase in ml/mol; Θ is the contact angle between the meniscus and the solid wall in radians; R is the ideal gas constant (8.31 J/(mol.K)); T is the temperature in Kelvin (K); P_i is the applied pressure in atm; P_0 is the reference pressure in atm; P_i/P_0 is the partial pressure when pressure P_i is applied to the sample.

From this relation, a set of algorithms is employed to estimate pore structure characteristics at each relative pressure P_i/P_0 , based on nitrogen adsorption–desorption isotherms. These include the pore anisotropy factor b_i , defined as the ratio of pore length (L_i) to pore diameter (D_i), that is, $b_i = L_i/D_i$. The method also enables the determination of pore surface area (S_{p_i}), pore volume (V_{p_i}), and pore radius ($r_i = D_i/2$) at each relative pressure. By plotting $\log(S_{p_i}^3/V_{p_i}^2)$ vs. $\log r_i$, a linear relationship is obtained with slope $s_i = \alpha_i - 1$ where α_i is defined as the pore length parameter. This slope is further related to the pore length (l_i) via the power law relation: $l_i = kr_i\alpha_i - 1$, where k is a proportionality constant (in grams). Thus, α serves as a parameter for assessing pore elongation. For pores narrower than 2 nm, the fluid–solid interaction becomes dominant, necessitating alternative models. In such cases, the pores are classified as micropores, and their filling occurs in the pre-capillary condensation region of the physisorption isotherm. The Horváth–Kawazoe (HK) method offers a specialized approach to determining micropore size distributions. Initially developed for slit-shaped carbonaceous pores, it has since been adapted to account for cylindrical geometries such as those found in silica-based materials. The HK model is founded on the principle that the relative pressure required to fill micropores of a specific shape and size is directly correlated with the adsorbate–adsorbent interaction energy [292].

Based on these interaction energies, the following equation (Equation 6.2) was developed to relate variations in partial pressure to pore dimensions and relevant physical parameters [292].

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \frac{N_a A_a + N_A + A_A}{\sigma^4 (l-d)} \times \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (6.2)$$

Where: K is Avogadro's number ($K = 6,02 \times 10^{23}$); σ is the distance between a gas atom and the surface at zero interaction energy, l is the distance from the surface; N_a is the number of atoms per unit area of the surface, A_a is a constant; $d = d_a + d_A$, where d_a is the diameter of an adsorbent atom, and d_A is the diameter of the adsorbate molecule. The condition $l > d$ must be satisfied for the interaction model to remain valid.

A comprehensive analysis of LiFePO₄'s textural properties as a cathode material was conducted using BET surface area measurements in conjunction with BJH and HK pore structure analyses (figures 6.5, 6.6, Table 6.1). The resulting data detailing specific surface area, PDS, and pore diameter profiles offer key insights into the structure property relationships governing the material's suitability for lithium-ion battery applications.

Tableau 6-1: Specific surface area and pore characteristics of LFP powder

Sample	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	V _{micropore} (cm ³ /g)	V _{mesopore} (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
LiFePO ₄	1.2	1.4 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻⁴	9 x 10 ⁻⁴	4.7

The results indicate that the LiFePO₄ powder possesses a low specific surface area of 1.2 m²/g and a limited total pore volume of 1.4×10^{-3} cm³/g, with mesopores accounting for the majority (9×10^{-4} cm³/g) and an average pore diameter of 4.7 nm above the 2 nm threshold that defines microporosity. This low pore volume suggests limited capacity for electrochemical reactions and restricted transport of lithium ions within the pristine LiFePO₄ structure. To mitigate these limitations, the incorporation of activated carbon as a conductive support is proposed. Activated carbon can significantly increase the surface area and porosity of the composite, thereby improving electrolyte-electrode contact and facilitating more efficient lithium-ion diffusion.

The pore size distribution derived using the BJH method, exhibits prominent peaks at approximately 2 nm, 4 nm, 6 nm, and 42 nm. This confirms that mesopores dominate the pore structure—an attribute favorable for enhancing lithium-ion diffusion and improving electrochemical performance.

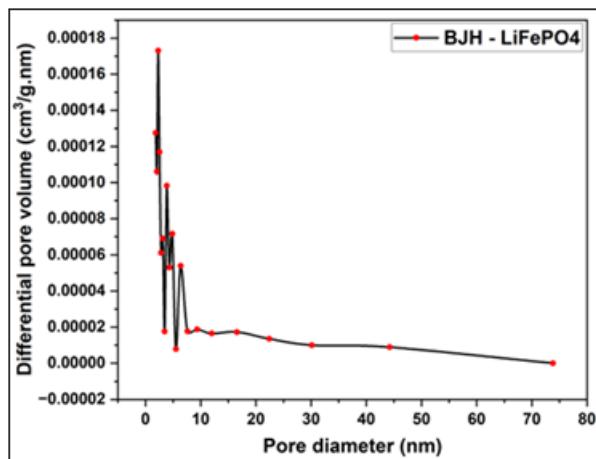


Figure 6.5: Variation of the differential volume (cm³/g.nm) vs. pore diameter of the pore size distribution of LFP using BJH method

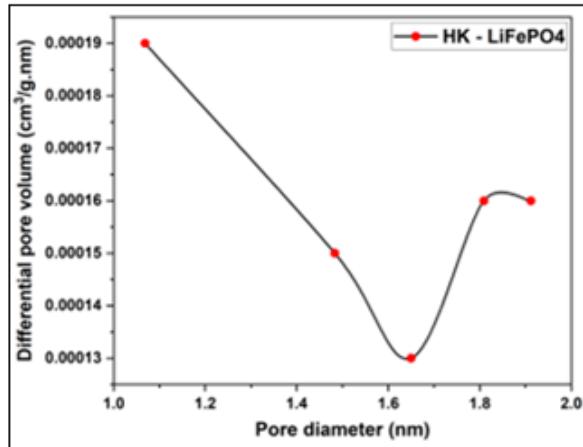


Figure 6.6: Variation of the differential volume ($\text{cm}^3/\text{g}.\text{nm}$) vs. pore diameter of the pore size distribution of LFP using HK method.

6.4.2 Pore size, pore distribution and BET surface determination of activated carbons from millet cob and water hyacinth

6.4.2.1 Adsorption and desorption isotherms of activated carbon from millet cob and water hyacinth

Figure 6.7 presents the nitrogen adsorption–desorption isotherms for activated carbons derived from millet cob and water hyacinth. These isotherms distinctly reveal the characteristic pore structures of each material, reflecting differences in surface area, pore volume, and distribution resulting from their respective activation and precursor properties.

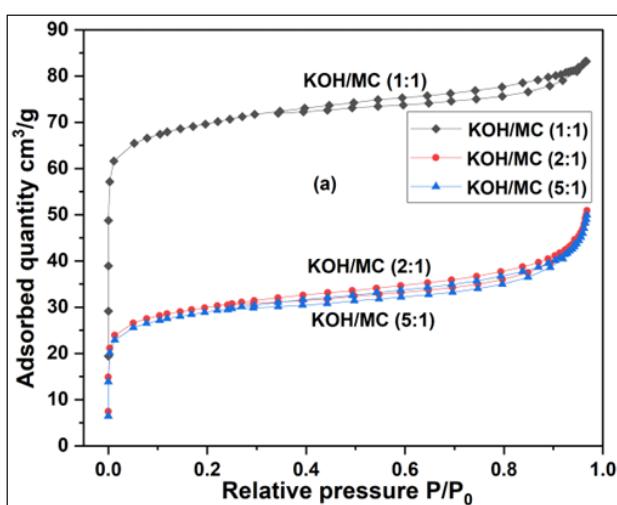


Figure 6.7: Nitrogen adsorption and desorption isotherms of MC

These isotherm diagrams vary depending on the KOH-to-biomass mass ratios used during activation (KOH/MC 1:1, 2:1, and 5:1). For both MC and WH-derived activated carbons, a decreasing trend in maximum nitrogen uptake is observed with increasing KOH content. This behavior may reflect changes in pore structure and surface chemistry induced by the higher activating agent concentrations.

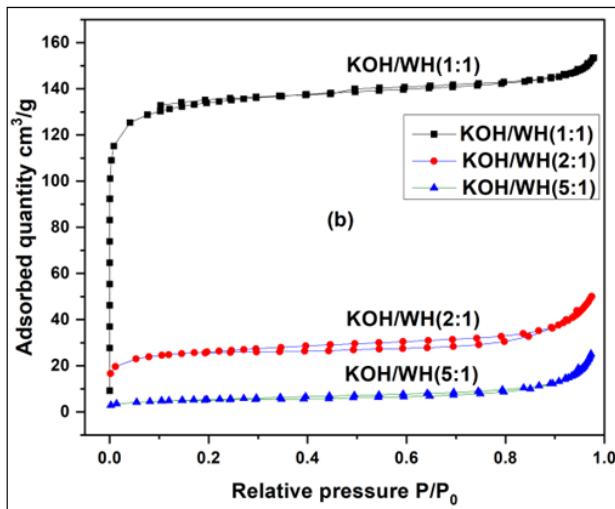


Figure 6.8: Nitrogen adsorption and desorption isotherms of WH

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of activated carbon samples from MC (KOH/MC 1:1, 2:1, and 5:1) and WH (KOH/WH 1:1, 2:1, and 5:1) exhibit type IV profiles with H4-type hysteresis loops, indicative of a dominant mesoporous structure [203]. The isotherm curves can be interpreted in three distinct regions:

Region I ($P/P_0 < 0.2$): The overlap of adsorption and desorption branches corresponds to monolayer adsorption, characteristic of micropore filling [293].

Region II ($0.2 < P/P_0 < 0.5$): The initial divergence between the branches suggests the presence of partially developed pores and progressive multilayer formation within the micropore–mesopore transition region [281], [294].

Region III ($P/P_0 > 0.5$): A pronounced hysteresis loop appears, attributed to capillary condensation in open mesopores and larger macropores [281].

The presence of all three regions confirms a hierarchical pore system composed of micropores, mesopores, and macropores. This structural complexity is further supported by the pore size distribution data, which aligns with the trends observed in the isotherm profiles.

6.4.2.2 Pore Size Distribution

Pore size distribution encompasses both micropores and mesopores, each contributing distinct functional advantages. Micropores offer a high specific surface area, thereby enhancing lithium-ion adsorption capacity, while mesopores facilitate more efficient lithium-ion diffusion within the cathode structure.

6.4.2.2.1 Water Hyacinth (WH) Sample

The micropore size distributions of WH-derived activated carbon samples, synthesized at different KOH/WH mass ratios, were estimated using the HK method and are shown in figures 6.9a, 6.9b, and 6.9c. Complementary analysis of mesopores and macropores was conducted using the NLDFT model, as presented in figures 6.10d, 6.10e, 6.10f.

In figure 6.9a, the HK method reveals a dominant micropore ($D < 2\text{nm}$) peak centered at 0.58 nm. A comparable result is obtained in figure 6.10d using the NLDFT method, which shows a peak at approximately 0.50 nm, confirming consistency between the two models. For the samples corresponding to figures 6.9b and 6.9c (KOH/WH 2:1 and 5:1), broader and weaker peaks are observed near 1.8 nm, indicating a shift in pore size distribution with increased activation ratio. These findings align with the NLDFT profiles in figures 6.10e and 6.10f, where peaks appear at 1.65 nm, suggesting the presence of wider micropores or narrow mesopores.

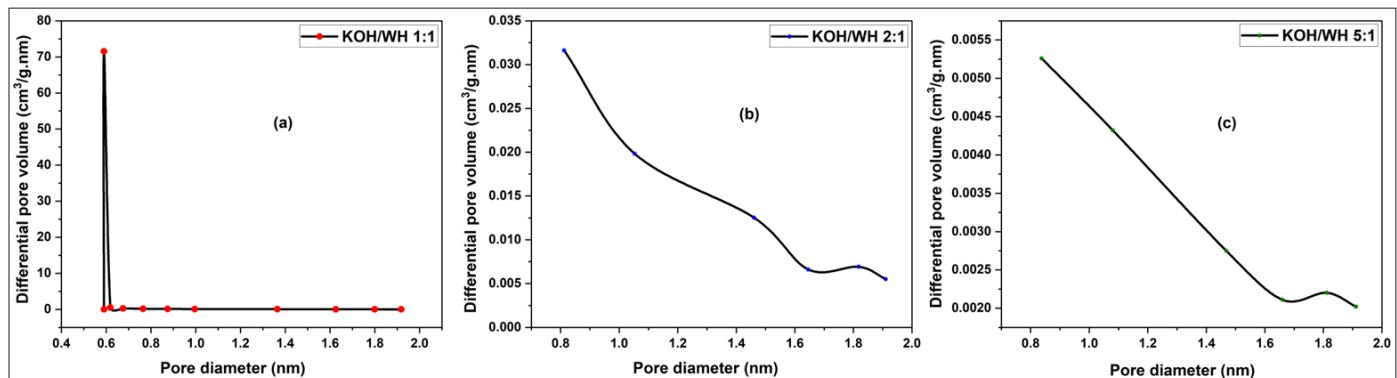


Figure 6.9: KOH/WH pore size distribution using HK method: (a) KOH/WH 1:1 (b) KOH/WH 2:1 and (c) KOH/WH 5:1 at 700°C

Notably, the micropore diameter for the KOH/WH 1:1 sample (0.58 nm) is at least three times smaller than those of the KOH/WH 2:1 and 5:1 sample (1.8 nm), highlighting the influence of activation intensity on pore development. This progressive shift in pore size distribution may

directly impact on the electrochemical accessibility and ion transport behavior of the resulting carbon materials.

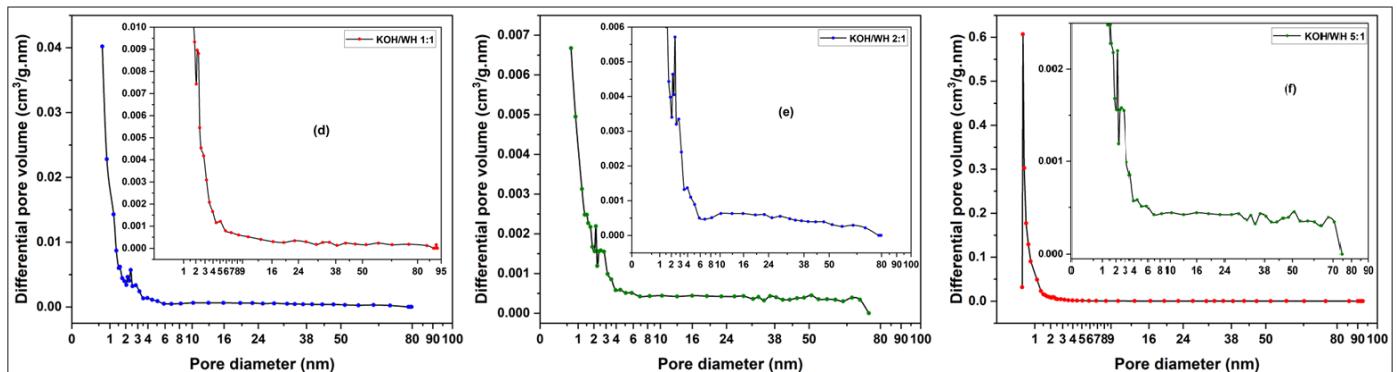


Figure 6.10: KOH/WH pore size distribution using NLDFT method: (d) KOH/WH 1:1 (e) KOH/WH 2:1 and (f) KOH/WH 5:1 at 700°C

Figure 6.10d shows that the KOH/WH 1:1 sample exhibits mesopore peaks at 2.15, 5.1, 23, 35, and 42 nm, with additional macropore features observed at 58, 75, and 92 nm. In contrast, the KOH/WH 2:1 sample (figure 10e) displays a broader mesopore distribution, with peaks at 2.15, 2.40, 2.83, 3.96, 10, 22, 28, and 47 nm, along with a single macropore peak at 63 nm. Similarly, the KOH/WH 5:1 sample (figure 6.10f) reveals mesopores at 2.15, 2.55, 4.45, 5.82, 10.3, 16, 29, and 37 nm, accompanied by weak macropore ($D > 50$ nm) signals at 51 and 67 nm. Across all samples, mesopores are more prevalent than macropores. Notably, the 2:1 and 5:1 sample exhibit a greater number and broader distribution of mesopores compared to the 1:1 sample, suggesting the development of a more complex and well-interconnected mesoporous network.

This richer mesopore architecture is expected to enhance electrolyte accessibility, as a broader range of mesopore sizes, within an optimal window facilitates more efficient lithium-ion diffusion in Li-ion battery systems. Furthermore, the improved mesopore distribution may promote better surface utilization, thereby increasing charge storage capacity. The presence of interconnected pores of varying sizes can also reduce ionic transport resistance by optimizing electrolyte penetration and ion flow pathways. Conversely, the KOH/WH 1:1 sample, characterized by fewer but larger mesopores, may favor bulk ion transport yet offer lower active surface area. The weak macropore signatures observed in all cases suggest that macropores contribute minimally to the electrochemical behavior of these materials.

6.4.2.2.2. Millet cob (MC) sample

Figure 6.11a displays a prominent micropore peak centered at approximately 0.64 nm. A comparable result is observed in the NLDFT model (Figure 6.12d), where the micropore peak is located around 0.51 nm. Similarly, the HK model results shown in Figures 6.11b and 6.11c also exhibit dominant peaks near 0.64 nm, while the corresponding NLDFT profiles in Figures 6.12e and 6.12f confirm micropore sizes of approximately 0.5 nm. Unlike the WH-based samples, the micropore size of the MC-derived activated carbon remains largely unaffected by variations in the KOH/MC activation ratio. This indicates that, for this biomass precursor, the micropore dimensions are more dependent on the intrinsic structural characteristics of the raw material than on the activation intensity.

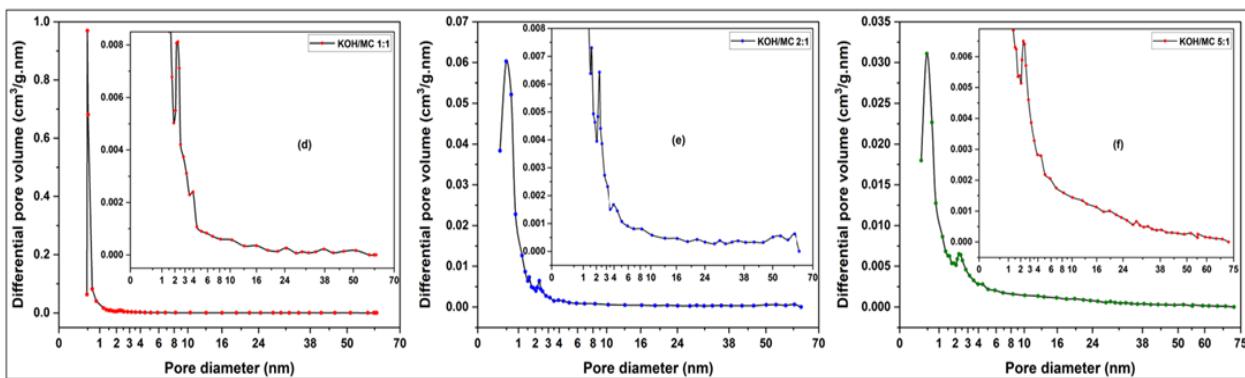


Figure 6.11: KOH/MC pore size distribution using HK method: (a) KOH/MC 1:1 (b) KOH/MC 2:1 and (c) KOH/MC 5:1 at 700°C

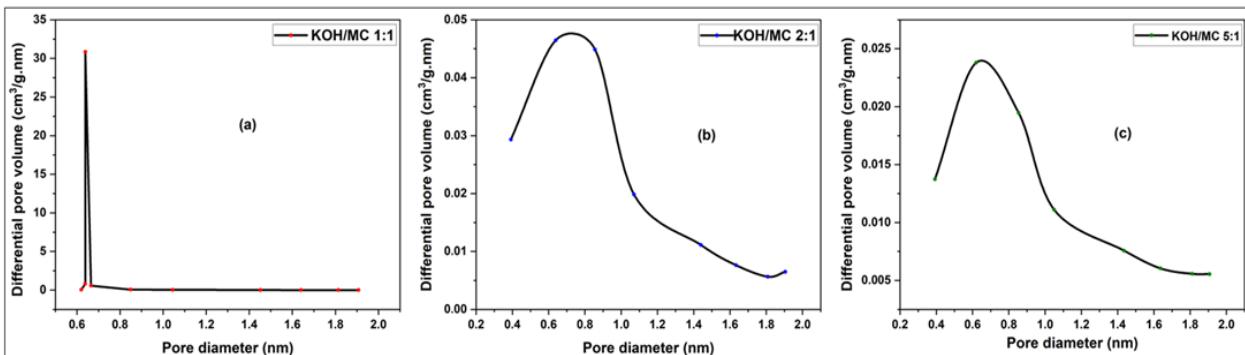


Figure 6.12: KOH/MC pore size distribution using NLDFT method: (d) KOH/MC 1:1 (e) KOH/MC 2:1 and (f) KOH/MC 5:1 at 700°C

The pore structure of activated carbon derived from MC varies with the KOH/MC mass ratio. For the KOH/MC 1:1 sample (figure 6.12d), mesopore peaks are observed at 2.28, 3.96, 16, 24.5, and 38 nm, along with a weak macropore feature at 52 nm. The KOH/MC 2:1 sample (figure 6.12e) exhibits mesopores at 2.3, 3.94, 16.2, 21.7, 28.88, 35.72, and 42 nm, accompanied by minor macropore signals at 53.6 and 60.4 nm. In the KOH/MC 5:1 sample (figure 6.12f, NLDFT model), mesopore ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) peaks occur at 2.40, 4.45, 19.75, 28.67, and 38.52 nm, with additional macropores detected at 52 and 55 nm.

The micropore size distribution remains largely consistent across all KOH/MC ratios, suggesting that micropore formation is relatively insensitive to activation intensity in MC-derived carbons. In contrast, mesopore characteristics are clearly influenced by the KOH ratio, with higher ratios generating broader and more complex mesopore distributions. Macropore size, however, remains relatively unchanged. This behavior contrasts with that of WH-derived samples, where micropore, mesopore, and macropore features all vary significantly with activation ratio.

6.4.2.3 BET surface area of activated carbons

Table 6.2 summarizes the key textural properties of all activated carbon samples, including BET surface area, total pore volume, micropore volume, mesopore volume, and average pore diameter. For both WH and MC-derived carbons, an increase in the KOH activation ratio leads to two consistent trends: (1) a reduction in specific surface area and total pore volume, and (2) an increase in average pore diameter. This shift toward larger pore sizes is primarily attributed to a decrease in micropore volume, indicating that more intensive chemical activation promotes pore expansion at the expense of microporosity.

Tableau 6-2: Surface properties of carbon samples

Sample	BET Surface area (m^2/g)	Total pore volume ($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$)	$V_{\text{micropore}}$ ($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$)	V_{mesopore} ($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Average pore diameter (nm)
KOH/WH 1:1	413.0	237.6	203.1	34.3	2.3
KOH/WH 2:1	83.2	77.4	39.1	38.2	3.7
KOH/WH 5:1	18.53	38.9	7.5	12.9	8.4
KOH/MC 1:1	216.3	128.6	104.3	24.3	2.4
KOH/MC 2:1	95.8	78.7	46.9	31.1	3.3
KOH/MC 5:1	57.8	76.3	28.0	48.0	5.3

The observed reduction in BET surface area for both MC and WH-derived activated carbon samples at higher KOH activation ratios can be attributed to two primary mechanisms. First, excessive KOH concentrations may promote excessive pore widening during chemical activation, resulting in a decline in micropore density and, consequently, a lower overall surface area. Second, the formation and retention of residual KOH or potassium-containing byproducts may lead to partial pore blockage, further limiting surface accessibility. These structural alterations, particularly the loss of microporosity and potential occlusion of diffusion pathway, may adversely affect the electrochemical performance of Li-ion batteries by reducing lithium-ion accessibility.

6.4.3 SEM characterization of activated carbons from MC and WH

SEM images of the carbon samples synthetized at low temperature are shown in Figure 6.13.

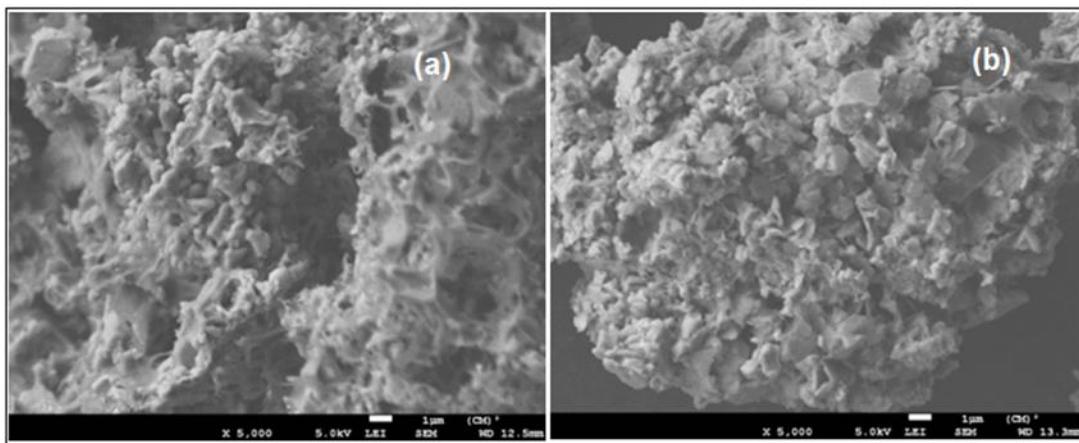


Figure 6.13: SEM images of millet cob activated carbon at 460°C: (a) KOH/MC 2:1, (b) KOH/WH 2:1

SEM analysis of samples carbonized at 460 °C (KOH/MC and KOH/WH 2:1) revealed irregular, blocky morphologies with large pore sizes of approximately 2600 nm and 1600 nm, and no evidence of mesopores or micropores. These structures, indicative of incomplete carbonization, are further corroborated by the low carbon content (~30 wt%) measured in these samples (see Section 3.2.3). Due to their poorly developed porosity and limited carbon content, these materials are unsuitable for use as electrode components in Li-ion battery systems.

In contrast, SEM micrographs of activated carbons synthesized at 700 °C (Figure 6.14) exhibit well-developed, homogeneous porous morphologies across all KOH/MC and KOH/WH mass ratios. The elevated carbonization temperature promotes complete thermal decomposition and

efficient chemical activation by KOH, leading to structurally robust carbon matrices with high carbon content (≥ 85 wt%; see Section 3.2.3). At this temperature, the evolution of volatile species and enhanced etching reactions facilitate the generation of interconnected pore networks unique to each activation condition.

Samples prepared with lower KOH concentrations (KOH/MC and KOH/WH 1:1) display a high density of small, uniform pores. This is attributed to the moderate reactivity of KOH at this ratio, which limits excessive carbon wall degradation while favoring the development of fine porosity. As illustrated in Figures 6.14a and 6.14d, these pore structures are advantageous for applications requiring high surface area, particularly in energy storage systems where micropore presence plays an important role in enhancing adsorption capacity and lithium-ion storage performance.

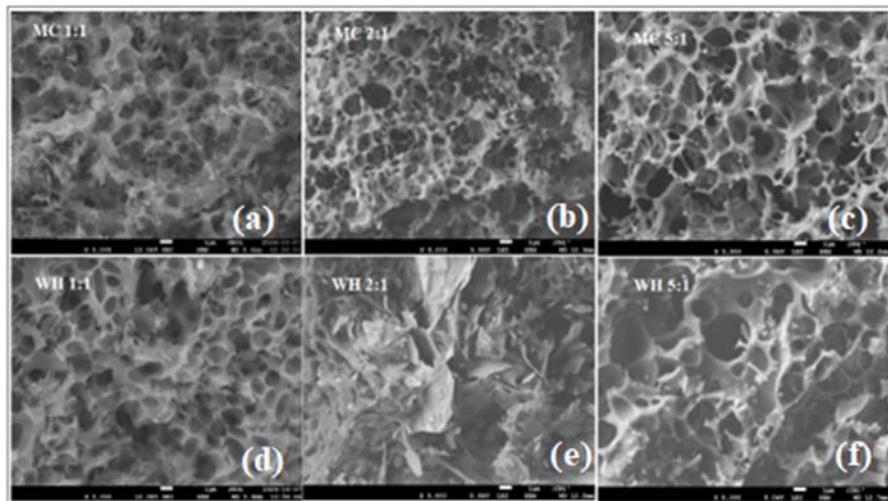


Figure 6.14: SEM images of various activated carbon at 700°C: (a) KOH/MC 1:1; (b) KOH/MC 2:1; (c) KOH/MC 5:1; (d) KOH/WH 1:1; (e) KOH/WH 2:1; (f) KOH/WH 5:1

Samples activated with higher KOH ratios (KOH/MC and KOH/WH 2:1 and 5:1) exhibit increased pore sizes compared to those prepared at a KOH 1:1 ratio. Notably, the KOH/WH 2:1 sample reveals a graphite-like layered morphology, in which the interlayer spacing forms a porous network that may facilitate lithium-ion diffusion. For both biomass at the KOH ratio 5:1, the pore structures (Figures 6.14c and 6.14f) appear more open and less compact, suggesting that excessive KOH concentrations can lead to partial degradation of the carbon framework—enlarging pore size while diminishing pore density and potentially reducing the specific surface area.

While higher KOH content enhances chemical activation by promoting the removal of volatile matter and increasing porosity, the 2:1 ratio appears to strike a balance between pore development and structural integrity—making it the most favorable condition for Li-ion battery applications among the studied ratios. In contrast, further increasing the KOH ratio to 5:1 induces structural collapse, resulting in fewer, oversized pores that may hinder electrochemical performance. These observations underscore the necessity of optimizing both the KOH/carbon ratio and carbonization temperature (with 700 °C proving effective) to tailor the porosity of biomass-derived carbons for energy storage. The KOH/WH 2:1 sample carbonized at 700 °C demonstrates a particularly promising pore architecture, aligning well with the structural and functional demands of lithium-ion battery electrodes.

6.4.4 Elemental composition of porous carbons from MC and WH using EDS

Table 6.3 presents the EDS results for samples activated at 460 °C with a KOH/carbon 2:1 ratio. The carbon content in both samples does not exceed 30 wt%, indicating incomplete carbonization of the organic precursors. Additionally, the EDS profiles reveal higher relative concentrations of oxygen and potassium compared to carbon, further supporting the presence of residual activating agents and unconverted biomass. These findings confirm insufficient thermal decomposition at this activation temperature.

Tableau 6-3: Chemical composition of activated carbon from MC and WH at 460°C

Samples	KOH/ CM	C (%)	O (%)	K (%)	Na (%)	Cl (%)	Al (%)	Si (%)	Mg (%)	P (%)
MC 460°C	2 : 1	30	33	35	-	-	0.2	1.7	0.1	-
WH 460°C	2 : 1	26	41	30	0.3	1.4	0.1	0.4	0.3	0.1

Table 6.4 summarizes the EDS results of activated carbon samples derived from various KOH/carbon mass ratios, all carbonized at 700 °C. Compared to those carbonized at 460 °C, these samples consistently show carbon contents exceeding 70 wt%, indicating successful carbonization at elevated temperatures. The data also reveal a systematic decrease in carbon content with increasing KOH ratios. For MC-derived samples, the carbon content decreases from 85.5% at KOH/MC 1:1 to 71% at both KOH/MC 2:1 and 5:1. Similarly, for water hyacinth-based samples, carbon content declines from 80% (KOH/WH 1:1) to 70% (KOH/WH 2:1 or 5:1).

This reduction in carbon content is attributed to intensified chemical activation at higher KOH concentrations, which promotes gasification reactions that convert carbon into CO₂ or potassium-based compounds such as K₂CO₃. The resulting loss of carbon during activation leads to lower carbon yields in the final product. Additionally, the increasing levels of oxygen and potassium detected in samples with higher KOH/carbon ratios reflect the retention of potassium species—either as residual unreacted KOH or as activation byproducts such as potassium carbonates.

Tableau 6-4: Chemical Composition of MC and WH Activated Carbon at 700°C

Samples	KOH/C	Chemical elements (% mass)											
		C	O	K	Na	Cl	Al	Si	Fe	Ca	Mg	S	P
Millet cob	1 : 1	85.5	12	2	-	0.3	-	0.2	-	-			
	2 : 1	71.5	19	6	0.1	0.8	0.8	1.1	0.1	0.1	0.1	0.4	-
	5 : 1	71.0	20	8.3	-	0.1	0.2	0.3	-	-	-	0.1	-
Water hyacinth	1 : 1	80.0	13	2	-	2	0.2	0.5	0.4	0.8	0.1	0.9	0.1
	2 : 1	70.0	18	8	0.1	1.8	0.2	0.7	0.1	0.6	0.2	0.2	0.1
	5 : 1	70.0	18	8	0.1	2.4	0.1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.5	-

The observed increase in oxygen content from 12% to 20% for MC and from 13% to 18% for WH indicates an accumulation of oxygenated functional groups and oxygen-containing inorganic residues (e.g., carbonates). Similarly, the potassium content rises significantly, from 2% to 8.3% for MC and from 2% to 8% for WH, likely due to the formation of potassium-based compounds such as K₂CO₃ and K₂O. These species may become embedded within the porous carbon matrix, particularly at elevated KOH concentrations.

Increasing the KOH/MC or KOH/WH mass ratio intensifies the activation process, promoting the development of larger pores and a more open structure. However, excessive KOH can also trigger gasification reactions that convert a portion of the carbon into gaseous by-products, thereby reducing carbon yield and introducing additional potassium residues. The concurrent rise in oxygen content suggests the persistence of residual oxygen-containing functional groups, further reflecting incomplete carbonization or the retention of oxidized species.

6.4.5 X-ray Diffraction studies of porous carbons from MC and WH

Figure 6.15 presents the XRD patterns of activated carbon samples prepared from millet cob (KOH/MC 2:1) and water hyacinth (KOH/WH 2:1) at an activation temperature of 460 °C. Both patterns exhibit distinct crystalline reflections, suggesting the presence of ordered structural components. However, the observed peaks do not correspond to that characteristic of typical carbonaceous phases such as graphite or crystallin/amorphous carbon. Instead, the diffraction features are likely associated with residual inorganic species originating from the activating agent (KOH) or undecomposed mineral constituents intrinsic to the biomass precursors. These results indicate that at 460 °C, the activation temperature is insufficient to achieve complete carbonization and removal of non-carbonaceous phases.

The very low intensity of diffraction features attributable to carbonaceous phases suggest that the more prominent sharp peaks in the XRD patterns may arise from crystalline inorganic contaminants. This interpretation is supported by the EDS data presented in Table 6.4, which indicate the presence of silicon in the activated carbon—1.7 wt% for MC-derived samples and 0.4 wt% for WH-derived samples. The absence of well-defined carbon peaks further implies that carbonization and chemical activation were incomplete at 460 °C. This insufficient thermal treatment likely resulted in the retention of residual inorganic species originating from the precursor biomass and the activating agent (KOH), including metal oxides, potassium salts, or other processing-related impurities [295]. The low carbon content detected via EDS in these samples further corroborates the predominance of non-carbonaceous components.

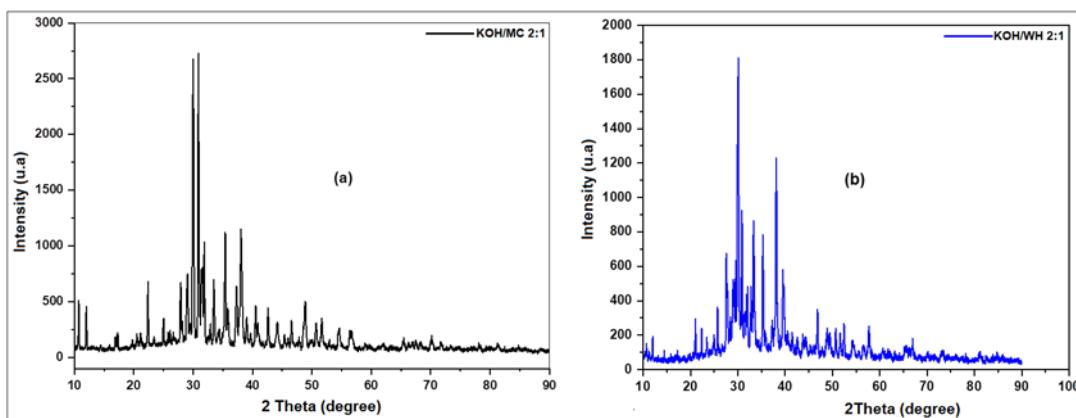


Figure 6.15: XRD patterns at 460°C of activated carbon, MC and WH

Figure 6.16 presents the XRD patterns of activated carbon samples synthesized at 700 °C for KOH/carbon mass ratios of 1:1, 2:1, and 5:1, alongside the reference pattern for pure graphite (PDF

00-056-0159). Activation at this elevated temperature enhances the decomposition of organic constituents and facilitates the development of a more ordered and graphitized carbon matrix, as evidenced by the emergence of broader yet distinguishable carbon diffraction peaks.

The XRD patterns of KOH-activated carbon samples derived from MC (KOH/MC 1:1, 2:1, and 5:1) exhibit two broad diffraction features: a more intense peak centered around $2\theta = 26^\circ$ and a weaker one at $2\theta = 43^\circ$. The broadness of these peaks and the absence of sharp reflections confirm the predominantly amorphous nature of the carbonaceous framework, which is characteristic of chemically activated carbon materials [296], [297], [298], [299]. The peak at $2\theta = 26^\circ$ is attributed to the (002) diffraction plane, while the signal at $2\theta = 43^\circ$ corresponds to the (100) plane, both typically associated with graphitic carbon structures [296], [298], [300], [301], [302]. EDS analysis supports this structural characterization, revealing decreasing carbon contents of 85.5 wt% (1:1), 71.5 wt% (2:1), and 71 wt% (5:1). However, for the 1:1 and 2:1 sample, the presence of weak sharp peaks superimposed on the broad humps suggests a minor crystalline phase embedded within the largely amorphous matrix, potentially arising from residual inorganic species or structural impurities.

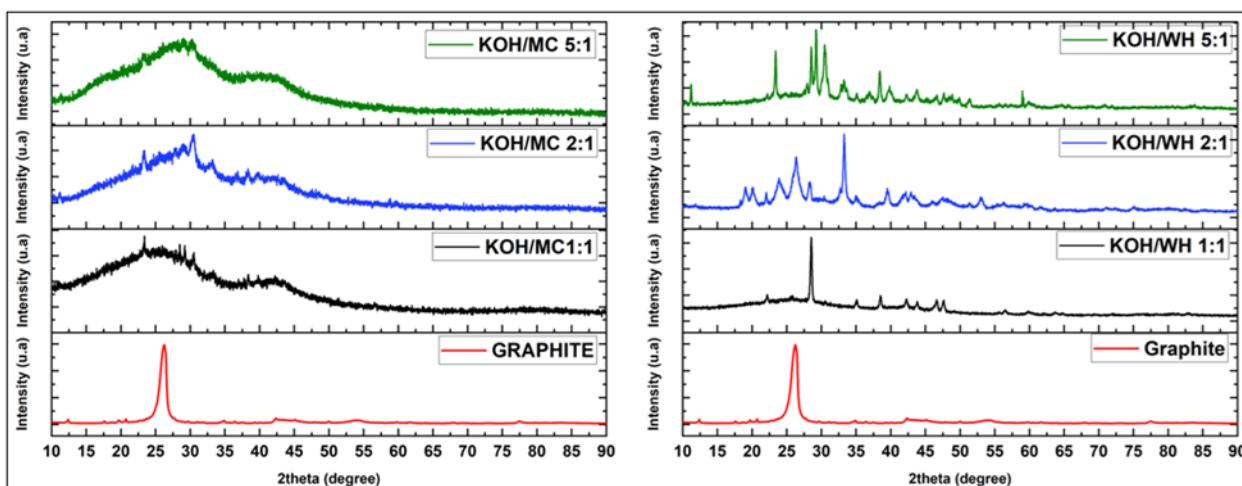


Figure 6.16: Curves of the XRD patterns of activated carbon at 700°C from MC: a) KOH/MC 1:1, b) KOH/MC 2:1, c) KOH/MC 5:1, d) pure graphite and from WH: e) KOH/WH 1:1, f) KOH/WH 2:1, g) KOH/WH 5:1, h) pure graphite.

A comparative analysis of the three MC-derived samples shows a gradual decrease in crystallinity with an increasing KOH ratio, indicating a transition toward a more disordered structure. Quantitative crystallinity indices reveal a decline from 12.7% (KOH/MC 1:1) to 11.9% (KOH/MC

2:1), and down to 8.6% (KOH/MC 5:1), underscoring the impact of elevated KOH concentrations disrupting graphitic domains. This degradation is attributed to intensified chemical etching by KOH, which generates porosity at the expense of crystalline order by disintegrating graphitic planes.

In contrast, XRD patterns of WH-derived activated carbon (Figure 6.16) exhibit features of more crystalline carbon across all mass ratios (KOH/WH 1:1, 2:1, and 5:1). Each sample displays a sharp peak at $2\theta = 26^\circ$, corresponding to the (002) plane of graphitic carbon as indexed in PDF reference 00-056-0159, alongside a second sharp peak at $2\theta = 43^\circ$, attributed to the (111) plane of carbon (PDF 00-060-0053).

These patterns reveal a strong dependency of crystallinity on the KOH/WH ratio. The intensity of both graphite-associated peaks increases from KOH/WH 1:1 to 2:1, with a slight decline observed at 5:1. Quantitative analysis of crystallinity confirms this trend, with values rising from 40.5% (1:1) to 51.8% (2:1), before decreasing slightly to 50.6% (5:1). These results suggest that while moderate KOH concentrations enhance graphitic domain development, excessive activation may disrupt structural order.

Additional sharp peaks observed in the XRD patterns for all KOH/WH samples are attributed to residual inorganic elements—such as potassium (K), sodium (Na), iron (Fe), and chlorine (Cl)—which are known as byproducts of incomplete rinsing or activation residue [295]. EDS analysis corroborates their presence, indicating that these extraneous species influence diffraction behavior and reflect the imperfect removal of chemical by-products during the post-activation washing process [295].

6.4.6 Electric conductivity of activated carbons from MC and WH

The fabrication of carbon platelets from powdered activated carbon using a hydraulic press reveals that electrical conductivity is sensitive to the applied pressure during compression [303]. Additionally, morphological characteristics and pore distribution are known to significantly influence electrical conductivity in porous carbons [304], [305]. To ensure consistency and eliminate pressure-induced variability, all platelets were produced under identical conditions: a uniaxial pressure of 600 kPa and constant sample mass for each type of activated carbon.

Electrical conductivity measurements indicate that samples derived from MC and WH, activated at 460 °C, exhibit negligible conductivity. This result is consistent with insufficient carbonization at this lower activation temperature. In contrast, samples activated at 700 °C demonstrate markedly improved conductivity, as presented in Table 6.5.

The electrical conductivity of both MC and WH-derived activated carbon samples vary as a function of the KOH/carbon mass ratio. The highest conductivity for each biomass type is observed at a KOH/CM 2:1 ratio, with the KOH/WH 2:1 sample exhibiting a significantly higher conductivity value ($1.47 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) compared to KOH/MC 2:1 ($8.42 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Additionally, the samples prepared with a 1:1 mass ratio (KOH/MC 1:1 and KOH/WH 1:1) show higher conductivity than their 5:1 counterpart. These results suggest that electrical conductivity is maximized in samples with moderate total pore volumes, and equilibrium in micro/mesopore as reported in Table 6.5 for the KOH/WH 2:1 sample. Conversely, the formation of overly large pores in the KOH/WH 5:1 sample appears to impede conductivity, likely due to a reduction in the density of effective conductive pathways within the carbon matrix.

Tableau 6-5: Evolution of electrical conductivity as a function of the mixing ratio of KOH and activated carbon materials KOH/CM

Sample	Mixing ration (KOH/CM)	Electrical conductivity ($10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Total pore volume ($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Average pore diameter (nm)
Millet cob	1 : 1	6.74	237.60	2.30
	2 : 1	8.42	77.40	3.72
	5 : 1	4.99	38.90	8.38
Water hyacinth	1 : 1	8.92	128.60	2.38
	2 : 1	14.70	78.70	3.29
	5 : 1	6.40	76.30	5.28

These findings indicate that specific surface area alone may not be the most reliable predictor of electrical conductivity. In fact, as reported in [306], electrical resistivity tends to increase with rising surface area. Furthermore, excessive pore enlargement—arising from the transformation of micropores into meso- and macropores—can diminish conductivity by disrupting the continuity of the conductive network [306], [307]. This rationale accounts for the reduced conductivity observed

in the highly activated KOH/MC 5:1 and KOH/WH 5:1 sample. The authors in [306] attribute this phenomenon to the increased degree of activation.

Overall, WH-derived samples consistently outperform MC-derived ones in electrical conductivity. As illustrated in Figure 6.16, this behavior is likely linked to the higher crystallinity of WH-based carbons, as evidenced by their more pronounced graphitic peaks in the XRD patterns. This observation is consistent with the findings of [308], which report enhanced electrical performance in carbonaceous materials possessing well-ordered graphite-like structures. Finally, KOH/CM 2:1 appears optimal for both precursors, striking a balance between pore development and retention of conductive domains, and thereby enabling superior electrical conductivity.

6.4.7 Electrochemical characterization

6.4.7.1 Specific capacity of synthesized activated carbon

The specific capacity of the synthesized activated carbon materials was evaluated using lithium–carbon coin cells cycled at a rate of C/24. This low charge–discharge rate minimizes parasitic side reactions and facilitates accurate determination of the intrinsic capacity of the carbon materials. In these cells, the activated carbon serves as the cathode, lithium metal as the anode, the electrolyte is LiPF₆, and microporous separator is used. Figure 6.17 presents the charge/discharge profiles and figure 6.18 displays the corresponding electrochemical curves of a commercial graphite (reference) electrode under identical conditions. The intersection point between the charge and discharge curves was used to determine the specific capacity of each sample, as summarized in Table 6.6.

For comparison, the specific capacity obtained for commercial graphite under C/24 cycling conditions, as shown in figure 6.17, is 362 mAh·g⁻¹, which closely aligns with the widely reported literature value of approximately 372 mAh/g [99].

The specific capacities of the various activated carbon samples vary only slightly, ranging from a minimum of 330 mAh·g⁻¹ for the KOH/MC 5:1 sample (Figure 6.16c) to a maximum of 339 mAh·g⁻¹ for the KOH/WH 2:1 sample (Figure 6.16e). Despite this minor variation, no substantial difference in specific capacity is observed between samples derived from millet cob and water hyacinth, or across different activation ratios.

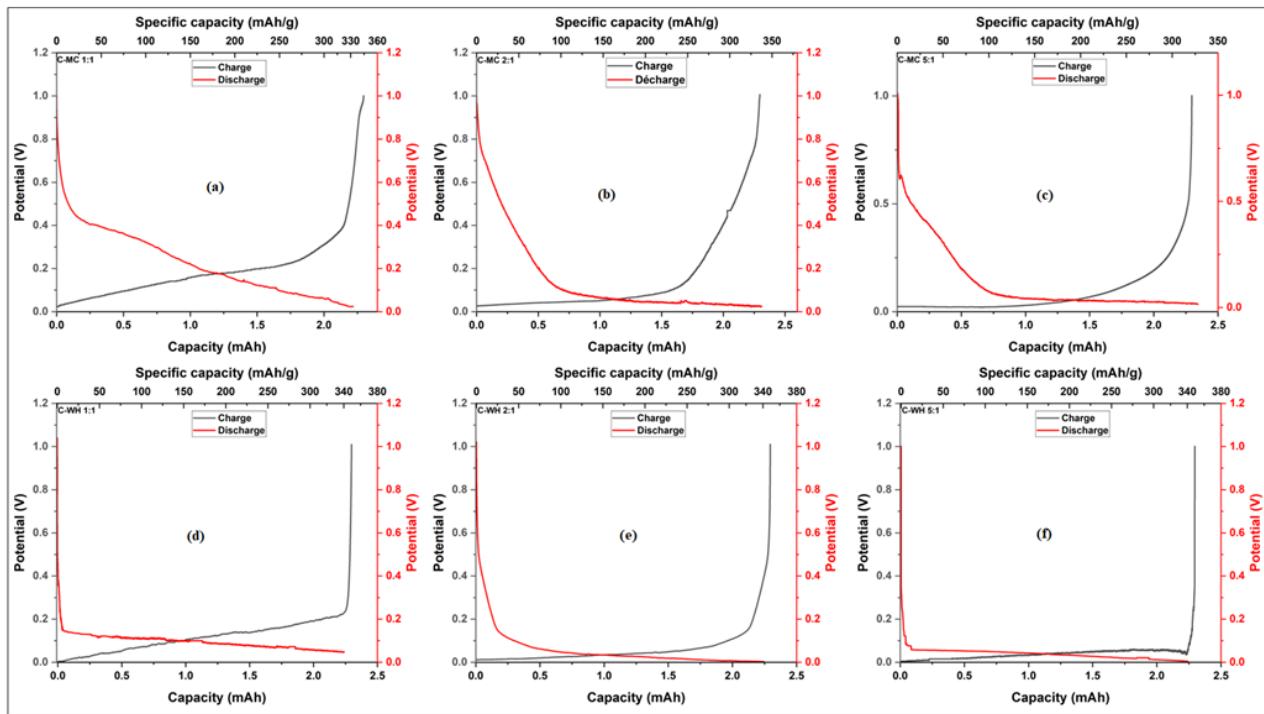


Figure 6.17: Charge/discharge (Li/C) at C/24 KOH/MC 1:1, 2:1.5:1 and KOH/WH 1:1, 2:1, 5:1

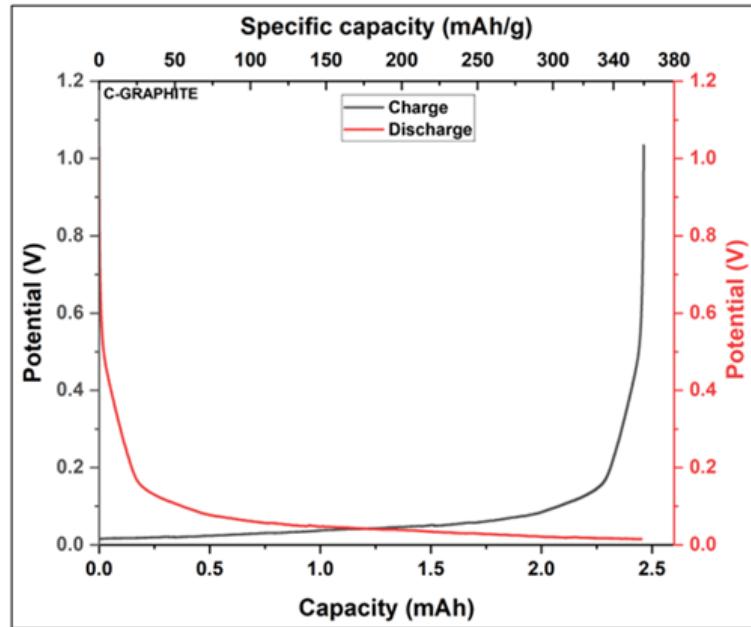


Figure 6.18: Charge/discharge (Li/commercial Graphite) at C24

According to the data presented in Table 6.6, samples prepared at KOH/carbon mass ratios of 1:1 and 5:1 exhibit marginally lower capacities, which is likely attributable to differences in pore

architecture. Although micropores contribute significantly to the overall specific surface area, an excess of ultra-micropores (<2 nm) can hinder lithium-ion penetration, imposing diffusion limitations. In contrast, a reasonable higher proportion of mesopores facilitates improved ion accessibility, enabling more efficient lithium-ion transport and deeper intercalation into the carbon structure.

The specific capacity of carbon materials is governed by a combination of factors, notably pore size distribution, pore volume and electrical conductivity. Mesopore offers an optimal balance between surface area and ion diffusion pathways, while adequate electrical conductivity ensures rapid electron transfer during charge/discharge cycles. Together, these parameters play an important role in defining the electrochemical performance of biomass-derived activated carbons.

Tableau 6-6: Specific capacity (mAh/g) of the activated carbon based on MC and WH obtained from different ratios of KOH/CM.

	Mixing ratio (KOH/CM)	Mixing ratio (KOH/CM)	Mixing ratio (KOH/CM)
Sample	1.1	2:1	5:1
Millet cob	333	335	330
Water hyacinth	336	339	332

6.4.7.2 EIS study of synthesized activated carbon

To assess the electrochemical performance of the synthesized activated carbons, EIS measurements were conducted using Li/C half-cells. In this configuration, the cathode consisted of activated carbon coated onto an aluminum current collector, the anode comprised lithium metal, and the electrolyte was a solution of lithium hexafluorophosphate (LiPF₆). Impedance spectra were recorded over a frequency range from 100 kHz to 0.1 Hz with a root mean square (RMS) amplitude of 5 mV. Measurements were benchmarked against those obtained from a standard Li/graphite half-cell. A Solartron 1255B frequency response analyzer coupled with a 273A potentiostat was employed for EIS acquisition.

The resulting Nyquist plots, along with their equivalent circuit models generated using ZSimpWin software, are presented in figure 6.19 for activated carbon samples derived from MC (a, b, c) and WH (d, e, f). Activated carbon samples of KOH/CM 2:1 ratio, derived from both MC and WH,

exhibit the most favorable electrochemical performance, characterized by significantly lower R_{ct} compared to other samples. Samples synthesized at a KOH/CM 1:1 ratio rank next in performance, while those prepared at a KOH/CM 5:1 ratio show the highest R_{ct} values, indicating less favorable electrochemical behavior.

These trends are consistent with prior findings, where a combination of moderately enhanced crystallinity, optimized micro- and mesoporous structure, and elevated electrical conductivity synergistically contribute to improved impedance characteristics. The KOH/CM 2:1 sample, in particular, benefits from a balanced pore architecture and preserved graphitic domains, which collectively facilitate efficient charge transport and reduced interfacial resistance.

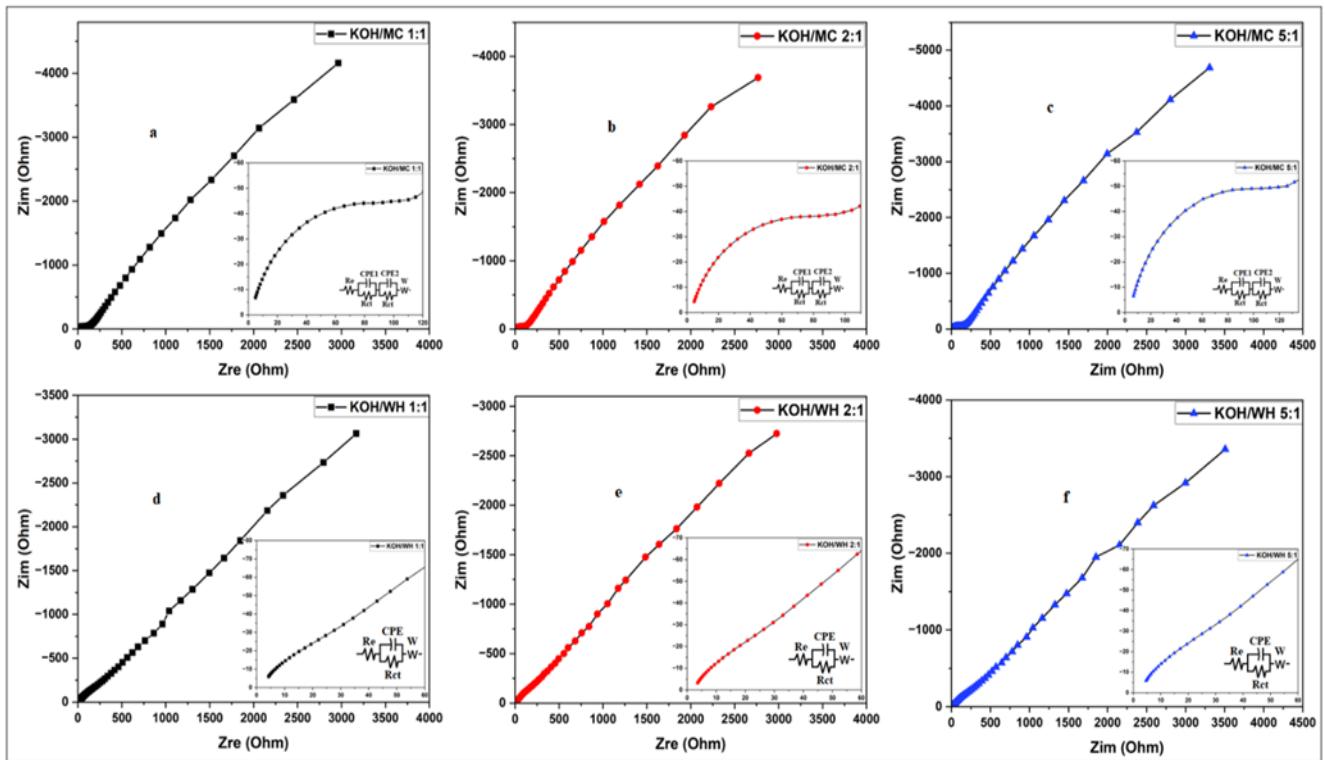


Figure 6.19: Nyquist diagram of EIS of millet cob (a,b,c) and water hyacinth (d,e,f) carbon.

6.4.8 Analysis of the electrochemical performance of the LiFePO₄/C

6.4.8.1 Study of Coulombic efficiency

Coulombic efficiency, defined as the ratio of discharge capacity to charge capacity, is a metric for assessing electrochemical reversibility.

Tableau 6-7: Coulombic efficiency of the first three cycles of LFP/C

Samples	Coulombic efficiency (%) +/- 1%		
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
LFP/MC 1:1	95.0	100	99.8
LFP/MC 2:1	95.9	100	99.8
LFP/MC 5:1	95.5	100	99.7
LFP/WH 1:1	96.0	100	99.9
LFP/WH 2:1	96.4	100	100
LFP/WH 5:1	95.9	100	99.8

Table 6.7 summarizes the Coulombic efficiency values for LiFePO₄/C half-cells. The LFP/MC 1:1, 2:1, and 5:1 configuration exhibit first-cycle Coulombic efficiencies of approximately 95%, with the LFP/MC 2:1 sample showing marginally superior performance. Similarly, the LFP/WH 1:1, 2:1, and 5:1 cell achieves efficiencies near 96%, with the LFP/WH 2:1 sample presenting slightly higher values compared to the others in the WH series.

The improvement in Coulombic efficiency observed during the second cycle is indicative of the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) at the electrode/electrolyte interface. This nanometric layer forms on the surface of the anode during the initial charge/discharge cycles of Li-ion batteries and results from the reaction between lithium ions and electrolyte components [309]. During the first charge cycle, a portion of lithium ions is irreversibly consumed to form this passivating layer, which explains why the initial capacity is not representative of the battery's true reversible capacity in subsequent cycles [310]. To investigate SEI formation and evaluate Coulombic efficiency, the cells were cycled at a C/12 rate for three cycles. A high Coulombic efficiency reflects minimal parasitic side reactions and efficient lithium-ion cycling [311]. Once the SEI stabilizes, subsequent cycles demonstrate improved charge retention, highlighting enhanced electrode–electrolyte compatibility and reduced side reactions [310], [311]. While the first-cycle SEI formation dominates, long-term growth contributes to additional lithium and electrolyte consumption, ultimately degrading cell conductivity, capacity, and Coulombic efficiency over time [312], [41].

6.4.8.2 Study of the discharge of LiFePO₄/C at different current rates

The charge/discharge performance of LiFePO₄/C (MC, WH) cathodes was conducted at various current rates C/12, C/6, 1C, and 5C to assess the rate capability and overall electrochemical behavior of the composite electrodes under different operating conditions. The constant cycling

current at each applied rate is calculated based on the active mass of the cathode, the C-rate current value, and the theoretical specific capacity of LiFePO₄ (170 mAh/g).

The corresponding discharge profiles, presented in the respective figures, illustrate the reversibility and rate-dependent behavior of the electrodes. Figure 6.20 depicts the discharge curves for LiFePO₄/C cathodes incorporating MC-derived activated carbon at KOH/MC mass ratios of 1:1, 2:1, and 5:1. These curves exhibit a well-defined voltage plateau around 3.4 V, corresponding to the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple and characteristic of the biphasic transition between FePO₄ and LiFePO₄ [137].

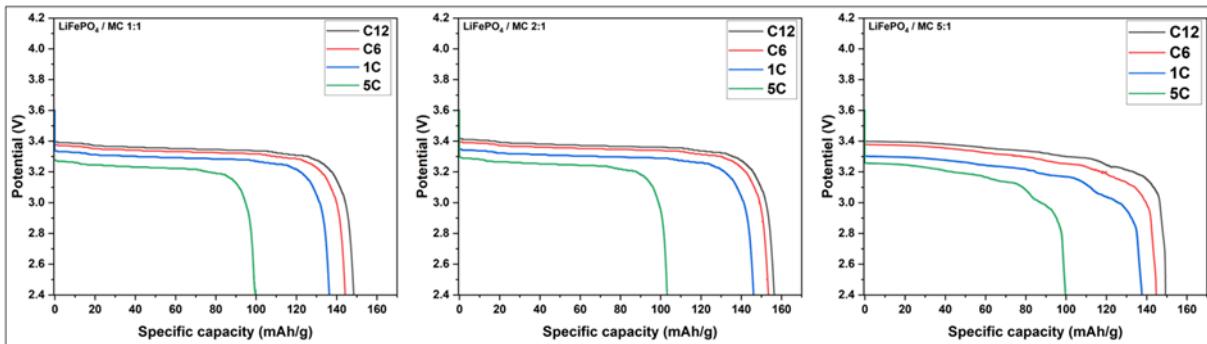


Figure 6.20: Discharge curves at different current rates for LFP/C samples from MC Table 6.8 shows the variation of the specific capacity with the current rate for different activated carbon based on Millet. It should be noted that the theoretical specific capacity of LiFePO₄ is 170 mAh·g⁻¹.

Tableau 6-8: Specific capacities (Sc) of LFP/C samples derived from MC

Current rate	SC (mAh/g) MC 1:1	SC (mAh/g) MC 2:1	SC (mAh/g) MC 5:1
C/12	152	160	149
C/6	148	157	145
1C	140	150	138
5C	102	106	100

The results demonstrate that activated carbon derived from MC at a KOH/MC 2:1 ratio exhibits the highest specific capacity and electrical conductivity, surpassing those of the KOH/MC 1:1 and 5:1 sample. This trend is supported by the influence of the KOH activation ratio on the resulting electrochemical and electrical properties of the carbon material.

Figure 6.21 presents the discharge profiles of LiFePO₄/C (WH) cathodes with samples KOH/WH 1:1, 2:1, and 5:1. All samples display a well-defined voltage plateau near 3.4 V, characteristic of

the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox transition and associated with the biphasic reaction between FePO_4 and LiFePO_4 . This behavior agrees with those observed for MC-derived carbon cathodes.

Among the WH-based cathodes, the LFP/WH 2:1 sample delivers the best specific capacity across multiple current rates. This enhanced performance is attributed to its superior electrical conductivity and well-optimized porous architecture, which jointly facilitates efficient lithium-ion diffusion and improved charge transport kinetics.

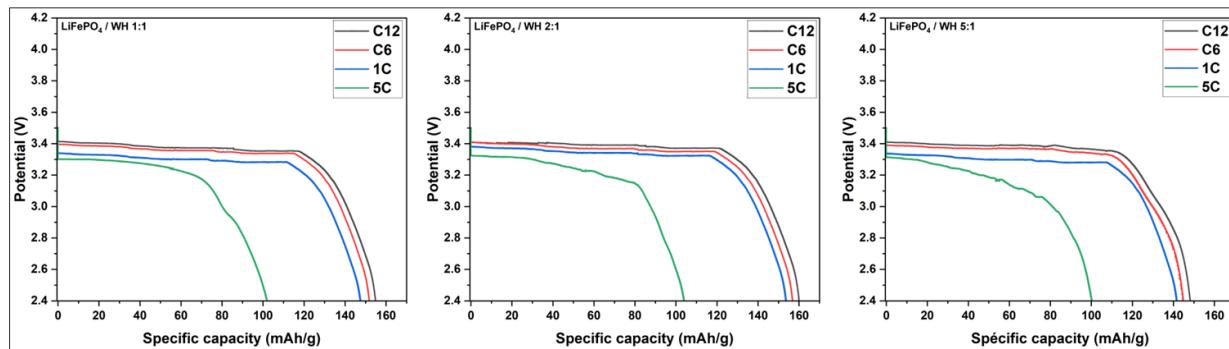


Figure 6.21: Discharge curves at different current rates for LiFePO_4/C samples (water hyacinth)

Tableau 6-9: Specific capacities of LFP/C samples derived from WH

Current Rate	SC (mAh/g) WH 1:1	SC (mAh/g) WH 2:1	SC (mAh/g) WE 5:1	SC (mAh/g) Graphite
C/12	158	163	153	167
C/6	155	160	149	163
1C	151	157	145	161
5C	108	110	106	120

These results corroborate the preliminary electrical conductivity measurements, which had already identified the KOH/WH 2:1 sample as the most effective ratio. Owing to its high electrical conductivity and optimized pore architecture, this material exhibits exceptional electrochemical performance, particularly under high current densities where efficient ion transport becomes increasingly necessary.

6.4.8.3 Cycling performance of LiFePO_4/C sample

The electrochemical performance of LiFePO_4/C cathodes was assessed through galvanostatic discharge cycling at multiple current rates. The corresponding discharge curves, shown in Figure

6.22, enable a comparative evaluation of the rate-dependent behavior of each carbon source, highlighting differences in lithium-ion transport efficiency and capacity retention.

LiFePO₄/C cathodes incorporating activated carbon derived from MC and water WH exhibit a typical decline in specific capacity with increasing current rates of well-documented behavior in lithium-ion battery systems. For MC-based electrodes, this capacity fade becomes more pronounced at elevated rates (1C and 5C), particularly for the LFP/MC 1:1 and LFP/MC 5:1 sample, likely due to kinetic limitations that hinder effective ion and electron transport. In contrast, the LFP/MC 2:1 sample demonstrates superior performance across all tested current rates, benefiting from higher electrical conductivity and improved accessibility to electrochemically active sites.

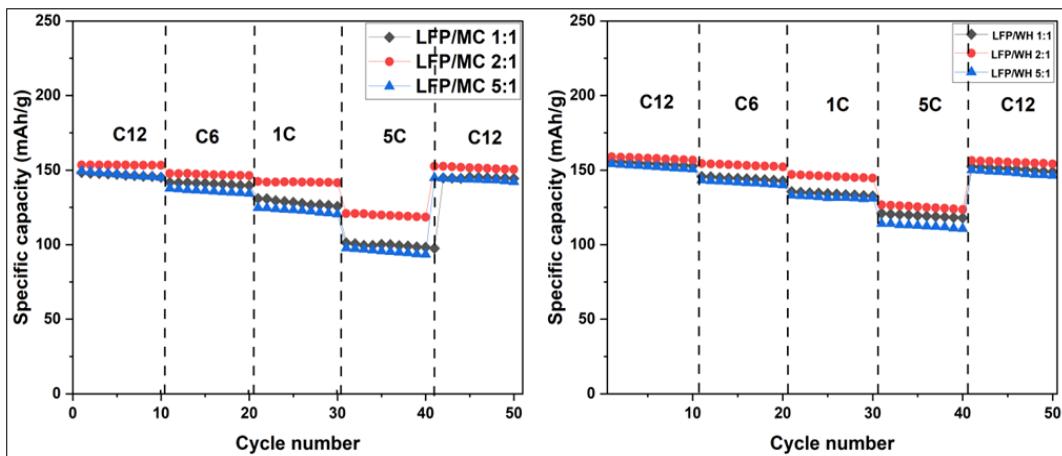


Figure 6.22: Cycling discharge curves at current rates for LFP/C sample

A similar trend is observed among WH-based samples, where the LFP/WH 2:1 formulation outperforms both LFP/WH 1:1 and LFP/WH 5:1 counterpart, maintaining higher specific capacities even under high-rate conditions. This enhanced rate capability is attributed to a well-optimized pore structure and elevated conductivity, which together promotes efficient lithium-ion diffusion and facilitates rapid charge transfer processes.

6.4.8.4 EIS Analysis of LiFePO₄/C cathodes

EIS analysis of LiFePO₄/C (MC, WH) is illustrated in the Nyquist plots, which represent the relationship between the real (Z_{re}) and imaginary (Z_{im}) components of impedance. These spectra

offer valuable insights into the R_{ct} and lithium-ion diffusion kinetics. All three spectra corresponding to the LFP/MC and LFP/WH samples exhibit a similar profile: an absent or poorly defined semicircle in the high-frequency region followed by an inclined linear segment at low frequencies (Warburg region), indicative of lithium-ion diffusion within the electrode material, a typical behavior for Li-ion battery systems [313]. Among the MC-based samples, the LFP/MC 2:1 electrode demonstrates the lowest values of both R_e and R_{ct} , suggesting enhanced electronic conductivity and more efficient lithium-ion transport. In contrast, the LFP/MC 5:1 sample exhibits the highest R_{ct} , indicating less favorable interfacial kinetics, while the LFP/MC 1:1 electrode displays intermediate behavior. Figure 6.23 presents the Nyquist plots and the corresponding equivalent circuit models for the LFP/MC cathodes at different KOH/MC mass ratios.

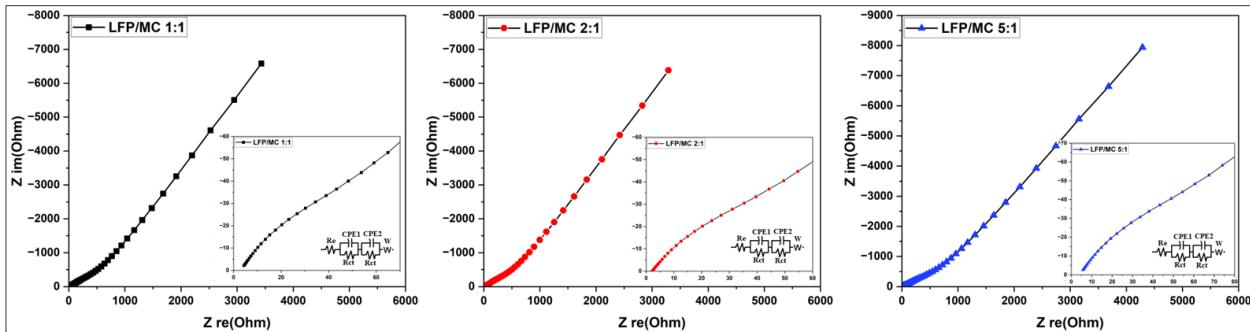


Figure 6.23: Nyquist plot of EIS for LFP/C (millet cob carbon)

Among the LiFePO₄/C cathodes (LFP/WH), EIS reveals that the sample prepared with a KOH/WH 2:1 mass ratio exhibits the lowest resistance values. This reflects enhanced electronic conductivity and more efficient lithium-ion transport at the electrode–electrolyte interface. Like the trend observed in MC–derived samples, the LFP/WH 5:1 configuration demonstrates elevated charge transfer resistance, while the LFP/WH 1:1 sample exhibits intermediate electrochemical behavior.

Figure 6.24 also presents the Nyquist plot for the LFP samples using water hyacinth-derived activated carbon as a support.

The analysis of the influence of KOH/CM mass ratio reveals that a 2:1 ratio offers the optimal balance between electronic conductivity and lithium-ion transport. In contrast, excessive KOH (5:1 ratio) leads to significant degradation of electrochemical performance, likely resulting from structural overactivation and morphological disruption of the carbon framework. Such structural

alteration reduces interparticle contact and increases R_{ct} . Conversely, a lower ratio (KOH/CM 1:1) promotes excessive microporosity, which impedes charge carrier mobility by restricting ion diffusion during cycling.

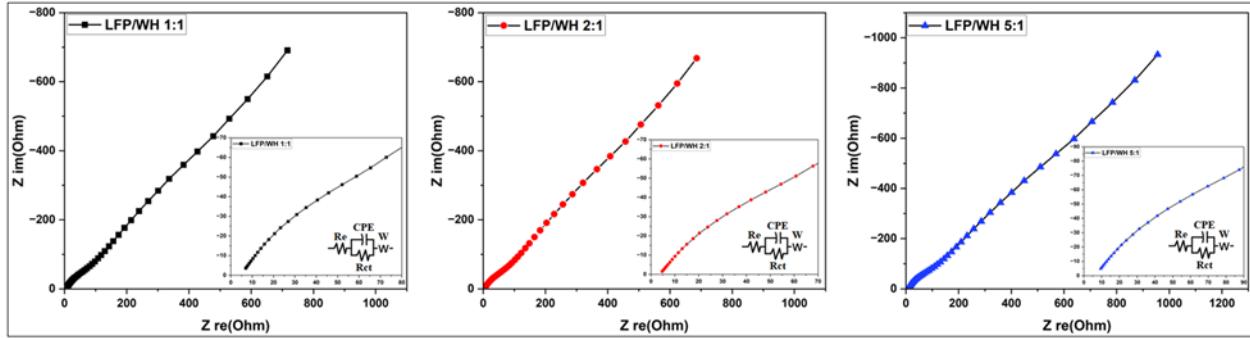


Figure 6.24: Nyquist plot of EIS for LFP/C (water hyacinth carbon)

Comparative characterization of LFP/C cathodes from LFP/WH and LFP/MC reveals that the WH-based composites exhibit intrinsically lower impedance. This enhancement in electrochemical conductivity may be attributed to differences in the crystalline organization of the carbon matrix. The WH-derived carbon appears to promote more uniform dispersion of LFP particles and facilitate improved electronic percolation pathways.

EIS, analyzed through equivalent circuit fitting, enables extraction of the Warburg coefficient using Equation (6.3) [314]. This parameter provides quantitative insight into lithium-ion diffusion kinetics. The application of this method highlights the distinct ionic transport behaviors of MC- and WH-based composites, with WH samples exhibiting superior diffusion characteristics. Equation (3) is defined as follows [314]:

$$Z_{re} = R_e + R_{ct} + \sigma_{\omega} \omega^{-1/2} \quad (6.3)$$

Where: Z_{re} is the real impedance, R_e is the electrolyte resistance, R_{ct} is the charge transfer resistance, ω is the angular frequency in the low-frequency range, and σ_{ω} represents the slope of Z_{re} curve as a function of $\omega^{-1/2}$.

To determine the slope of the $Z_{re} (\omega^{-1/2}) \sigma_{\omega}$ in Equation (1), we employed a systematic approach by plotting the linear relationship between the real impedance component (Z_{re}) and the inverse square root of low-frequency angular frequencies (ω) for the LFP/MC and LFP/WH composites. This

linear regression analysis provides a quantitative assessment of the materials' electrochemical behavior, particularly their ionic diffusion dynamics. The resulting fitting lines, displayed in figure 6.25, reveal distinct trends for each cathode system, highlighting the superior Warburg-type diffusion characteristics of the WH-derived carbon (LFP/WH) compared to the MC-based counterpart (LFP/MC). Building on the linear correlations demonstrated in figure 6.25, the lithium-ion diffusion coefficients (D_{Li}) for the LFP/MC and LFP/WH composites were calculated using equation (6.4) given by [314]:

$$D_{Li} = 0.5 \left(\frac{R*T}{A*C*\sigma_{\omega}*F^2} \right)^2 \quad (6.4)$$

Where: R = universal gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T = absolute temperature (298.5 K), A = electrode surface area (experimental parameter, m^2), C is the molar concentration of lithium ions ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), F = Faraday constant ($96,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

This methodology enables an evaluation of ionic mobility within the cathode materials, directly linking structural properties to electrochemical kinetic performance. The derived D_{Li} values underscore the superior ion transport efficiency of the WH-based composite, consistent with its enhanced charge transfer dynamics observed in earlier analyses (Figure 6.25).

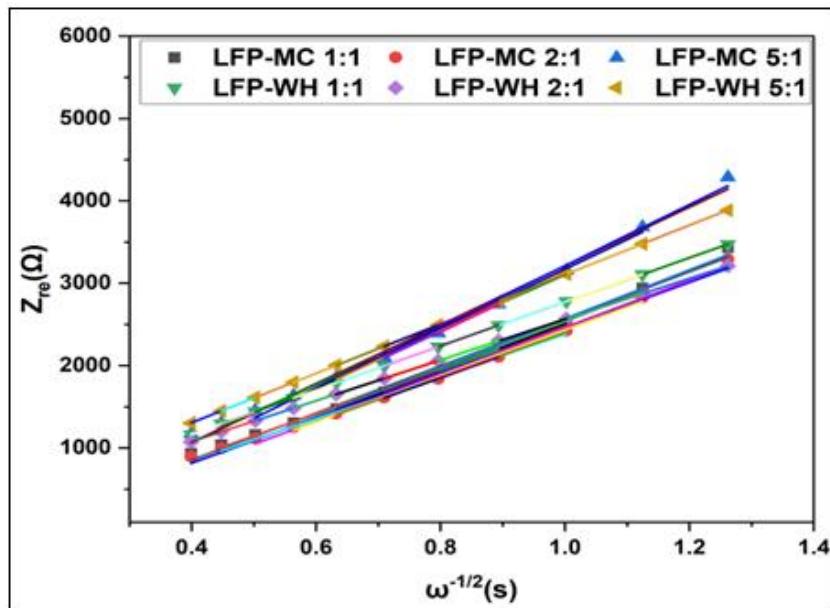


Figure 6.25: Relationship between Z_{re} and $\omega^{-1/2}$ at low frequencies of LFP/C

The key electrochemical parameters derived from EIS analysis, including R_e , R_{ct} , and D_{Li} , are systematically compared for the LFP/MC and LFP/WH cathodes in Table 6.10. This quantitative comparison provides essential insights into the interfacial kinetics and ionic transport efficiency of the two composite systems, corroborating their distinct electrochemical behaviors observed in earlier performance evaluations.

Comparative analysis reveals that the LFP/WH 2:1 composite exhibits the lowest ohmic resistance ($R_e = 2.49 \Omega$) and charge transfer resistance ($R_{ct} = 91.12 \Omega$) among all tested samples. This synergistic improvement corresponds to a notably higher lithium-ion diffusion coefficient ($D_{Li} = 2.28 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), exceeding values obtained for other configurations. The enhanced ionic transport is attributed to the optimized carbon architecture of the LFP/WH 2:1 electrode, which reduces diffusion path length through a hierarchically porous network, thereby promoting lithium-ion mobility. In contrast, the LFP/MC 5:1 composite, whether derived from millet cob or water hyacinth—exhibits the lowest D_{Li} values. This limitation is likely due to deficient microporosity and the dominance of poorly connected macropores, which hinder efficient ion percolation.

Tableau 6-10: EIS-derived electrochemical parameters for LFP/MC and LFP/WH cathodes

Samples	$R_e (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$D_{Li} (10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s})$
LFP/MC 1:1	4.4	99.9	1.7
LFP/ MC 2:1	2.7	95.9	1.8
LFP/ MC 5:1	5.7	124.9	1.1
LFP/WH 1:1	2.7	98.6	1.9
LFP/ WH 2:1	2.5	91.1	2.3
LFP/ WH 5:1	3.0	110.4	1.5
LFP/graphite	2.3	73.8	3.5

Graphite, used as a reference material and tested under identical conditions, displays superior electrochemical properties compared to synthesized activated carbon sample.

Analysis of the discharge profiles reveals that the LFP/Graphite cathode consistently delivers slightly higher specific capacities across all tested current rates compared to the LFP/WH 2:1 sample. Specifically, the LFP/Graphite configuration achieves capacities of $167 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at C/12, $163 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at C/6, $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 1C, and $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 5C. The EIS parameters for this

cathode, summarized in the accompanying table, indicate notably lower values of both R_e and R_{ct} relative to the biomass-derived activated carbon electrodes. As a result, the LFP/Graphite cell exhibits the highest D_{Li} , with the LFP/WH 2:1 sample ranking second. These findings underscore the excellent electrochemical kinetics of graphite while highlighting the promising performance of WH-derived carbon as a viable alternative electrode material.

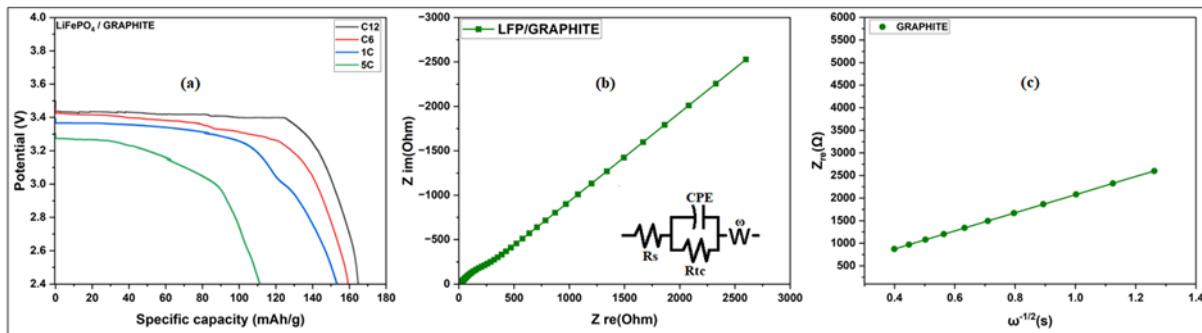


Figure 6.26: Discharge curves (a), Nyquist plot (b), $Z_{re}(\omega^{-1/2})$ (c) curves of LFP/Graphite

6.5 Correlation between the various results

Galvanostatic charge/discharge tests demonstrate that LiFePO₄ cathodes supported by bio-derived activated carbon achieve specific capacities approaching the theoretical limit of LiFePO₄ (170 mAh·g⁻¹), with optimal performance observed in samples activated at a mass ratio KOH/CM 2:1 (Table 6.8, and 6.9). This ratio offers a favorable balance of pore structure and conductivity, providing pathways for rapid lithium-ion diffusion and efficient electron transport. Notably, carbon derived from WH with its relatively higher crystallinity, contributes to superior conductive network formation, enabling enhanced capacity retention across a range of current rates. Furthermore, Coulombic efficiency stabilizes after the initial cycles, indicating successful formation of a stable SEI, which is essential for suppressing parasitic reactions and preserving electrode integrity. In particular, the KOH/WH 2:1 sample display rapid SEI stabilization and sustained high Coulombic efficiency from the second cycle onward, highlighting their potential as effective conductive additives in LiFePO₄/C systems.

Cycling stability evaluations reveal excellent capacity retention exceeding 96% of the initial value over multiple cycles for the KOH/MC or KOH/WH 2:1 sample derived from both MC and WH. These findings underscore the viability of bio-derived activated carbons as cost-effective and

environmentally friendly alternatives in lithium-ion battery cathodes. The improved stability is attributed to the synergistic effect of enhanced electrical conductivity and expanded electrochemically accessible surface areas imparted by the biomass carbon.

EIS further supports these observations, indicating relatively low R_{ct} values for LiFePO₄/C cathodes incorporating KOH/MC 2:1 and KOH/WH 2:1 activated carbons. Figure 6.27 presents the correlation between specific capacity and R_{ct} as a function of the KOH activation ratio.

Among all samples, the KOH/WH 2:1 exhibits the lowest overall resistance, attributed to its well-ordered carbon structure and hierarchical porosity. While a high specific surface area dominated by micropores may limit lithium-ion accessibility, the presence of mesopores is essential for facilitating efficient transport. For example, the KOH/MC 1:1 and KOH/WH 1:1 sample, despite their elevated surface areas, but with small pores sizes, display a higher charge transfer resistance compared to the KOH/CM 2:1 counterpart. These results emphasize the importance of pore size distribution, not just surface area, in determining electrochemical performance. Beyond the optimal KOH/CM 2:1 activation ratio, excessive KOH levels lead to structural degradation manifested as pore over-widening which compromises both capacity and conductivity.

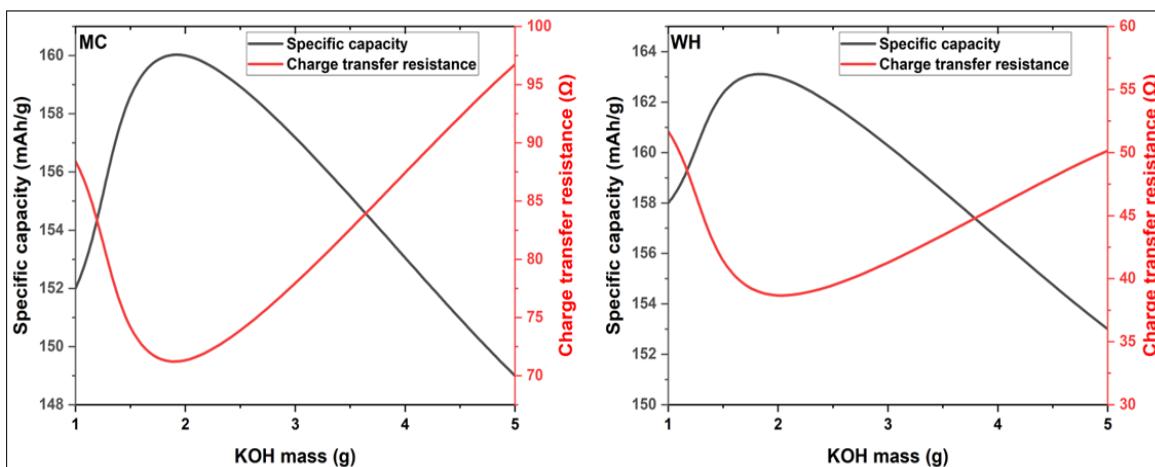


Figure 6.27: Evolution of capacity and charge transfer resistance as a function of KOH Mass.

EIS enabled precise determination of the lithium-ion diffusion coefficients D_{Li} for LiFePO₄/C cathodes. Among the samples, the LFP/WH 2:1 composite exhibited the highest diffusion coefficient ($D_{Li} \approx 2.28 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), indicating superior lithium-ion transport kinetics.

Interestingly, the KOH/WH 2:1 sample achieved this performance despite having a lower specific surface area than the KOH/WH 1:1 counterpart, emphasizing that D_{Li} is not solely governed by surface area. Instead, it reflects a confluence of factors, including the electrical conductivity of the carbon matrix, elemental composition affecting charge transfer dynamics, and a well-balanced micro/mesoporous structure that promotes ion mobility.

In cases where microporosity dominates ($>80\%$ of total pore volume), diffusion pathways become constricted, impeding charge carrier mobility and lowering D_{Li} . Conversely, a hierarchical pore distribution with an approximately balanced micro/mesopore, as observed in the LFP/WH 2:1 electrode, facilitates continuous and accessible ion channels. This structural optimization enhances lithium-ion flux within the composite and reinforces the conclusion that balanced porosity—not maximal surface area—is essential for achieving high-performance lithium-ion battery cathodes.

Furthermore, the energy density curves support and enrich the previous findings. Figure 6.28, and Figure 6.29 below present the energy density curves as a function of pore size, pore volume, charge transfer resistance, and diffusion coefficient.

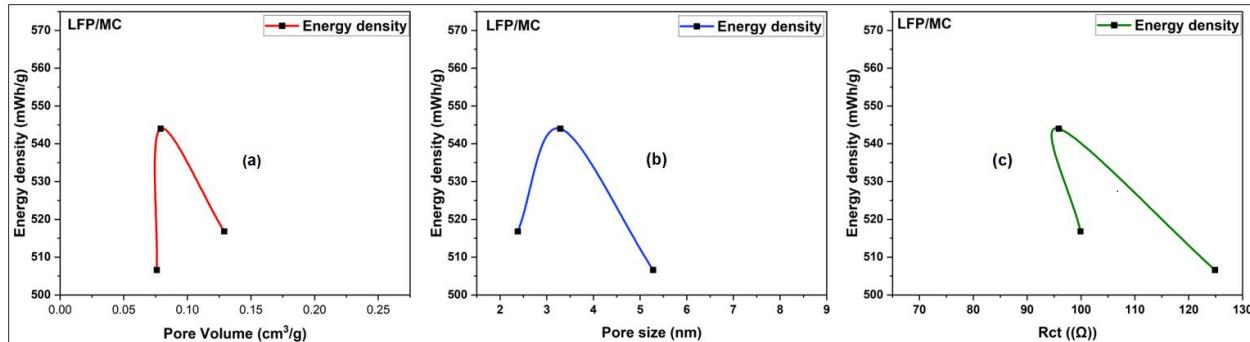


Figure 6.28: Energy density curves as a function of pore volume (a), pore size (b), charge transfer resistance (c) for millet cob

For both studied materials (LFP/MC and LFP/WH), a local maximum in energy density is observed as a function of each of the four key electrochemical parameters: pore size, pore volume, charge transfer resistance (R_{ct}), and diffusion coefficient. These curves highlight the presence of optimal conditions where the balance between ionic accessibility, active surface area, and charge transport is most favorable.

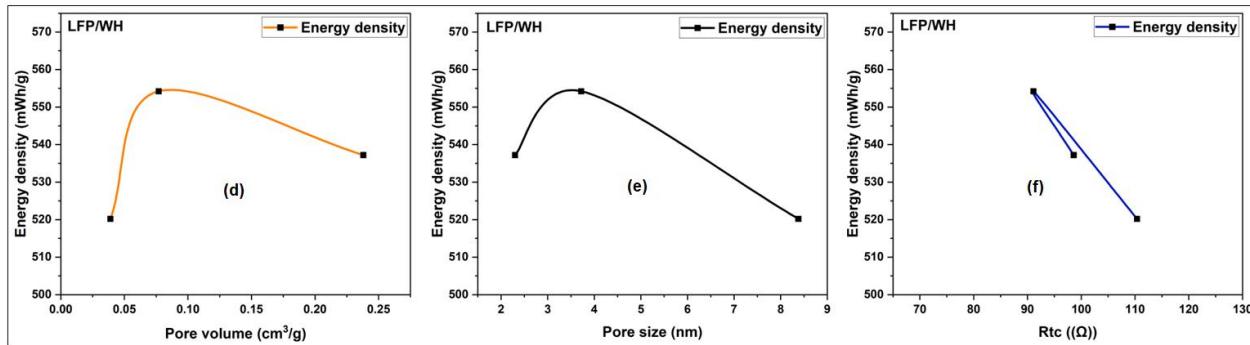


Figure 6.29: Energy density curves as a function of pore volume (d), pore size (e), charge transfer resistance (f) for water hyacinth

The energy density curves show a maximum energy density relative to the active mass of 544 mWh/g for the LFP/MC 2:1 sample, 554 mWh/g for the LFP/WH 2:1 sample, and 568 mWh/g for the reference LFP/graphite sample. These energy densities were calculated using the capacities obtained from Table 6.8, and 6.9 by the operating potential of 3.4 Volts of Li-ion battery based respectively on KOH/MC, KOH/WH and graphite.

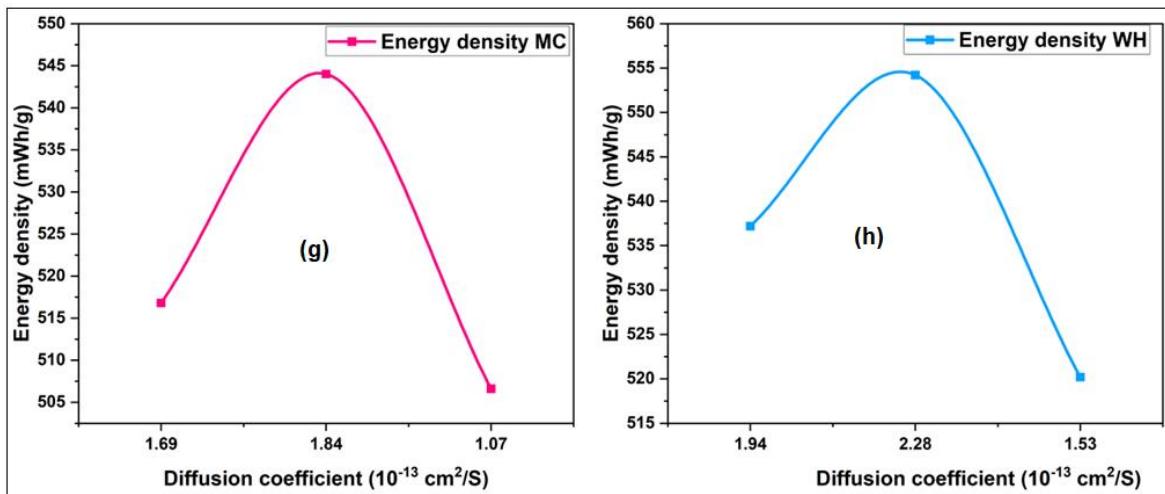


Figure 6.30: Energy density curves as a function of diffusion coefficient for millet cob (g) and water hyacinth (h)

Considering these results, it becomes evident that, to obtain high-performance bio-based activated carbon as a LiFePO₄ cathode support, several criteria must be met: a high carbon content, either an amorphous or highly crystalline structure, a balanced distribution of micropores and mesopores, and an average pore size greater than 2 nm.

6.6 Conclusion

This study presents a comprehensive evaluation of LiFePO₄ cathodes supported by activated carbon derived from renewable biomass sources, millet cob and water hyacinth. Electrochemical characterizations, including galvanostatic charge/discharge testing, cycling stability assessments, and EIS, collectively revealed outstanding performance, particularly for samples activated at a mass ratio of KOH/carbon 2:1. The LFP/WH 2:1 cathode achieved a specific capacity of 163 mAh·g⁻¹ at a C/12 rate and retained 110 mAh·g⁻¹ at 5C, while the LFP/MC 2:1 sample demonstrated comparable behavior with 160 mAh·g⁻¹ at C/12 and 106 mAh·g⁻¹ at 5C. Across all current densities, these samples exhibited excellent cycling stability, maintaining high capacity retention at elevated rates (1C and 5C), further reinforcing their electrochemical robustness.

EIS analysis showed that WH-derived cathodes exhibited lower R_{ct} and R_e compared to MC-based counterparts, confirming the superior electronic conductivity of crystalline carbon obtained from water hyacinth relative to the predominantly amorphous carbon structure in millet cob. This enhanced conductivity, coupled with a more favorable porous architecture, contributes to the superior performance of WH-based cathodes.

Furthermore, activated carbons with moderate specific surface areas and a balance between micropore/mesopore demonstrated optimal performance as conductive support. The presence of interconnected mesopores facilitates efficient lithium-ion diffusion and minimizes charge transport resistance, thereby enhancing overall electrode kinetics. These findings underscore the promise of biomass-derived activated carbon as sustainable and cost-effective alternatives to conventional carbon materials, offering a compelling pathway toward high-performance, environmentally friendly lithium-ion batteries.

Author Contributions: Zemane Anthelme: Data curation, all experimental data collections, Writing – original draft.

Oumarou Savadogo: Conceptualization, Formal analysis, Supervision, Validation, Writing – review & editing.

Data Availability Statement: Data sets generated during the current study are available from the corresponding author on a reasonable request.

Acknowledgments: We thank the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (RGP20002705) for the financial

Conflicts of Interest:

- The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.
- The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Oumarou Savadogo reports administrative support was provided by

Polytechnique Montreal.

Oumarou Savadogo reports a relationship with

Polytechnique Montreal that includes employment. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Abbreviations

BET Brunauer, Emmett, and Teller

BJH Barrett, Joyner, and Halenda

C Carbon, Current Rate

CS Specific Capacitances

D Diameter

DMAC Dimethylacetamide

XRD X-ray Diffraction

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy

MC Millet Cob

EDS Energy Dispersive Spectroscopy

HCl Hydrogen Chloride

HK Horváth-Kawazoe

H₃PO₄ Phosphoric Acid

WH Water Hyacinth

KOH Potassium Hydroxide

LiFePO₄ or LFP Lithium Iron Phosphate

Li⁺ Lithium Ion

LiPF₆ Lithium Hexafluorophosphate

CM Carbonaceous Materials

SEM Scanning Electron Microscopy

NLDFT Non-Local Density Functional Theory

PVDF Polyvinylidene Fluoride

Rct Charge Transfer Resistance

Re Electrolyte Resistance

CHAPITRE 7 DISCUSSIONS

Ce chapitre se consacre à l'analyse approfondie et à l'interprétation des résultats obtenus tout au long de cette étude, visant à évaluer les performances des cathodes LiFePO₄ supportées par du carbone actif dérivé de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau, en comparaison avec le graphite, utilisée comme référence. L'objectif est de mettre en perspective les résultats en examinant des paramètres essentiels tels que les propriétés thermiques et cinétiques, la formation de la couche d'interface d'électrolyte solide, l'efficacité coulombique, les performances de charge-décharge, la cyclabilité, la capacité de rétention, et les résultats de l'analyse par impédance électrochimique. Cette discussion permettra de mieux comprendre les avantages et les limitations des matériaux biosourcés étudiés, tout en identifiant des pistes d'optimisation pour améliorer les performances des cathodes LiFePO₄.

Les performances électrochimiques de la poudre de cathode LiFePO₄ sont souvent limitées par sa faible conductivité électrique et une diffusion ionique restreinte, entraînant une baisse de l'efficacité de la batterie. Dans cette thèse, nous avons cherché à pallier ces limitations en utilisant une méthode de revêtement des particules de la cathode par du carbone actif, synthétisé à partir de biomasses renouvelables, notamment l'épi de mil et la jacinthe d'eau. Cette approche visait à augmenter la conductivité électrique du matériau composite LiFePO₄/C et à améliorer la diffusion ionique des ions lithium au sein de la cathode, contribuant à une meilleure performance globale.

Avant de procéder à la synthèse du carbone actif, il était essentiel de comprendre le comportement thermique des précurseurs, à savoir l'épi de mil et la jacinthe d'eau. L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence un processus de dégradation thermique en plusieurs étapes distinctes pour ces deux biomasses. Les résultats ont montré que la dégradation se déroule en trois phases principales à savoir l'évaporation initiale de l'eau, suivie de la libération de matières volatiles, et enfin, la décomposition thermique des constituants organiques tels que la lignine, la cellulose et l'hémicellulose.

Les profils de dégradation ont révélé des comportements thermiques similaires entre l'épi de mil et la jacinthe d'eau, mais avec des variations notables en termes de températures et de pourcentages de décomposition tout au long du processus. L'épi de mil s'est décomposé plus rapidement que la jacinthe d'eau, ce qui peut s'expliquer par sa structure plus légère et moins dense. En revanche, la jacinthe d'eau, issue d'un milieu aquatique, a montré un pourcentage d'eau évaporée

significativement plus élevé (9,3 %) par rapport à l'épi de mil (6,6 %), malgré un séchage dans des conditions identiques. Cette différence souligne la capacité de la jacinthe d'eau à retenir davantage d'eau en raison de sa croissance en environnement aquatique, ce qui pourrait influencer sa structure cellulaire et sa teneur en humidité.

En ce qui concerne la composition organique, l'analyse a montré que l'épi de mil contient une plus grande proportion d'hémicellulose, de cellulose et de lignine par rapport à la jacinthe d'eau. Cette composition se reflète également dans les pourcentages de carbone mesurés par la méthode de combustion, avec 43,9 % pour l'épi de mil et 40,6 % pour la jacinthe d'eau. Ces différences dans la composition chimique influencent directement les températures de décomposition et les profils de perte de masse, confirmant que l'épi de mil présente une dégradation plus rapide en raison de sa teneur plus élevée en matières lignocellulosiques.

L'analyse cinétique a joué un rôle fondamental dans l'optimisation des conditions de pyrolyse des précurseurs. En déterminant les énergies d'activation pour chaque biomasse, il a été possible d'identifier la vitesse de chauffage idéale de 5°C/min pour la synthèse du carbone actif. Cette vitesse de chauffage modérée a été choisie car elle permet une répartition uniforme de la chaleur à travers les précurseurs, favorisant une pyrolyse contrôlée et homogène. À des vitesses plus lentes, les précurseurs restent plus longtemps dans le four, ce qui permet un transfert thermique plus efficace et une conversion plus complète en carbone activé.

Ces informations se sont avérées importantes pour optimiser les conditions de synthèse du carbone actif, en maximisant la création de structures poreuses favorables à la conductivité électrique et à la diffusion des ions. Les profils de dégradation thermique et les résultats de l'analyse cinétique ont permis de sélectionner des conditions qui non seulement facilitent une conversion thermique efficace, mais améliorent également la qualité et la performance des carbones actifs obtenus.

La synthèse du carbone actif à partir de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau a révélé que des paramètres clés, tels que la température d'activation et le rapport de masse KOH/MC, influencent directement les propriétés structurelles et électrochimiques des échantillons produits. Les analyses microscopiques et structurelles par MEB et DRX ont montré que l'activation à 700°C permet de générer des structures poreuses mieux développées, propices à une adsorption efficace et à une diffusion accrue des ions, contrairement aux échantillons activés à 460°C. Cette différence est principalement due à l'effet de la température sur l'activité chimique du KOH, qui agit de manière

plus agressive à 700°C, élargissant les pores et éliminant davantage de matières résiduelles. L'activation à haute température permet de mieux structurer le réseau de pores en prolongeant l'activité chimique du KOH, ce qui favorise la création de canaux de diffusion plus efficaces. Les résultats des images MEB à 700°C confirment également que l'augmentation du rapport de masse KOH/MC entraîne une augmentation de la taille des pores, attribuée à l'effet corrosif intense du KOH sur les parois des micropores, les élargissant pour former des mésopores mais en éliminant davantage de matière carbonée. Cette observation souligne l'importance d'une activation chimique bien calibrée afin de créer un réseau poreux optimal, qui permet d'améliorer la performance électrochimique des cathodes LiFePO₄. Ces résultats sont en accord avec les analyses thermogravimétriques, qui ont révélé une stabilisation thermique de l'épi de mil à environ 650°C et de la jacinthe d'eau à 690°C, des températures idéales pour leur conversion en carbone actif de haute qualité.

Les résultats de la caractérisation DRX ont révélé que le carbone actif issu de la jacinthe d'eau présentait une structure plus cristalline comparée à celle de l'épi de mil. Cette cristallinité accumulée peut s'expliquer par la présence de sels minéraux (K, Ca) dans la jacinthe d'eau, liés à son milieu aquatique, qui contribuent à la formation de structures plus ordonnées. Cette structure cristalline est favorable à une meilleure conductivité électrique, comme l'ont montré les tests électrochimiques. En revanche, le carbone issu de l'épi de mil a montré une structure en majorité amorphe sous les mêmes conditions de synthèse.

Les résultats de l'analyse BET ont confirmé que la surface spécifique varie en fonction du rapport KOH/MC. À des ratios plus élevés (KOH/MC 5:1), la surface spécifique a diminué en raison de l'expansion excessive des pores, qui conduit à une réduction de la microporosité, limitant ainsi la surface disponible pour l'adsorption des gaz et les réactions électrochimiques. Un rapport intermédiaire (KOH/MC 2:1) s'est révélé optimal, offrant une surface spécifique moyenne qui favorise une meilleure interface pour les réactions électrochimiques et facilite la diffusion des ions lithium au sein de la cathode. En parallèle, le volume de pores a diminué avec l'augmentation du rapport KOH/MC, car l'activité chimique intense du KOH détruit les parois des micropores, générant des pores plus larges mais moins nombreux.

En ce qui concerne la conductivité électrique, les échantillons de carbone actif dérivés de la jacinthe d'eau ont montré une conductivité plus élevée par rapport à ceux issus de l'épi de mil. Cette

différence peut s'expliquer par une structure plus graphique et ordonnée, favorisant une meilleure mobilité électronique. Néanmoins, il a été observé qu'une activation excessive (rapport KOH/MC 5:1) entraîne une désorganisation de la structure poreuse, ce qui réduit la conductivité. Cela souligne l'importance d'un équilibre dans les conditions de synthèse pour obtenir un carbone actif à la fois poreux et conducteur. Les résultats démontrent de manière évidente que la possession d'une grande surface spécifique ne garantit pas nécessairement de meilleures performances électrochimiques pour le carbone actif. Par exemple, les échantillons KOH/EM 1:1 et KOH/JE 1:1, qui affichent des surfaces spécifiques respectives de 216,34 m²/g et 413,03 m²/g, ont démontré une conductivité électrique inférieure par rapport aux échantillons KOH/EM 2:1 (95,75 m²/g) et KOH/JE 2:1 (83,17 m²/g). Cette observation met en lumière un point essentiel : une surface spécifique, souvent liée à une grande quantité de micropores, ne favorise pas toujours la conductivité et les performances globales du matériau.

L'explication tire son sens dans la proportion élevée de micropores présente dans les échantillons KOH/MC 1:1, qui représentent environ 81 % de la porosité pour le carbone actif de l'épi de mil et 85 % pour celui de la jacinthe d'eau. Les micropores, bien qu'ils augmentent la surface spécifique, créent des chemins très étroits pour le transport des ions lithium, limitant ainsi la mobilité des espèces ioniques. Cette restriction ralentit la diffusion des ions, ce qui entraîne une diminution de la conductivité ionique et, par conséquent, des performances électrochimiques sous-optimales.

En revanche, les échantillons KOH/EM 2:1 et KOH/JE 2:1 présentent un équilibre plus favorable entre la microporosité et la mésoporosité, avec une réduction de la proportion de micropores au profit de mésopores plus larges. Ces mésopores jouent un important rôle en fournissant des canaux de diffusion plus spacieux et moins obstrués, permettant un transport plus efficace des ions lithium. Cette structure poreuse équilibrée facilite non seulement la diffusion des ions, mais améliore également le contact entre les particules de carbone, ce qui se traduit par une meilleure conductivité électrique et des performances accumulées de la cathode. Les courbes de la figure 7.1 ci-dessous indique l'évolution du pourcentage des micropores et des mésopores en fonction du rapport de masse KOH/MC. L'interprétation de cette figure montre les variations du volume de micropores et de mésopores en fonction de la quantité de KOH pour les échantillons d'épi de mil et de jacinthe d'eau. Pour l'échantillon d'épi de mil, on observe une diminution du volume des micropores avec l'augmentation de la masse de KOH, ce qui suggère que l'ajout de KOH tend à élargir les micropores en créant des mésopores ou même des macropores. Parallèlement, le pourcentage de

mésopores augmente progressivement avec la quantité de KOH, indiquant une transformation des micropores en mésopores sous l'effet de l'activation chimique. Cela pourrait améliorer l'accessibilité pour les ions dans les applications d'électrodes, mais avec une réduction potentielle de la surface spécifique totale si les mésopores deviennent trop larges. Pour l'échantillon de jacinthe d'eau, le volume des micropores diminue également avec l'augmentation de KOH, mais dans ce cas, le pourcentage de mésopores augmente jusqu'à un rapport KOH/MC d'environ 2:1, puis commence à diminuer légèrement. Cela suggère qu'une quantité excessive de KOH peut entraîner une formation de macropores, diminuant notamment la proportion de mésopores. Cette diminution des mésopores au-delà du rapport de masse KOH/MC 2:1 pourrait être due à la destruction de certaines structures mésoporeuses ou à la fusion des pores sous l'effet d'une suractivation par le KOH, ce qui réduit également la surface spécifique totale, comme observé pour l'échantillon KOH/JE 5:1.

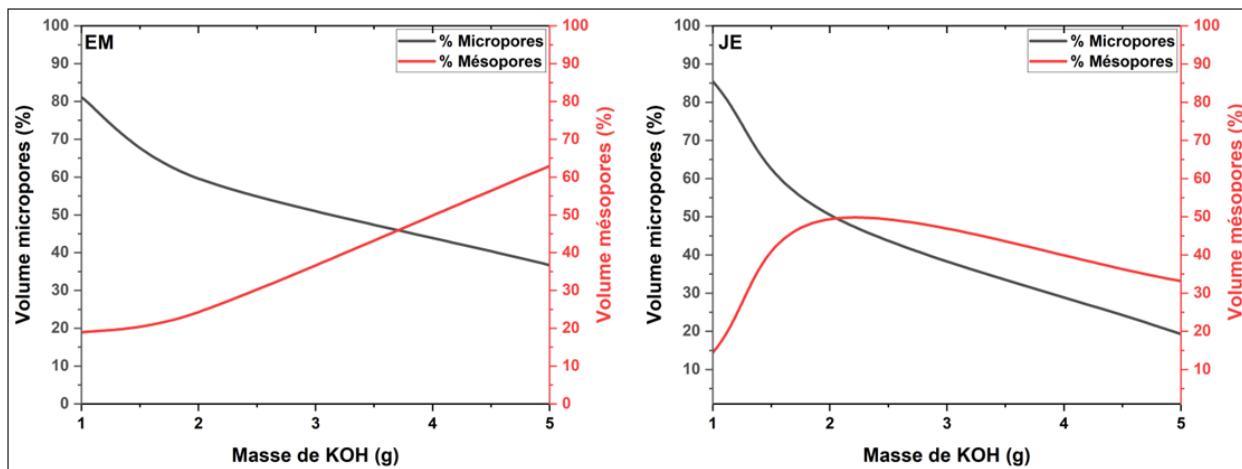


Figure 7.1 : Évolution du taux de micro et méso-pores en fonction de la masse de KOH

En résumé, la figure 7.1 montre que l'activation au KOH affecte la structure poreuse en améliorant les mésopores au détriment des micropores. Cependant, un excès de KOH peut également conduire à la formation de macropores, en particulier pour la jacinthe d'eau, ce qui peut réduire l'efficacité de l'échantillon en tant que support de cathode dans les batteries Li-ion en déséquilibrant le rapport micro/mésopores. Un rapport KOH/MC optimal semble donc essentiel pour maintenir un équilibre entre micropores et mésopores, favorable à la performance électrochimique de la cathode.

Ainsi, ces résultats soulignent l'importance de la conception structurale du carbone actif, où un compromis entre microporosité et mésoporosité est essentiel pour maximiser les propriétés électrochimiques. Une surface spécifique excessive, dominée par des micropores, peut effectivement entraîner les performances si elle ne permet pas une diffusion adéquate des ions, alors qu'une structure comportant un réseau bien distribué de mésopores peut offrir des résultats bien plus favorables pour l'amélioration des performances de la cathode LiFePO₄. La figure ci-dessous indique l'évolution de la conductivité électrique et de la surface spécifique en fonction du rapport de masse KOH/MC.

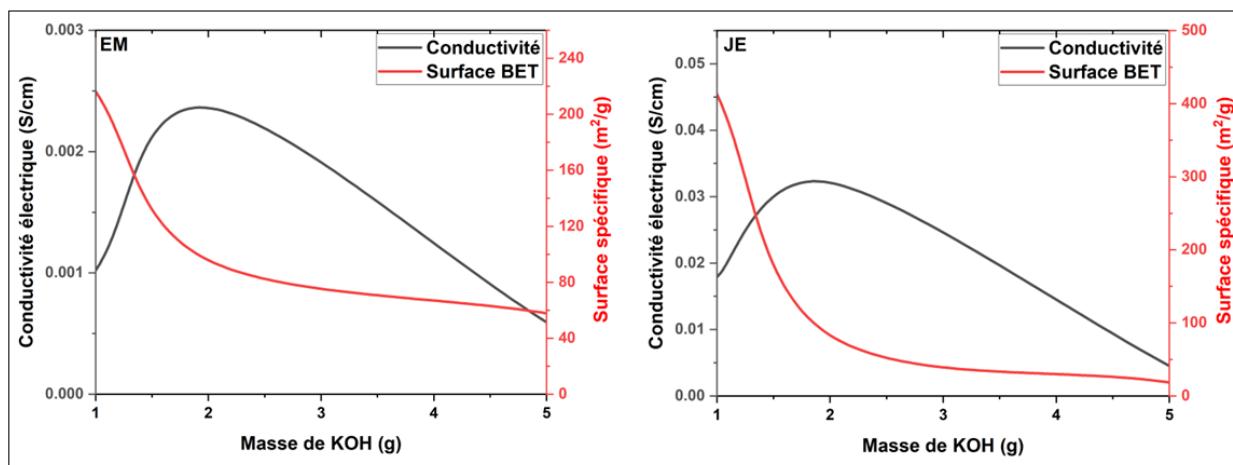


Figure 7.2 : Évolution de la conductivité électrique et de la surface spécifique en fonction de la masse de KOH

L'interprétation de ces courbes montre les tendances de la conductivité électrique et de la surface spécifique en fonction de la quantité de KOH utilisée dans l'activation des échantillons d'épi de mil et de jacinthe d'eau. La conductivité électrique des deux échantillons, augmente initialement avec la masse de KOH, atteignant un maximum autour du rapport de KOH/MC 2:1. Cela indique que, jusqu'à ce point, l'augmentation de KOH favorise l'activation et la formation de structures conductrices dans le matériau carboné. Cependant, au-delà de cette proportion, la conductivité diminue brusquement, probablement en raison de la suractivation qui peut détruire les structures conductrices optimales, entraînant une réduction de la conductivité. La surface spécifique, quant à elle, diminue fortement avec l'ajout de KOH dans les deux cas, jusqu'à se stabiliser après le rapport

de KOH/MC 2:1. Cette diminution peut s'expliquer par la suractivation qui tend à provoquer une agglomération des pores ou la formation de pores plus larges, notamment la surface spécifique totale accessible. La stabilisation autour de KOH/MC 2:1 suggère une limite dans l'efficacité de KOH pour créer des surfaces poreuses supplémentaires au-delà de cette proportion.

Dans la suite des travaux de cette thèse, il était nécessaire d'étudier le comportement électrochimique des différents carbones actifs synthétisés en les utilisant comme support de la cathode LiFePO₄. Pour ce faire, les performances de la cathode LiFePO₄/C ont été étudiées en incluant plusieurs aspects essentiels, notamment la capacité spécifique, la conductivité électrique, l'efficacité coulombique, la cyclabilité, et la réponse en impédance.

Les tests de charge-décharge ont montré que les cathodes LiFePO₄ supportées par du carbone actif présentaient des améliorations notables en termes de capacité spécifique par rapport au LiFePO₄ pur (littérature). Les échantillons activés avec un rapport de masse KOH/MC 2:1 se sont démarqués, offrant un équilibre optimal entre porosité et conductivité. Les mésopores présentent dans ces échantillons une diffusion rapide des ions lithium, tandis que le carbone actif améliore la conductivité électronique de la cathode. Cette synergie est particulièrement marquée pour le carbone de la jacinthe d'eau, dont la structure plus cristalline favorise une meilleure interconnexion des réseaux conducteurs, entraînant une rétention de capacité élevée à différents taux de courant.

L'efficacité coulombique, qui mesure la réversibilité des cycles de charge-décharge, a montré une stabilisation après les premiers cycles, indiquant une formation adéquate de la couche d'interface solide-électrolyte ou SEI. La formation stable de cette couche est essentielle pour protéger la surface de l'électrode et limiter les réactions secondaires, contribuant à une meilleure stabilité cyclique. Bien que les carbones biosourcés présentent de légères différences par rapport au graphite dans la formation initiale de la SEI, leurs performances restent prometteuses, notamment pour les échantillons KOH/MC 2:1, où la SEI se stabilise plus rapidement. Cette augmentation progressive de l'efficacité coulombique, stabilisée dès le deuxième cycle, confirme la qualité de la SEI formée sur les échantillons LiFePO₄/C, en accord avec les études de la littérature sur les systèmes à base de carbone.

La cyclabilité, qui reflète la capacité d'une cathode à maintenir une capacité spécifique élevée sur un grand nombre de cycles, a démontré des performances remarquables dans cette étude. Les cathodes utilisant des supports dérivés de matériaux biosourcés, tels que l'épi de mil et la jacinthe

d'eau activés avec un ratio KOH/MC de 2:1, ont montré une stabilité cyclique exceptionnelle. En effet, ces cathodes ont conservé respectivement plus de 98 % et 99 % de leur capacité initiale sur une vingtaine de cycles, ce qui souligne leur potentiel pour des applications nécessitant une durabilité élevée.

Lors de tests prolongés sur 200 cycles, les cathodes supportées par les échantillons KOH/JE 2:1 (Figure 7.3a) et KOH/EM 5:1 (Figure 7.3b) ont maintenu respectivement plus de 96 % et 92 % de leur capacité initiale.

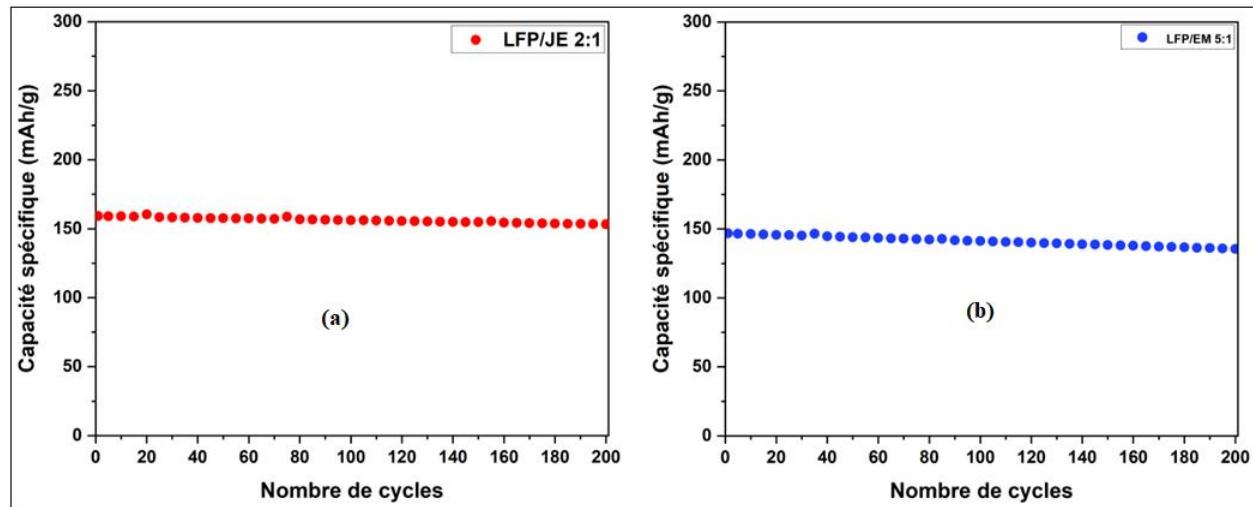


Figure 7.3: Tests sur 200 cycles des cathodes LiFePO₄/C : (a) KOH/JE 2:1 et (b) KOH/EM 5:1

Ces résultats mettent en évidence l'efficacité des matériaux biosourcés en tant que supports de cathode, non seulement pour leur performance électrochimique, mais aussi pour leur impact environnemental réduit et leur coût de production potentiellement inférieur par rapport aux matériaux traditionnels. Cette viabilité économique et écologique est particulièrement pertinente dans le contexte actuel de transition vers des technologies énergétiques plus durables.

L'amélioration de la rétention de capacité observée peut être attribuée aux propriétés du carbone actif dérivé de ces biomatériaux. Le carbone actif augmente la surface réactive disponible pour les réactions électrochimiques, tout en optimisant la conductivité électrique de la cathode LiFePO₄. Ces caractéristiques permettent une meilleure diffusion des ions lithium et réduisent les pertes de capacité au fil des cycles, comme l'ont également rapporté des études similaires de Guan et ses collaborateurs [266]. De plus, la structure poreuse et la morphologie du carbone actif jouent un

important rôle dans la stabilisation de l'interface électrode-électrolyte, ce qui contribue à la longévité des batteries comme le soutiennent Zhang et ses collaborateurs [315]. Ces résultats confirment que les matériaux biosourcés, en combinaison avec des procédés d'activation appropriés, peuvent offrir des alternatives performantes et durables pour les batteries lithium-ion.

Les analyses EIS ont permis de comprendre les mécanismes de résistance au sein des cathodes LiFePO₄/C. Les échantillons utilisant le carbone actif d'épi de mil et de jacinthe d'eau ont montré des résistances de transfert de charge relativement faibles, particulièrement pour les échantillons utilisant le carbone actif KOH/EM 2:1 et KOH/JE 2:1. L'échantillon utilisant le carbone actif KOH/JE 2:1 présente la plus faible résistance, donc le meilleur coefficient de diffusion des ions lithium. Cela confirme la meilleure conductivité des échantillons de structure cristalline issus de la jacinthe d'eau, qui se comportent de manière comparable au graphite, notamment en raison de leur structure plus ordonnée. Les résultats montrent également que la grande surface spécifique, surtout dominée par des micropores, n'améliore pas préalablement les performances de la cathode. Par exemple, les échantillons utilisant le carbone actif KOH/EM 1:1 et KOH/JE 1:1, avec des surfaces spécifiques respectives de 216,34 m²/g et 413,03 m²/g, présentent une résistance au transfert de charge plus élevée et de coefficient de diffusion des ions lithium plus faible respectivement par rapport aux échantillons utilisant le carbone actif KOH/EM 2:1 (95,75 m²/g) et KOH/JE 2:1 (83,17 m²/g). Cela s'explique par la faible accessibilité des micropores pour les ions lithium, contrairement aux mésopores qui facilitent un transport ionique plus efficace. Les courbes de la figure 7.4 montrent l'influence de la quantité de KOH sur la capacité spécifique et la résistance de transfert de charge pour les échantillons d'épi de mil et de jacinthe d'eau.

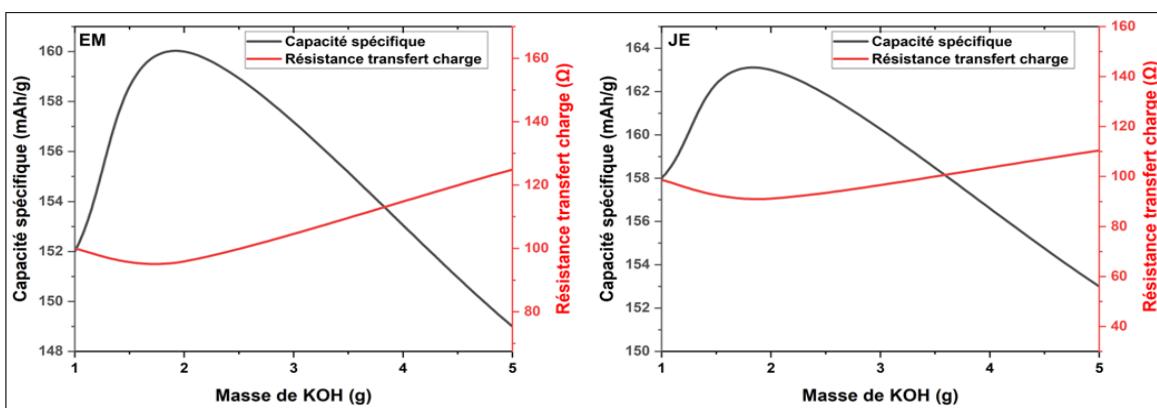


Figure 7.4 : Évolution de la capacité spécifique et de la résistance de transfert de charge en fonction de la masse de KOH

Pour les deux échantillons, la capacité spécifique augmente initialement avec l'augmentation de la quantité de KOH, atteignant un maximum optimal à un rapport de masse KOH/MC 2:1. Cette augmentation peut être accordée à la création de structures poreuses favorables, améliorant l'accessibilité des ions et donc la performance électrochimique.

Au-delà du rapport de masse optimal KOH/MC 2:1, la capacité spécifique diminue. Cela peut être dû à l'élargissement excessif des pores et à la création de macropores qui réduisent la surface spécifique utile pour le stockage d'ions, ce qui nuit à la performance de l'échantillon en tant que cathode. En ce qui concerne la résistance de transfert de charge, elle diminue jusqu'à atteindre un minimum autour du rapport KOH/MC 2:1, ce qui suggère une meilleure conductivité et une cinétique de réaction plus rapide à cette proportion de KOH. Une faible résistance de transfert de charge est bénéfique pour les performances de la batterie car elle facilite le mouvement des électrons. Pour l'ajout de grande quantité de KOH au-delà du rapport KOH/MC 2:1, la résistance au transfert de charge augmente, diminuant ainsi le coefficient de diffusion des ions lithium probablement en raison de la formation de pores plus grands (macropores) qui diminuent l'efficacité des chemins conducteurs et créent des zones de résistance plus élevées.

En résumé, les deux échantillons présentent une performance optimale à un rapport de masse KOH/MC 2:1 pour chaque catégorie (EM et JE), avec une capacité spécifique maximale et une résistance au transfert de charge minimale. Ce rapport semble donc être le meilleur compromis pour maximiser les propriétés électrochimiques des cathodes fabriquées à partir de ces matériaux carbonés activés.

Le coefficient de Peukert, qui mesure l'efficacité de la batterie à différents taux de décharge, a également été évalué à l'issu des tests de cyclabilité réalisés. Les échantillons supportés par des carbones activés avec un rapport de masse KOH/MC 2:1 ont présenté des coefficients proches de ceux du graphite, ce qui traduit une bonne capacité de rétention de performance même à des taux de courant plus élevés. Ces résultats révèlent que l'équilibre dans la formation des pores (micropores vs mésopores) et la structuration cristalline des carbones actifs est nécessaire pour atteindre une diffusion efficace des ions lithium.

CHAPITRE 8 CONCLUSIONS GÉNERALES ET RECOMMANDATIONS

8.1 Conclusions générales

Les études réalisées dans cette thèse ont mis en évidence l'influence des conditions d'activation, notamment la température de carbonisation et le rapport de masse KOH/MC, sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones actifs dérivés de l'épi de mil et de la Jacinthe d'eau. D'une part, ces analyses ont permis de démontrer comment les choix de température et de concentration d'agent activant modifient la structure poreuse, la cristallinité et la conductivité du carbone actif, des éléments qui influencent directement la capacité de diffusion ionique et la conductivité électrique. D'autre part, elles ont montré comment ces carbones activés peuvent améliorer les performances électrochimiques des cathodes LiFePO₄ dans la batterie au lithium, comme en témoignent les tests de cyclage.

La première étape dans la synthèse du carbone actif consiste en une évaluation rigoureuse des paramètres thermiques et cinétiques de la biomasse utilisée. L'étude thermogravimétrique a identifié 700°C comme température optimale de carbonisation, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min pour favoriser une décomposition contrôlée des précurseurs organiques et une formation de porosité efficace. En parallèle, un test à 460°C a été effectué pour évaluer l'impact de températures plus basses sur les propriétés électrochimiques du carbone activées. Ces essais ont révélé que si une température élevée est essentielle pour obtenir une surface poreuse bien développée, un compromis entre température et rapport KOH/MC est nécessaire pour maximiser la conductivité du carbone.

Les précurseurs de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau utilisés pour la synthèse de carbone activé par voie chimique par le KOH comme agent activateur, ont révélé le rôle clé du KOH dans l'ouverture des pores et le développement de la surface spécifique du carbone produit.

Il ressort d'abord que pour une faible concentration de KOH (KOH/MC 1:1), de surfaces spécifiques élevées sont formées, atteignant 216,34 m²/g pour KOH/EM 1:1 et 413,03 m²/g pour KOH/JE 1:1, constitués principalement de micropores (D < 2 nm). Ces micropores augmentent la surface spécifique, mais peuvent restreindre la diffusion ionique en raison de leur taille étroite. Ensuite, pour une concentration modérée de KOH (KOH/MC 2:1), des surfaces spécifiques

légèrement inférieures à celles obtenues avec KOH/MC 1:1 se forment, mais favorise le développement de mésopores ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$). Les surfaces spécifiques obtenues sont de $95,75 \text{ m}^2/\text{g}$ pour KOH/EM 2:1 et de $83,17 \text{ m}^2/\text{g}$ pour KOH/JE 2:1, avec des diamètres moyens de 3,29 nm et 3,72 nm, respectivement. Ces mésopores permettent une meilleure diffusion des ions et une conductivité plus élevée. Enfin, pour une concentration élevée de KOH (KOH/MC 5:1), la surface spécifique diminue de façon drastique jusqu'à $57,79 \text{ m}^2/\text{g}$ pour KOH/EM 5:1 et $18,53 \text{ m}^2/\text{g}$ pour KOH/JE 5:1. Ces surfaces, dominées également par des mésopores mais avec des diamètres plus larges (5,28 nm pour KOH/EM et 8,38 nm pour KOH/JE), indiquant que l'excès de KOH provoque une expansion excessive des pores, réduisant ainsi le nombre.

Les études de conductivité électrique ont montré que les échantillons de carbone actif avec un rapport KOH/MC de 2:1, caractérisés par une surface spécifique moyenne, affichent les meilleures performances dans leur catégorie : $8,42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour KOH/EM 2:1 et $14,70 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour KOH/JE 2:1. En revanche, les échantillons KOH/MC 5:1 présentent les conductivités les plus faibles de leur catégorie, à savoir $4,99 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour KOH/EM 5:1 et $6,40 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour KOH/JE 5:1. Ces résultats soulignent l'importance de la taille des pores, de leur nombre et de leur répartition dans le déplacement des porteurs de charge au sein du matériau. Un carbone actif présentant une grande surface spécifique, dominée par les micropores, se traduit généralement par une faible conductivité électrique. En effet, les micropores offrent des canaux étroits qui peuvent entraver au déplacement des porteurs de charge, créant ainsi des phénomènes d'embouteillage. En revanche, les mésopores, plus larges, facilitent la diffusion des charges, ce qui se traduit par une conductivité améliorée. Ainsi, un équilibre entre surface spécifique et proportion de mésopores s'avère nécessaire pour optimiser la conductivité du carbone actif.

L'analyse EDS révèle par ailleurs une similitude dans la composition chimique élémentaire entre le graphite de référence et les échantillons KOH/JE, ce qui peut expliquer la meilleure conductivité des carbones actifs dérivés de la jacinthe d'eau par rapport à ceux de l'épi de mil. De plus, la structure cristalline du carbone actif de la jacinthe d'eau, mise en évidence par l'analyse DRX, contribue également à une conductivité accrue. Cette cristallinité favorise une meilleure mobilité électronique, ce qui est avantageux pour les applications de stockage d'énergie. En conclusion, ces résultats montrent qu'une structure cristalline et un équilibre poreux, obtenus par un rapport KOH/MC adéquat, sont essentiels pour maximiser les performances électrochimiques des carbones actifs biosourcés.

L'analyse électrochimique des différents carbones actifs synthétisés a révélé des capacités spécifiques réversibles remarquables, dépassant largement 300 mAh/g pour tous les échantillons d'épi de mil, avec des valeurs de 333 mAh/g pour KOH/EM 1:1, 335 mAh/g pour KOH/EM 2:1, et 330 mAh/g pour KOH/EM 5:1. Pour les échantillons dérivés de la jacinthe d'eau, les capacités spécifiques réversibles sont toutes supérieures à 330 mAh/g, atteignant 336 mAh/g pour KOH/JE 1:1, 339 mAh/g pour KOH/JE 2:1, et 332 mAh/g pour KOH/JE 5:1. Ces valeurs sont en accord avec les performances rapportées dans la littérature pour des carbones activés de haute qualité et démontrent l'efficacité de la méthode de synthèse et d'activation employée.

En comparaison, le graphite de référence a affiché une capacité réversible de 362 mAh/g, supérieure aux échantillons biosourcés. Cette performance est attribuable à la pureté et à l'alignement cristallin du graphite, ainsi qu'à sa conductivité électrique particulièrement élevée, de l'ordre de $6,72 \times 10^{-1}$ S/cm. Cette conductivité supérieure favorise une meilleure mobilité des électrons et une réactivité accumulée lors des cycles de charge-décharge, contribuant ainsi à une capacité spécifique élevée.

Ces résultats mettent en évidence que, bien que les carbones actifs de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau présentent des capacités spécifiques légèrement inférieures à celles du graphite, ils représentent une alternative compétitive et écologiquement viable pour des applications de stockage d'eau. 'énergie, en particulier dans les batteries lithium-ion, où des performances élevées et un faible coût sont requises.

L'évaluation électrochimique des cathodes LiFePO₄ supportées par le carbone actif d'épi de mil et de jacinthe d'eau a montré des résultats cohérents avec les performances attendues des différents carbones actifs synthétisés. L'ajout de carbone actif a significativement augmenté la capacité spécifique des cathodes, en particulier pour les échantillons activés avec un rapport KOH/MC de 2:1, qui se sont distingués par des capacités spécifiques élevées comparées aux autres configurations. À un taux de courant de C/12, l'échantillon KOH/EM 2:1 a atteint une capacité spécifique d'environ 160 mAh/g, tandis que KOH/JE 2:1 a présenté une capacité légèrement supérieure, à 163 mAh./g, et le graphite de référence a atteint 166 mAh/g.

Ces résultats indiquent que la performance accumulée des cathodes LiFePO₄/C est en grande partie due à la qualité du carbone actif en tant que support. Celui-ci favorise une meilleure conductivité électrique et facilite la diffusion des ions lithium, contribuant ainsi à l'efficacité des réactions

électrochimiques au sein du LiFePO₄. Ces capacités spécifiques prometteuses sont d'ailleurs soutenues par des coefficients de Peukert inférieurs à 1,25 pour les échantillons KOH/MC 2:1, témoignant de leur capacité à maintenir des performances élevées même à des taux de décharge plus élevés.

En outre, l'analyse d'impédance électrochimique a révélé une faible résistance au transfert de charge pour les échantillons KOH/MC 2:1, particulièrement pour le KOH/JE 2:1, dont la performance est proche de celle du graphite de référence. Ce faible niveau de résistance confirme l'avantage des structures mésoporeuses équilibrées, qui offrent des canaux de diffusion plus larges et facilitent un transport d'ions efficace. Par conséquent, l'échantillon KOH/JE 2:1 apparaît comme un support particulièrement performant, combinant conductivité, capacité spécifique élevée, et faible impédance, faisant de lui un matériau prometteur pour des applications avancées de stockage d'énergie.

En conclusion, cette thèse démontre que l'activation chimique du carbone par KOH avec un rapport KOH/MC de 2:1 optimise les propriétés électrochimiques du carbone actif issu des biomasses locales (épi de mil et jacinthe d'eau). Parmi les échantillons étudiés, KOH/JE 2:1 se distingue par ses performances optimales, probablement dues à sa structure cristalline conférée par les sels minéraux aquatiques présents dans la jacinthe d'eau. Cette recherche met ainsi en évidence le potentiel des résidus agricoles comme source de carbone actif pour les applications de stockage d'énergie, ouvrant la voie vers des solutions de batteries au lithium plus durables et respectueuses de l'environnement.

8.2 Recommandations

Du carbone actif a été synthétisé à partir de déchets de biomasse pour servir de support à la cathode LiFePO₄ dans les batteries lithium-ion. Bien que les résultats obtenus pour la cathode LiFePO₄, superficie de carbone actif dérivé de l'épi de mil et de la jacinthe d'eau, soient encourageants sur le plan électrochimique, des pistes d'amélioration peuvent être explorées pour optimiser davantage ces performances.

1. Optimisation du pourcentage de carbone actif dans la cathode : d'après la littérature, le pourcentage de carbone dans les cathodes LiFePO₄ est généralement limité à 10 % pour éviter une dégradation de la structure mécanique lors des cycles de charge-décharge. Des

études futures pourraient ainsi se concentrer sur l'effet des différents pourcentages de carbone actif d'épi de mil et de jacinthe d'eau, afin de déterminer le seuil optimal qui maximise les performances tout en assurant la stabilité mécanique de la cathode.

2. Affinement des paramètres d'activation du carbone : pour optimiser les performances du carbone actif, une exploration des ratios KOH/MC intermédiaires (par exemple, KOH/MC 1.5:1, 2.5:1, 3:1, 3.5:1, 4: 1, et 4.5:1) serait bénéfique. Cela permettra de trouver le meilleur équilibre entre surface spécifique et conductivité électrique. En parallèle, l'utilisation de méthodes d'activation alternatives pourrait être envisagée pour minimiser les coûts de production et réduire l'impact environnemental du processus de synthèse.
3. Extension de l'étude à d'autres biomasses : étant donné les résultats prometteurs obtenus avec l'épi de mil et la jacinthe d'eau, l'exploration d'autres résidus agricoles locaux s'avère pertinente. Cette démarche pourrait élargir les possibilités de stockage d'énergie durable, en valorisant des ressources abondantes et renouvelables tout en renforçant les initiatives locales en matière de recyclage des biomasses.

RÉFÉRENCES

- [Wikipédia] Wikipédia. (2024). Analyse du soufre et du carbone par un four à induction et à combustion. Wikipédia. Consulté le 26 avril 2025, à l'adresse https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_du_soufre_et_du_carbone_par_un_four_%C3%A0_induction_et_%C3%A0_combustion
- [Web1] EIA. International Energy Outlook 2023. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/> (2023)
- [Web2] Cité Élégance. Consulté le 29 avril 2025, à l'adresse <https://citeelegance.net/?p=3016>.
- [Web3] Exapro. Consulté le 29 avril 2025, à l'adresse <https://www.exapro.com/bruker-d8-advance-p241119581/>
- [Web4] NanoQAM. Consulté le 29 avril 2025, adresse <https://nanoqam.ca/wp/2022/10/04/nouvel-instrument-bet/>
- [1] M. Wakihara, "Recent developments in lithium ion batteries," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 33, no. 4, pp. 109-134, 2001.
- [2] V. Viallet and B. Fleutot, *Les batteries tout solide monolithiques*. ISTE Group, 2018.
- [3] L.-X. Yuan *et al.*, "Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 2, pp. 269-284, 2011.
- [4] W. F. Howard and R. M. Spotnitz, "Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 165, no. 2, pp. 887-891, 2007.
- [5] W.-J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962-2970, 2011.
- [6] V. Mathew *et al.*, "Morphology-controlled LiFePO₄ cathodes by a simple polyol reaction for Li-ion batteries," *Materials characterization*, vol. 89, pp. 93-101, 2014.
- [7] A. Yamada *et al.*, "Olivine-type cathodes: Achievements and problems," *Journal of Power Sources*, vol. 119, pp. 232-238, 2003.
- [8] K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamachi, "Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 3, no. 4, p. 178, 2000.
- [9] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, and G. Ceder, "The Li intercalation potential of LiMPO₄ and LiMSiO₄ olivines with M= Fe, Mn, Co, Ni," *Electrochemistry communications*, vol. 6, no. 11, pp. 1144-1148, 2004.
- [10] A. Yamada and S.-C. Chung, "Crystal chemistry of the olivine-type Li_{(Mn_yFe_{1-y})PO₄ and (Mn_yFe_{1-y})PO₄ as possible 4 V cathode materials for lithium batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 8, p. A960, 2001.}

- [11] D. Bloch, T. Priem, S. Martinet, and C. Ngô, "Batteries Li-ion: Du présent au futur," *EDP Science*, 2020.
- [12] T. Satyavani, A. S. Kumar, and P. S. Rao, "Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 19, no. 1, pp. 178-188, 2016.
- [13] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, and Y.-M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes," *Nature materials*, vol. 1, no. 2, pp. 123-128, 2002.
- [14] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, and L. Nazar, "Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates," *Nature materials*, vol. 3, no. 3, pp. 147-152, 2004.
- [15] N. Meethong, Y. H. Kao, S. A. Speakman, and Y. M. Chiang, "Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties," *Advanced functional materials*, vol. 19, no. 7, pp. 1060-1070, 2009.
- [16] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, "Effects of palladium doping on the structure and electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared using the sol-gel method," *J New Mater Electrochem Syst*, vol. 17, no. 2, pp. 91-97, 2014.
- [17] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, "Enhancement of electrochemical properties of platinum doped LiFePO₄/C cathode material synthesized using hydrothermal method," *Solid State Ionics*, vol. 261, pp. 81-86, 2014.
- [18] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, "Synthesis and characterization of Pt-doped LiFePO₄/C composites using the sol-gel method as the cathode material in lithium-ion batteries," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 44, pp. 555-562, 2014.
- [19] C. Daniel and J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*. John Wiley & Sons, 2012.
- [20] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, and S. A. Hackney, "Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 23, pp. 2257-2267, 2005.
- [21] K. Abraham and M. Alamgir, "Li⁺-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity," *J Electrochem Soc*, vol. 137, no. 5, pp. 1657-1658, 1990.
- [22] M. S. Whittingham, "Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 41-99, 1978.
- [23] M. E. Mangram, "The globalization of Tesla Motors: a strategic marketing plan analysis," *Journal of Strategic Marketing*, vol. 20, no. 4, pp. 289-312, 2012.
- [24] A. Manthiram, "A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry," *Nature communications*, vol. 11, no. 1, p. 1550, 2020.
- [25] J. H. Sierra-Uribe *et al.*, "Impact of ball milling on the energy storage properties of LiFePO₄ cathodes for lithium-ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 28, no. 9, pp. 3481-3489, 2024.
- [26] H. Huang, S.-C. Yin, and L. s. Nazar, "Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates," *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 4, no. 10, p. A170, 2001.

- [27] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, and R. Kostecki, "Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO₄," *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 6, no. 10, p. A207, 2003.
- [28] Y. Kadoma, J.-M. Kim, K. Abiko, K. Ohtsuki, K. Ui, and N. Kumagai, "Optimization of electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared by an aqueous solution method using sucrose," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 1034-1041, 2010.
- [29] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Kostecki, and G. Lau, "Optimization of carbon coatings on LiFePO₄," *Journal of power sources*, vol. 163, no. 1, pp. 180-184, 2006.
- [30] J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, G.-C. Hwang, and J.-B. Choi, "Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ synthesized by a modified mechanical activation process," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2371-2377, 2008.
- [31] Y. Ding *et al.*, "Preparation of nano-structured LiFePO₄/graphene composites by co-precipitation method," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 1, pp. 10-13, 2010.
- [32] R. Dominko *et al.*, "Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO₄," *Chemistry of materials*, vol. 19, no. 12, pp. 2960-2969, 2007.
- [33] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Yu, A. Aumentado, M. Marcinek, and R. Kostecki, "Impact of carbon structure and morphology on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 995-1001, 2008.
- [34] Z. Chen and J. Dahn, "Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 9, p. A1184, 2002.
- [35] R. Dominko *et al.*, "Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 3, p. A607, 2005.
- [36] Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang, and H. Zhou, "The design of a LiFePO₄/carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 39, pp. 7461-7465, 2008.
- [37] B. Ramasubramanian, S. Sundarajan, V. Chellappan, M. Reddy, S. Ramakrishna, and K. Zaghib, "Recent development in carbon-LiFePO₄ cathodes for lithium-ion batteries: a mini review," *Batteries*, vol. 8, no. 10, p. 133, 2022.
- [38] C.-Z. Lu, G. T.-K. Fey, and H.-M. Kao, "Study of LiFePO₄ cathode materials coated with high surface area carbon," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 155-162, 2009.
- [39] R. Korthauer, *Lithium-ion batteries: basics and applications*. Springer, 2018.
- [40] B. Scrosati, "History of lithium batteries," *Journal of solid state electrochemistry*, vol. 15, no. 7, pp. 1623-1630, 2011.
- [41] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries," *Chemistry of materials*, vol. 22, no. 3, pp. 587-603, 2010.
- [42] T. B. Reddy and D. Linden, "Linden's handbook of batteries," *(No Title)*, 2011.

- [43] P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z. Bazant, "Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 10, pp. 3221-3229, 2016.
- [44] L. Xu *et al.*, "Interfaces in solid-state lithium batteries," *Joule*, vol. 2, no. 10, pp. 1991-2015, 2018.
- [45] L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, "Polymer electrolytes for lithium polymer batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 26, pp. 10038-10069, 2016.
- [46] R. Agrawal and G. Pandey, "Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 22, p. 223001, 2008.
- [47] B. Scrosati and C. A. Vincent, "Polymer electrolytes: the key to lithium polymer batteries," *Mrs Bulletin*, vol. 25, no. 3, pp. 28-30, 2000.
- [48] B. Chowdari, *Proceedings of the 8th Asian Conference on Solid State Ionics: Trends in the New Millennium: Langkawi, Malaysia, 15-19 December 2002*. World Scientific, 2002.
- [49] J. Song, Y. Wang, and C. C. Wan, "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 77, no. 2, pp. 183-197, 1999.
- [50] M. Gauthier *et al.*, "Assessment of Polymer-Electrolyte Batteries for EV and Ambient Temperature Applications," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, no. 6, p. 1333, 1985.
- [51] Z. Zhang *et al.*, "New horizons for inorganic solid state ion conductors," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 8, pp. 1945-1976, 2018.
- [52] G. Feuillade and P. Perche, "Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 5, pp. 63-69, 1975.
- [53] J.-M. Tarascon, A. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P. Warren, "Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 86, pp. 49-54, 1996.
- [54] D.-H. Kim and J. Kim, "Synthesis of LiFePO₄ nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 9, p. A439, 2006.
- [55] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, and B.-J. Hwang, "Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO₄ cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 17, pp. 2690-2695, 2004.
- [56] J. Jang, J. Oh, H. Jeong, W. Kang, and C. Jo, "A review of functional separators for lithium metal battery applications," *Materials*, vol. 13, no. 20, p. 4625, 2020.
- [57] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, F. Wei, J. G. Zhang, and Q. Zhang, "A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode," *Advanced science*, vol. 3, no. 3, p. 1500213, 2016.
- [58] D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, "Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries," *Nature nanotechnology*, vol. 12, no. 3, pp. 194-206, 2017.
- [59] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359-367, 2001.

- [60] W. Xu *et al.*, "Lithium metal anodes for rechargeable batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 513-537, 2014.
- [61] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J.-M. Tarascon, "Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage," *Nature materials*, vol. 11, no. 1, pp. 19-29, 2012.
- [62] Z. A. Ghazi *et al.*, "Key aspects of lithium metal anodes for lithium metal batteries," *Small*, vol. 15, no. 32, p. 1900687, 2019.
- [63] P. Zou, Y. Wang, S.-W. Chiang, X. Wang, F. Kang, and C. Yang, "Directing lateral growth of lithium dendrites in micro-compartmented anode arrays for safe lithium metal batteries," *Nature communications*, vol. 9, no. 1, p. 464, 2018.
- [64] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, "Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review," *Chemical reviews*, vol. 117, no. 15, pp. 10403-10473, 2017.
- [65] C. Monroe and J. Newman, "The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 2, p. A396, 2005.
- [66] M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries," *nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652-657, 2008.
- [67] K. Yan *et al.*, "Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth," *Nature Energy*, vol. 1, no. 3, pp. 1-8, 2016.
- [68] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303-4418, 2004.
- [69] D. Aurbach, "Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 89, no. 2, pp. 206-218, 2000.
- [70] A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes," *Nature Reviews Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 1-16, 2017.
- [71] R. Xu *et al.*, "Artificial soft–rigid protective layer for dendrite-free lithium metal anode," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 8, p. 1705838, 2018.
- [72] M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271-4302, 2004.
- [73] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6688-6694, 2011.
- [74] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future," *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.
- [75] S. Pacala and R. Socolow, "Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies," *science*, vol. 305, no. 5686, pp. 968-972, 2004.
- [76] H. Vikström, S. Davidsson, and M. Höök, "Lithium availability and future production outlooks," *Applied energy*, vol. 110, pp. 252-266, 2013.

- [77] M. S. Whittingham, "Electrical energy storage and intercalation chemistry," *Science*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126-1127, 1976.
- [78] B. Rao, R. Francis, and H. Christopher, "Lithium-aluminum electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 124, no. 10, p. 1490, 1977.
- [79] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, pp. 783-789, 1980.
- [80] S. Zhang *et al.*, "Element substitution of a spinel LiMn₂O₄ cathode," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 38, pp. 21532-21550, 2021.
- [81] Z. Ahsan *et al.*, "Recent progress in capacity enhancement of LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries," *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 18, no. 1, p. 010801, 2021.
- [82] S. Chen, Q. Tang, X. Chen, and L. Tan, "Nitrogen-doped carbon coated LiFePO₄/carbon nanotube interconnected nanocomposites for high performance lithium ion batteries," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 12, pp. 9782-9788, 2015.
- [83] G. K. P. Dathar, D. Sheppard, K. J. Stevenson, and G. Henkelman, "Calculations of Li-ion diffusion in olivine phosphates," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 17, pp. 4032-4037, 2011.
- [84] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 years of lithium-ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018.
- [85] C. Pillot, "The rechargeable battery market and main trends 2018–2030," in *36th annual international battery seminar & exhibit. avicenne energy*, 2019, p. 35.
- [86] M. Grützke *et al.*, "Aging investigations of a lithium-ion battery electrolyte from a field-tested hybrid electric vehicle," *Journal of power sources*, vol. 273, pp. 83-88, 2015.
- [87] J. Vetter *et al.*, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 147, no. 1-2, pp. 269-281, 2005.
- [88] M. Wakihara and O. Yamamoto, *Lithium ion batteries: fundamentals and performance*. John Wiley & Sons, 2008.
- [89] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, and H. Yashiro, "Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 288-297, 2009.
- [90] E. Peled, "The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, p. 2047, 1979.
- [91] S. Dhaybi, "Nouvelle synthèse colloïdale de nanoparticules de type olivine pour les accumulateurs au lithium," Université du Québec à Montréal, 2010.
- [92] L. J. Krause *et al.*, "Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells," *Journal of power sources*, vol. 68, no. 2, pp. 320-325, 1997.

- [93] P. Arora and Z. Zhang, "Battery separators," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4419-4462, 2004.
- [94] D. Linden and T. B. Reddy, "Handbook of batteries 3 ed. amerika serikat: The mcgraw-hills companies," ed: Inc, 2002.
- [95] D. Aurbach, "The electrochemical behavior of active metal electrodes in nonaqueous solutions," *Nonaqueous Electrochemistry*, pp. 289-411, 1999.
- [96] H. G. Hoffmann, "Application of nonwovens in batteries," in *Proceedings of the Tenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, 1995: IEEE, pp. 253-259.
- [97] X. Huang, "Separator technologies for lithium-ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 649-662, 2011.
- [98] S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 164, no. 1, pp. 351-364, 2007.
- [99] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. Xue, "Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials," *Science*, vol. 270, no. 5236, pp. 590-593, 1995.
- [100] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [101] A. Zhou *et al.*, "TiO₂ (B) anode for high-voltage aqueous Li-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 42, pp. 438-444, 2021.
- [102] J. Dahn *et al.*, "Carbons and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode, in Lithium Batteries; New Materials, New Perspectives," in *Lithium batteries: new materials, developments, and perspectives*: Elsevier, 1994.
- [103] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, and C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 257, pp. 421-443, 2014.
- [104] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaelle, "Carbon nanotubes for lithium ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 6, pp. 638-654, 2009.
- [105] K. Zhuo, M.-G. Jeong, and C.-H. Chung, "Highly porous dendritic Ni–Sn anodes for lithium-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 244, pp. 601-605, 2013.
- [106] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, "Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material," *Science*, vol. 276, no. 5317, pp. 1395-1397, 1997.
- [107] M. Winter and J. O. Besenhard, "Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 1-2, pp. 31-50, 1999.
- [108] I. A. Courtney and J. Dahn, "Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 6, p. 2045, 1997.
- [109] D. Pribat, "Rechargeable Batteries—Materials, Technologies and New Trends; Zhang, Z., Zhang, SS, Eds," ed: Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2015.

- [110] M. Broussely, P. Biensan, and B. Simon, "Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 1-2, pp. 3-22, 1999.
- [111] F. Capitaine, P. Gravereau, and C. Delmas, "A new variety of LiMnO₂ with a layered structure," *Solid State Ionics*, vol. 89, no. 3-4, pp. 197-202, 1996.
- [112] S.-W. Song, G. Zhuang, and P. Ross, "Surface Film Formation on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes Using Attenuated Total Reflection IR Spectroscopy," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 8, p. A1162, 2004.
- [113] X. Li, Y. Xu, and C. Wang, "Suppression of Jahn-Teller distortion of spinel LiMn₂O₄ cathode," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, no. 1-2, pp. 310-313, 2009.
- [114] L.-H. Hu, F.-Y. Wu, C.-T. Lin, A. N. Khlobystov, and L.-J. Li, "Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1-7, 2013.
- [115] B. Lung-Hao Hu, F.-Y. Wu, C.-T. Lin, A. N. Khlobystov, and L.-J. Li, "Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, p. 1687, 2013.
- [116] L. Li *et al.*, "recent research progress in surface modification of LiFePO₄ cathode materials," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, no. 9, p. A2138, 2017.
- [117] A. Padhi, K. Nanjundaswamy, C. Masquelier, and J. Goodenough, "Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 8, p. 2581, 1997.
- [118] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, "Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄," *Solid state ionics*, vol. 148, no. 1-2, pp. 45-51, 2002.
- [119] Y.-N. Xu, S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, and W. Ching, "Electronic structure and electrical conductivity of undoped LiFePO₄," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 6, p. A131, 2004.
- [120] Y. Dong, Y. Zhao, Y. Chen, Z. He, and Q. Kuang, "Optimized carbon-coated LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, no. 1, pp. 245-250, 2009.
- [121] Y. Zhang *et al.*, "Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries," *Synthetic Metals*, vol. 162, no. 13-14, pp. 1315-1326, 2012.
- [122] H. C. Shin, W. I. Cho, and H. Jang, "Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1472-1476, 2006.
- [123] H.-p. Liu *et al.*, "Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO₄ prepared by a carbothermal reduction method," *Journal of Power Sources*, vol. 184, no. 2, pp. 469-472, 2008.
- [124] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, and M. Suhara, "Synthesis of LiFePO₄ cathode material by microwave processing," *Journal of Power Sources*, vol. 119, pp. 258-261, 2003.

- [125] T.-H. Cho and H.-T. Chung, "Synthesis of olivine-type LiFePO₄ by emulsion-drying method," *Journal of Power Sources*, vol. 133, no. 2, pp. 272-276, 2004.
- [126] S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes," *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 9, pp. 505-508, 2001.
- [127] A. Chairunnisa, "Synthesis of LiFePO₄ (lithium iron phosphate) with several methods: a review," *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 10, pp. 49-81, 2020.
- [128] Z. Li, D. Zhang, and F. Yang, "Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO₄ as one promising cathode material," *Journal of materials science*, vol. 44, no. 10, pp. 2435-2443, 2009.
- [129] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries," *Journal of the electrochemical society*, vol. 144, no. 4, p. 1188, 1997.
- [130] N. J. Yun, H.-W. Ha, K. H. Jeong, H.-Y. Park, and K. Kim, "Synthesis and electrochemical properties of olivine-type LiFePO₄/C composite cathode material prepared from a poly (vinyl alcohol)-containing precursor," *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 1361-1368, 2006.
- [131] A. Ritchie and W. Howard, "Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 809-812, 2006.
- [132] T. Nakamura, Y. Miwa, M. Tabuchi, and Y. Yamada, "Structural and surface modifications of LiFePO₄ olivine particles and their electrochemical properties," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, no. 6, p. A1108, 2006.
- [133] X.-L. Wu, L.-Y. Jiang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, "LiFePO₄ 4 Nanoparticles Embedded in a Nanoporous Carbon Matrix: Superior Cathode Material for Electrochemical Energy-Storage Devices," *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 21, no. 25-26, pp. 2710-2714, 2009.
- [134] M. G. Rigamonti *et al.*, "LiFePO₄ spray drying scale-up and carbon-cage for improved cyclability," *Journal of Power Sources*, vol. 462, p. 228103, 2020.
- [135] F. Gao, Z. Tang, and J. Xue, "Preparation and characterization of nano-particle LiFePO₄ and LiFePO₄/C by spray-drying and post-annealing method," *Electrochimica acta*, vol. 53, no. 4, pp. 1939-1944, 2007.
- [136] R. Shahid and S. Murugavel, "Synthesis and characterization of olivine phosphate cathode material with different particle sizes for rechargeable lithium-ion batteries," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 140, no. 2-3, pp. 659-664, 2013.
- [137] S. S. Prabaharan and M. S. Michael, *Nanotechnology in Advanced Electrochemical Power Sources*. CRC Press, 2014.
- [138] T. ., Y. Miwa, M. Tabuchi, and Y. Yamada, "Structural and surface modifications of LiFePO₄ olivine particles and their electrochemical properties," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, no. 6, p. A1108, 2006.
- [139] M. Talebi-Esfandarani, "Synthesis, Characterization and Modification of LiFePO₄ by Doping with Platinum and Palladium for Lithium-Ion Batteries," *École Polytechnique de Montréal*, 2013.

- [140] N. Ravet, A. Abouimrane, and M. Armand, "On the electronic conductivity of phospho-olivines as lithium storage electrodes," *Nature Materials*, vol. 2, no. 11, pp. 702-702, 2003.
- [141] M. Shi, R. Li, and Y. Liu, "In situ preparation of LiFePO₄/C with unique copolymer carbon resource for superior performance lithium-ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 854, p. 157162, 2021.
- [142] N. Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallée, M. Armand, and J.-F. Magnan, "Electrode materials with high surface conductivity," ed: Google Patents, 2005.
- [143] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, "Improvement of electrochemical and electrical properties of LiFePO₄ coated with citric acid," *Rare Metals*, vol. 35, pp. 303-308, 2016.
- [144] Y.-D. Cho, G. T.-K. Fey, and H.-M. Kao, "The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO₄/C composite cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 256-262, 2009.
- [145] J. Zhang *et al.*, "Binary carbon-based additives in LiFePO₄ cathode with favorable lithium storage," *Nanotechnology Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 934-944, 2020.
- [146] X. Yu *et al.*, "Biomass carbon derived from sisal fiber as anode material for lithium-ion batteries," *Materials Letters*, vol. 142, pp. 193-196, 2015.
- [147] J. Xiang, W. Lv, C. Mu, J. Zhao, and B. Wang, "Activated hard carbon from orange peel for lithium/sodium ion battery anode with long cycle life," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, pp. 870-874, 2017.
- [148] Y. Li, C. Li, H. Qi, K. Yu, and C. Liang, "Mesoporous activated carbon from corn stalk core for lithium ion batteries," *Chemical Physics*, vol. 506, pp. 10-16, 2018.
- [149] Z. Z. Chowdhury *et al.*, "Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution," *BioResources*, vol. 8, no. 4, pp. 6523-6555, 2013.
- [150] J. Jjagwe, P. W. Olupot, E. Menya, and H. M. Kalibbala, "Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review," *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 6, no. 4, pp. 292-322, 2021.
- [151] J. Wang and S. Kaskel, "KOH activation of carbon-based materials for energy storage," *Journal of materials chemistry*, vol. 22, no. 45, pp. 23710-23725, 2012.
- [152] N. Byamba-Ochir, W. G. Shim, M. Balathanigaimani, and H. Moon, "Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation," *Applied Surface Science*, vol. 379, pp. 331-337, 2016.
- [153] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, "Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam," *Biomass and bioenergy*, vol. 115, pp. 64-73, 2018.
- [154] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 46, pp. 218-235, 2015.

- [155] V. Njoku, K. Foo, M. Asif, and B. Hameed, "Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 250, pp. 198-204, 2014.
- [156] A. Samsuri, F. Sadegh-Zadeh, and B. Seh-Bardan, "Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals," *International Journal of environmental science and technology*, vol. 11, pp. 967-976, 2014.
- [157] Z. Heidarnejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, and M. Sillanpää, "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, pp. 393-415, 2020.
- [158] M. K. B. Graciano, T. Panyathanmaporn, R.-A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, and A. Dutta, "Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology," *Bioresource technology*, vol. 99, no. 11, pp. 4887-4895, 2008.
- [159] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, "Role of chemical activation in the development of carbon porosity," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, no. 1-3, pp. 15-25, 2004.
- [160] J. Cheng, S.-C. Hu, G.-T. Sun, K. Kang, M.-Q. Zhu, and Z.-C. Geng, "Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application," *Energy*, vol. 215, p. 119144, 2021.
- [161] A. Heidari, E. Khaki, H. Younesi, and H. R. Lu, "Evaluation of fast and slow pyrolysis methods for bio-oil and activated carbon production from eucalyptus wastes using a life cycle assessment approach," *Journal of Cleaner Production*, vol. 241, p. 118394, 2019.
- [162] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, and F. Carrasco-Marín, "Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 229, pp. 219-228, 2017.
- [163] G. T.-K. Fey and C.-L. Chen, "High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk," *Journal of power sources*, vol. 97, pp. 47-51, 2001.
- [164] E. M. Lotfabad *et al.*, "High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels," *ACS nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7115-7129, 2014.
- [165] B. Thangaraj, P. R. Solomon, S. Chuangchote, N. Wongyao, and W. Surareungchai, "Biomass-derived Carbon Quantum Dots—A Review. Part 2: Application in Batteries," *ChemBioEng Reviews*, vol. 8, no. 4, pp. 302-325, 2021.
- [166] H. Li *et al.*, "Carbonized-leaf membrane with anisotropic surfaces for sodium-ion battery," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 2204-2210, 2016.
- [167] C. Li, J. Li, Y. Zhang, X. Cui, H. Lei, and G. Li, "Heteroatom-doped hierarchically porous carbons derived from cucumber stem as high-performance anodes for sodium-ion batteries," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 7, pp. 5641-5657, 2019.
- [168] W. Cao *et al.*, "Potato derived biomass porous carbon as anode for potassium ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 293, pp. 364-370, 2019.

- [169] H.-J. Kim, G.-H. Bae, S.-M. Lee, J.-H. Ahn, and J.-K. Kim, "Properties of lithium iron phosphate prepared by biomass-derived carbon coating for flexible lithium ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 300, pp. 18-25, 2019.
- [170] S. Dechabun, P. Udomsap, N. Chollacoop, and A. Eiad-Ua, "Influence of physical mixing ratio on pore development in highly porous carbon prepared from nipa palm husk using hydrothermal carbonization with chemical activation," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 893, no. 1: IOP Publishing, p. 012002.
- [171] A. Toptas, Y. Yildirim, G. Duman, and J. Yanik, "Combustion behavior of different kinds of torrefied biomass and their blends with lignite," *Bioresource technology*, vol. 177, pp. 328-336, 2015.
- [172] X. Meng, W. de Jong, F. S. Badri, P. Benito, F. Basile, and A. H. Verkooijen, "Combustion study of partially gasified willow and DDGS chars using TG analysis and COMSOL modeling," *Biomass and bioenergy*, vol. 39, pp. 356-369, 2012.
- [173] S. Oh, "Development of novel, high performance LiFePO₄ cathode materials for Li-ion batteries," 2012.
- [174] L. Noerochim, A. O. Yurwendra, and D. Susanti, "Effect of carbon coating on the electrochemical performance of LiFePO₄/C as cathode materials for aqueous electrolyte lithium-ion battery," *Ionics*, vol. 22, pp. 341-346, 2016.
- [175] R. Saidur, E. Abdelaziz, A. Demirbas, M. Hossain, and S. Mekhilef, "A review on biomass as a fuel for boilers," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 15, no. 5, pp. 2262-2289, 2011.
- [176] Y. Xue, C. Du, Z. Wu, and L. Zhang, "Relationship of cellulose and lignin contents in biomass to the structure and RB-19 adsorption behavior of activated carbon," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 20, pp. 16493-16502, 2018.
- [177] T. R. Téllez, E. López, G. L. Granado, E. A. Pérez, R. M. López, and J. M. S. Guzmán, "The water hyacinth, Eichhornia crassipes: an invasive plant in the Guadiana River Basin (Spain)," *Aquatic Invasions*, vol. 3, no. 1, pp. 42-53, 2008.
- [178] R. Sindhu *et al.*, "Water hyacinth a potential source for value addition: an overview," *Bioresource technology*, vol. 230, pp. 152-162, 2017.
- [179] S. Andrade, H. H. Ulbrich, V. A. Janasi, and M. S. Navarro, "The determination of total hydrogen, carbon, nitrogen and sulfur in silicates, silicate rocks, soils and sediments," *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 33, no. 3, pp. 337-345, 2009.
- [180] C. G. Kowalenko, "Assessment of Leco CNS-2000 analyzer for simultaneously measuring total carbon, nitrogen, and sulphur in soil," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 32, no. 13-14, pp. 2065-2078, 2001.
- [181] P. I. Company, *Oxygen bomb calorimetry and combustion methods* (no. 130). Parr Instrument Company, 1960.
- [182] I. Demers, B. Bussière, M. Benzaazoua, M. Mbonimpa, and A. Blier, "Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage," *Minerals engineering*, vol. 21, no. 4, pp. 317-329, 2008.

- [183] M. Bird, C. Keitel, and W. Meredith, "Analysis of biochars for C, H, N, O and S by elemental analyser," *Biochar: A guide to analytical methods*, pp. 39-50, 2017.
- [184] A. Saddawi, J. Jones, A. Williams, and M. Wojtowicz, "Kinetics of the thermal decomposition of biomass," *Energy & fuels*, vol. 24, no. 2, pp. 1274-1282, 2010.
- [185] W. Emmanuel, G. Fabien, and M. Christophe, "Thermogravimétrie," *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse, base documentaire: TIB384DUO*, 2014.
- [186] D. E. Henderson, M. B. DiTaranto, W. G. Tonkin, D. J. Ahlgren, D. A. Gatenby, and T. W. Shum, "Piezoelectric crystal thermogravimetric analyzer for temperature-programmed analysis of deposited films," *Analytical Chemistry*, vol. 54, no. 12, pp. 2067-2072, 1982.
- [187] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, no. 18, pp. 1515-1532, 2006.
- [188] L. Mu, J. Chen, H. Yin, X. Song, A. Li, and X. Chi, "Pyrolysis behaviors and kinetics of refining and chemicals wastewater, lignite and their blends through TGA," *Bioresource Technology*, vol. 180, pp. 22-31, 2015.
- [189] A. A. D. Maia and L. C. de Moraes, "Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel," *Bioresource technology*, vol. 204, pp. 157-163, 2016.
- [190] J. Bevis *et al.*, *Principles and applications of thermal analysis*. Wiley Online Library, 2008.
- [191] R. Hurt, "Chemistry and Physics of Carbon. Volume 27 Edited by Ljubisa R. Radovic (Pennsylvania State University). Marcel Dekker: New York, Basel. 2001. xviii+ 416 pp. \$225.00. ISBN 0-8247-0246-8," ed: ACS Publications, 2001.
- [192] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, p. 865, 2013.
- [193] L. Reimer and L. Reimer, "Electron Scattering and Diffusion," *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, pp. 57-127, 1985.
- [194] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, and F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences, 2008.
- [195] D. Drouin, *Contributions à l'avancement de techniques de caractérisation de semiconducteur au microscope électronique à balayage*. National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa, 2000.
- [196] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [197] E. Vicario, "Detection et traitement des signaux électroniques," *Ecole d'été de St Martin d'Hères*, Les éditions de physique Les Ulis France, p. 92, 1978.
- [198] P. J. Wibawa, M. Nur, M. Asy'ari, and H. Nur, "SEM, XRD and FTIR analyses of both ultrasonic and heat generated activated carbon black microstructures," *Heliyon*, vol. 6, no. 3, 2020.
- [199] K. S. Sing, "Adsorption methods for the characterization of porous materials," *Advances in colloid and interface science*, vol. 76, pp. 3-11, 1998.

- [200] M. Dubus, "Diffraction des rayons X appliquée au patrimoine," *Arqueometría. Estudios analíticos de materiales arqueológicos*, 2018.
- [201] F. Serna, J. Lagneau, and J.-M. Carpentier, "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques," *Chim. Nouv.*, pp. 1-12, 2014.
- [202] S. Greg and K. Sing, "Adsorption, surface area and porosity—Academic Press," *New York*, 1982.
- [203] K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and applied chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 603-619, 1985.
- [204] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [205] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nature nanotechnology*, vol. 4, no. 4, pp. 217-224, 2009.
- [206] J. Entwistle, R. Ge, K. Pardikar, R. Smith, and D. Cumming, "Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 166, p. 112624, 2022.
- [207] G. Panta and D. Subedi, "Electrical characterization of aluminum (Al) thin films measured by using four-point probe method," *Kathmandu University journal of science, Engineering and technology*, vol. 8, no. 2, pp. 31-36, 2012.
- [208] F. M. Smits, "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe," *Bell System Technical Journal*, vol. 37, no. 3, pp. 711-718, 1958.
- [209] K. Mouhli and K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO: Al par le procédé sol-gel," *mémoire DEA, université de Bejaia*, 2010.
- [210] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *Journal of chemical education*, vol. 60, no. 9, p. 702, 1983.
- [211] A. J. Bard, L. R. Faulkner, and H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [212] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Fundamentals and Applications," 2001.
- [213] I. T. Lucas and A. Gajan, "Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie Lithium-ion," 2021.
- [214] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, "Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5342-5348, 2011.
- [215] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, and J. Jamnik, "The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: the meaning of the high-frequency impedance arc," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no. 10, p. A170, 2008.
- [216] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Fundamentals and applications: electrochemical methods," *Electrochem. Methods*, vol. 2, no. 482, pp. 580-632, 2001.

- [217] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, "Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial," *ACS measurement science au*, vol. 3, no. 3, pp. 162-193, 2023.
- [218] S. Pang, "Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals," *Biotechnology advances*, vol. 37, no. 4, pp. 589-597, 2019.
- [219] E. Sermyagina, J. Saari, J. Kaikko, and E. Vakkilainen, "Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, pp. 551-556, 2015.
- [220] M. Wilk and A. Magdziarz, "Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of Miscanthus giganteus," *Energy*, vol. 140, pp. 1292-1304, 2017.
- [221] Z. Liu, A. Quek, S. K. Hoekman, and R. Balasubramanian, "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization," *Fuel*, vol. 103, pp. 943-949, 2013.
- [222] R. Azargohar, S. Nanda, J. A. Kozinski, A. K. Dalai, and R. Sutarto, "Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass," *Fuel*, vol. 125, pp. 90-100, 2014.
- [223] H. Sun, W. C. Hockaday, C. A. Masiello, and K. Zygourakis, "Multiple controls on the chemical and physical structure of biochars," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 9, pp. 3587-3597, 2012.
- [224] S. Ceylan and Y. Topçu, "Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis," *Bioresource technology*, vol. 156, pp. 182-188, 2014.
- [225] G. Shelke and A. Chavan, "Improvement of agronomically desirable genotypes for downy mildew disease resistance in Pearl millet [Pennisetum glaucum (L.) R. Br.] By recombination breeding," *Journal of Ecobiotechnology*, 2010.
- [226] M. Hamadou, S. Idrissa, C. Mahamadou, S. Oumarou, and K. Valentin, "Potentialités fourragères du mil (Pennisetum glaucum (L.) R. Br): Revue de littérature," *Journal of Animal & Plant Sciences*, vol. 34, no. 2, pp. 5424-5447, 2017.
- [227] P. Manimaran, P. Senthamaraikannan, M. Sanjay, M. Marichelvam, and M. Jawaid, "Study on characterization of Furcraea foetida new natural fiber as composite reinforcement for lightweight applications," *Carbohydrate polymers*, vol. 181, pp. 650-658, 2018.
- [228] S. Rezania, M. Ponraj, M. F. M. Din, A. R. Songip, F. M. Sairan, and S. Chelliapan, "The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 943-954, 2015.
- [229] J. Cifuentes and L. O. Bagnall, "Pressing characteristics of waterhyacinth," 1976.
- [230] K. Srinivasan, M. Ponmariappan, S. Yashwhanth, S. Akshay, and Y.-C. Hu, "Study of raw and chemically treated Sansevieria ehrenbergii fibers for brake pad application," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 5, p. 055102, 2020.
- [231] R. J. Evans and T. A. Milne, "Molecular characterization of the pyrolysis of biomass," *Energy & Fuels*, vol. 1, no. 2, pp. 123-137, 1987.
- [232] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons, 2008.

- [233] G. Mishra and T. Bhaskar, "Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw," *Bioresource technology*, vol. 169, pp. 614-621, 2014.
- [234] G. K. Gupta and M. K. Mondal, "Kinetics and thermodynamic analysis of maize cob pyrolysis for its bioenergy potential using thermogravimetric analyzer," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 137, no. 4, pp. 1431-1441, 2019.
- [235] V. Dhyani, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis," *Bioresource technology*, vol. 245, pp. 1122-1129, 2017.
- [236] J. K. Sarkar and Q. Wang, "Characterization of pyrolysis products and kinetic analysis of waste jute stick biomass," *Processes*, vol. 8, no. 7, p. 837, 2020.
- [237] I. Ali, H. Bahaitham, and R. Naebulharam, "A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis," *Bioresource technology*, vol. 235, pp. 1-11, 2017.
- [238] Z. B. Laouge and H. Merdun, "Kinetic analysis of Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential," *Fuel*, vol. 267, p. 117172, 2020.
- [239] H. Huang, J. Liu, H. Liu, F. Evrendilek, and M. Buyukada, "Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: Bioenergy, gas emissions, and by-products using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses," *Energy Conversion and Management*, vol. 207, p. 112552, 2020.
- [240] B. Khiari, M. Massoudi, and M. Jeguirim, "Tunisian tomato waste pyrolysis: thermogravimetry analysis and kinetic study," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 35, pp. 35435-35444, 2019.
- [241] E. L. Mui, W. Cheung, V. K. Lee, and G. McKay, "Kinetic study on bamboo pyrolysis," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 47, no. 15, pp. 5710-5722, 2008.
- [242] M. B. Guerrero *et al.*, "Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 29, pp. 16619-16627, 2014.
- [243] H.-H. Bui, K.-Q. Tran, and W.-H. Chen, "Pyrolysis of microalgae residues—a kinetic study," *Bioresource technology*, vol. 199, pp. 362-366, 2016.
- [244] I. Wauton and S. Ogbeide, "Determination of the activation energy of water hyacinth (*Eichornia crassipes*) pyrolysis," *International Journal of Green Energy*, vol. 16, no. 15, pp. 1571-1576, 2019.
- [245] A. S. f. Testing and Materials, *Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*. ASTM International, 2019.
- [246] A. Standard, "Standard test method for CBR (California Bearing Ratio) of laboratory-compacted soils," *ASTM International, West Conshohocken, PA*, vol. 10, 2007.
- [247] A. E872-82, "Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels," ed: ASTM International West Conshohocken, PA, 2013.
- [248] A. C. D.-o. Coal and Coke, *Standard test methods for proximate analysis of the analysis sample of coal and coke by instrumental procedures*. ASTM International, 2009.
- [249] P. Basu, *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic press, 2018.

- [250] A. Ounas, A. Aboulkas, A. Bacaoui, and A. Yaacoubi, "Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis," *Bioresource technology*, vol. 102, no. 24, pp. 11234-11238, 2011.
- [251] J. H. Flynn and L. A. Wall, "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 323-328, 1966.
- [252] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis," *Journal of research of the National Bureau of Standards*, vol. 57, no. 4, pp. 217-221, 1956.
- [253] T. Akahira, "Trans. Joint convention of four electrical institutes," *Res. Rep. Chiba Inst. Technol.*, vol. 16, pp. 22-31, 1971.
- [254] T. Ozawa, "A new method of analyzing thermogravimetric data," *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 38, no. 11, pp. 1881-1886, 1965.
- [255] R. M. Braga, T. R. Costa, J. C. Freitas, J. M. Barros, D. M. Melo, and M. A. Melo, "Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 117, pp. 1341-1348, 2014.
- [256] H. H. Sait, A. Hussain, A. A. Salema, and F. N. Ani, "Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis," *Bioresource Technology*, vol. 118, pp. 382-389, 2012.
- [257] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12-13, pp. 1781-1788, 2007.
- [258] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D. H. Lee, and D. T. Liang, "In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin," *Energy & fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 388-393, 2006.
- [259] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresource technology*, vol. 83, no. 1, pp. 37-46, 2002.
- [260] T. R. Rao and A. Sharma, "Pyrolysis rates of biomass materials," *Energy*, vol. 23, no. 11, pp. 973-978, 1998.
- [261] J. Akhtar and N. S. Amin, "A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7, pp. 5101-5109, 2012.
- [262] J. Cai, W. Wu, R. Liu, and G. W. Huber, "A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Green Chemistry*, vol. 15, no. 5, pp. 1331-1340, 2013.
- [263] M. S. Alwani, H. A. Khalil, O. Sulaiman, M. N. Islam, and R. Dungani, "An approach to using agricultural waste fibres in biocomposites application: thermogravimetric analysis and activation energy study," *BioResources*, vol. 9, no. 1, pp. 218-230, 2014.
- [264] S. Lee, I. Jang, H. a. Lim, V. Aravindan, H. Kim, and Y. Lee, "Preparation and electrochemical characterization of LiFePO₄ nanoparticles with high rate capability by a sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 491, no. 1-2, pp. 668-672, 2010.

- [265] N. T. Balakrishnan *et al.*, "Lithium Iron Phosphate (LiFePO₄) as High-Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries," in *Metal, Metal-Oxides and Metal Sulfides for Batteries, Fuel Cells, Solar Cells, Photocatalysis and Health Sensors*: Springer, 2021, pp. 35-73.
- [266] Y. Guan *et al.*, "LiFePO₄/activated carbon/graphene composite with capacitive-battery characteristics for superior high-rate lithium-ion storage," *Electrochimica Acta*, vol. 294, pp. 148-155, 2019.
- [267] H. Zhang, D. Liu, X. Qian, C. Zhao, and Y. Xu, "A novel nano structured LiFePO₄/C composite as cathode for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 249, pp. 431-434, 2014.
- [268] H. Wang *et al.*, "In-situ self-polymerization restriction to form core-shell LiFePO₄/C nanocomposite with ultrafast rate capability for high-power Li-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 39, pp. 346-354, 2017.
- [269] J. Tu, K. Wu, H. Tang, H. Zhou, and S. Jiao, "Mg–Ti co-doping behavior of porous LiFePO₄ microspheres for high-rate lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 32, pp. 17021-17028, 2017.
- [270] B. Wang, W. Al Abdulla, D. Wang, and X. Zhao, "A three-dimensional porous LiFePO₄ cathode material modified with a nitrogen-doped graphene aerogel for high-power lithium ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 3, pp. 869-875, 2015.
- [271] Z. Jinli *et al.*, "High-performance lithium iron phosphate with phosphorus-doped carbon layers for lithium ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 5, pp. 2043-2049, 2015.
- [272] Y. Zhou *et al.*, "Nitrogen-doped graphene guided formation of monodisperse microspheres of LiFePO₄ nanoplates as the positive electrode material of lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 31, pp. 12065-12072, 2016.
- [273] Z. He, C. Zhang, Z. Zhu, Y. Yu, C. Zheng, and F. Wei, "Advances in carbon nanotubes and carbon coatings as conductive networks in silicon-based anodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 48, p. 2408285, 2024.
- [274] A. Ali *et al.*, "Emerging flexible battery technology: Innovative structural design, material integration and wearable applications and beyond," *Chemical Engineering Journal*, p. 165358, 2025.
- [275] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Yu, A. Aumentado, M. Marcinek, and R. Kostecki, "Impact of carbon structure and morphology on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, no. 7, pp. 995-1001, 2008.
- [276] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, "Improvement of electrochemical and electrical properties of LiFePO₄ coated with citric acid," *Rare Metals*, vol. 35, no. 4, pp. 303-308, 2016.
- [277] X. Zhi, G. Liang, L. Wang, X. Ou, L. Gao, and X. Jie, "Optimization of carbon coatings on LiFePO₄: Carbonization temperature and carbon content," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, no. 2, pp. 370-374, 2010.

- [278] T. Tsuda *et al.*, "Improvement of high-rate performance of LiFePO₄ cathode with through-holed LiFePO₄/Activated carbon hybrid electrode structure fabricated with a pico-second pulsed laser," *Electrochimica Acta*, vol. 298, pp. 827-834, 2019.
- [279] J. P. Mwizerwa *et al.*, "Activated carbon/reduced graphene oxide wrapped LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries with ultrahigh capacities and high specific energy density," *FlatChem*, vol. 34, p. 100393, 2022.
- [280] X. Liu, R. Zhao, Y. Xia, and Q. Li, "Improved electrochemical performance of LiFePO₄/carbon cathode for lithium-ion batteries," *Ionics*, vol. 28, no. 10, pp. 4579-4585, 2022.
- [281] W. Han *et al.*, "Experimental analysis of the pore structure and fractal characteristics of different metamorphic coal based on mercury intrusion-nitrogen adsorption porosimetry," *Powder Technology*, vol. 362, pp. 386-398, 2020.
- [282] A. Saito and H. Foley, "Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores," *AIChE journal*, vol. 37, no. 3, pp. 429-436, 1991.
- [283] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, and A. V. Neimark, "Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts," *Advances in colloid and interface science*, vol. 76, pp. 203-226, 1998.
- [284] R. S. Mikhail, S. Brunauer, and E. Bodor, "Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, no. 1, pp. 45-53, 1968.
- [285] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Assessment of mesoporosity," *Adsorption by powders and porous solids*, pp. 191-217, 1999.
- [286] E. Sohouli, K. Adib, B. Maddah, and M. Najafi, "Manganese dioxide/cobalt tungstate/nitrogen-doped carbon nano-onions nanocomposite as new supercapacitor electrode," *Ceramics International*, vol. 48, no. 1, pp. 295-303, 2022/01/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.104>.
- [287] E. Sohouli, K. Adib, B. Maddah, and M. Najafi, "Preparation of a supercapacitor electrode based on carbon nano-onions/manganese dioxide/iron oxide nanocomposite," *Journal of Energy Storage*, vol. 52, p. 104987, 2022/08/25/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104987>.
- [288] M. A. Albo Hay Allah and H. A. Alshamsi, "Green synthesis of ZnO NPs using *Pontederia crassipes* leaf extract: characterization, their adsorption behavior and anti-cancer property," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, no. 9, pp. 10487-10500, 2024/05/01 2024, doi: 10.1007/s13399-022-03091-y.
- [289] G. Wilson, S. Zilinskaite, S. Unka, R. Boston, and N. Reeves-McLaren, "Establishing operando diffraction capability through the study of Li-ion (de) intercalation in LiFePO₄," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 174-179, 2020.
- [290] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.

- [291] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical society*, vol. 73, no. 1, pp. 373-380, 1951.
- [292] G. Horváth and K. Kawazoe, "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 470-475, 1983.
- [293] S. Yu, J. Bo, L. Fengli, and L. Jiegang, "Structure and fractal characteristic of micro-and meso-pores in low, middle-rank tectonic deformed coals by CO₂ and N₂ adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 253, pp. 191-202, 2017.
- [294] J. Tang, L. Feng, Y. Li, J. Liu, and X. Liu, "Fractal and pore structure analysis of Shengli lignite during drying process," *Powder Technology*, vol. 303, pp. 251-259, 2016.
- [295] N. A. Rahma, A. Kurniasari, Y. D. S. Pambudi, H. M. Bintang, A. Zulfia, and C. Hudaya, "Characteristics of Corncob-Originated Activated Carbon Using Two Different Chemical Agent," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 622, no. 1: IOP Publishing, p. 012030.
- [296] S. Wang and G. Lu*, "A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 38, no. 7, pp. 2615-2625, 1999.
- [297] S. R. Kamath and A. Proctor, "Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization," *Cereal Chemistry*, vol. 75, no. 4, pp. 484-487, 1998.
- [298] A. Omri and M. Benzina, "Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: *Ziziphus spina-christi* seeds," *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, vol. 14, pp. 175-183, 2012.
- [299] S. Ahmed, M. Parvaz, R. Johari, and M. Rafat, "Studies on activated carbon derived from neem (*azadirachta indica*) bio-waste, and its application as supercapacitor electrode," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 4, p. 045601, 2018.
- [300] Y. Chen *et al.*, "Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review," *Advances in colloid and interface science*, vol. 163, no. 1, pp. 39-52, 2011.
- [301] B. De and N. Karak, "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice," *Rsc Advances*, vol. 3, no. 22, pp. 8286-8290, 2013.
- [302] T. Qiu, J.-G. Yang, X.-J. Bai, and Y.-L. Wang, "The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents," *RSC advances*, vol. 9, no. 22, pp. 12737-12746, 2019.
- [303] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, J. Sánchez-González, and V. Gómez-Serrano, "Electrical conductivity of metal (hydr) oxide-activated carbon composites under compression. A comparison study," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 152, pp. 113-122, 2015.
- [304] A. Celzard, J. Marêché, F. Payot, and G. Furdin, "Electrical conductivity of carbonaceous powders," *Carbon*, vol. 40, no. 15, pp. 2801-2815, 2002.

- [305] T. Adinaveen, J. J. Vijaya, and L. J. Kennedy, "Comparative study of electrical conductivity on activated carbons prepared from various cellulose materials," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 41, pp. 55-65, 2016.
- [306] S. Ryu, S. Kim, N. Gallego, and D. Edie, "Physical properties of silver-containing pitch-based activated carbon fibers," *Carbon*, vol. 37, no. 10, pp. 1619-1625, 1999.
- [307] Z. Hashisho, M. J. Rood, S. Barot, and J. Bernhard, "Role of functional groups on the microwave attenuation and electric resistivity of activated carbon fiber cloth," *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1814-1823, 2009.
- [308] Y. Huang, "Electrical and thermal properties of activated carbon fibers," in *Activated carbon fiber and textiles*: Elsevier, 2017, pp. 181-192.
- [309] K. Ciosek Högström *et al.*, "The influence of PMS-additive on the electrode/electrolyte interfaces in LiFePO₄/graphite Li-ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 45, pp. 23476-23486, 2013.
- [310] H. Ekström and G. Lindbergh, "A model for predicting capacity fade due to SEI formation in a commercial graphite/LiFePO₄ cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 6, p. A1003, 2015.
- [311] F. Yang, X. Song, G. Dong, and K.-L. Tsui, "A coulombic efficiency-based model for prognostics and health estimation of lithium-ion batteries," *Energy*, vol. 171, pp. 1173-1182, 2019.
- [312] J. B. Goodenough and K.-S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: a perspective," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176, 2013.
- [313] L. Deleebeeck and S. Veltzé, "Electrochemical impedance spectroscopy study of commercial Li-ion phosphate batteries: a metrology perspective," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 9, pp. 7158-7182, 2020.
- [314] Y. Cui, X. Zhao, and R. Guo, "Improved electrochemical performance of La0.7Sr0.3MnO₃ and carbon co-coated LiFePO₄ synthesized by freeze-drying process," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 922-926, 2010.
- [315] S. Zhang *et al.*, "Understanding synthesis–structure–performance correlations of nanoarchitected activated carbons for electrochemical applications and carbon capture," *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 40, p. 2204714, 2022.