

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :
Melle. Benyoussef Zohra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: Nano physique

Thème :

**Caractérisation des matériaux d'électrode positive de
batteries au lithium-ion**

Soutenue le 1 juillet 2018

Devant le jury :

Mr. BENRABAH Bedhief

Pr

Président

Mr. HALIS Ladjel

MAA

Examineur

Mr. ZERROUKI Miloud

MCA

Encadreur

PROMOTION 2017 /2018

Remerciements

El Ahmadou li ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant la quête de la science.

J'exprime ma profonde reconnaissance au monsieur **ZERROUKI Miloud**, pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de ce mémoire. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et la liberté de travail qu'il m'a laissé prendre durant mon séjour. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées depuis que j'ai entamé avec lui ce mémoire.

Je remercie vivement le Professeur **B.Benrabah**, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.

Je remercie également le Docteur **HALiS Ladjel**, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.

Je remercie également tous les enseignants qui m'ont suivi durant ma formation.

Merci à mes chers parents, à qui je dois tout et sans qui je ne serais rien, qui m'ont permis de faire ces études et laissé le choix dans mes décisions. Merci à toute ma famille pour l'amour qu'ils me portent et pour leur affection que Dieu les garde et les protège.

Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.

A tous un grand merci.

Table de matière

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les batteries	
I-1. Historique des batteries	3
I-2. Fonctionnement des batteries	3
I-3. Caractéristiques des batteries	5
I-3.1. Tension électrique	6
I-3.2. La capacité	6
I-3.4. Impédance interne	7
I-3.5. Courant de charge maximum	7
I-3.6. Densité	7
I.3.7. Vieillessement et usure (cyclabilité)	8
1.3.8. L'autodécharge d'une batterie	8
Chapitre II : Préparation de batteries	
II.1. Mise en forme d'électrode positive (LiFePO ₄)	9
II-2. Structures des matériaux d'électrode positive (LiFePO ₄)	13
II-3. Mécanisme d'insertion et de désinsertion du lithium dans le cas du LiFePO ₄	15
II-4. Caractérisation électrochimique : Cyclage	18
Chapitre III : Techniques d'analyse	
III.1. Cyclage des batteries	20
III.2. XAS (SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X)	26
III.2.1. Principes	26
III.2.1.a Avant seuil	28
III.2.1.b. Le seuil	28
III.2.1.c. XANES (X Rays Absorption Near Edge Structure)	29
III.2.1.d. EXAFS (X Rays Absorption Fine Structure)	31
III.2.1.d.1. Approximation de la diffusion simple	32

III.2.1.d. 2 .Perte inélastique.....	33
III.2.1.d.3. Désordre structural et agitation thermique.....	34
III.2.1.d.4. Diffusion multiple.....	36
III.2.1.d.5. Acquisition et analyse des spectres EXAFS.....	36
III.2.2. Réalisation pratique d'une expérience.....	37
III.2.2.1. Mesure du coefficient d'absorption	38
III.2.2.2. Balayage en énergie.....	41
III.2.2.2.a. Rayonnement synchrotron	41
III.2.2.2 .b. Le monochromateur	43
III.2.2.2.c. Les détecteurs	45
Chapitre IV : Résultat et discussion	
IV-1. Electrode LiFePO ₄ et performance électrochimique.....	46
IV.1.2. Outil expérimental pour les expériences XAS.....	48
IV.2.Résultats XAS	53
Conclusion	64

Liste des acronymes :

- Li-ion Lithium-ion.
- GC : Cyclage galvanostatique.
- LFP LiFeP04 - Phosphate de fer lithié.
- NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone ou 1-méthyl-2-pyrrolidone.
- VGCF : Vapor grown carbon fiber.
- NTC : Nano tube de carbone.
- PVDF: polyfluorure de vinylidène
- EXAFS : (Extended X-ray Absorption Fine Structure).
- XANES : (X-ray Absorption Near Edge Structure).
- XRD : X-Ray Diffraction (Diffraction de rayons X).
- MBE : Microscope Electronique à Balayage .

Table des figures

Table des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Représentation du fonctionnement d'une batterie lithium-ion pendant la charge (a) et la décharge (b).	5
I-2	Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs en termes de densité d'énergie volumique et massique.	6
II-1	Images TEM montrant le carbone sur la surface des grains de LiFePO_4 .	9
II-2	Schéma d'un mécanisme de réinsertion du lithium pour une électrode de LiFePO_4 lors d'une décharge.	10
II-3	Étalement de l'encre sur une feuille d'aluminium à l'aide d'une table d'induction.	11
II-4	Schéma montrant les composants d'une batterie	12
II-5	Boîte à gants pour le montage des batteries.	12
II-6	Swagelok.	11
II-7	Réseau de la structure LiFePO_4 démontrant l'accès nécessitant le moins d'énergie, soit le tunnel en direction b.	14
II-8	Structure olivine du LiFePO_4 avant la charge (b) structure hétérosite du FePO_4 après la charge.	15
II-9	Modèle « réduction du noyau », l'intercalation du lithium se fait radialement de la surface vers le cœur de la particule, similaire au modèle de type « cœur-coquille ».	16
II-10	Schéma du mécanisme de désinsertion du lithium par le modèle domino cascade.	18
II-11	Profil de voltage du LiFePO_4 .	18
III-1	Présence d'un plateau synonyme d'une réaction biphasique entre les deux phases LiFePO_4 et FePO_4 . Le régime de cyclage est de 1C.	21
III-2	Courbes de cyclage (charge/décharge) enregistrées en mode galvanostatiques du LiFePO_4 de 1C à 60 C. La figure insérée en bas à gauche représente la capacité en fonction du régime de cyclage C.	23
III-3	Courbes de décharges à différentes vitesses de cyclage.	25
III-4	Phénomènes mis en jeu lors du processus d'absorption des rayons X.	28
III-5	Expériences XAFS utilisées par UOP.	31
III-6	Schéma du processus de diffusion simple.	33

Table des figures

III-7	Diffusion simple et diffusion multiple.	36
III-8	Traitement du spectre brut (a). Obtention du signal EXAFS (b).	37
III-9	Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption des rayons X.	39
III-10	Schéma d'expérience en mode transmission.	40
III-11	Montage en fluorescence ou détection d'électrons.	40
III-12	Schéma de principe d'un synchrotron.	42
III-13	Schémas de principe du rayonnement synchrotron (a) utilisant un onduleur (b) utilisant un aimant de courbure. (c) Profil (à gauche) et spectre d'émission (à droite).	43
III-14	Monochromateur à un cristal.	44
III-15	Monochromateur à deux cristaux.	45
IV-1	Image MEB représentatives d'un échantillon d'électrode positive LiFePO_4 .	46
IV-2	Images MEB d'une électrode avec du : (a) NTC, (b) VGCF.	47
IV-3	Exemple d'une courbe de cyclage charge/décharge obtenue aux régimes de cyclage : C/5 D/2.5 10 cycles, dans le domaine de potentiel [2 - 4.2] V (vs. Li^+/Li).	47
IV-4	Schéma d'un cycleur de batterie.	48
IV-5	La ligne de lumière SAMBA.	49
IV-6	Photo de l'interface du programme ATHENA.	50
IV-7	Deux spectres d'absorption enregistrés au seuil K du fer, l'un correspond au matériau LiFePO_4 , l'autre au matériau FePO_4 .	51
IV-8	Courbe de charge/décharge à un régime 1C.	52
IV-9	Résultat du fit (LCF) obtenu par le programme ATHENA sur un spectre correspondant à $x=0,6$	52
IV-10	Spectres XANES enregistrés au Seuil K du fer montrant des points isobestiques.	53
IV-11	Présence d'un plateau sur la courbe de charge/décharge synonyme d'une réaction biphasique entre LiFePO_4 et FePO_4 .	54

Table des figures

IV-12	Courbe de charge/décharge à un régime 1C.	54
IV-13	Une série de spectres d'absorption enregistrés lors de la charge de la batterie à un régime 1C. Un spectre enregistré tous les 0,1 Li désinsérés.	55
IV-14	Evolution de la composition en LiFePO_4 obtenue par XAS et par électrochimie.	55
IV-15	Les points sur l'électrode auxquels on a enregistré les spectres XANES.	56
IV-16	Spectres XANES enregistrés sur plusieurs points de l'électrode lors de la charge de la batterie.	58
IV-17	Composition en LFP pour chaque point de l'électrode au cours de la charge 1C.	59
IV-18	Spectres XANES enregistrés sur plusieurs points de l'électrode lors de la décharge 1D de la batterie.	61
IV.19	(a) Composition en LFP pour chaque point de l'électrode au cours de la décharge 1D, (b) courbe de charge /décharge à régime 1D.	54
IV-20	Résultats du fit (LCF) des spectres XANES enregistrés lors de la charge et la décharge sur chaque point de l'électrode.	62
IV-21	Composition en LFP sur plusieurs points de l'électrode pendant la charge à 1C et 2C.	63

Introduction

La consommation d'énergie ne cesse d'augmenter et ce en fonction de la population mondiale. Les énergies fossiles constituent les ressources principales, seulement l'utilisation extensive des hydrocarbures a nuit gravement à l'environnement par l'effet de serre (salinisation des océans, fonte des glaciers, perturbations climatiques, l'extinction de certaines espèces animales...etc). De plus la réserve mondiale en pétrole et gaz naturel est limitée dans le temps (quelques dizaine d'années). Rappelons aussi que depuis les années 1980, la consommation mondiale annuelle de pétrole est devenue supérieure aux quantités des nouveaux gisements découverts. Il est donc nécessaire de se tourner vers d'autres sources d'énergies, comme les énergies renouvelables (éoliennes, énergies solaires, ...etc). Malheureusement ces ressources sont intermittentes, d'où la nécessité de développer des technologies pour le stockage de ces énergies. Si les batteries Lithium-ion (Li-ion) sont maintenant répandues pour les applications portables comme les ordinateurs et les téléphones mobiles, il y a néanmoins des limitations technologiques pour les applications de grande échelle aux véhicules électriques et au stockage de surplus de production d'énergie [1]. De plus, les coûts de certains éléments comme le cobalt (un des constituants utilisé comme matrice support dans les batteries) et le lithium sont élevés et le recyclage des batteries Li-ion pose de nombreux problèmes techniques mais aussi écologiques à cause de la toxicité des métaux qu'elles contiennent. Les procédés actuels ne sont pas économiquement intéressants pour les industriels du secteur de l'énergie et seulement 50% des batteries Li-ion sont aujourd'hui recyclées comme stipulé par la directive européenne 2006/66/CE.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude des batteries au lithium ion. Plus précisément, on s'intéresse à la caractérisation des matériaux d'électrode positive dans le cas du LiFePO_4 .

Le LiFePO_4 est un matériau maintenant bien connu dans le domaine de la recherche est un matériau sûr, non toxique et offrant une excellente stabilité. Ce travail est composé de quatre chapitres :

Dans, le chapitre I, nous présentons une généralité sur la batterie, notamment son fonctionnement et ses caractéristiques.

Introduction

Le chapitre II de ce mémoire est consacré à la préparation de l'électrode positive, la structure des matériaux d'électrode positive (LiFePO_4), à la caractérisation électrochimique ainsi qu'aux modes d'insertion du lithium.

Le chapitre III est consacré aux techniques d'analyse à savoir : cyclage des batteries, spectroscopie d'absorption des rayons x, rayonnement synchrotron. Enfin, dans le chapitre IV, nous présentons les résultats et leurs analyses.

I-1. Historique des batteries

Les premiers systèmes de stockage électrochimique sont les piles ou systèmes primaires non rechargeables tel que la pile Volta, créée en 1801. Il existe aujourd'hui une grande variété de piles. Par la suite, des piles rechargeables ont été développées ; c'est ce qu'on appelle communément : batterie [2]. En 1802, c'est le Docteur William Cruikshank qui était à l'origine de la conception de 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. Le tout est placé dans une longue boîte rectangulaire en bois qui était ensuite refermée. Son étanchement est assuré à l'aide de ciment. Il a utilisé 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. En 1859, Le physicien français Gaston Planté a inventé la première batterie rechargeable (batterie secondaire). Elle était basée sur un couple chimique acide plomb, qui est toujours utilisée de nos jours. Rappelons quelques fait historiques concernant les piles/batteries : en 1836, Daniell inventa la pile Daniell, en 1868, Leclanché inventa la pile Leclanché, en 1888, Gassner élabora les éléments de la pile sèche, en 1899, Waldmar Jungner inventa la batterie au nickel-cadmium, en 1901, Edison inventa la batterie au nickel-fer, en 1947, Neumann réussit à étanchéifier complètement de la batterie NiCd.

La recherche sur les batteries à base de NiMH a commencé dans les années 1970. Par la suite, des nouveaux alliages d'hydrures ont été développés dans les années 1980 et qui ont amélioré leur stabilité. Le NiMH est devenu disponible commercialement dans les années 1990. En 1999 la batterie Li-ion polymère fut commercialisée [3].

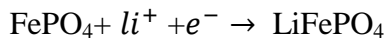
I-2. Fonctionnement des batterie

La batterie au lithium-ion est un système de stockage d'énergie électrochimique [4]. Ce système est composé d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode), séparée par une membrane poreuse, appelé séparateur. Le séparateur est imprégné de l'électrolyte afin d'assurer le transport interne des ions, les électrons migrent quant à eux par le circuit externe entre les deux électrodes [5]. L'électrode positive est une structure hôte, généralement composée d'un oxyde de métal de transition (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , etc.) et qui possède un potentiel électrochimique élevé (3.0 V vs Li/Li^+). 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 n'est élevée, plus la densité énergétique n'augmente selon l'équation suivant [6].

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

Où le voltage de cette équation correspond à 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. Pour le cas d'une réaction électrochimique, par exemple pour le $LiFePO_4$, l'équation est décrite comme suit :



La capacité théorique calculée pour un matériau actif est donnée par l'équation:

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

Où F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) et M est la masse molaire du matériau actif ($gmol^{-1}$). Le calcul pour la capacité théorique du $LiFePO_4$ est donné par l'équation:

$$\text{Capacité} = \frac{1h}{3600} \times \frac{1000g}{1kg} \left(\frac{96485 \text{ A.S } mol^{-1}}{158gmol^{-1}} \right) = 170 \text{ Ah } Kg^{-1} \dots\dots\dots (\text{éq I-3})$$

Dans le cas des premières batteries au lithium, l'électrode négative était parfois composée uniquement de lithium métallique [7]. La formation de dendrite sur l'électrode négative, causée par une réduction des ions de lithium à des emplacements préférentiels, favorise la possibilité de 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 [8]. Le mécanisme associé à la charge est représenté sur la figure I-1.

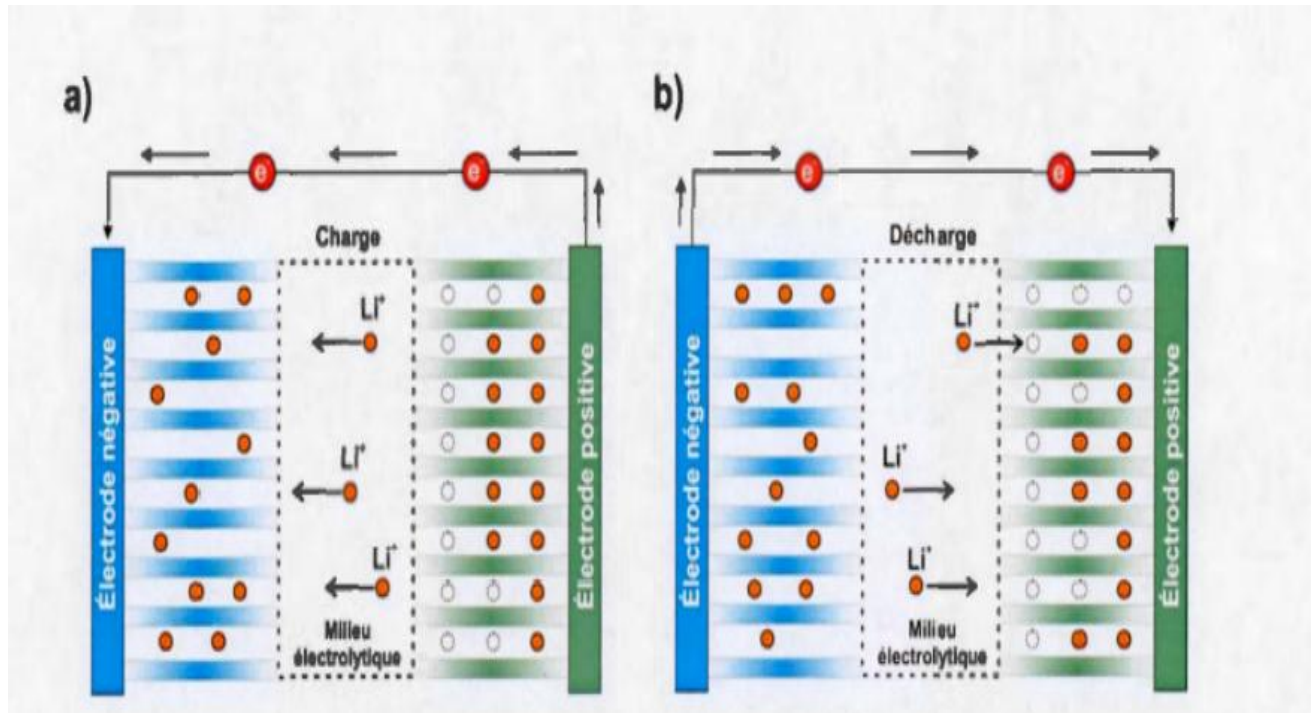


Figure I-1 : Représentation du fonctionnement d'une batterie lithium-ion pendant la charge (a) et la décharge (b).

I-3. Caractéristiques des batteries

Quand on parle d'une batterie, on se contente en général de parler de sa capacité Q [9], liée à la Résistance interne R , son énergie W et sa puissance P , qui peuvent être rapportées à la Masse du système complet ou encore à son volume. Dans le cas de l'étude d'un matériau D'électrode, ces paramètres sont rapportés à la masse de matériau actif. L'intérêt de la technologie lithium ion par rapport aux accumulateurs plomb-acide, ou alcalins à oxy hydroxyde de nickel (Ni-Cd ou Ni-MH), est que le lithium est léger (sa masse molaire : $M=6.94\text{g.mol}^{-1}$, sa densité volumique : $\rho = 0.53\text{g.cm}^{-3}$) et présente le plus électropositif des potentiels électrochimiques (3.6 V). De ce fait le système Li-ion offre des énergies et puissances spécifiques élevées (Figure I). Un tel système possède fréquemment une tension de fonctionnement moyenne d'environ 3.6V ; ainsi un élément lithium peut remplacer 3 éléments Ni-MH placés en série [10].

Les batteries au lithium et lithium-ion en particulier sont intéressantes car elles ont des énergies élevées pour des matériaux d'électrode présentant une masse et un volume faibles.

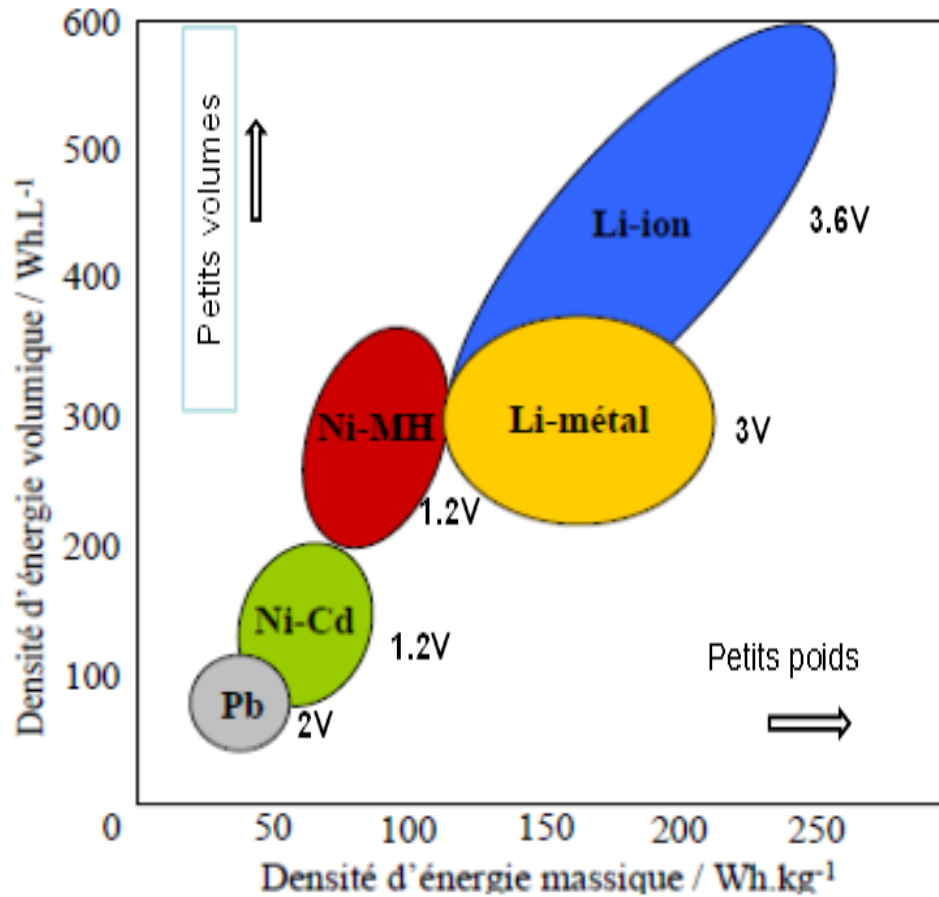


Figure I-2 : Comparaison de différentes technologies d'accumulateurs en termes de densités d'énergies volumique et massique.

Un accumulateur électrochimique est défini par plusieurs grandeurs, qui permettent de le caractériser:

I-3.1. Tension électrique

La tension ou potentiel (en volt) est un paramètre important. Fixée par le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox utilisé, elle est de l'ordre de un à quelques volts pour un élément. 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 d'accumulateurs. C'est sans aucun doute l'origine du terme « batterie » comme synonyme courant d' « accumulateur ».

I-3.2. La capacité

La capacité de charge électrique, souvent appelée dans le langage courant 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 lesquelles l'accumulateur fournit ce courant, avec une tension supérieure à la tension de seuil (qui vaut, 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, sauf dans le cas de la technologie Lithium-Ion.

I-3.3. Énergie stockée

L'énergie stockée dans la batterie est égale à sa charge électrique multipliée par la tension moyenne sous laquelle cette charge est déchargée. L'énergie stockée se mesure habituellement en watts-heures (Wh) mais l'unité officielle (SI) est le joule. $1 \text{ Wh} = 3\,600 \text{ J} = 3,6 \text{ kJ}$; $1 \text{ J} = 0,279 \text{ m Wh}$.

I-3.4. Impédance interne

L'impédance interne, exprimée en ohm, est l'impédance parasite qui provoque une chute de tension en décharge et, par conséquent, limite le courant de décharge. Comme les accumulateurs sont des dipôles non linéaires, elle est généralement mesurée pour des faibles variations de tension et de courant (de l'ordre de 10 mV, pour la tension). Sa mesure requiert un appareillage spécialisé. La résistance interne, qui est la partie réelle de l'impédance, est assez simple à mesurer au moyen d'un voltmètre et d'un ampèremètre.

I-3.5. Courant de charge maximum

Le courant maximum supportable pendant la recharge est indiqué en ampère, mais est souvent exprimé en unité de charge, c'est-à-dire rapporté à la capacité. L'unité de charge est le rapport entre le courant de charge en A et la capacité C en Ah. Une valeur de 0,5 C correspondant à 0,5 A pour une capacité de 1 Ah ou à 1 A pour une capacité de 2 Ah, et dans les deux cas à une charge de 2 heures.

I-3.6. Densité

La densité massique, ou énergie spécifique, est une des caractéristiques 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, est une autre caractéristique qui peut

avoir son importance, elle correspond à la quantité d'énergie (Wh/m^3) qu'il peut restituer par rapport à son volume. On utilise plus couramment les Wh/dm^3 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.3.7. Vieillessement et usure (cyclabilité)

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

I.3.8. L'autodécharge d'une batterie

L'autodécharge d'une batterie est essentiellement liée à la présence de réactions parasites au sein du système électrochimique, généralement entre les électrodes et l'électrolyte. Celle-ci, souvent exprimée en pourcentage, représente la perte de capacité et donc d'énergie qui peut s'opérer au sein de la cellule, et est fonction du type d'accumulateur, du temps de stockage, de la température, ... L'autodécharge peut être réversible, et une simple charge permet de compenser la perte d'énergie, mais elle peut aussi être irréversible.

II.1. Mise en forme d'électrode positive (LiFePO₄)

Souvent, la matière active de l'électrode est déjà enrobée d'une couche conductrice pour améliorer sa conductivité électronique (carbone cotinga). 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 une matrice conductrice capable de communiquer avec tous les grains et qui est en contact avec un collecteur de courant (disque d'aluminium dans le cas du LiFePO₄). Dans la plupart des cas, il s'agit du carbone qui se présente sous plusieurs formes (grains, fibreux, nanotubes). La couche de carbone déposée à la surface de LiFePO₄.

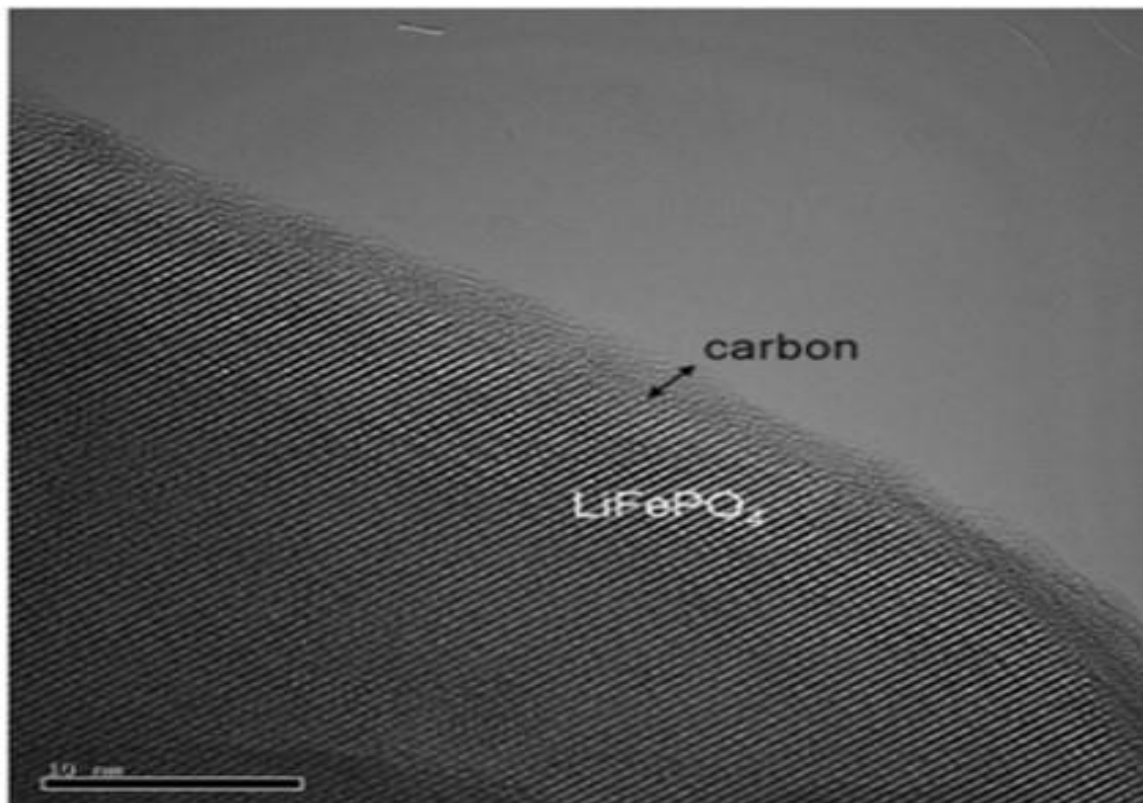


Figure II-1 : Images TEM montrant le carbone sur la surface des grains de LiFePO₄.

Pour ce faire, la matière active d'électrode positive (LiFePO₄) est mélangée, en présence d'un solvant (NMP), avec du carbone et un polymère liant (PVDX) pour la tenue mécanique de l'ensemble. Ceci constitue l'électrode composite. L'électrode se présente ainsi sous forme d'un film mince. La formulation du mélange ainsi que la manipulation du film sont en général des paramètres à optimiser pour un meilleur fonctionnement de la batterie.

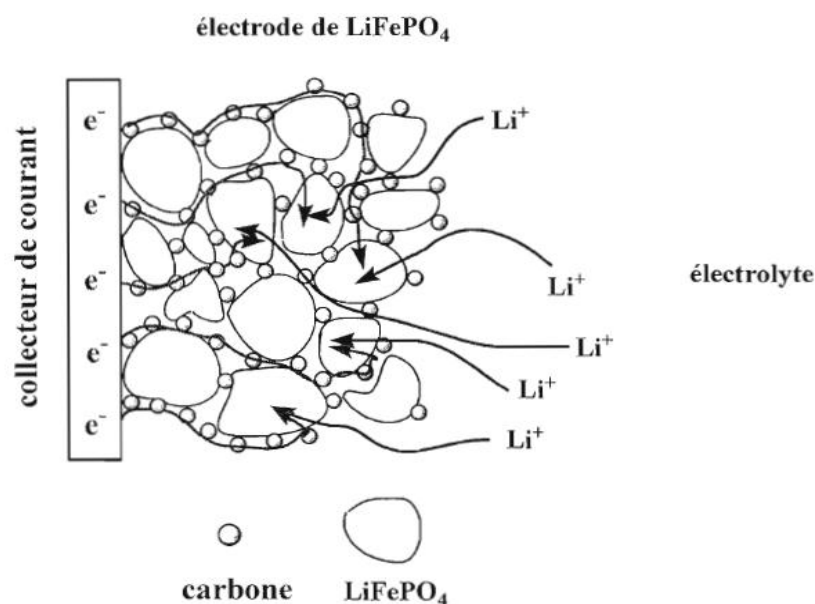


Figure II-2 : Schéma d'un mécanisme de réinsertion du lithium pour une électrode de LiFePO_4 lors d'une décharge.

Il est à noter que cette préparation s'applique aussi bien aux cathodes qu'aux anodes sauf quand il s'agit du lithium métallique.

Comme dans notre étude, l'anode utilisée est le lithium métallique, seule l'électrode composite de la cathode a été préparée. En effet, la matière active de la cathode (LiFePO_4) a été mélangée au carbone, soit le noir d'acétylène, le VGCF (fibres de carbone) ou le NTC (nanotubes de carbone) et du poly fluorure de vinylidène (PFVD) ou PVDF (Polyvinylidène difluoride), et ce dans une proportion bien précise. Parfois, une étape de prés-dispersion est indispensable. En effet, le liant PVDF est préalablement dissout dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). L'encre est ensuite mélangée dans une jarre pendant plusieurs heures à l'aide d'un broyeur; système rotatif en trois-dimensions en présence de billes en céramique. L'encre est ensuite étalée sur une feuille d'aluminium, et ce à l'aide d'une table d'enduction de type «Doctor blade». la figure II-3.



Figure II-3 : Etalement de l'encre sur une feuille d'aluminium 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, par la suite ont une étape de densification s'opère, une pression de tonne est appliqué sur ces disques [11.12].

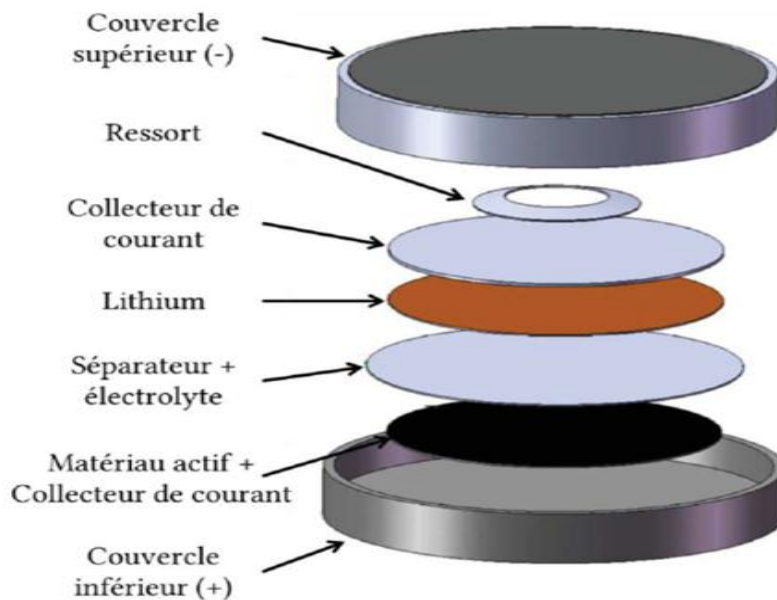


Figure II-4: Schéma montrant les composants d'une batterie.

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-5). 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 (Figure II -4). Enfin la batterie est prête pour un contrôle électrochimique (cyclage) à l'aide d'un cyclleur.



FigureII-5 : Boite à gants pour le montage de batteries.

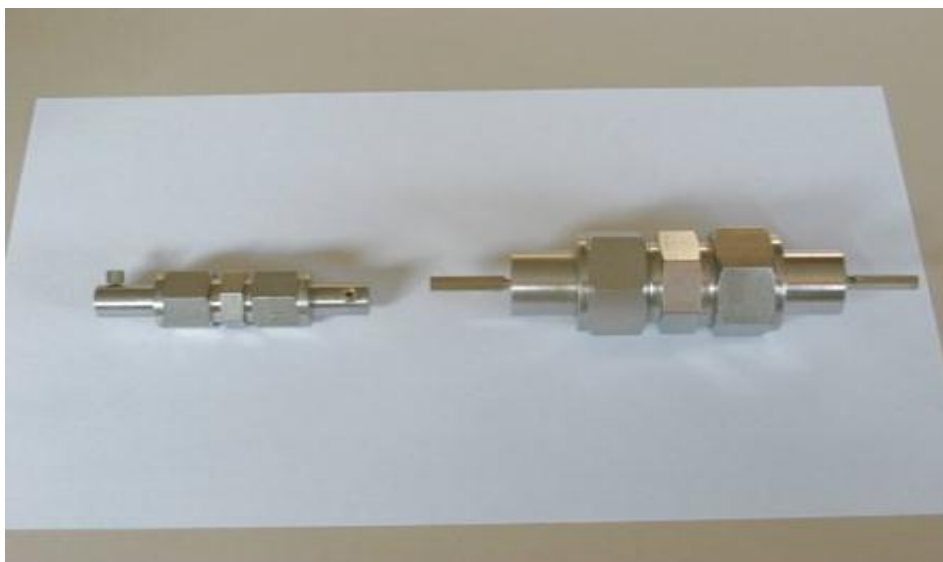


Figure II-6 :Swagelok.

II-2. Structures des matériaux d'électrode positive (LiFePO₄)

LiFePO₄ a une structure olivine dont la maille est orthorhombique, décrite dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont $a = 10.338(1) \text{ \AA}$, $b = 6.011(1) \text{ \AA}$ et $c = 4.695(1) \text{ \AA}$. [13] Padhi et coll [14]. Furent les premiers à démontrer que le lithium peut être réversiblement dés inséré de la structure LiFePO₄ à un potentiel opérationnel à environ 3,5 V vs. Li⁺ /Li. Ce matériau est ainsi devenu le choix préférentiel de l'insertion et la désinsertion du lithium dans les structures poly anioniques [15]. Le LiFePO₄ possède des propriétés intéressantes comme la stabilité chimique, structurale, thermique et électrochimique. Ces propriétés ont mené à une utilisation sécuritaire et à une bonne cyclable. En plus, les éléments qui constituent la structure de LiFePO₄ ne sont pas nocifs à l'environnement. La capacité théorique du LiFePO₄ est de 170 m Ah/g à un potentiel de 3,45 V vis-à-vis le lithium. Ce qui limite son utilisation, c'est l'impossibilité d'effectuer un grand nombre de cycle de charge et de décharge à haut régime. Ainsi, la cinétique du coefficient de diffusion du lithium se trouve affaiblie (10^{-14} à $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$) [14]. Le LiFePO₄ nommé également triphylle, La Figure II-7 présente la structure de LiFePO₄ selon l'orientation abc. Les octaèdres FeO₆ partagent les sommets pour former des couches dans le plan bc. Les couches sont liées ensemble par des unités tétraédriques de phosphates, PO₄. L'arrangement des actions dans le LiFePO₄ diffère de la structure lamellaire ou spinelle. Les ions de lithium sont localisés dans l'espace libre des groupements phosphates, entre les couches de Fe-O qui bloquent l'accès pour la diffusion du lithium. Les directions b et c ne sont pas équivalentes énergétiquement, où le lithium doit surmonter une barrière pour se déplacer d'une unité à l'autre, équivalent à 0,55 eV selon la direction b et de 2,89 eV selon la direction c [16]. Le lithium se déplace en slalom par le chemin nécessitant le moins d'énergie et des études théoriques effectuées par des calculs ab initio démontrent que la diffusion est facilitée seulement par les tunnels parallèles dans la direction b [17-18].

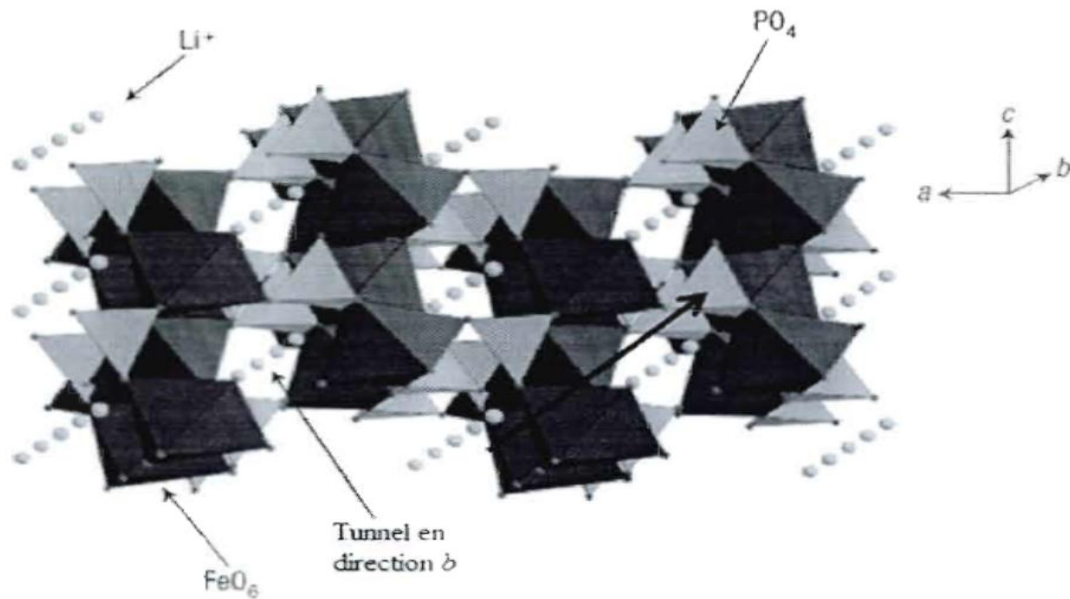
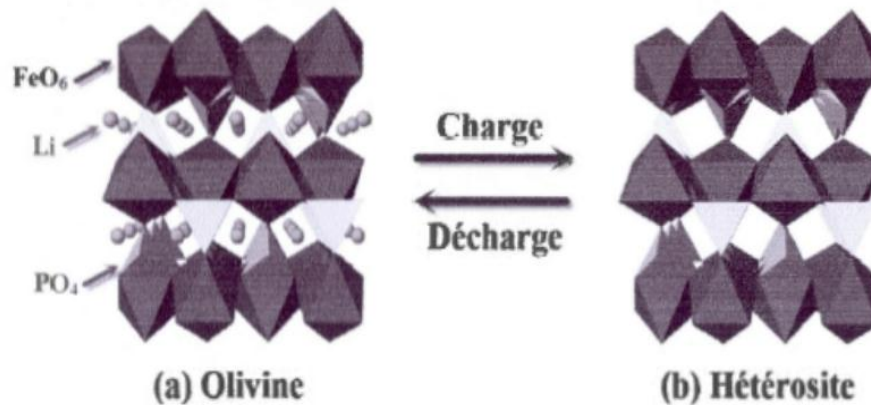


Figure II-7 : Réseau de la structure LiFePO₄ démontrant l'accès nécessitant le moins d'énergie, soit le tunnel en direction b.

L'utilisation du LiFePO₄ a de nombreux avantages. En effet, les composés à base de fer ont le faible coût des matériaux primaires ainsi que sa grande abondance naturelle. L'utilisation du phosphate de fer lithié utilisé comme matériau de cathode, au lieu du LiCoO₂, pourrait réduire le coût de la cathode de la batterie de là à 50 % [19]. De plus, ces composés sont moins toxiques et plus sécuritaires que le cobalt, nickel et manganèse [20]. La commercialisation des accumulateurs de LiFePO₄ a déjà débuté et quelques compagnies ont basé leur technologie sur le phosphate de fer lithié, dont Phostech Lithium Inc., situé à St-Bruno-de-Montarville, au Québec. À cause de l'impact important de ce matériau, l'industrie doit posséder la connaissance des procédures de production qui permet la synthèse du LiFePO₄ de grande pureté et à faible coût. Il est donc nécessaire de comprendre les propriétés fondamentales de ce matériau. L'intérêt de ce matériau a grandement augmenté depuis que Padhi et al [21], ont démontré la possibilité de retirer le lithium de la structure du LiFePO₄, accompagnée d'un changement de phase menant au FePO₄. L'extraction du lithium de la structure LiFePO₄ est un procédé biphasique FePO₄/LiFePO₄, qui est un exemple unique. La Figure II-8 présente les structures olivine et hétérosite. La structure olivine qui décrit le LiFePO₄, espace groupe Pnma, est un système orthorhombique orthorhombique. Les paramètres de mailles de la structure FePO₄ sont: $a = 9,76 \text{ \AA}$, $b = 5,75 \text{ \AA}$ et $c = 4,76 \text{ \AA}$ [22-23].



La Figure II-8 : Structure olivine du LiFePO₄ avant la charge (b) structure hétérosite du FePO₄ après la charge.

II-3. Mécanisme d'insertion et de désinsertion du lithium dans le cas du LiFePO₄

Il existe plusieurs modèles qui expliquent le mécanisme d'insertion du lithium pendant la charge et la décharge dans le LiFePO₄. La contradiction entre la nature intrinsèque semi conductrice de LiFePO₄ et FePO₄, liée à une conductivité ionique et électrique faible, et la faculté que le matériau puisse répondre à des sollicitations de charge/décharge (extraction-insertion de Li) à régime élevé a fait naître un engouement pour en comprendre le mécanisme. Au début des années 2000, l'équipe d'Andersson et Thomas [24,25], s'est intéressée au mécanisme ayant lieu lors des (dés) intercalation du lithium de LiFePO₄. A partir d'analyses de diffraction des rayons X in situ et de spectroscopie Mössbauer, un mélange des phases LiFePO₄ et FePO₄ est identifié au cours de la charge de la batterie. Le mécanisme d'intercalation/désintercalation, en accord avec le profil électrochimique présentant un plateau à 3,5V. Vs. Li⁺/Li, est biphasique [26]. Il existe cependant de petits domaines de solution solide observés expérimentalement en début et fin de (dé)charge par Yamada,[27]. Delacourt [28,29] et Dodd [30,31]. Se basant sur des données de DRX d'électrodes partiellement (dé)lithiées, Yamada remarqua une divergence des paramètres de la maille orthorhombique par rapport aux composés stoechiométriques LiFePO₄ et FePO₄ [27]. L'analyse par diffraction des neutrons d'un mélange des deux phases de composition nominale Li_{0,5}FePO₄ confirma l'existence de ces domaines de composition Li_{0,05}FePO₄ et Li_{0,89}FePO₄. Il a été montré par la suite que l'étendue du domaine de solution solide dépendait de la taille des particules [32,33,34]. Ces domaines de solutions solides étant donc peu étendus dans des particules de taille nanométrique, la concentration en porteurs de

charges est très faible au sein du matériau. De plus, si un ion Fe^{3+} est localisé dans le réseau LiFePO_4 , réciproquement Fe^{2+} dans un réseau FePO_4 , un « petit polaron »[i] se formera dont la mobilité intrinsèque est assez élevée. D'après l'équipe de Ceder et al [35]. il existe un fort couplage entre ce petit polaron et la lacune de lithium la plus proche. L'énergie d'activation pour le transfert du polaron augmente alors de 215 meV à 500 meV car le transfert de lacune est difficile. La faible conductivité électronique peut ainsi être expliquée par ce phénomène selon l'équipe de Delmas [36]. Face à ces constats pas moins de trois modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme d'intercalation/désintercalation du lithium. Le premier modèle de « réduction du noyau » (« shrinking model ») posé dès le départ par l'équipe de Goodenough et al. [17] puis modélisé plus tard par Srinivasan et Newman [37,38]. Est présenté sur la Figure II-9. A noter qu'Andersson et Thomas avaient utilisé ce modèle « radial » pour décrire la perte irréversible lors du premier cycle [39].

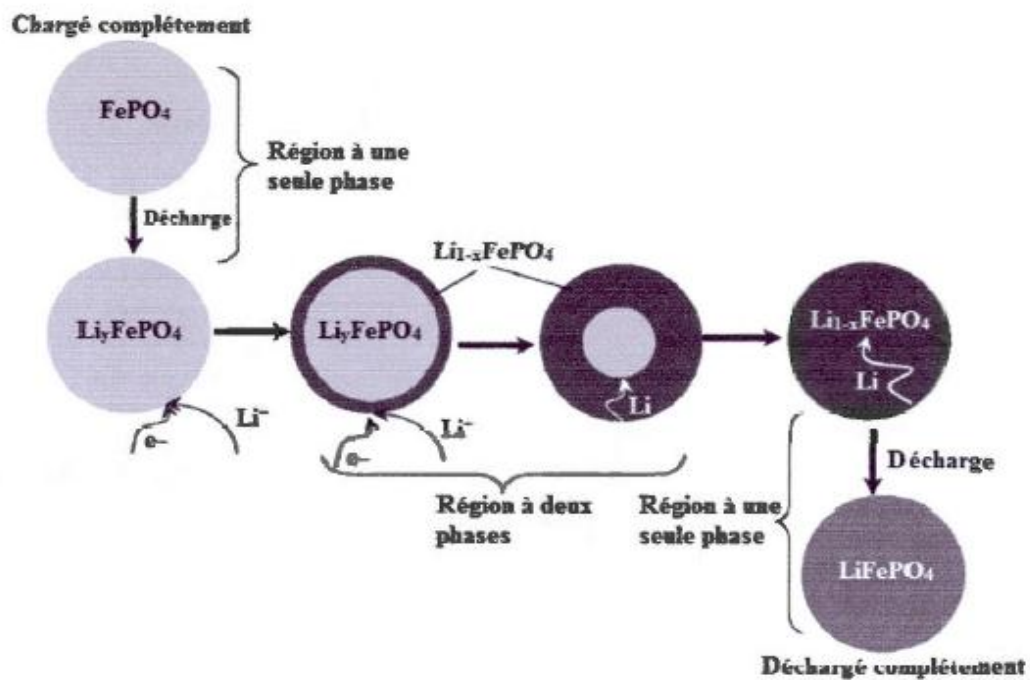


Figure II-9 Modèle « réduction du noyau », l'intercalation du lithium se fait radialement de la surface vers le cœur de la particule, similaire au modèle de type « cœur-coquille ».

Le modèle appelé domino-cascade a été développé pour expliquer le mécanisme d'insertion/désinsertion du lithium du LiFePO_4 . Les ions de lithium se déplacent dans la direction b et créent une interface entre les deux phases. Lorsque la désinsertion s'effectue, la région lithiée diminue face au déplacement du front de désinsertion. Ce phénomène est observé jusqu'à la disparition complète de la phase lithiée. Les différents dominos illustrés à la Figure II-10 sont attribués à des sections de la particule de LiFePO_4 . La cascade provient de l'enchaînement successif devant le front de désinsertion. Le phénomène est aussi observé pour le cas d'une insertion. Le mécanisme a été démontré par diffraction des rayons x ex situ et par microscopie électronique à transmission [40]. Ce modèle est aussi en concordance avec les calculs théoriques effectués par Allen et al. [41], en utilisant l'équation Avrami-Johnson-Mehl-Eroofev. Ils ont démontré que la transformation de phase est contrôlée par un front de désinsertion et non par un site de nucléation. Un autre modèle présumant un mécanisme de croissance à trois dimensions a été proposé par Srinivasan et al. [42]. Cependant, Laffont et al [43]. Confirme que ce modèle ne permet pas d'expliquer l'insertion/désinsertion du lithium dans la structure olivine gérée par une forte anisotropie de la diffusion du lithium. Par des résultats de spectroscopie de perte d'énergie de l'électron (EELS), ils ont démontré qu'il n'y a pas de solutions solides dans la zone interfaciale entre les deux compositions limites.

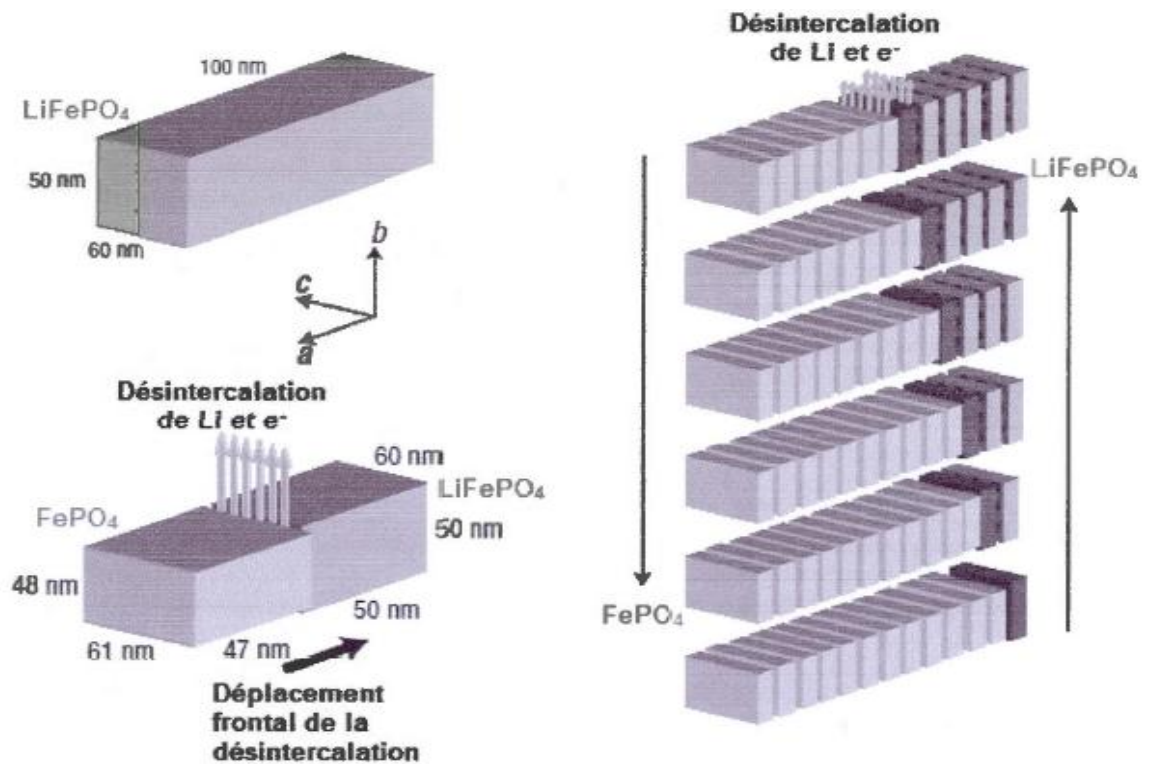


Figure II-10 : Schéma du mécanisme de désinsertion du lithium par le modèle domino cascade.

II-4.Caractérisation électrochimique : Cyclage

Le profil de voltage du LiFePO₄ est caractérisé par la présence d'un plateau de potentiel à 3,45 V vs. Li⁺/Li résultant de la coexistence des deux phases olivine à hétéro site [44].

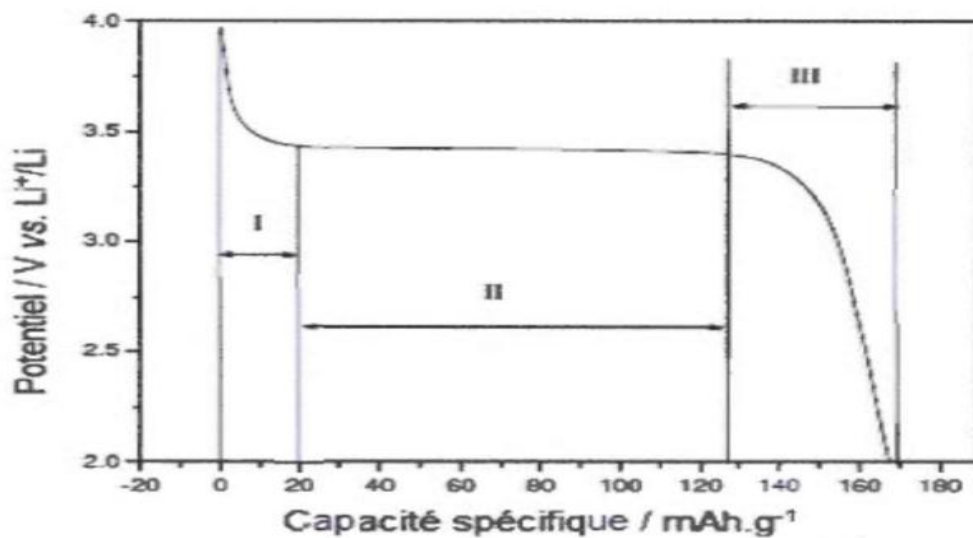
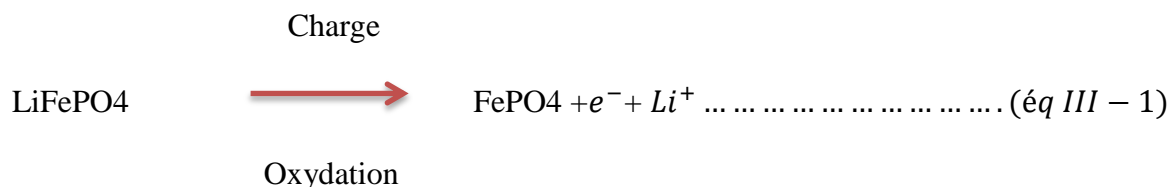


Figure II-11: Profil de voltage du LiFePO₄.

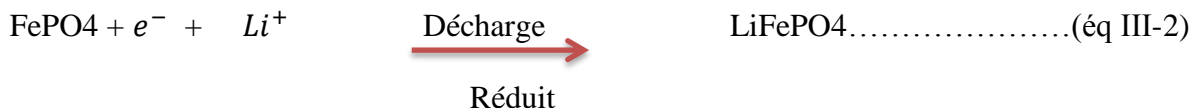
Le profil de voltage est caractérisé par la présence de trois régions. Au début de la région I, Une surtension est présente correspondant à la chute ohmique. Celle-ci est due à la résistance de la solution et de l'électrode. La polarisation est activée dans cette région qui est contrôlée par la cinétique. À ce stade, l'intérieur de la particule de Li (1-x)FePO_4 est appauvri en lithium et le fer a une valence de III. Dans la région (II), les deux phases coexistent et le potentiel demeure constant et indépendant du degré de l'intercalation du lithium. Cette région est contrôlée par les lois de la thermodynamique. Vers la fin de la décharge, le potentiel commence à diminuer pour atteindre la fin de la polarisation. Dans cette région le fer a une valence de (II). La fin de la courbe de décharge détermine la capacité spécifique du matériau La pente du profil est liée au degré de l'intercalation ou à la résistance de transfert de masse (R_{m1}). Les variations de potentiel dû à la R_{m1} augmentent en fonction du courant de décharge. La vitesse de cyclage a un effet sur l'allure du profil de décharge. Différentes densités de courant peuvent être imposées, ainsi plus de capacité peut être atteinte en diminuant la vitesse de cyclage. Lorsque cette vitesse est augmentée, les ions de lithium ne sont plus capables de porter la charge puisque le processus est forcé et le voltage est donc diminué marquant la fin du processus.

III.1.Cyclage des batteries

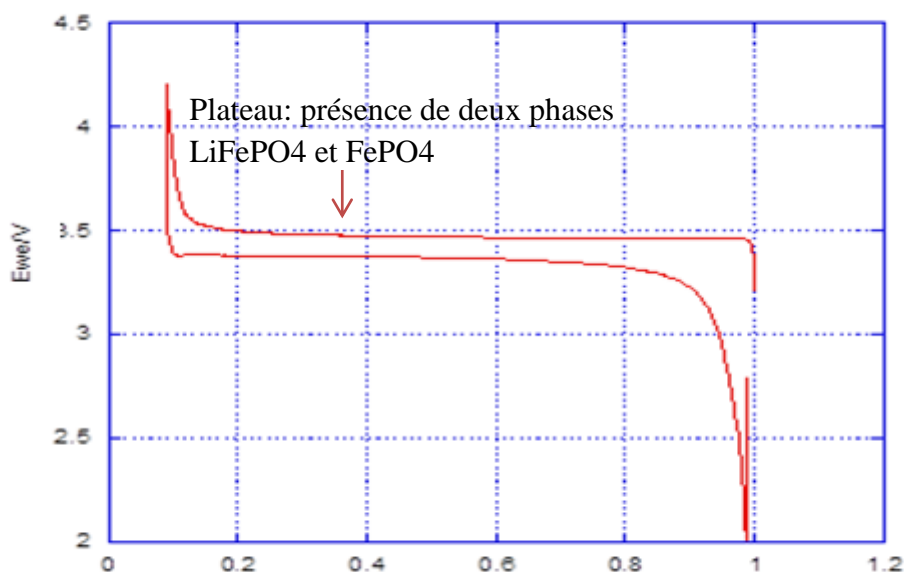
Le cyclage galvanostatique noté (GC) [45]. (Ou chronopotentiométrie) permet de mesurer la capacité d'une batterie. Un courant constant est appliqué aux bornes de la batterie et la réponse en potentiel en fonction du temps est mesurée. Cette technique permet d'oxyder ou de réduire le matériau actif (par exemple LiFePO₄) avec un contrôle de la vitesse de la réaction. Il permet aussi d'enregistrer des cycles à courant constant. Un courant positif est donc appliqué aux bornes de la batterie durant la charge (une oxydation de LiFePO₄). Le ratio atomique x dans le Li(x)FePO₄ de structure olivine est égal à 1. Lorsque le matériau est chargé, le lithium commence à se désinsérer au fur et à mesure jusqu'à ce que la structure soit dépourvue complètement de lithium et devient ainsi (FePO₄). La formule pour l'oxydation LiFePO₄ dans l'équation suivant (éq III-1) :



Tandis qu'un courant négatif est appliqué pendant la décharge c.à.d.l'insersion de lithium ou réduit le matériau actif (LiFePO₄) selon l'équation suivant (éq III-2):



Les deux phases (LiFePO₄/FePO₄) coexistent dans un plateau de potentiel Presque égal 3,45 V vs Li⁺/Li . Du système bi phasique, par exemple 20 % du LiFePO₄ (la masse active est chargé 80% c.à.d. 80 % de FePO₄ et resté 20% non chargé), La présence ou l'absence de lithium dans l'une des phases. La figure III-1 représenté la réaction biphasique.



La Figure III-1 : Présence d'un plateau synonyme d'une réaction biphasique entre les deux phases LiFePO₄ et FePO₄. Le régime de cyclage est de 1C.

Lors de la désinsertion du Li⁺ de la structure du LiFePO₄, les ions Fe⁺² sont oxydés

En Fe⁺³, ce qui provoque un changement important des longueurs des liaisons covalentes Fe-O et O-O dans les octaèdres FeO₆, et donc des distances O-O de l'arrête commune entre les octaèdres FeO₆ et les tétraèdres PO₄. Ces changements sont si importants qu'il est difficile pour les ions Fe⁺³ de se trouver en quantité suffisante dans le LiFePO₄, et similairement pour les ions Fe⁺² dans la structure du FePO₄. Ceci rend impossible la formation d'un large domaine de solution solide, et la transition LiFePO₄/FePO₄ se produit donc dans un domaine à deux phases (figure III-1): l'une riche en Li, l'autre pauvre en Li. Des études récentes parlent de l'existence d'un domaine de solution solide du LiFePO₄ à des températures supérieures à 350°C [46], mais nous ne sommes pas dans ces conditions.

Les propriétés électrochimiques du LFP ont initialement montré un faible état de charge expliqué par la faible conductivité électronique du phosphate de fer ($\sim 10^{-10}$ S.cm⁻¹) [47] ainsi qu'à son faible coefficient de diffusion des ions lithium, (entre 10^{-10} et 10^{-16} cm².s⁻¹) [48,49]. Par conséquent, des capacités maximales avoisinant les 110 mAh.g⁻¹ ont tout d'abord été mesurées sur des particules de LFP [50]. Différentes stratégies ont alors été utilisées afin

d'améliorer les performances électrochimiques, la diminution de la taille des particules [51,52,53]. La substitution partielle du Fe avec d'autres métaux de transitions tels que Mg, Al, Ti, ou Nb pour augmenter la conductivité électronique. Goodenough et al [54]. ont amélioré les performances à haute vitesse en stabilisant avec de l'azote ou du soufre les atomes de Fe partiellement non coordonnés de la surface des particules, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire à la désolvatation du Li lors de l'intercalation. Armand et al [55]. ont été les premiers à observer qu'une encapsulation des particules par une fine couche de carbone conducteur avait pour effet d'augmenter considérablement la percolation électronique sans empêcher l'insertion du Li^+ . Ils ont ainsi pu obtenir une capacité de 170 mAh.g^{-1} à une vitesse de 1C (1 heure pour une décharge complète) [56]. Différentes morphologies, compositions chimiques, épaisseurs et cristallinités de la couche de carbone ainsi que leurs impacts sur le comportement électrochimique du matériau ont depuis été largement étudiés [57]. Par exemple, Kang et Ceder ont récemment rapporté l'obtention d'une capacité spécifique de 60 mAh.g^{-1} à une vitesse de décharge de 397C (9 secondes pour une décharge complète) [58]. La Figure III-2 montre les courbes de charge/décharge galvanostatiques d'une électrode de LiFePO_4 de 1C à 60C. Les performances du matériau sont également mises en évidence dans la Figure en insert qui représente la capacité en fonction de la vitesse C appliquée, et dans laquelle 80 mAh.g^{-1} est obtenue à 40C (1 minute 30 secondes).

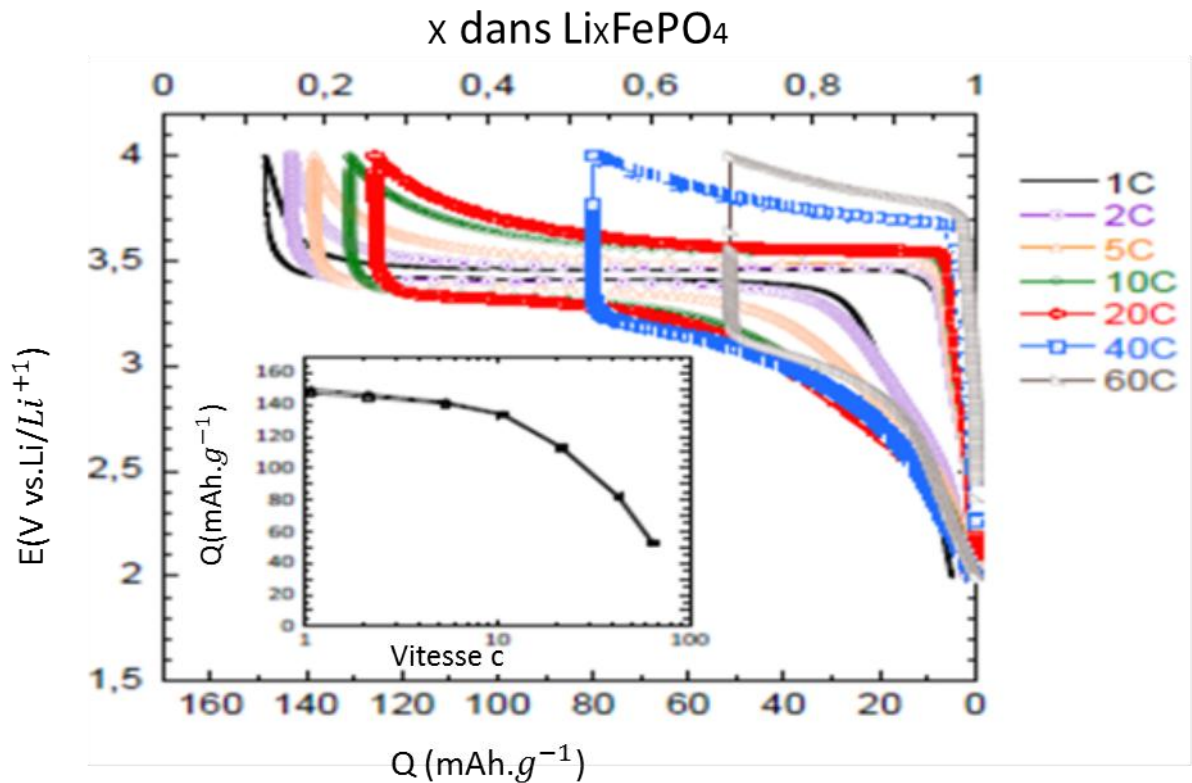


Figure III-2 : Courbes de cyclage (charge/décharge) enregistrées en mode galvanostatiques du LiFePO_4 de 1C à 60 C. La figure insérée en bas à gauche représente la capacité en fonction du régime de cyclage C.

Dans la fenêtre 3 V à 4,2 V vs Li du profile de voltage, le matériau LiFePO_4 a été électrochimiquement formé au régime C. On a reporté sur la figure III-2 les cycles réalisés à régime respectivement, 60C, 40C, 20C, 10C, 5C, 2C, au régime plus rapide de C, et On observe que la capacité est égale à 50 mAh.g^{-1} en régime 60 C (1 Li^+ échangé en 1 minute) Tandis que la capacité 150 mAh.g^{-1} est mesurée à 1C (1 Li^+ échangé en 1 heure), ce référer à la dissolution partielle du Fe dans l'électrolyte à des températures supérieures à 50°C, ce qui provoque une perte important de la capacité avec le nombre de cycles.

D'autre part, Il existe autre type de courbe électrochimique, l'absence de plateau de charge/décharge suggère donc que la réaction électrochimique ne s'accompagne pas de changement de phase structurale (système bi phasique), comme c'est le cas dans le

LiFePO₄ par exemple. Cette courbe électrochimique est appelée solution solide ou forme lisse comme par exemple dans le cas du matériau de l'électrode positive LiV₃O₈.

Pour un régime donné, le courant imposé est calculé à partir de la quantité de matériau actif (LiFePO₄) présente dans l'électrode de travail. La quantité de charges électriques est directement liée au courant imposé qui est donné par l'équation suivante:

$$I = \frac{Q(c)}{t} \dots\dots\dots(\text{éq III-3})$$

Où :

I est la valeur du courant (A), Q(c): représente la quantité de charges électriques

Déplacées par les électrons. Elle est notée Q et se mesure en Coulomb (C). Et Q(c)= n_e .e

n_e : Nombre d'électrons.

e : 1,6 x 10⁻¹⁹C.

La durée de passage du courant est noté t et s'exprime en seconde. Si t est exprimé en heure, t est obtenue en 1 h = 3600s. L'électrode de LiFePO₄ est une électrode composite élaborée à partir de la matière active de LiFePO₄ sa masse ma (LiFePO₄).et La masse molaire du matériau active(LiFePO₄) est M(LiFePO₄)=157.7mol/g, si on calcule le nombre de mole n pour cette matériau.

On a :

$$n \text{ (mol)} \quad \longleftrightarrow \quad ma(g).$$

$$1 \text{ mol} \quad \longleftrightarrow \quad M \text{ (mol /g)}$$

$$\text{Alors : } n = \frac{ma}{M}$$

Donc n * Na=n * 6,022 × 10²³= nombre d'unités formulaires.

Chaque unité formulaire donne un électron donc, le nombre d'électrons pour une charge ou décharge complète ne = $\frac{(6.002 \times 10^{23} * ma)}{157.7}$ Ce qui correspon une charge. Q= n_e * e,Le courant du charge ou décharge I = $\frac{Q}{t}$. Pour un régime 1C de charge (charge complète en une heure) t=3600s:

$$I(\text{mA}) = \frac{Na \cdot n \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{3600} = 168.8 \cdot m_a \text{ (g)} \dots \dots \dots (\text{éq III-4})$$

Cette relation est établie pour un régime 1C, c'est une charge /ou décharge complète en une heure. Par exemple, un régime permettant d'effectuer une charge en deux heures est noté C/2 le courant $I_{C/2} = I \text{ (mA)}/2$. Une décharge effectuée en 30 minutes (0.5 h) est donc notée comme 2C (c.-à-d. C/0.5). Le courant est $I_{2c} = 2 \cdot 168.8 \cdot m_a \text{ (g)}$. De ce qui précède le courant écrire selon l'Équation (éq III-5):

$$I = \frac{(c)}{t} \cdot m_a \dots \dots \dots (\text{éq III-5})$$

Où I est le courant à déterminer (mA), C'est la capacité théorique LiFePO_4 (mAh/g), t représente le temps pendant lequel le courant sera imposé (h) et m_a est la masse du matériau actif (g). Il est possible de varier la vitesse de cyclage, il en résulte plusieurs courbes de décharge (ou de charges) avec différents temps de décharge (ou de charge) comme le montre la Figure III-3.

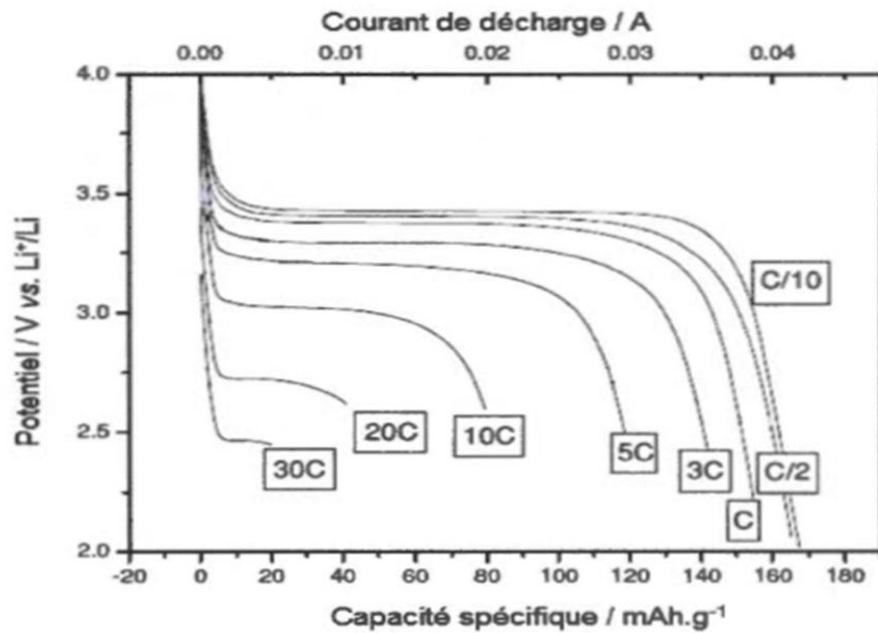


Figure III- 3 : Courbes de décharges à différentes vitesses de cyclage.

Dans la figure III-3, la nomination C désigne que pour un courant imposé, le matériau actif est totalement chargé (oxydé) ou déchargé (réduit) pendant une heure. Une valeur de C/5 correspond donc à une charge ou une décharge pendant 5 h.

III.2.XAS (SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X) :**III.2.1. Principes**

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est une technique d'analyse atomique de la matière qui permet de déterminer l'ordre local autour d'atomes absorbants d'espèce chimique choisie. Elle renseigne sur la nature, le nombre et la distance des atomes environnants ainsi que sur l'état d'oxydation de l'absorbeur. On peut aussi observer, en fonction de la température, de la pression ou de tout autre paramètre expérimental, la variation de ces grandeurs. L'absorption X est applicable à tous les états de la matière (gaz, liquide, solide) et ne demande pas d'ordre à longue distance, contrairement à la diffraction des rayons X (DRX). C'est ainsi une méthode utile pour étudier l'environnement de phases amorphes et de petites particules, qui sont très difficiles à caractériser par d'autres techniques d'analyses [59,60]. L'absorption X présente l'avantage supplémentaire de pouvoir réaliser des analyses in situ [61,62]. La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'effet photoélectrique. Elle correspond à l'excitation d'un électron d'un niveau de coeur d'un atome donné par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à l'énergie de liaison de l'électron. L'analyse XAS consiste alors à mesurer, en fonction de l'énergie des photons incidents, les variations du coefficient linéaire d'absorption μ d'un échantillon soumis à un rayonnement X généralement fourni par une source synchrotron. Lorsqu'un flux de photons X, d'intensité I_0 , arrive sur un échantillon d'épaisseur x , une partie de ces photons est absorbée par le matériau. L'intensité I non absorbée par l'échantillon répond à la loi de Beer-Lambert (Eq III-6) :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu x) \dots\dots\dots \text{(Eq III-6)}$$

Ou :

μ : est le coefficient d'absorption de l'élément.

x : est l'épaisseur de l'échantillon.

I_0 : est l'intensité du rayonnement incident.

I : est l'intensité transmise.

X : l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption μ présente des seuils d'absorption. Ces seuils sont associés à l'éjection des électrons des différentes couches électroniques des atomes. Ils sont notés par une lettre correspondant au premier nombre quantique n de la couche de départ, respectivement K, L, M... pour $n = 1, 2, 3...$. L'énergie des niveaux de coeur dépend aussi du second nombre quantique atomiques l . De plus, dès que l est différent de zéro, le couplage spin-orbite des états de coeur amène une subdivision supplémentaire en deux seuils et caractérisé par le nombre quantique j . On distingue ces seuils par un simple indice qui va décroissant avec l'énergie d'apparition. Dans cette thèse, nous avons étudié les seuils K ($n = 1, l = 0$, soit $1s$), L1 ($n = 2, l = 0$, soit $2s$) et L3 ($n = 2, l = 1, j = 3/2$, soit $2p_{3/2}$).

L'énergie de ces seuils est une caractéristique de chaque élément chimique (Figure III-4). C'est cette propriété qui en fait une sonde sélective particulièrement intéressante.

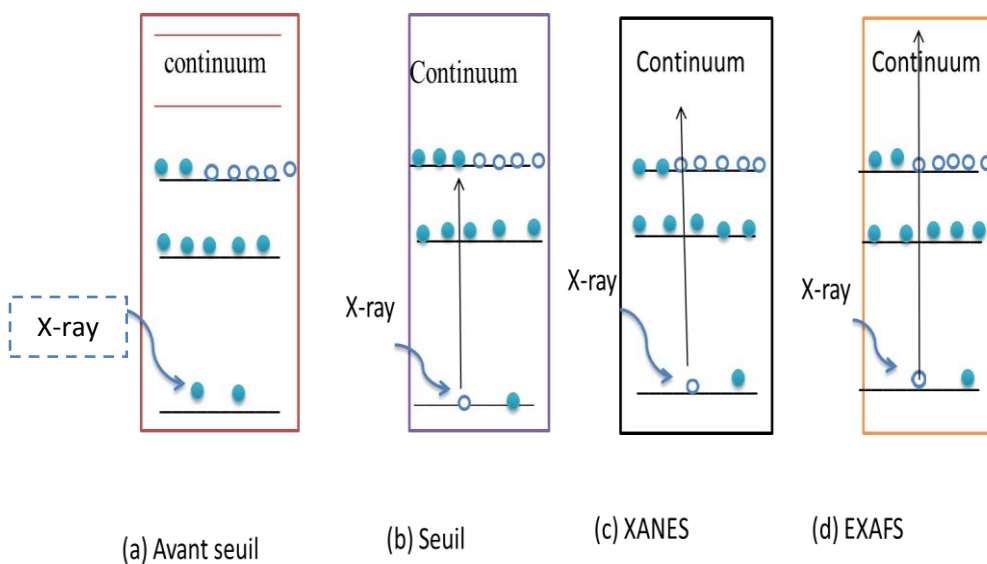
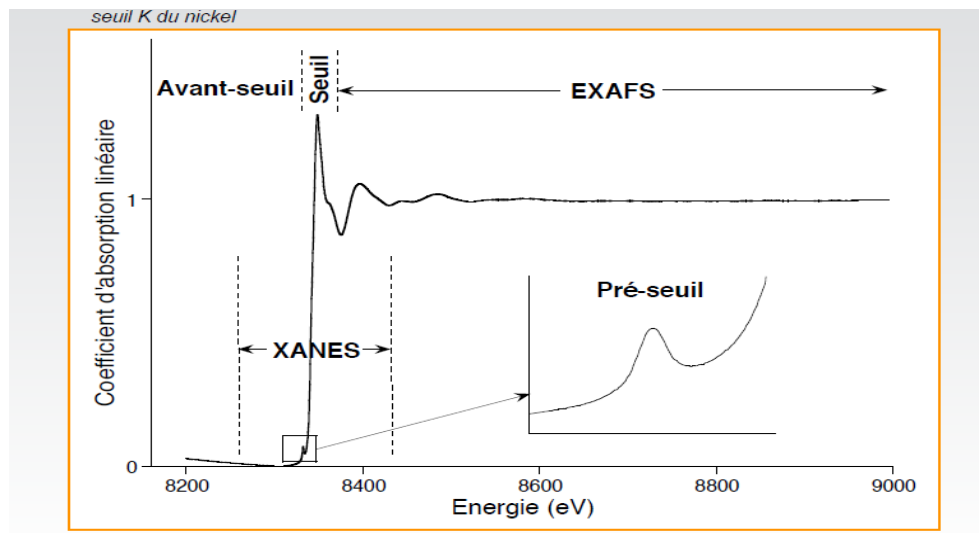


Figure III-4 : Phénomènes mis en jeu lors du processus d'absorption des rayons X.

Si E_0 est l'énergie d'ionisation des électrons de cœur (par exemple 1s) de l'élément sondé, nous distinguons plusieurs régions sur le spectre d'absorption.

III.2.1a. Avant seuil

Cette région du spectre d'absorption des rayons X se situe sur une gamme d'énergies inférieures à l'énergie d'ionisation E_0 . Cette zone est formée d'un coefficient d'absorption lentement décroissant. En dessous du seuil, ($E < E_0$), les photons sont très peu absorbés car

pas assez énergétiques pour arracher l'électron de cœur de l'atome sondé (cas (a) de la Figure III-4).

III.2.1.b. Le seuil

Quand l'énergie du photon dépasse E_0 , des transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux inoccupés et on observe une augmentation abrupte du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil d'absorption (cas (b) de la Figure III-4). 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 la photoélectron entre dans le continuum et peut se propager, voir éventuellement, sortir du matériau et être détecté avec une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie des photons ($h\nu$) et l'énergie de liaison E_0 selon l'équation (Eq III-7) :

$$E_c = h\nu - E_0 \quad \dots\dots\dots (Eq III-7)$$

Généralement, on distingue deux domaines dans un spectre d'absorption X :

III.2.1.c.XANES (X Rays Absorption Near Edge Structure)

Qu'est-ce que XANES?

Région	Transitions	Contenu de l'information
Pré-edge	Caractéristiques causées par les transitions électroniques à états liés vides. Probabilité de transition contrôlée par des règles de sélection dipolaires.	Géométrie locale autour de l'atome absorbant. Dépendance de l'état d'oxydation et de la liaison caractéristiques (déplacement chimique).
Edge	Définit le seuil d'ionisation aux états du continuum.	Dépend de l'état d'oxydation (déplacement chimique), le bord principal passe à une énergie plus élevée avec un état d'oxydation accru. (Jusqu'à 5 eV par changement d'unité).

EXAFS Data Collection and Analysis Course, APS, July 26-29, 2005.

XANES, qui signifie X-ray Absorption Near Edge Structure (soit en français Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X. 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, et donc de relativement basse énergie cinétique du photoélectron, le libre parcours moyen de celui-ci est grand. Il sonde donc une zone assez étendue autour de l'absorbeur. La section efficace de diffusion élastique de l'électron sur les autres atomes étant assez grande, on observe aussi des phénomènes de diffusion multiple. 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 Near Edge Structure) (cas (c) de la Figure III-4). La spectroscopie XANES (X-Ray Absorption Near Edge 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 [63, 64, 65].

III.2.1.d.EXAFS (X Rays Absorption Fine Structure)

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure) est une technique d'absorption des rayons X. Elle consiste à mesurer le coefficient d'absorption $\mu(E)$ autour d'un seuil d'absorption d'un élément donné en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$. Le spectre ainsi obtenu présente juste après le XANES, des oscillations appelées EXAFS ou spectre d'interférence. Ces oscillations sont le résultat des interférences entre deux ondes associées à un électron : une, qui est émise par un atome qu'on appelle atome central et une onde rétrodiffusée par un atome voisin. Cette technique est chimiquement sélective et sensible à l'ordre local. La figure III-5 représente le dispositif de l'EXAFS.

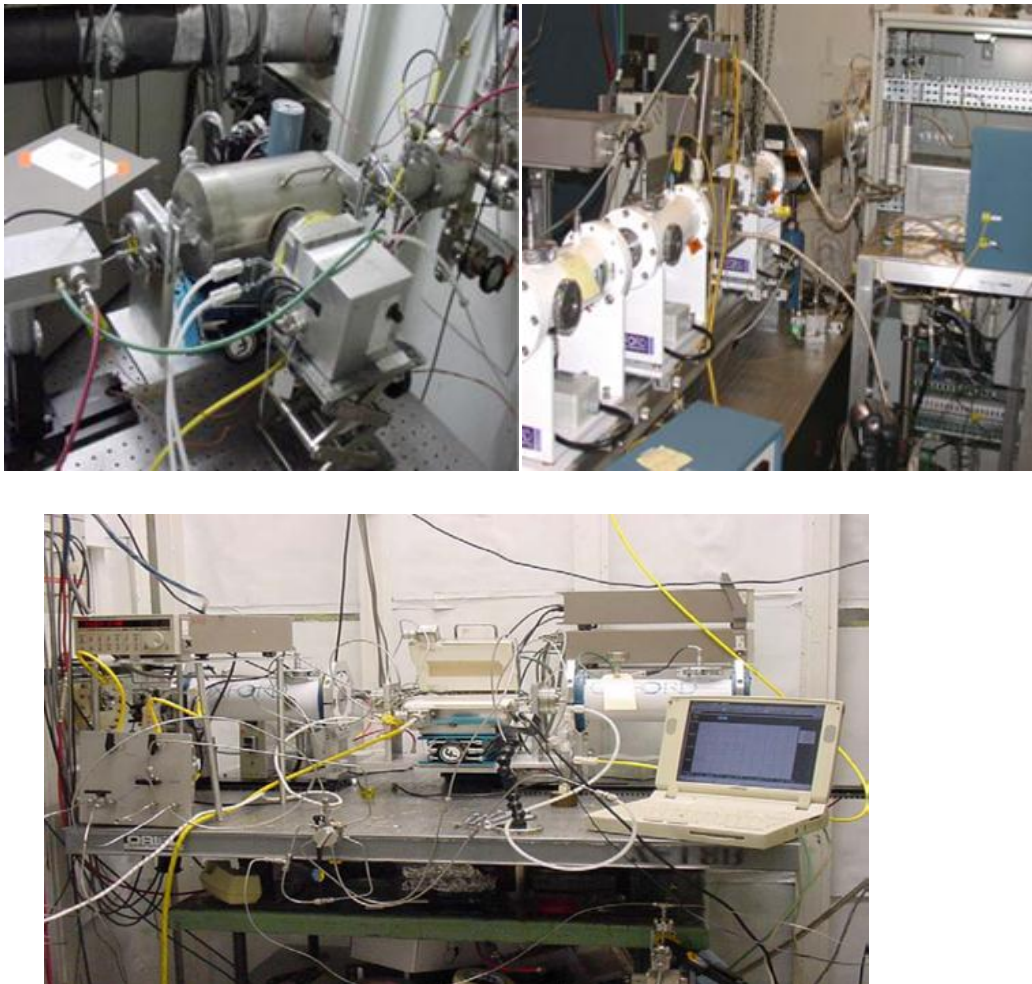


Figure III-5 : Expériences XAFS utilisées par UOP.

3. L'approximation dipolaire électrique dans laquelle la source excitatrice est représentée par un opérateur $H = r\varepsilon$ où ε est le champ électrique. Ceci est valable dans le cas où $k.a \ll 1$, où k est le vecteur d'onde de photons primaires et $a = a_0/Z$ est la région d'interaction donnée par l'extension spatiale de l'orbitale 1s avec a_0 le rayon de Bohr et Z le nombre atomique.

III.2.1.d.1. Approximation de la diffusion simple

Dans l'approximation de la diffusion simple, on ne considère que le parcours d'aller et retour de l'électron entre l'atome central et chacun des atomes voisins (Figure III-6).

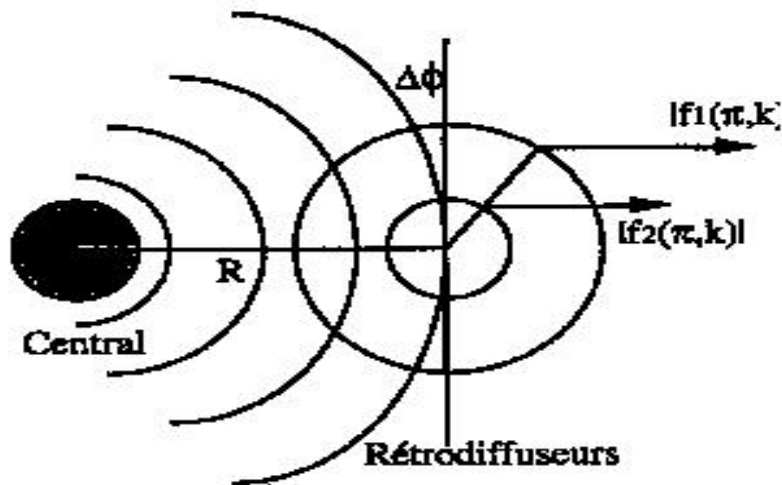


Figure III-6: Schéma du processus de diffusion simple.

Dans cette approximation, le photoélectron éjecté de l'atome central sera rétrodiffusé à 180° par l'atome voisin. L'état final $|f\rangle$ peut être décomposé en deux parties :

$$|f_0\rangle + |\delta f\rangle$$

La fonction d'onde $|f_0\rangle$ décrit l'atome central isolé, quant à $|\delta f\rangle$, elle représente une légère perturbation traduisant la rétrodiffusion par l'atome voisin. Dans ce cas, l'absorption peut être définie par l'élément de matrice au premier ordre de la règle d'Or de Fermi :

$$\mu \propto \left| \langle f_0 | H | i \rangle \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \langle \delta f | H | i \rangle \langle f_0 | H | i \rangle \dots \dots \dots \text{(éq III-11)}$$

Introduisant la formule de μ (éq III- 11) dans l'équation (éq III-9) :

$$\chi(E) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\langle \delta f | H | i \rangle}{\langle f_0 | H | i \rangle} \right] \dots \dots \dots \text{(éq III-12)}$$

Avec

$$\mu_0 = | \langle f_0 | H | i \rangle |^2 \dots \dots \dots \text{(éq III-13)}$$

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 H_{L+} ayant un déphasage dû l'interaction coulombienne quand cet électron a traversé le potentiel de l'atome central d'où :

$$| \delta f \rangle = | f_0 \rangle H_{L+} (K, r) \exp(i\delta L) \dots \dots \dots \text{(éq III-14)}$$

H_{L+} 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 :

$$| f \rangle \equiv P \rightarrow L = 1, \quad \text{d'ou} \quad | f_1 \rangle = | f_0 \rangle \frac{i \exp(i \exp(ikr))}{2kr} \exp(i\delta_1) \dots \dots \dots \text{(éq III 15)}$$

III.2.1.d. 2. Perte inélastique

Du fait 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 qui est fonction de l'énergie cinétique.

$$\lambda = \frac{1}{0.53} \left[\left(\frac{3.9}{K} \right)^4 + K \right] \dots \dots \dots \text{(éq III-16)}$$

Où, K est le vecteur d'onde qu'on peut calculer à partir de (eq III-8).

III.2.1.d.3. Désordre structural et agitation thermique

La distance entre l'atome central et tous les atomes voisins de la même couche n'est pas fixe. En effet, les distances atomiques d'une couche présentent des fluctuations autour d'une valeur moyenne R par rapport à l'atome central. La distribution des distances est due au désordre structural et à l'agitation thermique. Elle peut être décrite par une fonction gaussienne. Ceci a pour conséquence l'atténuation des oscillations EXAFS par un facteur correctif $\exp(-2\sigma^2 k^2)$

Où σ est le facteur de DEBYE – WALLER.

En prenant en considération ce facteur correctif et toutes les simplifications mentionnées auparavant, l'expression finale du signal EXAFS peut être donnée sous la forme :

$$\chi(K) = -S_0^2 \frac{|\pi, K|}{KR^2} e^{-2\sigma^2 K^2} e^{2R/\lambda} \sin(2KR + 2\delta_1 + \phi(\pi, R)) \dots \dots \dots \text{(éq III-17)}$$

Où :

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

σ : est le facteur de Debye Waller. Ce terme rend compte de l'atténuation du signal dû au Désordre au voisinage de l'atome absorbeur. Ce désordre résulte en partie de l'agitation thermique.

k : est le 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.

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

δ_1 : est le déphasage de l'atome central. ϕ : est le déphasage de l'atome voisin.

L'expression (éq III-14) de l'EXAFS n'est valable que pour une paire d'atomes (central et voisin). Si l'atome central est entouré de N couches, et que la couche i est composée de n_i atomes placés à la même distance R_i , alors le signal EXAFS total sera donné par

$$\chi(K) = -S_0^2 \sum_i n_i \frac{|\phi_i(\pi, K)|}{KR_i^2} e^{2\sigma^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda} \sin(2KR_i + 2\delta_i + \phi_i(\pi, R_i)) \dots \dots \dots$$

(éq III-18)

L'expression (12) considère le cas d'une diffusion simple. En effet, dans le cas général, nous pouvons supposer que l'énergie cinétique de l'électron excité est suffisamment élevée pour que l'électron émis d'un atome central soit rétrodiffusé par un seul atome voisin avec un angle de 180° (l'approximation de la diffusion simple), soit diffusé vers le vide. Cette approximation est justifiée dans les premières oscillations d'EXAFS où contribue la première couche

atomique. Cette supposition peut générer des erreurs importantes sur les couches plus éloignées, d'où la nécessité de tenir compte de la diffusion multiple.

III.2.1.d.4. Diffusion multiple

Dans l'approximation d'une diffusion multiple, trois atomes au moins doivent intervenir. 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 [67].

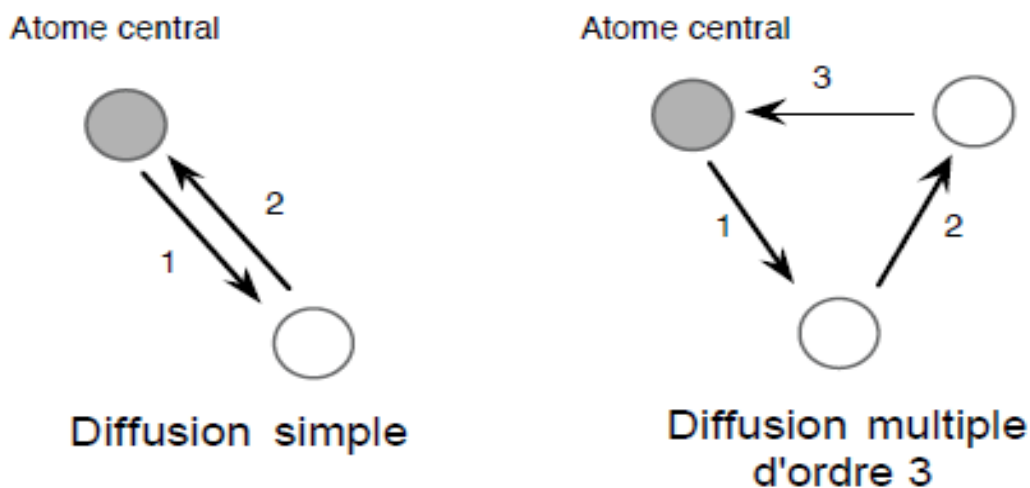


Figure III-7: Diffusion simple et diffusion multiple.

III.2.1.d.5. Acquisition et analyse des spectres EXAFS

L'acquisition des spectres d'absorption peut se faire selon trois grands modes de détection :

1. le mode transmission : le signal d'absorption est donné par la loi de Beer-Lambert. Ce mode est réservé aux échantillons concentrés en éléments absorbant. C'est une technique de caractérisation du volume.

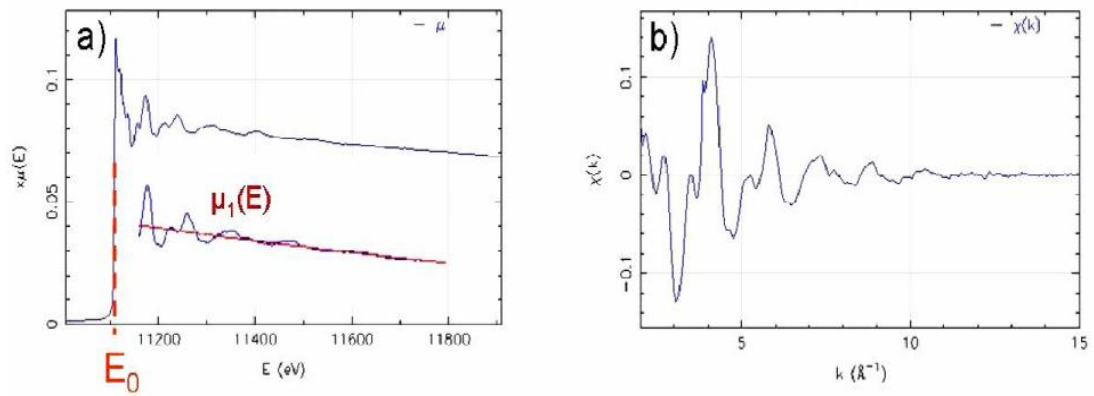


Figure III-8: Traitement du spectre brut (a). Obtention du signal EXAFS (b).

2. le mode 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'Essexcitation radiative (fluorescence) et non radiative (TEY). Le spectre expérimental (μ) représenté dans la figure III-8 (a) 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-8 (b)). Le signal EXAFS est donc égal à :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_0}$$

La transformée de Fourier (TF) du spectre d'absorption permet ensuite 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 $\chi(k)$, 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 :

$$FDR = \left| \text{TF}[w(k)k^n\chi(k)] \right|_{k_{min}}^{k_{max}}$$

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 [68]. L'amplification des oscillations lointaines risquent d'augmenter le bruit.

III.2.2. Réalisation pratique d'une expérience

Cette partie est consacrée aux descriptions des dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail. Dans un premier temps, nous verrons quels paramètres mesurer pour déterminer la valeur du coefficient d'absorption, et comment les obtenir. Nous étudierons ensuite le moyen d'obtenir un faisceau de rayons X monochromatique, et les critères auxquels doit répondre l'échantillon. Enfin, nous verrons brièvement le principe des détecteurs.

III.2.2.1. Mesure du coefficient d'absorption

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

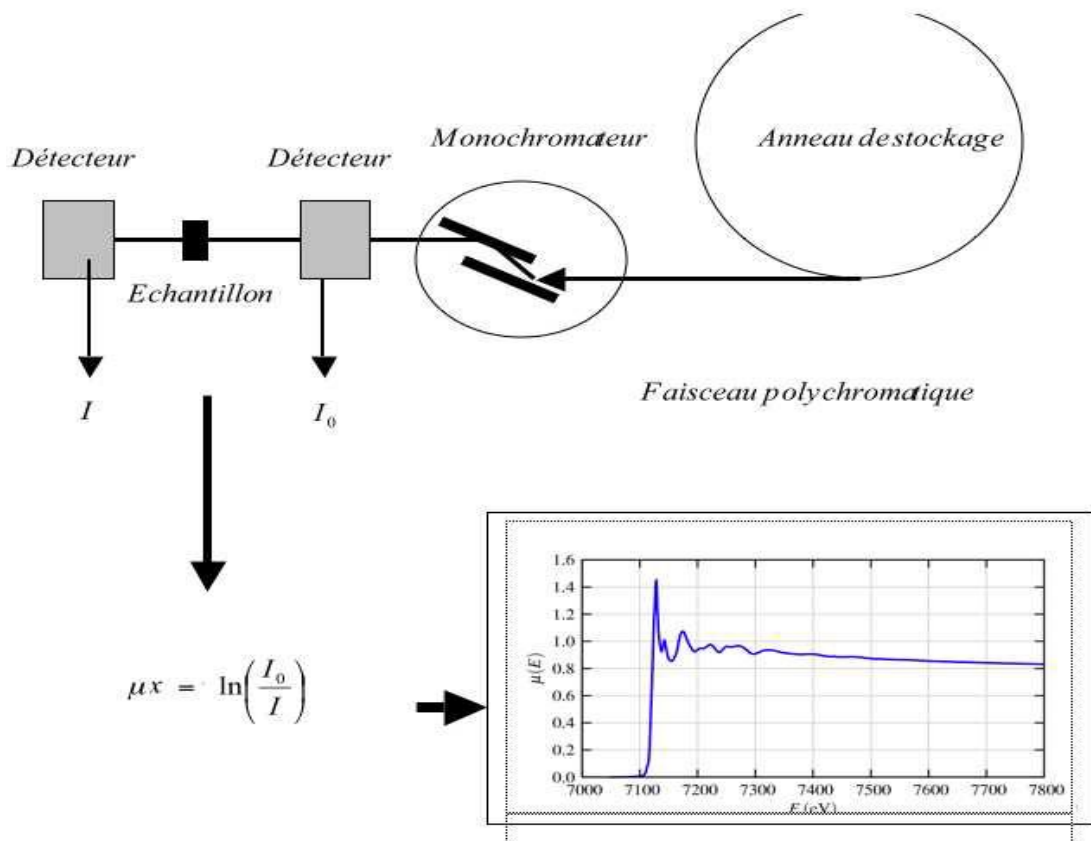


Schéma III-9 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption des rayons X.

Il existe deux dispositifs expérimentaux pour mesurer le coefficient d'absorption, soit le montage en transmission, soit celui en émission secondaire. Il y a deux émissions secondaires utilisées, la fluorescence ou la détection de photoélectrons. Pour les expériences de transmission, on utilise le dispositif expérimental du schéma suivant [69].

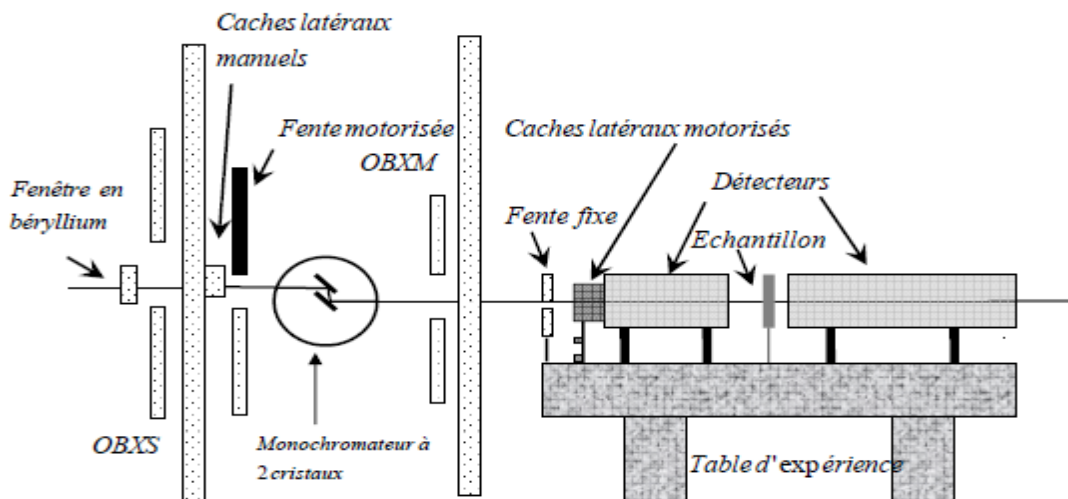


Schéma III-10 : Schéma d'expérience en mode transmission.

Pour des matériaux où on ne peut pas avoir un flux transmis, on récupère la fluorescence ou les photoélectrons (Les couches minces par exemple).

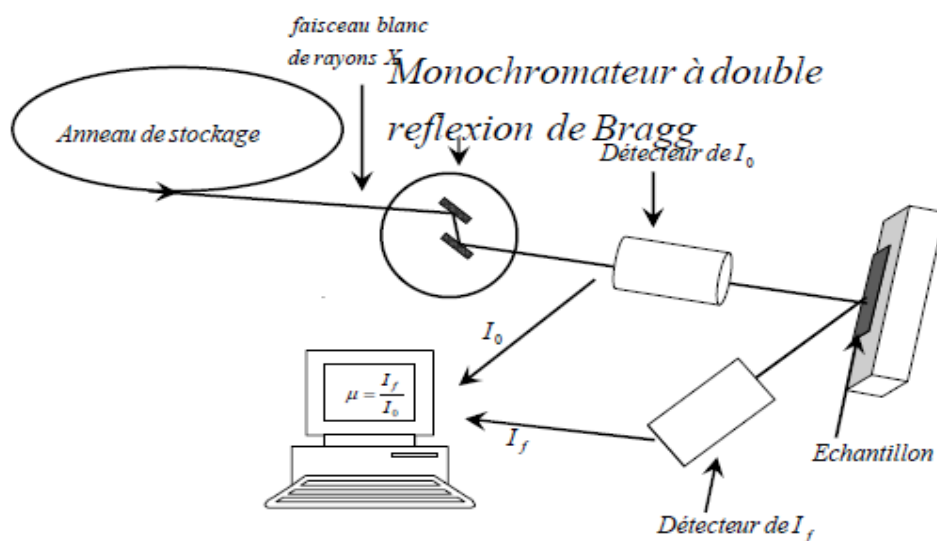


Schéma III-11 : Montage en fluorescence ou détection d'électrons.

III.2.2.2. Balayage en énergie

La mesure des intensités, que ce soit pour un montage en fluorescence ou pour un montage en transmission, se fait suivant l'énergie du faisceau incident. 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.2.2.2.a. Rayonnement synchrotron

Lorsqu'une particule chargée est accélérée, elle émet du rayonnement. Si la vitesse de la particule est relativiste, alors le rayonnement sera émis dans un cône très étroit, d'ouverture (mc^2/E). Cette propriété est utilisée dans les synchrotrons, qui placent le long du trajet des électrons des éléments d'insertion, servant à modifier leur trajectoire de façon à les faire rayonner de la façon désirée. Les lignes de lumière de photoémission utilisent comme source de lumière un onduleur, élément composé d'une série de dipôles magnétiques alternés. Les propriétés du rayonnement synchrotron sont [70,71]:1°. La continuité spectrale à courte longueur d'onde allant des rayons X (RX) à l'infrarouge(IR) : RX ($h\nu \geq 1 \text{ keV}$ soit $\lambda \leq 10 \text{ \AA}$), IR ($1 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \text{ mm}$).2°. la grande brillance spectrale : Le rayonnement synchrotron est au moins un milliard de fois ou plus brillant que les sources usuelles de RX.3°. La collimation naturelle de l'ordre du milli radian. Le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture très faible, dont l'axe est tangent à la trajectoire, et la direction orientée vers l'avant. Cette émission peut être focalisée dans le plan de l'orbite des particules.4°. La polarisation. Le rayonnement émis est polarisé linéairement selon le plan de l'orbite des particules chargées dans l'anneau du synchrotron. Ceci permet d'accéder à la symétrie des états (orbitales) électroniques mis en jeu dans la structure de bande mesurée par photoémission.5°. La structure temporelle pulsée. Les particules sont injectées dans l'anneau sous forme de paquets, ce qui confère au rayonnement un caractère pulsé.



Figure III-12: Schéma de principe d'un synchrotron.

- Le LINAC : La rampe de lancement des électrons et la ligne de transfert
- Le booster : la ronde endiablée des électrons.
- L'anneau de stockage: la piste de fond des électrons.
- Les lignes de lumière: interfaces entre l'anneau de stockage et les expériences.

Les sources de rayonnement synchrotron sont donc constituées entre autre des anneaux de stockage autour desquels sont construits tangentiellement des lignes de lumière qui acheminent le faisceau vers les stations expérimentales. Les anneaux de stockage comprennent des sections courbes et droites constituées des combinaisons des sources champs magnétique et électrique. Les sources de champs magnétiques (aimants de courbure, onduleur) servent à produire le rayonnement en déviant le faisceau des particules de leur trajectoire. Les sources de champ électrique (cavité radiofréquence) servant à ré accélérer les particules pour maintenir leur énergie (Figure III-13).

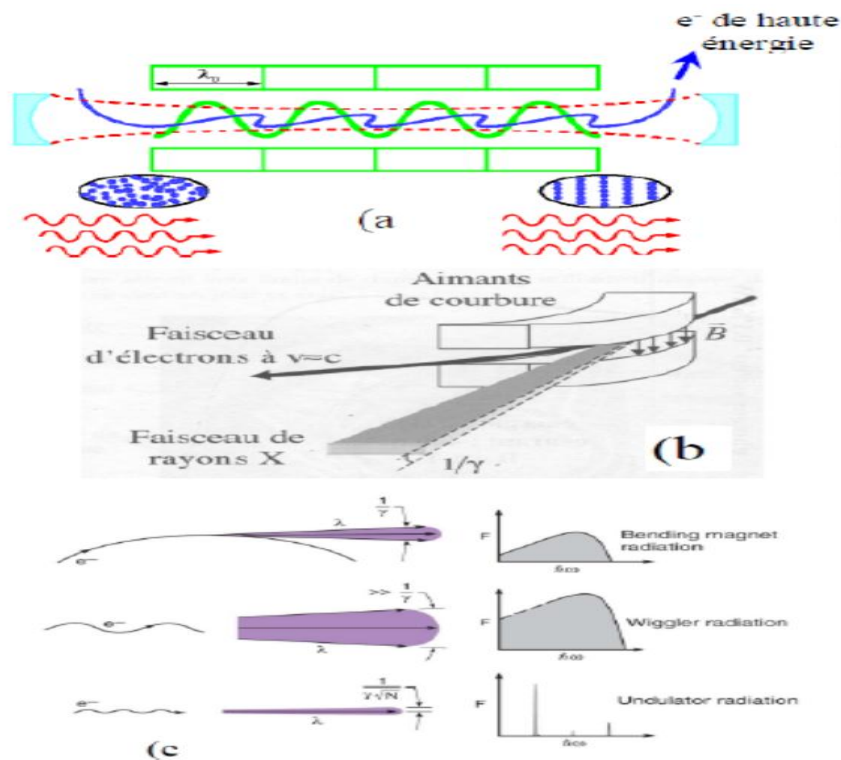


Figure III-13: Schémas de principe du rayonnement synchrotron (a) utilisant un ondulateur (b) utilisant un aimant de courbure. (c) Profil (à gauche) et spectre d'émission (à droite).

III.2.2.2 .b. Le monochromateur

La distribution régulière et ordonnée des atomes dans les réseaux cristallins sur des plans réticulaires séparés par une distance d , a attribué aux cristaux une spécificité exceptionnelle, la séparation des faisceaux lumineux suivant leurs longueurs d'onde. Le dispositif expérimental utilisé est appelé le monochromateur [72].

La séparation des longueurs d'onde se produit selon la loi de diffraction de Bragg

$$2. d.\sin\theta = k.\lambda$$

d : Distance réticulaire

θ : angle de diffraction. λ : longueur d'onde des rayons diffractés, K : nombre entier.

$k = 1$ correspond au spectre fondamental, $k > 1$ correspond aux harmoniques.

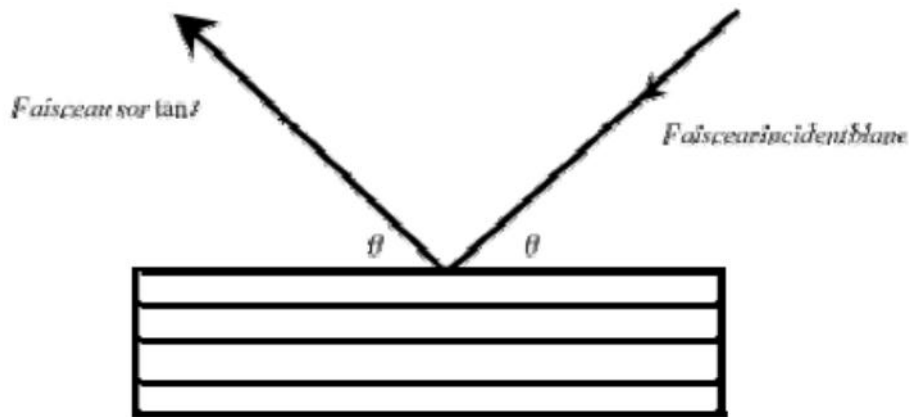


Schéma III-14 : Monochromateur à un cristal.

Cette relation découle des interférences par le réseau cristallin. La forme analytique montre que la longueur d'onde du rayon diffracté est de l'ordre de la distance réticulaire.

Comme la distance d est constante, une variation de l'angle d'incidence engendre une variation de la longueur d'onde. Un simple pilotage du cristal nous permet d'avoir la longueur d'onde désirée.

Dans un monochromateur à un cristal, le pilotage du monochromateur et la détection des rayons sortants exigent un dispositif expérimental qui permet de suivre le rayon sortant ce qui rend son utilisation délicate.

Le monochromateur à deux cristaux est plus pratique. Cet appareil est formé de deux cristaux parallèles de telle sorte que le rayon incident subit deux diffractions. Cela permet de capter le rayon sortant dans la même direction que le rayon incident (à l'horizontale) même avec différentes longueurs d'ondes. Par contre il est toujours nécessaire de suivre le faisceau monochromatique, mais seulement dans la direction verticale.

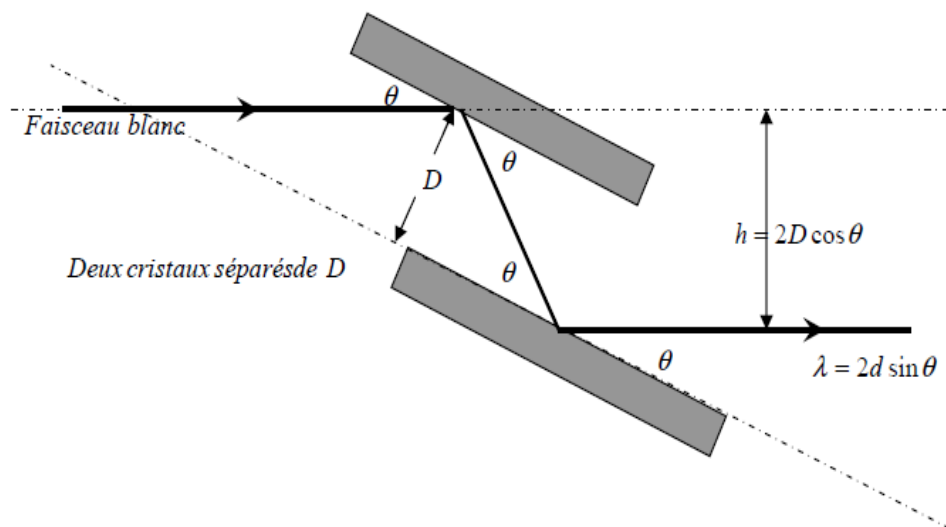


Schéma III-15: Monochromateur à deux cristaux.

Un problème important pour obtenir un faisceau monochromatique est la présence de harmoniques. Ceci est d'autant plus crucial sur les lignes de rayons X des synchrotrons de 3^{ème} génération actuels, comme SOLEIL car l'intensité délivrée à haute énergie y est importante. La solution adoptée consiste à utiliser des miroirs à réflexion totale qui coupent les grandes énergies.

III.2.2.2.c. Les 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 paires.

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.

IV. Résultats et discussions

IV-1. Electrode LiFePO_4 et performance électrochimique

Les étapes de préparation de l'électrode positive (LiFePO_4) de la batterie au lithium-ion ont été présentées dans le deuxième chapitre. Nous rappelons que l'électrode positive est composée de la matière active commerciale (Umicore, Phostec.etc) en fonction de la taille des grains, d'un agent conducteur pour améliorer la conductivité électrique (NTC : nanotube de carbone, VGCF : carbone en forme de fibre, ou noir de carbone), et pour assurer le maintien mécanique de l'électrode, on utilise un polymère (PVDF). La figure VI-1 présente une image MEB d'une électrode positive LiFePO_4 .

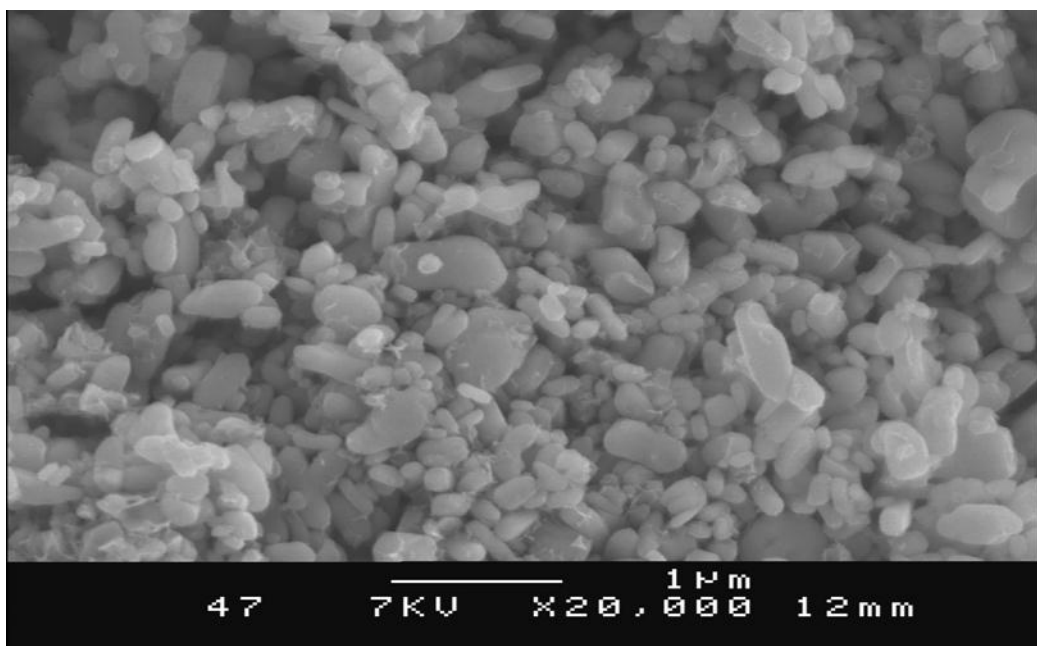


Figure IV-1 : Image MEB représentatives d'un échantillon d'électrode positive LiFePO_4 .

En fait, le carbone peut être utilisé sous trois formes, soit la fibre de carbone, grain ou nanotube de carbone. La figure suivante montre des images MEB pour une électrode LiFePO_4 faite de VGCF et autre de NTC.

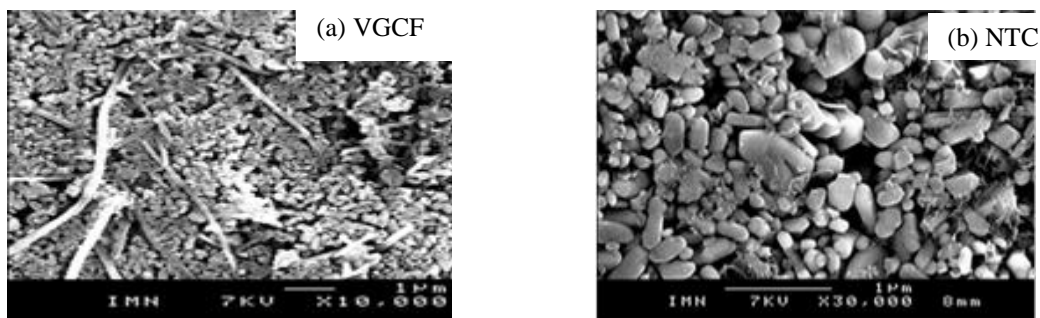


Figure IV-2 : Images MEB d'une électrode avec du : (a) NTC, (b) VGCF.

Après avoir monté la batterie (swagelok classique) dans une boîte à gants comme détaillé dans le chapitre II, nous avons testé la performance électrochimique de la batterie. Nous montrons dans ce qui suit les performances électrochimiques d'une cathode de LiFePO_4 (LFP). La figure IV-3 montre des courbes électrochimiques enregistrées en mode galvanostatique, c'est-à-dire, on impose un courant constant (calculé selon le régime de cyclage voulu) et on mesure la tension dans une fenêtre de 2 à 4,2 V à l'aide d'un cycleur. Ces courbes montrent un plateau autour de 3,45 V synonyme d'une réaction biphasique entre LiFePO_4 et FePO_4 . Le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ mis en jeu est donc égal à 3,45 V.

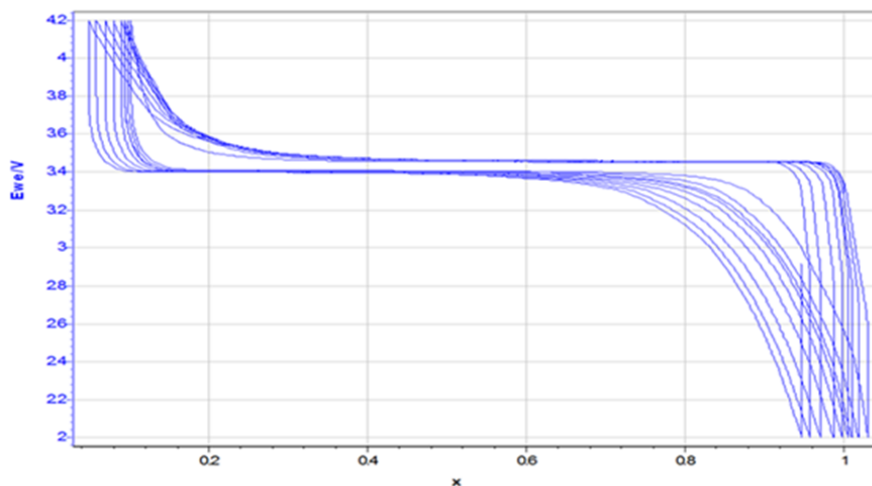


Figure IV-3 : Exemple d'une courbe de cyclage charge/décharge obtenue aux régimes de cyclage : C/5 D/2.5 10 cycles, dans le domaine de potentiel [2 - 4.2] V (vs. Li+/Li).

Ces courbes électrochimiques montrent une bonne stabilité du matériau lors de plusieurs cycles, la capacité ne diminue pratiquement pas, et il n'y a pratiquement pas de polarisation.



Figure IV- 4: Schéma d'un cycleur de batteries.

Lors de l'extraction du Li^+ de la structure du LFP, les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} , ce qui provoque un changement important des longueurs des liaisons covalentes Fe-O et O-O dans les octaèdres FeO_6 , et donc des distances O-O de l'arrête commune entre les octaèdres FeO_6 et les tétraèdres PO_4 .

IV.1.2. Outil expérimental pour les expériences XAS

Les expériences d'absorption aux rayons X ont été menées sur la ligne de lumière SAMBA du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL (près de Paris, sur le plateau de Saclay) lors du projet PULSSE (IMN, Nantes). Nous résumons dans ce qui suit les caractéristiques de cette ligne. En effet, les expériences XAS peuvent se réaliser selon deux modes de fonctionnement, un mode « haut flux » et un mode « Quick-EXAFS ». Dans les deux cas, on peut acquérir, sur l'ensemble du domaine en énergie (4-40 keV), des spectres EXAFS (1000 eV) en mode transmission avec une résolution temporelle comprise entre 62,5 ms et 10 s.

Voici les caractéristiques que nous avons utilisées

Gamme d'énergie	Résolution	taille du faisceau	temps d'acquisition en mode EXAFS classique	temps d'acquisition en mode QXAS
4-40 keV	DE/E~10 ⁻⁴	150x3000m m ²	5-20mn	1 s

Dans nos expériences, nous avons utilisé le Q-EXAFS

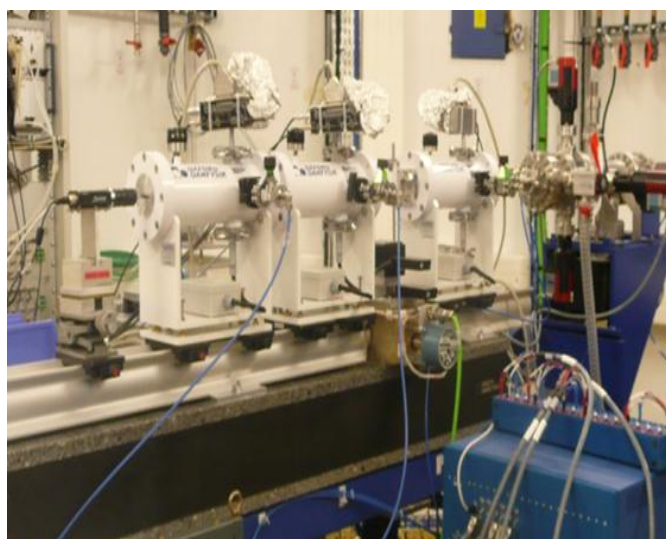


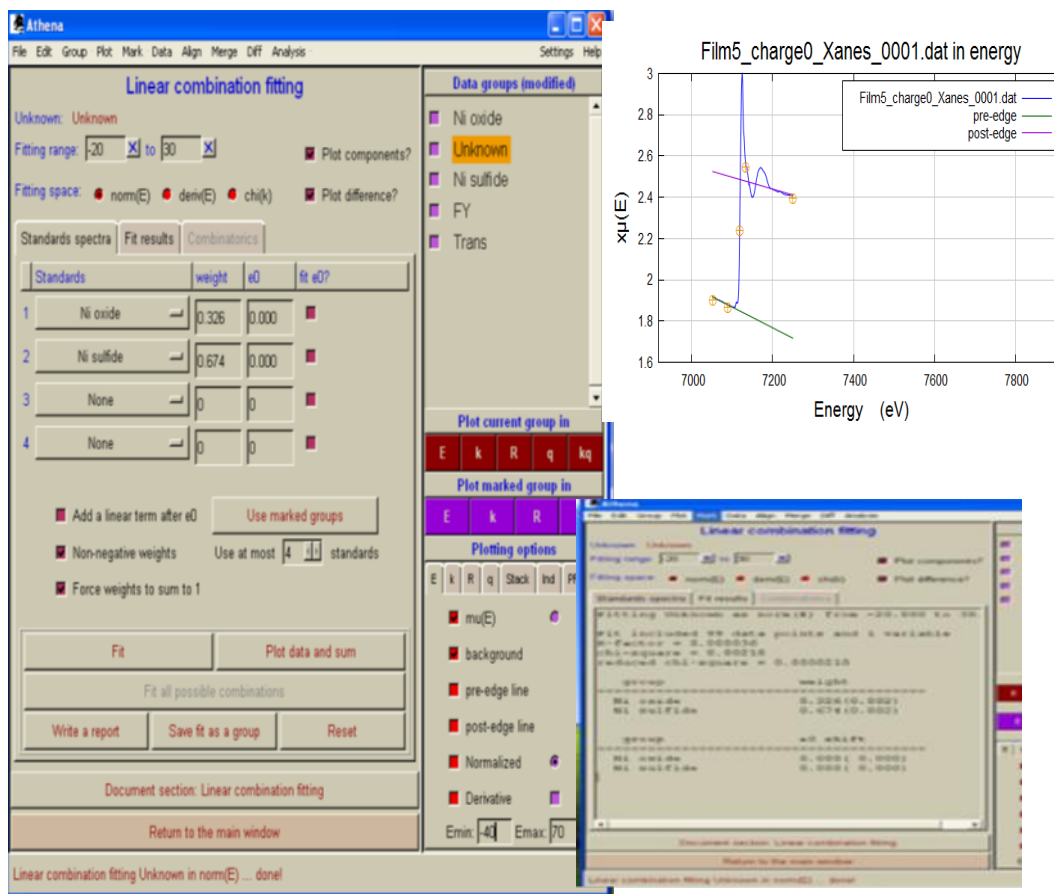
Figure IV-5: La ligne de lumière SAMBA.

Rappelons que les photons très énergétiques (rayons X durs) peuvent pénétrer la matière et en donner une image précise, à partir de laquelle des informations intéressantes comme le degré d'oxydation, la structure électronique ou encore la structure locale autour de l'élément atomique sur lequel portent les mesures (atomes voisins, désordre) peuvent être obtenues. Dans ce travail nous nous sommes concentrés sur la partie XANES pour identifier surtout le degré d'oxydation de l'atome de fer.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption pendant la charge ou la décharge de la batterie ou à l'équilibre. Le temps d'acquisition des données est très court ce qui permet de faire cette étude dynamique. Généralement, on enregistre un spectre d'absorption tous les 0,1 Li désinsérés/insérés. On obtient alors une série de spectre d'absorption. On ne s'intéresse

qu'à la partie XANES des spectres. Par la suite, nous les avons traités par le programme Athéna.

Nous rappelons rapidement les étapes à suivre lors du traitement des données XAS par le programme Athena : la première étape consiste à soustraire le fond continu (pré-edge). Ce dernier est modélisé par une ligne droite décroissante, il suffit de choisir deux points sur la zone pré-edge, et le programme Athéna déterminera la fonction linéaire. La deuxième étape consiste à soustraire l'absorption atomique modélisée par un polynôme d'ordre 3 ou 4. Enfin, on normalise le spectre par rapport à cette ligne de base. Ces trois étapes sont regroupées dans la figure IV-12. Par la suite, le programme Athéna va extraire le signal EXAFS, sa transformée de Fourier (TF) ainsi que la transformée de Fourier inverse.



La figure IV-6: Photo de l'interface du programme ATHENA.

Dans ce travail, on s'était intéressé seulement à la partie XANES du spectre XAS et non au spectre EXAFS. Nous nous sommes servis du programme ATHENA pour traiter les spectres bruts et pour faire la combinaison linéaire.

Nous montrons dans la figure IV- 7 deux spectres d'absorption, enregistrés au seuil K du fer (7110 eV). L'un correspond au matériau LiFePO_4 , c'est-à-dire avant la charge de la batterie, ce spectre est caractéristique du Fe^{+2} . L'autre spectre est enregistré en fin de charge, où on a pratiquement désinséré tout le lithium, nous avons donc le matériau FePO_4 ou le fer se trouve dans un état d'oxydation Fe^{+3} .

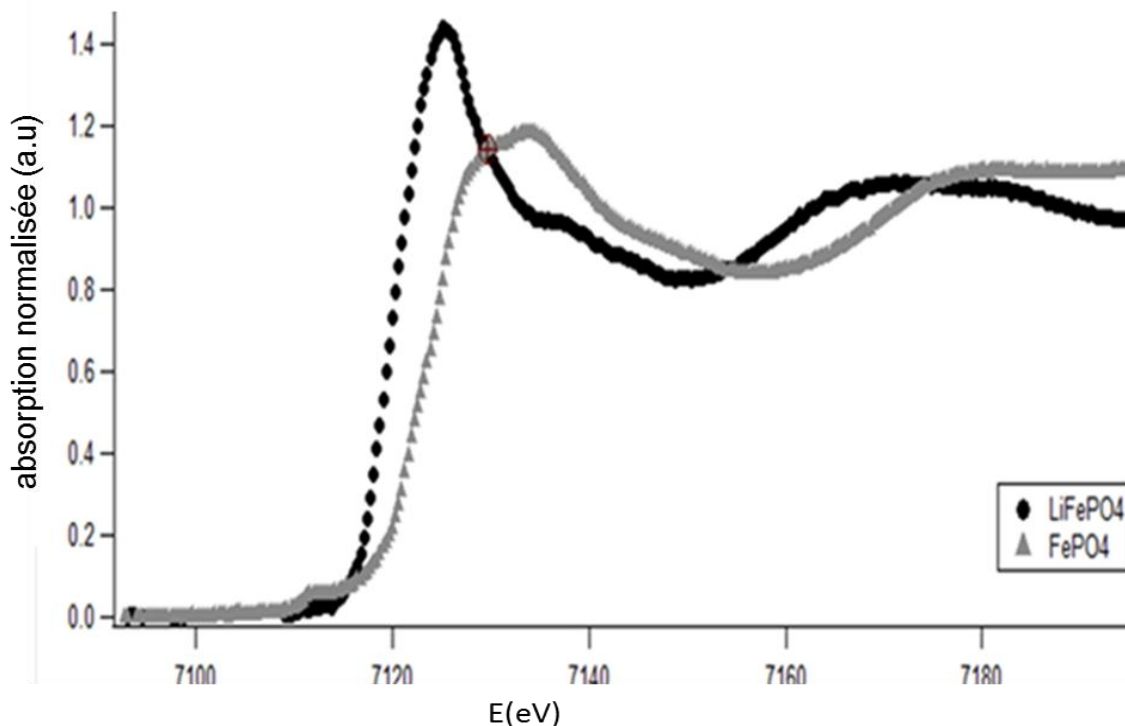


Figure IV-7 :Deux spectres d'absorption enregistrés au seuil K du fer, l'un correspond au matériau LiFePO_4 , l'autre au matériau FePO_4 .

Ci-dessous la courbe électrochimique correspondant à un régime de cyclage 1C. Rappelons que les deux spectres d'absorption précédents ont été enregistrés au début et en fin de cette courbe électrochimique.

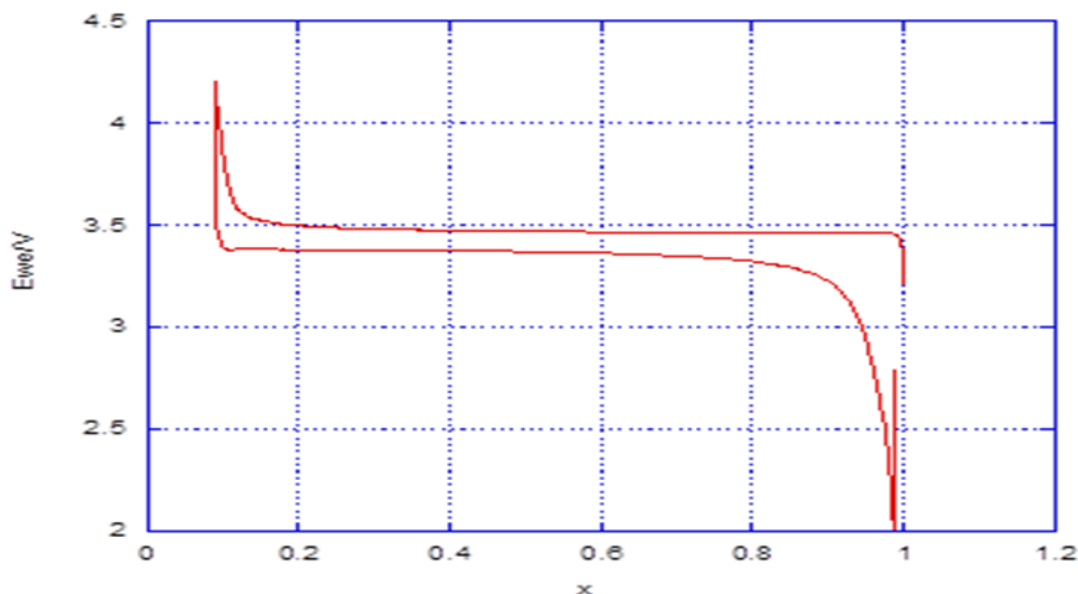


Figure IV-8 : Courbe de charge/décharge à un régime 1C.

Comme il s'agit d'une réaction biphasique, on a à tout moment de la charge deux phases : LiFePO_4 et FePO_4 . Le FePO_4 se forme au détriment du LiFePO_4 . Nous pensons donc, qu'à un état de charge donnée, le spectre d'absorption correspondant est une combinaison linéaire des deux spectres correspondant aux LiFePO_4 et FePO_4 .

Voir ce que donne ATHENA pour le spectre correspondant à $x = 0,6$.

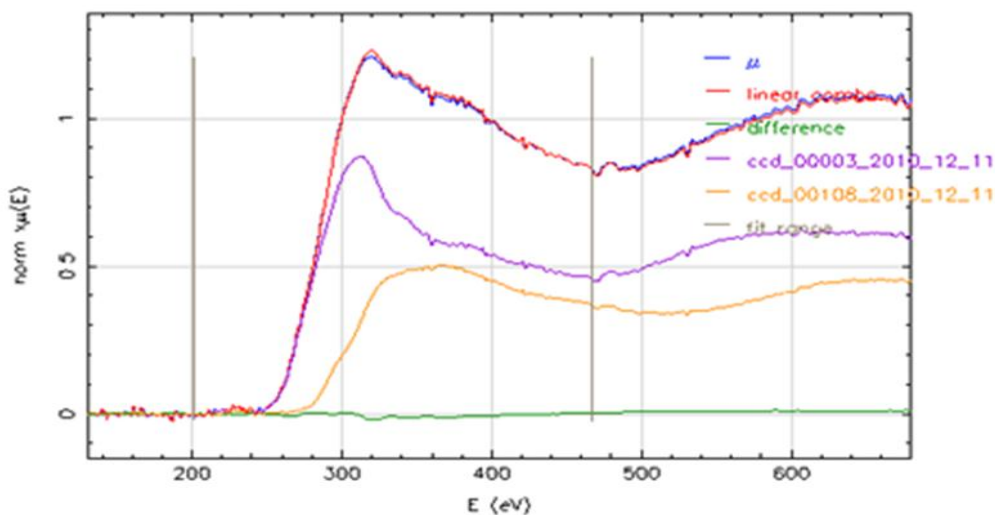


Figure IV-9 : Résultat du fit (LCF) obtenu par le programme ATHENA sur un spectre correspondant à $x=0,6$.

IV.2. Résultats XAS

Nous montrons dans la figure IV-8 une série de spectres d'absorption pris lors de la charge de la batterie à un régime 1C, un spectre enregistré tous les 0,1 Li désinsérés.

Nous remarquons que ces spectres se croisent tous à des points communs, on les appelle communément des points isobestiques caractéristiques d'une réaction biphasique entre LiFePO_4 et FePO_4 lors de la charge/décharge de la batterie.

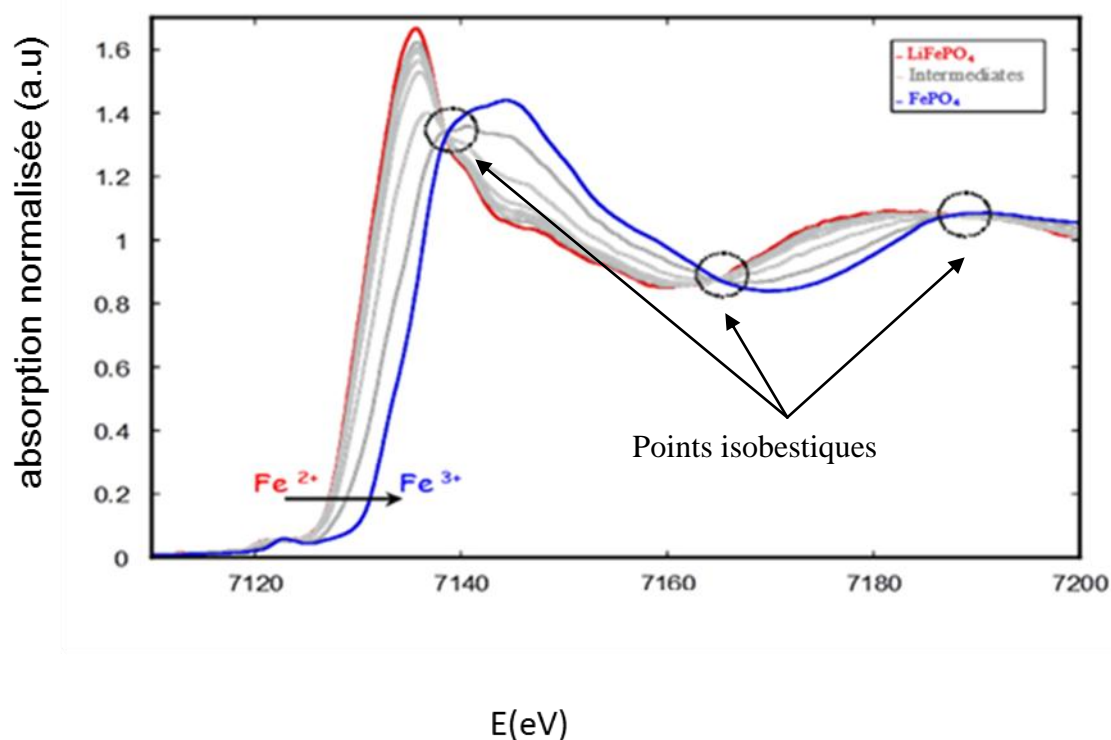


Figure IV-10 : Spectres XANES enregistrés au Seuil K du fer montrant des points isobestiques.

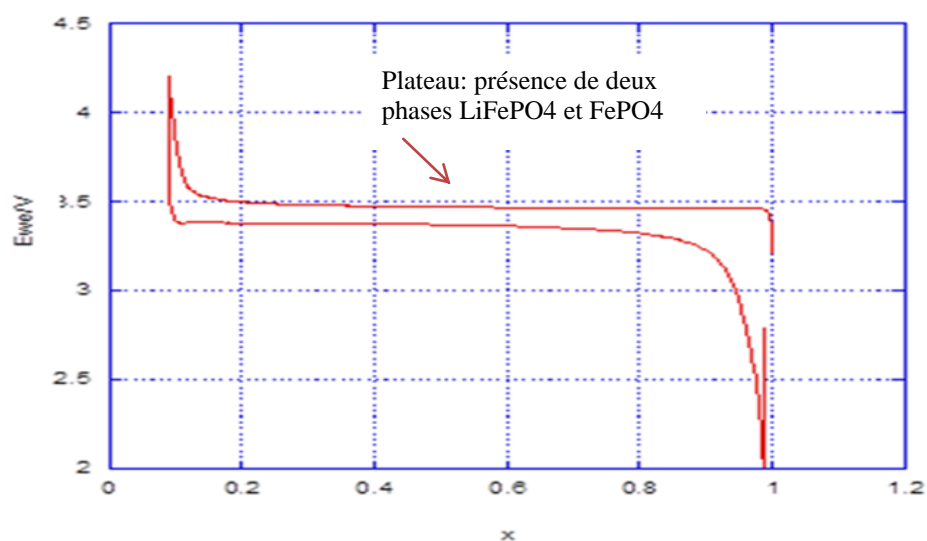


Figure IV-11 : Courbe de charge/décharge montrant un plateau synonyme d'une réaction biphasique entre LiFePO_4 et FePO_4 .

Par la suite, nous avons effectué une charge et décharge à un régime 1C. Comme nous n'avons pas désinséré tout le lithium, nous avons effectué un floating (charge d'entretien). Rappelons qu'en floating, on impose un potentiel fixe et on laisse varier le courant contrairement au mode galvanostatique.

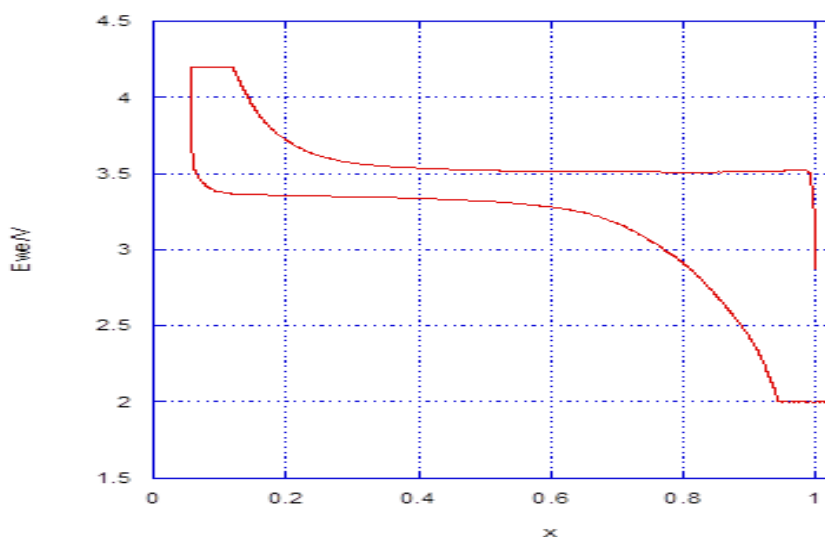


Figure IV-12 : Courbe de charge/décharge à un régime 1C.

Nous avons enregistré un spectre d'absorption après chaque désinsertion de 0,1 Li. Voici les spectres que nous avons obtenus après les avoir traités par ATHENA (normalisation) dans leurs parties XANES.

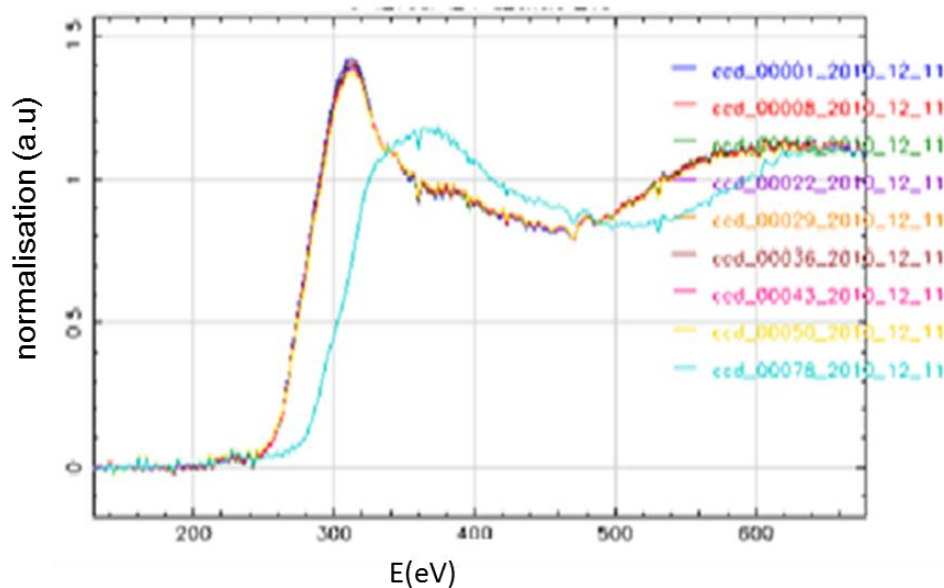


Figure IV- 13: Une série de spectres d'absorption enregistrés lors de la charge de la batterie à un régime 1C. Un spectre enregistré tous les 0,1 Li désinsérés.

Nous remarquons que les spectres XANES n'évoluent que très peu. Ils restent pratiquement similaires à celui du LiFePO_4 . Nous avons effectué les combinaisons linéaires comme expliqué précédemment et les résultats sont regroupés dans la figure IV-14.

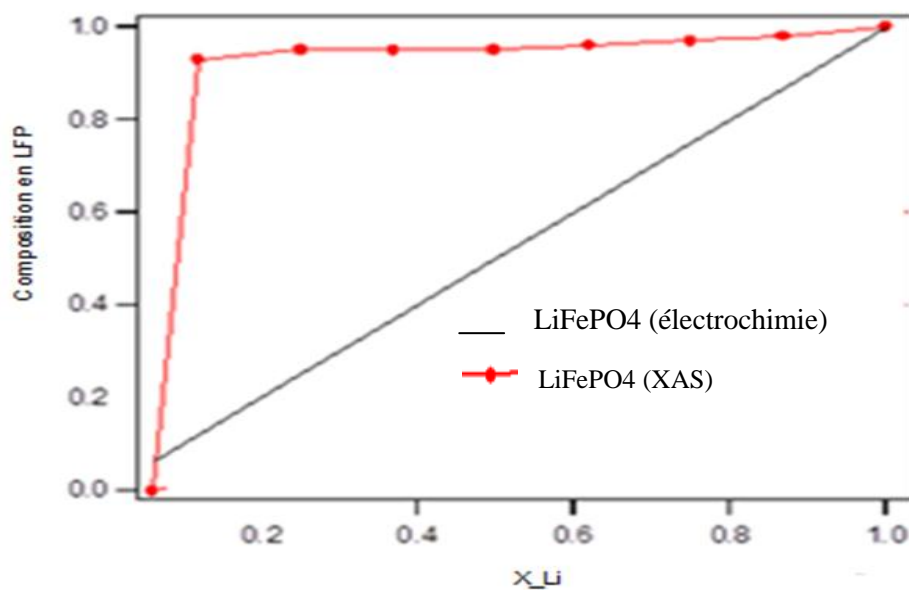


Figure IV-14 : Evolution de la composition en LiFePO_4 obtenue par XAS et par électrochimie.

Cette courbe représente la variation de la composition en LiFePO_4 lors de la charge. Par exemple, au départ, le matériau est composé à 100% de LiFePO_4 , ce qui correspond à $x=1$. A mi-charge $x=0,5$ (donné par l'électrochimie) le composé est fait de 50% de LiFePO_4 et de 50% de FePO_4 . Or, le résultat du fit des données XAS donne environ 90% LiFePO_4 et 10% FePO_4 , cela veut dire que 40% du LiFePO_4 ne s'est pas transformé en FePO_4 . Ce retard dans la transformation de phase est surprenant, et il a fallu trouver une réponse à cette différence entre les résultats de l'électrochimie et ceux du XAS.

Par la suite, on a enregistré les spectres d'absorption sur plusieurs points de l'électrode. Comme indiqué sur le schéma suivant :

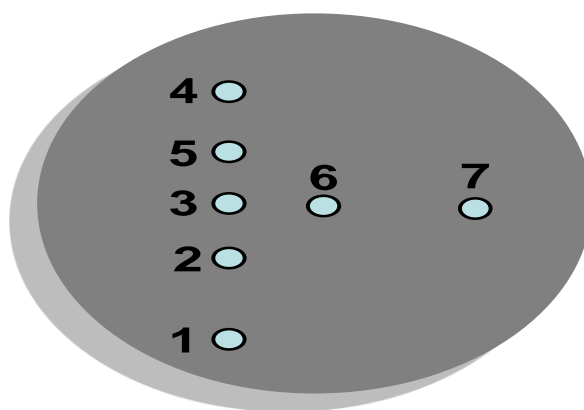
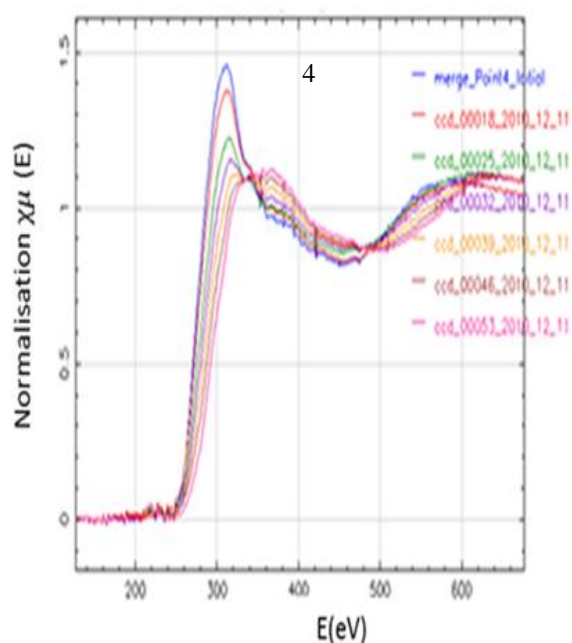
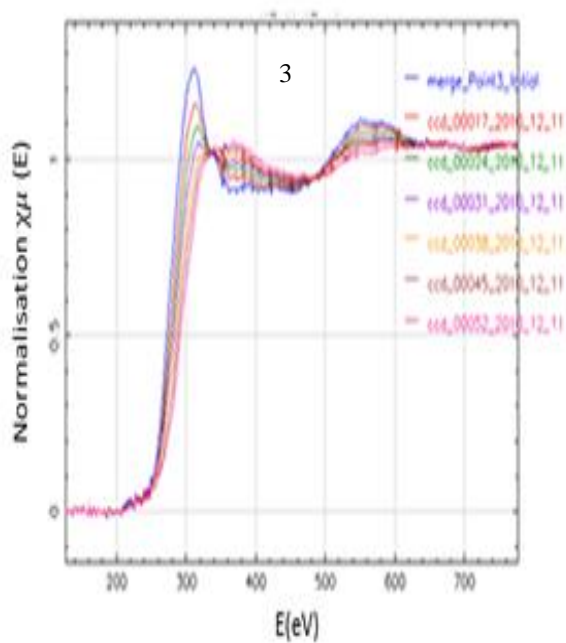
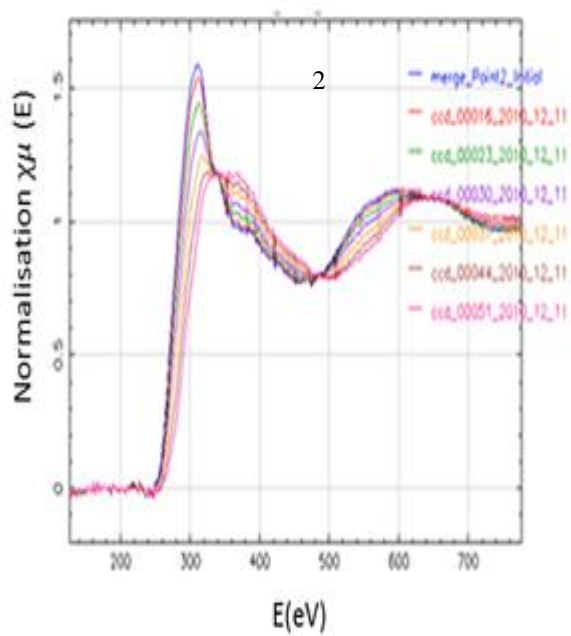
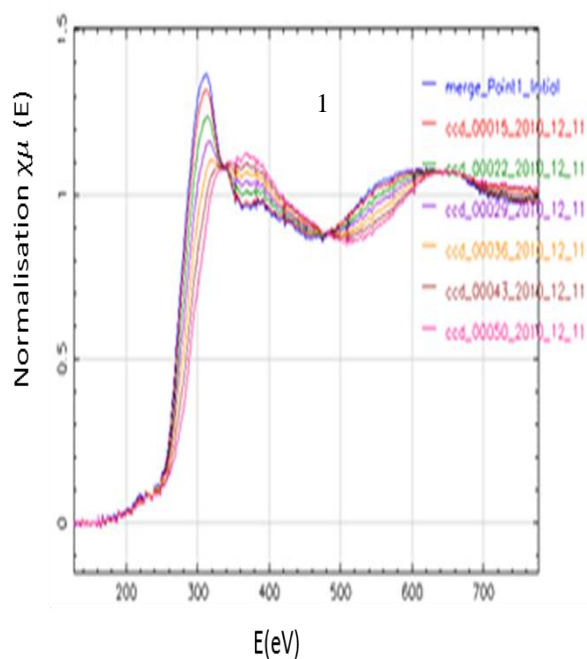


Figure IV-15 : Les points sur l'électrode auxquels on a enregistré les spectres XANES.



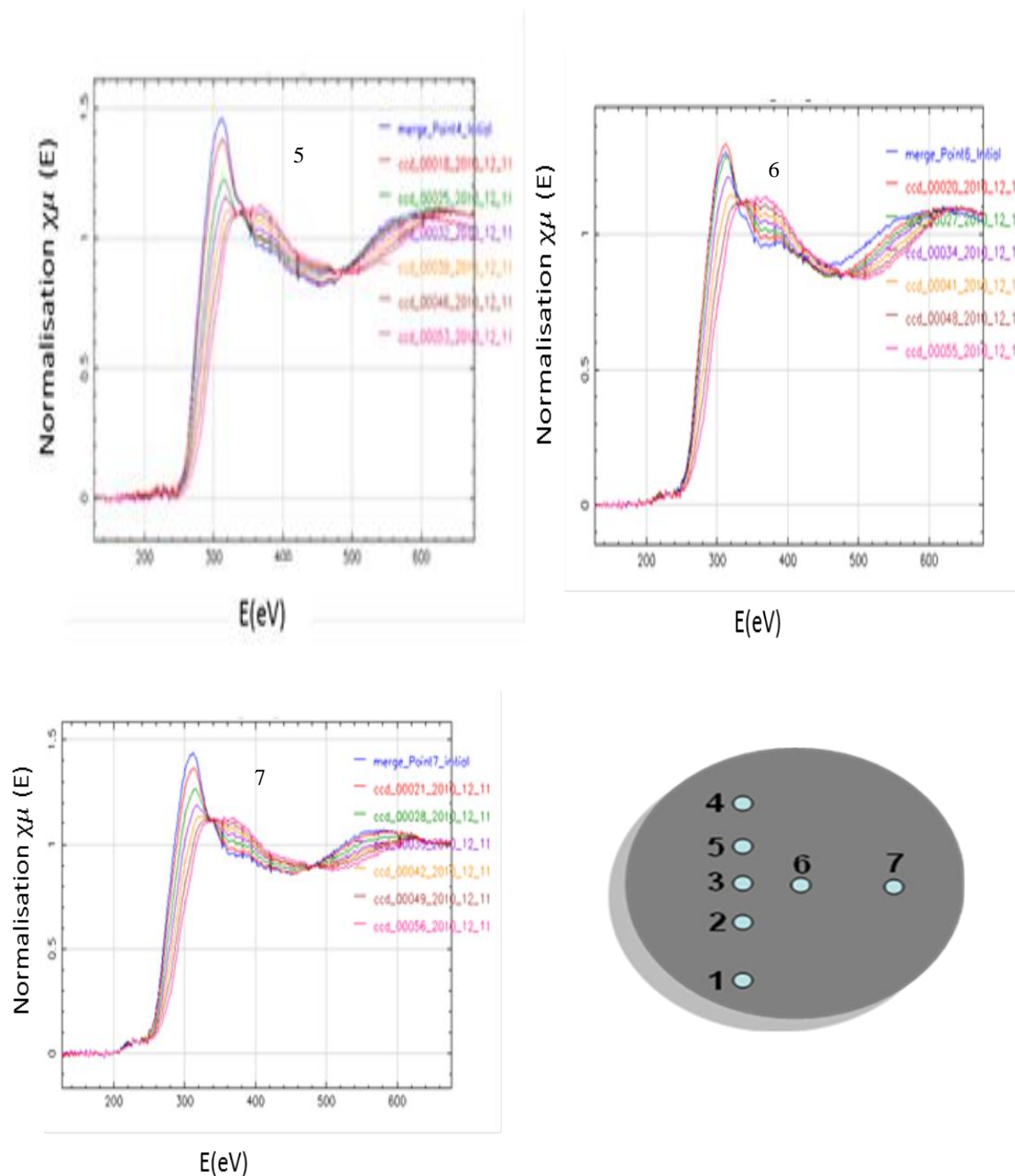


Figure IV- 16: Spectres XANES enregistrés sur plusieurs points de l'électrode lors de la charge de la batterie.

Nous avons effectué les combinaisons linéaires sur charge spectres et nous avons obtenu les résultats suivants (figure IV-17).

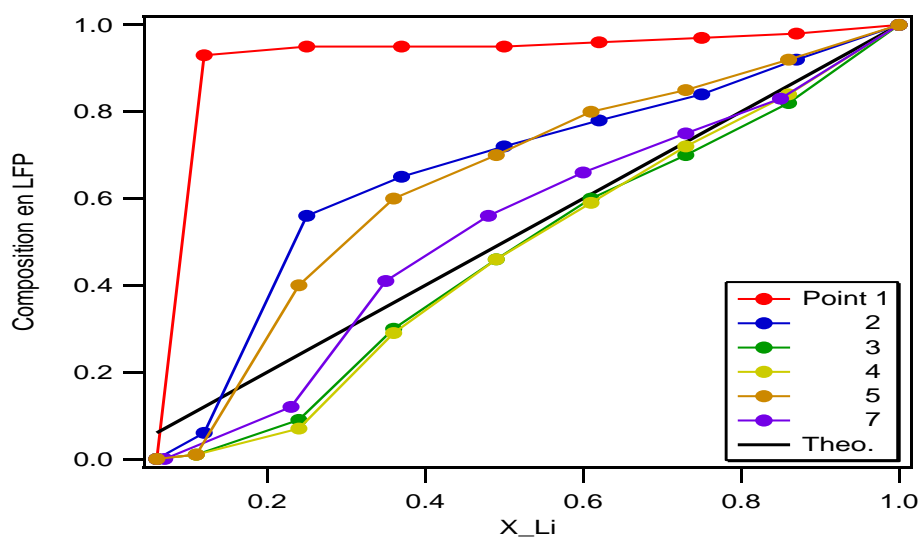


Figure IV-17 : composition en LFP pour chaque point de l'électrode au cours de la charge 1C.

Nous remarquons que certains points de l'électrode présentent un retard de transformation de phase, d'autres sont en parallèle avec les résultats de l'électrochimie et d'autres sont même en avance. Donc, le retard dans la transformation de phase est dû à un fonctionnement inhomogène de l'électrode. L'information donnée par l'électrochimie est moyennée sur toute l'électrode, or celle de XAS est une information locale du point sondé. Sachant que le taille du faisceau ne représente que 0,4% de l'électrode, donc l'information véhiculé par XAS est celle du point analysé et non de l'électrode toute entière. Le fonctionnement inhomogène de l'électrode est dû probablement à la mise en forme de l'électrode.

Nous nous intéressons maintenant à la décharge. Nous montrons dans la figure IV-18 les spectres XANES enregistrés sur quatre points de l'électrode lors de la décharge 1D.

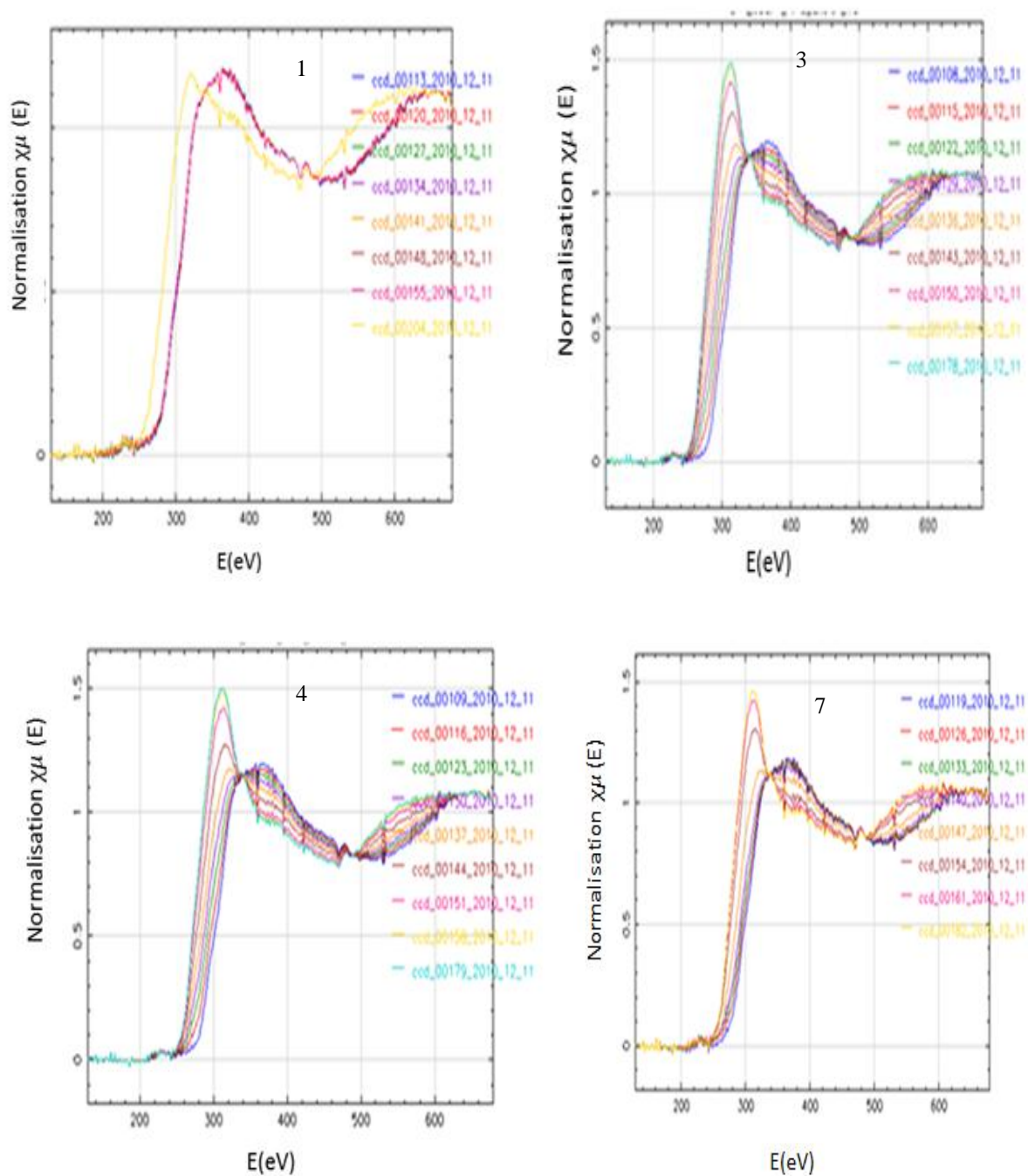


Figure IV-18 : Spectres XANES enregistrés sur plusieurs points de l'électrode lors de la décharge 1D de la batterie.

Aussi, lors de la décharge, les spectres XANES n'évoluent pas de la même façon sur les points de l'électrode. Chaque point présente un comportement différent et donc une cinétique de décharge différente. Pour quantifier cela, nous avons, comme auparavant procédé à la combinaison linéaire (LFC) via le programme ATHENA, et nous avons obtenu les résultats suivants (figure IV-19).

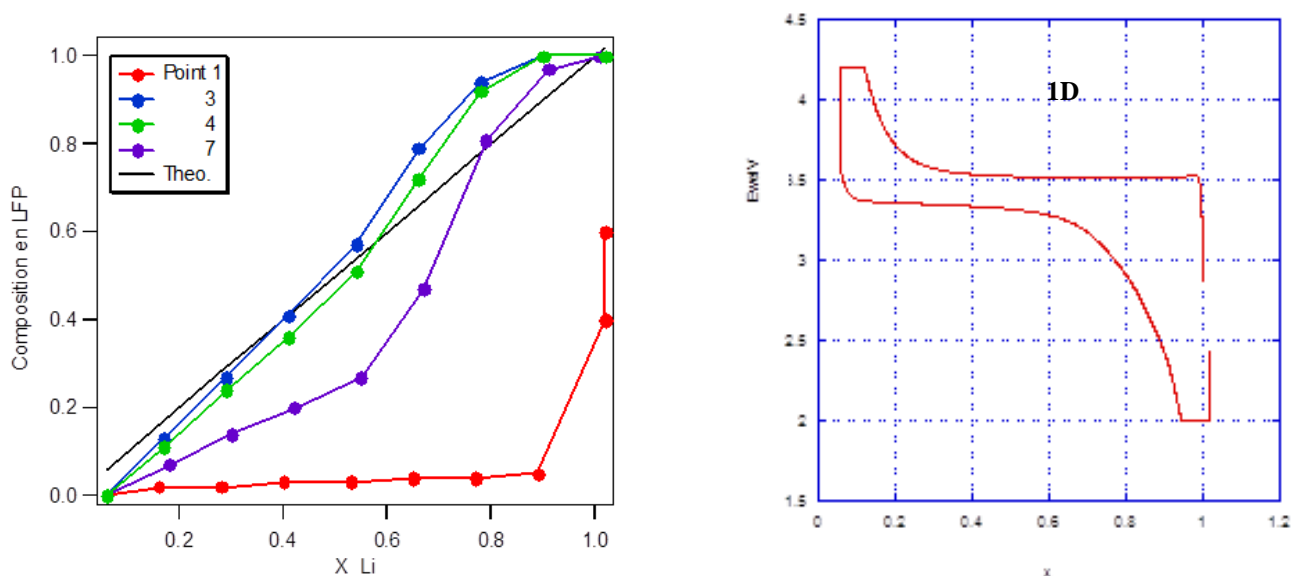


Figure IV.19 : (a) la composition en LFP pour chaque point de l'électrode au cours de la décharge 1D, (b) courbe de charge /décharge à régime 1D.

De même, on remarque que certains points sont en retard, d'autres sont en avance comme en charge.

Dans ce qui suit on regroupe les résultats lors de la charge et la décharge pour chaque point de l'électrode pour voir séparément le comportement de charge point de l'électrode lors de la charge et la décharge.

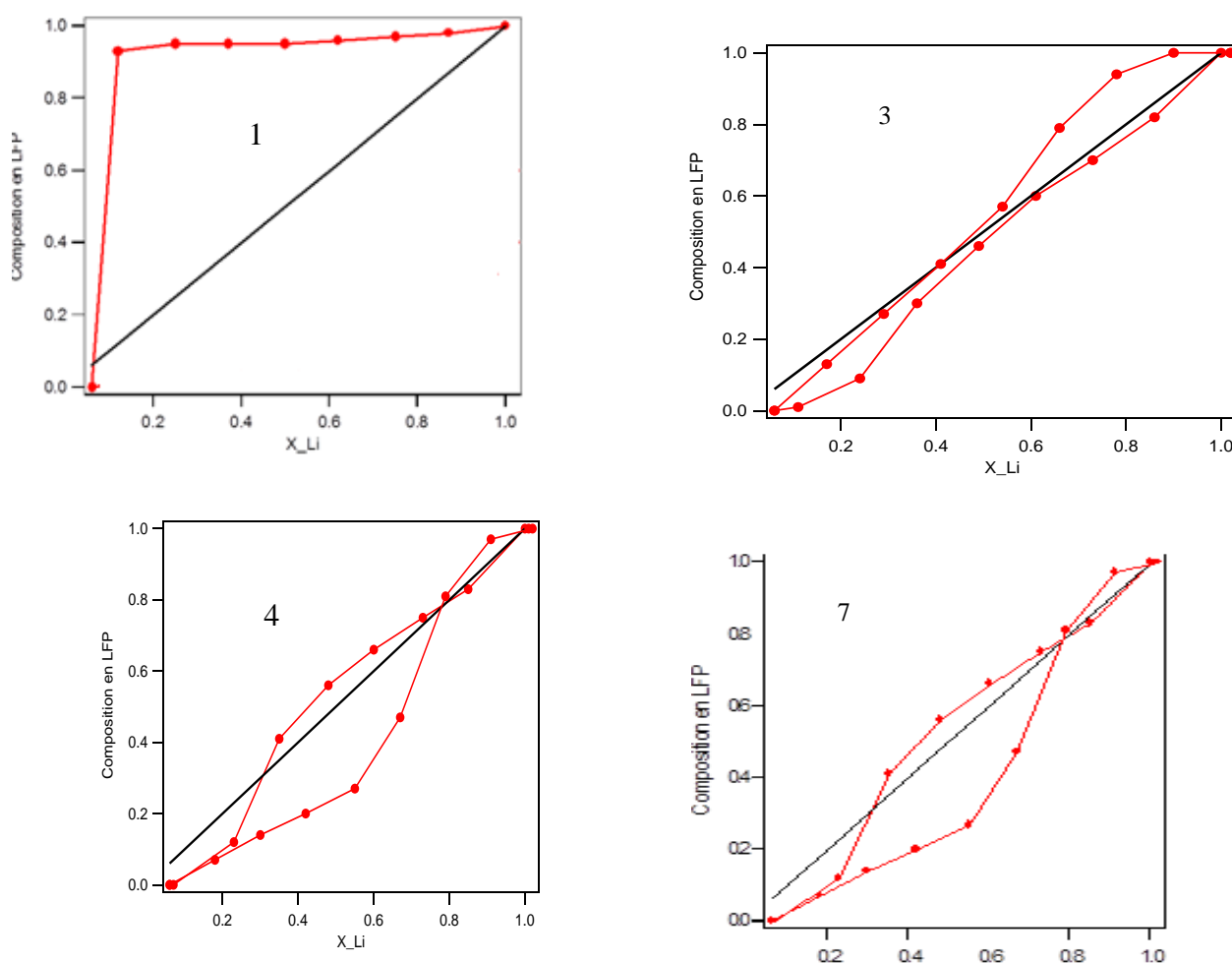


Figure IV-20: Résultats du fit (LCF) des spectres XANES enregistrés lors de la charge et la décharge sur chaque point de l'électrode.

Après un régime 1C, nous avons chargé la batterie à un régime 2C (charge complète en 30 min). Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la charge/décharge 1C/1D et regroupés dans la figure IV-20. Nous remarquons que ce le retard dans la transformation de phase observé à 1C a été accentué lorsqu'on augmente le régime de cyclage à 2C.

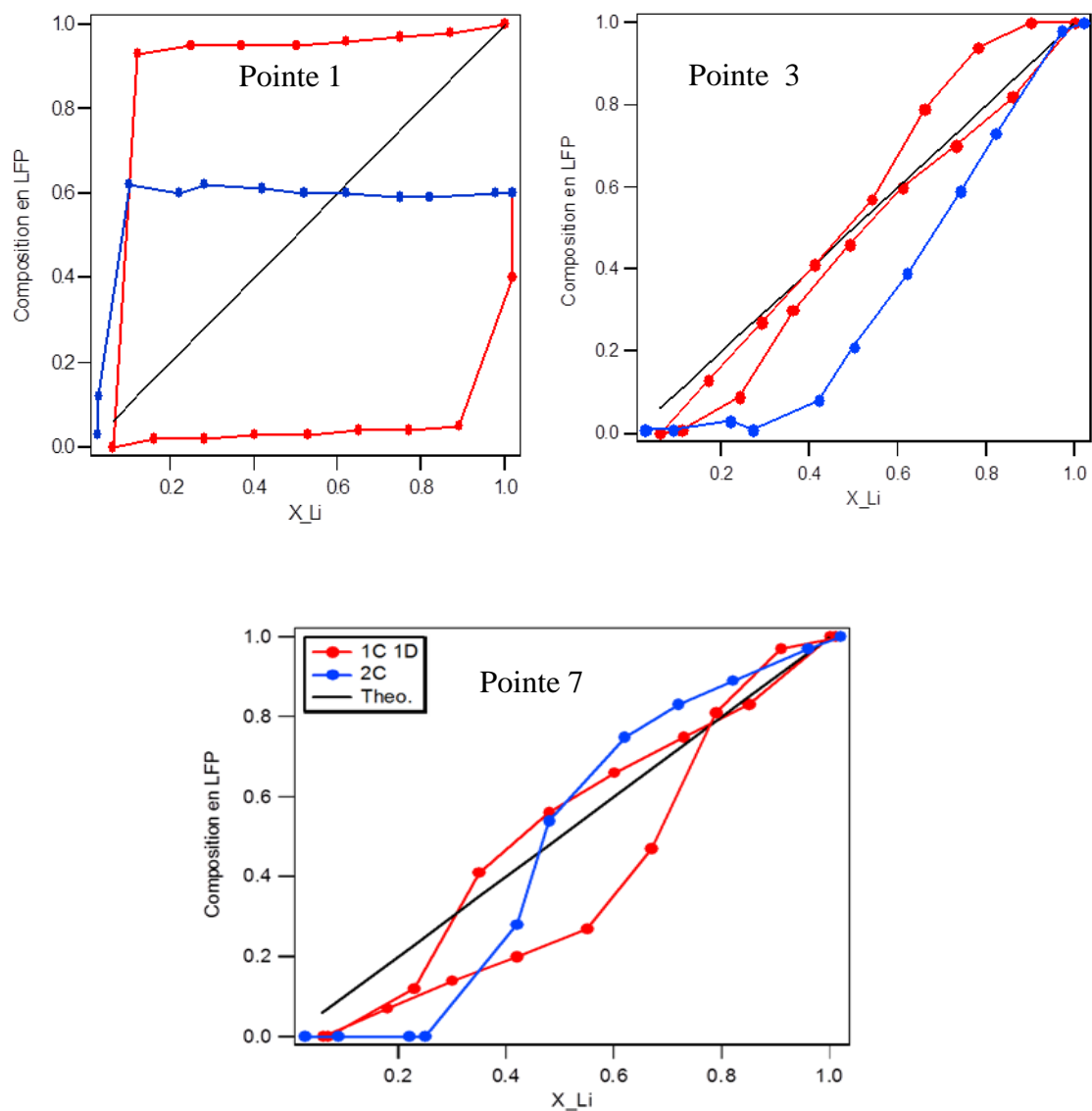


Figure IV-21: Composition en LiFePO_4 sur plusieurs points de l'électrode pendant la charge à 1C et 2C.

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des batteries au lithium-ion, plus particulièrement au matériau d'électrode positive LiFePO_4 , car celui-ci est l'un des matériaux de batterie les plus prometteurs dans le domaine du stockage de l'énergie électrochimique. La cinétique de (dé)lithiation du matériau d'électrode positive LiFePO_4 lors de la charge/décharge de la batterie a été mise en lumière grâce à l'utilisation de la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Grâce à ses performances en terme de résolution temporelle, énergétique et spatiale, la spectroscopie EXAFS réalisée au centre de rayonnement synchrotron est l'une des meilleures techniques qui permettent non seulement de décrire l'ordre locale 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. En effet l'exploitation de la partie XANES du spectre d'absorption XAS nous a permis de déterminer le degrés d'oxydation du fer lors de la charge / décharge de la batterie. La charge/décharge de la batterie se fait par un processus d'interaction biphasique entre LiFePO_4 et FePO_4 . En effet la courbe l'électrochimique de la charge/décharge du LiFePO_4 est caractérisée par la présence d'un plateau autour de 3,45 eV synonyme d'une réaction biphasique. Le matériau de départ (avant la charge) est le LiFePO_4 ou l'atome de fer a un degré d'oxydation Fe^{+2} . Après la charge (désinsertion totale du lithium, le fer se trouve dans un état d'oxydation Fe^{+3} du matériau FePO_4 . Pour les états intermédiaires de charge/décharge, on est en présence de deux matériaux (deux phases) : LiFePO_4 et FePO_4 . Les spectre d'absorption XANES enregistrés au seuil K du fer pour l'état déchargé (LiFePO_4 , Fe^{+2}) a une allure différente de celui de l'état chargé (FePO_4 : Fe^{+3}). Nous nous sommes servis du programme ATHENA afin de traiter les spectres d'absorption expérimentaux et de réaliser le fit (LCF). En effet, comme il s'agit d'une réaction biphasique, chaque spectre expérimental correspondant à un état de charge/décharge est une combinaison linéaire de deux spectres : l'un est celui du LiFePO_4 et l'autre est celui du FePO_4 . Ce fit nous a permis de décrire aussi précis que possible la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium lors de la charge/décharge de la batterie. En effet, les résultats XANES montrent un retard de transformation de phase lors de la charge/décharge de la batterie par rapport aux résultats électrochimiques. Cette incohérence entre les résultats XAS et ceux de l'électrochimie a été expliquée par le caractère inhomogène de l'électrode positive LiFePO_4 . En effet, les courbes électrochimiques donnent une information moyennée sur l'ensemble de l'électrode, or les résultats XAS donnent une

information locale (taille du faisceau) qui ne représente que 0,4% de l'électrode. Nous avons donc enregistré les spectres XAS à plusieurs endroits de l'électrode. Les résultats XAS ont montré que certaines zones de l'électrode sont en avance d'autres sont en retard, ceci nous a permis de résoudre ce problème d'incohérence entre les résultats XAS et ceux de l'électrochimie et de mettre ainsi la lumière sur un processus surprenant dans le fonctionnement de la batterie. Nous pensons que ce caractère inhomogène dans le processus d'insertion/désinsertion du lithium dépend de plusieurs paramètres : formulation de l'électrode, sa mise en forme, taille de grains de la matière active, le régime de cyclage..etc. Il est donc très intéressant de tester l'effet de tous ces paramètres sur ce comportement d'inhomogénéité dans le processus d'insertion/désinsertion du lithium ainsi qu'en fonction de la nature de la matière active.

Référence bibliographiques

- [1] <http://www.pichegru.net/IMG/pdf/sts-cours01.pdf>
- [2] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/stockage-de-l%C3%A9nergie-%C3%A9volution-des-batteries-12#2>
- [3] <http://www.saint-genes.com/web/concoursInde/fr/historique.html>
- [4] What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104 (10), 4245-4270. doi: 10.1021/cr020730k
- [5] The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (4), 1167-1176. doi: 10.1021/ja3091438
- [6] Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy & Environmental Science*, 4 (8), 2614-2624. doi: 10.1039/c0ee00777c Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y. & Zhang, J.-G. (2014). Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science*, 7 (2), 513-537. doi:10.1039/c3ee40795k
- [7] <http://www.amperiste.fr/article/caracteristiques-batteries-plus-importantes?destination=node/964>
- [8] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 414, 359 (2001)
- [9] https://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_%C3%A9lectrique#G%C3%A9n%C3%A9ralit%C3%A9s
- [10] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lopicque, S. Raël, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 208-216.
- [11] Egerton, R., *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media: 2006.
- [12] Egerton, R., *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media: 2006.
- [13] Masquelier, C.; Croguennec, L. *Chem. Rev.* 2013, 113, 6552–6591.
- [14] J. Chen, M. J. Vacchio, S. Wang, N. Chemova, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* 2008, 178, 1676-1693.
- [15] C. Masquelier and L. Croguennec, *Chemical Reviews* 2013; b) J. Cuppoletti, *Metal*,

Référence bibliographiques

- [16] S.-I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nat. Mater.* 7 (2008) 707-711.
- [17] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A30-A32.
- [18] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085-5092.
- [19] A. Ritchie, W. Howard, *J. Power Sources* 162 (2006) 809-812.
- [20] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224-A229.
- [21] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- [22] A. Ritchie, W. Howard, *J. Power Sources* 162 (2006) 809-812.
- [23] C. Delacourt, J. Rodriguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon and C. Masquelier,
- [24] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. *Solid State Ion.* 2000, 130, 41-52.
- [25] Andersson, A. S.; Thomas, J. O.; Kalska, B.; Häggström, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000, 3, 66-68.
- [26] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 1188-1194.
- [27] Yamada, A.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, A409-A413.
- [28] Delacourt, C.; Rodríguez-Carvajal, J.; Schmitt, B.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. *Solid State Sci.* 2005, 7, 1506-1516.
- [29] Dodd, J. L.; Yazami, R.; Fultz, B. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006, 9, A151-A155.
- [30] Stevens, R.; Dodd, J. L.; Kresch, M. G.; Yazami, R.; Fultz, B.; Ellis, B.; Nazar, L. F. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 22732-22735.
- [31] Yamada, A.; Koizumi, H.; Nishimura, S.; Sonoyama, N.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y. *Nat. Mater.* 2006, 5, 357-360.

Référence bibliographiques

- [32] Kobayashi, G.; Nishimura, S.; Park, M.-S.; Kanno, R.; Yashima, M.; Ida, T.; Yamada, A. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 395–403.
- [33] Kobayashi, G.; Nishimura, S.; Park, M.-S.; Kanno, R.; Yashima, M.; Ida, T.; Yamada, A. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 395–403.
- [34] Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007,10, A134–A138
- [35] Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* 2006, 73, 104301.
- [36] Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. *Nat. Mater.* 2008, 7, 665–671.
- [37] Srinivasan, V.; Newman, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006, 9, A110–A114.
- [38] Andersson, A. .; Thomas, J. . *J. Power Sources* 2001, 97–98, 498–502.
- [39] Maccario, M. Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO₄ optimisés pour matériaux d'électrode Positive pour batteries lithium - ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux; Bordeaux 1, 2007.
- [40] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.* 7 (2008)
- [41] J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2] 08-2111.
- [42] V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A 1517-A 1529.*Chem. Mater.* 2006, 18, 5520–5529.
- [43] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, MY Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520-5529.
- [44] Weichert, K.; Sigle, W.; van Aken, P. A.; Jamnik, J.; Zhu, C.; Amin, R.; Acartürk, T.; Starke, U.;Maier, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2988–2992

Référence :

Référence bibliographiques

- [45] K. M. Abraham et S. B. Brummer, *Lithium Batteries*, Londres, academic
- [46] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature Materials*, 4, 254-260 (2005)
- [47] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, *Journal of Power Sources*, 97, 503-507 (2001)
- [48] X.-C. Tang, L.-X. Li, Q.-L. Lai, X.-W. Song, and L.-H. Jiang, *Electrochimica Acta*, 54, 2329-2334 (2009)
- [49] A. V. Churikov, A. V. Ivanishchev, V. O. Sycheva, N. R. Khasanova, E. V. Antipov, *Electrochimica Acta*, 55, 2939-2950 (2010)
- [50] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, 144, 1188-1194 (1997)
- [51] H. Huang, S. C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, 10, A170-A172 (2001)
- [52] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, A224-A229 (2001)
- [53] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (7), A352-A355 (2006)
- [54] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Materials*, 1, 123-128 (2002)
- [55] K.-S. Park, P. Xiao, S.-Y. Kim, A. G. Dylla, Y.-M. Choi, G. Henkelman, K. J. Stevenson, J. B. Goodenough, *Chemistry of Materials*, Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/cm301569m, Publication Date (Web): 26 Jul 2012
- [56] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, *Journal of Power Sources*, 97, 503-507 (2001)
- [57] M. Inagaki, *Carbon*, 50, 3247-3266 (2012)
- [58] B. Kang, G. Ceder, *Nature*, 458, 190-193 (2009)
- [59] J. H. Sinfelt, in *Handb. Heterog. Catal.* (Ed.: J.W. G. Ertl, E. Knözinger), Wiley, Weinheim, 1997, pp. 1939–1955

Référence bibliographiques

- [60] K. Balakrishnan, J. Schwank, J. Catal. 1991, 127, 287–306.
- [61] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, in Vol3, 2002, p. 1591.
- [62] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, Catal. Today 2000, 55, 213–223.
- [63] <http://doxa.u-pec.fr/theses/th0211095-4-Chapitre2.pdf>
- [64] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00476908/document>
- [65] <https://www.theses.fr/2014GRENI062.pdf>
- [66] Hélène Magnan, thèse de doctorat, université de Paris-Sud, 1990.
- [67] Claire Levelut, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris), 1991.
- [68] D. E. Sayers, E. A. Stern et W. F. Lytle, New technique for investigating noncrystalline
- [69] 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. Paris 12.
- [70] Y. Farge, J. Phys. Colloques, 36 (1975), C7
- [71] J.-M. Ortega, Introduction au Rayonnement Synchrotron, <http://deagi.lal.in2p3.fr/Enseignements/IntroRS-SFP.pdf>.
- [72] Feynman/Leighton/Sands, Electromagnétique 1. Dunod, 1999.