

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Physique
قسم الفيزياء

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Physique

Spécialité : Nano-physique

Présenté par :

Kheireddinne khattou

Khrais Halima

Thème

**Caractérisation des matériaux destinés
au stockage de l'énergie électrochimique**

Soutenu lundi 19 octobre 2020

Devant le jury :

Dr. DAHO Bouabdellah

Dr. OULDHAMADOUCHE Nadir

Dr. ZERROUKI Miloud

Président

Examineur

Encadrant

Année Universitaire : 2019/2020

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du matériau d'électrode positive LiV_3O_8 par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K du vanadium lors de la (décharge/charge) de la batterie. Nous nous sommes contentées d'exploiter la partie XANES des spectres XAS afin de déterminer le degré d'oxydation de l'atome de vanadium lors de la (charge/décharge) de la batterie. La courbe électrochimique de la batterie est caractérisée par la présence de plateaux (réaction biphasique) et de formes lisses (solution solide). L'analyse des données XANES a montré la (réduction / oxydation) du vanadium et un comportement irréversible entre la charge et la décharge.

Mots clés

La batterie Li-ion, LiV_3O_8 , XAS, XANES.

Abstract

In this thesis, we were interested in the characterization of the positive electrode material LiV_3O_8 by X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the K threshold of vanadium during (discharge/charge) of the battery. The XANES part of XAS spectra was used to determine the oxidation state of the vanadium atom during (charge/discharge) of the battery. The electrochemical curve of the battery is characterized by the presence of plateaus (two phase reaction) and smooth shapes (solid solution). Analysis of the XANES data showed the (reduction / oxidation) of vanadium and irreversible behaviour between charge and discharge

Key words

Lithium-ion batteries, LiV_3O_8 , XAS, XANES.

ملخص

في هذا العمل نهتم بدراسة خصائص LiV_3O_8 كمادة قطب موجب للبطارية باستعمال تقنية XAS عند عتبة K لل Vanadium أثناء الشحن والتفريغ. ركزنا على دراسة جزء XANES من منحنى XAS من أجل تحديد درجة أكسدة ذرة ال Vanadium أثناء شحن وتفريغ البطارية. يتميز المنحنى الكهروكيميائي للبطارية بوجود خاصيتين (تفاعل ثنائي الطور) و(محلول صلب). أظهرت تحاليل منحنيات جزء XANES أن أكسدة وإرجاع ال Vanadium تتميز بخاصية غير رجعية أثناء الشحن والتفريغ

الكلمات المفتاحية

بطارية الليثيوم, LiV_3O_8 , XAS, XANES.

Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage.

A la suit, nous tenons à remercier vivement monsieur ZERROUKI Miloud notre encadrant qui a fourni des efforts énormes, par ses information ses conseil et ses encouragement.

Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury Mr DAHO Bouabdellah et Mr OULDHAMADOUCHE Nadir Pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.

Nous remercions tous les professeurs de département de physique et à tous ceux qui furent à Un moment ou à un autre, partie prenante de ce travail.

Dédicaces

*A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans
ma vie, le symbole de tendresse ma chère mère et mon
généreux père*

A mes sœurs : Malika, saida

A mes frères : Mohammed, Issa

A mes amies : khattou, Aicha

Dédicaces

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme
de mon cœur, ma vie et mon bonheur, qui n'a pas cessé de
m'encourager
Maman que j'adore*

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et
de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir
réussir à toi mon père*

A mes sœurs : Habiba , Lobena

A mes frères : Adel , Belkaceme et Adjel

A mes amies : Halima, Wareda, Malika et kamar

Abréviation	Nom complet
LiV₃O₈	l'oxyde de vanadium au lithium
Ni/Cd	nickel-cadmium
Ni-MH	nickel-hydrure métallique
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
F	constante de faraday
C	courant de charge maximum
VGCF	vapor grown carbon fiber
NTC	nano tube de carbone.
PVDF	polyfluorure de vinylidène
XRD	x-ray diffraction (diffraction de rayons x)
MBE	microscope électronique à balayage
LiPF₆	hexafluorophosphate de lithium
XAS	spectroscopie d'absorption des rayons x
EXAFS	extended absorption fine structure
XANES	x-ray absorption near edge structure
FDR	fonction de distribution radiale
MA	matière active
ODE	optique dispersive EXAFS

Sommaire	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux.....	X
Liste des équations.....	XI
Introduction	1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique -Les accumulateurs li-ion

I-1. Historique des batteries.....	3
I-2. La composition d'une batterie.....	5
I-2-1. Le séparateur.....	5
I-2-2. L'électrolyte.....	5
I-2-3. Les électrodes.....	5
I-2-3-1. L'électrode positive.....	5
I-2-3-2. L'électrode négative.....	5
I-3. Principe de fonctionnement.....	6
I-4. Caractéristiques des batteries.....	9
I-4-1. La capacité.....	9
I-4-2. Énergie stockée.....	10
I-4-3. Cyclabilité (Vieillessement et usure).....	10
I-4-4. Tension électrique.....	10
I-4-5. Densité d'énergie.....	11
I-4-6. Courant de charge maximum.....	11
I-5. Types des batteries au lithium-ion	12
I-6. Avantages et inconvénients des batteries au lithium-ion	13

Chapitre II : Assemblage d'une batterie

II-1. Composition d'une électrode positive et mise en forme.....	14
II-2. Structure des matériaux d'électrode positive ($\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$).....	17
II-3. Synthèse.....	19
II-3-1. Synthèse du LiV_3O_8	19
II-3-2. Dispositifs utilisés pour contrôler les propriétés des échantillons LiV_3O_8	20
II-3-3. Propriétés électrochimiques.....	20
II-3-4. Processus d'intercalation du lithium.....	23

Chapitre III : Matériels et méthodes

III-1. XAS (SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X).....	26
III-1-1. Particularité de la technique.....	26
III-1-2. Principe de la technique.....	27
III-1-2-a. Le pré-seuil.....	29
III-1-2-b. Le seuil.....	29
III-1-2-c. XANES (X Rays Absorption Near Edge Structure).....	29
III-1-2-d. EXAFS (X Rays Absorption Fine Structure).....	30
III-1-2-d-1. La théorie EXAFS.....	31
III-1-2-d-2. Règle d'or de Fermi.....	32

III-1-2-d-3. Diffusion simple.....	32
III-1-2-d-4. Perte inélastique.....	33
III-1-2-d-5. Formule standard de l'EXAFS.....	34
III-1-2-d-6. Diffusion multiple.....	35
III-2-1. Extraction et analyse des spectres EXAFS.....	35
III-2-2. La transformée de Fourier (TF) du spectre d'absorption.....	36
III-3 Dispositif expérimental.....	37
III-3-1 mesure du coefficient d'absorption.....	37
III-3-2. Rayonnement synchrotron.....	40
III-3-2-1. Principe de production et caractéristiques du rayonnement	40
Synchrotron	
III-3-2-2. Le monochromateur.....	43
III-3-2-3. Les détecteurs.....	46
III-4. Le mécanisme d'insertion du lithium et la technique d'analyse de XAS.....	47
III-4-1. Partie expérimental.....	47
III-4-2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy).....	47
III-4-3. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).....	49

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Préparation de l'électrode positive.....	52
IV-2. Outils expérimental pour la réalisation des expériences XAS.....	52
IV-2-1. La ligne ODE (Optique Dispersive EXAFS).....	52
IV-2-1-a. Le principe général ODE.....	53
IV-3. Programme ATHENA.....	54
IV-4. Résultats XAS.....	56
IV-5. Traitement avec ATHENA.....	61
Conclusion.....	68

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Chronologie des technologies majeures dans le domaine de batteries	04
Figure I-2	Compacité des différentes batteries solides classiques	04
Figure I-3	Schéma d'une micro-batterie avec les différentes couches minces empilées	06
Figure I-4	Capacité théorique de quelques matériaux de d'électrode positive d'une batterie	08
FigureI-5	Schéma représentant une batterie au lithium métallique au cours de la décharge	08
Figure II-1	Mise en forme d'une électrode positive	14
Figure II-2	Etallement de l'encre sur une feuille d'aluminium à l'aide d'une Table d'induction	15
Figure II-3	Boite à gants pour montage de batterie	16
Figure II-4	schéma d'un montage Swagelok	16
Figure II-5	Image MEB montrant les trois constituants : MA, C et le liant.	17
Figure II-6	Structure de LiV_3O_8	18
Figure II-7	Photo MEB de LiV_3O_8	19

Figure II-8	Les courbes initiales charge-décharge des échantillons LiV_3O_8 préparés à différentes températures : (a) 300 C, (b) 350 C, (c) 400 C, (d) 500C	21
Figure II-9	Les performances de cyclage des échantillons LiV_3O_8 préparés à différentes Températures	22
Figure II-10	schéma des processus (d'insertion/extraction) des ions Li du LiV_3O_8	23
Figure II-11	Courbe de décharge du $\text{L}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$ et les mécanismes d'intercalation des ions Lithium dans $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	24
Figure II-12	Capacité incrémentale et nombre d'ions lithium intercalés au premier cycle d'un matériau synthétisé à 350 °C par voie sol-gel, obtenues en mode PCGA	24
Figure III-1	Les différentes régions d' un spectre d'absorption des rayons X	28
Figure III-2	A) Mécanisme d'interaction de l'électron avec l'atome B) La diffusion multiple des électrons c) Phénomènes mis en jeu lors du processus d'absorption des rayons X(XANES)	30
Figure III-3	Dispositif expérimental en situation sur la ligne de lumière SAMBA au synchrotron SOLEIL	31
Figure III-4	diffusion simple de EXFAS	32
Figure III-5	Diffusion simple et diffusion multiple	35
Figure III-6	Extraction du signal EXAFS	36
Figure III-7	Montage utilisé pour les expériences d'absorption X	37

Schéma III- 8	principe d'un spectromètre d'absorption des rayons X.	38
Figure III-9	Schéma d'expérience en mode transmission	39
Schéma III-10	Montage en fluorescence ou détection d'électrons	39
Figure III-11	Schéma de principe d'un synchrotron	41
Figure III-12	Schéma simplifié des différentes lignes de lumière	42
Figure III-13	Des éléments d'un synchrotron	43
Figure III-14	Réflexion d'un faisceau par un monochromateur à un cristal	44
Figure III-15	Un monochromateur	45
Figure III-16	Principe d'un détecteur 2D a détection indirecte	46
Figure III-17	évolution des spectre XAS sur la décharge des échantillon de $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (A / LiV_3O_8 (X=0) B/ $\text{Li}_{2,36}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=1.16) C / $\text{Li}_{3,35}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=2.15) D/ $\text{Li}_{4,14}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=2,94)	48
Figure III-18	Résultats de la simulation XANES Zone de pré-seuil (à gauche) et position arc tangente (à droite) en fonction de nombre de lithium inséré (x)	49
Figure III-19	Transformations de fourrier du vanadium K-edge EXAFS pour divers lithium compositions. (A : $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=0), B : $\text{Li}_{2,36}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=1.16), C : $\text{Li}_{3,35}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=2.15), D : $\text{Li}_{4,14}\text{V}_3\text{O}_8$ (x=2,94))	50

Figure III-20	Distance interatomique V-O (gauche) et coordination (droite) e fonction du nombre de lithium inséré	51
Figure IV-1	La ligne de lumière ODE à SOLEIL	52
Figure IV-2	Représentation schématique des optiques de la ligne de lumière ODE à SOLEIL	53
Figure IV-3	les étapes de Traitement d'un signal EXAFS par logiciel ATHENA	55
Figure IV-4	spectre d'absorption d'une batterie contenant une électrode ayant une Densité surfacique de (2.018mg/cm2.) lors du 2 ^{ème} cycle C/2.5	56
Figure IV-5	Courbe de charge/décharge à un régime C/2,23	57
Figure IV-6	spectres d'absorption enregistrée lors de la décharge de la batterie 13 à un Régime C/2,23 enregistré tous les 0.22 Li insérés.	58
Figure IV-7	spectre d'absorption enregistrée lors de la charge de la batterie 13 à un Régime C/2,23 enregistré tous les 0.22 Li désinsérés	59
Figure IV-8	spectre d'absorption enregistrée pendant la charge cycle 2 et un zoom sur la zone de pré-seuil.	60
Figure IV -9	évolution des spectres d'absorption cycle 2 lors de la décharge de la batterie normalisés par programme ATHENA.	61
Figure IV-10	évolution du pré-pic de la batterie pendant la décharge pour un Régime C/2.	62

Figure IV-11	Des fonctions simples pour quantifier la partie de XANS (arc-tangente pour le Seuil Principal, une gaussienne pour le pré-pic, deux gaussiennes pour le pic principal)	63
Figure IV-12	spectres d'absorption de la région XANS pour le seuil principal de la batterie Lors de la décharge.	64
Figure IV-13	évolution des spectres d'absorption cycle 2 lors de la charge de batterie normalisés par programme ATHENA.	65
Figure IV-14	un zoom sur la région XANES du spectre d'absorption lors de la charge de la batterie traités par ATHENA.	65
Figure IV-15	évolution du pré-pic de la batterie pendant la charge pour un Régime C/2.	66
Figure IV-16	spectres d'absorption région XANS pour le seuil principal de la batterie Lors de la charge.	67

Tableau	Titre	Page
I-1	capacité massique théorique du certains matériaux d'électrode Positive	9
I-2	potentiel redox du certains matériaux d'électrode positive	10
I-3	quelques exemples sur le Courant de charge maximum	11
I-4	Caractéristique des batteries au lithium-ion	12
I-5	Avantages et inconvénients des batteries au lithium-ion	13
IV-1	Caractéristique de la ligne ODE	54
IV-2	caractéristiques de la batterie13	57

Numéro	Equation	Page
I-1	$E = \text{voltage} \times \text{capacités} = \text{Wh Kg}^{-1}$	7
I-2	$\text{Capacité} = \frac{1 \text{ F}}{3.6 \text{ M}}$	7
III-1	$\text{Ln}(I_0 / I) = \mu x$	27
III-2	$E_c = h\nu - E_0$	29
III-3	$E_c = h\nu - E_{\text{seuil}} = \frac{h^2 k^2}{2m}$	31
III-4	$K = \frac{\sqrt{2mE_c}}{h}$	32
III-5	$\mu = \sum f \langle f H i \rangle ^2 \delta(E_i - E_f - h\nu)$	32
III-6	$\mu = \langle f H i \rangle ^2 \rho(E_f)$	32
III-7	$\chi(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_0(h\nu)}{\mu_0(h\nu)}$	32
III-8	$\mu_{\infty} \langle i H f_s \rangle ^2 + 2 \text{Re} \langle i H f_0 \rangle \langle i H \delta f \rangle^*$	33
III-9	$\mu_{\infty} \langle i H f_0 \rangle ^2$	33
III-10	$\chi(E) = \frac{\mu(E)}{\mu_0(E)} - 1 = 2 \text{Re} \left[\frac{\langle i H \delta f \rangle^*}{\langle i H f_0 \rangle} \right]$	33
III-11	$ \delta f \rangle = f_0 \rangle H L + (K, r) \exp(i\delta L)$	33

III-12	$ f \rangle \equiv p \rightarrow L = 1, \text{ d'ou } f_1 \rangle = f_0 \rangle \frac{i \exp(i \exp(iKr))}{2kr} \exp(i\delta_1)$	33
III-13	$\lambda = \frac{1}{0,53} [(\frac{3.9}{4})^4 + k]$	33
III-14	$k_\chi(k) = -s_0^2 \sum [\frac{N_i}{R_j^2} f_i(\pi, k, R) e^{-2\delta^2 k^2} e^{-2(\frac{R_i}{\lambda(k)})} \sin(2kR + 2\delta_1(k) + \psi_i(k))]$	34
III-15	$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$	36
III-16	$FDR = TF[W(k)k^n \chi(k) _{k_{\min}}^{k_{\max}}]$	36

Introduction

Introduction

La démographie et l'énergie est un couple indissociable. En effet, la croissance de la population mondiale (qui dépasse la barre des 7 milliards) implique une forte demande d'énergie. Actuellement, nous vivons dans un monde où les principales ressources d'énergie sont les énergies fossiles, telles que le pétrole, le gaz le charbon et l'uranium. Malheureusement, ces ressources ne sont pas renouvelables et il viendra le jour où elles s'épuiseront, que ce soit dans quelques dizaines années pour le pétrole et le gaz ou quelques centaines d'années pour le charbon. Cet épuisement des ressources est également accentué par les tensions géopolitiques présentes dans certains pays producteurs de pétrole. La seconde menace qui pèse sur une économie purement basée sur les énergies fossiles est bien évidemment liée aux dérèglements climatiques dus à l'émission massive de gaz à effet de serre. Les experts s'accordent à dire que pour éviter une catastrophe environnementale d'ordre mondial due à une augmentation de la température de 2°C, il faudrait réduire de moitié les rejets atmosphériques de CO₂ d'ici 2050 [1][2][3].

Dans ces conditions, la transition énergétique est donc une démarche qui s'avère de plus en plus nécessaire. Pour y parvenir il faut augmenter la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique. Il est indispensable de réduire efficacement les émissions de polluants en se concentrant sur la production d'énergie verte, utilisant par exemple le soleil, le vent, ou encore l'eau comme moyens de produire de l'énergie [2]. Ces énergies alternatives, et en particulier, le solaire ou l'éolien présentent l'inconvénient d'être intermittentes car la production d'énergie est dépendante de conditions météorologiques non contrôlables. Il est impossible par exemple de produire de l'électricité à une puissance qui soit en phase avec la demande des utilisateurs [4]. D'où la nécessité de développer des technologies pour le stockage de ces énergies (batteries).

Les batteries au lithium-ion (Li-ion) sont maintenant largement répandues pour des applications portables comme les ordinateurs et les téléphones mobiles, néanmoins elles présentent des limitations technologiques pour les applications de grande échelle aux véhicules électriques et au stockage de surplus de production d'énergie [5]. D'autres inconvénients liés aux coûts de certains éléments comme le cobalt (un des constituants utilisé comme matrice support dans les batteries) et au lithium très réactif à l'air et à l'humidité sont à résoudre. De plus le recyclage des batteries Li-ion pose de nombreux problèmes techniques et écologiques à cause de la toxicité des métaux qu'elles contiennent. Les recherches scientifiques dans le domaine du stockage de l'énergie électrochimique s'accroissent afin de développer les matériaux de batteries répondant aux différents critères : meilleure capacité de stockage, moins toxique, moins coûteux, recyclable, non polluant...etc. La caractérisation des matériaux et la maîtrise de leurs propriétés sont nécessaires pour y parvenir.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des matériaux de batteries au lithium ion utilisés comme électrode positive. Plus précisément, nous essayons de caractériser le matériau d'électrode positive LiV₃O₈. Nous faisons une caractérisation électrochimique (cyclage de batteries) puis une caractérisation par absorption des rayons X (XAS).

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Nous présentons dans le premier chapitre une recherche bibliographique regroupant des généralités sur les batteries,

notamment leur fonctionnement et caractéristiques. Une synthèse bibliographique sur les accumulateurs li-ion. Les constituants d'une batterie et son assemblage sont présentés dans le chapitre 2. Le chapitre 3 est consacré aux techniques et outils expérimentaux utilisés dans ce mémoire. Enfin, les résultats et leurs analyses sont présentés dans le chapitre 4.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique Les accumulateurs Li-ion

I-1. Historique des batteries

Les systèmes primaires (piles) sont les premiers systèmes électrochimiques non rechargeables tels que la pile Volta inventé en 1801. Il existe aujourd'hui une grande diversité de piles. Par la suite des systèmes secondaires rechargeables ont été développées, c'est ce que nous appelons communément : batterie [6].

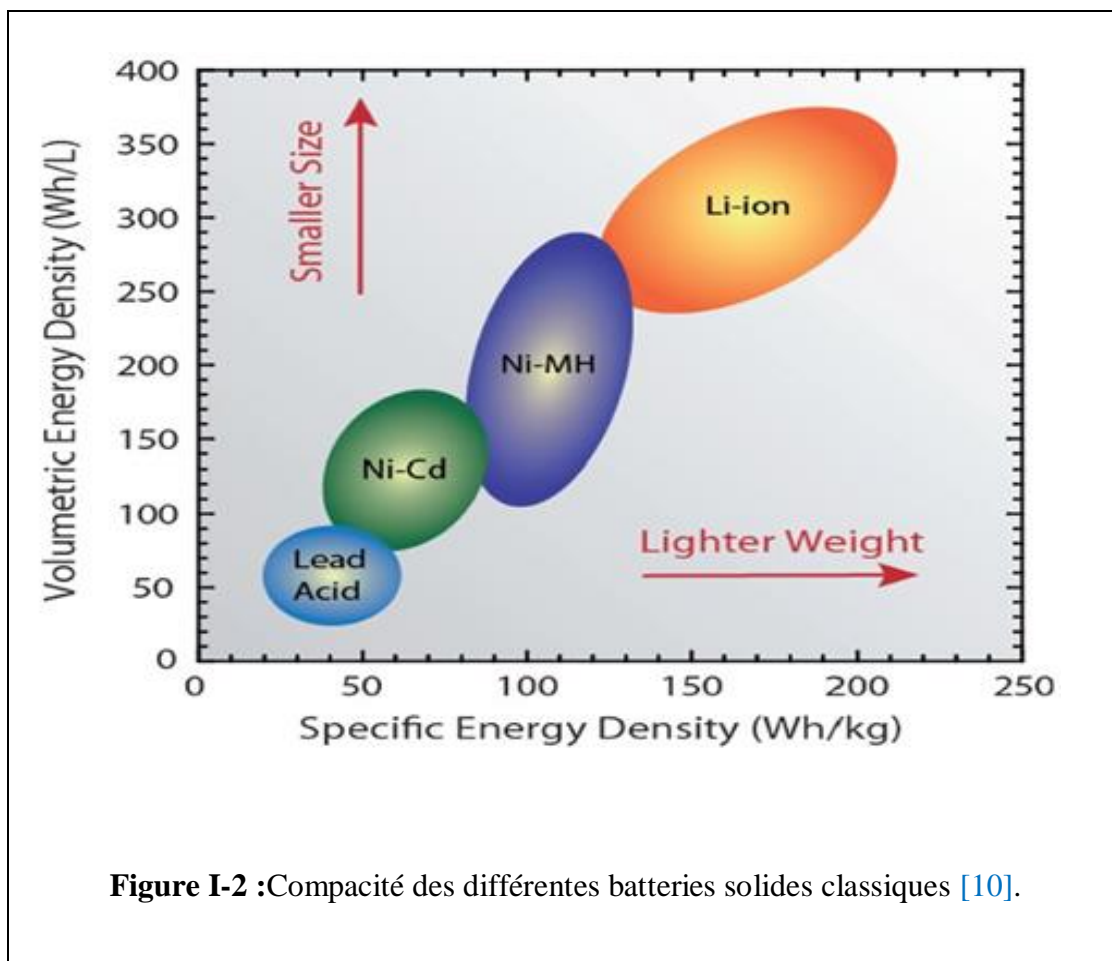
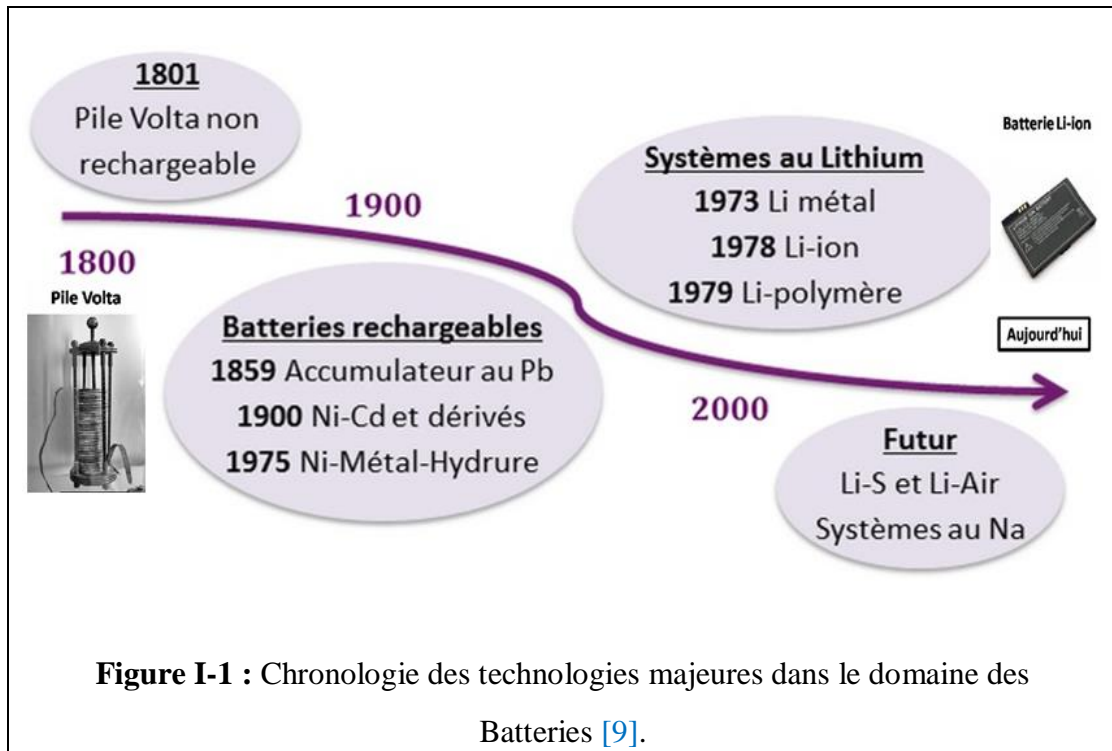
En 1802, le Docteur William Cruikshank a développé la première batterie électrique non rechargeable produite en série. En effet il arrangea des feuilles carrées de cuivre soudées à leurs extrémités et il les a intercalés avec des feuilles de zinc de même taille. Il a placé le tout dans une longue boîte rectangulaire en bois qui était ensuite refermée. Pour être étanche il a utilisé le ciment. Il a utilisé aussi des encoches à l'intérieur de la boîte pour maintenir les plaques métalliques bien en place. L'ensemble dans la boîte baigne dans une solution aqueuse salée (saumure) ou d'acide dilué [7].

Le premier accumulateur, ou batterie par abus de langage est l'accumulateur au plomb, mis au point par Gaston Planté chimiste français en 1859. Cette batterie a pour principal avantage son coût peu élevé, néanmoins sa faible densité d'énergie (20 à 35 Wh/kg) et sa faible cyclabilité (200 à 300 cycles) ne permettent pas beaucoup d'autres applications qu'un usage dans les véhicules thermiques traditionnels[8].

Ci-dessous quelques dates qui marquent les principaux événements dans le développement des batteries :

- 1836 Daniell inventa la pile Daniell.
- 1868 Leclanché inventa la pile Leclanché.
- 1888 Gassner élabora les éléments de la pile sèche.
- 1899 Waldmar Jungner inventa la batterie au nickel-cadmium.
- 1901 Edison inventa la batterie au nickel-fer.
- 1947 Neumann réussit à étanchéifier complètement de la batterie NiCd.
- 1970 on a commencé la recherche sur les batteries à base de NiMH.
- 1980 de nouveaux alliages d'hydrures ont été développés et qui ont amélioré leur stabilité. Le NiMH est devenu disponible commercialement dans les années 1990.
- 1999 la batterie Li-ion polymère fut commercialisée [7].

Dans le schéma suivant nous retraçons les différentes évolutions des batteries depuis leur invention.



I-2. La composition d'une batterie

Une batterie est constituée de différents éléments dont les principaux sont : les deux électrodes (positive et négative) et l'électrolyte imprégné dans un séparateur.

I-2-1. Le séparateur

Le séparateur sert à isoler les deux électrodes et éviter ainsi un court-circuit et à contenir l'électrolyte [11]. La composition du séparateur a bien évidemment évolué. Il était tout d'abord fabriqué en caoutchouc, en fibre de verre, en cellulose et en polyéthylène[12].

I-2-2. L'électrolyte

L'électrolyte agit comme un catalyseur et permet le transport des ions Li^+ entre les deux électrodes, dans le cas d'une batterie lithium-ion bien entendu au cours des réactions de charge et de décharge. Un circuit électrique externe situé entre les deux électrodes permet alors de faire transiter les électrons afin d'assurer la neutralité de celles-ci [13].

L'électrolyte peut être constitué de sels solubles, d'acides ou encore de bases sous forme liquide, gélifiée ou sèche. Il peut également s'agir d'un polymère ou encore d'une céramique solide dans certains cas. En ce qui concerne les batteries lithium-ion l'électrolyte peut se retrouver sous la forme d'un liquide, d'un gel ou encore d'un polymère sec [14].

I-2-3. Les électrodes

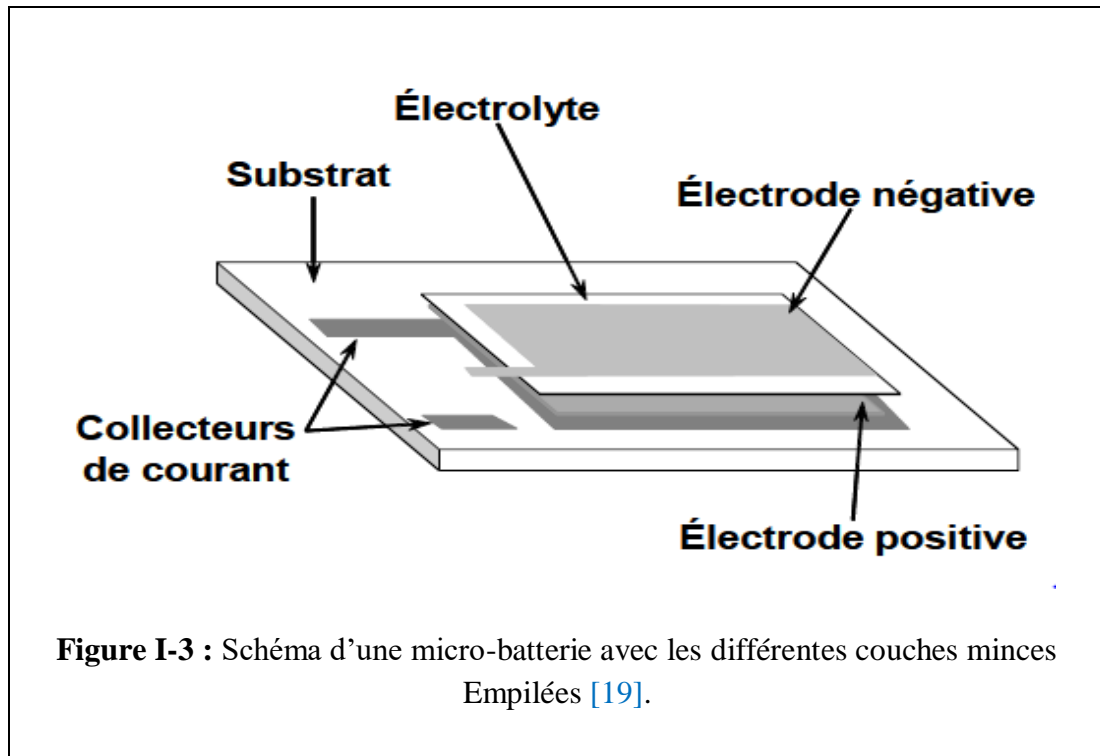
Une batterie est donc composée de deux électrodes : une électrode positive appelée la cathode, et une électrode négative appelée l'anode :

I-2-3-1. L'électrode positive

La composition de l'électrode positive peut varier d'une conception de batterie à une autre. Il existe beaucoup de composés d'électrodes positives : les électrodes LFP (Lithium Fer Phosphate, LiFePO_4), NMC (Lithium Nickel Manganèse Cobalt Oxyde, LiNiMnCoO_2) L'oxyde de vanadium au lithium $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ et bien d'autres matériaux. Dans ce travail, nous nous intéressons au matériau LiV_3O_8 utilisé dans la fabrication des cathodes des batteries lithium-ion [15].

I-2-3-2. L'électrode négative

Actuellement l'électrode négative est généralement composée de graphite [16]. Il s'organise en feuillets permettant l'intercalation des ions lithium. L'intercalation est un processus pendant le quel les ions comblent les interstices disponibles dans le graphite tout au long de la réaction [17]. Ce matériau permet de rendre réversible cette réaction d'intercalation [18].



I-3. Principe de fonctionnement

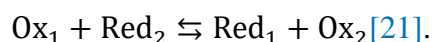
Tout d'abord, une batterie a pour objectif de stocker de l'énergie afin de la restituer par la suite à l'aide de réactions électrochimiques, lorsque les réactions électrochimiques sont réversibles dans ce cas en fournissant un courant électrique au système, la réaction inverse au déchargement se produit elle permet de recharger la batterie en énergie, en ramenant les électrodes à l'état qu'elles avaient avant la décharge [20].

Afin de mieux comprendre ces notions, il convient d'expliquer ce qu'est une réaction d'oxydoréduction :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique pendant la quelle des électrons sont transférés entre deux espèces chimiques. Ces deux espèces sont nommées :

- Le réducteur : celui-ci subit l'oxydation, il est oxydé en cédant des électrons à l'autre espèce
- L'oxydant : il subit la réduction, il est réduit en recevant des électrons de la première espèce.

Le couple redox correspond alors à un ensemble formé par l'oxydant et le réducteur d'une même espèce chimique. Ces couples sont notés sous la forme « Oxydant/Réducteur » comme par exemple (Li⁺/Li). La réaction d'oxydoréduction peut ainsi s'écrire comme suit :



Venons-en maintenant plus spécifiquement au fonctionnement de la batterie, ce système est composé essentiellement d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode), séparée par une membrane poreuse, appelé séparateur. Ce dernier est imprégné de

L'électrolyte afin d'assurer le transport ionique (Li^+), les électrons se déplacent quant à eux par le circuit externe entre les deux électrodes créant ainsi un courant électrique, donc une énergie électrique [22].

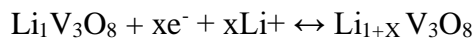
L'électrode positive est le siège du processus oxydoréduction. C'est une structure hôte, généralement composée d'un oxyde de métal de transition (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , V_2O_5 , LiV_3O_8 etc.) et qui possède un potentiel électrochimique élevé.

L'électrode négative, qui possède un potentiel électrochimique plus faible peut également être un matériau d'intercalation. Il faut considérer que plus la différence de potentiel entre les électrodes est élevée plus la densité énergétique augmente selon l'équation suivant : [23].

$$E = \text{voltage} \times \text{capacités} = \text{Wh Kg}^{-1} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (I-1)$$

Où le voltage représente la différence de potentiel de la cellule électrochimique, la capacité correspond au nombre d'électrons stocké par unité de masse, Wh est le nombre de Watt heure et kg est l'unité de masse en kilogramme. Par exemple pour le cas du $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$:

L'équation est décrite comme suit :

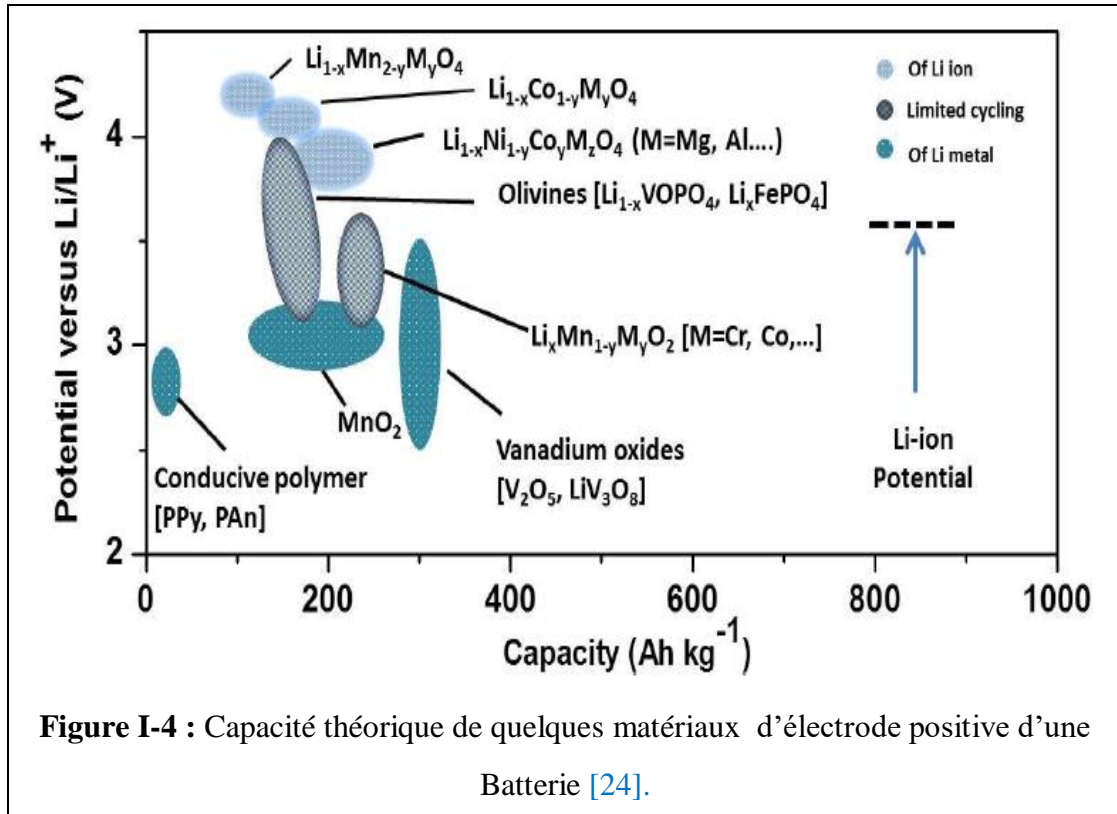


Où le vanadium va changer de degré d'oxydation. La capacité théorique est la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une tension définies. Elle s'exprime usuellement en ampères-heures (Ah). La capacité massique théorique d'un matériau d'électrode notée en (Ah.kg^{-1}) est donnée par la formule :

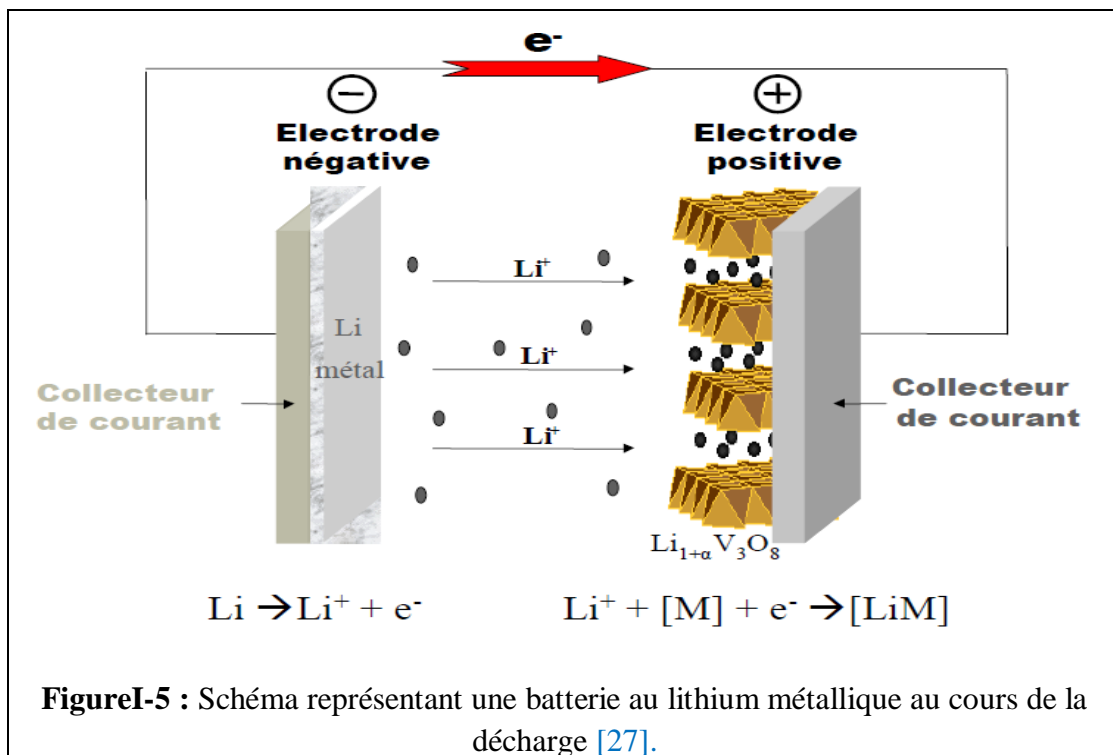
$$\text{Capacité} = \frac{1}{3.6} \frac{F}{M} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (I-2)$$

Où F est la constante de Faraday (96485 C) et M est la masse molaire du matériau actif (g mol^{-1}). Cette équation est valable lorsqu'on insère un électron par unité formulaire.

Dans la figure ci-dessous, nous montrons les capacités d'un certain nombre des matériaux d'électrode positive.



On s'intéresse uniquement à l'étude du matériau d'électrode positive, l'électrode négative est un métal comme dans le cas des premières batteries au lithium [25]. La réduction des ions de lithium sur la surface de l'électrode négative (le métal) peut former des dendrites et causer donc un court-circuit remettant en doute la sécurité de ces systèmes. Le fonctionnement d'une batterie lithium-ion implique une réaction réversible qui peut être effectuée dans le sens direct ou opposé [26]. Le mécanisme associé à la décharge est illustré sur la figure suivante :



I-4. Caractéristiques des batteries

Un accumulateur électrochimique (ou tout simplement batterie) est défini par plusieurs grandeurs qui permettent de le caractériser. On se contenter de citer les plus usuels :

I-4-1. La capacité

La capacité de charge électrique, appelée communément la capacité de l'accumulateur est la charge électrique que peut fournir l'accumulateur complètement chargé pendant un cycle complet de décharge. Sa valeur initiale théorique doit être indiquée par le constructeur suivant la réglementation actuelle (en Ah ou m Ah). Elle dépend de l'intensité de décharge (comme l'a établi la loi de Peukert) et elle diminue au fur et à mesure de la vie de l'accumulateur. La méthode de mesure la plus répandue consiste à mesurer pour un courant de décharge constant donné, le nombre d'heures durant les quelles l'accumulateur fournit ce courant avec une tension supérieure à la tension de seuil (par exemple 0,9 V pour un accumulateur Ni MH). La capacité mesurée est alors le produit du nombre d'heures par le courant fourni. La tension à vide de l'accumulateur facile à mesurer avec un voltmètre, ne donne généralement pas une indication fiable de la charge restant dans l'accumulateur. Mais dans le cas de la technologie Lithium-Ion ceci est possible. Tableau I-1 montre quelques exemples sur la capacité de certains matériaux.

Tableau I-1 : capacité massique théorique de certains matériaux d'électrode Positive

Matériau	Capacité
LiMn_2O_4	148 mAh.g-1
LiFePO_4	170 mAh.g-1
LiV_3O_8	272 mAh.g-1
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	295 mAh.g-1

[28].

I-4-2. Énergie stockée

Une autre caractéristique importante pour une batterie est l'énergie stockée. Elle est égale à sa charge électrique multipliée par la tension moyenne sous laquelle cette charge est effectuée. Généralement l'énergie stockée se mesure en watts-heures (Wh) mais l'unité officielle dans le système international (SI) est le joule. $1 \text{ Wh} = 3\,600 \text{ J} = 3,6 \text{ kJ}$ où encore $1 \text{ J} = 0,279 \text{ m Wh}$

I-4-3. Cyclabilité (Vieillessement et usure)

Le vieillissement et l'usure entraînent une perte progressive de la capacité des batteries avec le temps (plusieurs années) et l'usage (plusieurs milliers voir plusieurs centaines de milliers de cycles de charge et de décharge selon accumulateurs). Ils sont souvent fortement dépendant des conditions d'emploi (régime du cyclage, température de stockage et d'utilisation... etc).

I-4-4 .Tension électrique

La tension appelée aussi potentiel (en volt) est une caractéristique importante d'une batterie. Elle est fixée par le potentiel d'oxydo - réduction du couple redox utilisé, elle est de l'ordre de un à quelques volts pour un élément donné. Comme en pratique des tensions plus élevées typiquement 12, 24 voire 48 V et plus sont requises, il suffit pour augmenter la tension de raccorder des éléments du même type en série au sein d'une batterie. C'est sans aucun doute l'origine du terme « batterie » comme synonyme courant d' « accumulateur » [29]. La tension de cyclage de certains matériaux et représentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-2 : potentiel redox de certains matériaux d'électrode positive

Matériau	Potentiel redox
LiMn_2O_4	4.1 V
LiFePO_4	3.4 V
LiV_3O_8	2.5 V
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	3 V

[28].

I-4-5. Densité d'énergie

La densité massique ou énergie spécifique, est une des caractéristiques les plus importantes d'un accumulateur, elle correspond à la quantité d'énergie (Wh/kg) qu'il peut restituer par rapport à sa masse. La densité volumique ou densité d'énergie volumique est une autre caractéristique qui peut avoir son importance, elle correspond à la quantité d'énergie (Wh/m³) qu'il peut restituer par rapport à son volume. On utilise plus couramment les Wh/dm³ soit Wh/L. La densité de puissance en pointe, ou puissance spécifique correspond à la puissance maximale rapportée à la masse de l'accumulateur, et s'exprime en watt par kilogramme (W/kg). De la même manière on peut calculer la puissance rapportée au volume moins usitée. Cette puissance spécifique est surtout fonction inverse de la résistance interne de l'accumulateur.

I-4-6. Courant de charge maximum

Cette valeur est exprimée en « C (pour capacité)» et permet de caractériser le courant électrique en fonction de la capacité de la batterie. Le C-rate permet également de définir le temps nécessaire pour décharger ou charger une batterie. Ainsi si nous prenons comme exemple une batterie d'une capacité de 1000 mAh un C-rate de 1C signifie qu'en décharge par exemple, la batterie fournira une intensité de 1 mA pendant 1h [30].

$$1C = \frac{1000\text{mA}}{1000\text{mAh}}$$

A l'opposé un C-rate de 2C représente un déchargement de la batterie à 2000 mA mais pendant seulement 30 minutes :

$$2C = \frac{2000\text{mA}}{1000\text{mAh}}$$

Par exemple :

Tableau I-3 : quelques exemples sur le Courant de charge maximum

C-rate	temps
0.5C ou (C /2)	2h
0.2C ou (C /5)	5h
0.1C ou (C /10)	10h
0.05C ou (C /20)	20h

I-5.Type des batteries au lithium-ion

Il y a trois catégories différentes des batteries au lithium :

- ✓ Batteries Li-métal
- ✓ Batteries Li-ion
- ✓ Batteries Li-polymère

Tableau I-4: Caractéristique des batteries au lithium-ion

Type des batteries	Caractéristique
Batteries Li-métal	permettraient d’atteindre des énergies spécifiques très élevées. Ce type de batterie rencontre cependant des problèmes très importants. En effet l’utilisation de ces cellules produit des dendrites (c’est-à-dire des ramifications cristallines qui se développent) sur l’anode, qui pénètrent dans le séparateur en grandissant Cela crée donc des courts-circuits provoquant une élévation rapide de la température, approchant le point de fusion du lithium, causant alors un emballement thermique.
Batteries Li-ion	permettent d’obtenir l’énergie spécifique (Wh/kg) la plus importante. Ce type de batteries pose néanmoins certains problèmes de sécurité comme des courts-circuits voire même une inflammation du dispositif.
Batteries Li-polymère	permettent alors d’améliorer leur sécurité. Celles-ci présentent cependant des énergies spécifiques et des durées de vie plus faibles, ce qui est moins avantageux économiquement.

[31] [32] [33].

I-6. Avantages et inconvénients des batteries au lithium-ion

Tableau I-5: Avantages et inconvénients des batteries au lithium-ion

Avantages	Inconvénients
Densité énergétique élevée	Problèmes de sécurité – risque d’explosion en cas d’emballement thermique
Résistance interne faible	Sujettes au vieillissement
Pas de conditions particulières lors de la première utilisation ni de maintenance nécessaire	Coûts de production élevés
Gamme de températures de fonctionnement Étendue	
Légèreté	

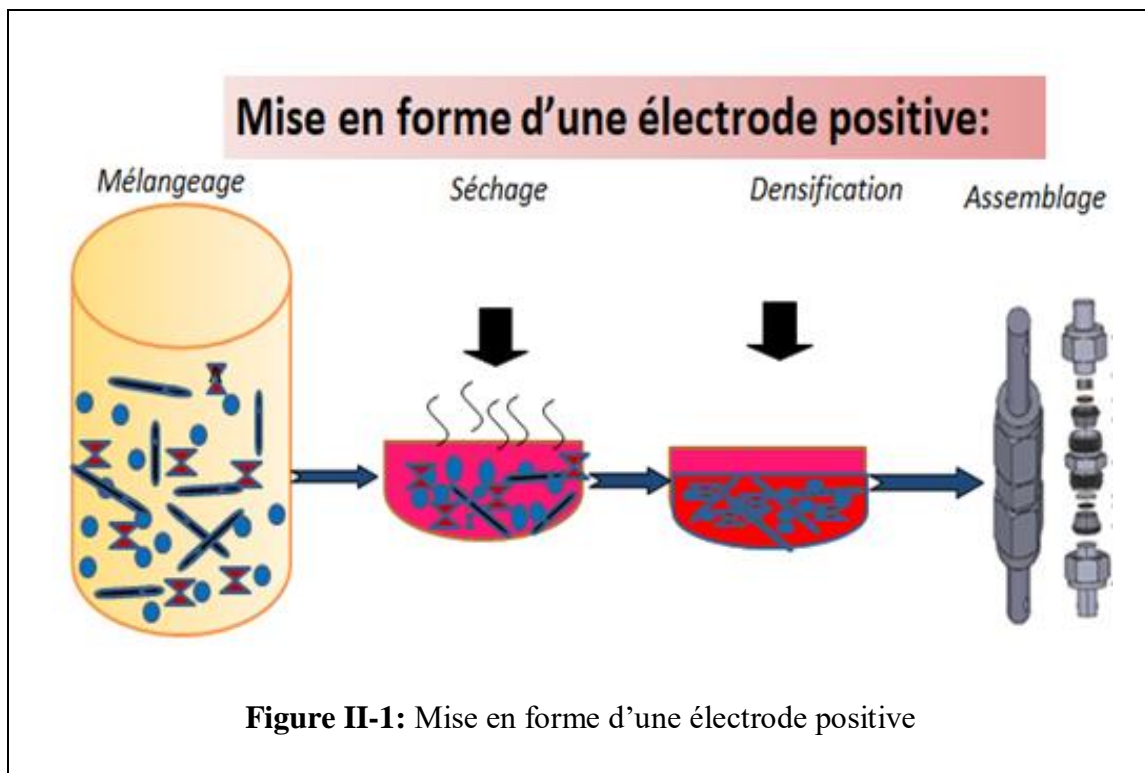
[31] [33] [34].

Chapitre II

Assemblage d'une batterie

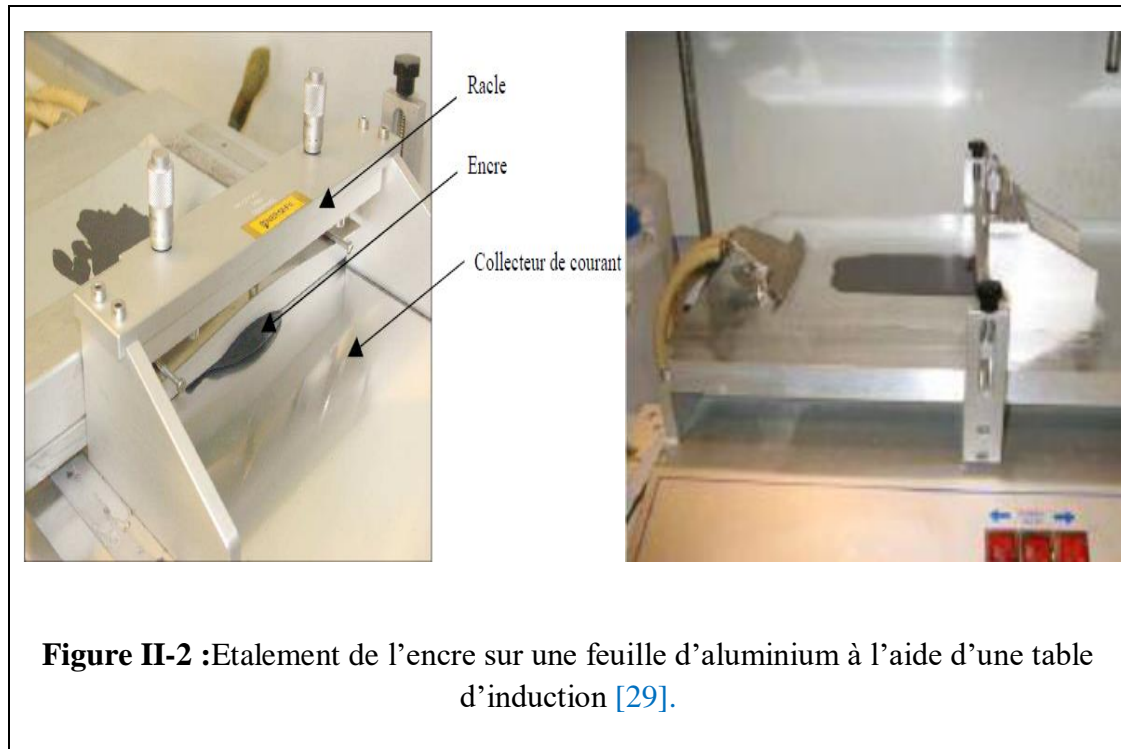
II-1.Composition d'une électrode positive et mise en forme

L'électrode positive est souvent composée de trois éléments à savoir : la matière active (MA) un agent conducteur et un liant polymère. La matière active est le matériau essentiel de l'électrode positive, siège du processus oxydoréduction, souvent un oxyde (LiFePO_4 , V_2O_5 , LiV_3O_8 ...etc.). Ces matériaux sont peu conducteurs de l'électricité. Souvent la matière active est déjà enrobée d'une couche conductrice pour améliorer sa conductivité électronique. Cette couche permet donc d'assurer la circulation des électrons de l'intérieur d'un grain vers sa surface ou inversement. Pour pouvoir acheminer ces électrons vers un circuit extérieur, il est indispensable d'ajouter un agent conducteur capable de communiquer avec tous les grains et qui est en contact avec un collecteur de courant (généralement disque d'aluminium). Dans la plupart des cas, il s'agit du carbone de type graphite qui se présente sous plusieurs formes (grains, fibres, nanotubes). Enfin, un liant polymère afin d'assurer la tenue mécanique de l'électrode (PVDF par exemple). La mise en forme d'une électrode positive se fait en trois étapes comme illustré dans la figure ci-dessous :

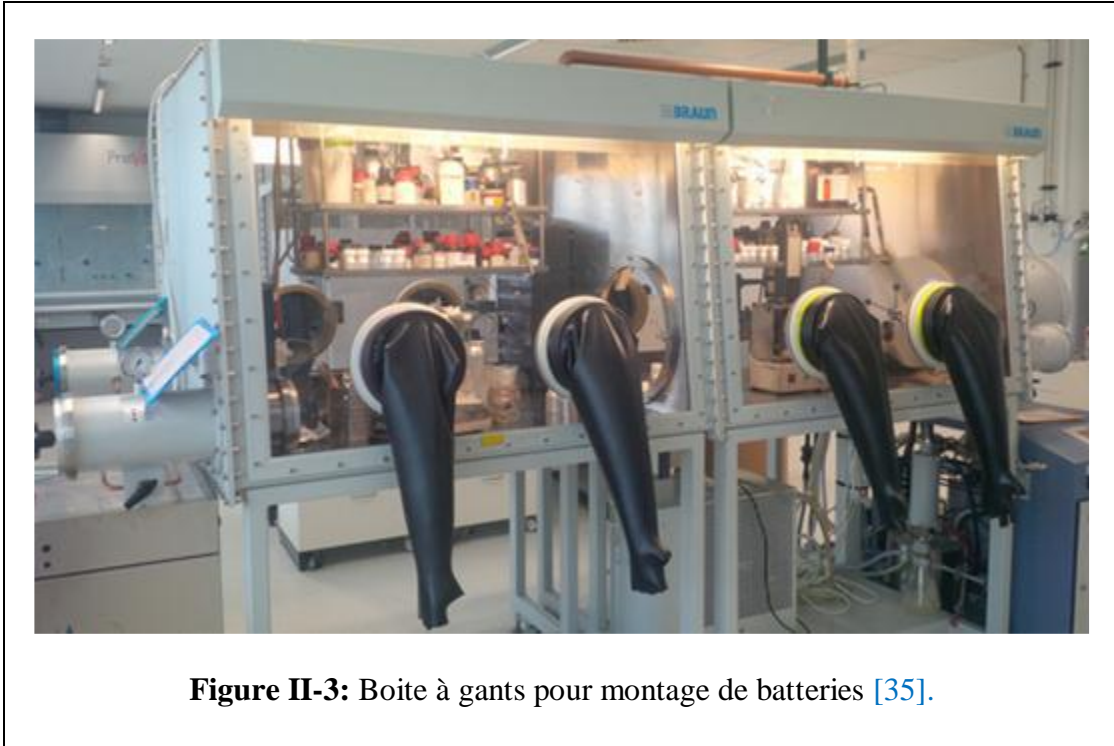


- **La première étape (mélangeage)** : consiste à mélanger la matière active (une poudre) avec l'agent conducteur (carbone) et le liant (polymère) dans une solution non réactive (du NMP par exemple). Le mélangeage a pour but d'obtenir un mélange homogène sous forme d'encre ou de pâte selon les matériaux. Cette étape peut se faire à la main à l'aide d'un mortier (LiV_3O_8) comme dans notre cas ou un broyeur pour obtenir une encre (cas du LFP).
- **La deuxième étape séchage** : afin de faire évaporer la solution (NMP), ceci se fait à l'aide d'un four à 100° pendant quelques heures.

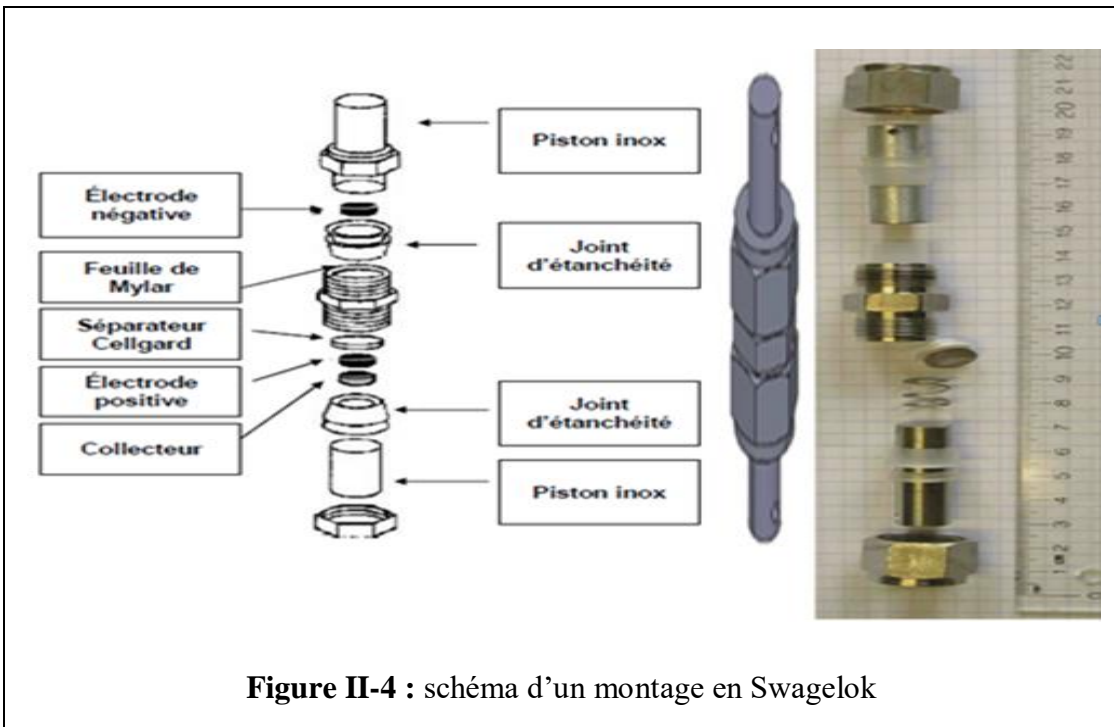
- **La troisième étape est la densification** : En effet, le séchage de la solution qui a servi à l'obtention d'un mélange homogène laisse un matériau poreux, la densification est une étape indispensable afin d'éliminer ces pores et permettre aux (grain/carbone) d'être tous en contact.
- **Enfin** : l'assemblage de la batterie dans une boîte à gant. dans l'image ci-dessous nous montrons l'étalement de l'encre (obtenu après le mélangeage) à l'aide d'une table d'induction.



L'épaisseur de l'encre est fixée selon les expériences (quelques dizaine de microns). Cette feuille est séchée dans une étuve à air sec (à $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant une nuit. Une fois sèche cette feuille est découpée en disques de 1 cm de diamètre à l'aide d'un emporte pièce, par la suite une étape de densification s'opère, une pression de quelques tonnes est appliqué sur ces disques [11] [12].Après la densification, les électrodes sont prêtes à être utilisées dans des batteries. L'assemblage des batteries se fait sous une atmosphère inerte (boîte à gants, remplie d'argon, figure II-3).



Un disque de lithium est découpé à l'emporte-pièce et collé sur un disque en cuivre pour éviter toute réaction puis monté sur un piston, vient ensuite le séparateur imprégné d'électrolyte, puis l'électrode positive et en enfin un autre piston. Cette cellule est appelé swagelok. Enfin la batterie est prête pour un contrôle électrochimique (cyclage) à l'aide d'un cycleur.



Sur la figure ci-dessous, nous montrons à titre d'exemple une image MEB où on voit les constituants de l'électrode positive.

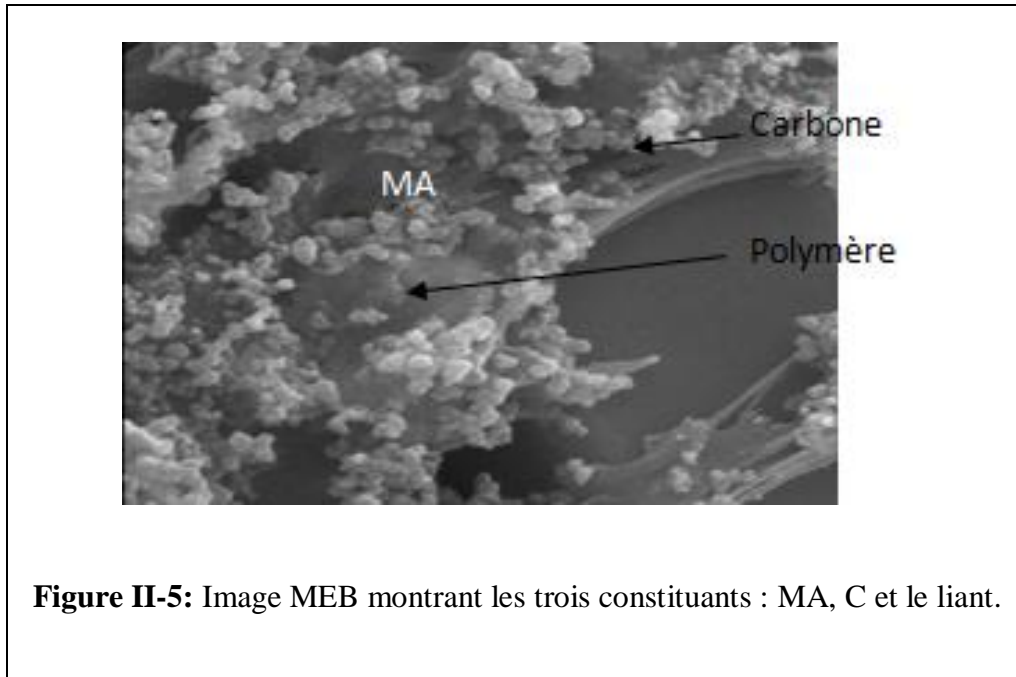


Figure II-5: Image MEB montrant les trois constituants : MA, C et le liant.

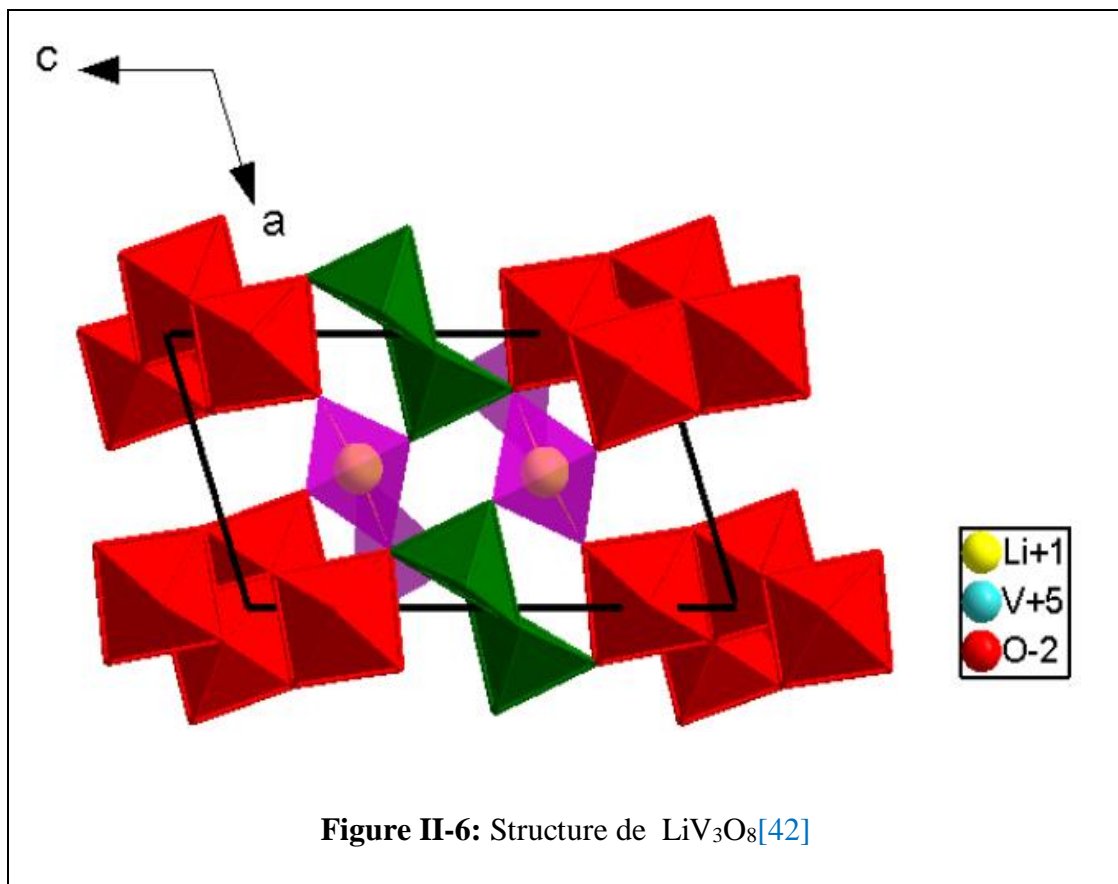
II-2. Structure des matériaux d'électrode positive ($\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$)

L'oxyde de vanadium au lithium (LiV_3O_8) est une cathode prometteuse pour les batteries rechargeables au lithium, qui a fait l'objet d'études approfondies au cours des deux dernières décennies pour ses propriétés électrochimiques telles que l'énergie spécifique élevée, capacité tarifaire, durée de vie à long cycle, préparation facile et faible coût [37][38].

LiV_3O_8 a une structure en couches composée de deux unités structurales, VO_6 octaèdre et VO_5 en bipyramides trigonal déformé. Il existe deux sites différents pour les ions lithium octaèdre et tétraèdre. Les ions lithium occupent généralement les sites octaèdres. Une fois les sites octaèdres tous occupés par les ions Li, l'intercalation dans la structure hôte se poursuit où les ions de lithium supplémentaires peuvent pénétrer dans les sites tétraèdres. Plus de 3 ions Li^+ par formule peuvent être insérés dans ce composé. Les ions lithium qui occupent les sites octaèdres sont liés à la couche V_3O_8 par des fortes liaisons ioniques, ce qui permet à la structure cristalline de LiV_3O_8 d'être stable pendant le processus de (charge/décharge). Nous montrons cette structure dans la figure (II-6). Malgré ses avantages structurels, il a été constaté que les propriétés électriques de LiV_3O_8 dépendent fortement de la méthode de synthèse et des conditions de synthèse dans lesquelles le matériel cathodique est préparé. À ce jour, un grand nombre des efforts ont été faits pour préparer les cristallites LiV_3O_8 avec l'objectif d'améliorer sa capacité de décharge et la stabilité du cycle [39] [40]. Parmi ces méthodes on cite :

- 1- Réaction à l'état solide
- 2- Méthode de basse température

- 3- Réaction hydrothermale
- 4- Synthèse à l'état solide assistée par micro-ondes
- 5- Processus sol-gel
- 6- Méthode de sol-gel assisté par micro-ondes
- 7- Méthode de combustion
- 8- Traitement ultrasonique
- 9- Synthèse par pulvérisation
- 10- Technique de pulvérisation pyrolyse [41].



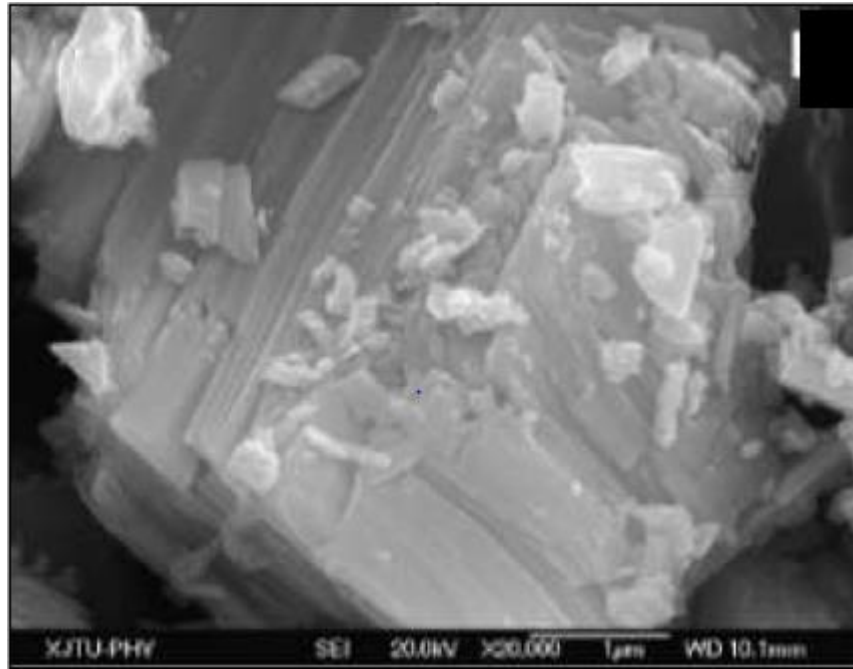


Figure II-7 : Photo MEB de LiV_3O_8 [43].

L'oxyde de vanadium au lithium $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [44], cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/m$, avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,68 \text{ \AA}$; $b = 3,60 \text{ \AA}$; $c = 12,03 \text{ \AA}$ et $\beta = 107,5^\circ$ et un volume de maille $V = 275,4 \text{ \AA}^3$.

II-3.Synthèse

Parmi les modèles que nous avons mentionnés, nous prenons le modèle sol-gel afin d'étudier les caractéristiques et propriétés électrochimiques de LiV_3O_8 . La méthode sol-gel très prometteuse, a été largement utilisés pour synthétiser le matériau de la cathode en raison de ses avantages tels que la faible température de synthèse, la grande pureté, l'homogénéité de la structure et la bonne qualité électrochimique du produit synthétisé.

II-3-1.Synthèse du LiV_3O_8

Nous rappelons que dans le cas de ce travail, nous avons utilisé une matière active LiV_3O_8 commerciale, sa synthèse n'est pas notre objectif mais nous citons ici une méthode de synthèse prise de la littérature [45]. Les réactifs chimiques sont de qualité analytique et utilisés sans aucune purification. Des quantités de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et de NH_4VO_3 (Li: V = 1:3 molaire) ont été mélangées dans l'eau déionisée et la solution de l'acide oxalique a été ajouté au mélange sous agitation magnétique constante. Le rapport molaire entre l'acide oxalique et la quantité totale d'ions métalliques était de 2:1. La solution résultante a ensuite été transférée dans un récipient autoclave revêtu de téflon de 100 ml. L'autoclave a été chauffé à 140 C et

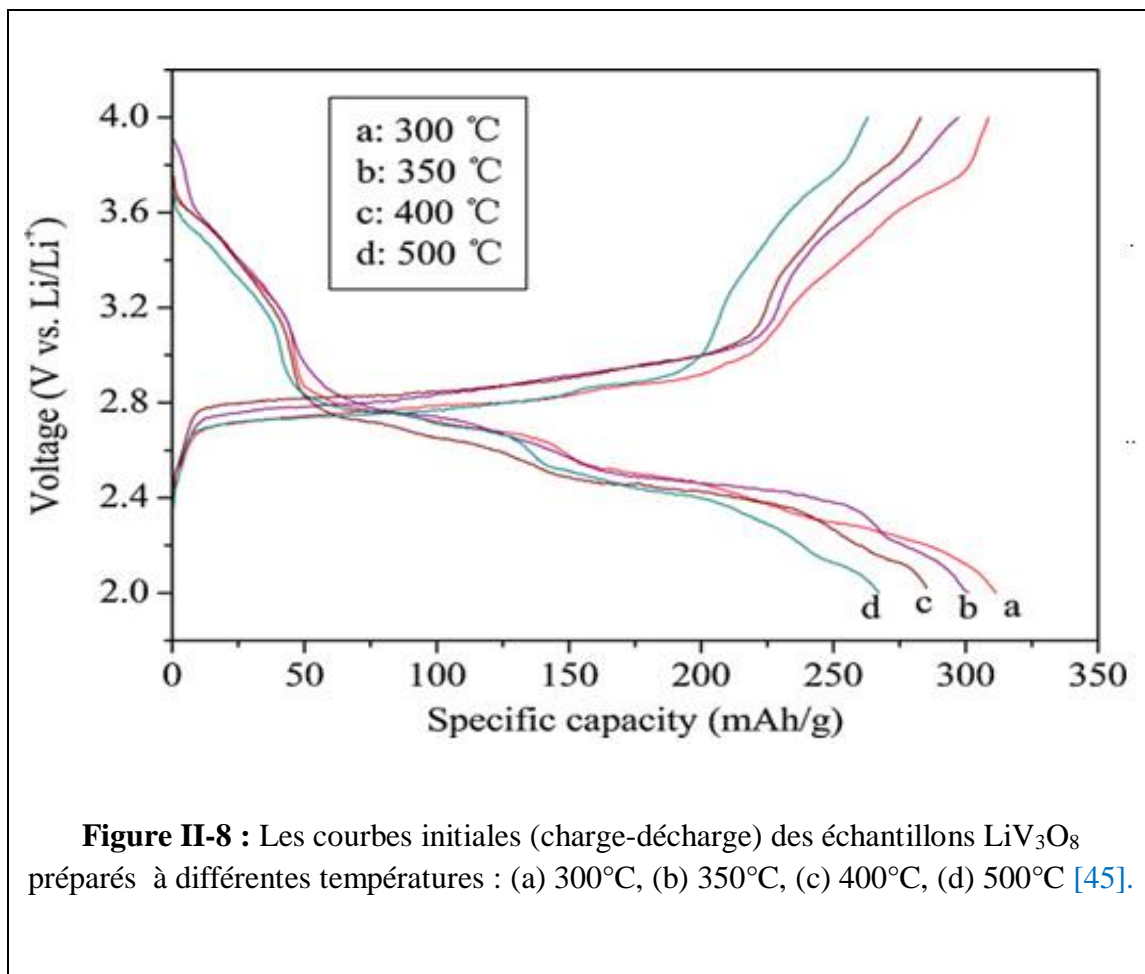
maintenu pendant 30 min sous la micro-onde hydrothermale (MDS, Shanghai Sineo Microwave Chemistry Technology Co. Ltd., Chine). Après la mise en place du système hydrothermalassisté par micro-ondes, l'autoclave a été refroidi à la température ambiante et une solution bleue a été obtenue. Ensuite, la solution a été placée à 80 C pendant 12 h pour former un gel. Le gel a été lavé deux fois à l'alcool éthylique absolu pour éliminer l'eau restante avec un séchage ultérieur dans une étuve à vide à 120 C pendant 5 h pour obtenir le précurseur. Finalement, le précurseur a été broyé puis calciné à 300, 350, 400 et 500 C pendant 4 h pour produire respectivement les poudres. Après refroidissement à la température ambiante naturellement dans le four, les poudres étaient remoulues pour obtenir les produits LiV_3O_8 .

II-3-2. Dispositifs utilisés pour contrôler les propriétés des échantillons LiV_3O_8

Le processus de décomposition thermique du précurseur peut être analysé par thermogravimétrie et par calorimètres différentiel à balayage (TG-DSC, NETZSCH STA 409PC), analyseur thermique à la vitesse de 15 C/min dans l'air de la pièce à une température de 700 C. Les structures cristallines de la poudre peuvent être étudiées par diffractométrie à rayons X (XRD, Rigaku D/max-2000 avec un monochromateur en graphite Cu Ka ($\lambda = 0,15418$ nm)) dans le domaine 2θ de 5-70°. Les sites, la morphologie et la taille des particules des échantillons peuvent être observées par la microscopie électronique à balayage (MEB, JEOLJSM-6460). La nature de la liaison des échantillons a été obtenue par la Transformée de Fourier des spectres d'absorption infrarouge (FT-IR, Bruker VERTEX 70)[45].

II-3-3. Propriétés électrochimiques

Les courbes de charge et de décharge initiales des échantillons de LiV_3O_8 préparés à différentes températures à la densité de 50 mA/g sont illustrés dans la figure (II-8). On peut voir qu'il y a trois principaux plateaux de décharge à 2,78, 2,64 et 2,48 V, qui correspondent à l'insertion des ions Li dans la cathode. Il s'agit de la caractéristique du processus électrochimique du LiV_3O_8 . Il montre qu'avec l'augmentation de la température de calcination, la capacité de décharge des échantillons diminue différemment. Les courbes de (charge/décharge) de l'échantillon obtenu à 300 C montrent la capacité la plus élevée : 311,3 mAh/g. Selon la formule de la capacité ($C = nF/3,6 M$), pour les échantillons préparés à 300, 350, 400 et 500 à un régime 8C, le taux d'insertion est respectivement d'environ 3,34, 3,23, 3,06 et 2,86 électron par unité formulaire insérés dans le matériau à la fin de la décharge.



La grande capacité de décharge de l'échantillon obtenu à 300°C peut être attribuée à sa morphologie à caractère irrégulier avec une taille de particule plus petite et une faible cristallinité ce qui permet un contact efficace du matériau avec l'électrolyte et fournit des sites plus actifs pour la diffusion des ions Li^+ . En revanche, les résultats ci-dessus suggèrent également que l'échantillon est bien cristallisé, avec une orientation préférentielle et plus grand particules. Les particules de tailles plus élevées ont une faible capacité spécifique, ce qui est en accord avec les études précédentes [46] [47].

La figure (II-9) montre les performances de cyclage des échantillons de LiV_3O_8 synthétisés à différentes températures dans la gamme de potentiel de 2,0-4,0 V (contre Li/Li^+) à la densité de courant de 50 mAh/g. On peut observer différentes décroissances de capacité de ces échantillons pendant le processus du cycle. L'échantillon obtenu à 300°C présente une capacité de décharge initiale de 311,3 mAh/g et diminue à 262,4 mAh/g (environ 84,3 % de sa valeur initiale) après 10 cycles. L'échantillon obtenu à 350°C présente une capacité inférieure de 301,1 mAh/g par rapport à la précédente, mais il peut maintenir une capacité de 271,6 mAh/g (environ 90,2 % de sa valeur initiale), ce qui montre une bonne performance électrochimique.

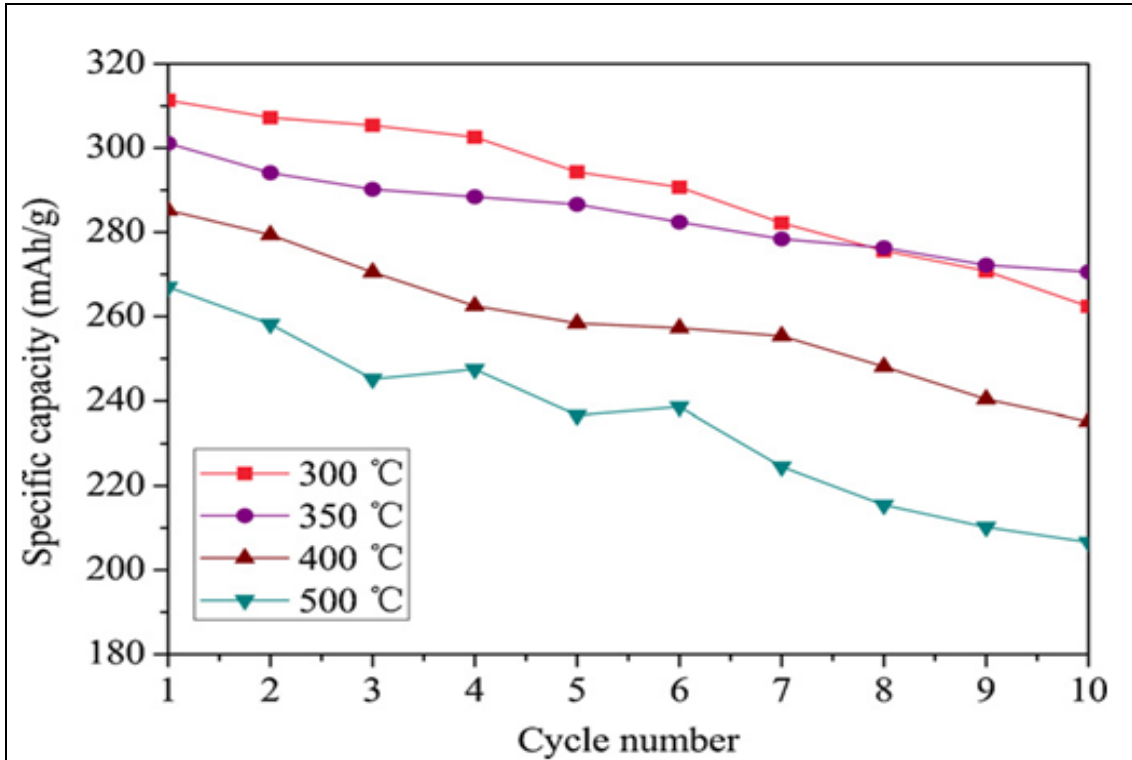
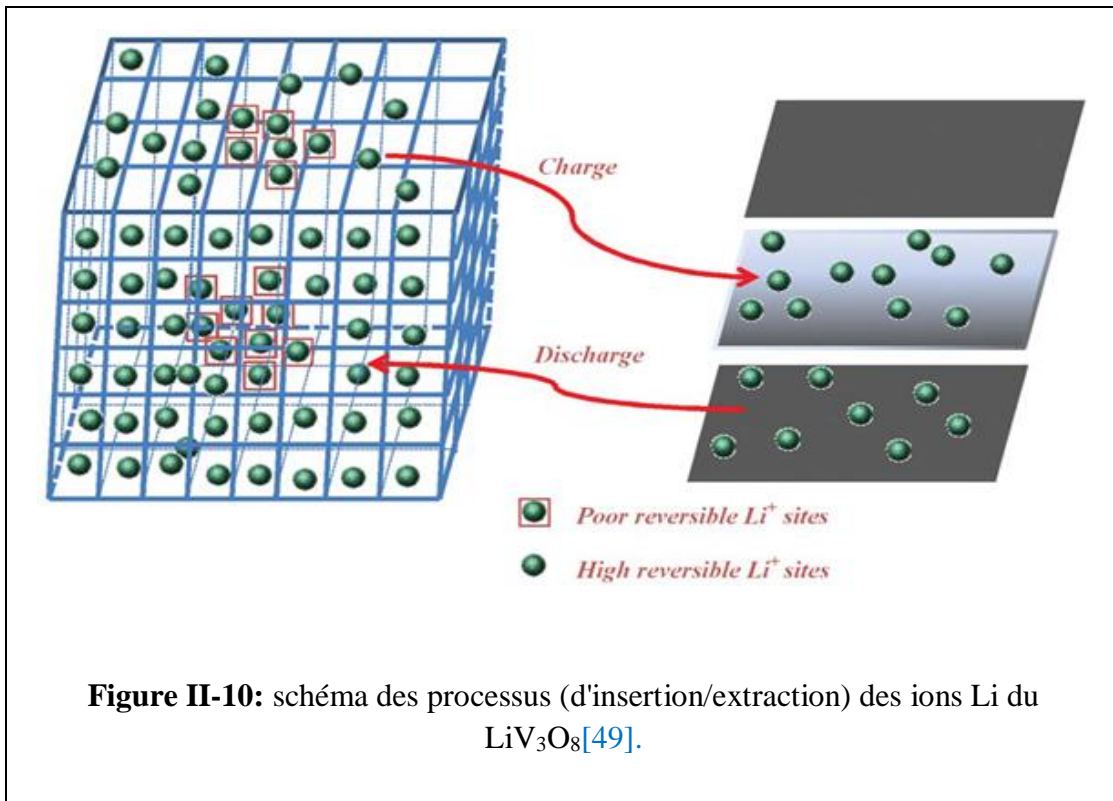


Figure II-9: Les performances de cyclage des échantillons LiV_3O_8 préparés à différentes Températures [45].

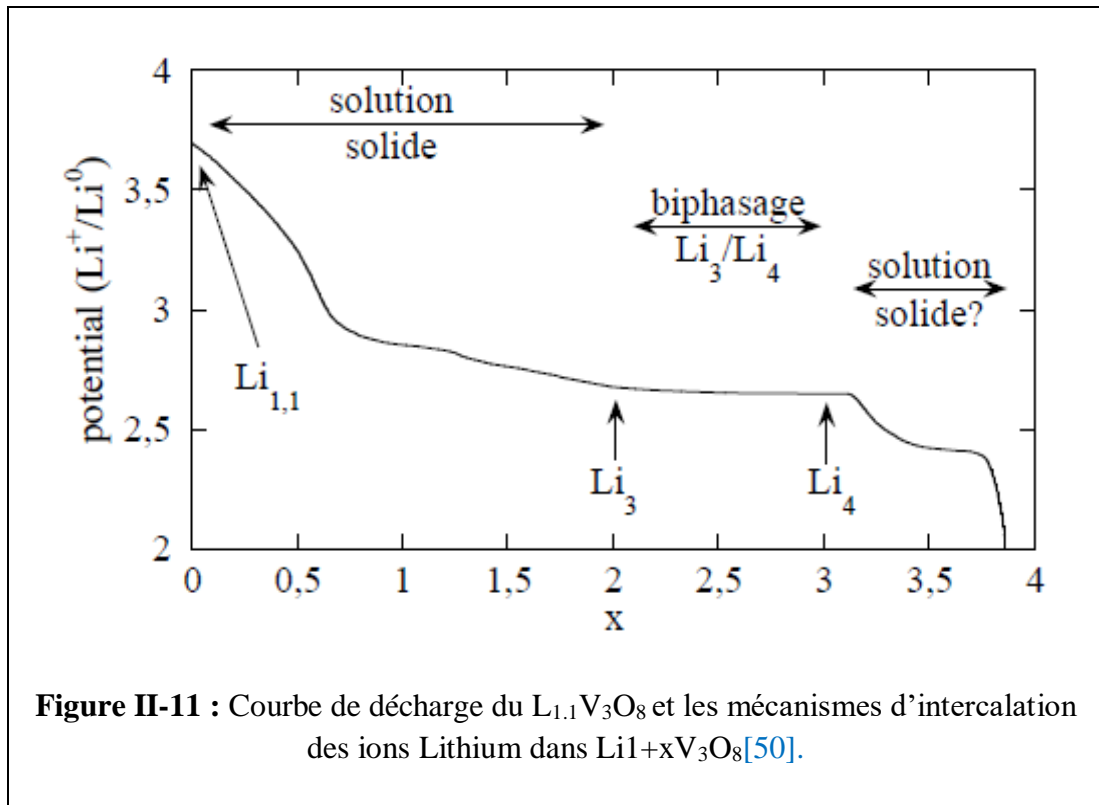
Les performances électrochimiques de cet échantillon sont meilleures que celui qui a été préparé à la même température dans la référence [48]. Avec l'augmentation de la température de calcination, la stabilité du cycle de l'échantillon diminue. Les capacités spécifiques de l'échantillon préparé à 400° et 500°C restent à 235,2 et 206,6 mAh/g après 10 cycles correspondant à 82,4 % et 77,3 % de leurs valeurs initiales respectivement. Les performances électrochimiques relativement moins bonnes des échantillons obtenus à 400° et 500°C peuvent être attribuées à leur morphologie en forme de bâton avec une orientation et une taille de particule plus importante, ce qui est un inconvénient pour la pénétration de l'électrolyte et la diffusion réversible des ions Li^+ . La diminution de la capacité résulte probablement de la réversibilité incomplète de la transformation de phase entre le LiV_3O_8 et le $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ qui indique que (l'insertion/extraction) d'ions Li^+ pendant le processus de cyclage du LiV_3O_8 n'est pas complètement réversible.



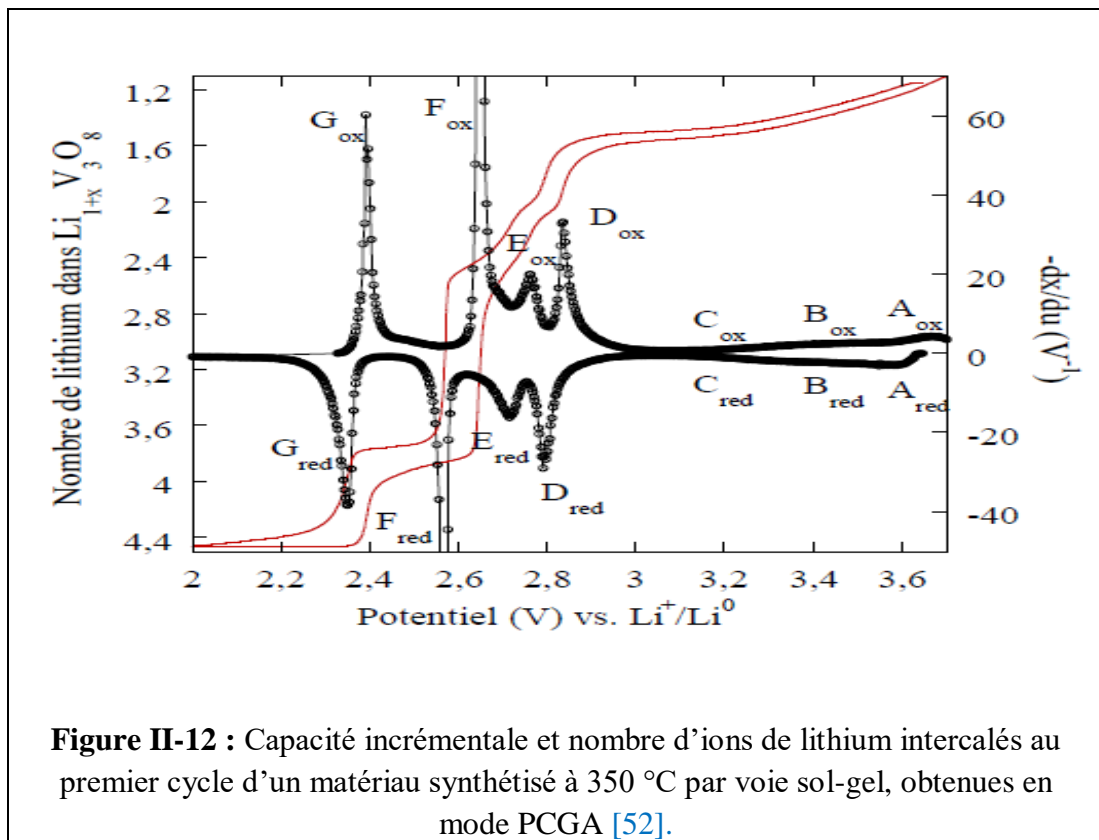
II-3-4.Processus d'intercalation du lithium

Les études diffèrent pour la plupart des cas quant au nombre d'ions de lithium insérés réversiblement au cours du premier cycle. Selon West il est possible d'insérer les ions lithium jusqu'à une composition proche de $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$. Ce résultat est en accord avec les prédictions structurales de Picciotto[50]. Qui montre que l'intercalation maximale dans $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ est limitée par la composition (composition d'une structure de type NaCl stœchiométrique) et non par le taux de réduction maximum du vanadium en ions V^{3+} ou V^{2+} .

Cette insertion théorique de quatre ions de lithium dans la structure entraîne des transformations structurales. Kawakita[51] a contribué à la compréhension des mécanismes d'intercalation grâce à la caractérisation de l'évolution des paramètres de maille de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ en fonction de la valeur de x (lithiums insérés chimiquement ou électro chimiquement) à température ambiante. Ce mécanisme fait apparaître une première solution solide, suivie d'un changement de phase dans le domaine de composition $\text{Li}_3\text{V}_3\text{O}_8$ - $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ intervenant à 2,65 V et une dernière étape de lithiation allant jusqu'à $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$ comme montré sur la figure ci-dessous :



Le mécanisme d'intercalation du lithium a été précisé récemment par N. Bourgeon [52]. La figure (II-12) montre la courbe de capacité incrémentale et de composition en lithium en fonction du potentiel au premier cycle d'un matériau synthétisé à 350°C par voie sol-gel.



Des calculs de structure électronique par la méthode DFT effectués par Benedeck[53]Et[54]. Ont montré que pour $\text{Li}_{1.0}\text{V}_3\text{O}_8$ le lithium se situe dans un site octaédrique (Oh) Li(1) et que l'intercalation de 0,5 ions lithium s'effectue dans deux sites tétraédriques (Td) Li(2) et Li(6). Cependant l'intercalation de lithium entre 3,7 et 3,0 V dans $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ fait intervenir trois processus notés A, B et C. Ces processus ont été précédemment décrits comme une seule solution solide dans la littérature[51]. Par conséquent il semble que l'énergie d'intercalation des ions de lithium doit être associée non pas à celle d'un des sites cristallographiques mais à une distribution spécifique de ces sites cristallographiques Oh et Td. Ces résultats ont été confirmés par une étude RMN réalisée par N. Dupré et al.

L'intercalation se poursuit par deux phénomènes D et E vers 2,8 et 2,7 V respectivement. Les expériences de RMN (^7Li , 51V) [55]. Ont montré qu'une transition métal-isolant s'opérait lors du processus à 2,8 V associée à(l'intercalation/désintercalation) de 0,5 ions Li^+ . Le processus E correspond aussi à(l'intercalation/désintercalation) de 0,5 ions Li^+ . Cependant la réponse électrochimique ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'une transformation de phase ou d'une intercalation monophasée avec interactions attractives. Le processus F correspond à une transformation de phase structurale entre $\text{Li}_3\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$. Il est parfaitement décrit dans la littérature tant d'un point de vue structural qu'énergétique[50].

Un dernier processus noté G est initié à 2,37 V² conduit, après l'insertion d'un ion lithium supplémentaire à la composition $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$. Pour toutes les raisons décrites, il n'est pas ou peu observé dans le cas d'un matériau présentant des tailles de grains micrométriques sauf pour des régimes très lents (typiquement correspondant à 1 Li^+ inséré en 100 h). Par contre pour un matériau présentant des grains nanométriques il y a (intercalation/désintercalation) d'environ 0,5 ion lithium. L'intensité de ce processus semble donc être dépendante de la taille des grains (ou cristallites) ce qui suggère que la cinétique d'intercalation est relativement lente. Ce processus a été précédemment décrit dans la littérature comme une solution solide[55]. Cependant N. Bourgeon propose au vu de la position relative des pics de réduction et d'oxydation, que ce processus est en fait constitué d'une transformation de phase du premier ordre suivie d'une solution solide (recouvrement d'une partie des pics d'oxydation et de réduction).

Chapitre III

Matériels et méthodes

III-1. XAS (SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X)

La spectroscopie d'absorption des rayons X met en jeu des transitions électroniques à partir d'un niveau de cœur (couche interne K, L) vers des niveaux électroniques vides puis, après le seuil de photo-ionisation vers le continuum d'états électroniques. La caractéristique principale de cette spectroscopie réside dans le fait que l'on peut facilement choisir en fonction de l'énergie utilisée, un atome cible dans le système et le niveau électronique à exciter. Les applications englobent maintenant presque tous les domaines en particulier, la catalyse, la chimie, la géologie, les sciences de la vie, la science des matériaux, la physique des surfaces....etc.

III-1-1. Particularité de la technique

- Cette technique nous renseigne sur l'ordre local quel que soit l'état de la matière étudiée (cristal, cristal désordonné, poudre, amorphe, verre, liquide, gaz moléculaire) contrairement à la diffraction des rayons X (DRX) qui nécessite un ordre à grande distance.
- Elle est chimiquement sélective. En effet on peut choisir un élément donné dans un échantillon et étudier son ordre local.
- A l'aide de composés modèles de structure connue et grâce aux méthodes d'analyse numériques disponibles sur micro-ordinateurs, il est possible d'obtenir très rapidement les informations structurales recherchées, aussi bien en statique qu'en dynamique (en cours d'expérience).

Grace au développement des centres de rayonnement synchrotron, optimisés pour la production de ce rayonnement les expériences se multiplient et se diversifient. Une des caractéristiques de ces dernières années est le développement des études in situ sous contraintes diverses (températures, pression, atmosphère contrôlée ...) identiques ou proches des conditions réactionnelles pratiquées en laboratoire ou dans l'industrie.

La spectroscopie XAS recouvre deux aspects de l'étude des structures fines observées dans les spectres d'absorption:

- L'EXAFS (Extended Absorption Fine Structure) donne accès à la distribution radiale locale autour d'un atome absorbant donné. Il est ainsi possible de déterminer la nature et le nombre d'atomes voisins (N), la distance (r) et le facteur de Debye-Waller (ω) représentant (l'ordre/désordre) structural.
- La zone XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) comprend les processus d'excitation électronique vers des états liés ainsi que les processus qui ont lieu tout de suite après le seuil de photon-ionisation appelés 'régime de diffusion multiple résonnante' [56] [57]. Encore souvent qualitative, elle donne de précieux renseignements sur la structure électronique et sur la stéréochimie du centre absorbant. Bien que théoriquement connue depuis le début du siècle [58], elle n'est développée qu'à partir des années 70, à la fois pour

des raisons expérimentales (faible intensité des tubes de rayons X disponibles) et pour des raisons théoriques (difficultés d'interprétation des structures observées, structures dites de Kronig). Grâce aux centres de rayonnement synchrotron qui fournissent une lumière très intense, polarisée, continue de l'infrarouge (IR) aux rayons X durs, et grâce à l'interprétation théorique développée par Lytle, Stem et Sayers [59] [60]. La spectroscopie XAS est devenue une technique expérimentale reconnue et de plus en plus utilisée

III-1-2. Principe de la technique

Le principe de la technique est simple: un faisceau monochromatique de photons X d'intensité I_0 d'énergie $E=h\nu$ est envoyé sur le matériau à étudier. Une partie du faisceau des rayons X sera absorbée et l'autre sera transmise (I). Le phénomène d'absorption des rayons X se traduit par des transitions électroniques des couches internes des atomes (1s au seuil K, 2s au seuil L,.....) vers les niveaux vides. Le coefficient d'absorption μ (E), une grandeur qui prend compte du phénomène d'absorption, est proportionnel à la probabilité de transition. Les discontinuités présentées par le spectre d'absorption d'un matériau dans un grand domaine d'énergie correspondent aux seuils d'absorption successifs. Ces derniers sont caractéristiques d'une couche interne donnée, pour un type d'atome donné [61]. Cette spectroscopie apporte une information sur l'ordre local, c'est à dire sur l'environnement de l'atome choisi comme cible par son seuil d'absorption.

Si on note I_0 le flux de rayons X incidents et I le flux transmis, le rapport I_0/I est régi par la

Loi de Beer-Lambert :

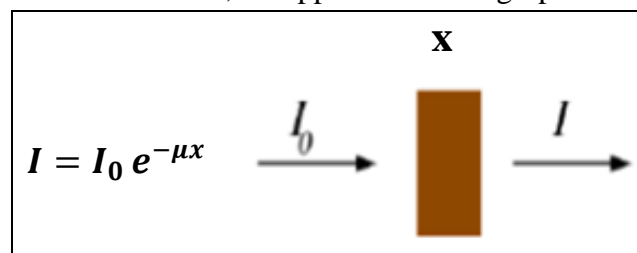
$\ln(I_0 / I) = \mu x$(III-1) [62]. Où :

μ : est le coefficient d'absorption linéaire

I_0 : est l'intensité du rayonnement incident.

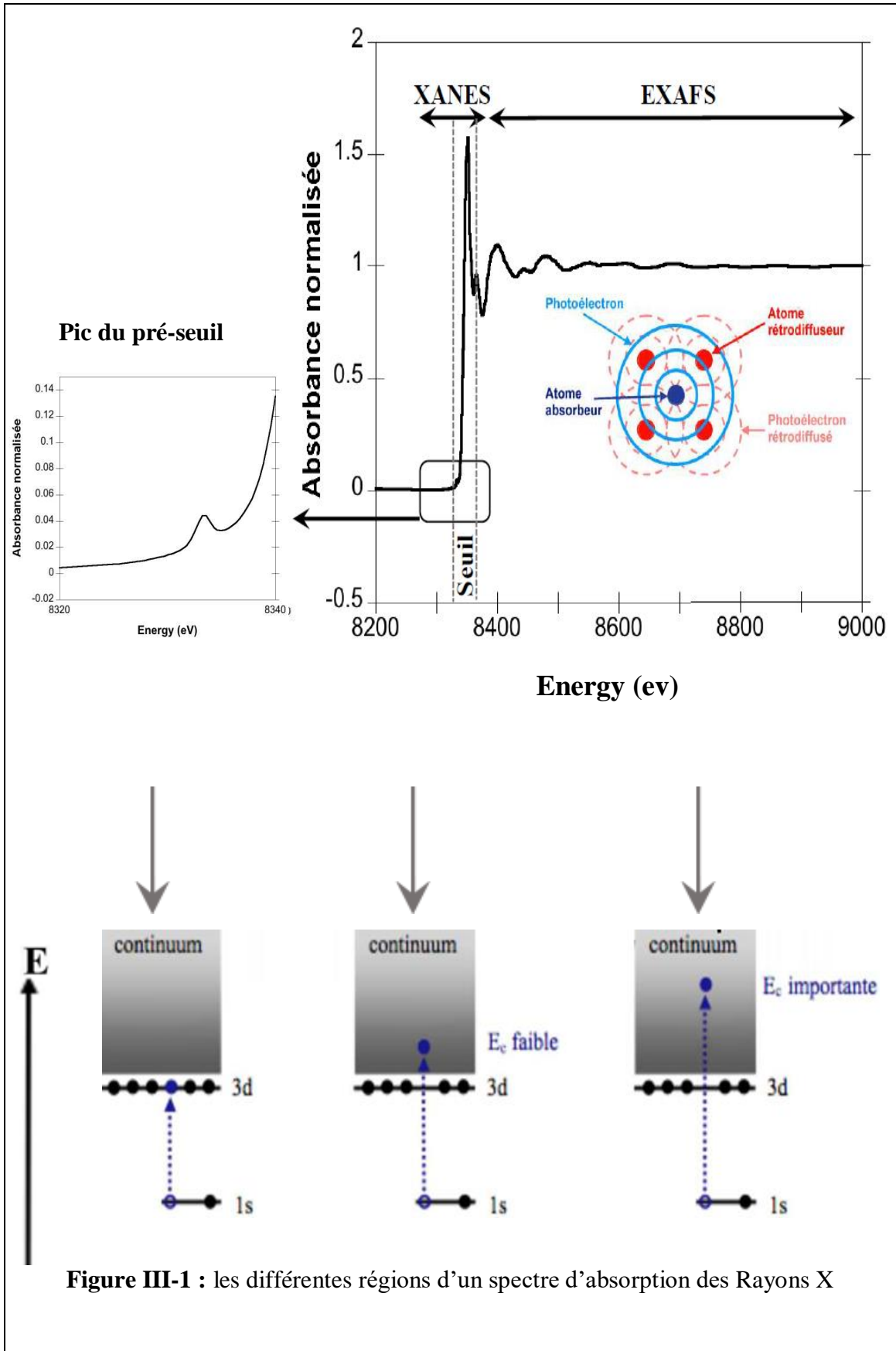
I : est l'intensité transmise.

x : l'épaisseur de l'échantillon



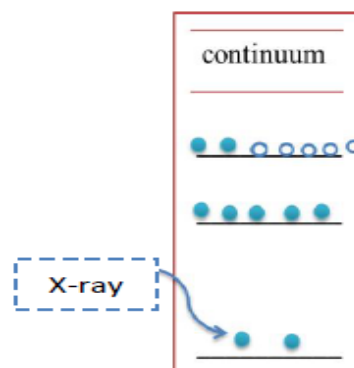
Ces expériences nécessitent une source de lumière particulière qui doit d'une part être suffisamment intense et d'autre part avoir une énergie pouvant varier de façon continue, afin de balayer une zone de plusieurs centaines d'eV autour du seuil d'absorption. Seules les sources de rayonnement synchrotron répondent à ces exigences [63]. En effet le flux de photons par unité de surface dans ces sources est de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux autres sources utilisées (tubes à rayons X par exemple) [64]. Les aimants de courbures permettent l'obtention d'un rayonnement continu et la gamme spectrale s'étend de 1 meV à 100 keV environ. Un monochromateur permet d'ajuster la plage d'énergie afin qu'elle corresponde à celle du seuil d'énergie souhaité

Le spectre XAS est composé de trois zones : pré- seuil, XANES et EXAFS schématisés sur la figure ci-dessous :



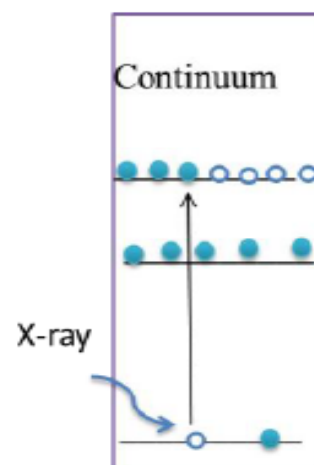
III-1-2-a. Le pré-seuil

Cette zone du spectre d'absorption des rayons X se situe sur une gamme d'énergies inférieures à l'énergie d'ionisation. Cette zone est formée d'un coefficient d'absorption lentement décroissant et proche du seuil. de pics plus ou moins intenses. L'origine de ces pics sont les transitions électroniques entre les états liés non occupés juste au dessous du niveau d'ionisation de l'atome



III-1-2-b. Le seuil

Lorsque l'énergie des photons atteignent l'énergie de liaison des électrons 1K par exemple, on observe un saut sur le spectre appelé le seuil. Cette énergie est appelée alors le seuil d'absorption, c'est la limite entre la zone pré-seuil et la zone XANES. Suivant la provenance de l'électron de la couche profonde vers le niveau vide, on distingue différents seuils pour chaque atome : le seuil K correspond à la couche 1s, les seuils LI, LII et LIII pour les couches électrons 2s, 2p_{1/2} et 2p_{3/2}. Dans la figure (III-1). Les premiers états inoccupés peuvent être éventuellement localisés et d'énergie trop basse pour que le photoélectron puisse se propager, dans tous les cas à partir d'une certaine énergie le photoélectron rentre dans le continuum et peut se propager, voir éventuellement sortir du matériau et pour être détecté avec une énergie cinétique correspondant en première approximation à la différence entre l'énergie des photons ($h\nu$) et l'énergie de liaison E_0 selon l'équation :



$$E_c = h\nu - E_0 \dots\dots\dots (III-2)$$

III-1-2-c. XANES (x Rays Absorption Near Edge Structure)

Cette zone se trouve juste après l'énergie de seuil, et s'étend sur une gamme d'énergie de l'ordre de 40 eV. Elle est caractérisée par des oscillations intenses et complexes. Le maximum du coefficient d'absorption présente souvent une raie intense et étroite appelée « raie blanche ». La partie XANES du spectre d'absorption est dominée par la diffusion multiple des photoélectrons, les facteurs de diffusion multiple ont une amplitude importante, et d'autre part le libre parcours moyen de l'électron est bien plus grand que la distance interatomique figure (III-2 -A) ce qui augmente la probabilité de diffusion de l'électron par plusieurs atomes avant de revenir à l'atome absorbeur (figure III-2- B) Dans cette zone la structure du spectre d'absorption X renseigne donc sur la géométrie tridimensionnelle autour de l'absorbeur et ce jusqu'à plusieurs angströms. Cette région est appelée XANES pour X-Ray Absorption NearEdge Structure) est schématisée dans la (figure III-1).

La spectroscopie XANES (X-Ray Absorption NearEdge Structure), nécessitant un rayonnement synchrotron, est un des outils les mieux appropriés pour étudier ces systèmes, en particulier in situ à l'échelle atomique. En effet les spectres XANES sont influencés par la géométrie locale et la symétrie de l'environnement des atomes (en particulier les angles entre les liaisons), le degré d'oxydation, les types de liaisons mis en jeu, et la structure électronique du système [62] [65] [66] [67].

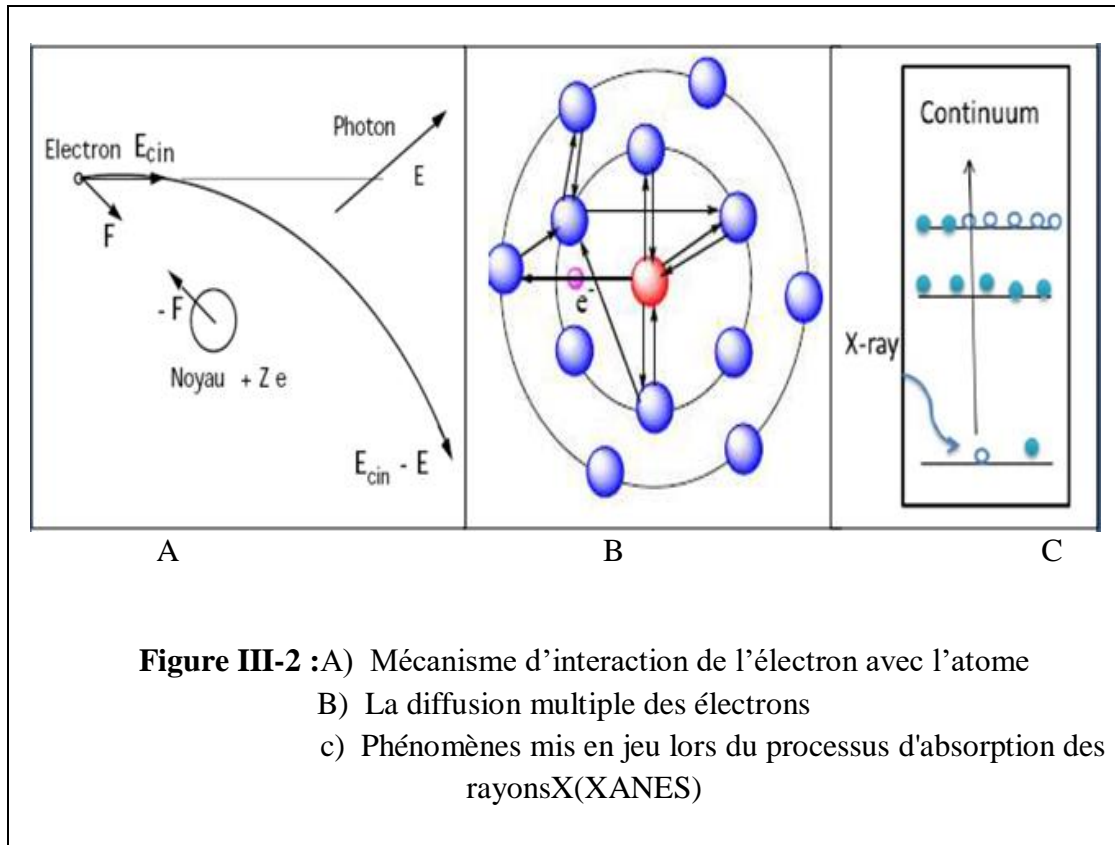


Figure III-2 : A) Mécanisme d'interaction de l'électron avec l'atome
 B) La diffusion multiple des électrons
 c) Phénomènes mis en jeu lors du processus d'absorption des rayons X (XANES)

III-1-2-d. EXAFS (X Rays Absorption Fine Structure)

De 50 eV après le seuil jusqu'à environ 1000 eV on observe des oscillations correspondants aux spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Cette région du spectre présente une succession d'oscillations, résultat de l'interférence entre l'onde du photon-électron arraché et la rétrodiffusion de cette onde sur les atomes voisins de l'atome excité. Cette succession d'oscillations dépend donc de la nature et du nombre d'atomes voisins ainsi que de la distance entre eux-ci. Une fois traitée cette partie du spectre donne par conséquent, des informations sur l'environnement local (nombre de coordination, désordre des atomes voisins, distance à ces atomes...) [68]. Dans la figure (III-1) on observe des oscillations décroissantes. C'est cette région qui donne le spectre EXAFS où les électrons sont éjectés dans un continuum d'états vides et diffusent dans le solide. Les oscillations EXAFS ne sont pas observables dans le cas d'un gaz.

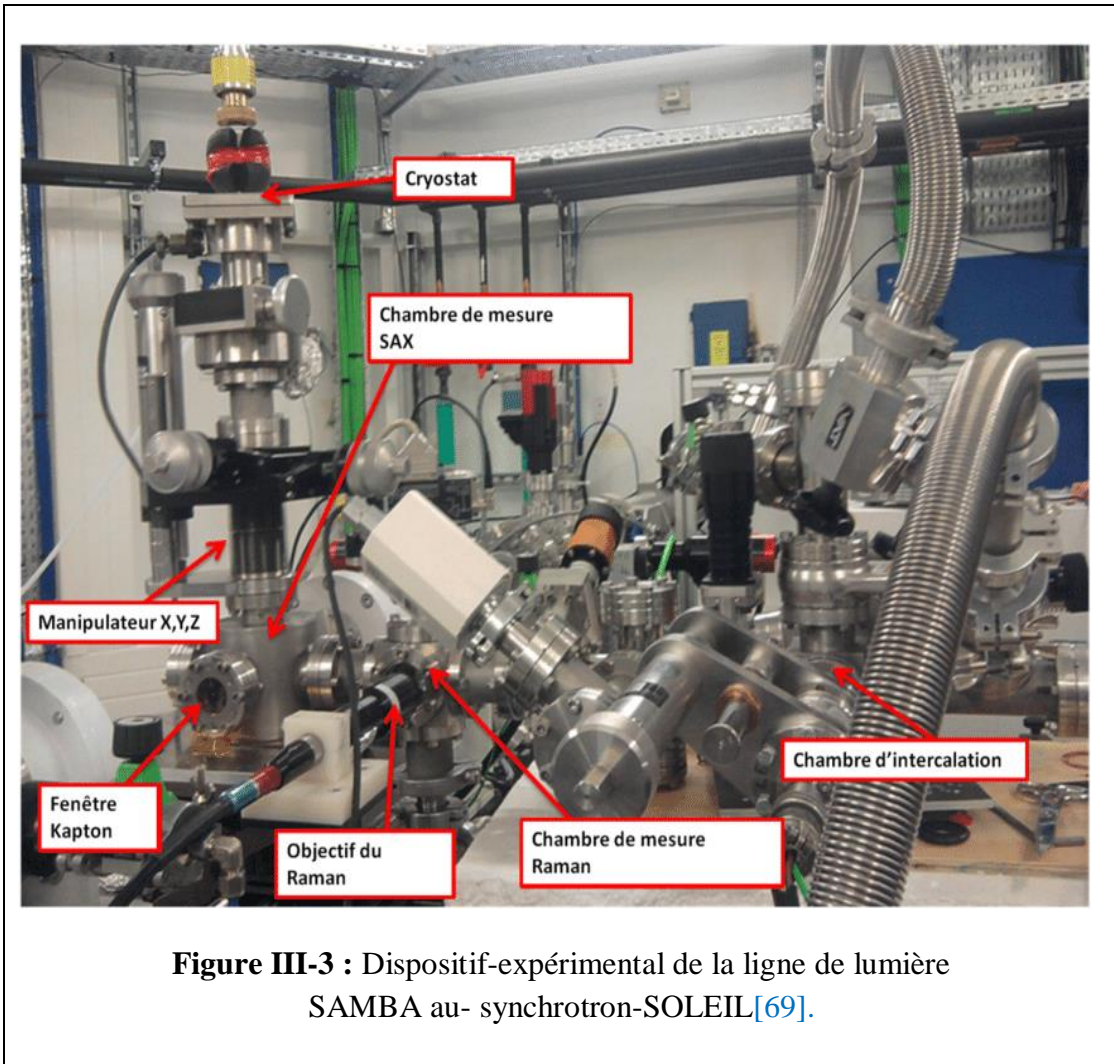


Figure III-3 : Dispositif-expérimental de la ligne de lumière SAMBA au- synchrotron-SOLEIL[69].

III-1-2-d-1.La théorie EXAFS

L'énergie absorbée par l'atome sous forme de lumière induit l'extraction de l'électron des couches profondes et son envoi vers des niveaux d'énergie libre (continuum), avec une énergie cinétique E_c :

$$E_c = h\nu - E_{\text{seuil}} = \frac{h^2 k^2}{2m} \dots \dots \dots \text{(III-3) [70].}$$

A partir d'une quarantaine d'eV après le seuil, cette énergie cinétique est assez grande pour que l'on puisse considérer le photoélectron comme libre, de vecteur d'onde k tel que :

$$K = \frac{\sqrt{2mE_c}}{h} \dots \dots \dots \text{(III-4)}$$

III-1-2-d-2 .Règle d'or de Fermi

Le coefficient d'absorption μ est proportionnel a la probabilité de transition pour l'atome de son état initial $|i\rangle$ vers un état excite $|f\rangle$, donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\mu = \sum_f | \langle f | H | i \rangle |^2 \delta(E_i - E_f - h\nu) \dots \dots \dots (III-5)$$

$|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les états initial et final du système d'énergie respective E_i et E_f . H est l'hamiltonien d'interaction entre le photon et l'atome. En introduisant la densité d'états finals $\rho(E_f)$ on obtient :

$$\mu = | \langle f | H | i \rangle |^2 \rho(E_f) \dots \dots \dots (III-6)$$

Si on considère que dans un solide le coefficient μ d'absorption X oscille autour d'une valeur moyenne μ_0 qui représenterait l'absorption d'un atome isolé, la partie oscillante de μ , peut s'exprimer par :

$$\chi(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_0(h\nu)}{\mu_0(h\nu)} \dots \dots \dots (III-7)[71].$$

III-1-2-d-3. Diffusion simple

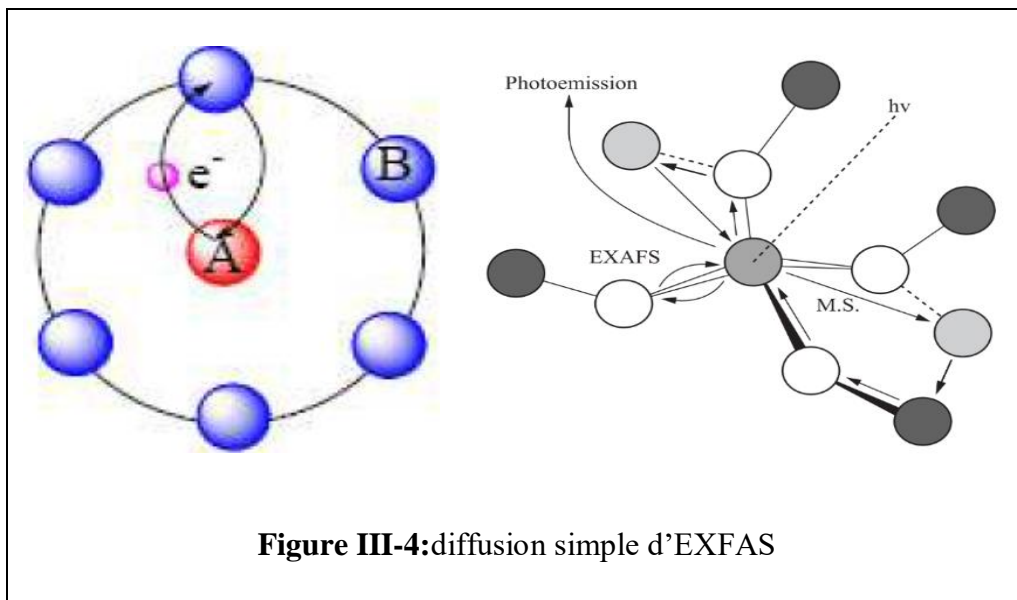


Figure III-4:diffusion simple d'EXFAS

A partir de l'expression $\mu = \sum_f | \langle f | H | i \rangle |^2 \delta(E_i - E_f - h\nu)$ de l'absorption μ on peut écrire que l'état final est constitué d'une partie atomique $|f\rangle$ et d'une partite due à la diffusion par un atome voisin $f\rangle$ soit :

$$f \geq \nu f_0 > +\delta f >$$

En développant l'élément de matrice au premier ordre de la règle d'Or de Fermi, on trouve :

$$\mu^\infty | \langle i|H|f_0 \rangle|^2 + 2\text{Re} \langle i|H|f_0 \rangle \langle i|H|\delta f \rangle^* \dots \dots \dots \text{(III-8)}$$

L'absorption atomique se réduit à :

$$\mu^\infty | \langle i|H|f_0 \rangle|^2 \dots \dots \dots \text{(III-9)}$$

Donc :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E)}{\mu_0(E)} - 1 = 2\text{Re} \left[\frac{\langle i|H|\delta f \rangle^*}{\langle i|H|f_0 \rangle^*} \right] \dots \dots \dots \text{(III-10)[72].}$$

L'électron éjecté de l'atome central a une fonction d'onde $|f_0\rangle$ et s'il passe par l'atome voisin avant d'être éjecté, sa fonction d'onde devient $HL+$ ayant un déphasage dû l'interaction coulombienne quand cet électron a traversé le potentiel de l'atome central d'où :

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle HL+(K,r)\exp(i\delta L) \dots \dots \dots \text{(III-11)}$$

$HL+$ est appelée la fonction sphérique de HANKEL. Elle a une forme asymptotique lorsque : $kr \gg 1$ et si $i \equiv s \Rightarrow L=0$.

Utilisant la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$ on obtient :

$$|f \rangle \equiv p \rightarrow L = 1, \text{ d'ou } |f_1 \rangle = |f_0 \rangle \frac{i\exp(i\exp(iKr))}{2kr} \exp(i\delta_1) \dots \dots \dots \text{(III-12)}$$

III-1-2-d-4 .Perte inélastique

des interactions inélastiques que subit l'électron lors de sa diffusion dans le solide, un facteur correctif d'amortissement $e^{-2R/\lambda}$ est introduit dans l'expression de l'EXAFS pour prendre en considération ces phénomènes. Les diffusions élastiques n'ont donc un sens que sur des distances moyennes correspondant au libre parcours moyen qu'est fonction de l'énergie cinétique.

$$\lambda = \frac{1}{0.53} \left[\left(\frac{3.9}{4} \right)^4 + k \right] \dots \dots \dots \text{(III-13)}$$

K : vecteur d'onde

III-1-2-d-5. Formule standard de l'EXAFS

Les interférences de EXFAS résultent de deux types de diffusions simple et multiple. Elles sont caractérisées par leur ordre qui correspond au nombre de chemins nécessaires au photoélectron pour revenir à l'atome absorbeur. dans le cas de la diffusion simple l'ordre est égal à deux, et dans celui de la diffusion multiple il est supérieur ou égal à trois. La somme des contributions de ces différents chemins rentre en compte dans l'expression des oscillations EXAFS Elle est obtenue. en considérant les pertes inélastiques et les effets statiques et dynamiques sur tous les chemins. Cette formule qui est à la base de la presque totalité des analyses est appelée la formule EXAFS standard

$$k_{\chi}(k) = -s_0^2 \sum_j \left[\frac{N_j}{R_j^2} |f_j(\pi, k, R)| e^{-2\delta_j^2 k^2} e^{-2\left(\frac{R_j}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kR + 2\delta_1(k) + \psi_j(k)) \right] \dots \quad (\text{III-14})$$

Les différents termes participant à l'expression des modulations EXAFS $c(k)$ sont les suivants:

K est vecteur d'onde du photoélectron $k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (E - E_0)}{h^2}}$

E_0 : est l'énergie d'ionisation

E : est l'énergie du photon

S_0 : est un terme de réduction. Il tient compte des effets multiélectroniques

I : est le nombre de chemins de diffusion

N_i : est le nombre de voisins situés à la distance R_i de l'atome central

$\lambda(k)$: est le libre parcours moyen de l'électron éjecté, il rend compte des effets de perte de cohérence.

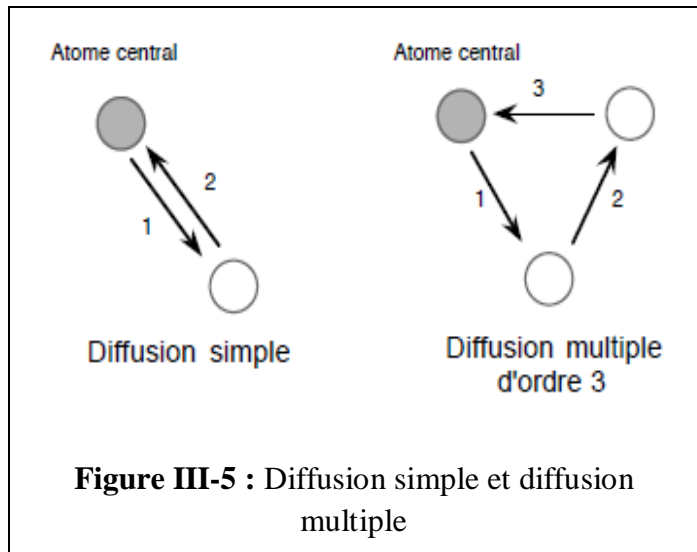
δ : est le déphasage de l'atome central

$\Psi(k)$: est le déphasage de l'atome voisin

On sait qualitativement que les termes de diffusion multiple sont plus intenses à des faibles valeurs du vecteur d'onde k , et s'atténuent plus vite que ceux de la diffusion simple. C'est donc près du seuil à faibles valeurs de k , que la contribution de la diffusion multiple sera considérable. Inversement lorsqu'on se place à des grandes valeurs de k , l'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur. La diffusion simple joue alors un rôle prépondérant. En revanche dans le cas d'un alignement d'atomes le signal de diffusion multiple devient intense sur tout le spectre du vecteur d'onde. Il intervient alors également dans les oscillations EXAFS[70].

III-1-2-d-6. Diffusion multiple

Dans la diffusion multiple, le photoélectron subi une diffusion par plusieurs atomes avant de revenir à l'atome central. La diffusion se fait avec des angles de diffusion différents. La formulation de l'EXAFS devient beaucoup plus complexe, elle est déduite de la résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la réduction d'un problème à N électrons à un problème mono électronique. Deux approches peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient d'absorption : l'approche de la fonction de Green et celle de l'onde diffusée [70] [73] [74].



III-2-1.Extraction et analyse des spectres EXAFS

Il y a trois modes de détection :

1-Mode detransmission : nous enregistrons l'intensité du flux des rayons X incidents et transmis, le signal d'adsorption est donné par la loi de Beer-Lambert. Il s'agit d'une technique de caractérisation du volume.

2-Mode de fluorescence ou diffusion d'électron : lorsque nous ne pouvons pas récupérer le flux transmis (présence par exemple d'un obstacle qui empêche la sortie des rayons X), dans ce cas nous enregistrons l'intensité incidente et l'intensité de la fluorescence ou le flux de photoélectrons émis. Donc le mode de fluorescence et le mode rendement électronique total (TEY, Total Electron Yield) qui sont des mesures indirectes du signal d'absorption puisque ce sont des mesures de d'Excitation radiative (fluorescence) et non radiative (TEY). Le spectre expérimental (μ) représenté dans la figure(III-6) est composé d'un fond continu avant seuil, d'un saut au seuil d'absorption atomique (atome isolé) et de la contribution EXAFS. Le traitement du spectre d'absorption consiste alors à extraire les oscillations EXAFS. Il faut donc séparer la contribution contenant les oscillations EXAFS de la " ligne de base " et normaliser par rapport au saut d'absorption.

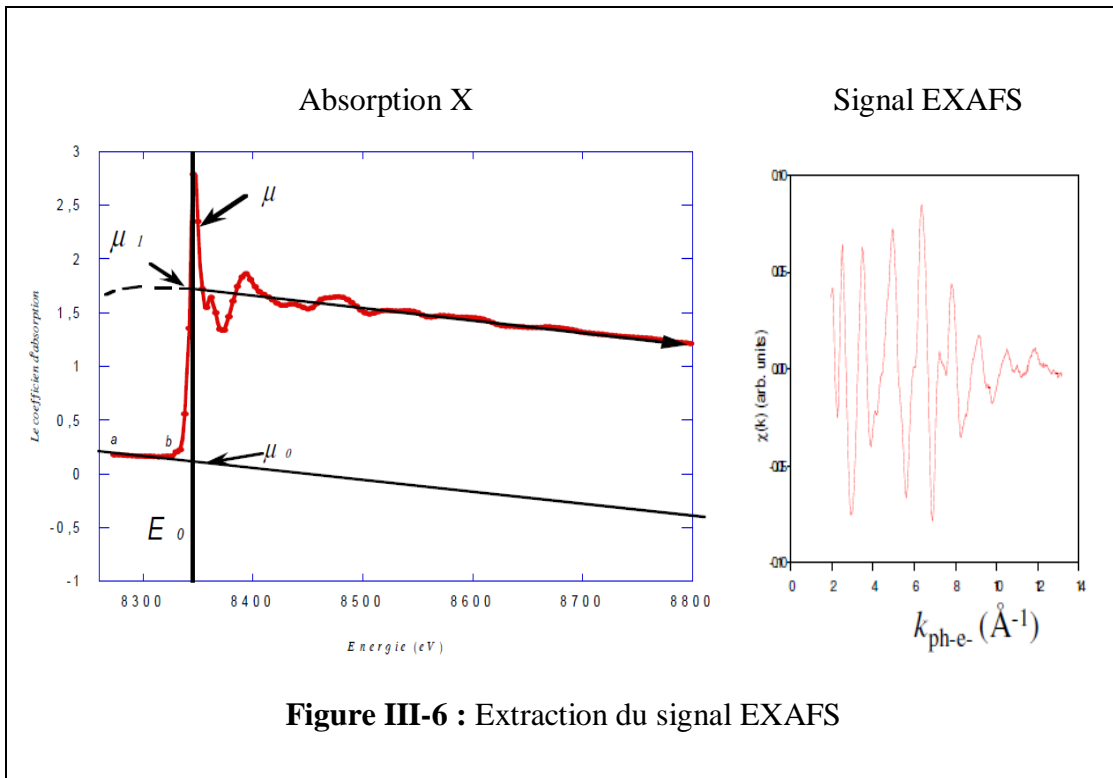


Figure III-6 : Extraction du signal EXAFS

Les modulations EXAFS sont calculées selon la relation suivante :

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \dots \dots \dots (III-15)$$

Où :

$\mu(E)$: est le coefficient d'absorption mesuré

$\mu_0(E)$: fonction qui représente le fond continu. Elle est extrapolée sur tout le domaine d'énergie avant le seuil (pré seuil) [75] [76].

III-2-2. La transformée de Fourier (TF) du spectre d'absorption

La transformée de Fourier permet en suite de traiter le signal EXAFS en séparant les différentes contributions sinusoïdales en fonction de leur fréquence. L'environnement retro-diffuseur local autour de l'atome sondé est représenté par une fonction qui tient compte du module de la TF de $\chi(R)$, d'une fenêtre de pondération $w(k)$ et d'une fonction puissance k^n . La transformée de Fourier, appelée Fonction de Distribution Radiale (FDR) est donnée par :

$$FDR = \left| TF[W(k)k^n\chi(k) \right]_{k_{\min}}^{k_{\max}} \dots \dots \dots (III-16)$$

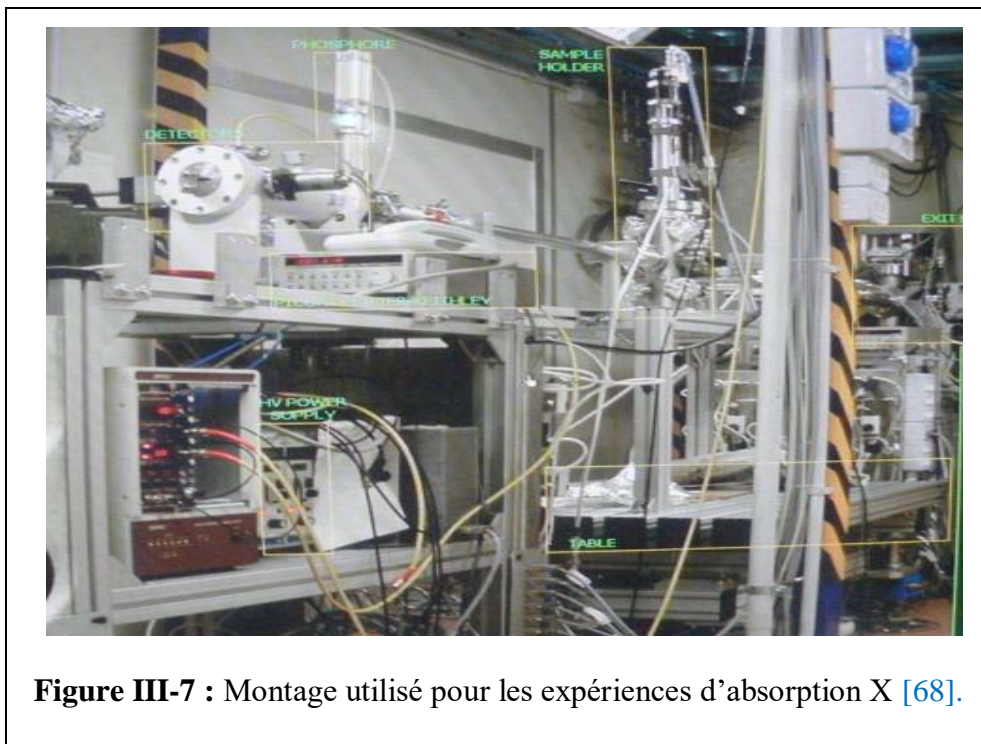
Le signal expérimental d'EXAFS $\chi(k)$ décroît de manière rapide, c'est pourquoi il est multiplié par k^n . Plus l'exposant n augmente, plus les oscillations en fin de spectre deviennent prépondérantes. L'amplification des oscillations lointaines risquent d'augmenter le bruit[59].

III-3 Dispositif expérimental

III-3-1 mesure du coefficient d'absorption

Cette partie est consacrée aux descriptions des dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail :

Un montage d'une expérience d'absorption X comporte essentiellement une source blanche de rayons X (le rayonnement synchrotron, un anneau de stockage), un monochromateur à réflexion de Bragg, deux détecteurs pour mesurer le flux de rayon X avant et après l'échantillon (respectivement I_0 et I), un système de pilotage et de stockage informatisé.



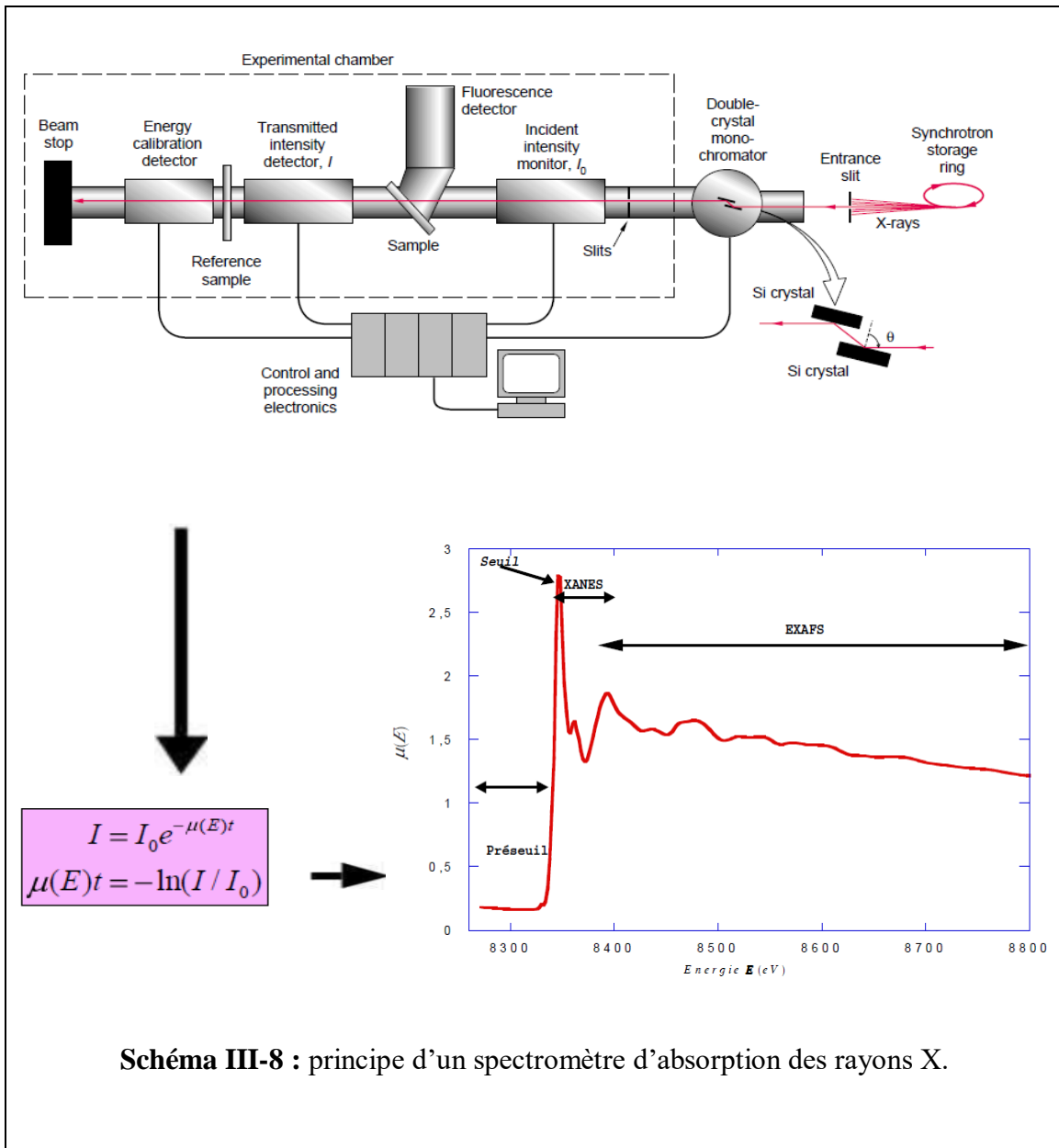
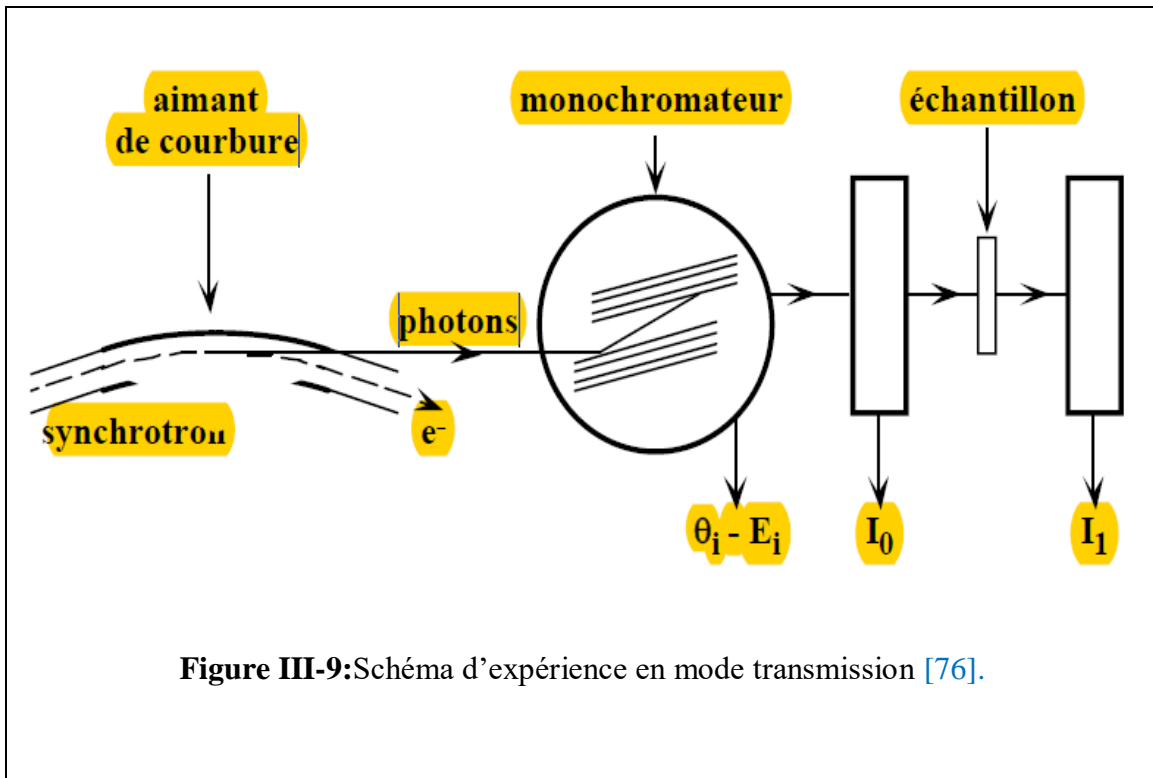


Schéma III-8 : principe d'un spectromètre d'absorption des rayons X.

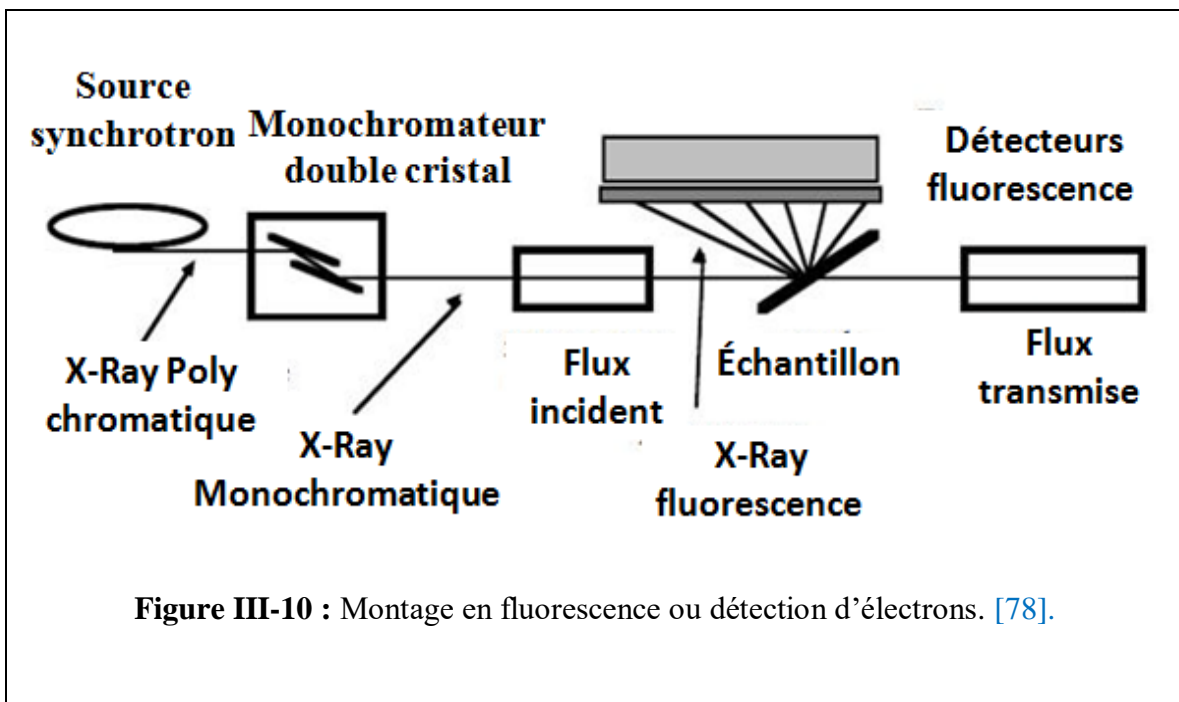
Pour mesurer le coefficient d'absorption, Il y'a deux dispositifs expérimentaux :

1- Transmission: l'absorption est déterminée directement par la mesure du rayonnement transmit à travers l'échantillon Pour cette expériences, on utilise le dispositif expérimental du schéma représenté sur la figure (III-9)

2- Emission secondaire : Il y a deux émissions secondaires utilisées, la fluorescence ou la détection de photoélectrons [77].



Pour des matériaux où on ne peut pas avoir un flux transmis, on récupère la fluorescence ou les photoélectrons. La mesure de la fluorescence des rayons X ou les photoélectrons permet de se renseigner sur le coefficient d'adsorption : $\mu(E) \propto I_f / I_0$



Quelques soit le mode de détection (fluorescence, électronique ou en transmission) la mesure du coefficient d'absorption nécessite la variation de manière continue de l'énergie du faisceau incident (énergie de photon). Ce balayage en énergie requiert donc une source dont on peut sélectionner la longueur d'onde. Le dispositif utilisé pour cela est composé d'une source blanche et d'un monochromateur.

III-3-2.Rayonnement synchrotron

Un centre de rayonnement synchrotron est une installation de très haute technologie. Il s'agit d'une source de rayonnement électromagnétique très brillante. Une grande infrastructure de recherche ouverte à la communauté scientifique. Capable de produire un faisceau très intense de spectres continus et de taille très fine, il devient incontournable aujourd'hui pour l'exploration de matière.

III-3-2-1.Principe de production et caractéristiques du rayonnement synchrotron

Lorsqu'une particule chargée (un électron par exemple) est accélérée, elle rayonne de l'énergie électromagnétique [79]. Si ces particules se déplacent à faible vitesse sur une trajectoire circulaire, elles émettent un rayonnement monochromatique dans toutes les directions. Dans les accélérateurs de particules les électrons ont une vitesse très proche de celle de la lumière. D'après la relativité restreinte leur masse augmente fortement et pour un observateur immobile les longueurs apparaissent plus courtes que dans le référentiel en mouvement. La longueur d'onde λ du rayonnement est très réduite : l'ESRF produit des rayons X durs dont l'énergie va de quelques keV à plus de 100 keV ($\lambda = 0,013$ nm). Les photons sont émis dans la direction du mouvement des particules dans un cône dont l'ouverture est d'autant plus petite que l'énergie des électrons est grande. Est appelé rayonnement synchrotron

Le faisceau lumineux produit par le centre de rayonnement synchrotron est une lumière blanche dont le spectre s'étale de l'infrarouge aux rayons X. Pour des électrons de grande énergie (de l'ordre du giga électronvolt) la plus grande partie de ce spectre est composée de rayons X. Les longueurs d'onde associées couvrent alors un vaste domaine allant de 0,01 nm à 10 nm. Ces dernières valeurs encadrent donc l'ordre de grandeur associé aux distances interatomiques (égal à 0,1 nm). De ce fait des informations structurales à l'échelle atomique pourront être obtenues par le biais de l'interaction entre le rayonnement synchrotron et l'échantillon donnant ainsi accès à l'organisation des atomes au sein de la matière[80].

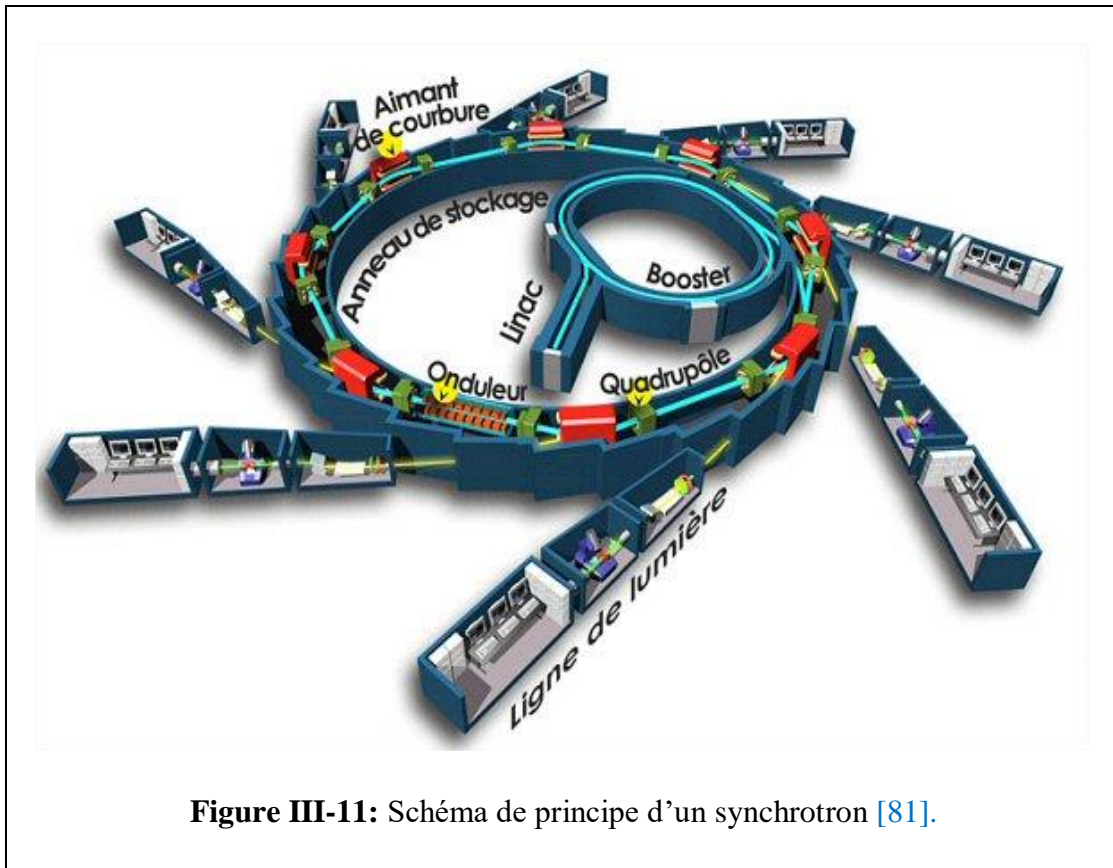


Figure III-11: Schéma de principe d'un synchrotron [81].

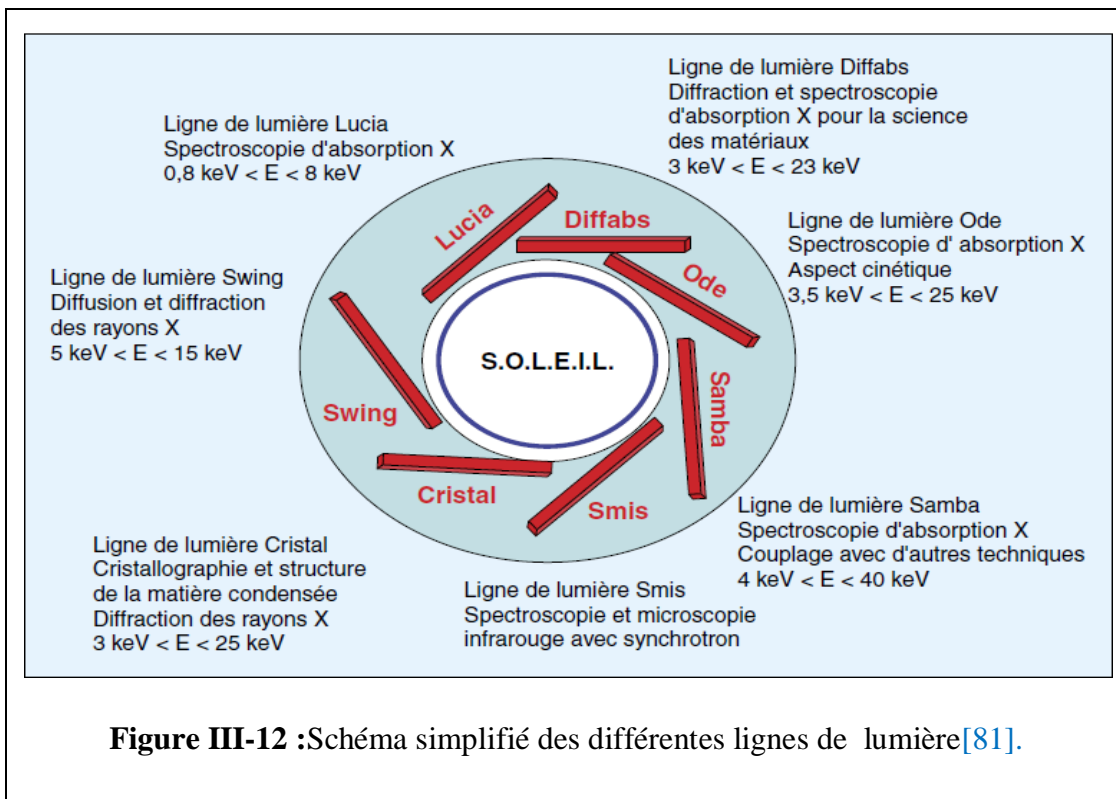
Le centre de rayonnement synchrotron est composé de :

Le LINAC : La rampe de lancement des électrons et la ligne de transfert. Dans cette partie du synchrotron les électrons (ou particule charges de façon générale) sont créés. Ils vont subir une première accélération.

Le booster : dans le booster, les électrons sont accélérés jusqu'à ce que leur vitesse s'approche à la vitesse de la lumière.

L'anneau de stockage: une fois les électrons atteignent la vitesse de la lumière, ils sont injectés dans le l'anneau de stockage où ils vont circuler en produisant un rayonnement synchrotron à chaque fois ils passent par un aimant de courbure. Ces derniers forcent les électrons à changer de direction ce qui produit la lumière synchrotron.

Les lignes de lumière : le rayonnement synchrotron est acheminé depuis un aimant de courbure jusqu'à la chambre expérimentale suivant une installation appelés ligne de lumière.



Le rayonnement synchrotron était produit dans les aimants de courbure qui dévient les électrons pour les maintenir sur une trajectoire fermée. Un électron qui passe dans un tel aimant crée une impulsion électromagnétique de durée très courte (fig. III-13.) . Un flux de photons plus élevé est obtenu en insérant des aimants de polarités alternées pour cumuler l'effet des déviations. Ce type d'assemblage est appelé un wiggler. Les onduleurs (fig. III-13.) sont des sources de rayonnement plus intenses. Ce sont des assemblages périodiques d'aimants comme les wigglers mais dans les onduleurs [83]. La réflexion des électrons est plus faible (fig III-13.) et les photons émis à chaque période interfèrent : le spectre du rayonnement est discret, et composé d'une fréquence fondamentale et d'harmoniques. Un onduleur [84] [85]. Rayonne dans un cône plus fermé que celui d'un aimant de courbure ou d'un wiggler. Les sources de troisième génération telles que l'ESRF et SOLEIL, ont été optimisées pour permettre l'installation de nombreux onduleurs. Toutefois les photons émis par différents électrons ne sont pas cohérents temporellement, car la longueur des paquets d'électrons est largement supérieure aux longueurs d'onde du rayonnement.



Un onduleur : HU 640 de la ligne ESIRS de SOLEIL



la cavité radiofréquence
du booster de soleil



un aimant de courbure
de l'anneau de stockage
de l'ESRF



l'accélérateur linéaire
(LINAC) de SOLEIL

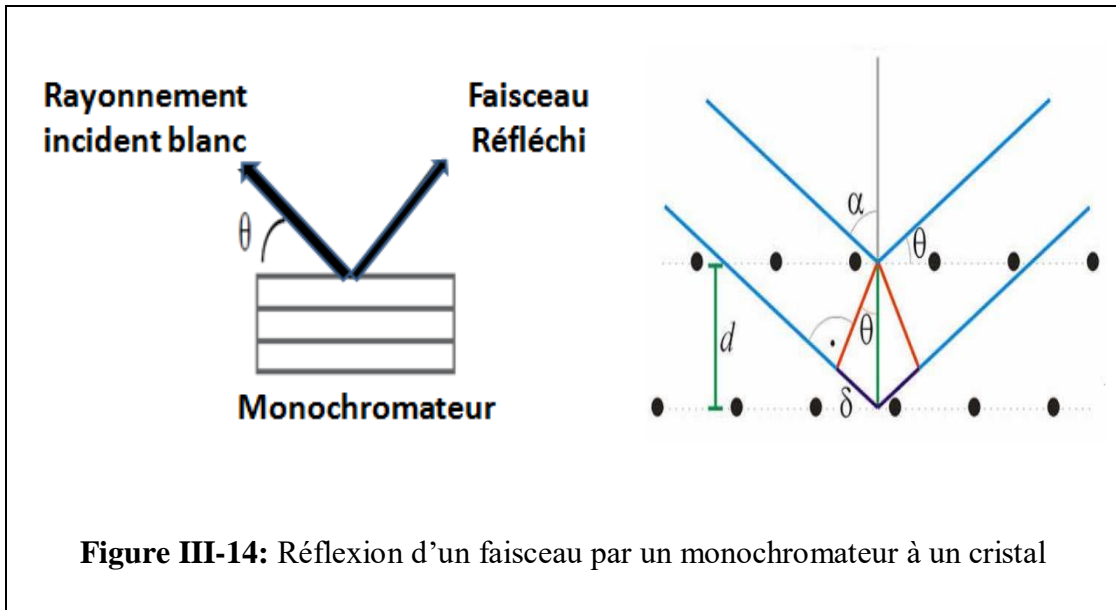
Figure III-13 : des éléments d'un synchrotron [82].

III-3-2-2. Le monochromateur

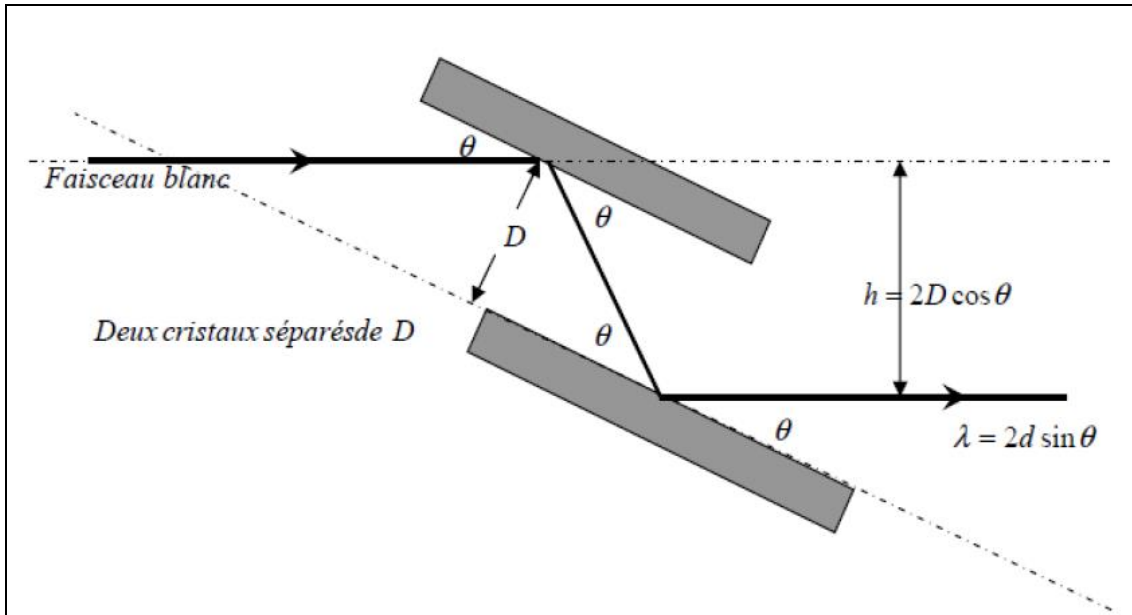
Le faisceau lumineux est une lumière blanche contenant toutes les énergies (de l'infrarouge au rayon X). Pour sélectionner une énergie et avoir donc un faisceau monocinétique, on utilise un monochromateur. Le principe d'utilisation d'un monochromateur est fondé sur la loi de Bragg : la longueur d'onde d'un rayonnement réfléchi par un cristal s'exprime en fonction de l'angle du rayonnement incident.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

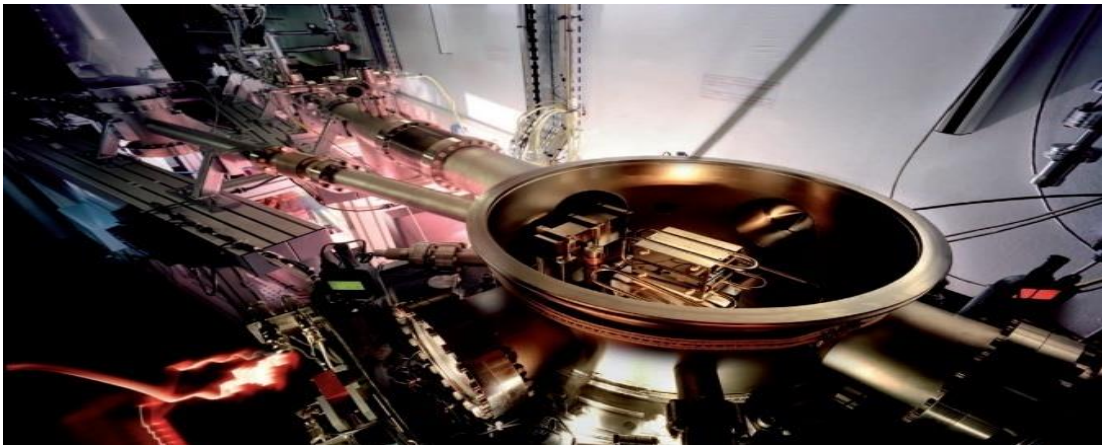
Dans cette formule, d est la distance inter-réticulaire du cristal, et n représente l'ordre de la réflexion.



L'utilisation d'un monochromateur à un cristal est délicate, car il faudrait alors faire basculer tout l'appareillage de mesure suivant cet angle. Pour s'affranchir de ce problème on utilise un monochromateur à deux cristaux qui permet d'obtenir un faisceau sortant parallèle au faisceau incident dans un tel dispositif si l'on ne modifie pas l'écart entre les deux cristaux la hauteur du faisceau varie avec l'énergie. Il faut alors placer l'échantillon et les éléments de mesure sur une table dont la hauteur varie avec l'énergie.



Monochromateur à deux cristaux



Exemple d'une enceinte à vide contenant un monochromateur de rayons X (Ligne de lumière ID23 de l'ESRF)

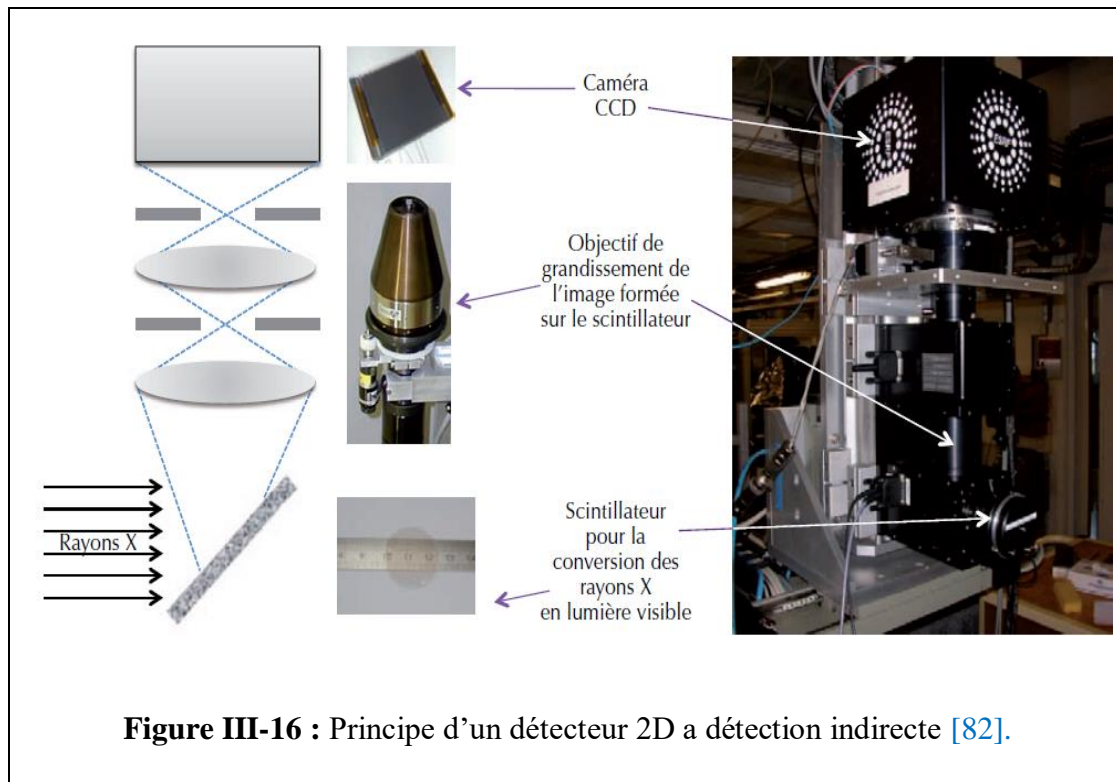
Figure III-15 : un monochromateur [86].

Un tel monochromateur peut être constitué de deux cristaux identiques. Il peut également être composé d'un seul cristal taillé en U appelé chanel cut. Dans ce procédé ce sont les deux faces internes du U qui servent à la double réflexion du faisceau. Le choix du monochromateur se fait en fonction de la gamme d'énergie que l'on balaye de la résolution énergétique ou du flux de photons que l'on souhaite utiliser.

III-3-2-3. Les détecteurs

Pour les expériences XAS, on a besoin de mesurer l'intensité du flux de faisceau incident et transmis (mode en transmission) ou mesurer la (fluorescence / rendement) de photoélectrons. Pour cela on utilise des détecteurs. Les détecteurs les plus utilisés sont les chambres d'ionisation et détecteurs à semi-conducteur. Une chambre d'ionisation est constituée d'une enceinte de gaz isolant située entre deux électrodes. Lorsque les rayons X tombent sur les atomes ils les ionisent. En produisant une paire d'électrons et un atome ionisé par application d'une tension entre les électrodes, le couple va migrer vers les deux électrodes. Le passage de l'électron sous forme de paquets dans le circuit induit une variation de tension proportionnelle à l'énergie des photons et à la tension appliquée. Cet électron peut ioniser un atome à son passage en créant une autre paire qui ne dépend pas du rayon X. Un réglage spécial de la tension est exigé pour que les paires ne se recombinent pas avant l'arrivée à l'électrode et que l'électron ne produise pas d'autres spires.

Les détecteurs à semi-conducteur utilisent à la place de la chambre d'ionisation un semi-conducteur. Les rayons X arrachent les électrons de leurs atomes en créant une paire électron trou après l'envoi de ces paires vers les électrodes par application d'un champ électrique, on mesure la variation de tension entre les électrodes qui est proportionnelle à l'intensité du faisceau de rayons X.



III-4. Mécanisme d'insertion du lithium et la technique d'analyse de XAS

Le spectroscope XAS déjà été utilisée dans le domaine des batteries afin de décrire les mécanismes (d'insertion / désinsertion) du lithium surtout en statique (batterie à l'arrêt lors de la mesure XAS). Il existe très peu d'étude en mode dynamique (mesure XAS pendant le fonctionnement de la batterie). Nous donnons ici quelques résultats obtenues dans la littérature où on a utilisé le spectroscope XAS pour essayer de décrire le mécanisme (d'insertion / désinsertion) du lithium dans le cas du LiV_3O_8 [87].

III-4-1. Partie expérimental

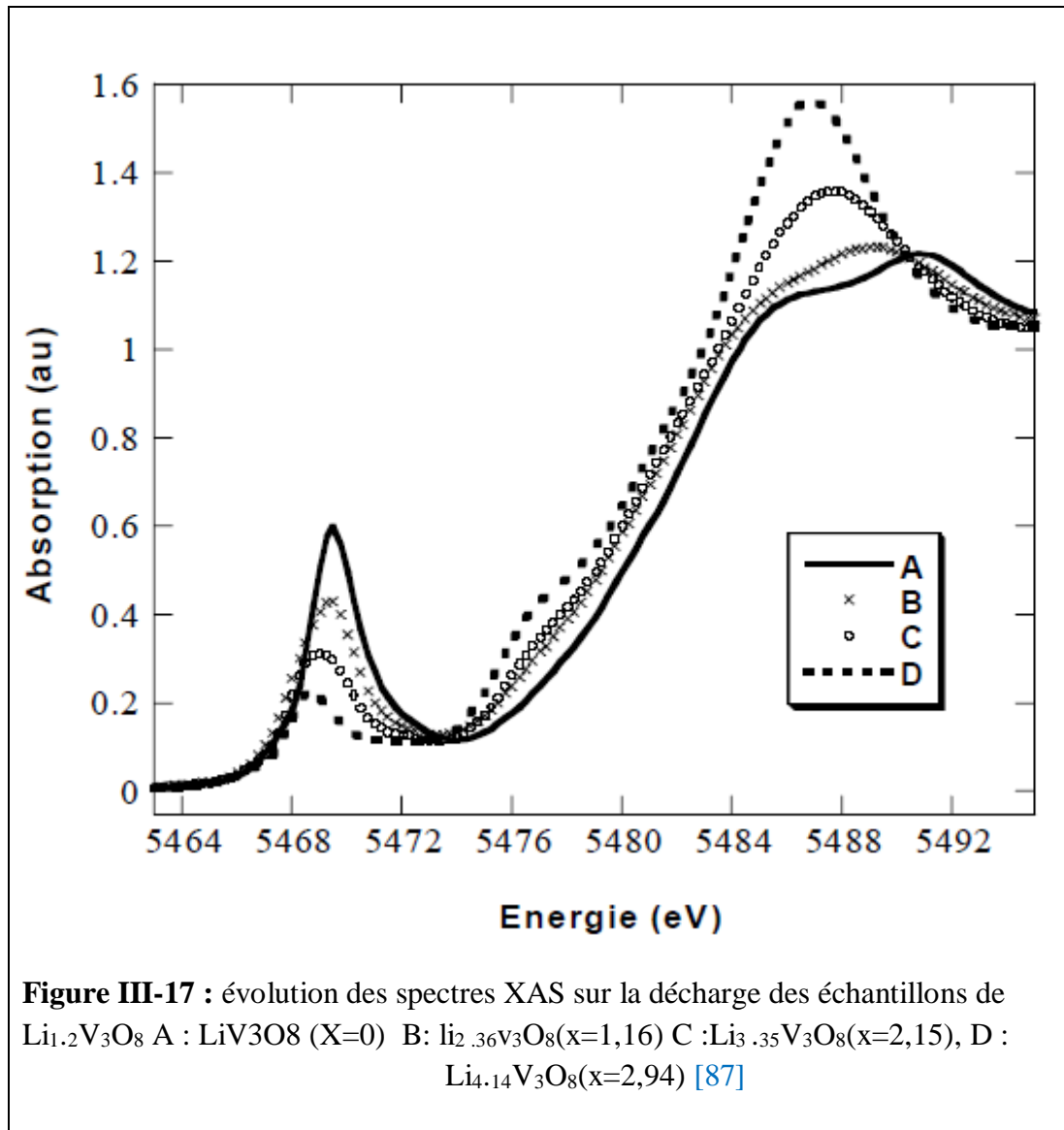
Dans l'étude [87] L'oxyde de vanadium au lithium est préparé par réaction à l'état solide de Li_2CO_3 et V_2O_5 avec un rapport molaire de 1,2/3 à 580°C dans l'air.

Afin d'éviter la répétition des étapes de préparation de l'électrode positive (LiV_3O_8) de la batterie au lithium-ion qui ont été présentées dans le deuxième chapitre. Le cyclage des batteries ont été réalisés à 22°C , La gamme de tension utilisée était de 3,7-2 V

Les expériences XAS ont été réalisées à la station D44, sur l'anneau de stockage DCI de LURE (Orsay, France). Des mesures d'absorption de rayons X ont été effectuées au seuil K du vanadium (5465eV). Les spectres XANES ont été enregistrés en utilisant un monochromateur à double cristal de Si (311) en mode transmission avec des pas d'énergie de 0,25eV dans la gamme d'énergie 5445-5495eV et un temps d'intégration de 3 s. Les données EXAFS ont été recueillies avec un monochromateur à double cristal de Si(111) entre 5350 et 6150eV avec des pas de 1eV et un temps d'intégration de 2s par point. Les données traitées sont obtenues en faisant la moyenne de trois collectes de données successives pour chaque échantillon.

III-4-2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy)

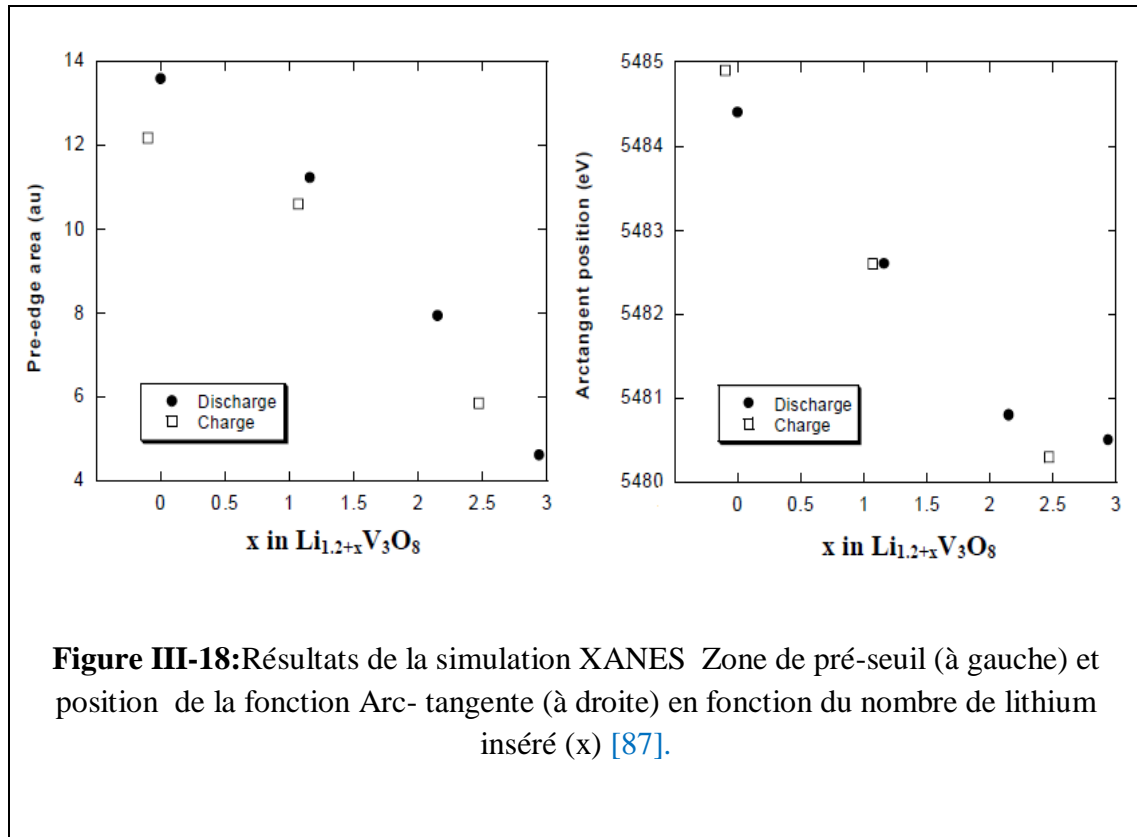
La figure (Figure III-17) montre l'évolution du seuil d'absorption pour divers composés dans le système $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$. L'intensité du pré-seuil est étroitement liée à la symétrie de l'environnement. La diminution de l'intensité du pré-seuil d'absorption lorsque la teneur en lithium augmente confirme la symétrie de l'environnement du vanadium, comme le montre l'analyse par rayon x. Le seuil principal se déplace vers des énergies les plus faible lorsque la tenue lithium augmente, en accorde la réduction du vanadium.



Pour quantifier les spectres d'absorption, l'auteur a simulé le pré seuil entre 5460 et 5495 eV avec des fonctions simples : un arc tangente qui décrit le saut de seuil et trois fonctions gaussiennes dont une caractérisant le pré-seuil. Les variations d'intensité du pré-seuil sont représentées dans la figure (Figure III-18) à gauche. Lors de l'insertion du lithium le pré-seuil diminue régulièrement. Cela signifie que l'environnement local autour du vanadium devient de plus en plus symétrique sans discontinuité notable. La modification structurale détectée par XRD peut alors être attribuée à la modification de l'ordre des polyèdres de coordination à longue distance. Ces changements peuvent être imposés soit par leur symétrie soit par l'encombrement stérique du lithium adjacent ou le remplissage des différents sites disponibles pour les ions lithium.

La figure (Figure III-18) droite montre l'évolution de la position de la fonction arc tangente par rapport au nombre de lithium inséré, ce qui révèle un déplacement régulier vers les faibles énergies. Ce résultat correspond à une réduction régulière et progressive du vanadium, les

électrons sont transférés lors de l'insertion du lithium Pendant la charge toutes les variations mesurées pendant la décharge sont entièrement réversibles



III-4-3.EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Nous montrons dans ce qui suit quelques résultats EXAFS obtenu par [87]. La figure (III-19) représente les fonctions de distribution radiale de vanadium. L'évolution du premier pic lors de l'insertion du lithium correspondant au V-O est due à l'augmentation du numéro de coordination du vanadium. Deux distances vanadium-oxygène différentes ont été prises en compte pour chaque type d'oxygène la distance R et le numéro de coordination N ont été déterminés.

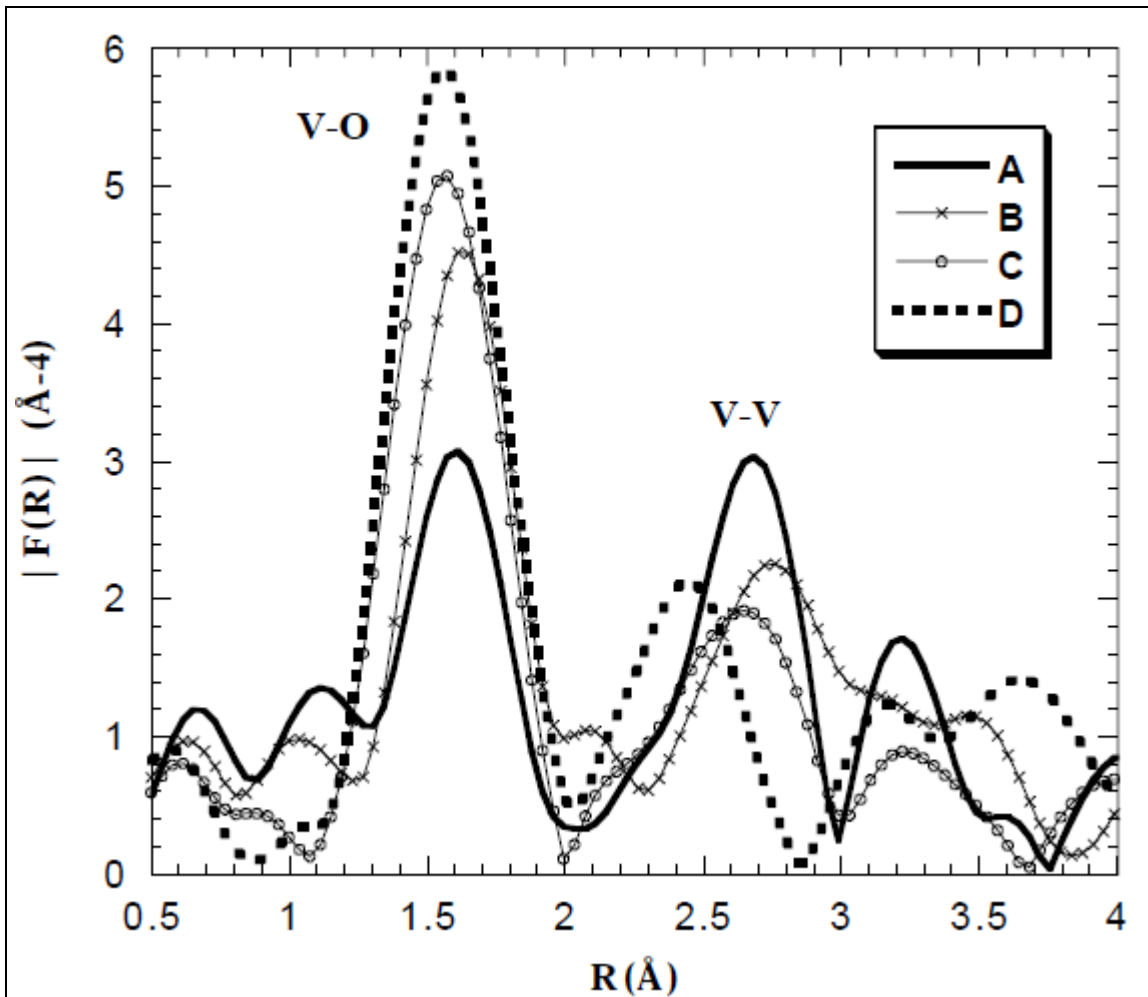
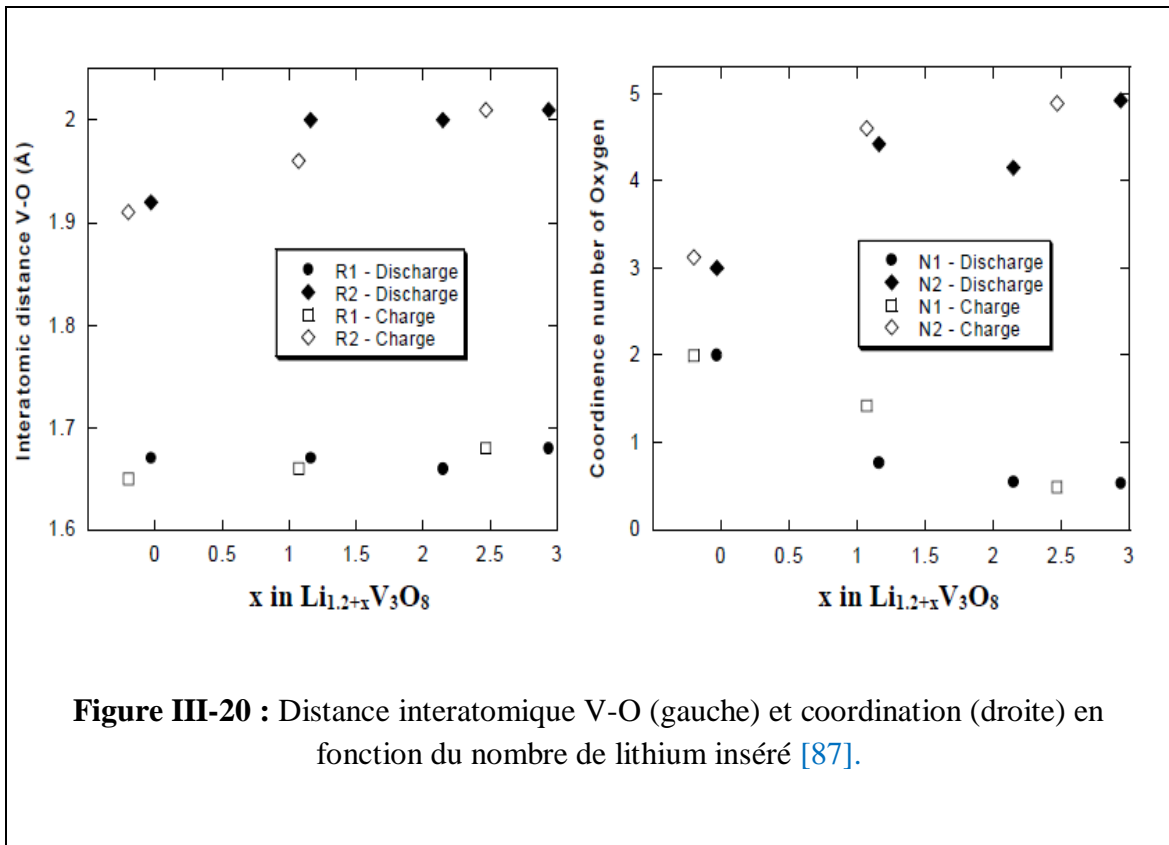


Figure III-19 : Transformations de Fourier du vanadium K-edge EXAFS pour divers lithium compositions. A: $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x=0$), B : $\text{Li}_{2.36}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x=1.16$), C : $\text{Li}_{3.35}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x=2.15$), D : $\text{Li}_{4.14}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x=2,94$)[87]

La (figure III-20) montre les variations de N et R en fonction du nombre de lithium inséré. On observe qu'initialement le vanadium à une coordination de 5 (deux liaisons courtes (R1, N1) et trois longues (R2, N2)) tend progressivement vers une stabilisation des distances avec une forte diminution du nombre d'atomes d'oxygène à courte distance. Cependant on n'observe jamais une coordination égale à 6 qui correspondrait à un environnement octaédrique parfait. Ce point est en accord total avec la présence d'un pré-pic qui n'est pas censé d'exister pour un environnement octaédrique parfait. Les variations de distance sont très régulières la distance moyenne augmente avec l'augmentation du taux de lithium inséré due à la réduction du vanadium.

Ainsi, les résultats obtenus par EXAFS confirment les transformations régulières subies par le vanadium lors de la réaction réversible avec le lithium.



Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Préparation de l'électrode positive

Le LiV_3O_8 utilisé lors des expériences est une poudre commerciale (type umicore par exemple) et qui a été synthétisé par voie sol-gel. Nous avons fabriqué une dizaine d'électrodes à sec : 75% de matière active (MA), 20% de CSP (carbone) et 5% de téflon (polymère). Les films ont été mincis sans utiliser un solvant afin d'éviter toute réduction du vanadium et une diminution du potentiel de la batterie à circuit ouvert. La densité surfacique de ces films varie entre 8 et 11 mg/cm^2 . Il est difficile de mincir plus à sec, car au-delà de cette épaisseur le film commence à s'effriter. Nous rappelons que nous avons utilisé un mortier pour la fabrication de ces électrodes.

IV-2. Outils expérimental pour la réalisation des expériences XAS

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X nécessitent une source de rayonnements intense avec un spectre continue en énergie, elles ne peuvent donc être réalisées que dans des centres de rayonnement synchrotron (SOLEIL). Ces expériences ont été faites sur la ligne ODE.

IV-2-1. La ligne ODE (Optique Dispersive EXAFS)



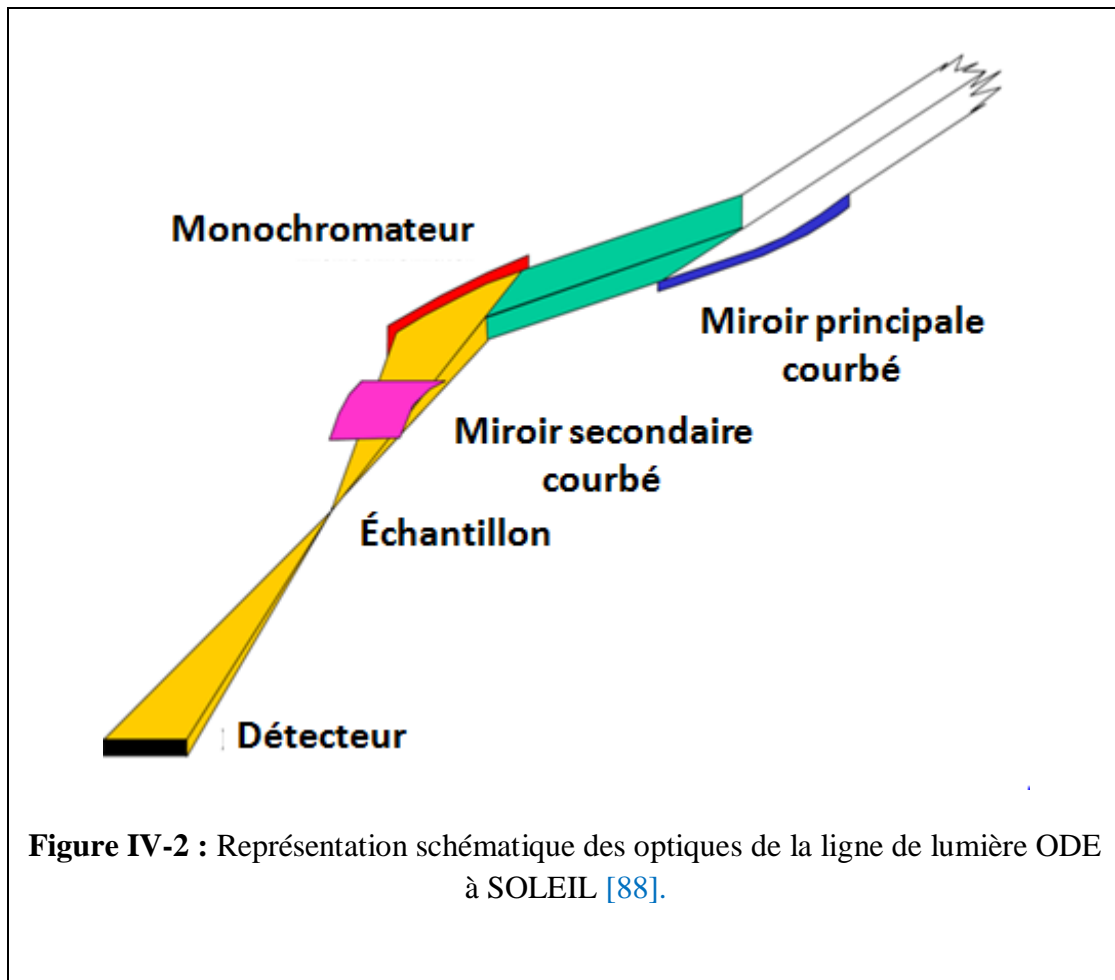
Figure IV-1: La ligne de lumière ODE à SOLEIL

La ligne ODE (Optique Dispersive EXAFS) est un peu particulière puisqu'il s'agit d'une ligne dispersive. Ce type de dispositif dédié aux mesures d'absorption standard, des premiers utilisateurs ayant eu la possibilité d'expérimenter cette ligne dès mai 2008 pour étudier la transition métal-isolant sous pression. La résolution expérimentale n'était à l'époque pas

suffisante pour résoudre les structures du pré-seuil et donc pour observer les changements dans la structure électronique au passage de transition.

IV-2-1-a. Le principe général ODE

Sur cette ligne on a réalisé l'EXAFS dispersif. L'expérience consiste à disperser le faisceau poly chromatique de rayons X issus d'un aimant de courbure (3.5 à 25 keV) à l'aide d'un cristal courbé. Le schéma des optiques de la ligne à la sortie de l'aimant de courbure est représenté sur la Figure IV-2



Le "monochromateur" à lame courbée focalise et disperse un faisceau poly chromatique sur l'échantillon avec un flux élevé. Ceci revient en fait à sélectionner toutes les énergies du spectre d'absorption en même temps, puisque chaque longueur d'onde est dispersée selon un angle de Bragg différent. Le faisceau traverse l'échantillon placé exactement au point focal puis diverge avant de venir frapper une camera CCD sur laquelle chaque position (pixel) est associée à une énergie. L'intensité du faisceau en chaque point du détecteur correspond donc à l'intensité transmise pour chaque énergie de photon incidente. L'enregistrement du spectre

d'absorption est quasi instantané (de l'ordre de la microseconde). Les principaux avantages de l'EXAFS dispersif sont :

- l'optique de focalisation
- le temps d'acquisition court peu μ s
- la grande stabilité pendant les mesures grâce à l'absence de tout mouvement mécanique.

Ces trois avantages permettent d'étudier de petits échantillons.

Tableau IV-1 : Caractéristique de la ligne ODE

La ligne	Monochromateur	Gamme d'énergie	Taille de faisceau	L'ordre de flux	Temps d'acquisition
ODE	Si(111)	3.5-25 keV	40×40 μ m ²	10 ¹¹ à 3×10 ¹² photons	1 μ s

Comme expliqué précédemment, l'EXAFS (classique ou dispersif) permet de donner de précieux renseignements sur la structure électronique (comme le degré d'oxydation) ainsi que sur l'ordre local. En effet l'EXAFS permet d'obtenir la distribution radiale locale autour d'un atome absorbant et ainsi de déterminer la nature et le nombre d'atomes voisins (N), la distance (r) et facteurs de Debye-Wailer (ω) représentant (l'ordre/désordre) structural.

IV-3. Programme ATHENA

Nous avons traité nos spectres expérimentaux XAS par le programme ATHENA utilisant la méthodologie suivant :

- **La première étape** consiste à extraire (éliminer) le fond continu du spectre XAS. Il s'agit de la région spectrale située avant le pré-seuil. C'est une fonction monotone décroissante assimilée à une droite. Il suffit de déterminer deux points sur cette région et le programme va déterminer l'équation de la droite qu'il va extraire du spectre.
- **La deuxième étape** consisté à soustraire l'absorption atomique de l'élément absorbant. Elle est assimilée à un polynôme d'ordre 3 ou 4 ou une fonction cubique de type spline. Cette fonction doit être ajustée pour passer au milieu des oscillations EXAFS.
- **Enfin**, on normalise le spectre par rapport à cette ligne de base et on obtient ainsi un spectre d'absorption normalisé tracé en fonction de l'énergie. Le programme permet d'obtenir le signal EXAFS, sa transformée de Fourier ainsi que la transformée de Fourier inverse comme illustré sur la figure IV-3.

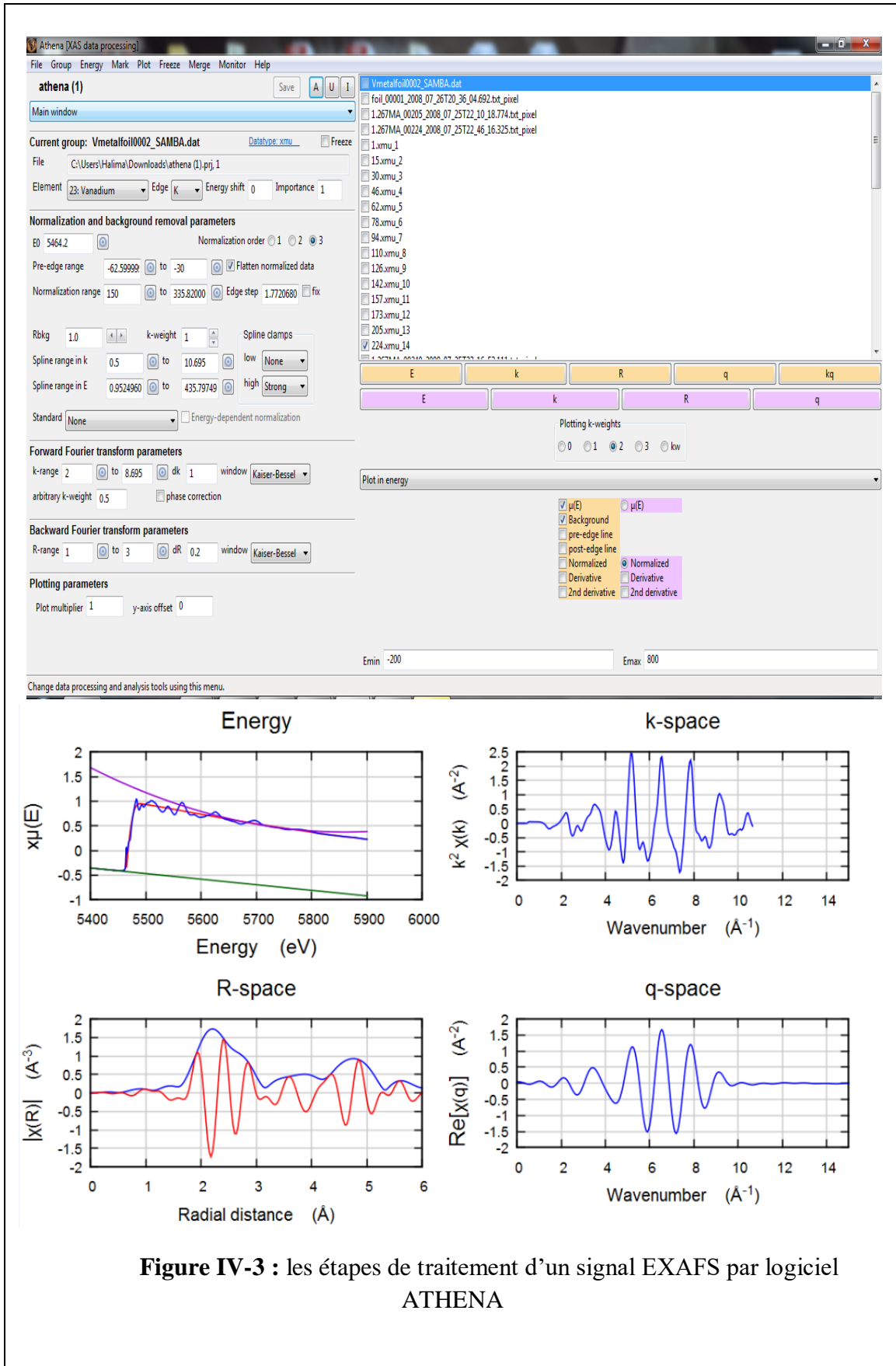


Figure IV-3 : les étapes de traitement d'un signal EXAFS par logiciel ATHENA

IV-4. Résultats XAS

Les premières expériences à Soleil ont montré que les films que nous avons préparés étaient trop épais pour avoir des spectres d'absorption exploitables. Nous montrons sur la figure ci-dessous un exemple de ces spectres : il s'agit de la batterie contenant une électrode ayant une densité surfacique de (2.018mg/cm².) lors du 2^{ème} cycle à un régime C/2.5 :

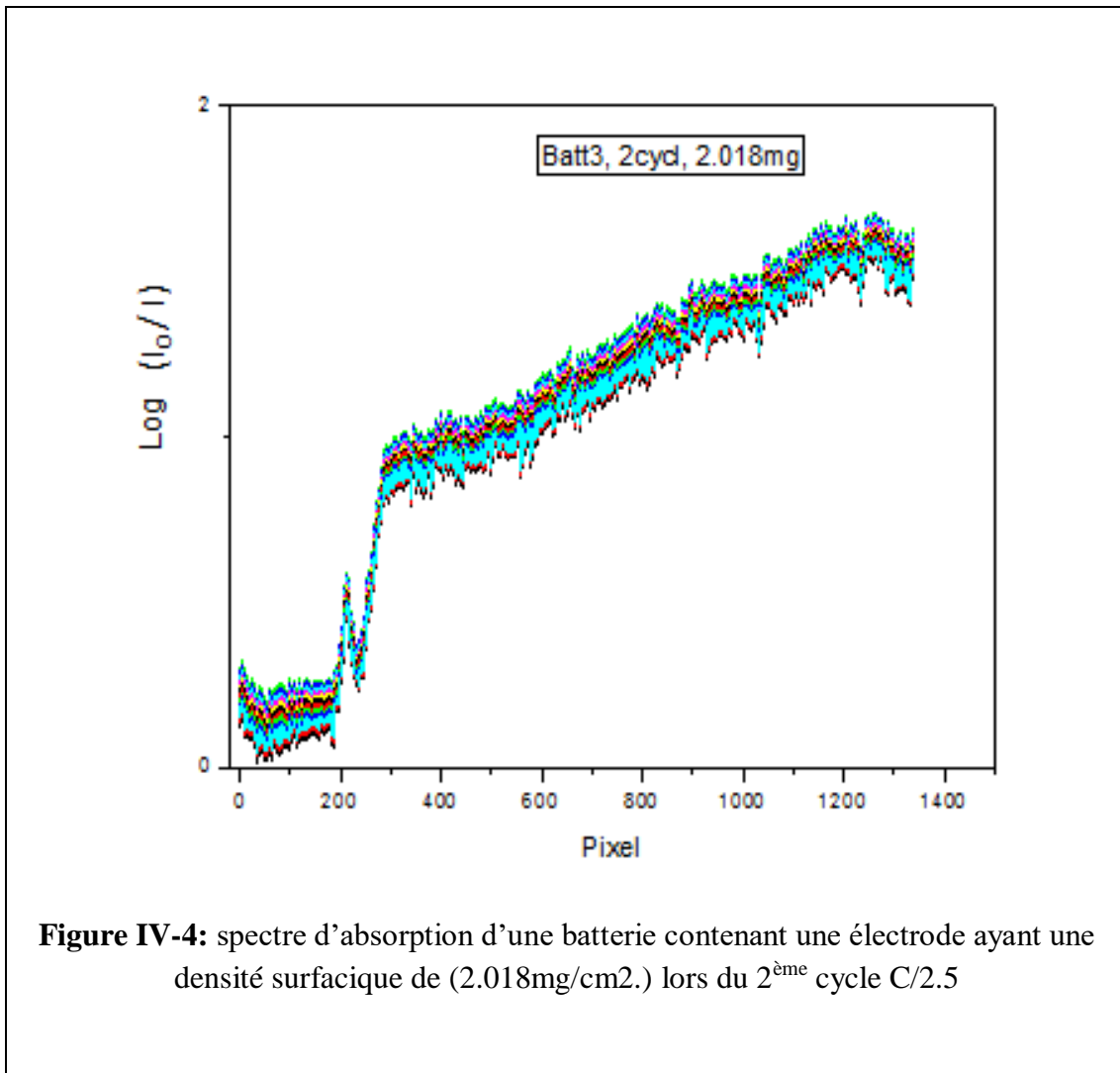


Figure IV-4: spectre d'absorption d'une batterie contenant une électrode ayant une densité surfacique de (2.018mg/cm².) lors du 2^{ème} cycle C/2.5

Ceci nous a amené à refaire d'autres batteries avec des films plus minces. Pour cela, nous nous sommes servis d'un solvant (isopropanol) pour mincir d'avantage nos films. Nous avons donc fabriqué 7 nouvelles batteries avec des films dont la densité surfacique varie entre 2.3 et 4.2 mg/cm²

Nous avons monté la batterie 12 (MA : 1.2mg, 3.3mg/cm²), C/2.5 en réduction (décharge) et C/5 en Oxydation (charge). Malgré la faible épaisseur du film, le signal d'absorption avait trop de bruit. Nous avons conclu que ceci est dû à l'absorption par le séparateur. Nous avons donc remplacé cette batterie par une autre que nous appelons batterie 13 et qui avait un trou dans le séparateur et le signal d'absorption était mieux mais le rapport signal sur bruit reste encore médiocre. Voici les caractéristiques de la batterie 13 :

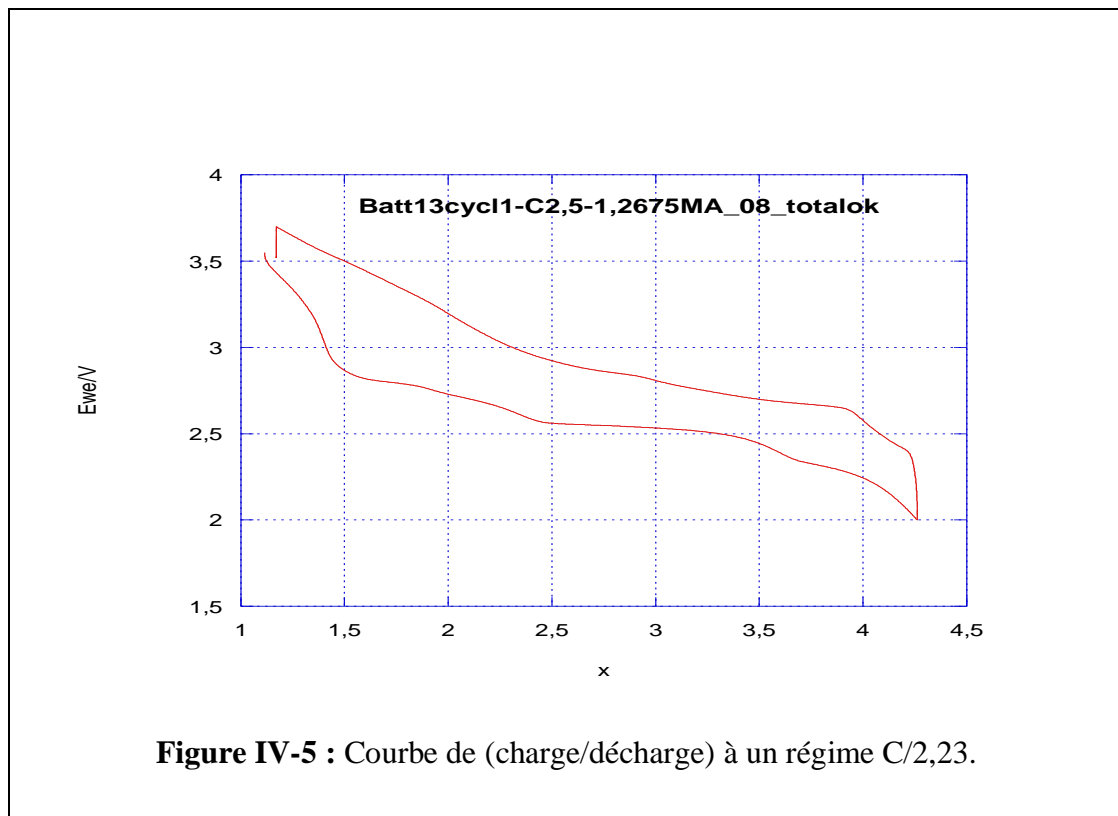
Tableau IV-2 : les caractéristiques de la batterie

Caractéristique	Matière active (MA)	La densité surfacique	le potentiel à circuit ouvert	Cycle	Régime
Batterie	1.2675mg	3.8mg/cm ²	3.55V	Cycle 1: (3.7-2V)	C/2.23 en décharge et en charge

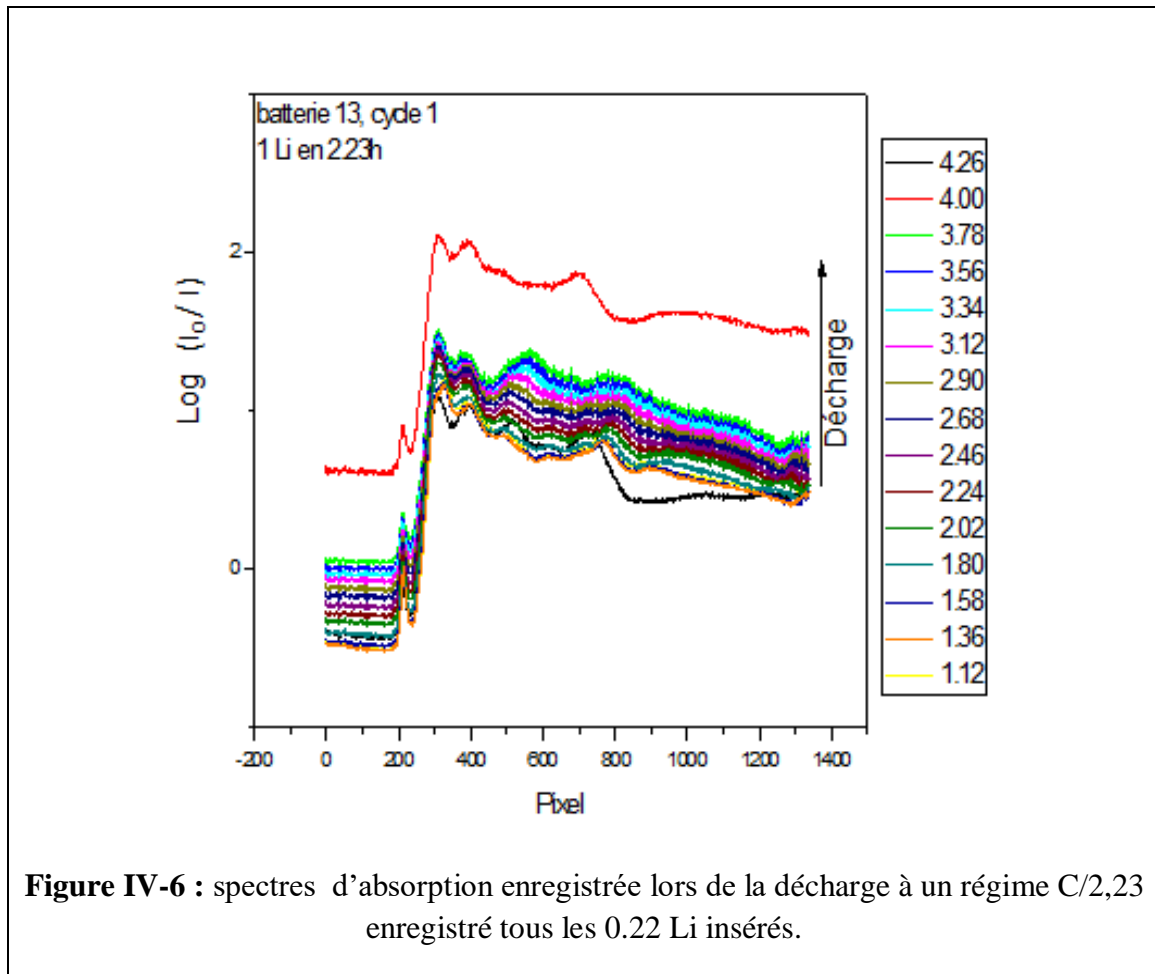
Le régime C/2.23 en décharge et en charge correspond à environ 0.22 Li en 30mn

Donc $225 \times 0.4 = 90s$ pour 0.01 Li (on enregistre un spectre d'absorption toutes les 90 seconds ce qui correspond 0.22 Li)

La figure IV-5 représente la courbe électrochimique correspondant à un régime de cyclage 1C de la batterie.



Nous avons enregistré un spectre d'absorption de la batterie après chaque désinsertion de 0.22 Li voici les courbes que nous avons obtenu :



On est partit de $x=1.12$ et on a inséré 3.14. (Environ 8 heure pour la charge)

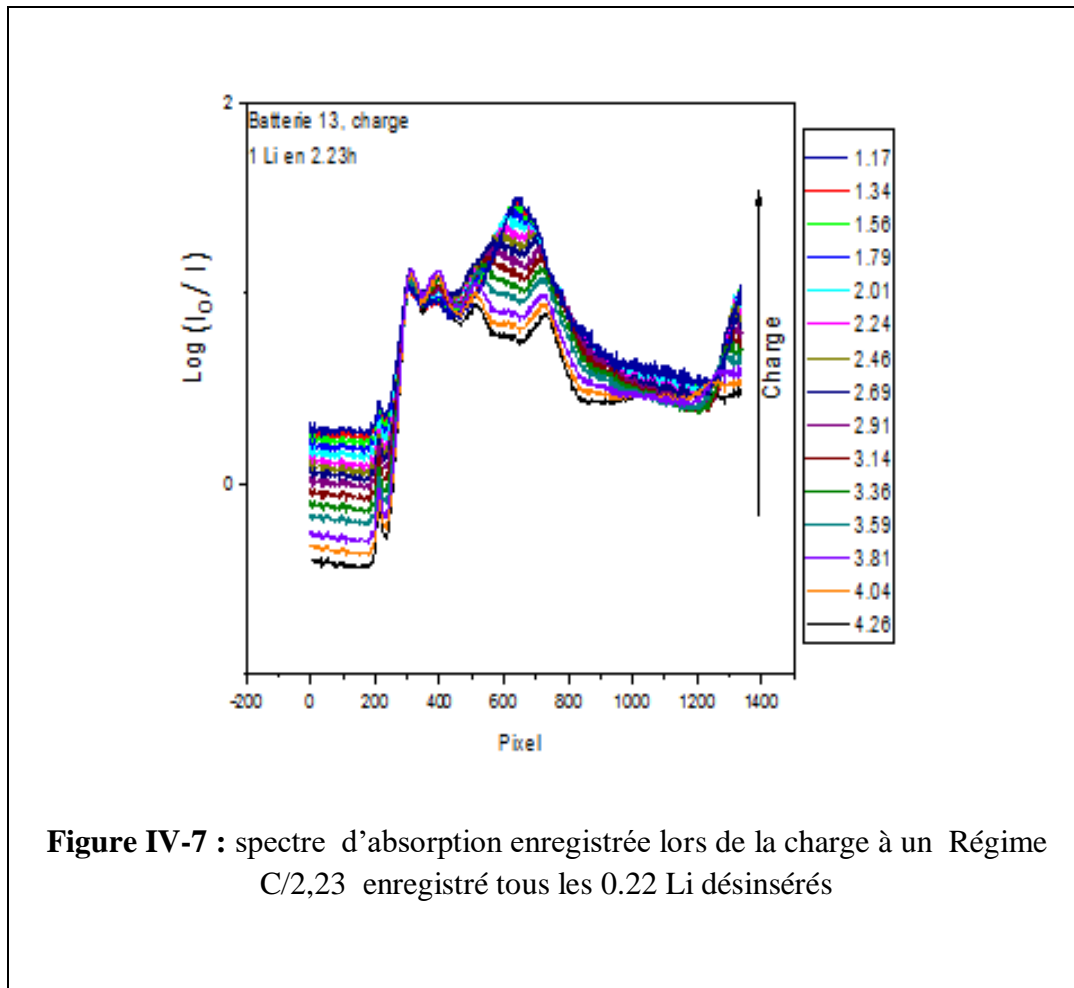


Figure IV-7 : spectre d'absorption enregistrée lors de la charge à un Régime C/2,23 enregistré tous les 0.22 Li désinsérés

Après ce premier cycle, nous avons fait un deuxième cycle à un régime C/2 (1 Li (inséré/désinséré) en deux heures). Voici les spectres obtenus lors de la charge qui a duré environ 7h.

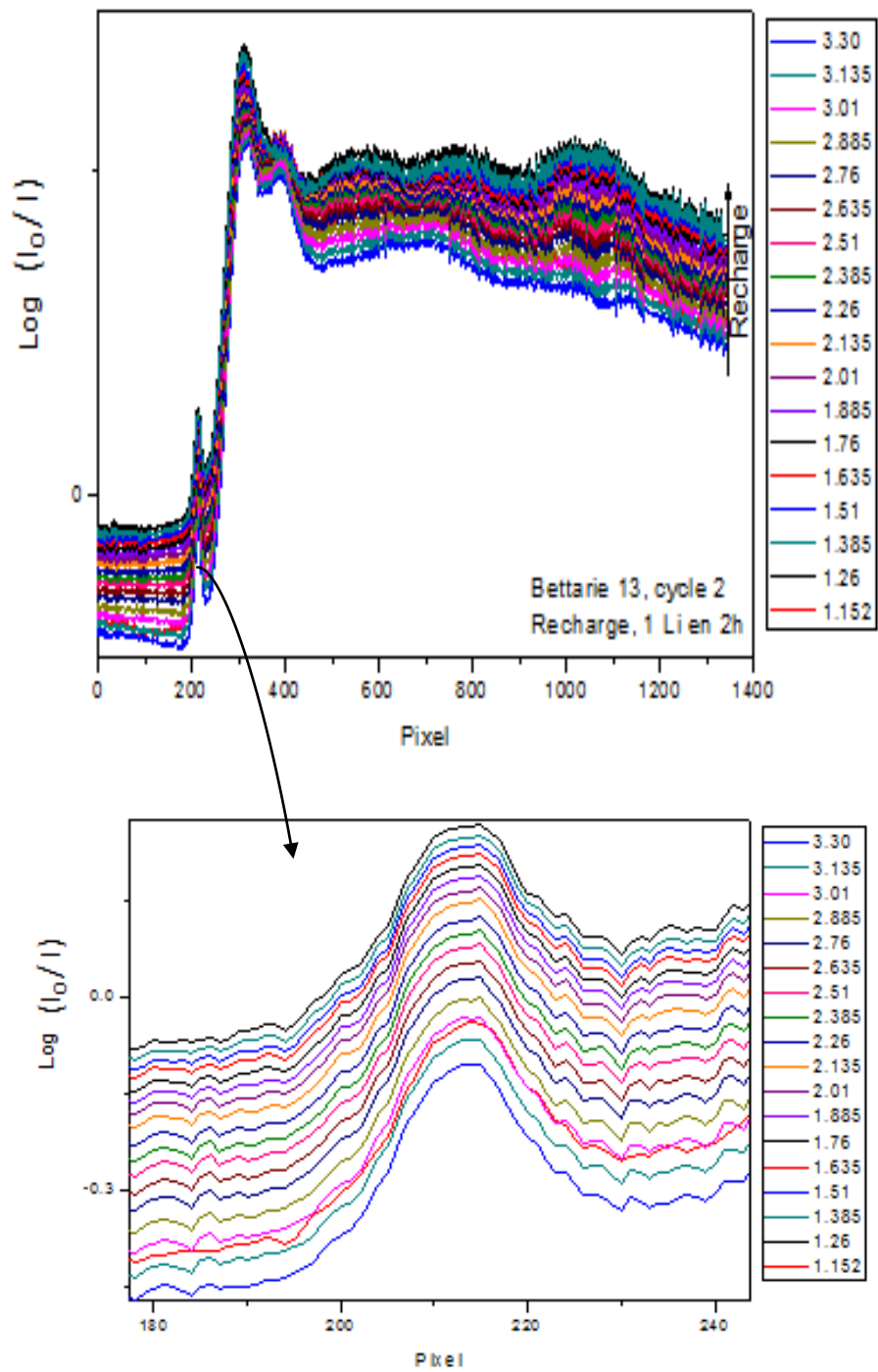
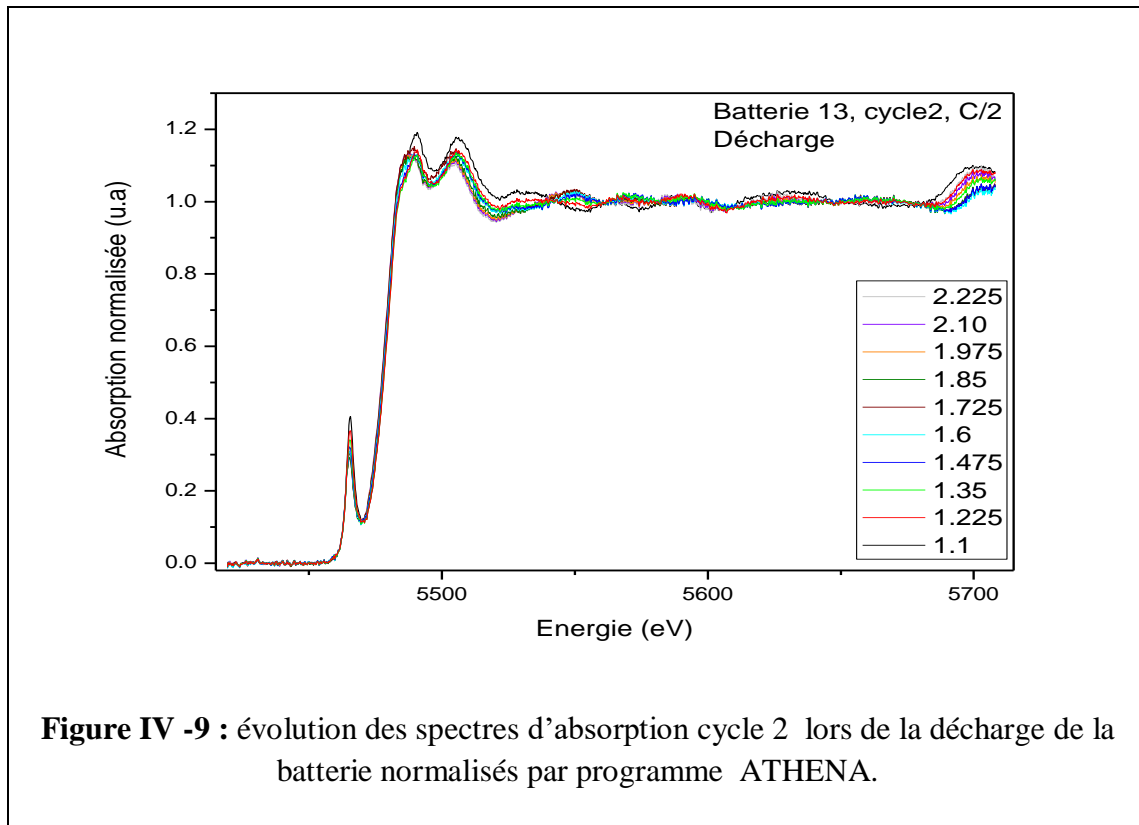


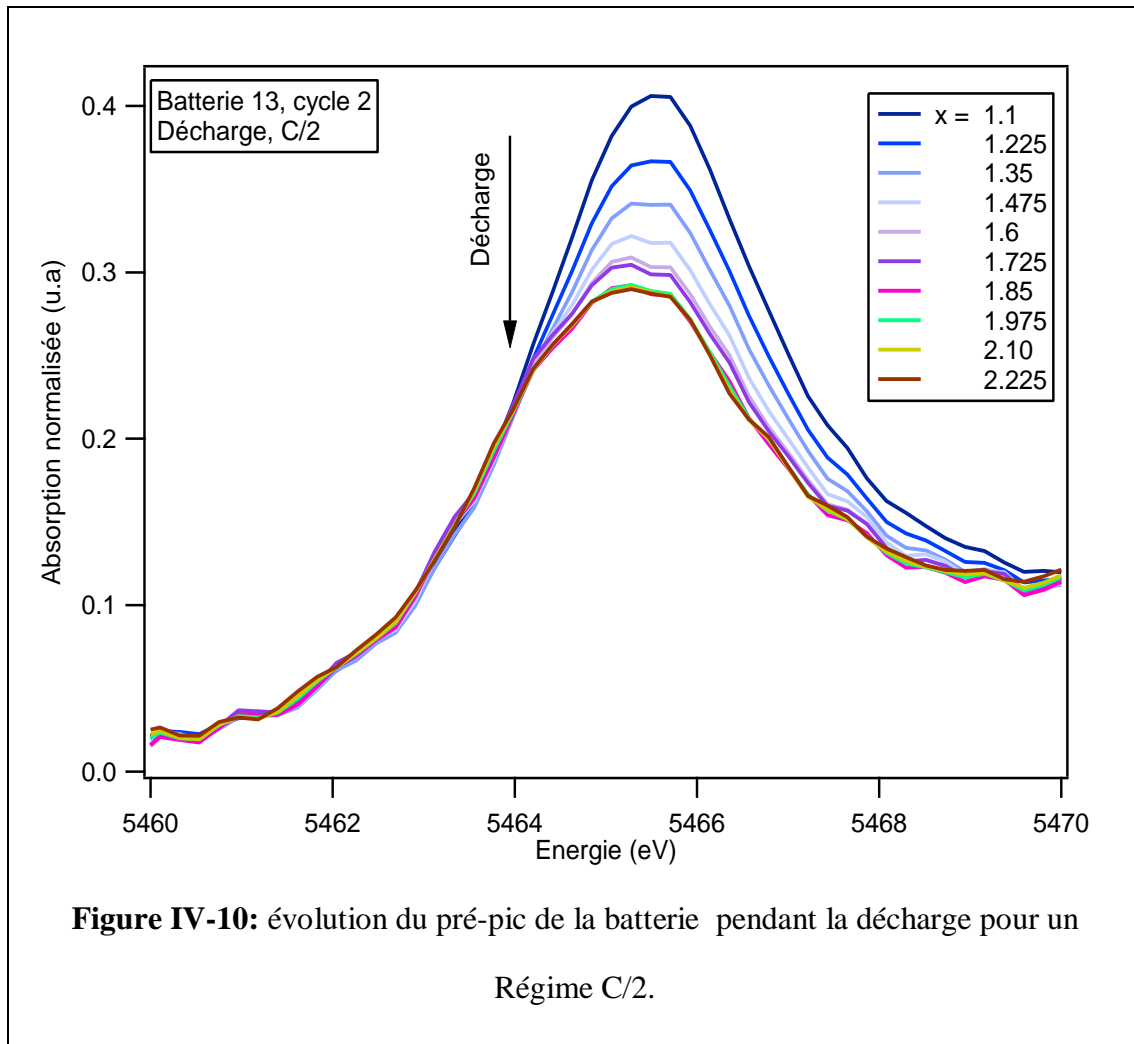
Figure IV-8: spectre d'absorption enregistrée pendant la charge cycle 2 et un zoom sur la zone de pré-seuil.

IV-5. Traitement avec ATHENA

Nous montrons sur la figure IV -9 les spectres d'absorption obtenus sur la batterie 13, cycle 2 lors de la décharge (C/2). Nous montrons les spectres enregistrés avant l'injection. Les spectres pris après l'injection ont une allure différente de ceux d'avant (voir Fig. IV-9). Ces spectres ont été calibrés et normalisés par ATHENA.



Pour mieux voir l'évolution, nous faisons un zoom. Regardons de plus près l'évolution du pré-pic



Nous remarquons une décroissance évidente sur l'intensité du pré-pic à mesure que x (taux d'insertion du Li) augmente (Figure IV-10). Ceci peut être expliqué par une augmentation de symétrie de l'environnement. Les trois derniers spectres ($x = 1.975, 2.10$ et 2.225) se superposent et ne montrent aucune évolution sur le pré-pic. Sur la courbe électrochimique ces trois points (x) se trouvent sur un plateau caractéristique d'un système biphasé. Nous remarquons aussi un déplacement du pré-pic vers les basses énergies : entre le premier ($x = 1.1$) et le dernier ($x = 2.225$) on constate un écart de 0.42 eV.

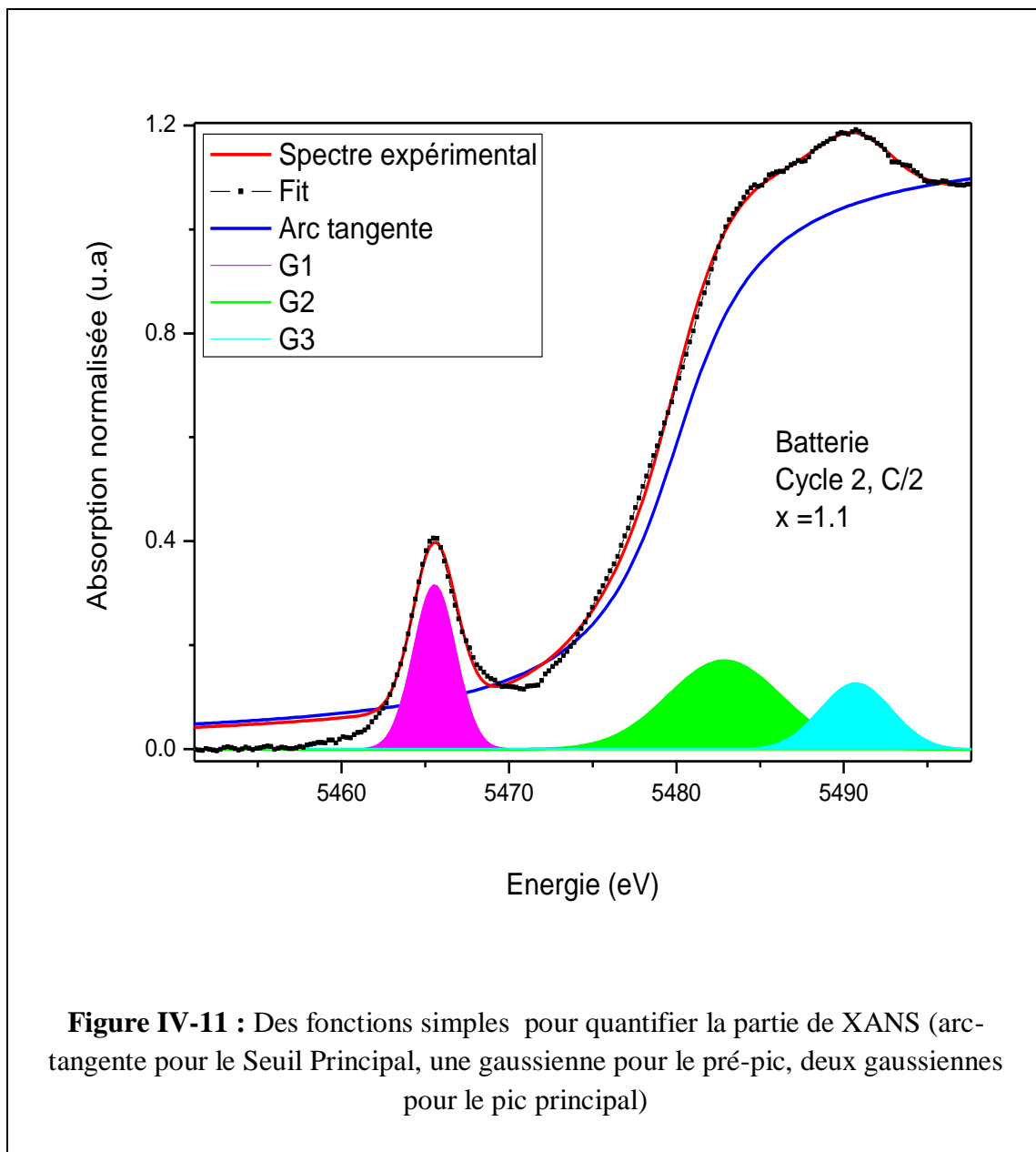
Nous observons aussi un élargissement progressif du pré-pic lorsque x augmente. Nous pensons donc qu'il ne s'agit pas d'un simple déplacement du pré-pic vers les basses énergies lorsque la teneur en lithium augmente. Peut être que le pré-pic contient deux composantes (deux pics) et que lorsque x augmente c'est la composante vers les basses énergies qui augmente son intensité.

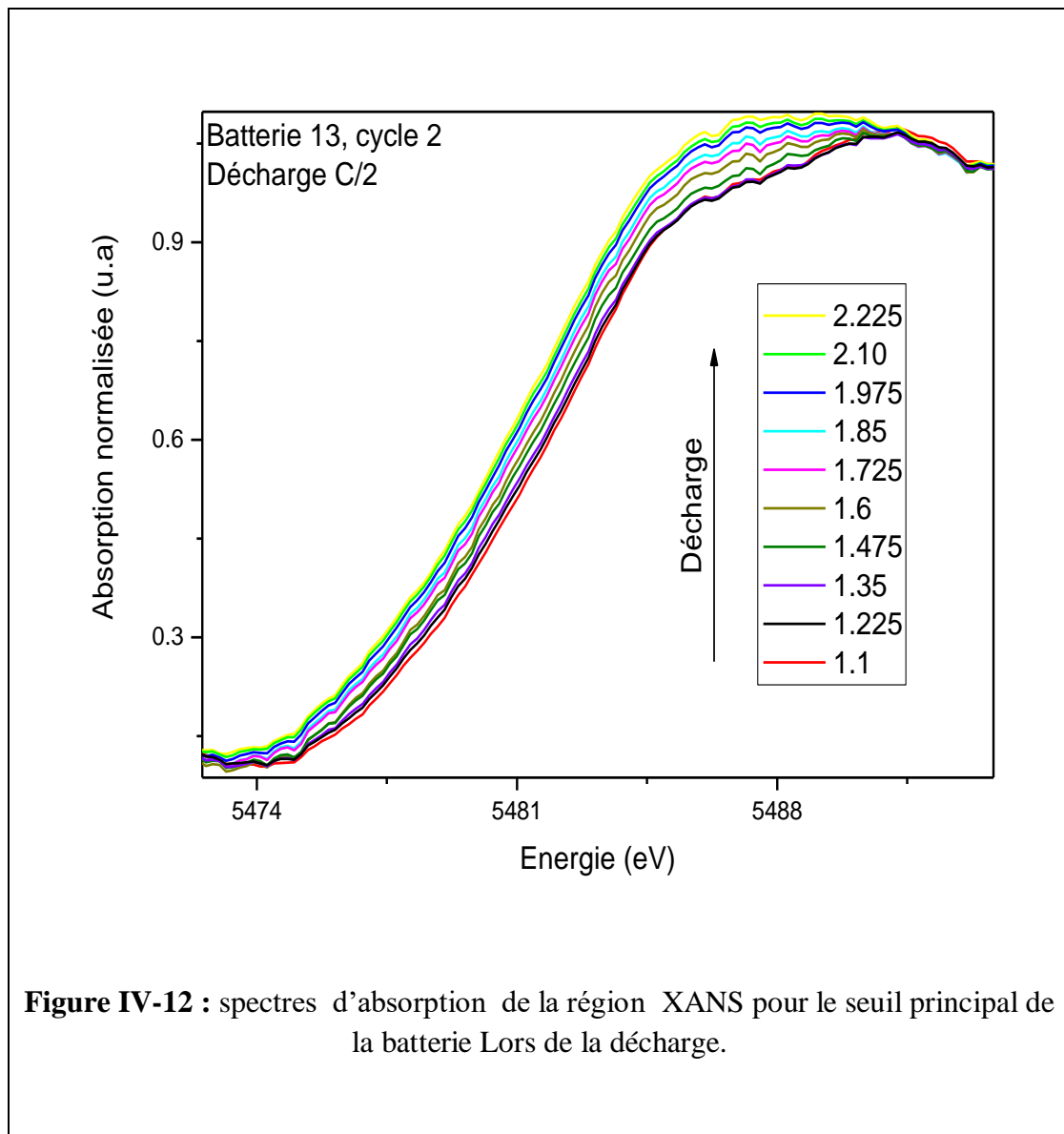
Ceci peut être expliqué par une distorsion du réseau cristallin de la structure hôte suite à l'insertion du lithium et un recouvrement entre les orbitales $2p$ d'oxygène et $3d$ du vanadium.

Au départ (avant la décharge), le composé $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ a une structure monoclinique composée d'octaèdres VO_6 et de pyramide de base carrée VO_5 (structure lamellaire). La symétrie

Octaédrique a pour effet de diviser la bande 3d en orbitales t_{2g} et e_g . La distance V-O permet un recouvrement entre les orbitales O-2p et V-3d. Ce recouvrement se fait préférentiellement avec les orbitales e_g . La probabilité de transition 1s vers e_g est plus élevée que vers t_{eg} . On voit donc un seul pic étroit. Il correspond à la transition 1s vers les orbitales e_g . Lors de la réduction, le réseau d'oxygène se réorganise (en cubique) affectant ainsi les distances interatomiques V-O et le recouvrement 2p-3d, la transition 1s- t_{eg} réapparaît et on voit un pré-pic large enveloppant ces deux pics (1s vers t_{eg} et 1s vers e_g).

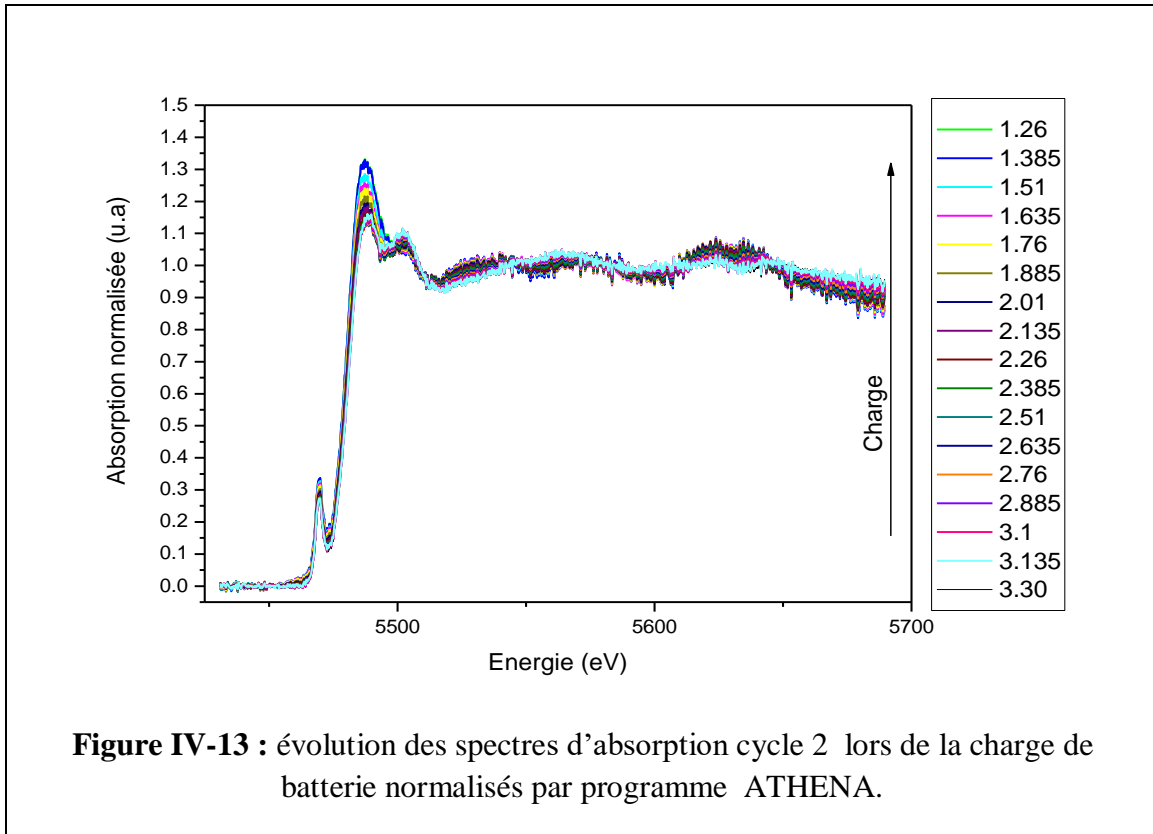
Nous avons décomposé la partie XANES par une fonction arc-tangente pour le seuil principal, une gaussienne pour le pré-pic et deux gaussiennes pour le pic principal



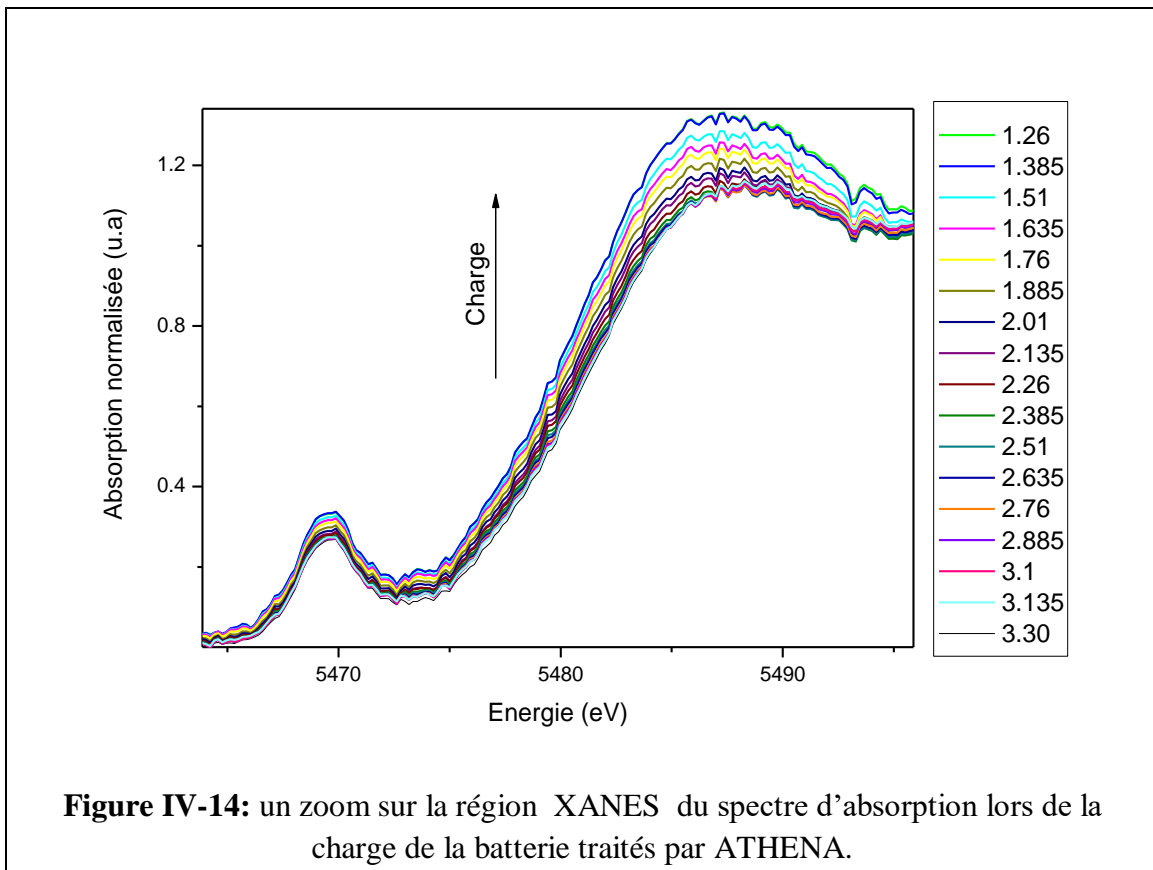


On observe un déplacement du seuil principal vers les basses énergies, en cohérence avec la réduction du vanadium. On observe également un changement dans l'allure des spectres. Au départ le spectre contient deux bosses. Cette forme est caractéristique de la structure monoclinique du $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$. Cette forme se transforme en une seule bosse lorsque x augmente. Ce comportement a été observé aussi en statique.

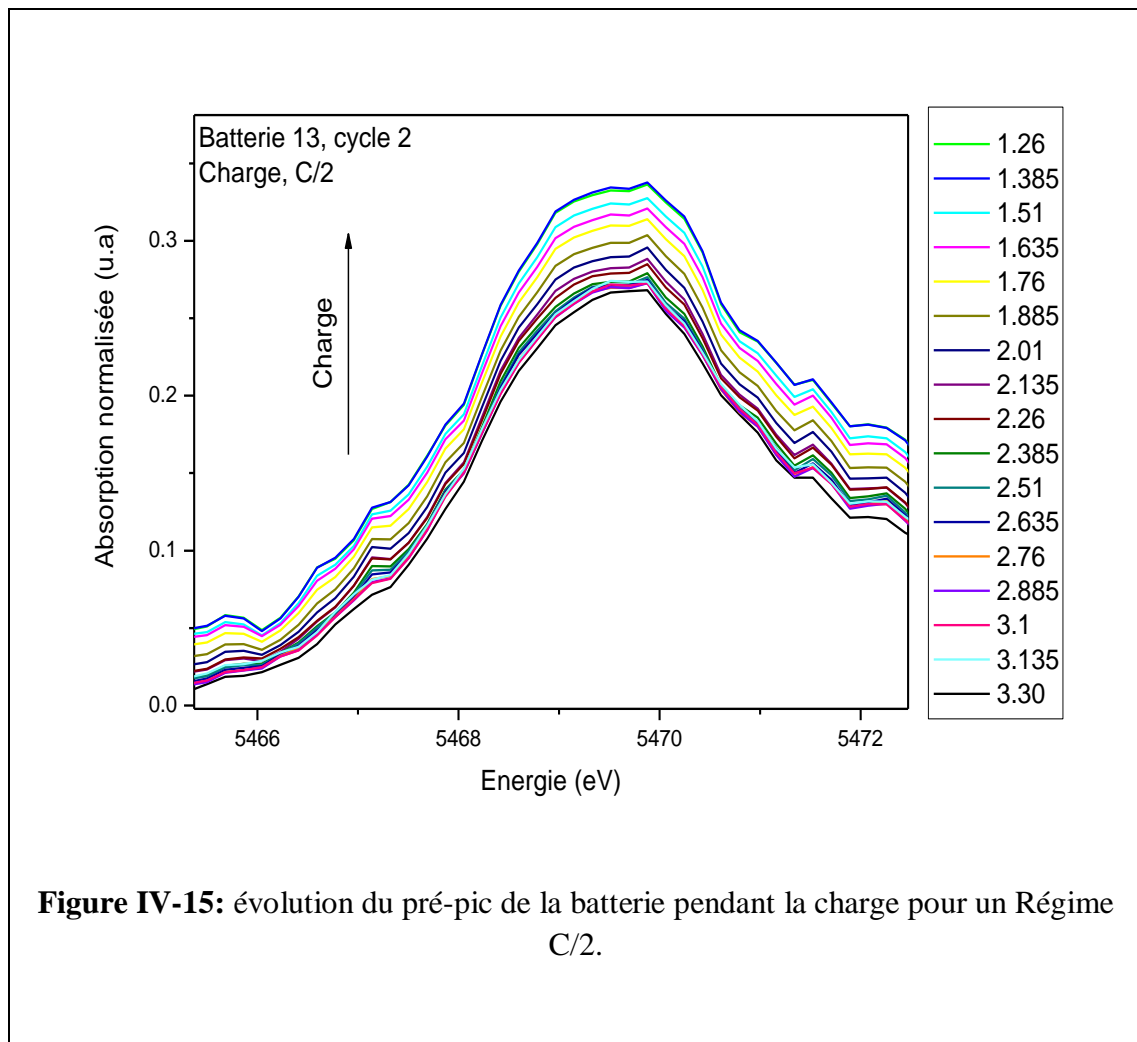
Maintenant, nous montrons les spectres de la charge traités par Athéna (calibrés et normalisés de la même façon que les spectres d'avant).



Faisons un zoom sur la partie XANES.

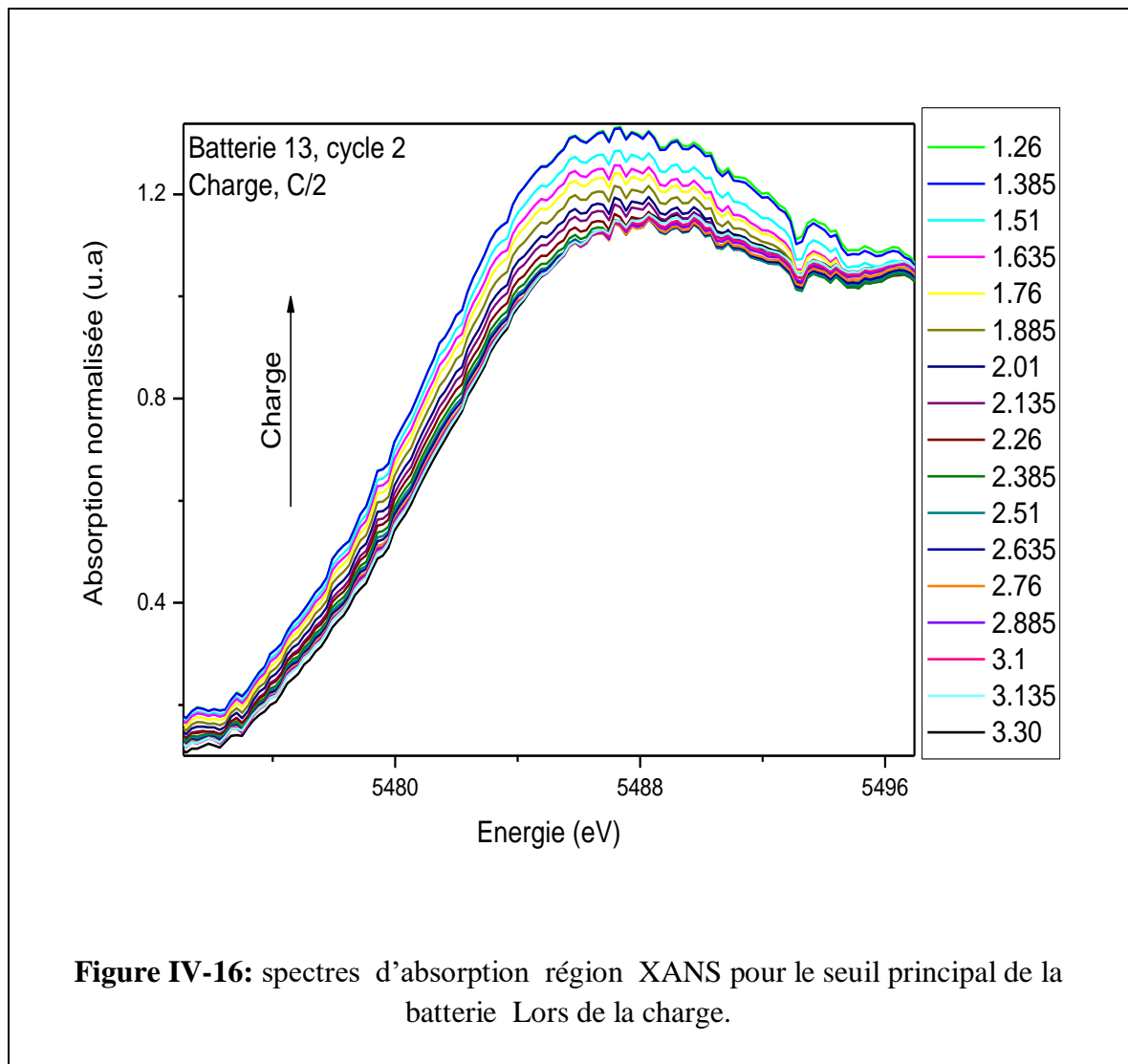


Observons la variation du pré-pic



Ici, on voit le comportement inverse de la décharge, c.à.d. une augmentation de l'intensité du pré-pic accompagnée d'une étroitesse de ce pic. Il semble que ce comportement d'élargissement du pré-pic (lors de la décharge) et son étroitesse (lors de la charge) est réversible.

Faisons un zoom sur le pic principal.



Nous remarquons facilement que lors de cette charge, nous ne retrouvons pas l'allure du spectre pour les mêmes valeurs de x en décharge, exemple : pour $x=1.26$ (courbe en vert) on voit une seule bosse sur le pic du seuil principal, or lors de la décharge cette courbe contient deux bosses ceci pourrait être une signature d'un comportement irréversible à la base de la perte de capacité.

Grace au traitement des spectres XANES, on a pu montrer un comportement qui n'est pas tout à fait réversible ce qui explique la perte de capacité à mesure que le nombre de cycles augmente.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des matériaux destinés au stockage de l'énergie électrochimique (batteries au lithium-ion), plus particulièrement au matériau d'électrode positive $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$. Bien que largement étudié en statique (batterie à l'arrêt), il n'existe que très peu d'étude en dynamique (pendant le fonctionnement de la batterie) notamment en utilisant la spectroscopie XAS. Les performances de cette technique permettent de décrire les processus d'insertion et de désinsertion du lithium dans les matériaux d'électrode positive notamment en dynamique. En effet la spectroscopie XAS (EXAFS et XANES) utilise le rayonnement synchrotron caractérisé par une résolution temporelle, énergétique et spatiale inégalée. la spectroscopie XAS est l'une des meilleures techniques qui permettent non seulement de décrire l'ordre local autour d'un atome donné dans un matériau (EXAFS) mais aussi de déterminer le degré d'oxydation de l'atome acteur dans le processus de charge/décharge de la batterie (XANES) et ainsi décrire la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium lors de la charge/décharge de la batterie. Dans ce travail nous nous sommes contentés d'exploiter la partie XANES du spectre XAS afin de pouvoir suivre son évolution au cours de la charge/décharge à travers la détermination du degré d'oxydation du vanadium, l'atome acteur dans le processus d'insertion/désinsertion du lithium lors de la charge/décharge de la batterie. Théoriquement, la courbe électrochimique de charge/décharge du LiV_3O_8 est caractérisée par la présence de trois plateaux, le plus large se situe vers 2,48eV. Ce dernier est synonyme d'une réaction biphasique V^{2+} et V^{3+} . Contrairement au matériau LiFePO_4 où on ne peut insérer qu'un ion de lithium par unité formulaire, dans le LiV_3O_8 on peut insérer théoriquement jusqu'à 4 ions Li, ce qui rend ce matériaux particulièrement intéressant. En effet, il est caractérisé par une grande capacité spécifique, plus de 300 mAh/g contre 170 pour le LFP. Le LiV_3O_8 est un matériau qui est initialement chargé. Donc, lors du cyclage on doit commencer par une décharge où on insère expérimentalement un peu plus de 3 ions de lithium. La courbe électrochimique est donc caractérisée par la présence de plateaux (réaction biphasique) et par une forme lisse (solution solide). Les spectres d'absorption XANES enregistrés au seuil K du vanadium changent d'allure au cours de la charge/décharge. L'énergie et l'intensité du seuil varie selon le taux de lithiation /délithiation de l'électrode positive. Ceci est en cohérence avec la réduction /oxydation de l'atome de vanadium. Dans ce travail, nous nous sommes servis du programme ATHENA afin de traiter les spectres d'absorption expérimentaux. Le suivi de l'évolution des spectres XANES au cours de la charge /décharge nous a permis de décrire aussi précis que possible la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium. En effet, nous avons suivi la variation du pré pic ainsi que celle du seuil principal. Concernant le premier, nous avons remarqué, lors de la décharge une baisse de l'intensité et un décalage vers les basses énergies en cohérence avec la réduction du vanadium. Pour le seuil principal, nous avons remarqué une variation dans l'allure (présence de deux bosses avant la décharge) qui se transforme en une seule bosse. Ceci a été expliqué par le changement de la structure du matériau LiV_3O_8 . Le décalage du seuil principal vers les basses énergies a été expliqué par la réduction du vanadium. Lors de la charge nous avons remarqué l'effet inverse. L'effet le plus marquant est que lors de la charge, nous ne retrouvons pas l'allure du spectre XANES pour les mêmes valeurs de x (taux d'insertion/désinsertion du lithium). Ceci pourrait être une signature d'un comportement irréversible à la base de la perte de capacité.

-
- [1] <http://www.pichegru.net/IMG/pdf/sts-cours01.pdf> .
- [2] European Commission, “Paquet sur le climat et l’énergie à l’horizon 2020,” 2017
https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_fr . [Accessed: 19- Aug-2017]
- [3] François Badin, Stéphane Biscaglia, Jean Bonal, Régine Clavreul, Jean-François Fauvarque, Juliette Skiredj, Walid Lajnef, Philippe Lefèvre, Hervé Lesueur, Bernard Multon, Sandrine Pincemin, Alexandre Rojey, Jacques Ruer, Philippe Stevens, and Pierre Odru. Le stockage de l’énergie. Dunod, Paris, 2013. OCLC: 862835165
- [4] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, and R. Robins. All-vanadium redox battery. November 1988. US Patent 4, 786,567
- [5] J.M. Tarascon, Enjeux et défis du stockage électrochimique de l’énergie, (2014). (accessed July 25, 2016)
- [6] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/stockage-de-l%C3%A9nergie-%C3%A9volution-des-batteries-12#2>
- [7] <http://www.saint-genes.com/web/concoursInde/fr/historique.html>
- [8] J.M. Tarascon, Histoire et évolution des technologies d’accumulateurs, (2011). (accessed August 20, 2016)
- [9] Jean-Marie Tarascon. Histoire et évolution des technologies d’accumulateurs, 2011
- [10] Henn, F. Cours d’électrochimie L3 Chimie Physique et M1 matériaux concours Technical report, Université de Montpellier II_ 2006
- [11] Battery University, “Battery Building Blocks,” 2017 .[Accessed: 04 Jul-2017]
- [12] Battery University, “What is the Function of the Separator?,” 2017.. [Accessed: 08-Jul-2017]
- [13] M.-L. DOUBLET, “Batteries Li-ion : Conception théorique,” Tech. L’ingénieur. Sci. Fondam., vol. AFP4, no. AF6612, p. 15, 2009
- [14] Battery University, “How does Electrolyte Work?” 2016. [Accessed: 08-Jul-2017].
- [15] Battery University, “How does Cobalt Work in Li-ion?,” 2016. [Accessed: 08-Jul-2017]
- [16] D. Grazioli, M. Magri, and A. Salvadori, “Computational modeling of Li-ion batteries,” Comput. Mech., vol. 58, no. 6, pp. 889–909, 2016
- [17] G. Vallverdu, “Principe de fonctionnement des batteries au lithium.” Pau, p. 43, 2011

- [18] C. Edouard, "Vieillissement des batteries Li-ion de traction : des mécanismes vers le vieillissement accéléré," Université de Technologie Compiègne, 2015
- [19] Géraldine Huertas étude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte Solide vitreux sous forme de couches mince pour des micro-batteries au lithium 01 décembre 2006
- [20] SOFAD, "Électricité – Tension et différence de potentiel," 2008. [Accessed: 02-Jun-2017]
- [21] KeepSchool, "Les couples d'oxydo-réduction .[Accessed: 02-Jun-2017]
- [22] The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. Journal of the American Chemical Society, 135 (4), 1167-1176.
- [23] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y. & Zhang, J. - G. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. Energy & Environmental Science, 4 (8), 2614-2624.
- [24] développement de nouvelles matériaux pour rechargeable lithium batteries xuan wengao university of wollongong 2014
- [25] <http://www.amperiste.fr/article/caracteristiques-batteries-plusimportantes?destination=node/964>
- [26] J. M. Tarascon and M. Armand, Nature, 414, 359 (2001)
- [27] François TANGUY Origine de la perte de capacité de nanograins d'oxyde de vanadium Pour batterie au lithium Influence du greffage moléculaire Le 12 novembre 2008
- [28] Laureline Marchal. Développement d'une nouvelle technologie Li-ion fonctionnant en Solution aqueuse. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI085
- [29] Benyoussef Zohra Caractérisation des matériaux d'électrode positive de batteries Au lithium-ion 01 juillet 2018]
- [30] POWER Calculation, "Battery calculator," 2015. [Accessed: 22-May-2017]
- [31] M.-L. DOUBLET, "Batteries Li-ion : Conception théorique," Tech. L'ingénieur. Sci. Fondam., vol. AFP4, no. AF6612, p. 15, 2009
- [32] Battery University, "How do Lithium Batteries Work?," 2016. [Accessed: 04-Jul-2017]
- [33] Wikipedia, "Dendrite," 2017.. [Accessed: 07-Aug-2017]

- [34] Large Battery, “Advantages and Disadvantages of Lithium Ion Battery,” 2011 . [Accessed: 01-Jun-2017].
- [35] Battery University, “Is Lithium-ion the Ideal Battery?,” 2010. [Accessed: 01-Jun-2017]
- [36] Pierre-Emmanuel DELANNOY Micro-batteries tout solide par impression jet d'encre THÈSE DE DOCTORAT Le 18 février 2013
- [37] V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, G. Pistoia, M. Pasquali, A new approach to the improvement of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ performance in rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* 54 (1995) 501–507
- [38] C. Cheng, Z.H. Li, X.Y. Zhan, Q.Z. Xiao, G.T. Lei, X.D. Zhou, A macaroni-like $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nano-material with high capacity for aqueous rechargeable lithium batteries, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4627–4631
- [39] L.A. de Picciotto, K.T. Adendorff, D.C. Liles, M.M. Thackeray, Structural characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ insertion electrodes by single-crystal X-ray diffraction, *Solid State Ionics* 62 (1993) 297–307
- [40] J. Gao, C.Y. Jiang, C.R. Wan, Preparation and characterization of spherical $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ cathode material for lithium secondary batteries, *J. Power Sources* 125 (2004) 90–94
- [41] xuanwen geo development of novel materials for rechargeable lithium batteries 2014
- [42] Super-thin LiV_3O_8 nanosheets/graphene sandwich-like nanostructures with ultrahigh lithium ion storage properties Volume 45, Issue 3, 15 February 2019, Pages 2968-2976
- [43] Zhao, M., Q. Zheng, F. Wang, W. Dai, and X. Song, Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with LiNO_3 aqueous solution electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(11): p. 3781-3784
- [44] A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, 10, 261 (1957)
- [45] Dunqiang Wang, Liyun Cao, Jianfeng Huang *, Jianpeng Wu Key Synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 via an improved sol–gel Xi’an 710021, PR China
- [46] H.Y. Xu, H. Wang, Z.Q. Song, Y.W. Wang, H. Yan, M. Yoshimura, Novel chemical method for synthesis of LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 349–353
- [47] Liu, L.F. Jiao, Y.H. Zhang, J.L. Sun, L. Yang, Y.L. Miao, H.T. Yuan, Y.M. Wang, Synthesis of LiV_3O_8 by an improved citric acid assisted sol–gel method at low temperature, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 565–569
- [48] L. Liu, L.F. Jiao, J.L. Sun, Y.H. Zhang, M. Zhao, H.T. Yuan, Y.M. Wang Electrochemical properties of submicron-sized LiV_3O_8 synthesized by a low-temperature reaction route, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 352

- [49] Haiyan Wang,*a Yu Ren,b Yuan Wang,bWenjie Wang and Suqin Li*Synthesis of LiV_3O_8 nanosheets as a high-rate cathode material for rechargeable lithium batteries Received 7th October 2011, Accepted 19th December 2011
- [50] K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. I. Olsen, R. Pynenburg and R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 820 (1996)
- [51] J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura and T. Kishi, *Solid State Ionics*, 107, 145 (1998)
- [52] N. Bourgeon-Martin, Thèse de Doctorat, Nantes (2003)
- [53] R. Benedek, M. M. Thackeray and L. H. Yang, *Phys. Rev. B*, 56, 10707 (1997)
- [54] S. Jouanneau, Thèse de Doctorat (2001)
- [55] N. Dupre, J. Gaubicher, D. Guyomard and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 16, 2725 (2004)
- [56] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, and E. Burattini. *Solid State Commun.*, 35:355, 1980
- [57] O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone, and J. Goulon. *New Journal of Chem.*, 1986
- [58] Kronig R. de L., *Zeit. Phys.*, 70 (1931) 317-323
- [59] a- Sayers D. A., Stern E. A., Lytle F. W., *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1204-1207
- [60] b- Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A., *Phys. Rev. B*, 11 (1975) 4825-4835
- [61] Cartier C., thèse, Université de Paris Sud, Orsay, 1988
- [62] E. Curis, Développement d'Outils Informatiques et Statistiques pour l'Analyse des Spectres EXAFS -Application aux Systèmes Bio inorganique. Thèse, 2000. Université de Paris-Sud
- [63] Roisnel, T. Etude par spectroscopie d'absorption de rayons X de quelques composés D'intercalation graphitique d'halogénures métalliques. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 1988
- [64] Doucet, J. and Baruchel, J. Rayonnement synchrotron et applications. Techniques de l'ingénieur CND : méthodes globales et volumiques, 2011, base documentaire TIB585DUO (ref. article : p2700)
- [65] Chapitre 2! La spectroscopie d'absorption X

- [66] la revue de métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux Septembre 1999
- [67] Agnès GORCZYCA Caractérisation de catalyseurs métalliques supportés par spectroscopie XANES – Apport du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux octobre 2014
- [68] POTDEVIN-CAUMOND Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux Luminescents nano structurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres
- [69] yannAlmadori non-covalent fonctionalisation of signal –walled carbon nano-tube study of the confinement of photo-active molecule and rebium intercalation 2013
- [70] A. Michalowicz, Méthodes et Programmes d'Analyse des Spectres d'Absorption des Rayons X. Applications à l'Etude de l'Ordre Local et du Désordre Cristallin dans les Matériaux Inorganiques. Thèse, 1990. Paris12
- [71] D.C. Koningsberger et R. Prins STERN (E.A.). - dans X-ray absorption : principales, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES (1988)
- [72] René Guinebretière Philippe Goudeau chapitre rédigé par pierre lagrde et valérie Brios Rayons X et Matière 4: RX 2011, Volume 4
- [73] Claire Levelut, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris), 1991
- [74] Solomykina, Structure Locale du Titane et du Zirconium dans des Composés Modèles et des Silicates. Thèse, 1997. Université Laval, Québec
- [75] A. Michalowicz, CHEROKEE. Version 1998. <http://www.icmpe.cnrs.fr/>
- [76] C. Cartier, Structures Fines d'Absorption des Rayons X des Complexes Moléculaires d'Eléments de Transition de la Première Période. Thèse 1988. Université de Paris Sud
- [77] Détermination du Rédox XANES, Raman Dominique de Ligny Institut Lumière Matière Equipe Soprano Université Lyon 1 Claude Bernard Dominique.deigny@univ-lyon1.fr
- [78] séminaire APIM 08décembre 2011
- [79] R. Feynman, R. Leighton et M. Sands, The Feynman Lectures in Physics, Vol. 1, ch. 34, Addison-Wesley Publishing Company (1964)
- [80] matièreBrands PJM, Mutsaers PHA, de Voigt MJA. On-line elemental mapping inbiomedical research. NIM B 1998;139 : 158-63.

[81] Laurent S. Nadolski Groupe Physique des Accélérateurs Division Sources et Accélérateurs Synchrotron SOLEIL physique et technologie d'une source de rayonnement synchrotron 08 décembre 2011

[82] SOLEIL Ann Biol Clin, vol. 64, n° 2, mars-avril 2006

[83] H. Wiedermann Pour approfondir la physique des accélérateurs de particules, le rayonnement synchrotron et le fonctionnement des lasers à électrons libres (3e édition), Springer (2007)

[84] R.P. Walker, "Insertion devices: undulators and wigglers", Synchrotron radiation and free electron lasers, CERN 98-04 (1998), pp. 129-190

[85] H. Onuki, P. Elleaume, Undulators, wigglers and their applications, Taylor & Francis (2003)

[86] Mohamed bounif modélisation et affinement des structures locales de matériaux Désordonnés à base d'oxyde-hydroxyde de nickel par spectroscopie d'absorption des rayons X 2009

[87] N. Bourgeon, J. Gaubicher, D. Guyomard, G. Ouvrard X-ray Absorption Spectroscopy study of lithium insertion mechanism in $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ Vol. 756 © 2003BP32229, 44322 Nantes, France

[88] F. Baudalet, Q. Kong, L. Nataf, J. D. Cafun, A. Congeduti, A. Monza, ODE: a new beam line for high-pressure XAS and XMCD studies at SOLEIL Pages 136-139 | Received 23 Jul 2010, Accepted 13 Oct 2010, Published online: 18 Feb 2011