



AVIS DE SOUTENANCE THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr: REDOUAN EL KHALFAOUY

Discipline : Chimie

Spécialité : Energie et Environnement

Sujet de la thèse : Matériaux phosphatés Métalliques à vocation énergétique pour les batteries lithium-ion : Synthèse, caractérisation structurale et performances électrochimiques

Formation Doctorale : Sciences et Génie de la matière, de la Terre et de la Vie.

Thèse présentée et soutenue le jeudi 14 mars 2019 à 10h au Centre de conférences devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
Mehdi CHAOUCH	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mehraz de Fès	Président
Ali MOULINE	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Mohammed OUHAZZA	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Abdellah OULMEKKI	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
Ali LAAJEB	PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Examinateur
Ahmed LAHSINI	PES	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Directeurs de thèse
Abdellah ADDAOU	PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	

Laboratoire d'accueil : Sciences et Technologies du Génie des Procédés.

Etablissement : Ecole Supérieure de Technologie de Fès



Titre de la thèse : Matériaux phosphatés Métalliques à vocation énergétique pour les batteries lithium-ion : Synthèse, caractérisation structurale et performances électrochimiques

Nom du candidat : Redouan EL KHALFAOUY

Spécialité : Energie et Environnement

Résumé de la thèse

Ce travail de thèse est consacré à la synthèse et à la caractérisation des matériaux d'électrode positive des batteries lithium-ion. Nous nous sommes intéressés aux matériaux de type olivine et plus précisément aux Phosphates de Manganèse Lithié (LiMnPO_4), en raison de leurs importants avantages en termes de sécurité, de densité d'énergie et d'impacte environnemental.

Dans la première partie de ce rapport, nous avons présenté une étude bibliographique détaillée portant, d'une part sur les enjeux et les défis du stockage et de conversion de l'énergie, et d'autre part sur les différents types de batteries, le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion et leurs propriétés structurales/électrochimiques. Une description des différentes techniques de caractérisation utilisées en particulier la diffraction des rayons-X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie Raman et les tests galvanostatiques a fait l'objet de la suite de cette partie.

La deuxième partie a été consacrée à la synthèse du composé LiMnPO_4/C par deux méthodes de la chimie douce, en l'occurrence la méthode solvothermale en présence de PEG-10000 comme solvant et source du carbone au même temps, et la méthode de combustion en solution en utilisant quatre combustibles (Urée, Glycine, PEG-10000 et Amidon). Il a été constaté que les matériaux obtenus par les deux méthodes de synthèse adoptent une structure identique à celle de phospho-olivine LiMnPO_4 . En termes de capacité spécifique, nous avons remarqué que les matériaux préparés par la méthode de combustion possèdent des performances électrochimiques améliorées. En s'appuyant sur ces résultats électrochimiques, nous avons choisi de travailler avec la méthode de combustion en utilisant simultanément la glycine comme agent combustible et l'amidon comme source pour l'enrobage au carbone.

Afin de remédier aux deux limitations majeures qui sont la faible conductivité ionique et électronique, nous avons opté, dans la troisième partie, pour la substitution partielle d'une part de lithium par le sodium et d'autre part de manganèse par les éléments de transition ; cobalt, nickel et yttrium. Pour le cas du sodium, il a été constaté que le matériau $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($x = 3\%$) possède une capacité de décharge importante de l'ordre de 137 mAh g^{-1} par rapport à celle de LiMnPO_4/C (127 mAh g^{-1}). Par conséquent, l'élément sodium pourrait être considéré comme un substitut prometteur pour une future génération des batteries lithium/sodium-ion. Quant à la substitution de manganèse par les éléments de transition cobalt, nickel et yttrium, il a été remarqué que les matériaux de cathode $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ présentent les meilleures performances électrochimiques, en termes des capacités de décharge initiales, à un régime de décharge de C/20, qui sont 157 mAh g^{-1} , 139 mAh g^{-1} et 157 mAh g^{-1} , respectivement.

Nous concluons que la substitution de lithium ou de manganèse dans la structure hôte LiMnPO_4 pourrait être considérée comme une approche pour améliorer et développer les performances électrochimiques des matériaux substitués, en termes de la conductivité électronique intrinsèque, de la capacité spécifique et de la stabilité cyclique.

Mots clés : Matériaux cathodiques, Phospho-olivine, Manganèse, Combustion, Solvothermale, Batterie Li-ion.