

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche des
Technologies de Semi-conducteur et
Energétique. CRTSE



Division : Couches minces, surfaces
et interfaces

Mémoire de Projet de Fin d'Études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Investigation des propriétés d'oxyde de vanadium pré lithié pour application
Stockage d'énergie (Batterie Li-ion)**

Réalisé par :

ARICHE Aicha Wiam
BOUTALEB Ouidad

Encadré par :

Dr. BEROUAKEN Malika (CRTSE)
Pr. LARIBI Merzak (ENP)

Présenté et soutenu le 25 Juin 2023, Devant le jury composé de :

Dr. ABDALI Kamel	ENP	Président
Dr. YADDADEN Chafiaa	CRTSE	Examineur
Dr. MERMOUL Soumia	ENP	Examineur
Dr. BEROUAKEN Malika	CRTSE	Promoteur
Pr. LARIBI Merzak	ENP	Co-Promoteur

ENP 2023

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Métallurgie
Centre de Recherche des
Technologies de Semi-conducteur et
Energétique. CRTSE
Division : Couches minces, surfaces
et interfaces



Mémoire de Projet de Fin d'Études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Investigation des propriétés d'oxyde de vanadium pré lithié pour application
Stockage d'énergie (Batterie Li-ion)**

Réalisé par :

ARICHE Aicha Wiam
BOUTALEB Ouidad

Encadré par :

Dr. BEROUAKEN Malika (CRTSE)
Pr. LARIBI Merzak (ENP)

Présenté et soutenu le 25 Juin 2023, Devant le jury composé de :

Dr. ABDALI Kamel	ENP	Président
Dr. YADDADEN Chafiaa	CRTSE	Examinateur
Dr. MERMOUL Soumia	ENP	Examinateur
Dr. BEROUAKEN Malika	CRTSE	Promoteur
Pr. LARIBI Merzak	ENP	Co-Promoteur

ENP 2023

ملخص

في هذه الدراسة، تم تخليق عينات من Li_3VO_4 و Li_3VO_4 المشوبة بالفضة باستخدام طريقة السول-جل يليها التكليل. تم توصيف العينات المخلقة باستخدام تقنيات XRD و FTIR و SEM و EIS واختبارات الشحن/التفريغ. أظهرت نتائج XRD أن معالم الشبكة زادت بعد استبدال الفاناديوم، ما أدى إلى توسعها وانخفاض حجم البلورات، مما يسهل تراكم وفك تراكم أيونات الليثيوم. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت نتائج SEM أن $Li_3VO_4 - Ag$ يتمتع بتشكيلة جيدة مع حجم جسيمات متساوٍ وأصغر بالمقارنة مع Li_3VO_4 . قدمت عينات $Li_3VO_4 - Ag$ طاقات شحن/تفريغ محددة عالية تبلغ حوالي 350 و 337 ملي أمبير في الساعة/جرام على التوالي، مع استبقاء سعة بنسبة 81% بعد 40 دورة. يُعزى ذلك إلى مقاومة انتقال الشحنة المنخفضة وتحسين التوصيلية الإلكترونية لـ Li_3VO_4 المشوبة بالفضة. لذلك، تُظهر عينة Li_3VO_4 أداءً ممتازًا في تخزين أيونات الليثيوم وتعد واعدة كمادة مهبط عالية الأداء لبطاريات الليثيوم-أيون.

كلمات مفتاحية : Li_3VO_4 , أيونات الليثيوم , المشوبة, سعة, جسيمات.

Abstract

In this study, samples of Li_3VO_4 and Ag-doped Li_3VO_4 were synthesized using the sol-gel method followed by calcination. The synthesized samples were characterized by XRD, FTIR, SEM, EIS, and charge/discharge tests. XRD results showed that the lattice parameters increased after V substitution, causing lattice expansion and a decrease in crystallite size, facilitating the intercalation and deintercalation of Li ions. Additionally, SEM results demonstrated that $Li_3VO_4 - Ag$ exhibited a good morphology with a uniform and smaller particle size compared to Li_3VO_4 's. $Li_3VO_4 - Ag$ delivered high specific charge/discharge capacities of approximately 350 and 337 $mA \cdot h/g$, respectively, with a capacity retention of 81% after 40 cycles. This is attributed to the low charge transfer resistance and improved electronic conductivity of Ag-doped Li_3VO_4 . Therefore, the $Li_3VO_4 - Ag$ sample exhibits excellent lithium ion storage performance and holds promise as a high-performance anode material for lithium-ion batteries (LIBs).

Keywords : Doped Li_3VO_4 , morphology, LIBs , anod, sol-gel , capacities.

Résumé

Dans cette étude, des échantillons de Li_3VO_4 et de Li_3VO_4 dopé en Ag ont été synthétisés par la méthode sol-gel suivie d'une calcination. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par DRX, FTIR, MEB, EIS et tests de charge/décharge. Les résultats de DRX ont montré que les paramètres de réseau ont augmentés après la substitution de V, provoquant une expansion du réseau ainsi qu'une diminution de la taille des cristallites ce qui favorise l'intercalation et la désintercalation des ions Li^+ . De plus, les résultats des tests MEB ont montré que le $Li_3VO_4 - Ag$ a une bonne morphologie avec une taille de particules uniforme et plus petite que celle de Li_3VO_4 tel qu'il délivre des capacités de charge/décharge spécifiques élevées de l'ordre de 350 et 337 mA.h/g respectivement et une rétention de 81% après 40 cycles. Ceci est attribué à la faible résistance au transfert de charge et à l'amélioration de la conductivité électronique du Li_3VO_4 dopé à l'Ag. Par conséquent, l'échantillon $Li_3VO_4 - Ag$ présente de bonnes performances de stockage d'ions lithium et pourrait être un matériau d'anode prometteur pour les LIBs à hautes performances.

Mots clés : Dopé , Li_3VO_4 , morphologie, LIBS, anode, sol-gel , XRD , capacités.

Dédicace

“

À ma chère mère, K.Hakima, je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour son soutien indéfectible, son amour inconditionnel et ses précieux conseils tout au long de mes études. Que ce modeste travail soit l'accomplissement de vos souhaits les plus chers, le fruit des innombrables sacrifices que vous avez consentis pour moi.

À mon cher père, Salah, qui m'a inculqué le sens de la responsabilité et qui a toujours été présent à mes côtés pour me guider vers le bon chemin.

À mes chères sœurs, Loubna et Cherifa, mes chers frères, Moki, Arselane et mon beau frère Lounis qui n'ont pas cessé de me conseiller et m'encourager au long de mes études.

À mon cher Hocine, tu es le pilier solide sur lequel je m'appuie, mon meilleur ami et mon âme sœur merci d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir soutenu tout au long de ce travail. Ma belle famille, votre soutien et votre bienveillance ont été un réconfort constant.

À mes chers amies, Amel, Kamilia, Maliza, Yasmine, Dihia et Lamia votre amitié a illuminé mes journées et m'a apporté un soutien indéfectible.

À mon amie et mon binôme, Wiam, je suis reconnaissante de ta patience et de ta compréhension tout au long de notre collaboration.

”

- *Ouidad*

Dédicace

“ À mes parents qui ont déployé tous les efforts, pour que je puisse suivre mes envies sans remords. Leur soutien constant, leur amour infini, m’ont guidé et motivé jusqu’ici.

À mes frères chéris, Nadjib et Mohcine, mes complices, mes amis, ma source de vitamine. Vous êtes mes alliés, mes partenaires de crime, L’amour fraternel qui jamais ne se diminue.

À mes chères amis qui ont partagé ma route, les moments joyeux, les rires qui écoulent. De précieux souvenirs, des instants inoubliables, sans vous, mon parcours aurait été impitoyable.

Un salut spécial à l’ENB ,mes camarades de coeur, les déjeuners partagés sur les marches de Polytech, à rire et se régaler. Ces moments d’amitié, gravés dans ma mémoire, rendront toujours ma vie estudiantine victorieuse.

Un remerciement à ma copine et binôme, Ouidad, pour son soutien inébranlable et sa patience en éclat. Ton encouragement a été mon moteur permanent, Je te suis reconnaissante pour tes mots doux qui me dénouent.

Et enfin, à ”My private diary” tant aimé, entre tes pages , mon cœur trouve son émoi, Merci d’être toujours présent,

À vous tous, je dédie ces mots sincères, pour votre amour, votre amitié, si nécessaires. Votre impact sur ma vie est incommensurable, Je suis comblée d’avoir partagé cette aventure admirable.

”

- *Wiam*

Remerciements

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de manière exceptionnelle à la réalisation de ce mémoire.

Tout d'abord, nous souhaitons remercier Dieu pour sa grâce et sa guidance tout au long de ce parcours. nous sommes reconnaissantes de pouvoir nous appuyer sur sa miséricorde.

Nous adressons également nos remerciements les plus chaleureux à notre encadrante, **Mme. BEROUAKEN Malika** pour sa patience, son expertise et ses conseils éclairés. Ses commentaires constructifs et son dévouement nous ont permis d'élever notre travail à un niveau supérieur.

Un remerciement spécial à notre promoteur de l'école, **Mr.LARIBI Merzak**, pour sa confiance en nous et pour nous avoir donné l'opportunité de réaliser ce mémoire. Sa guidance, son encadrement et ses encouragements constants ont été d'une valeur inestimable. Un remerciement particulier à **Mme.YADDADENE, Mr.KEZZOULA et Mr.GABOUZ**, dont les précieux conseils et connaissances ont grandement enrichi ce mémoire.

Nous adressons nos remerciements à nos profs au sein de l'École Nationale Polytechnique du département du Génie des Matériaux précisément **Monsieur ABADLI et Monsieur DJEGHLAL** pour leurs soutien et aide tout au long de nos trois ans de spécialités. Nous tenons également à exprimer notre gratitude envers toute l'équipe de la division Couches Minces, Surfaces et Interfaces, qui ont contribué à la réussite de ce projet. Leur soutien, leur expertise et leur collaboration ont été essentiels pour mener à bien cette recherche. Nous sommes honorés d'avoir pu travailler avec vous tous, et nous sommes convaincues que cette expérience nous servira tout au long de notre carrière.

Merci infiniment pour votre confiance, votre collaboration et votre précieuse aide.

En hommage à **Mr.BOUABDALLAH** Que Dieu lui accorde une place dans son vaste paradis.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des sigles et acronymes

Introduction générale	15
1 Généralité sur les batteries	18
1.1 Contexte de stockage de l'énergie	19
1.2 L'état actuelle de stockage d'énergie	20
1.3 Généralité sur les batteries	22
1.4 Développement chronologique des batteries	23
1.5 Les grandeurs caractéristiques d'une batterie	24
1.6 Batterie Li-ion	27
1.7 Structure d'une batterie Li-ion typique	28
1.7.1 Les matériaux d'anode	28
1.7.2 Les matériaux de la cathode	30
1.7.3 L'électrolyte	31
1.7.4 Les séparateurs	32
1.8 Avantages et caractéristiques des batteries lithium-ion	33
1.9 Les applications de batterie Li-ion	34
1.9.1 Batteries Li-ion pour applications stationnaires	35
1.9.2 Batterie Li-ion pour l'industrie automobile	35
1.9.3 Batteries Li-ion pour les applications d'alimentation de secours	36
2 Présentation des oxydes de vanadium-prélithié	38
2.1 L'état de l'art	39
2.1.1 Présentation d'oxyde de vanadium	39

2.1.2	Les oxydes de vanadium	41
2.1.3	Les applications technologiques des oxydes de vanadium	42
2.1.4	La pré lithiation	43
2.2	Les propriétés du Li_3VO_4 en tant que anode pour LIB :	44
2.3	Mécanismes de fonctionnement du Li_3VO_4 dans les LIBs	46
2.4	Amélioration des performances électrochimiques	47
2.4.1	Revêtement de Li_3VO_4	47
2.4.2	Li_3VO_4 comme composite	48
2.4.3	Les éléments dopants	48
2.5	Techniques d'élaboration du Li_3VO_4 :	48
3	Techniques et procédures expérimentales	50
3.1	Synthèse des poudres de vanadate de lithium Li_3VO_4 non dopées et dopées avec l'Ag	51
3.2	Techniques de caractérisation morphologiques et structurales	54
3.2.1	La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)	54
3.2.2	La diffraction des rayons X (DRX)	55
3.2.3	Microscopie électronique a balayage (MEB)	57
3.3	Techniques de caractérisations électrochimiques	59
3.3.1	Voltampérométrie cyclique (CV)	59
3.3.2	Charge et décharge galvanostatique	59
3.3.3	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique EIS	60
3.4	Fabrication de la batterie	61
3.4.1	Préparation de l'anode	61
3.4.2	Assemblage de la batterie	63
4	Resultats et disscusion	65
4.1	Caractérisation morphologique et structurale des poudres élaborées	66
4.1.1	La diffraction des rayons X (DRX)	66
4.1.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	69
4.1.3	Microscopie électronique a balayage (MEB)	70
4.2	Techniques de caractérisations électrochimiques	70
4.2.1	Voltampérométrie cyclique (CV)	71
4.2.2	Charge et décharge galvano-statique	73

Table des matières

4.2.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique EIS	75
Conclusion générale et perspectives	77
Bibliographie	87
Annexes	88
A Définitions	89
B SoftWare	92

Table des figures

1.1	(a) Types de systèmes de stockage d'énergie par batterie (BESS) actuellement en fonctionnement, (b) annoncés, planifiés et en cours de construction dans le monde entier, et (c) type d'opération de service au réseau pour les systèmes de stockage d'énergie par batterie (BESS) [6]	21
1.2	Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie volumétrique et gravimétrique [24]	23
1.3	l'histoire des batteries [28]	24
1.4	Classement des batteries au lithium [18].	28
1.5	Rapport sur le marché des solvants électrolytes pour batteries lithium-ion [37] .	32
1.6	La demande mondiale de batteries lithium-ion devrait quadrupler d'ici 2030 . .	34
1.7	Les applications de batterie Li-ion [18]	34
1.8	Exigences de densité de puissance et d'énergie des batteries Li-ion pour les applications automobiles[18].	36
2.1	Apparence de Vanadium	40
2.2	Flux de récupération du vanadium de la source de vanadium à V_2O_5	41
2.3	Distribution des articles relatifs à la pré-lithiation dans les batteries lithium-ion par année dans la web of science core collection, de 2010 à 2019 [53]	43
2.4	Stratégie de la source du lithium dans l'anode [53]	44
2.5	(a, b) Structure cristalline du Li_3VO_4 projetée le long de l'axe c et de l'axe a, (c, d) Structure cristalline du Li_6VO_4 projetée le long de l'axe c et de l'axe a, (e) Groupes de base et atomes de la structure et (f) Description schématique du Li_3VO_4 de type graphite lorsqu'il est complètement chargé en Li. Reproduit avec permission [59].	45
2.6	La comparaison du Li_3VO_4 avec deux anodes d'insertion typiques, le $Li_4Ti_5O_{12}$ et le graphite, en termes de potentiel d'intercalation, de capacité spécifique et de densité d'énergie [60].	46
3.1	Schéma illustratif de la synthèse sol-gel du Li_3VO_4 et $Li_3VO_4 - Ag$	53

3.2	Changement du pH de la solution en fonction de la quantité de l'acide citrique ajoutée	54
3.3	La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)	55
3.4	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X	56
3.5	Vue générale d'un MEB	58
3.6	Préparation de l'anode	62
3.7	Principe du doctor-blade [74]	62
3.8	Schéma d'assemblage de la batterie (a), Photo réelle d'une batterie à base de $Li_3VO_4 - Ag$	64
4.1	Diagrammes DRX de Li_3VO_4 et de $Li_3VO_4 - Ag$	66
4.2	Spectres FTIR des poudres de Li_3VO_4 pure et de $Li_3VO_4 - Ag$	69
4.3	Images MEB des poudres Li_3VO_4 pure (a) et $Li_3VO_4 - Ag$ (b)	70
4.4	Voltammogrammes cycliques de $Li_3VO_4 - Ag$ à une vitesse de balayage de $0,1mV.s^{-1}$	71
4.5	Stabilité cyclique de l'électrode $Li_3VO_4 - Ag$	73
4.6	a) Diagramme de Nyquist, b) Circuit équivalent de Randles	75
B.1	OriginPro SoftWare	93
B.2	OMNIC FTIR Software	95

Liste des tableaux

2.1	Propriétés générales du Vanadium	40
3.1	Liste des produits chimiques, formule chimique et leur d'utilisation	51
4.1	Paramètres de maille des échantillons Li_3VO_4 et $Li_3VO_4 - Ag$ obtenus par raffinement des données DRX	68
4.2	Quelques nanostructures de Li_3VO_4 rapportés ces dernières années en tant que matériau anodique des LIB.	74

Liste des sigles et acronymes

LIB	<i>Batterie Lithium ion</i>
SEI	<i>Couche solide électrolyte interface</i>
DRX	<i>Diffraction des rayons X</i>
MEB	<i>Microscopie électronique a balayage</i>
FTIR	<i>Spectroscopie à transformée de Fourier</i>
CV	<i>Voltampérométrie cyclique</i>
EIS	<i>Spectroscopie d'Impédance Électrochimique</i>
BESS	<i>systemes de stockage d'énergie par batteries</i>
EC	<i>Carbonate d'éthylène</i>
DMC	<i>Carbonate de diméthyle</i>

Introduction générale

L'une des tâches les plus importantes pour les chercheurs mondiaux est de développer une énergie durable et renouvelable, afin de résoudre la consommation croissante d'énergie mondiale [1]. Au début de XXI^e siècle, l'humanité se prépare au plus grand défi de l'histoire : la destruction anthropique de l'écosystème mondial. Comme tout le monde le sait, l'énergie produite aujourd'hui est principalement composée de charbon, de pétrole et de gaz ainsi que d'autres sources, représentant 81% de la production totale. Ces énergies peuvent avoir des conséquences sur la terre comme le réchauffement climatique.

Pour éliminer les énergies fossiles, de nombreux gouvernements cherchent à mettre en œuvre une transition énergétique qui est le stockage d'énergie [2]. Différentes technologies de stockage d'énergie sont évaluées et testées dans le monde entier. Les plus fréquemment utilisés sont : les batteries, les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs. Ils sont caractérisés par deux grandeurs principales : l'énergie spécifique correspond au nombre de charges stockées par unité de masse, et la puissance spécifique qui est la quantité d'énergie fournie par unité de temps et par unité de surface. Les batteries offrent un équilibre avantageux entre puissance et densité d'énergie [3] [4].

Aujourd'hui, il existe différents types de batteries : les batteries au Plomb, les batteries au Nickel-Cadmium, les batteries au lithium-ion... etc. A cause des faveurs remarquables telles que la bonne performance de cycle, le faible taux d'auto-décharge, la longue durée de vie de cycle et le petit volume, les batteries au lithium-ion ont été largement appliquées dans les domaines de l'électronique portable, des technologies aérospatiales, des industries de la défense, ... etc. La densité d'énergie est parmi les caractéristiques clés des LIB, et son amélioration a poussé la technologie de batterie à évoluer pour répondre à la demande croissante en énergie de la société moderne [5].

Par conséquent, la prochaine itération de LIB doit être améliorée de diverses manières, telles que l'optimisation de la densité de puissance, de la sécurité, des coûts et du cycle de vie. La poursuite de ces objectifs a nécessité l'étude de matériaux d'électrodes appropriés à la cathode qu'à l'anode. Au cours de ces dernières années, le vanadium pré lithié est devenu l'un des éléments les plus attractifs dans le domaine des batteries au lithium. La pré lithiation est une technique qui sert à compenser la perte initiale de lithium et d'augmenter la densité d'énergie en ajoutant du lithium actif à des batteries lithium-ion (LIB).

Plusieurs techniques de pré lithiation ont été développées, telles que la pré lithiation électrochimique, chimique, l'utilisation d'additifs et le contact direct avec du lithium. Cependant, chaque approche présente des défis et des problèmes spécifiques pour leur application pratique, en raison de l'utilisation de matériaux et de réactifs spécifiques ainsi que des équipements de traitement adaptés [6].

Parmi les différents types de matériaux d'anode, le vanadate de lithium (Li_3VO_4) s'est avéré être un matériau d'anode potentiel pour les LIB. En 2013, le groupe de Zhou a utilisé pour la première fois le (Li_3VO_4) comme matériau d'anode de type intercalation pour les LIB, atteignant une capacité élevée d'environ $394mAh.g^{-1}$ [7]. Comparé aux matériaux d'anode couramment utilisés, (Li_3VO_4) est un matériau candidat prometteur qui peut répondre aux exigences des matériaux d'anode haute performance en raison de sa basse tension de fonctionnement, sa capacité élevée, sa synthèse facile et son faible coût. Néanmoins, certaines déficiences en (Li_3VO_4) ont également été identifiées et sont en cours de traitement [7] [8].

L'un des principaux obstacles de (Li_3VO_4) est sa faible conductivité électronique, ce qui provoque une grande polarisation lors de la lithiation/délithiation et empêche ainsi le stockage complet des ions Li^+ . De grands efforts ont été tentés pour résoudre ces problèmes et améliorer ses performances électrochimiques. Le dopage métallique était considéré comme un moyen efficace, largement utilisé pour améliorer la conductivité électronique des matériaux d'anode et d'améliorer encore leurs propriétés électrochimiques. Divers dopants métalliques, tels que Fe [9], F[10], Nb [11], et Ti_4 [12], Co[13] ... etc, ont été utilisés pour optimiser les propriétés électrochimiques de (Li_3VO_4). Cependant, à notre connaissance, le (Li_3VO_4) dopé avec le Ag n'a jamais été rapporté dans la littérature, bien que ce dernier, avec son excellente conductivité, est considéré comme un composant électrique idéal dans les matériaux d'électrode composite pour les batteries lithium-ion.

L'objectif de ce travail s'inscrit dans cette optique et porte sur l'élaboration, la caractérisation, et l'investigation des propriétés électrochimiques du (Li_3VO_4) non dopé et dopé avec de l'argent (Ag) pour leur utilisation comme anode pour LIB.

Ce manuscrit se compose de deux parties : la première partie de ce projet consiste en une revue de la littérature. Nous commencerons par une introduction générale sur les batteries en tant que dispositifs principaux de stockage d'énergie. Ensuite, nous présenterons la technologie des batteries Li-ion, en détaillant le fonctionnement, ainsi que les différents matériaux d'anodes pour mettre en contexte le (Li_3VO_4). Nous passerons ensuite en revue l'état de l'art de notre matériau actif, en examinant sa structure, les méthodes de synthèse et les techniques de dopage utilisées pour améliorer leurs propriétés intrinsèques.

La deuxième partie de l'étude comprendra deux chapitres. Le troisième chapitre sera dédié à la description des procédures expérimentales. Nous présenterons d'abord la synthèse du : (Li_3VO_4) pur et le (Li_3VO_4) dopé avec de l'argent. Les principales techniques de caractérisation utilisées sont ensuite exposées : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FTIR). Nous décrirons également la préparation des électrodes et le montage de batteries (Li_3VO_4) dopé avec de l'argent. Les procédures d'analyse électrochimique utilisées dans le cadre de cette étude seront également présentées.

Les résultats expérimentaux et leurs discussions seront présentés dans le quatrième chapitre. Nous commencerons par interpréter les résultats des caractérisations physico-chimiques des nanomatériaux actifs. Ensuite, nous discuterons les résultats des tests électrochimiques afin de confirmer l'utilisation de (Li_3VO_4) en tant qu'anode de batteries au lithium.

Enfin, nous conclurons ce travail par une synthèse générale et des perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre 1

Généralité sur les batteries

Ce chapitre se concentre sur les systèmes de stockage d'énergie, plus particulièrement les batteries. Dans un premier temps, nous exposons les différentes technologies de batteries, avant d'aborder les principes de fonctionnement des batteries ion lithium et leurs composants.

1.1 Contexte de stockage de l'énergie

Le problème majeur de l'énergie est sa disponibilité dans le temps, donc il est nécessaire de bien maîtriser son stockage. Une variété de technologies de stockage a été créée pour répondre aux besoins énergétiques quotidiens. Au cours des cent dernières années, l'industrie du stockage d'énergie a évolué, s'est adaptée et a innové pour répondre aux besoins énergétiques changeants et aux progrès technologiques. Les systèmes de stockage d'énergie fournissent une variété d'approches technologiques pour gérer notre alimentation électrique afin de créer une infrastructure énergétique plus résiliente et offrir des économies de coûts aux fournisseurs de services publics et aux consommateurs. Pour mieux comprendre les différentes approches actuellement utilisées dans le monde, nous avons identifié cinq catégories principales [14] :

- Stockage mécanique : cette catégorie regroupe des technologies innovantes qui exploitent l'énergie cinétique ou gravitationnelle pour stocker de l'électricité. Cela peut inclure des systèmes de volants d'inertie, de stockage par air comprimé, de levage massif, ou encore des barrages hydroélectriques à pompage.
- Stockage thermique : cette approche consiste à capturer la chaleur ou le froid et à les utiliser ultérieurement pour générer de l'énergie selon la demande ou pour compenser les besoins énergétiques. Les systèmes de stockage thermique peuvent utiliser des matériaux à changement de phase, des réservoirs d'eau chaude ou froide, ou encore des technologies de stockage de chaleur spécifiques comme les sels fondus.
- Stockage électromagnétique : il s'agit de technologies utilisant des dispositifs magnétiques ou électromagnétiques pour stocker de l'énergie. Cela peut inclure des supercondensateurs, des bobines inductives, des systèmes de stockage par voltmètre électromécanique (FSM), ou encore des dispositifs de stockage magnétique.
- Batteries : cette catégorie englobe une gamme de solutions de stockage électrochimique, comprenant les batteries à chimie avancée telles que les batteries au lithium-ion, les batteries à flux redox, les batteries à base de sodium ou les condensateurs électrochimiques.

Les batteries sont largement utilisées dans de nombreuses applications, des appareils électroniques aux véhicules électriques en passant par le stockage d'énergie à grande échelle.

Chaque catégorie de stockage d'énergie présente ses avantages et ses limites en termes de densité d'énergie, de durée de vie, de coûts, de performance, etc. Il est essentiel d'évaluer ces différentes approches en fonction des besoins spécifiques du projet ou de l'application envisagée afin de choisir la solution la plus adaptée. Des technologies de stockage ont été développées pour répondre aux besoins énergétiques quotidiens du réseau.

1.2 L'état actuelle de stockage d'énergie

Diverses technologies sont actuellement en cours de développement, de test et de déploiement pour les systèmes de stockage d'énergie stationnaires destinés à son intégration, mais leurs performances varient considérablement en fonction du niveau de maturité des technologies [15] [16].

Selon la base de données mondiale sur le stockage d'énergie, il existe actuellement 1 364 projets de stockage d'énergie en fonctionnement dans le monde entier, avec une capacité totale de 174 GW. De plus, 334 projets de stockage d'énergie d'une puissance nominale de 18 GW sont en planification, annoncés, contractualisés ou en cours de construction [17].

Le stockage par pompage hydroélectrique traditionnel représente toujours plus de 96 % des technologies de stockage d'énergie utilisées actuellement. Les 3% restants se répartissent entre les systèmes de stockage thermique, électrochimique et électromécanique [17].

Le stockage thermique peut être divisé en systèmes de stockage de chaleur sensibles (SHS) qui utilisent des milieux énergétiques liquides ou solides (comme l'eau, le sable, les sels fondus ou les roches), et les systèmes de stockage de chaleur latente (LHS) qui utilisent des matériaux à changement de phase (PCM) (comme la paraffine, des matériaux inorganiques ou des eutectiques) à une température quasi-constante [18]. Les systèmes électromécaniques comprennent le stockage d'énergie par air comprimé (CAES) (par exemple, isothermes, adiabatiques) et les systèmes de stockage d'énergie par volant d'inertie (FESS).

Enfin, les systèmes de stockage électrochimiques ou BESS sont les technologies les plus diverses et les plus développées, avec différents niveaux de maturité. Actuellement, les batteries Li-ion représentent 78 % des systèmes de batteries en fonctionnement, suivies des batteries au sodium à haute température avec 11 % et des batteries au plomb-acide avec 4 %, comme indiqué dans la figure 1.1 [17]. Les batteries Li-ion sont une technologie relativement récente, mais elles connaissent une croissance plus rapide que les autres types de batteries, avec une large pénétration dans les appareils électroniques portables, les véhicules électriques et les marchés de l'électricité [19]. Bien qu'elles soient largement produites et utilisées, les résultats de performances disponibles sont limités en raison de leur courte histoire.

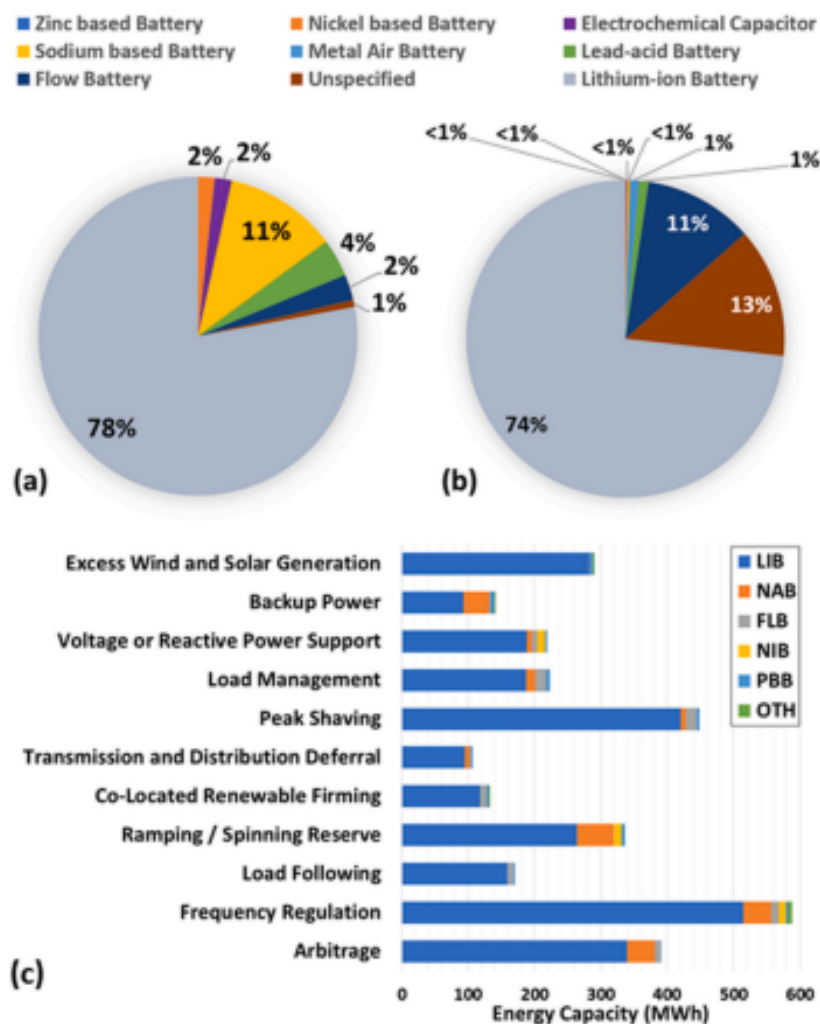


FIG. 1.1 : (a) Types de systèmes de stockage d'énergie par batterie (BESS) actuellement en fonctionnement, (b) annoncés, planifiés et en cours de construction dans le monde entier, et (c) type d'opération de service au réseau pour les systèmes de stockage d'énergie par batterie (BESS) [6]

1.3 Généralité sur les batteries

La recherche de sources d'énergie alternatives s'est intensifiée. Cependant, la plupart des sources d'énergie renouvelables sont intermittentes, ce qui rend essentielle la mise en place de systèmes de stockage pour assurer un approvisionnement continu [20]. Les batteries sont l'un des systèmes de stockage d'énergie les plus couramment utilisés.

Actuellement, il existe sur le marché des batteries primaires (comme les piles alcalines et les piles zinc-carbone) et des batteries rechargeables (comme les batteries au plomb et les batteries lithium-ion) [21].

Les différentes technologies de batteries présentent des variations en termes de densité d'énergie volumétrique et gravimétrique comme la comparaison montrée dans la figure 1.2. Les batteries portables au Ni-Cd, au Ni-MH et au Li-ion représentent respectivement 23%, 14 % et 63 % des ventes mondiales. Les batteries au plomb-acide sont principalement utilisées dans les applications de démarrage, d'éclairage et d'allumage (SLI) pour les automobiles et les applications de secours. Quant aux batteries Ni-Cd, elles restent les plus adaptées aux applications nécessitant une haute puissance, comme les outils électriques [22].

Il est également intéressant de noter que la technologie Li-ion domine le marché des batteries portables [23]. En revanche, les batteries au Ni-Cd sont privilégiées pour les applications nécessitant une puissance élevée, comme les outils électriques professionnels. Elles offrent une bonne réactivité et une capacité de décharge élevée, les rendant adaptées aux besoins des utilisateurs qui exigent des performances robustes [24].

En somme, les différentes technologies de batteries ont des avantages spécifiques qui les rendent adaptées à diverses applications, en fonction des exigences de puissance, de capacité et de taille.

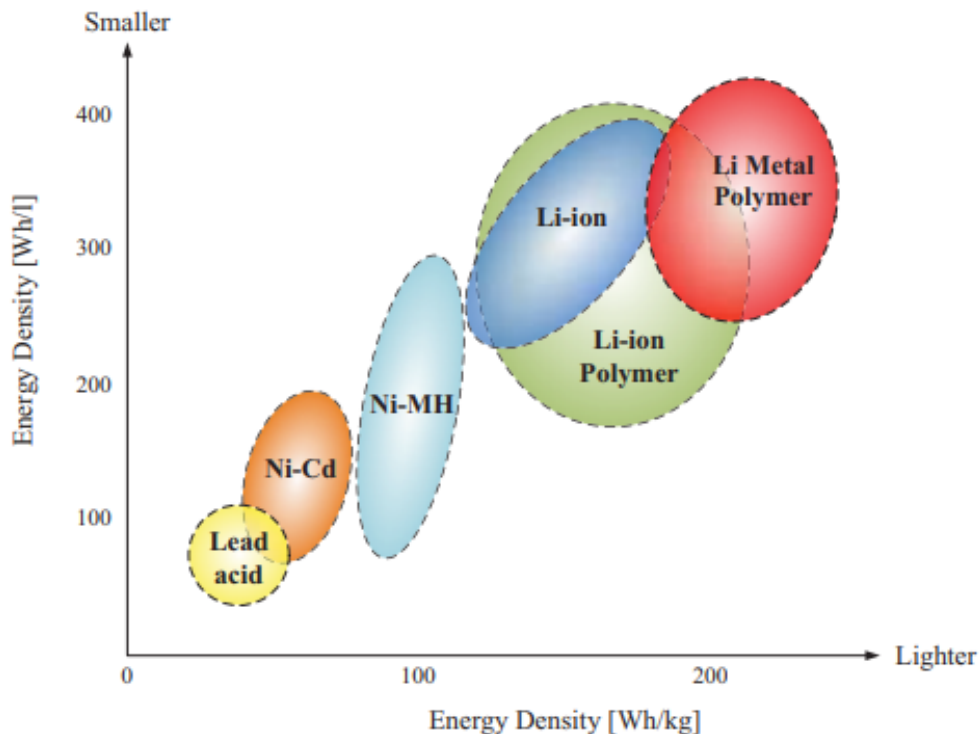


FIG. 1.2 : Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie volumétrique et gravimétrique [24]

1.4 Développement chronologique des batteries

La première trace d'une possible pile remonte au III^e siècle avant J.-C., avec la découverte d'une poterie à Bagdad en 1936, connue sous le nom de "pile électrique de Bagdad" [25]. Cependant, cette hypothèse reste controversée. Environ 2000 ans plus tard, Alessandro Volta est crédité de l'invention de la pile en 1800. Sa pile était constituée de disques de cuivre et de zinc empilés alternativement, séparés par une feutrine imbibée d'eau salée. En 1859, le français Gaston Planté a inventé la première batterie, composée de deux bandes de plomb enroulées de manière concentrique, séparées par des intercalaires en caoutchouc pour éviter tout contact entre elles. Le tout était plongé dans un bocal de verre rempli d'acide sulfurique. Cette invention est à l'origine de la batterie plomb-acide encore utilisée aujourd'hui. Au cours du siècle suivant, de nouvelles générations de batteries ont été développées, telles que les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) à la fin des années 1960, puis les batteries Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH) dans les années 1980 [26], et enfin, les batteries lithium-ion (LIB) ont radicalement changé nos vies depuis leur première commercialisation au début des années 1990. Les matériaux et la chimie de leurs descendants sont constamment améliorés, ce qui pourrait définir notre avenir énergétique [27].

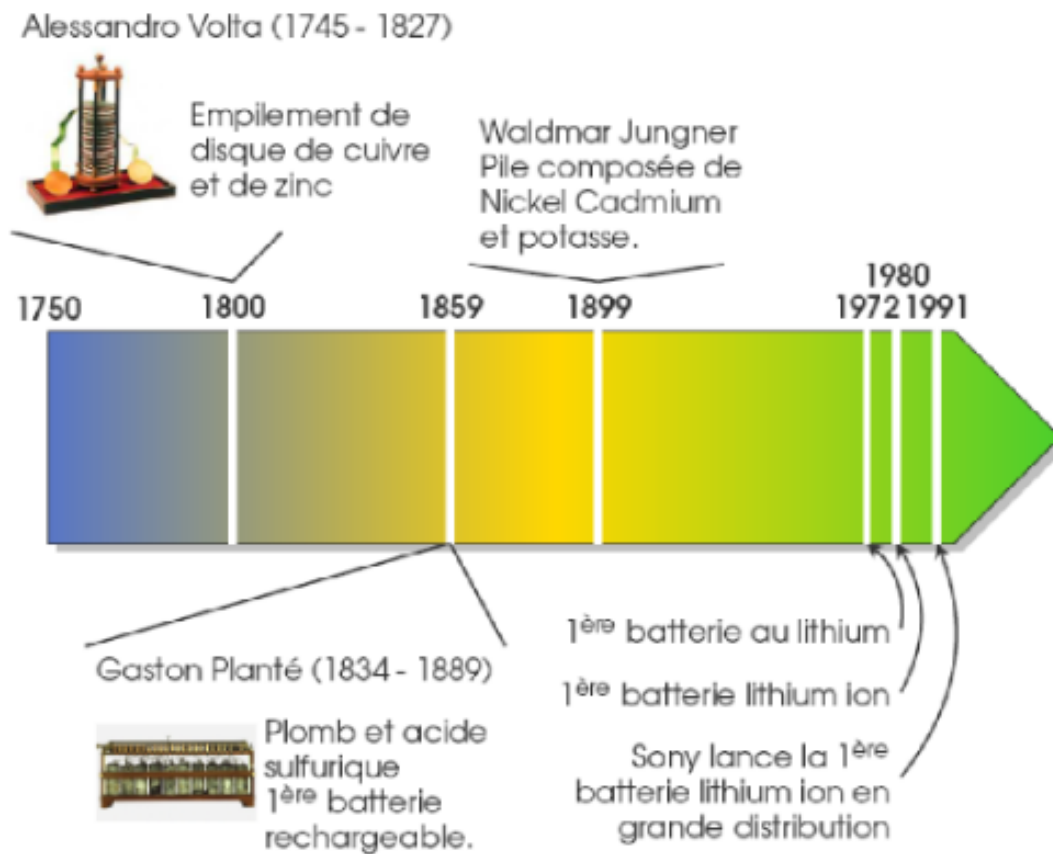


FIG. 1.3 : l'histoire des batteries [28]

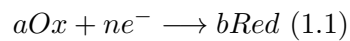
1.5 Les grandeurs caractéristiques d'une batterie

Les différentes caractéristiques utilisées pour valider les performances de la batterie sont énumérées ci-dessous :

- Le potentiel :

Il correspond à la différence de potentiel électrique entre les deux bornes (ou électrodes) dans un circuit électrique. Elle s'exprime en volts (V) et représente la force électrique. Toutefois, il est important de noter que la tension théorique ou thermodynamique ne peut jamais être atteinte dans la pratique, en raison de la polarisation des électrodes, de la résistance de l'électrode/électrolyte et de la cinétique lente [29].

La force électromotrice (f.e.m) dépend de la nature du couple oxydant/réducteur et de l'avancement des réactions. En d'autres termes, la valeur de la f.e.m est influencée par les propriétés chimiques du système électrochimique en question et par la progression des réactions d'oxydation et de réduction qui y ont lieu. Pour une réaction d'oxydo/réduction on a :



Donc la loi de Nernst donne :

$$E_{Ox/Red} = E^\circ(Ox/Red) + RT/nF \ln([Ox]^a/[Red]^b) \quad (1.2)$$

Tel que :

$E_{Ox/Red}$ est le potentiel d'électrode

$E^\circ(Ox/Red)$ est le potentiel standard d'oxydo-réduction

R est la constante des gaz parfait $8,31 J.mol^{-1}K^{-1}$

F la constante de Faraday $96485 J.K^{-1}$.

T est la température absolue en Kelvin n est le nombre d'électrons échangés

La capacité spécifique :

La capacité d'une batterie est exprimée en C (Ah) et correspond à la quantité d'énergie électrique qui peut être fournie ou stockée par le système. Cette quantité peut être calculée à l'aide de la relation de Faraday :

$$C = \int i(t) dt \quad (1.3)$$

i : le courant traversant le système

t : la durée en heure du passage du courant

La capacité théorique dépend du poids atomique de la matière active et du nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique. Plus précisément, la capacité théorique par gramme de matériau d'électrode peut être calculée par l'équation suivante [21] :

$$C = nF/M \quad (1.4)$$

F : la constante de Faraday

M : La masse molaire en (g/mole)

La densité d'énergie :

La densité d'énergie d'une batterie se réfère à la quantité d'énergie stockée par unité de volume (Wh/L) ou de masse (Wh/kg) totale de la batterie. Elle est déterminée à la fois par la capacité spécifique des électrodes et la tension de décharge de la batterie. La densité d'énergie est un indicateur important pour estimer l'autonomie d'un dispositif. Elle permet de comparer différentes technologies de batteries et de déterminer la plus adaptée en fonction de l'application spécifique, que ce soit pour une utilisation mobile ou stationnaire, par exemple.

$$e = E/m_{cell} = (U.C)/m_{cell} = C_T/m_{cell} \text{ en } W.h.Kg^{-1} \quad (1.5)$$

1.6 Batterie Li-ion

Les batteries Li-ion, abréviation de batteries à ions de lithium, sont des types de batteries rechargeables largement utilisées dans de nombreuses applications électroniques et ont gagné une attention croissante en tant que sources d'alimentation [30]. Les batteries lithium ont suscité un grand intérêt en raison de plusieurs facteurs, notamment le fait que le lithium soit le métal le plus léger, ainsi que son potentiel électrochimique élevé, qui facilite sa transformation en ion Li^+ .

Le fonctionnement des batteries lithium-ion (Li-ion) se base sur l'échange réversible d'ions Li^+ entre les électrodes positives et négatives, au cours des cycles de charge et de décharge. Les électrodes contiennent des matériaux actifs capables d'insérer ou de dés-insérer le lithium de leur structure cristalline.

La famille des batteries au lithium est très vaste et peut être divisée en batteries au lithium métal et batteries au lithium-ion en fonction du matériau d'électrode positive, comme indiqué sur la figure 1.4 [18] : Dans une batterie au lithium métal, une des électrodes est composée de lithium métallique. Dans une batterie au lithium ion, le lithium reste à l'état ionique.

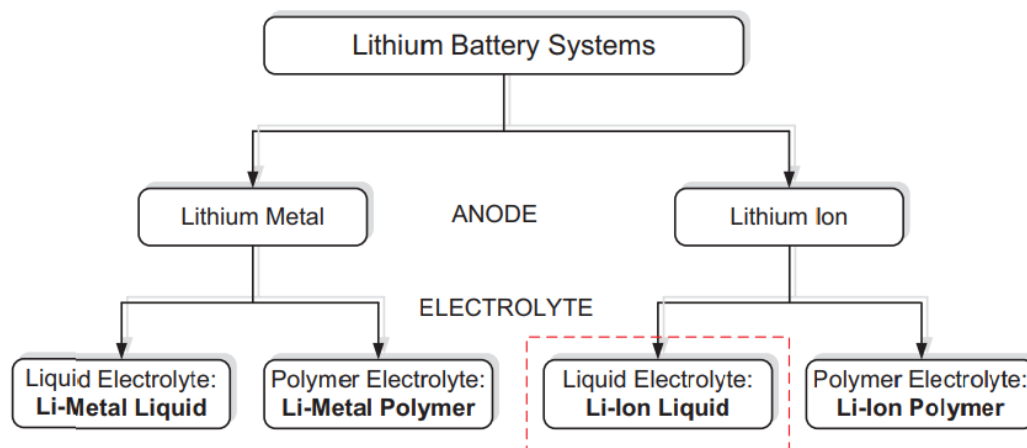


FIG. 1.4 : Classement des batteries au lithium [18].

L'inflammabilité de l'électrolyte est le principal défi des batteries Li-ion. En outre, en cas d'exposition à l'humidité, le sel de lithium $LiPF_6$ peut générer du gaz HF extrêmement toxique. Pour accroître la densité d'énergie, une option consiste à recourir à une électrode négative en lithium métallique. Toutefois, cette solution est difficile à envisager jusqu'à présent en raison de la formation rapide de dendrites qui peut entraîner un court-circuit [30].

1.7 Structure d'une batterie Li-ion typique

Les batteries au lithium sont généralement constituées de deux électrodes, l'une positive (cathode) et l'autre négative (anode), séparées par un électrolyte conducteur ionique.

1.7.1 Les matériaux d'anode

Les progrès réalisés dans les matériaux d'anode ont joué un rôle essentiel dans le développement des batteries lithium-ion. Cependant, les batteries lithium-ion classiques avec des anodes en graphite ne sont pas en mesure de répondre aux exigences croissantes des différents scénarios d'application, tels que les véhicules électriques et les systèmes d'alimentation à grande échelle, qui nécessitent une densité d'énergie/puissance élevée et une longue durée de cycle de vie. C'est pourquoi, diverses stratégies d'amélioration de matériaux d'anode alternatifs ont été explorées afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques [31].

L'anode est un élément essentiel des batteries lithium-ion, elle compose l'électrode négative et elle est constituée d'un collecteur de courant sur lequel est déposé un film mince de matériau actif, habituellement composé de graphite. Néanmoins, ces dernières années, la recherche s'est intensifiée pour trouver de nouveaux matériaux pouvant être utilisés pour l'anode des batteries lithium-ion. Les matériaux les plus prometteurs sont les silicones, les composites de graphite-silicone, les alliages de métaux légers, les nanotubes de carbone et les nanofils de silicium. Bien que les alliages de métaux légers tels que le silicium et l'aluminium puissent fournir une capacité de stockage d'énergie supérieure à celle du graphite, ils sont limités en raison de leur tendance à se dilater et à se contracter pendant le cycle de charge et de décharge, ainsi que de leur réactivité avec l'électrolyte de la batterie. En revanche, les nanotubes de carbone et les nanofils de silicium sont des matériaux d'anode prometteurs pour les batteries lithium-ion en raison de leur grande surface spécifique, de leur conductivité élevée et de leur capacité de stockage d'énergie élevée. Cependant, leur production est coûteuse et leur utilisation à grande échelle nécessite encore des études approfondies [32].

Un matériau actif d'anode doit présenter les caractéristiques suivantes [33] :

- Potentiel d'électrode se rapproche le plus possible de celui du lithium
- Bonne conductivité électrique
- Bonne conductivité ionique pour le lithium
- Capacité à stocker une grande quantité d'ions de lithium tout en restant stable
- Absence de réactivité avec l'électrolyte
- Coût peu élevé et caractère écologique

De manière générale, les recherches sur les nouveaux matériaux d'anode pour les batteries lithium-ion ont pour objectif d'améliorer la capacité de stockage d'énergie, la longévité et la sécurité de ces batteries.

1.7.2 Les matériaux de la cathode

Les matériaux de cathode sont l'un des composants clés d'une batterie Li-ion et jouent un rôle crucial dans sa performance. Les matériaux de cathode couramment utilisés pour les batteries Li-ion sont [34] :

- L'oxyde de cobalt lithium ($LiCoO_2$) est largement utilisé comme matériau de cathode dans les batteries Li-ion, grâce à sa densité énergétique élevée et sa longévité. Cependant, il est assez cher et peut présenter une capacité limitée, qui peut conduire à une perte de capacité sur le long terme.
- Oxyde de nickel et de cobalt lithium ($LiNiCoO_2$) : il s'agit d'un matériau de cathode très performant avec une densité d'énergie plus élevée que le $LiCoO_2$. Cependant, il est instable et peut présenter des problèmes de sécurité.
- Oxyde de manganèse et de cobalt lithium ($LiMn_2O_4$) : c'est un matériau de cathode moins cher que le $LiCoO_2$, avec une densité d'énergie plus faible mais une longue durée de vie et une stabilité accrue.
- Le $LiFePO_4$, ou phosphate de fer lithium, est un matériau de cathode qui offre une densité d'énergie relativement faible mais une longue durée de vie, tout en étant sûr et stable. Il est souvent choisi pour des applications nécessitant un niveau de sécurité élevé, telles que les batteries pour voitures électriques.

En effet, d'autres matériaux de cathode, tels que l'oxyde de vanadium qui présente une capacité électrique très élevée, une excellente stabilité structurelle et une grande durée de vie. Néanmoins, sa conductivité électronique est faible, ce qui a conduit à des performances électrochimiques défavorables pour une application pratique.

Les matériaux de cathode des batteries Li-ion doivent satisfaire plusieurs exigences importantes, notamment :

- Haute densité d'énergie : le matériau de cathode doit être capable de stocker une grande quantité d'énergie dans un espace réduit pour maximiser la capacité de la batterie.

- Longue durée de vie : le matériau de cathode doit préserver sa capacité de stockage d'énergie pendant de nombreux cycles de charge et de décharge, sans se dégrader rapidement.
- Sécurité : le matériau de cathode ne doit pas représenter de danger ni être inflammable, afin de garantir la sécurité de l'utilisateur de la batterie.
- Coût abordable : le matériau cathode doit être économique à produire, afin de maintenir le coût global de la batterie à un niveau raisonnable. Disponibilité : le matériau cathode doit être disponible en quantités suffisantes pour répondre à la demande croissante de batteries Li-ion dans le monde entier.

1.7.3 L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle central dans le dispositif électrochimique et doit être adapté aux matériaux d'électrodes utilisés, aux exigences de performance, telles que la plage de températures de fonctionnement, les densités d'énergie et de puissances. Les propriétés clés de l'électrolyte sont :

- Conductivité ionique élevée pour minimiser la résistance interne de la cellule et ne pas limiter le transport des ions à des régimes élevés, résistance mécanique adéquate pour maintenir la séparation physique des électrodes et limiter la croissance des dendrites de lithium en présence d'une électrode de lithium métal.
- Stabilité électrochimique et chimique appropriée dans les conditions d'utilisation, ainsi qu'une faible toxicité, une faible tension de vapeur et une non-inflammabilité.
- Il est important que l'élaboration et la mise en œuvre de l'électrolyte soient simples et peu coûteuses[35] [36].

Les batteries lithium-ion utilisent généralement un électrolyte constitué d'un sel de lithium, tel que $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiAsF_6$, dissous dans un solvant organique, comme le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), etc. Le choix de l'électrolyte et de ses solvants dépend des caractéristiques électriques, telles que la conductivité, et de la stabilité [37].

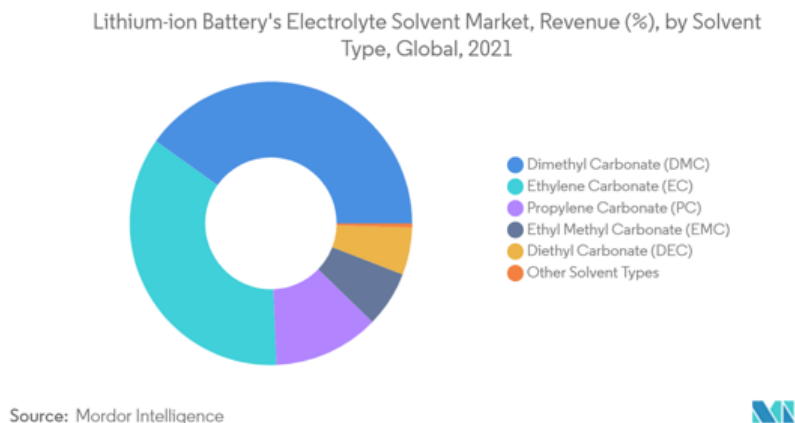


FIG. 1.5 : Rapport sur le marché des solvants électrolytes pour batteries lithium-ion [37]

1.7.4 Les séparateurs

Le séparateur est un film microporeux fabriqué à partir de polyéthylène (PE) et/ou de polypropylène (PP) qui sert de barrière physique et électrique entre les deux électrodes. Son rôle est de garantir une bonne isolation électrique tout en permettant la libre circulation de l'électrolyte pour assurer un transport ionique efficace. Le séparateur ne joue aucun rôle dans les mécanismes de transport ionique, mais il doit être poreux et mouillable pour permettre une circulation optimale de l'électrolyte. Enfin, il est essentiel que le séparateur n'entraîne aucune réaction chimique avec les différents éléments de la cellule [38]. Les séparateurs de batteries sont souvent composés d'une membrane poreuse contenant une solution électrolytique liquide. Cette membrane poreuse peut être fabriquée à partir de matériaux polymères ou céramiques. En raison de leur haute stabilité thermique, les matériaux céramiques présentent un avantage certain [39].

Le matériau utilisé comme séparateur dans une batterie doit répondre à plusieurs critères [35] :

- Il doit être chimiquement inerte.
- Avoir une certaine porosité pour permettre la circulation des ions.

- Être compatible avec l'électrolyte, être assez solide malgré une faible épaisseur.
- Être capable de protéger la batterie en cas d'emballage thermique.

De manière courante, il est fréquent d'utiliser deux types de séparateurs différents : un séparateur en polyoléfine plus épais et plus poreux (environ 55% de porosité) du côté de l'électrode positive pour stocker l'électrolyte, et un séparateur en polypropylène plus fin et moins poreux (environ 37% de porosité) du côté de l'électrode négative. Les séparateurs en polypropylène sont largement répandus et utilisés depuis les premières recherches sur les batteries [40].

1.8 Avantages et caractéristiques des batteries lithium-ion

Les batteries lithium sont de plus en plus utilisées en raison de leurs performances exceptionnelles qui ont considérablement augmenté ces dernières années (figure 1.6). Les batteries lithium-ion se distinguent des autres batteries rechargeables par plusieurs propriétés remarquables, notamment une densité d'énergie volumique et massique élevées pouvant atteindre 500 Wh/dm³ et 230 Wh/kg, respectivement. Elles ont également une tension de 3,6 V, près de trois fois supérieure à celle des batteries Ni-Cd ou Ni-MH, et une grande puissance pouvant atteindre plus de 2000 W/Kg. De plus, elles ont une faible auto-décharge de seulement 3% par mois, une bonne performance en cyclage grâce à l'absence d'effet mémoire et fonctionnent sur un large intervalle de température allant de -40°C à +70°C. Les batteries lithium ont également une longue durée de vie allant jusqu'à 1000 cycles, ce qui en fait un choix économique à long terme. Enfin, elles sont respectueuses de l'environnement car elles ne produisent pas de déchets toxiques ou dangereux pour l'environnement [41].

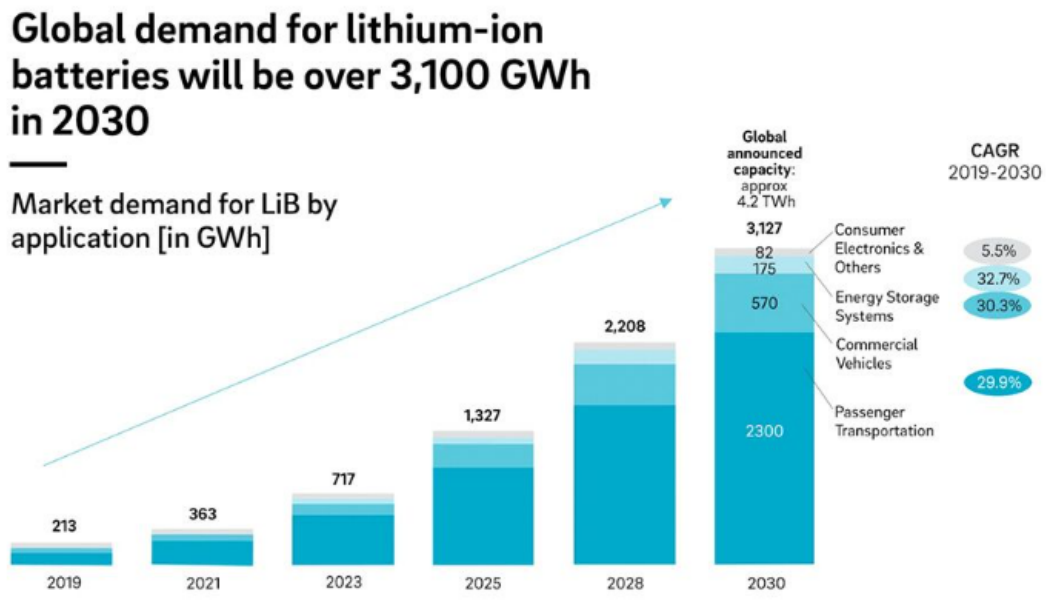


FIG. 1.6 : La demande mondiale de batteries lithium-ion devrait quadrupler d'ici 2030

1.9 Les applications de batterie Li-ion

La technologie de stockage des batteries lithium-ion convient à un large éventail d'applications, comme le montre la figure 1.7 Les domaines d'application couverts dans cette section sont : stationnaire, automobile et alimentation de secours.

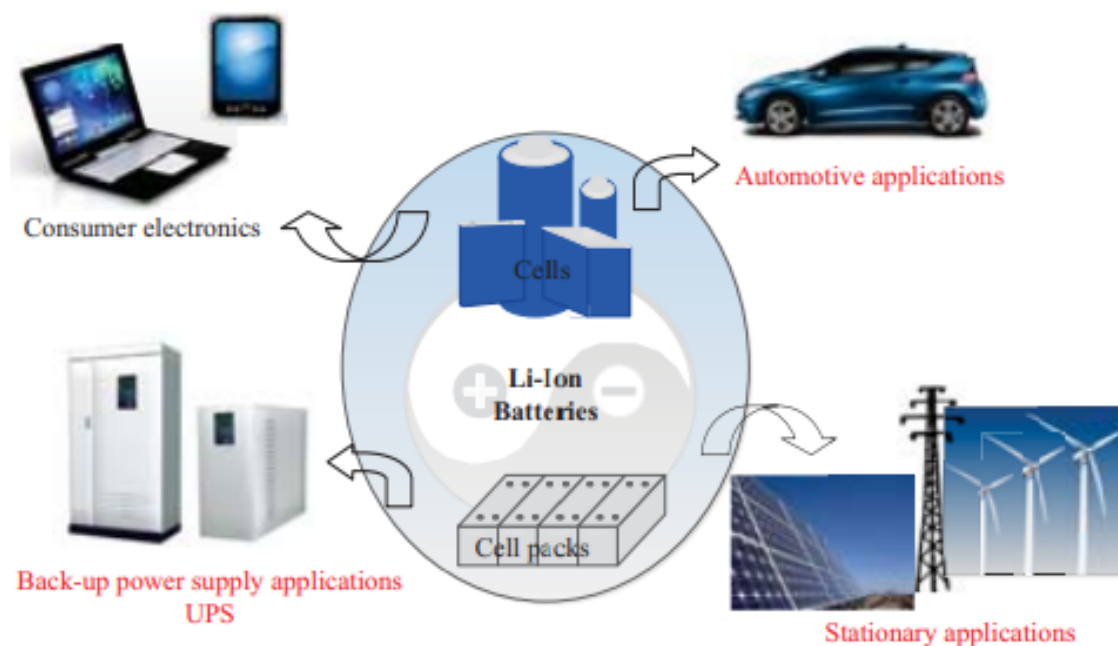


FIG. 1.7 : Les applications de batterie Li-ion [18]

1.9.1 Batteries Li-ion pour applications stationnaires

L'utilisation des batteries Li-ion dans les systèmes de stockage d'énergie stationnaire pour compléter les sources d'énergie renouvelables telles que le photovoltaïque et l'éolien présente un intérêt considérable. L'objectif principal de l'intégration de systèmes de stockage d'énergie (ESS) dans des applications stationnaires est d'augmenter la part des sources d'énergie renouvelables dans le réseau, de contribuer à la régulation de la fréquence, de réduire les fluctuations de tension, et d'améliorer la qualité de l'alimentation et la fiabilité du système électrique [18].

Les applications stationnaires se divisent en deux grandes catégories : les applications énergétiques, telles que l'écrêtage des pics de consommation, et les applications de puissance, telles que la régulation de fréquence et la qualité de l'énergie.

Les applications énergétiques impliquent la charge ou la décharge du système de stockage d'énergie (ESS) pendant des périodes de plusieurs heures. D'autre part, les applications de puissance nécessitent des périodes de décharge relativement courtes (de quelques secondes à quelques minutes), des périodes de recharge rapide et souvent plusieurs cycles par jour [42].

1.9.2 Batterie Li-ion pour l'industrie automobile

Le stockage d'énergie s'ouvre également à un autre marché : l'industrie automobile. L'utilisation du stockage d'énergie dans les véhicules offre une option prometteuse pour réduire la consommation de carburant ou proposer une source de propulsion alternative aux moteurs à combustion interne [18]. Parmi les différentes technologies de stockage, les batteries énergétiques se positionnent comme le choix le plus adapté pour les applications automobiles en raison de leur haute densité énergétique, de leur taille compacte et de leur fiabilité. Avec les enjeux énergétiques et environnementaux, le marché des véhicules électriques connaît une croissance rapide, entraînant une demande croissante de batteries énergétiques. Depuis 2011, la plupart des constructeurs automobiles ont commencé à produire des véhicules électriques ou prévoient de le faire à l'avenir [43].

Actuellement, il existe sur le marché trois types de véhicules électriques (figure 1.8) : les véhicules entièrement électriques (VE), les véhicules hybrides électriques (HEV) et les véhicules

hybrides rechargeables (PHEV). Chacun de ces types fonctionne de manière différente en ce qui concerne l'utilisation de l'énergie entre les systèmes de stockage d'énergie par batterie et le moteur à combustion interne (ICE) intégré aux véhicules.

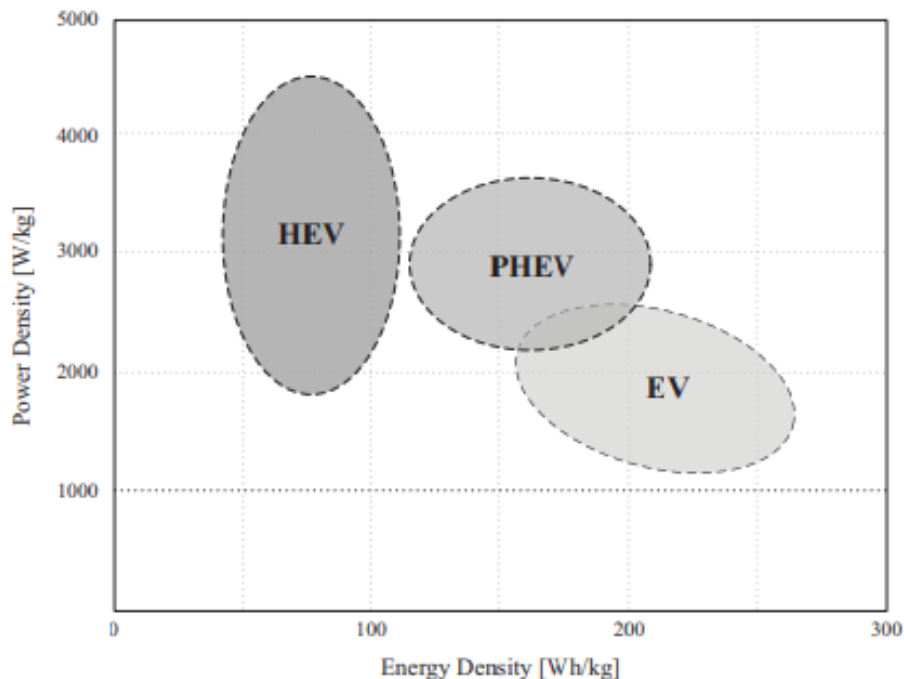


FIG. 1.8 : Exigences de densité de puissance et d'énergie des batteries Li-ion pour les applications automobiles[18].

1.9.3 Batteries Li-ion pour les applications d'alimentation de secours

Le stockage d'énergie a longtemps été utilisé pour les applications d'alimentation de secours, utilisées pour alimenter les équipements de télécommunications pendant les pannes de courant [18]. En général, la technologie des batteries au plomb est le plus souvent utilisée comme source d'alimentation de secours. La consommation d'énergie a considérablement augmenté, rendant nécessaire le remplacement des batteries au plomb. Par conséquent, il y a eu une recherche de batteries de secours qui ont des densités d'énergie plus élevées et peuvent fournir une alimentation de secours complète tout en occupant un espace limité. Certaines batteries lithium-ion lithium-ion sont devenues récemment une solution alternative très intéressante aux batteries plomb-acide en raison de leur haute densité d'énergie. De plus, les batteries lithium-ion conviennent

à ces applications, car elles sont exemptes de substances environnementales, peuvent fournir une alimentation de secours à long terme et peuvent supporter de nombreux cycles de charge-décharge [44].

Chapitre 2

Présentation des oxydes de vanadium-pré lithié

Au cours de ce chapitre, nous allons donner une présentation générale de l'oxyde de vanadium, ces applications dans différents domaines et plus précisément dans le domaine de stockage d'énergie. Ensuite, nous exposons succinctement les différentes techniques d'élaboration de ce matériau en poudre et nous détaillons en particulier la technique sol-gel, méthode adoptée dans ce travail.

2.1 L'état de l'art

Les oxydes de vanadium représentent une classe fascinante des matériaux avec des propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Ce sont des matériaux complexes qui peuvent exister sous plusieurs formes cristallines et amorphes, chacune avec des propriétés physiques et chimiques différentes. La complexité d'élaboration d'oxyde de vanadium provient de l'existence d'un grand nombre de phases différentes donc une difficulté à maîtriser les conditions de synthèse pour obtenir les phases souhaitées.

Les études scientifiques menées sur l'oxyde de vanadium depuis les années 1970 ont permis de caractériser de nombreuses propriétés de ce matériau les propriétés de l'oxyde de vanadium varient fortement avec les conditions de synthèse telles que la température, la pression, la vitesse de refroidissement et la nature des précurseurs utilisés [45].

2.1.1 Présentation d'oxyde de vanadium

Le vanadium de symbole V, du groupe cinq et de numéro atomique 23 est un élément chimique toxique et rare qui se trouve dans la nature sous différentes formes dont la plus courante est les composés minéraux à l'état d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de silicates comme la vanadinite ($Pb_5(VO_4)3Cl$), la patronite (VS_4), la carnotite ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), la roscoelite ($(K, Na)2Mn^{2+}3Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$), la descloizite ($PbZn(VO_4)(OH)$) et la mottramite ($PbCu(VO_4)(OH)$). Il peut également être présent sous forme d'ions dissous dans l'eau de mer ainsi que dans les roches ignées et les sédiments. Il est classé comme un métal de transition, d'une couleur blanche argentée, brillant, mou, malléable, ductile, dur et cassant lorsqu'il contient de petites quantités d'impuretés, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène [46]. Il est solide à 298 K et a un point de fusion de 2202.15 K, une fois isolée artificiellement une couche d'oxyde se forme par passivation pour le rendre stable contre en outre oxydations [46] [47].

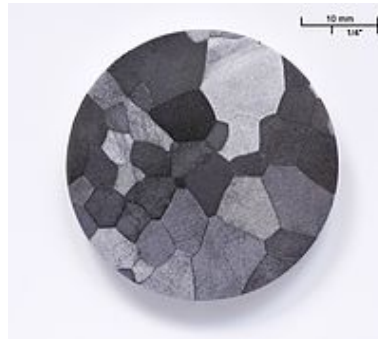


FIG. 2.1 : Apparence de Vanadium

Densité	Dureté	Rayon Atomique	Masse Atomique	Configuration Électronique	État d'oxydation	Structure Cristalline
$6.11g.cm^{-1}$	7.0 (Mohs)	$0,9415 \pm 0,0001g.mol^{-1}$	135 pm	$[Ar]3d^34s^2$	+2, +3, +4 et +5 (Amphotère)	Cubique centré (à T ambiante) Hexagonal compact (à T élevée)

TAB. 2.1 : Propriétés générales du Vanadium

Il existe plusieurs méthodes d'extraction du Vanadium , nous mentionnons quelques unes : Extraction minière , concentration par flottation ,extraction par voie hydrométallurgique, processus de conversion chimique tel que ces méthodes d'extraction de vanadium peuvent varier selon la nature du minerai et sa concentration ainsi que d'autres minéraux présents [47].

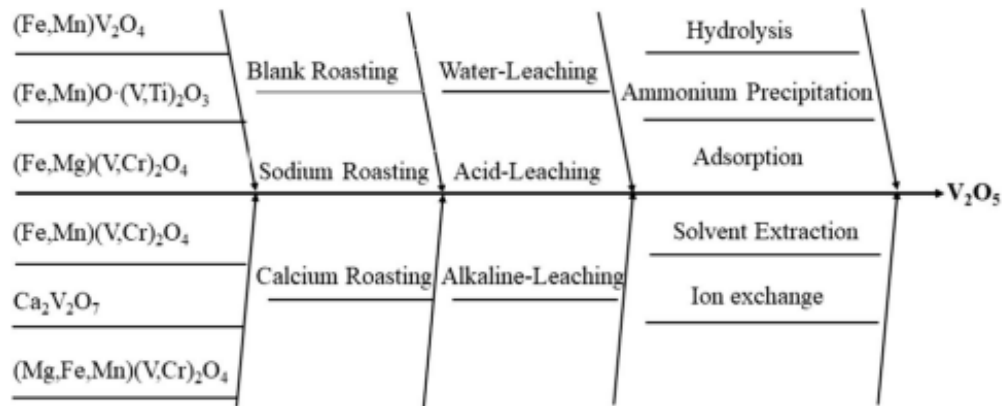


FIG. 2.2 : Flux de récupération du vanadium de la source de vanadium à V_2O_5

2.1.2 Les oxydes de vanadium

Le Vanadium peut former plusieurs oxydes différents en se combinant avec l'oxygène. Il ne s'oxyde pas à la température ambiante mais plutôt à des températures élevées selon des degrés en présence de O_2 excessif. Il peut présenter des états de valence allant de +2 à +5. Ses formes les plus courantes sont le pentoxyde de Vanadium (V_2O_5), le tétraoxyde de Vanadium (V_2O_4), le trioxyde de Vanadium (V_2O_3), le dioxyde de Vanadium (VO_2) et le monoxyde de Vanadium (VO) [48].

Nous définissons ci-dessous quelques-uns :

Le pentoxyde de Vanadium (V_2O_5)

Le pentoxyde de Vanadium est la forme la plus oxydée du V d'un degré d'oxydation de +5, une masse de 181,88 g/mol, un point d'ébullition à 2023,15 K et de fusion relativement bas à 953,15 K. Il est considéré comme un para-magnétique ayant une structure cristalline rhomboédrique. C'est un amphotère c'est à dire il réagit avec les bases comme avec les acides et également un semi-conducteur. Il est d'une couleur jaune orangé [46][49].

Le trioxyde de Vanadium (V_2O_3)

Le trioxyde de Vanadium est la forme oxydée de degré +3 avec une masse moléculaire de 150 et un point de fusion de 2243,15 K. Il est paramagnétique d'une structure cristalline rhomboédrique (corindon) dont les octaèdres d'oxygène qui entourent le V^{+3} sont liés par leurs faces. Obtenu par la réduction du dioxyde de Vanadium par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, c'est

un des matériaux les plus étudiés avec une transition métal-Mott-Hubbard tel qu'il présente une transition en une phase isolante à 160 K lors du refroidissement en se cristallisant en une structure monoclinique [50].

Le dioxyde de Vanadium (VO_2)

Le dioxyde de Vanadium est un composé inorganique d'un degré d'oxydation de +2. Il a une masse molaire de 82.9403 g/mol et un point de fusion de 2240,15 K. A 338.15 K, il présente une transition structurale qui change complètement ses propriétés électriques en passant d'une structure orthorhombique à une structure quadratique. C'est un quasi-isolant au-dessous de 338.15 K et un bon conducteur au-dessus [46].

2.1.3 Les applications technologiques des oxydes de vanadium

Le Vanadium, omniprésent est utilisé dans une large gamme d'alliages en combinaison avec le fer, le titane, le nickel, l'aluminium, le chrome et d'autres métaux dans plusieurs applications commerciales telles que les rails de chemin de fer, les catalyseurs, les aciers à outils, l'aérospatial, l'aéronautique et la défense. Son rôle se présente dans le raffinement et l'organisation des grains, l'amélioration de la température en réduisant donc la sensibilité thermique ainsi que la hausse de la solidité et de la dureté des aciers.

Tandis que les oxydes de vanadium sont utilisés dans plusieurs applications technologiques comme les appareillages électriques, les dispositifs de commutation optique, les détecteurs de lumière, les capteurs de température, la catalyse hétérogène, etc [45]. Dans le domaine des batteries, le Vanadium est utilisé comme électrolyte pour les piles à l'hydrure et les batteries redox vanadium pendant que les oxydes de Vanadium sont considérés comme les matériaux de cathodes les plus prometteurs grâce à leurs faible coût, éco-responsabilité, capacité spécifique élevée et bonne performance du lithium incorporé [51]. Les recherches récentes sont focalisées sur ces oxydes à l'échelle nanométrique en raison des très bonnes propriétés chimiques et physiques pour l'insertion de Lithium grâce à leurs morphologies et nanostructures différentes (nanotube, nanofibres, nano-feuillets...) et également aux nombreuses stéréochimies qu'ils présentent allant de quatre à huit afin d'être utilisés pour batteries (LIBs en milieu aqueux, LIBs tout-solide, stockage d'énergie...)[52].

2.1.4 La pré lithiation

Un des problèmes majeurs qui se présentent dans les LIBs est l'importante perte du Lithium actif au cours des premiers cycles de charge/décharge. Les études passées ont montrées que la capacité de délithiation est beaucoup plus faible que celle de la lithiation , ce qui indique que certains Li-ions restent dans l'anode et que les Li-ions cyclables entre la cathode et l'anode sont réduits conduisant inévitablement à une diminution de la densité d'énergie de la cellule complète.

La perte du Lithium peut se produire en raison de : a) une faible cinétique de libération du Li, b) la formation de composés de lithiation très stables, ou c) une forte liaison avec des atomes moins coordonnés dans des sites défectueux, en particulier pour les matériaux d'alliage [53].

Des stratégies de pré lithiation ont été adoptées pour le pré réglage des sources de Li supplémentaires afin d'éliminer la perte du Lithium au cours des premiers cycles, d'améliorer efficacement le rendement coulombien et d'obtenir une densité énergétique plus élevée ainsi qu'une meilleure cyclabilité [53] [54]. la pré lithiation est fréquemment utilisée dans les batteries lithium-ion vue le nombre d'article croissant des articles publier ces dernières années (Fig 2.3).

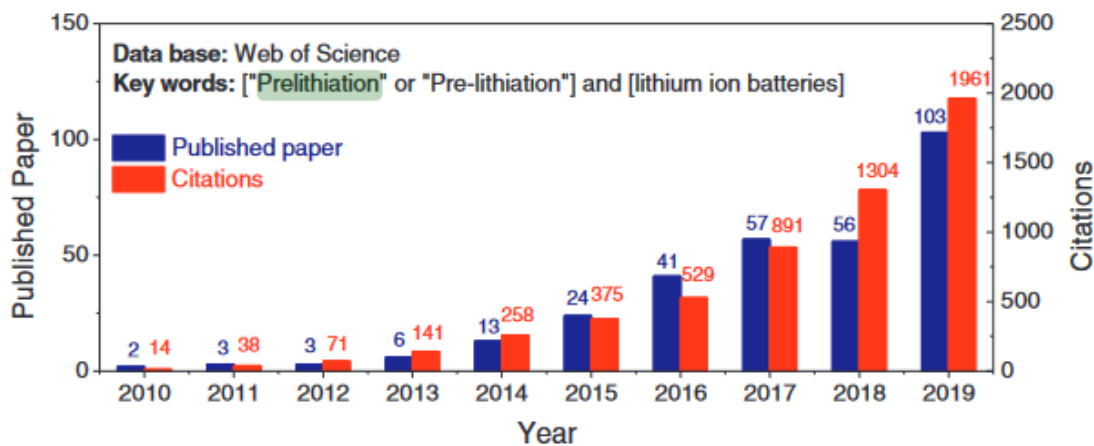


FIG. 2.3 : Distribution des articles relatifs à la pré lithiation dans les batteries lithium-ion par année dans la web of science core collection, de 2010 à 2019 [53]

Les stratégies de pré lithiation utilisées sont : a) Source de lithium dans l'anode , b) Source de lithium dans la cathode , c) Méthode de l'électrode sacrifiée et d) Source de lithium supplémentaire. La stratégie de pré lithiation que nous avons adopté dans notre travail est celle de la source de lithium dans l'anode et plus précisément la méthode chimique Sol-gel en mélangeant les précurseurs de l'anode avec le Li.

La source de lithium dans l'anode convient aux applications dans les études de laboratoire en raison de son excellente contrôlabilité et de l'absence d'effet négatif sur la densité d'énergie des cellules (Fig 2.4) [53].

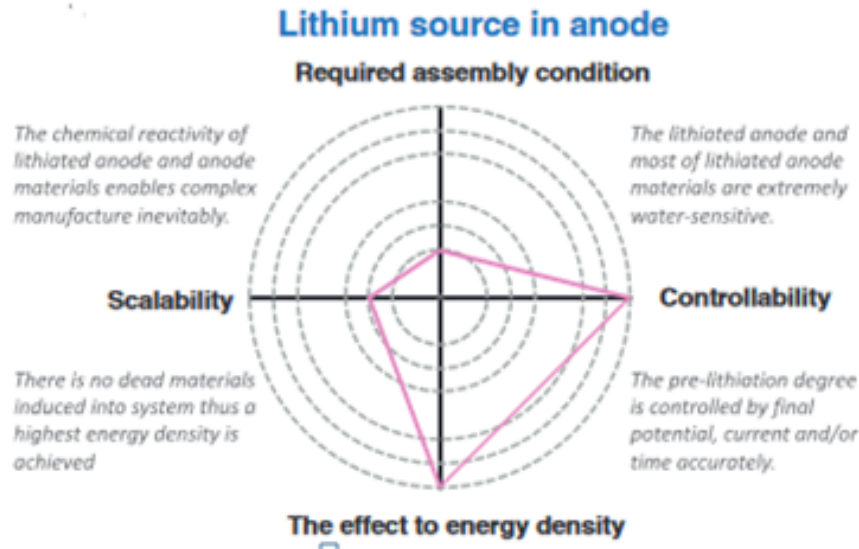


FIG. 2.4 : Stratégie de la source du lithium dans l'anode [53]

2.2 Les propriétés du Li_3VO_4 en tant que anode pour LIB :

Le Li_3VO_4 est constitué de structures tétraédriques VO_4 et LiO_4 qui partagent les sommets. Ces structures sont formées d'atomes d'oxygène déposés de manière compacte et hexagonale, tandis que les cations occupent les sites tétraédriques de manière ordonnée. Les sites octaédriques sont vides et interconnectés, formant ainsi une structure en forme de lanterne en trois dimensions (3D) qui offre de nombreux espaces vides pour accueillir les ions Li^+ et sert de canaux d'insertion pour ces ions Li^+ (Fig. 2.5) [55].

De plus, le Li_3VO_4 est un candidat prometteur en tant que matériau d'anode, offrant des performances élevées, comparé aux matériaux d'anode déjà utilisés. Bien que sa capacité théorique soit inférieure à celle des alliages d'anode, le taux d'expansion volumique du Li_3VO_4 lors des cycles de charge et de décharge est bien inférieur à celui des matériaux alliés [56] [57].

Des simulations théoriques ont montré que le taux de variation volumique est d'environ 4% lorsque x est égal à 2 dans $Li_3 + xVO_4$ [58]. Comparé à d'autres matériaux d'anode intercalés tels que le graphite et le $Li_4Ti_5O_{12}$, le Li_3VO_4 présente plusieurs avantages. Le graphite a une capacité spécifique similaire, mais son potentiel d'intercalation du lithium est plus bas, ce qui peut entraîner des risques de formation de dendrites de lithium et de cycles courts. En revanche, le Li_3VO_4 a un potentiel d'intercalation plus élevé, compris entre 0,5 et 1,0 V, offrant une meilleure sécurité. De plus, la plage de tension du Li_3VO_4 est inférieure à celle du $Li_4Ti_5O_{12}$, qui présente une bonne réversibilité mais a une capacité plus faible et une plateforme de tension plus élevée [55]. Ainsi, le Li_3VO_4 se positionne comme une alternative prometteuse pour les batteries lithium-ion avec des performances améliorées.

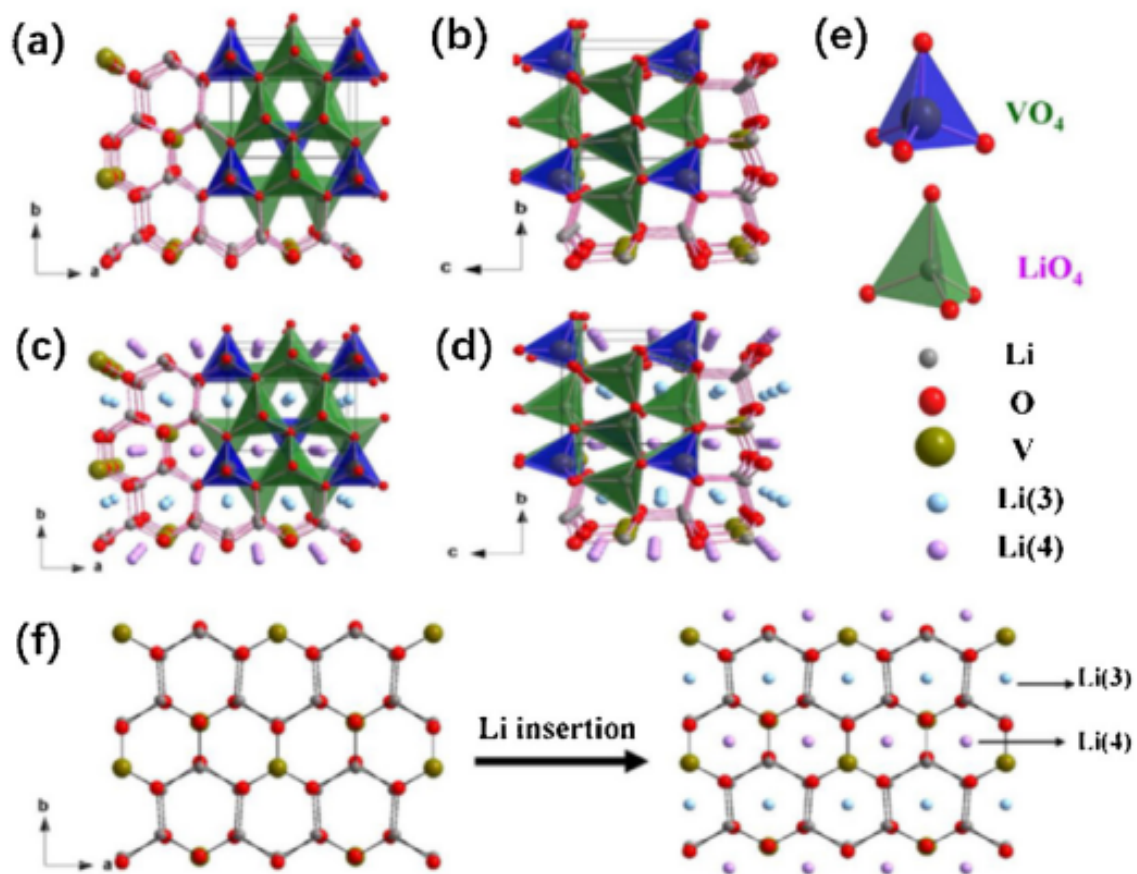


FIG. 2.5 : (a, b) Structure cristalline du Li_3VO_4 projetée le long de l'axe c et de l'axe a, (c, d) Structure cristalline du Li_6VO_4 projetée le long de l'axe c et de l'axe a, (e) Groupes de base et atomes de la structure et (f) Description schématique du Li_3VO_4 de type graphite lorsqu'il est complètement chargé en Li. Reproduit avec permission [59].

Comme le montre la Figure 2.6, la densité d'énergie estimée de $Li_4Ti_5O_{12}$ (en ce qui concerne à la fois le potentiel et la capacité) ne dépasse pas le tiers de celle du graphite lorsqu'ils sont couplés avec une cathode typique de 4 V. Il serait donc très intéressant de trouver une nouvelle anode d'insertion avec une grande capacité et un potentiel d'insertion approprié.

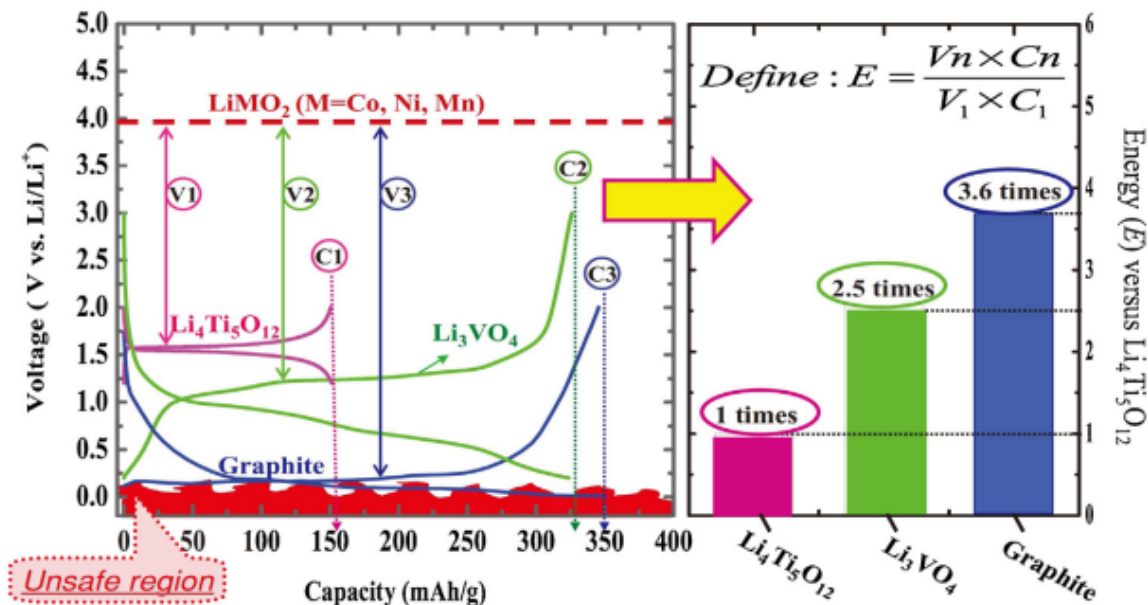
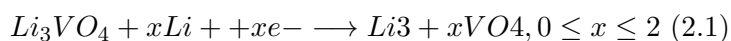


FIG. 2.6 : La comparaison du Li_3VO_4 avec deux anodes d'insertion typiques, le $Li_4Ti_5O_{12}$ et le graphite, en termes de potentiel d'intercalation, de capacité spécifique et de densité d'énergie [60].

2.3 Mécanismes de fonctionnement du Li_3VO_4 dans les LIBs

Le Li_3VO_4 est devenu un matériau d'anode prometteur en raison de ses avantages combinés, tels qu'une capacité théorique élevée ($592mAhg^{-1}$) et une performance sécuritaire (0,5-1,0 V par rapport à Li/Li^+). Cela en fait un choix très intéressant pour les applications liées aux batteries [61].

Il agit selon la réaction :



tel que la structure orthorhombique présente une structure 3D en forme de lanterne creuse qui fournit de nombreux sites vides et canaux d'intercalation du Li^+ . En outre, la conductivité ionique élevée du Li_3VO_4 (10^{-4} à 10^{-6} scm^{-1}) assure une diffusion rapide des ions Li^+ . D'autres recherches ont également démontré que la méthode de synthèse, la cristallinité et la morphologie ont un impact considérable sur les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode tel que la réduction de la taille des particules et l'amélioration de la conductivité électronique intrinsèque/extrinsèque ont été les principales approches d'amélioration des performances du Li_3VO_4 [62].

2.4 Amélioration des performances électrochimiques

Li_3VO_4 souffre d'une mauvaise conductivité électrique affectant leur comportement électrochimique. Il existe différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour remédier ce problème. Certains des moyens incluent le revêtement d'électrode, le dopage de l'électrode avec des ions métalliques, la combinaison du matériau d'électrode avec un matériau conducteur électronique (comme le graphène, les nanotubes de carbone, etc.), la combinaison de deux matériaux d'électrode, le revêtement d'électrode, le contrôle de la morphologie des particules et bien d'autre [55].

2.4.1 Revêtement de Li_3VO_4

Le revêtement est une méthode essentielle de modification de surface qui permet d'améliorer la conductivité électrique, la stabilité thermique, la durée de vie cyclique, ainsi que d'autres propriétés physiques, chimiques et électrochimiques du matériau d'électrode [63]. Par conséquent, le revêtement est utilisé pour surmonter les limitations du Li_3VO_4 . Les matériaux de revêtement utilisés incluent le carbone, le carbone modifié, le graphène, etc. Ces matériaux de revêtement améliorent efficacement la conductivité électronique du Li_3VO_4 , réduisent la polarisation de la batterie, dispersent les particules de Li_3VO_4 à l'échelle nanométrique pour éviter leur agglomération, servent de matrice tampon pour minimiser les variations de volume lors des processus de charge et de décharge, et réduisent les dommages à la structure du Li_3VO_4 [55]. .

2.4.2 Li_3VO_4 comme composite

Une autre méthode excellente pour améliorer les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode consiste à construire différents types de composites afin de surmonter les limitations des matériaux en vrac. En ce qui concerne le Li_3VO_4 , l'utilisation de matériaux composites tels que le carbone (comme le carbone amorphe, le graphène dopé à l'azote, les nanofibres de carbone), le MoS_2 , le $LiVO_2$, l'argent, etc., s'est révélée une méthode efficace [64] [65].

2.4.3 Les éléments dopants

Le dopage consiste à ajouter une petite quantité d'autres substances (impuretés) au matériau. Lorsque la concentration de dopage est relativement faible, la structure cristalline de la molécule du matériau n'est pas modifiée, et les calculs révèlent seulement un léger changement de la constante de réseau avant et après le dopage. Ainsi, le dopage élémentaire est considéré comme une approche efficace pour améliorer la conductivité électronique du Li_3VO_4 . Les sites de dopage principaux comprennent les sites Li^+ , V^{+5} , et de nombreux cations tels que Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{6+} , Ti^{4+} , Si^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ag^+ etc., ont été utilisés comme dopants dans les anodes de Li_3VO_4 [66].

2.5 Techniques d'élaboration du Li_3VO_4 :

Les propriétés morphologiques comme la texture de surface, la taille des grains, la cristallinité, la distribution de taille ainsi que les propriétés électrochimiques des matériaux, comme le taux de rétention de capacité, la décharge initiale et la cyclabilité, sont directement affectées par la méthode de synthèse. [REF Review on the recent development of Li_3VO_4 as anode materials for lithium-ion batteries] De nombreuses techniques de synthèse ont été développées et utilisées pour fabriquer des matériaux d'électrodes pour les LIB, notamment la méthode sol-gel, la réaction à l'état solide, la synthèse hydrothermale, procédé de combustion douce, polymérisation chimique et bien d'autres. La méthode sol gel est supposée être une excellente méthode pour la synthèse de matériaux actifs anodiques aux propriétés électrochimiques améliorées. Elle permet de contrôler précisément la composition, la taille et la morphologie des particules des matériaux fabriqués grâce à un contrôle systématique des paramètres de réaction. La méthode de synthèse sol-gel est une technique de fabrication de matériaux céramiques, verres et composites qui consiste à partir de précurseurs liquides pour produire un matériau solide. Cette méthode implique plusieurs étapes, y compris la formation d'un sol (une suspension colloïdale de particules

nanométriques) à partir de précurseurs organiques ou inorganiques, la gélification de ce sol pour former un gel et le durcissement du gel en un matériau solide par traitement thermique ou photolytique [67].

Chapitre 3

Techniques et procédures expérimentales

Ce chapitre décrit les procédures expérimentales et les techniques qui ont été utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des poudres de vanadate de lithium Li_3VO_4 (non dopés et dopés). Les échantillons ont été préparés par la méthode sol-gel. Ensuite, les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les poudres élaborées ont été discutées. Deux types de caractérisation ont été effectués : la caractérisation physico-chimique (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB)) et la caractérisation électrochimique (Voltampérométrie cyclique (CV), galvanostatique charge-décharge (GCD) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)). Enfin, l'attention s'est portée sur la fabrication de la batterie, incluant la préparation du mélange (slurry), la préparation de l'anode et l'assemblage final de la batterie.

3.1 Synthèse des poudres de vanadate de lithium

Li_3VO_4 non dopées et dopées avec l'Ag

Dans ce travail, les poudres de Li_3VO_4 non dopées et dopées avec l'Ag ($Li_3VO_4 - Ag$) sont synthétisées par la méthode de sol-gel en utilisant les produits chimiques énumérés dans le tableau 3.1 ci-dessous :

Produits chimiques	Formule chimique	Role d'utilisation
Métavanadate d'ammonium	NH_4VO_3	Source de vanadium
Carbonate de lithium	Li_2CO_3	Source de lithium
Acide citrique	$C_6H_8O_7H_2O$	Agent chélatant
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Oxydant
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Source d'argent

TAB. 3.1 : Liste des produits chimiques, formule chimique et leur d'utilisation

Pour la préparation de la poudre $Li_3VO_4 - Ag$, des quantités stœchiométriques de NH_4VO_3 , Li_2CO_3 et $AgNO_3$ ont été dissoutes dans l'eau déionisée sous agitation magnétique à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une suspension. Ensuite, une quantité appropriée de H_2O_2 a été ajoutée goutte à goutte au mélange. Après, une solution d'acide citrique (1M), séparément préparée, a été dispersée goutte à goutte, dans la solution ci-dessus sous agitation continue. La valeur du pH de la solution de couleur orange était de 2, le changement de couleur de la solution est illustré dans la figure 3.2. Après cela, la solution a été chauffée à 60 °C jusqu'à ce que tout l'excès d'eau soit éliminé pour former un gel bleu foncé. Le gel obtenu a été séché dans un four à 80°C pendant 24h. Finalement, la poudre $Li_3VO_4 - Ag$ est obtenue après avoir été légèrement broyée à l'aide d'un pilon et d'un mortier et calcinée à 900°C pendant 12 heures dans un four sous atmosphère d'air. En outre, pour préparer la poudre Li_3VO_4 non dopée, la même procédure a été suivie sans le matériau source de dopage. La procédure de synthèse des poudres de Li_3VO_4 non dopées et dopées par l'Ag est illustrée sur la figure 3.1.

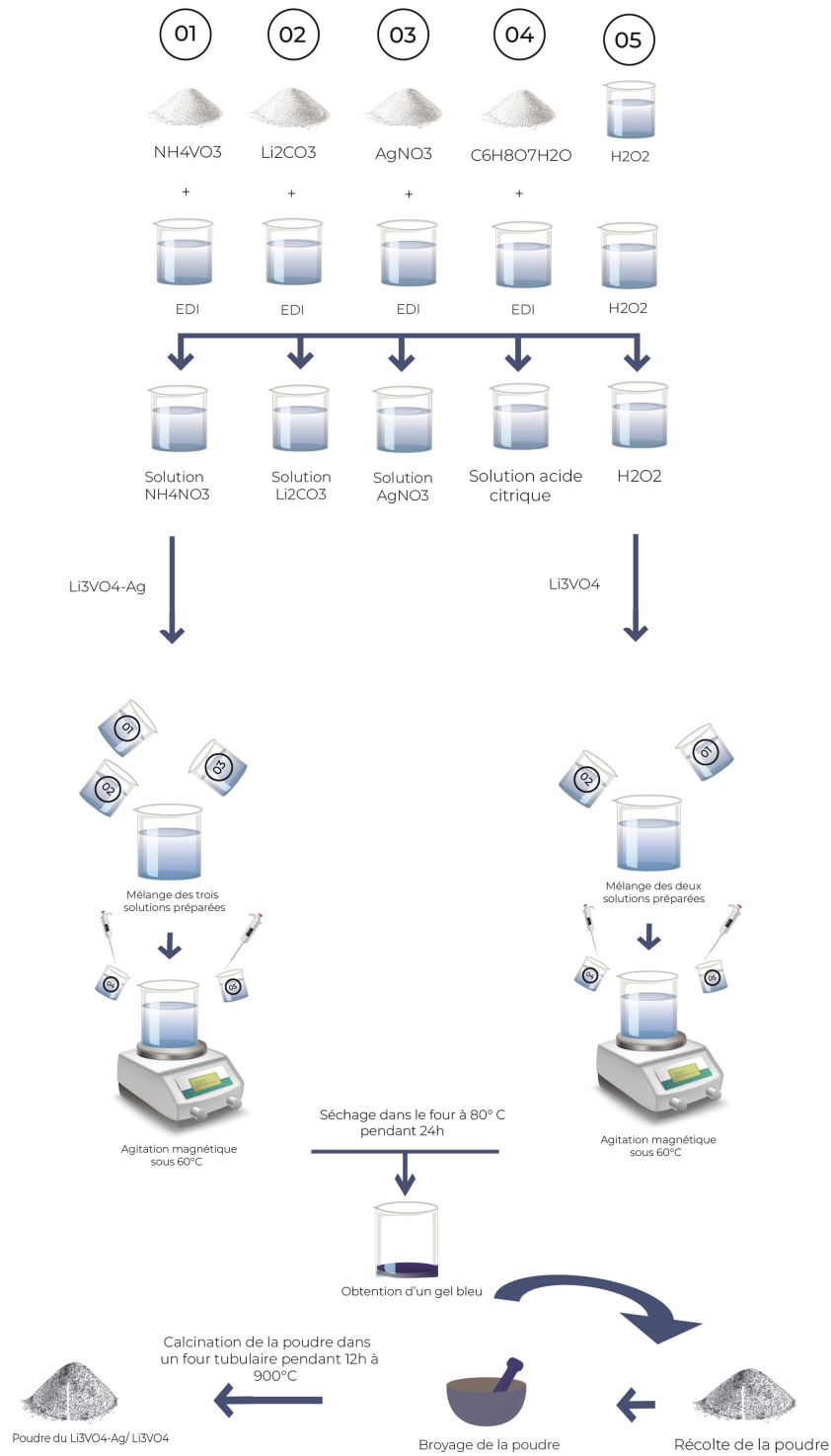


FIG. 3.1 : Schéma illustratif de la synthèse sol-gel du Li_3VO_4 et $\text{Li}_3\text{VO}_4 - \text{Ag}$

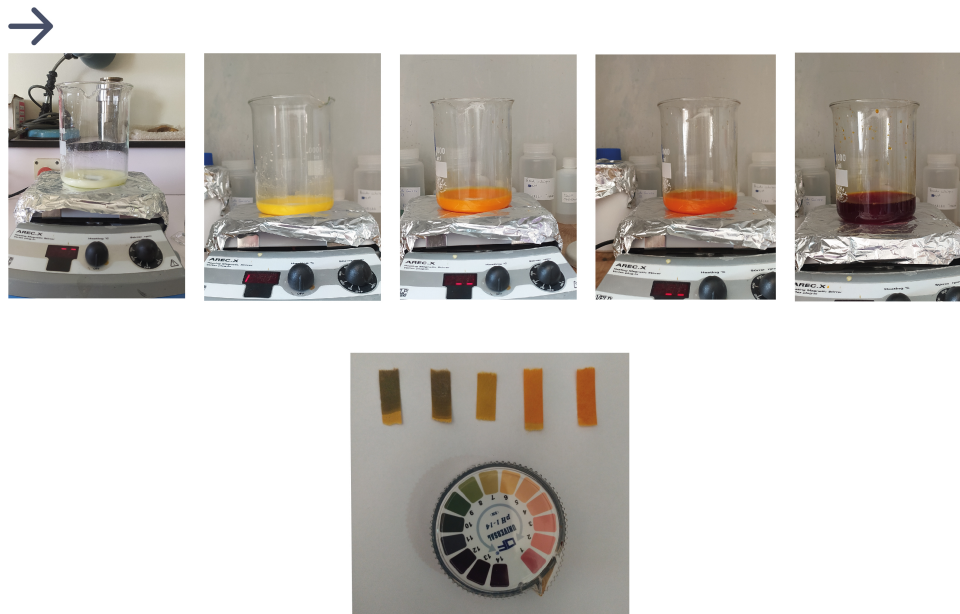


FIG. 3.2 : Changement du pH de la solution en fonction de la quantité de l'acide citrique ajoutée

3.2 Techniques de caractérisation morphologiques et structurales

3.2.1 La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared Spesctrosopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [68].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [69] [70].

L'équipement utilisé dans cette caractérisation est un Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670.

Les mesures FT-IR ont été analysées dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} en utilisant les logiciels OriginPro et OMNIC.



FIG. 3.3 : La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)

3.2.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. Cette méthode permet également de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. Par contre, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes [69] .

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal. Comme le montre la Figure(3.4).

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal.

A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase. Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'additionner. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est $2d \sin(\theta)$. Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ (loi de Bragg) :

$$2d * \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Où n est l'ordre de diffraction (nombre entier). [70]

Avec :

d : distance entre deux plan atomique

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X en (\AA)

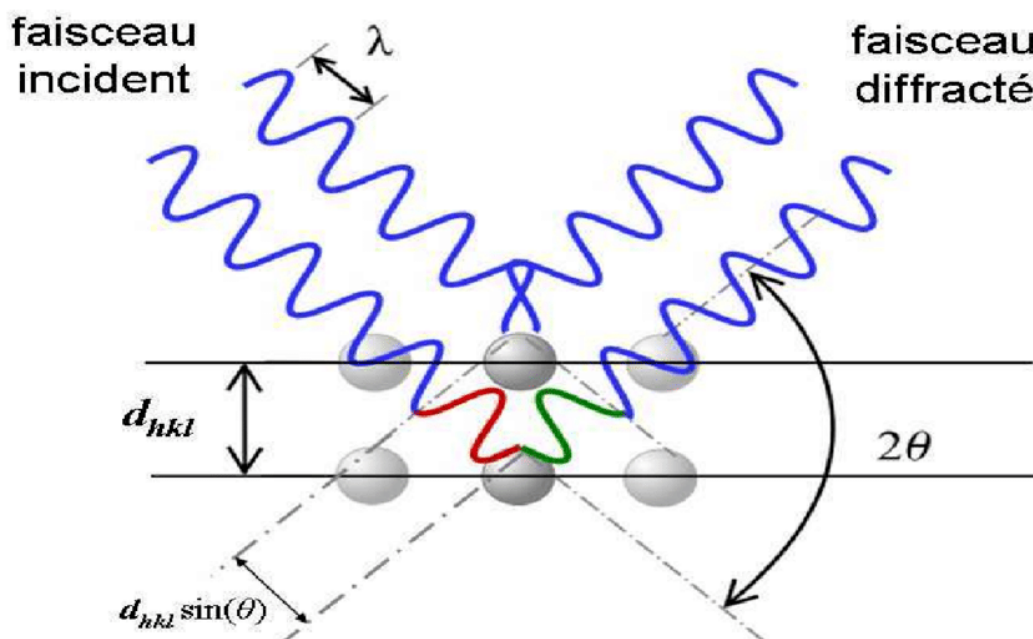


FIG. 3.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X

- Les paramètres de maille a, b et c :

Une fois la distance d_{hkl} connue, il devient possible de déterminer les paramètres de maille correspondant au type de structure du matériau. Exemple d'une maille cubique on a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

h, k ,l : les indices de miller

a : paramètre de la maille

- La taille des cristallites :

La formule de Scherrer permet de calculer la taille des cristallites. Cette formule est exprimée comme suit :

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (3.3)$$

D est la taille des cristallites

k est un facteur de forme égal à 0,9

λ la longueur d'onde

β est la largeur à mi-hauteur

θ est l'angle de Bragg en degrés

Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. Les analyses par DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre en incidence rasante de type Philips X'PERT PRO avec une radiation Cu-K α (0.15406 nm) et l'interprétation des résultats est effectuée en utilisant les logiciels : HighScore pour le raffinement graphique et OriginPro pour la détection des pics.

3.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface film à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains [71] .

Cette analyse est basée sur l'exploration de la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement

synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accéléré, des électrons rétro-diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [71].

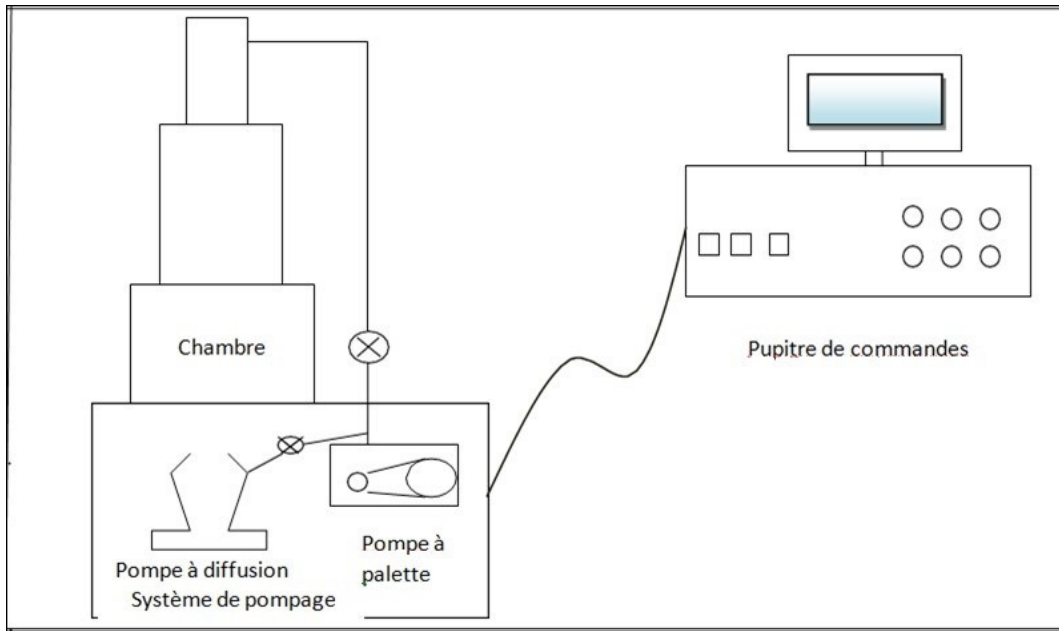


FIG. 3.5 : Vue générale d'un MEB

Les caractérisations du MEB sont effectuées dans ce travail à l'aide d'un microscope électronique à balayage Joël JSM7-7610F PLUS.

3.3 Techniques de caractérisations électrochimiques

3.3.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique couramment utilisée pour étudier le comportement capacitif, la stabilité et la réversibilité d'un matériau. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué est appelée : voltampérogramme. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif. Cette technique fournit des informations sur les réactions électrochimiques qui ont lieu à l'interface électrode-électrolyte de l'échantillon, ainsi que sur les propriétés des ions et des électrons impliqués dans ces réactions [72].

Les résultats dans cette étude ont été obtenus par le potentiostat et interprétés par OriginPro.

3.3.2 Charge et décharge galvanostatique

La charge et la décharge galvanostatique est une méthode courante utilisée pour tester et caractériser les performances des batteries lithium-ion, qui sont largement utilisées dans l'électronique portable, les véhicules électriques et les systèmes de stockage d'énergie.

Lors d'une expérience de charge/décharge galvano-statique, un courant constant est appliqué aux électrodes de la batterie pour la charger ou la décharger. Pendant la charge, les ions lithium sont extraits de la cathode et intercalés dans l'anode, tandis que les électrons sont conduits à travers le circuit externe jusqu'à la cathode. En revanche, lors de la décharge, le processus est inversé, les ions lithium se déplaçant de l'anode vers la cathode et libérant des électrons dans le circuit externe.

Les principaux paramètres mesurés lors d'un test de charge/décharge galvano-statique sont la tension, le courant et la capacité de la batterie. La tension de la batterie reflète la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, et change lorsque les ions lithium se déplacent entre les électrodes. Le courant reflète la vitesse de charge ou de décharge, des courants plus élevés entraînant une charge ou une décharge plus rapide. Enfin, la capacité reflète la quantité totale de charge que la batterie peut stocker et est généralement exprimée en ampères-heures (Ah).

Lors d'un test de charge/décharge galvano-statique, il est important de contrôler les niveaux de courant et de tension afin d'éviter une surcharge ou une décharge excessive, ce qui peut

entraîner des risques pour la sécurité ou réduire la durée de vie de la batterie. En outre, il peut être nécessaire d'effectuer l'essai à différentes températures ou dans différentes conditions de fonctionnement pour évaluer les performances de la batterie dans des scénarios d'utilisation réaliste.

Dans l'ensemble, le test de charge/décharge galvano statique fournit des informations importantes sur le comportement électrochimique et les performances des batteries lithium-ion, et constitue un outil essentiel pour les chercheurs, les fabricants et les utilisateurs de batteries.

3.3.3 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique EIS

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique analytique puissante utilisée pour étudier la diffusion d'ions Li^+ , le transfert de charge et les performances de la capacité à l'interface électrode / électrolyte d'une électrode. L'EIS consiste à appliquer, à une tension donnée, une faible tension alternative à une cellule électrochimique et à mesurer le courant alternatif qui en résulte. La tension est appliquée sur une gamme de fréquences, typiquement de 0,1 Hz à 100 kHz, et l'impédance résultante est mesurée. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(\Omega t) \quad (3.4)$$

Où :

U_0 : la tension en circuit ouvert de la cellule (Eoc).

ΔU : l'amplitude du signal.

$\Omega=2\pi f$: La pulsation où f est la fréquence.

La réponse à cette tension est un courant, elle-même est sinusoïdale, de la forme :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(\Omega t - \phi) \quad (3.5)$$

Où :

ϕ : déphasage

En analysant le spectre d'impédance, les chercheurs peuvent extraire des informations précieuses sur les propriétés électrochimiques du système, telles que la résistance au transfert de charge, la capacité de la double couche et la résistance de l'électrolyte. Ces informations peuvent

être utilisées pour comprendre la cinétique des réactions électrochimiques, la stabilité des matériaux et les performances des dispositifs électrochimiques.

3.4 Fabrication de la batterie

3.4.1 Préparation de l'anode

Le processus de préparation de l'anode implique plusieurs étapes pour obtenir un matériau actif homogène. Le processus de préparation de l'anode implique plusieurs étapes afin d'obtenir un matériau actif homogène. Dans un mortier, on mélange 80% du matériau actif avec 10% de noir de carbone en tant qu'agent conducteur et 10% de polyfluorure de vinylidène (PVDF) en tant que liant. Pour créer une suspension fluide appelée "slurry", quelques gouttes de N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) ont été ajoutées en tant que solvant. Pour obtenir un slurry homogène, le mélange a été agité à une température de 80°C. Une fois le mélange est homogénéisé, il a été appliqué sur un collecteur de courant en feuille de cuivre en utilisant la technique Doctor Blade. Ensuite, pour éliminer le solvant, la feuille de cuivre revêtue a été séchée sur une plaque chauffante à une température de 80°C et découpée en morceaux de 1 cm² de surface. La masse totale du matériau actif obtenu était d'environ 5,3 mg. Les différentes étapes impliquées dans la fabrication de l'anode étudiée dans ce travail sont illustrées dans la figure 3-6.

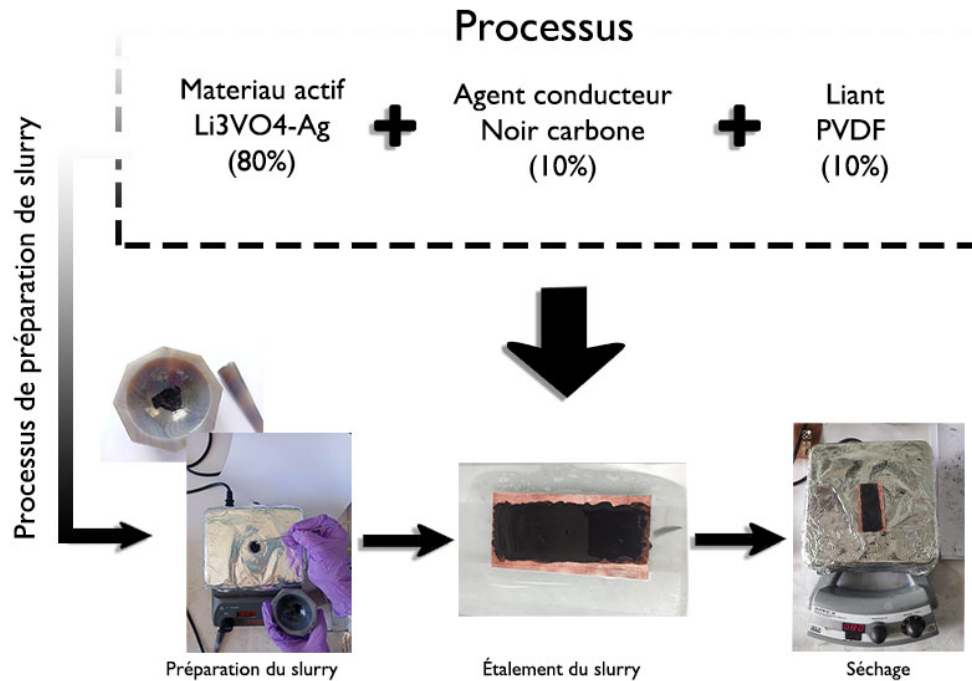


FIG. 3.6 : Préparation de l'anode

La méthode de doctor blade :

Le revêtement par doctor blade est une méthode utilisée pour former des films d'épaisseur précise. Cette technique implique de placer une lame tranchante à une distance fixe de la surface à recouvrir [73].

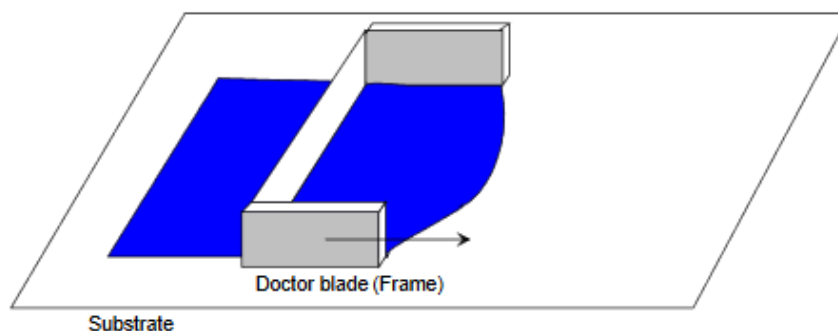


FIG. 3.7 : Principe du doctor-blade [74]

Le processus de doctor blade illustré dans la figure 3.7 consiste à appliquer une suspension bien mélangée de particules céramiques et d'additifs sur un substrat à l'aide d'une lame de docteur. Lorsque la lame de docteur et le substrat sont en mouvement relatif constant, la suspension s'étale pour former une fine couche qui se transforme en gel lorsqu'elle sèche. Cette technique

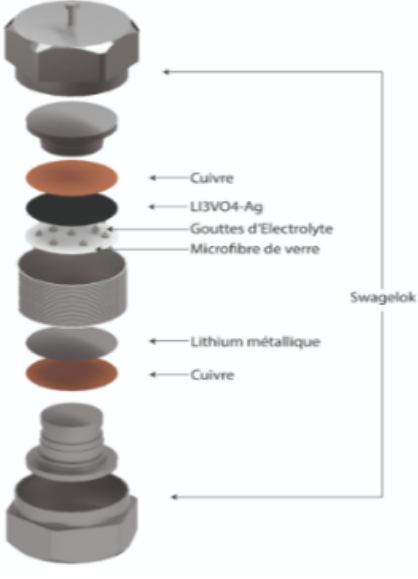
permet d'obtenir des films de différentes épaisseurs, allant de 20 à plusieurs centaines de microns, à des vitesses de plusieurs mètres par minute. Il existe deux types de dispositifs de revêtement couramment utilisés : la lame de docteur, qui est un cadre rectangulaire, et l'applicateur de film en spirale [74].

3.4.2 Assemblage de la batterie

La fabrication de la batterie a été réalisée dans une boîte à gants remplie d'argon ((H_2O) et $O_2 \leq 0,1ppm$) en utilisant du $LiPF_6$ 1M dans EC :DMC (rapport volumique 1:1) comme électrolyte et du lithium métal comme contre-électrode. L'électrode négative de la batterie a été réalisée en utilisant une couche de $Li_3VO_4 - Ag$ déposée sur une feuille de cuivre, qui a été utilisée comme électrode de travail. Les deux électrodes ont été séparées par une microfibre de verre de 20 mm de diamètre (Whatman GF/A).

Pour l'électrolyte, une solution a été préparée en dissolvant 1 M de $LiPF_6$ dans un mélange d'éthylène carbonate (EC) et de propylène carbonate (PC), tous deux à une concentration de 1 M. Cette solution a été utilisée comme électrolyte pour faciliter la conduction des ions.

La figure 3.8 illustre les différents éléments constitutifs de la cellule Swagelok. Il est important de noter que la tension en circuit ouvert (E_{oc}) de l'anode préparée a été mesurée à 3,25 V.



a)

b)

FIG. 3.8 : Schéma d'assemblage de la batterie (a), Photo réelle d'une batterie à base de $Li_3VO_4 - Ag$.

Chapitre 4

Resultats et disscusion

Dans ce chapitre, nous procéderons à l'interprétation des résultats issus des différentes caractérisations morphologiques et structurales réalisées sur les poudres synthétisées par la méthode sol gel. Nous évaluerons ensuite les performances électrochimiques de l'anode élaborée.

4.1 Caractérisation morphologique et structurale des poudres élaborées

4.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des échantillons Li_3VO_4 et de $Li_3VO_4 - Ag$ a été examinée par DRX

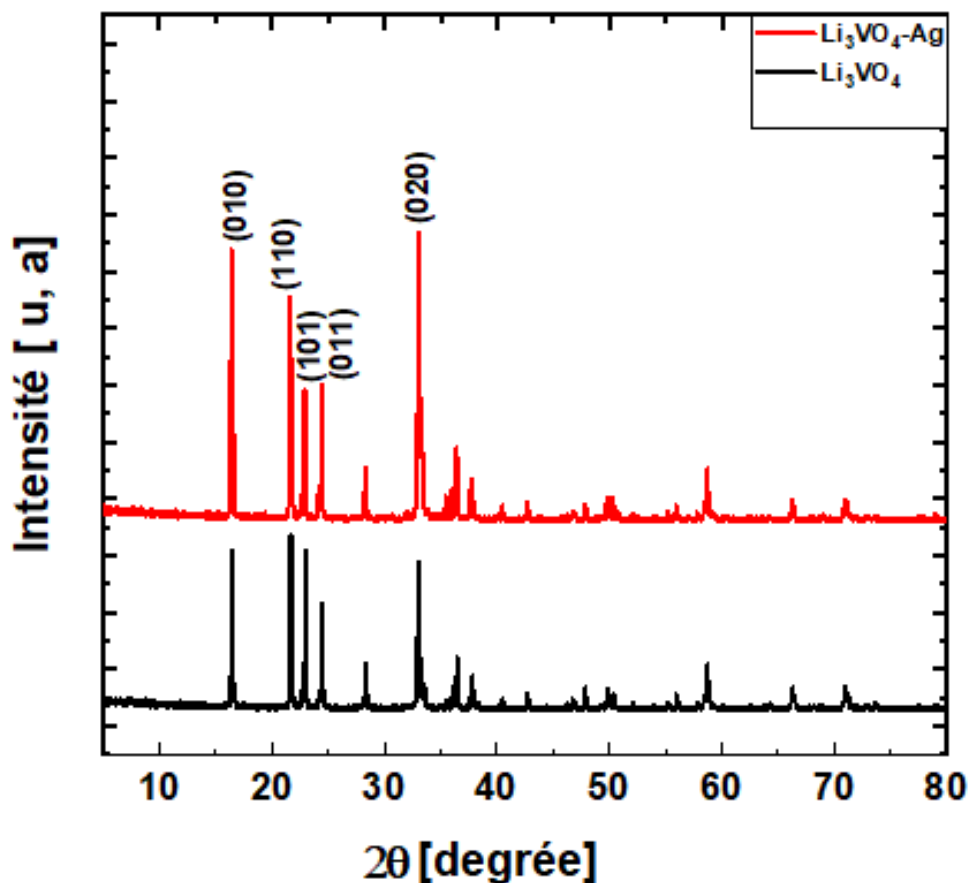


FIG. 4.1 : Diagrammes DRX de Li_3VO_4 et de $Li_3VO_4 - Ag$

Comme le montre la figure 4.1, le spectre DRX de l'échantillon dopé est similaire à celui

du spectre non dopé, suggérant une substitution des ions Ag⁺ dans la matrice Li_3VO_4 [9]. Tous les pics de diffraction sont bien indexés comme structure cristalline orthorhombique de Li_3VO_4 (JCPDS 00-039-0378). Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'impuretés liées à Li, ou Ag.

L'effet de dopage sur la structure cristalline des échantillons Li_3VO_4 par le Ag est clairement observé. Les pics de diffraction de $Li_3VO_4 - Ag$ sont plus intenses que les pics de l'échantillon Li_3VO_4 , cela indique que le dopage au Ag peut améliorer la cristallisation du matériau. Également, les pics de diffraction de $Li_3VO_4 - Ag$ shift graduellement vers une position d'angle 2θ inférieur, ce qui confirme la substitution des ions Ag^+ dans Li_3VO_4 ainsi une expansion du réseau [10]. Pour affirmer l'expansion du réseau, un raffinement des données DRX a été effectué pour les deux poudres et les paramètres de la maille a, b, c et le volume de la maille obtenus sont résumés dans le Tableau 4.1.

On voit clairement que le dopage conduit à une variation des paramètres de réseau. Pour l'échantillon Li_3VO_4 , les paramètres de la maille étaient $a = 6.32379\text{Å}$, $b = 5.42804\text{Å}$ et $c = 4.93083\text{Å}$. Comparativement au $Li_3VO_4 - Ag$, les paramètres de la maille sont devenus plus grands $a = 6,33126\text{ Å}$, $b = 5,43512\text{Å}$ et $c=4,93746\text{Å}$. Cela peut être attribué au rayon ionique du dopant Ag^+ (1.29 Å) qui est plus grand par rapport à celui de V^{+5} (0,58 Å) [9] [11][75], indiquant la substitution des ions Ag^+ dans la matrice de Li_3VO_4 . La légère augmentation des paramètres de réseau a, b, c peut également suggérer que le dopant ne modifie pas la structure cristalline de Li_3VO_4 .

La substitution des ions Ag^+ dans la matrice Li_3VO_4 entraîne une augmentation du volume de la cellule dont le volume trouvé de Li_3VO_4 est 169.2522 Å^3 et celui de $Li_3VO_4 - Ag$ est $169,9381\text{ Å}^3$, comme observé pour d'autres dopant [9] [11][75]. Il est nécessaire de mentionner qu'une légère expansion du volume de la maille devrait être bénéfique à l'intercalation et à la dés-intercalation des ions Li^+ dans le processus de charge/décharge, à un processus de diffusion rapide des ions Li^+ .

La taille moyenne des cristallites (D) de Li_3VO_4 non dopé et dopé a été calculée à partir des spectres de DRX, en utilisant l'équation 3.3 (équation de Scherrer) comme décrit au chapitre 3 de cette thèse. L'équation de Scherrer a été appliquée aux pics XRD prédominantes, à savoir (010), (110), (101), (011) et (020). Le résultat de calcul est représenté dans Tableau 4.1. La

Chapitre 4. Resultats et disscusion

taille des cristallites est de l'ordre de 62 et 53 nm pour Li_3VO_4 et Li_3VO_4Ag , respectivement. L'incorporation des ions Ag^+ dans la matrice Li_3VO_4 réduit la taille des cristallites. Une telle réduction peut améliorer significativement les propriétés électrochimiques du matériau actif, elle augmente le cycle de stabilité électrochimique et améliore le C-rate pour les batteries Li-ion [76].

	Position des piques (2θ)	FWH	Tailles des cristallites	Taille moyenne	a	b	c	volume de la cellule
Li_3VO_4	16.45707	0.11695	68.60880253					
	21.69621	0.11395	70.95822469	62.4809765	6.3237	5.4280	4.9308	169.2522
	22.29412	0.11052	73.32296855					
	24.47033	0.11451	70.96116974					
	33.02808	0.29008	28.553716					
$Li_3VO_4 - Ag$	16.43353	0.17488	45.88036239					
	21.66095	0.11485	70.39802649	53.8768576	6.33126	5.43512	4.93846	169.9381
	22.94344	0.12192	66.46218964					
	24.43137	0.12048	67.43394832					
	33.06835	0.43136	19.20374116					

TAB. 4.1 : Paramètres de maille des échantillons Li_3VO_4 et $Li_3VO_4 - Ag$ obtenus par raffinement des données DRX

4.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR des poudres Li_3VO_4 et $Li_3VO_4 - Ag$ sont représentés sur la figure 4.2

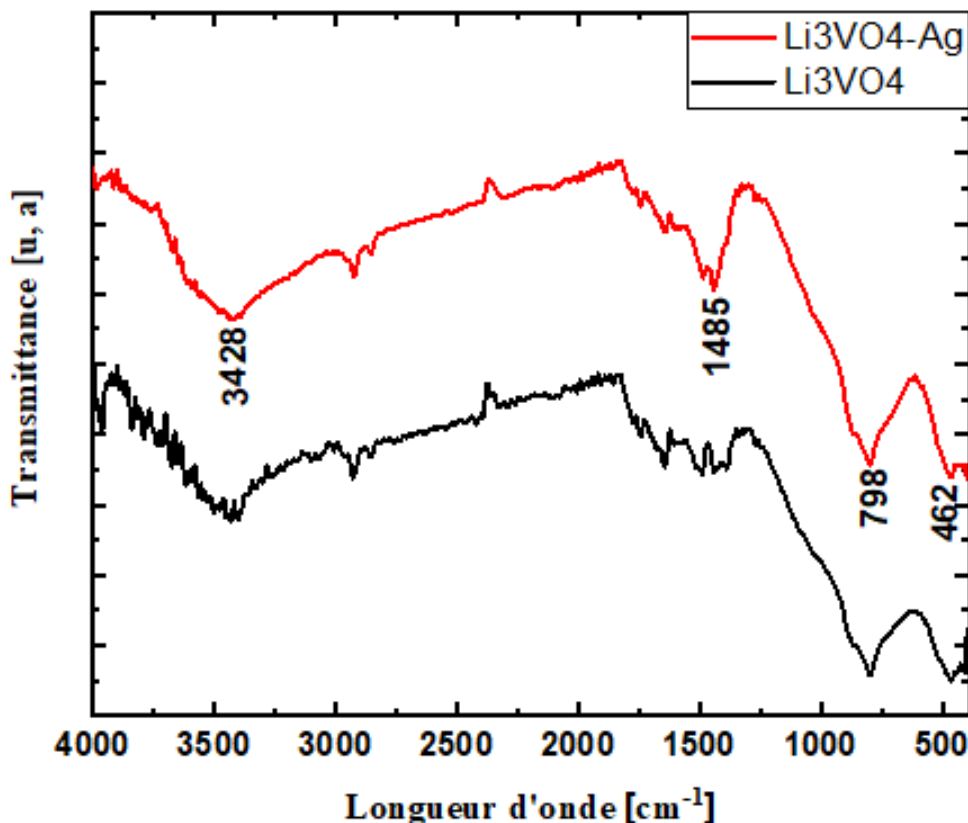


FIG. 4.2 : Spectres FTIR des poudres de Li_3VO_4 pure et de $Li_3VO_4 - Ag$

Les positions des bandes de transmittance de l'échantillon dopé avec Ag sont similaires à celles observées de l'échantillon non dopé. Les spectres présentent des bandes IR caractéristiques attribuées aux liaisons hydroxyle, vanadium-oxygène et lithium-oxygène. Les bandes situées à 3428cm^{-1} et 1485cm^{-1} correspondent aux mode de vibrations d'étirement de H-O-H [77]. La bande nette observée à 798cm^{-1} peut être attribuée au mode d'étirement du V-O-V [77][76]. La bande formée autour de 462cm^{-1} est due au mode de vibration de la liaison Li-O [77]. Cette formation de liaison permet d'augmenter la diffusion des ions Li^+ pendant le cyclage électrochimique et de maintenir un courant élevé de C-rate. Cela confirme la formation des matériaux Li_3VO_4 avec des propriétés souhaités pour une utilisation dans les batteries Li-ion [76].

4.1.3 Microscopie électronique a balayage (MEB)

La figure 4.3 présente les images MEB des poudres Li_3VO_4 pure (figure 4.3a) et $Li_3VO_4 - Ag$ (figure 4.3b) synthétisées par la méthode sol-gel.

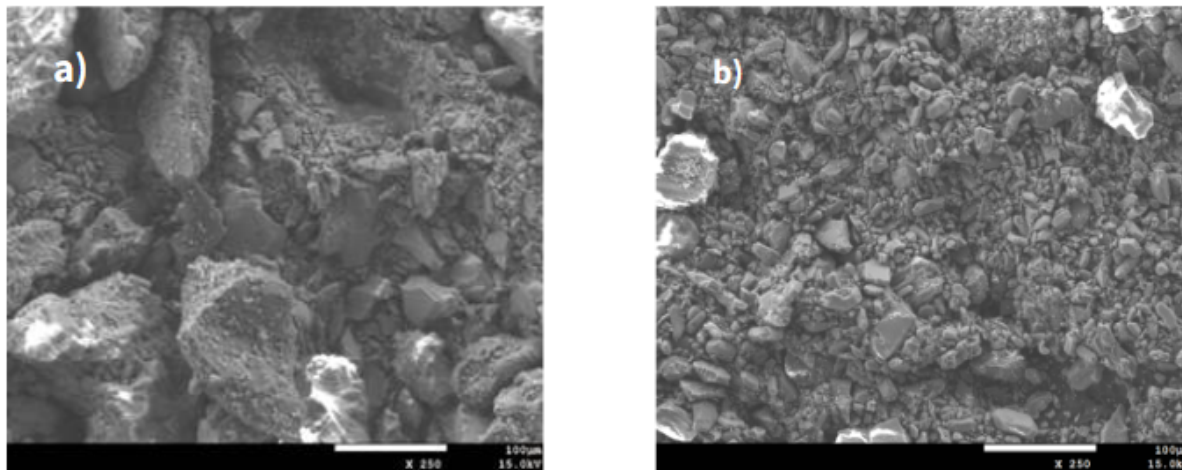


FIG. 4.3 : Images MEB des poudres Li_3VO_4 pure (a) et $Li_3VO_4 - Ag$ (b)

L'image MEB de la figure 4.3a montre que les particules de Li_3VO_4 sont agglomérées pour former des blocs, ayant des tailles allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Comparées à celles de l'échantillon non dopé (figure 4.3b), les particules de $Li_3VO_4 - Ag$ sont plus uniformes et de taille plus petite. La taille et l'uniformité des particules influencent l'activité électrochimique du matériau, en effet les petites particules pourraient raccourcir le chemin de transport des ions Li^+ , améliorer la capacité spécifique et la stabilité du matériau [11][75]. Par conséquent, l'échantillon $Li_3VO_4 - Ag$ avec des particules petites et uniformes peut impliquer une meilleure performance électrochimique.

4.2 Techniques de caractérisations électrochimiques

En examinant les résultats obtenus lors de la caractérisation structurales et morphologiques des échantillons élaborés, nous avons constatés que l'échantillon $Li_3VO_4 - Ag$ possède des propriétés meilleures que celles de l'échantillon Li_3VO_4 et souhaitables pour une utilisation dans les batteries Li-ion. Par conséquent, l'échantillon $Li_3VO_4 - Ag$ a été évalué en tant que matériau d'anode de batteries au lithium-ion.

Les propriétés électrochimiques de l'anode $Li_3VO_4 - Ag$ sont évaluées par voltampérométrie

cyclique (CV), charge/décharge galvanostatique (GCD) et spectroscopie d'impédance (EIS) en utilisant la cellule Swagelok comme décrite au sein du chapitre 2.

4.2.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

Le voltammogramme cyclique (CV) de $Li_3VO_4 - Ag$ a été enregistré dans une plage de potentiel limitée de 0,0 à 3,0 V à une vitesse de balayage de 0,1 mV sur 2 cycles de potentiel successive (figure 4 .4).

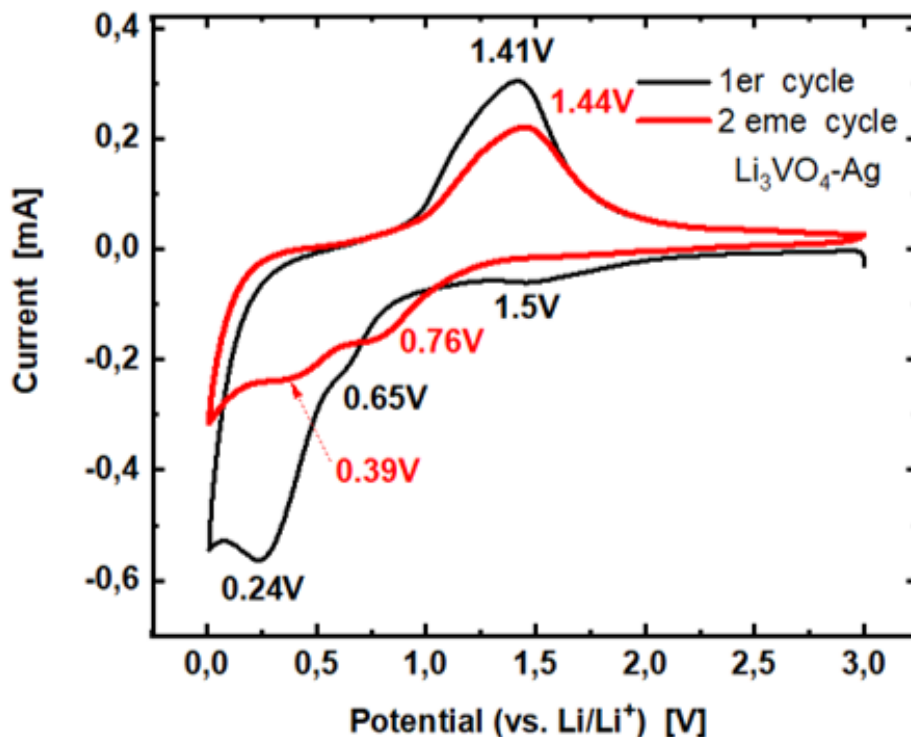
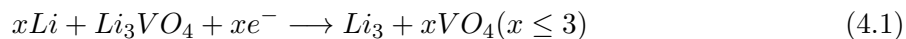


FIG. 4.4 : Voltammogrammes cycliques de $Li_3VO_4 - Ag$ à une vitesse de balayage de $0,1mV.s^{-1}$

Comme le montre la figure 4.4, lors du premier cycle cathodique, nous avons observé trois pics de réduction distincts à 0,24 V (R1), 0,65 V (R2), et 1,5 V (R3). Ces pics R1, R2 et R3 peuvent être attribués au processus d'intercalation de Li^+ dans le $Li_3VO_4 - Ag$ [77][78], représenté par l'équation suivante :

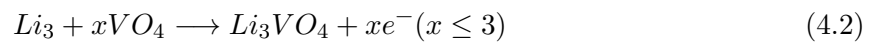


Ce processus s'accompagne de la formation de la couche solide électrolyte interface (SEI) qui contribue à l'activité électrochimique dans la même plage de tension. La SEI est composée

de produits de décomposition de l'électrolyte liquide et d'espèces chimiques issues de l'anode. Le petit pic de réduction R3 autour de 1,5 V est attribué à la décomposition de l'électrolyte.

Lors du deuxième cycle, nous avons observé un déplacement notable des pics R1 et R2 vers des potentiels plus élevés, à savoir 0,39 V et 0,76 V respectivement, ainsi que la disparition du pic R3. Ces changements sont attribués à l'insertion progressive des ions lithium dans le $Li_3VO_4 - Ag$, accompagnée à des modifications structurales résultant d'une transformation de phase irréversible lors du premier cycle.

Par ailleurs, les profils pour les deux premiers cycles anodiques sont similaires. Ils montrent un pic d'oxydation situé à environ 1,41 V qui correspond au processus de désintercalation de Li^+ dans le $Li_3VO_4 - Ag$ [61], qui peut être décrit par l'équation suivante :



4.2.2 Charge et décharge galvano-statique

Dans le but de déterminer la capacité et d'étudier stabilité cyclique de l'anode $Li_3VO_4 - Ag$, une étude en galvano-statique charge décharge a été réalisée à une densité de courant de 0,417 A/g sur 40 cycles dans la plage de potentiel [0V, 3V].

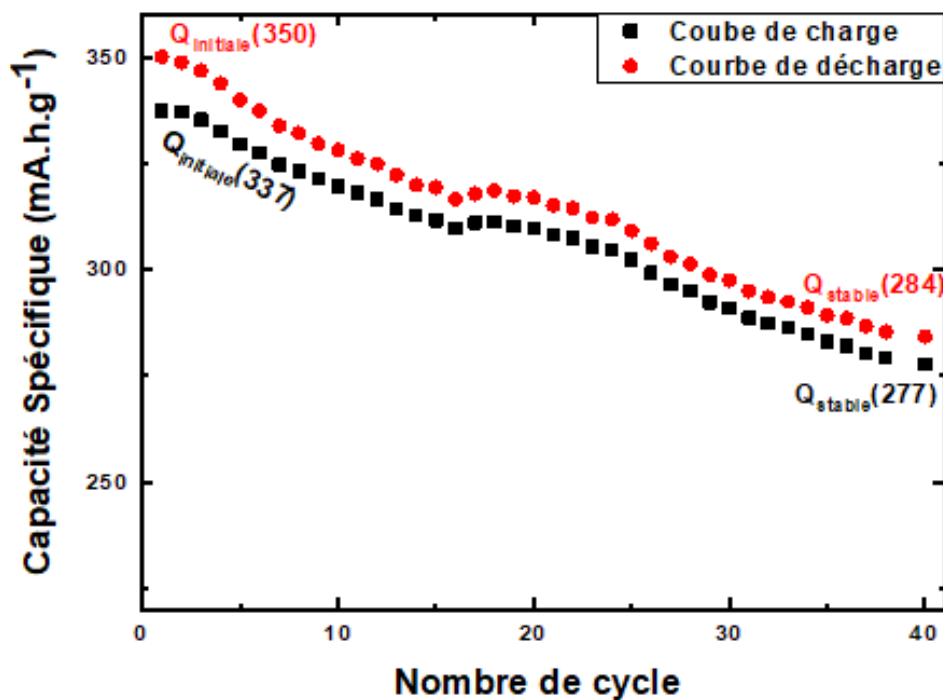


FIG. 4.5 : Stabilité cyclique de l'électrode $Li_3VO_4 - Ag$

L'électrode $Li_3VO_4 - Ag$ présente une bonne stabilité cyclique (Fig. 4.5). Il délivre des capacités initiales de décharge et de charge de 350 et 337 $mA.h.g^{-1}$, où la perte de capacité irréversible peut être principalement attribuée à la formation de couche SEI. Notamment, après 40 cycles, la capacité de décharge et de charge se maintient à 284 et 277 $mA.h.g^{-1}$, ce qui donne une rétention de capacité de 81 %.

D'après les résultats présentés dans le tableau 4.2, nous avons observé que les performances de cyclage $Li_3VO_4 - Ag$ élaborées dans ce travail sont meilleures que certains rapports. Cela montre que le dopage avec Ag a amélioré les propriétés électrochimiques du Li_3VO_4 , ce qui fait le matériau élaboré dans ce travail a de grandes perspectives.

Li_3VO_4	Capacité $mA.g^{-1}$	Nombre de cycle	Rétention (%)	Référence
Li_3VO_4/Ag	284	40	81%	Ce travail
Li_3VO_4/Fe	375	200	82%	[9]
Li_3VO_4/F	234	100	55.3%	[10]
Li_3VO_4m/c	236	1000	65.7%	[79]

TAB. 4.2 : Quelques nanostructures de Li_3VO_4 rapportés ces dernières années en tant que matériau anodique des LIB.

4.2.3 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique EIS

Afin d'obtenir des informations sur les processus de transfert de charge, diffusion des ions et les réactions électrochimiques produisant à l'interface électrode/électrolyte, nous avons effectué des mesures par EIS dans des conditions de circuit ouvert ($i=0$) sur une plage de fréquences allant de 100KHz jusqu'à 1mHz en appliquant un signal alternatif d'une amplitude de 10mV.

La figure 4.6 illustre le diagramme de Nyquist avec le circuit équivalent correspondant de l'anode $Li_3VO_4 - Ag$.

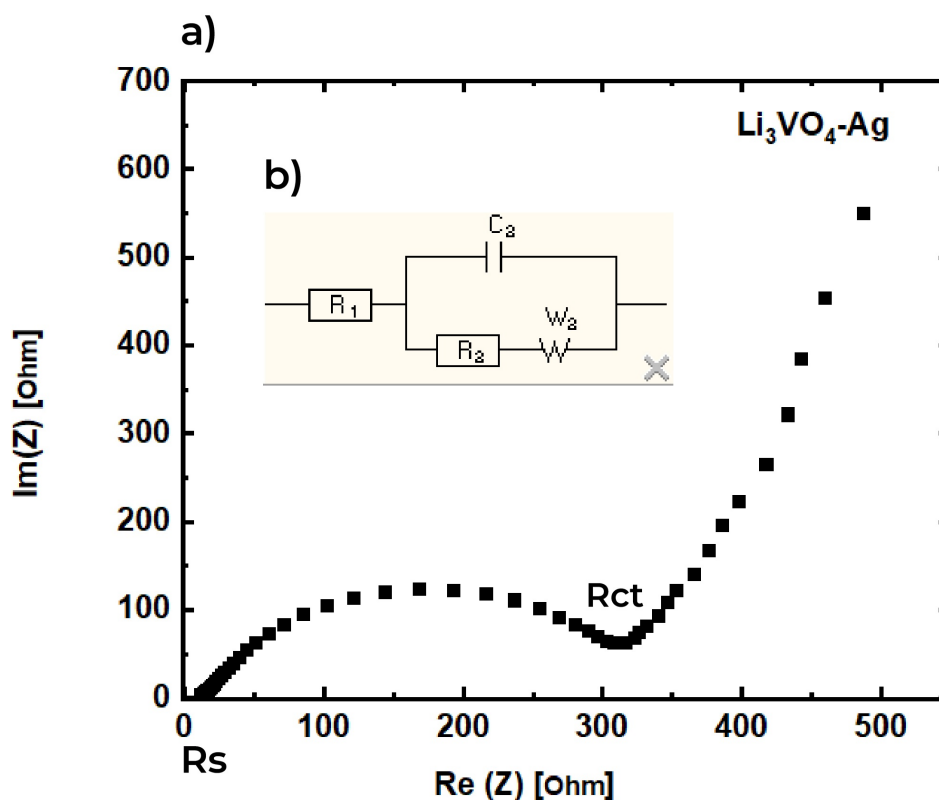


FIG. 4.6 : a) Diagramme de Nyquist, b) Circuit équivalent de Randles

Comme le montre la 4.6, l'interception à haute fréquence peut être attribuée à la résistance de contact (R_s) causée par la couche SEI et/ou l'électrolyte, le demi-cercle à moyenne fréquence est en corrélation avec la résistance de transfert de charge (R_{ct}) de l'interface l'électrolyte/l'électrode [77], et la ligne inclinée en basse fréquence correspond au processus de diffusion des ions Li^+ à l'intérieur (élément de Warburg) de l'électrode [9][77].

Le circuit équivalent (circuit de Randles) et les valeurs d'impédances résultant de l'ajustement de diagramme de Nyquist sont obtenus à l'aide du logiciel EC-Lab. Le résultats de calcul montre que l'électrode $Li_3VO_4 - Ag$ présente une très faible résistance R_s de l'ordre de 12 Ohm indiquant une bonne conductivité donc une bonne intercalation des ions Li^+ [9], ainsi la résistance au transfert des charges R_{ct} a une valeur de 368 Ohm qui est relativement faible et donc indique un taux de transfert de charge rapide [79].

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de mémoire, nous avons élaboré, caractérisé et investigué les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques d'oxyde de vanadium prelithié, plus précisément le vanadate de lithium non dopé (Li_3VO_4) et dopé avec l'argent ($Li_3VO_4 - Ag$), afin de l'utiliser comme anode pour batterie au lithium.

La synthèse des poudres Li_3VO_4 et $Li_3VO_4 - Ag$ a été effectuée avec succès par la méthode sol gel et les caractérisations physicochimiques par DRX, FTIR, MEB confirment la formation des matériaux Li_3VO_4 avec des propriétés souhaitées pour une utilisation dans les batteries Li-ion.

Les résultats comparatifs du DRX indiquent que les matériaux synthétisés dans ce travail sont purement constitués de la phase Li_3VO_4 avec une structure cristalline orthorhombique. Le dopage avec l'Ag a montré que, après la substitution de V, les paramètres de réseau a, b et c augmentaient ce qui a entraîné une expansion du réseau, ainsi qu'une diminution de la taille des cristallites ce qui favorise l'intercalation et la dés-intercalation des ions Li.

Les analyses FTIR, révèlent la présence des liaisons V-O-V et Li-O . la formation de ces liaisons permet d'augmenter la diffusion des ions Li + pendant le cyclage électrochimique, et de maintenir un courant élevé de C-rate. De plus, les résultats du MEB montrent que $Li_3VO_4 - Ag$ a une bonne morphologie avec une taille de particules plus petite que celle de Li_3VO_4 dû à la substitution de l'Ag dans la maille cristalline.

L'évaluation des propriétés électrochimiques de l'anode $Li_3VO_4 - Ag$ par voltampérométrie cyclique (CV), charge/décharge galvanostatique (GCD) et spectroscopie d'impédance (EIS), révèle que l'échantillon $Li_3VO_4 - Ag$ présente des bonnes performances de stockage d'ions lithium. Le $Li_3VO_4 - Ag$ délivre des capacités spécifiques de charge/décharge élevées de l'ordre 350 et 337 mA.h/g respectivement et une rétention de 81% après 40 cycles. Ceci est attribué à la faible résistance au transfert de charge et à la conductivité électronique améliorée du Li_3VO_4 dopé avec l'Ag. Par conséquent, $Li_3VO_4 - Ag$ pourrait être un matériau d'anode prometteur pour les LIB à haute performance.

Conclusion générale et perspectives

En perspective, il est recommandé que les aspects suivants soient investigués :

- Étudier l'influence de la concentration de l'Ag sur les propriétés du Li_3VO_4 .
- Étudier les effets des températures de recuit les propriétés du Li_3VO_4 non dopé et dopé.
- Étudier l'effet de la temperature externe sur le matériau de l'anode.
- Le lithium est un métal léger et produit des caractéristiques de faible énergie, d'autres techniques de caractérisation comme RMN ou XPS peuvent être utilisées pour identifier la présence de lithium.

Bibliographie

- [1] L. ZHU, G. DING, L. XIE, X. CAO, J. LIU, X. LEI et J. MA, “Conjugated carbonyl compounds as high-performance cathode materials for rechargeable batteries,” *Chemistry of Materials*, t. 31, n° 21, p. 8582-8612, 2019.
- [2] P. BLONDEL, “Estimation de l'état interne d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un modèle électrochimique,” *Automatique/Robotique. Université de Lorraine*, 2019.
- [3] T. LIANG, R. HOU, Q. DOU, H. ZHANG et X. YAN, “The applications of water-in-salt electrolytes in electrochemical energy storage devices,” *Advanced Functional Materials*, t. 31, n° 3, p. 2006749, 2021.
- [4] A. G. OLABI, M. A. ABDELKAREEM, T. WILBERFORCE et E. T. SAYED, “Application of graphene in energy storage device—A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 135, p. 110026, 2021.
- [5] M. SHUI, W. ZHENG, J. SHU, Q. WANG, S. GAO, D. XU, L. CHEN, L. FENG et Y. REN, “Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}^{1+} \text{xV}_3\text{O}_8$ as cathode material prepared by citric acid and tartaric acid assisted sol-gel processes,” *Current Applied Physics*, t. 13, n° 3, p. 517-521, 2013.
- [6] D. ARUMUGAM, G. P. KALAIANAN, K. VEDIAPPAN et C. W. LEE, “Synthesis and electrochemical characterizations of nano-scaled Zn doped LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries,” *Electrochimica Acta*, t. 55, n° 28, p. 8439-8444, 2010.
- [7] C. LIAO, Y. WEN, B. SHAN, T. ZHAI et H. LI, “Probing the capacity loss of Li_3VO_4 anode upon Li insertion and extraction,” *Journal of Power Sources*, t. 348, p. 48-56, 2017.

- [8] P. ROZIER, E. IWAMA, N. NISHIO, K. BABA, K. MATSUMURA, K. KISU, J. MIYAMOTO, W. NAOI, Y. ORIKASA, P. SIMON et al., “Cation-disordered Li_3VO_4 : reversible Li insertion/deinsertion mechanism for quasi Li-rich layered $\text{Li}_{1+x}[\text{V}_{1/2}\text{Li}_{1/2}]\text{O}_2$ ($x=0-1$),” *Chemistry of Materials*, t. 30, n° 15, p. 4926-4934, 2018.
- [9] X. LIU, G. LI, D. ZHANG, D. CHEN, X. WANG, B. LI et L. LI, “Fe-doped Li_3VO_4 as an excellent anode material for lithium ion batteries : Optimizing rate capability and cycling stability,” *Electrochimica Acta*, t. 308, p. 185-194, 2019.
- [10] X. LIU, G. LI, D. ZHANG, L. MENG, B. LI et L. LI, “F doped Li_3VO_4 : An advanced anode material with optimized rate capability and durable lifetime,” *Electrochimica Acta*, t. 354, p. 136-155, 2020.
- [11] L. ZHAO, H. DUAN, Y. ZHAO, Q. KUANG, Q. FAN, L. CHEN et Y. DONG, “High capacity and stability of Nb-doped Li_3VO_4 as an anode material for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, t. 378, p. 618-627, 2018.
- [12] C. MU, K. LEI, H. LI, F. LI et J. CHEN, “Enhanced conductivity and structure stability of Ti^{4+} doped Li_3VO_4 as anodes for lithium-ion batteries,” *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 121, n° 47, p. 26 196-26 201, 2017.
- [13] Y. WAN, Z. CHANG, X. XIE, J. LI, S. CHAI, S. ZHOU, Q. HE, C. FU, M. FENG, G. CAO et al., “In/Ce Co-doped Li_3VO_4 and Nitrogen-modified Carbon Nanofiber Composites as Advanced Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, t. 14, n° 47, p. 52 702-52 714, 2022.
- [14] Q. BADEY, “Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d’un usage automobile,” thèse de doct., Université Paris Sud-Paris XI, 2012.
- [15] K. MONGIRD, V. VISWANATHAN, J. ALAM, C. VARTANIAN, V. SPRENKLE et R. BAXTER, “2020 grid energy storage technology cost and performance assessment,” *Energy*, t. 2020, p. 6-15, 2020.
- [17] D. CHOI, N. SHAMIM, A. CRAWFORD, Q. HUANG, C. K. VARTANIAN, V. V. VISWANATHAN, M. D. PAISS, M. J. E. ALAM, D. M. REED et V. L. SPRENKLE, “Li-ion battery technology for grid application,” *Journal of Power Sources*, t. 511, p. 230-249, 2021.

- [18] A.-I. STAN, M. ŚWIERCZYŃSKI, D.-I. STROE, R. TEODORESCU et S. J. ANDREASEN, “Lithium ion battery chemistries from renewable energy storage to automotive and back-up power applications—An overview,” in *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*, IEEE, 2014, p. 713-720.
- [19] R. DEVANATHAN, D. CHOI, O. MARINA, J. MATYÁŠ et S. BASKARAN, “Ceramic and glass materials for a sustainable energy future,” *American Ceramic Society Bulletin*, t. 100, n° 2, 2021.
- [20] D. LARCHER et J.-M. TARASCON, “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage,” *Nature chemistry*, t. 7, n° 1, p. 19-29, 2015.
- [21] Y. YANG, E. G. OKONKWO, G. HUANG, S. XU, W. SUN et Y. HE, “On the sustainability of lithium ion battery industry—A review and perspective,” *Energy Storage Materials*, t. 36, p. 186-212, 2021.
- [22] S. TAMILSELVI, S. GUNASUNDARI, N. KARUPPIAH, A. RAZAK RK, S. MADHUSUDAN, V. M. NAGARAJAN, T. SATHISH, M. Z. M. SHAMIM, C. A. SALEEL et A. AFZAL, “A review on battery modelling techniques,” *Sustainability*, t. 13, n° 18, p. 10 042, 2021.
- [23] P. SINGH, N. KHARE et P. CHATURVEDI, “A Comprehensive Review on Li-ion Battery Ageing Estimation Techniques for Green Energy Vehicles,” *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol*, t. 6, p. 22-39, 2017.
- [24] J.-M. TARASCON et M. ARMAND, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *nature*, t. 414, n° 6861, p. 359-367, 2001.
- [25] J. GARCHE, C. DYER, P. T. MOSELEY, Z. OGUMI, D. A. RAND et B. SCROSATI, *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Newnes, 2013.
- [26] K. DÉNOUE, “Synthèse de nouveaux électrolytes solide à base de Sodium pour le stockage de l'énergie,” thèse de doct., Rennes 1, 2021.
- [27] M. WINTER, B. BARNETT et K. XU, “Before Li ion batteries,” *Chemical reviews*, t. 118, n° 23, p. 11 433-11 456, 2018.
- [28] G. VALLVERDU, “Principe de fonctionnement des batteries au lithium,” *Université de Pau et des pays de l'Adour*, 2011.

- [29] T. MAIYALAGAN et P. ELUMALAI, *Rechargeable Lithium-ion Batteries : Trends and Progress in Electric Vehicles*. CRC Press, 2021.
- [30] T. DUSSART, “Batterie lithium tout solide : augmentation de la densité de courant critique et procédé innovant de fabrication,” thèse de doct., Sorbonne université, 2021.
- [31] L. ZHANG, C. ZHU, S. YU, D. GE et H. ZHOU, “Status and challenges facing representative anode materials for rechargeable lithium batteries,” *Journal of Energy Chemistry*, t. 66, p. 260-294, 2022.
- [32] C. WURM, O. OETTINGER, S. WITTKAEMPER, R. ZAUTER et K. VUORILEHTO, “Anode materials for lithium-ion batteries,” *Lithium-Ion Batteries : Basics and Applications*, p. 43-58, 2018.
- [33] C. MIKOLAJCZAK, M. KAHN, K. WHITE et R. T. LONG, *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [34] C. GRAF, “Cathode materials for lithium-ion batteries,” in *Lithium-Ion Batteries : Basics and Applications*, Springer, 2018, p. 29-41.
- [35] F. ALLOIN et C. IOJOIU, “L’électrolyte, un élément clé des batteries,” *L’Actualité Chimique*, n° 464, p. 16-21, 2021.
- [36] A. YOSHINO, “Development of the lithium-ion battery and recent technological trends,” in *Lithium-ion batteries*, Elsevier, 2014, p. 1-20.
- [37] E. R. IGLESIAS, “Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications” véhicule électrique” : combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage,” thèse de doct., Université de Lyon, 2017.
- [38] S. ABADA, “Compréhension et modélisation de l’emballage thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles,” thèse de doct., Paris 6, 2016.
- [39] C. M. COSTA, Y.-H. LEE, J.-H. KIM, S.-Y. LEE et S. LANCEROS-MÉNDEZ, “Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications : From porous membranes to solid electrolytes,” *Energy Storage Materials*, t. 22, p. 346-375, 2019.
- [40] Q. LEMARIÉ, “Développement et caractérisation in situ d’électrodes positives pour batteries Lithium/soufre,” thèse de doct., Université de Lyon ; Institut national de la recherche scientifique (Québec ..., 2020.

- [41] G. PISTOIA, "Lithium-ion batteries : advances and applications," 2013.
- [42] D. H. DOUGHTY, P. C. BUTLER, A. A. AKHIL, N. H. CLARK et J. D. BOYES, "Batteries for large-scale stationary electrical energy storage," *The Electrochemical Society Interface*, t. 19, n° 3, p. 49, 2010.
- [43] T.-H. KIM, J.-S. PARK, S. K. CHANG, S. CHOI, J. H. RYU et H.-K. SONG, "The current move of lithium ion batteries towards the next phase," *Advanced Energy Materials*, t. 2, n° 7, p. 860-872, 2012.
- [44] N. HIROSHI et H. IPPEI, "Evaluation and application technology of new batteries in UPS procedure," *Fuji Electric Review*, t. 58, n° 4, p. 191-196, 2012.
- [45] S. SURNEV, M. RAMSEY et F. NETZER, "Vanadium oxide surface studies," *Progress in surface science*, t. 73, n° 4-8, p. 117-165, 2003.
- [46] F. FERHATI, "Elaboration de l'oxyde de vanadium V₂O₅ par APCVD–Application photovoltaïque," thèse de doct., Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2011.
- [47] H. PENG, J. GUO, B. LI et H. HUANG, "Vanadium properties, toxicity, mineral sources and extraction methods : a review," *Environmental Chemistry Letters*, t. 20, n° 2, p. 1249-1263, 2022.
- [48] R. MOSKALYK et A. ALFANTAZI, "Processing of vanadium : a review," *Minerals engineering*, t. 16, n° 9, p. 793-805, 2003.
- [49] J. HABER, M. WITKO et R. TOKARZ, "Vanadium pentoxide I. Structures and properties," *Applied Catalysis A : General*, t. 157, n° 1-2, p. 3-22, 1997.
- [50] N. BAHLAWANE et D. LENOBLE, "Vanadium oxide compounds : structure, properties, and growth from the gas phase," *Chemical Vapor Deposition*, t. 20, n° 7-8-9, p. 299-311, 2014.
- [51] Q. Q. YANG, Y. W. FANG, Y. W. MU, S. H. ZHANG, Y. S. ZHAO, Y. G. LI, J. T. LIU et Z. J. WU, "Summary of the Application of Vanadium," in *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publ, t. 598, 2014, p. 55-59.
- [52] C. WU et Y. XIE, "Promising vanadium oxide and hydroxide nanostructures : from energy storage to energy saving," *Energy & Environmental Science*, t. 3, n° 9, p. 1191-1206, 2010.

- [53] L. JIN, C. SHEN, Q. WU, A. SHELLIKERI, J. ZHENG, C. ZHANG et J. P. ZHENG, “Pre-lithiation strategies for next-generation practical lithium-ion batteries,” *Advanced Science*, t. 8, n° 12, p. 2005 031, 2021.
- [54] K. ZOU, W. DENG, P. CAI, X. DENG, B. WANG, C. LIU, J. LI, H. HOU, G. ZOU et X. JI, “Prelithiation/presodiation techniques for advanced electrochemical energy storage systems : concepts, applications, and perspectives,” *Advanced Functional Materials*, t. 31, n° 5, p. 2005 581, 2021.
- [55] L. ZHU, Z. LI, G. DING, L. XIE, Y. MIAO et X. CAO, “Review on the recent development of Li_3VO_4 as anode materials for lithium-ion batteries,” *Journal of Materials Science & Technology*, t. 89, p. 68-87, 2021.
- [56] L. WANG, Z. WANG, L. XIE, L. ZHU et X. CAO, “ZIF-67-derived N-doped Co/C nanocubes as high-performance anode materials for lithium-ion batteries,” *ACS applied materials & interfaces*, t. 11, n° 18, p. 16 619-16 628, 2019.
- [57] ———, “An enabling strategy for ultra-fast lithium storage derived from micro-flower-structured NiX ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$),” *Electrochimica Acta*, t. 343, p. 136 138, 2020.
- [58] M. E. ARROYO-DE DOMPABLO, P. TARTAJ, J. M. AMARILLA et U. AMADOR, “Computational investigation of Li insertion in Li_3VO_4 ,” *Chemistry of Materials*, t. 28, n° 16, p. 5643-5651, 2016.
- [59] Z. LIANG, Z. LIN, Y. ZHAO, Y. DONG, Q. KUANG, X. LIN, X. LIU et D. YAN, “New understanding of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ as potential anode for Li-ion batteries : Preparation, structure characterization and lithium insertion mechanism,” *Journal of Power Sources*, t. 274, p. 345-354, 2015.
- [60] H. LI, X. LIU, T. ZHAI, D. LI et H. ZHOU, “ Li_3VO_4 : a promising insertion anode material for lithium-ion batteries,” *Advanced Energy Materials*, t. 3, n° 4, p. 428-432, 2013.
- [61] T. KANG, S. NI, Q. CHEN, T. LI, D. CHAO, X. YANG et J. ZHAO, “Ag embedded Li_3VO_4 as superior anode for Li-ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, t. 166, n° 3, A5295, 2019.
- [62] G. YANG, B. ZHANG, J. FENG, Y. LU, Z. WANG, V. ARAVINDAN, M. ARAVIND, J. LIU, M. SRINIVASAN, Z. SHEN et al., “Morphology controlled lithium storage in Li_3VO_4 anodes,” *Journal of Materials Chemistry A*, t. 6, n° 2, p. 456-463, 2018.

- [63] L. ZHU, C. BAO, L. XIE, X. YANG et X. CAO, "Review of synthesis and structural optimization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries applications," *Journal of Alloys and Compounds*, t. 831, p. 154864, 2020.
- [64] Y. ZHANG, D. CHEN, X. LI, J. SHEN, Z. CHEN, S.-a. CAO, T. LI et F. XU, "a-MoS $3@$ CNT nanowire cathode for rechargeable Mg batteries : A pseudocapacitive approach for efficient Mg-storage," *Nanoscale*, t. 11, n° 34, p. 16043-16051, 2019.
- [65] L. ZHU, L. XIE, C. BAO, X. YAN et X. CAO, " $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /polypyrrole composites as cathode materials for high-performance lithium-ion batteries," *International Journal of Energy Research*, t. 44, n° 1, p. 298-308, 2020.
- [66] L. ZHU, Q. SUN, L. XIE et X. CAO, " $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@$ NC composite derived from polyaniline as cathode material for high-rate and ultralong-life sodium-ion batteries," *International Journal of Energy Research*, t. 44, n° 6, p. 4586-4594, 2020.
- [67] G. YANG et S.-J. PARK, "Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials : A review," *Materials*, t. 12, n° 7, p. 1177, 2019.
- [68] M. M. BAIG, I. H. GUL, S. M. BAIG et F. SHAHZAD, "The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, t. 44, p. 103370, 2021.
- [69] F. TIOUR et al., "Etude des propriétés structurales et optoélectroniques des nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d'applications photovoltaïque," thèse de doct., 2020.
- [70] N. D. TRINH, "Les batteries lithium-ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive," 2016.
- [71] F. BRISSET, M. REPOUX, J. RUSTE, F. GRILLON et F. ROBAUT, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences, 2008.
- [72] A. J. BARD, L. R. FAULKNER et al., "Fundamentals and applications," *Electrochemical methods*, t. 2, n° 482, p. 580-632, 2001.
- [74] A. BERNI, M. MENNIG et H. SCHMIDT, *Doctor blade*. Springer, 2004.

- [75] W. CHINNAMAT, R. LAOPAIBOON, J. LAOPAIBOON, S. PENCHAREE et C. BOOTJOMCHAI, "Influence of ionic radius modifying oxides on the elastic properties of glasses using ultrasonic techniques and FTIR spectroscopy," *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, t. 58, n° 5, p. 207-216, 2017.
- [76] M. PRIYADARSHINI, K. P. KIRUBAKARAN, C. SENTHIL, R. S. CHANDRABOSE, C. W. LEE et K. VEDIAPPAN, "Investigation of various cobalt concentrations on LiV₂O₅ as cathode materials with tunable high rate capability and operating voltage in Li-ion batteries," *Applied Surface Science*, t. 489, p. 624-630, 2019.
- [77] Z. YAN, Z. SUN, A. XIA, R. YIN, X. HUANG, K. YUE, H. XU, G. ZHAO et L. QIAN, "Li₃VO₄/carbon sheets composites from cellulose as an anode material for high performance lithium-ion batteries," *Ceramics International*, t. 46, n° 2, p. 2247-2254, 2020.
- [78] G. ZAKHAROVA, E. THAUER, S. WEGENER, J.-H. NÖLKE, Q. ZHU et R. KLINGELER, "Hydrothermal microwave-assisted synthesis of Li₃VO₄ as an anode for lithium-ion battery," *Journal of Solid State Electrochemistry*, t. 23, p. 2205-2212, 2019.
- [79] X. XU, F. NIU, C. WANG, Y. LI, C. ZHAO, J. YANG et Y. QIAN, "Li₃VO₄ nanoparticles in N-doped carbon with porous structure as an advanced anode material for lithium-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, t. 370, p. 606-613, 2019.

Annexes

Annexe A

Définitions

A.1 Caractéristiques d'une batterie

A.1.1 Cycle de charge-décharge

Un cycle de charge-décharge fait référence à la séquence complète de charge et de décharge d'une batterie Li-ion. Un cycle complet peut comprendre une charge complète de la batterie suivie d'une décharge complète, ou une séquence partielle de charge et de décharge.

A.1.2 La capacité

La capacité d'une batterie Li-ion fait référence à la quantité totale d'énergie électrique qu'elle peut stocker et libérer. Elle est généralement exprimée en ampères-heures (Ah) ou milliampères-heures (mAh).

A.1.3 La tension minimale

La tension nominale d'une batterie Li-ion est la tension moyenne à laquelle elle fonctionne pendant la majeure partie de son cycle de charge-décharge. Pour les batteries Li-ion courantes, la tension nominale est généralement d'environ 3,7 volts par cellule.

A.1.4 Le cyclage

Le cyclage d'une batterie Li-ion fait référence au processus de répétition des cycles de charge et de décharge. Les batteries Li-ion ont une durée de vie limitée en termes de cycles de charge-décharge, après quoi leur capacité et leurs performances peuvent diminuer.

A.1.5 La sécurité

La sécurité est un aspect crucial dans les batteries Li-ion en raison de leur réactivité chimique et de leur potentiel de surchauffe ou de surcharge. Les batteries Li-ion sont conçues avec des mécanismes de sécurité intégrés, tels que des systèmes de gestion thermique, des dispositifs de protection contre les surcharges et les courts-circuits, pour minimiser les risques de dysfonctionnement ou d'accidents.

A.1.6 L'auto-décharge

L'auto-décharge d'une batterie Li-ion fait référence à la perte graduelle de sa capacité de stockage d'énergie lorsqu'elle n'est pas utilisée. Les batteries Li-ion ont une auto-décharge plus faible que certains autres types de batteries, mais elles peuvent tout de même perdre une petite quantité de charge au fil du temps.

A.1.7 La cyclabilité

La cyclabilité d'une batterie fait référence à sa capacité à subir de nombreux cycles de charge et de décharge tout en maintenant des performances stables et une capacité de stockage d'énergie raisonnable.

A.1.8 Énergie massique (gravimetric energy density ou specific energy)

le rapport de l'énergie restituable à un régime donné sur la masse de l'accumulateur, mesuré en Wh/kg , est une notion essentielle pour évaluer l'efficacité et dimensionner les batteries dans les systèmes embarqués, notamment dans le contexte des véhicules électriques, où l'autonomie et la vitesse souhaitées déterminent la masse de batteries à embarquer. Cette mesure permet

également de comparer différents dispositifs de stockage d'énergie à un régime de décharge spécifique.

A.1.9 Énergie volumique (specific energy)

Rapport de l'énergie restituable à un régime donné sur le volume de l'accumulateur. Unité : Wh/L
Notion utile pour le dimensionnement d'une batterie stationnaire car, dans ces applications, le volume est souvent plus important que la masse. Intéressante pour comparer, à régime de décharge donné, différents dispositifs de stockage.

Annexe B

SoftWare

B.1 SofteWare

B.1.1 Origin Pro

OriginPro est un logiciel puissant et polyvalent utilisé principalement pour l'analyse de données, la visualisation graphique et la création de graphiques scientifiques. Il est largement utilisé dans les domaines de la recherche, de l'ingénierie, de la biologie, de la physique, de la chimie et d'autres disciplines scientifiques.

OriginPro est développé par la société OriginLab et est une version avancée du logiciel Origin. Il offre des fonctionnalités supplémentaires par rapport à la version standard, ce qui en fait un outil privilégié pour les professionnels et les chercheurs nécessitant des analyses statistiques et graphiques plus avancées.

Voici quelques-unes des principales fonctionnalités et capacités offertes par OriginPro :

1- Analyse des données : OriginPro dispose d'un large éventail d'outils statistiques et d'analyse des données. Il permet d'effectuer des analyses descriptives, des tests statistiques, des ajustements de courbe, des analyses de variance, des régressions, des analyses de survie, des analyses de séries temporelles, et bien d'autres.

2- Visualisation graphique : Le logiciel propose une variété de types de graphiques et de tracés, tels que les graphiques en 2D et en 3D, les graphiques statistiques, les graphiques ternaires, les graphiques de contour, les diagrammes en boîte et les cartes thermiques. Il permet également

de personnaliser les graphiques en ajustant les axes, les légendes, les couleurs, les étiquettes, etc.

2- Programmation et personnalisation : OriginPro dispose d'un langage de programmation intégré appelé LabTalk, qui permet aux utilisateurs d'automatiser des tâches, de créer des scripts personnalisés et de développer des applications spécifiques. Il prend également en charge d'autres langages de programmation tels que Python, R, C et C++, permettant une intégration et une personnalisation plus avancées.

3- Importation et exportation de données : Origin Pro prend en charge de nombreux formats de fichiers courants, tels que Excel, CSV, ASCII, MATLAB, et permet d'importer des données à partir d'appareils de mesure et d'équipements scientifiques. Il offre également des options d'exportation pour partager les résultats d'analyse et les graphiques dans divers formats, y compris les formats d'image, les fichiers PDF et les formats de données.

4- Rapports et présentations : Origin Pro facilite la création de rapports et de présentations professionnels. Il offre des fonctionnalités pour ajouter des légendes, des annotations, des zones de texte, des tables, des équations, des images et d'autres éléments dans les graphiques et les analyses. Il permet également d'exporter les résultats dans des formats prêts à être insérés dans des documents ou des présentations.

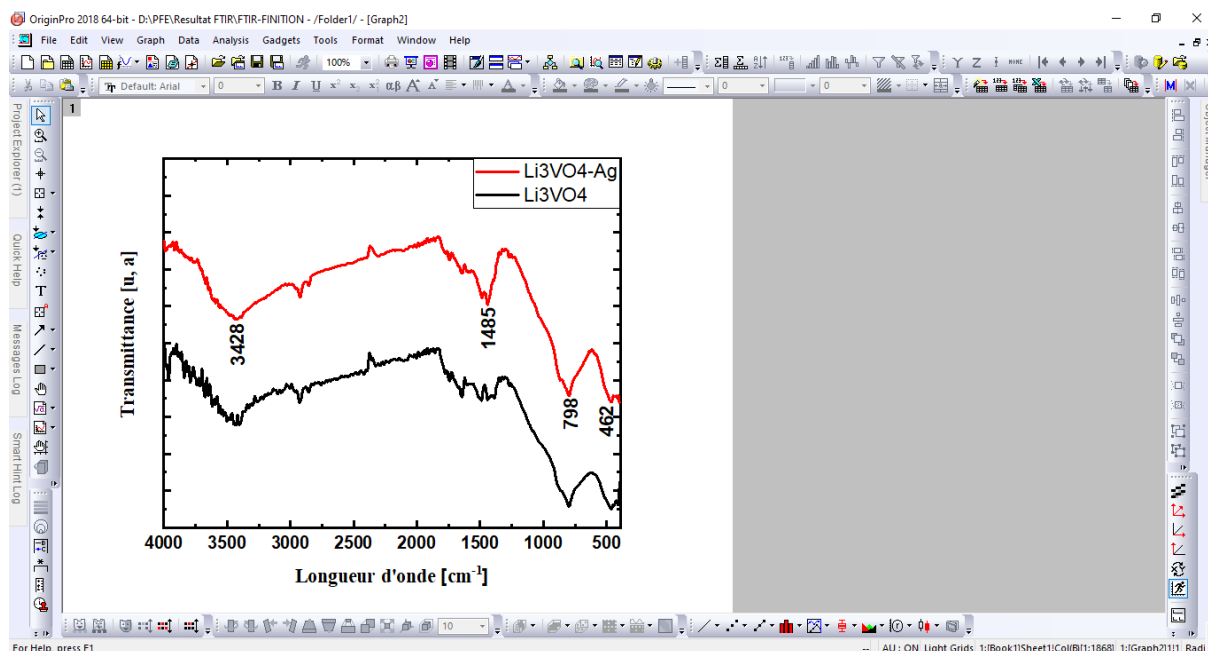


FIG. B.1 : OriginPro SoftWare

B.1.2 OMNIC FTIR Software

OMNIC est un logiciel d'analyse et de traitement de données spectroscopiques, principalement utilisé dans le domaine de la spectroscopie infrarouge (IR). Il est développé par la société Thermo Fisher Scientific, leader mondial dans le domaine des instruments scientifiques et analytiques.

OMNIC est conçu pour être utilisé avec les spectromètres infrarouges de la gamme Thermo Scientific, tels que les spectromètres FT-IR (Fourier Transform Infrared) et les spectromètres Raman. Il permet d'acquérir, de visualiser, d'analyser et d'interpréter les données spectrales obtenues à partir de ces instruments.

Voici quelques-unes des fonctionnalités clés offertes par le logiciel OMNIC :

Acquisition de données : OMNIC permet de capturer les données spectrales en temps réel à partir des spectromètres infrarouges ou Raman. Il offre une interface conviviale pour configurer les paramètres de mesure, tels que la résolution, la plage de longueurs d'onde, le temps d'exposition, etc. Les données sont enregistrées dans un format approprié pour une analyse ultérieure.

Traitement et analyse des données spectrales : Le logiciel OMNIC propose de nombreuses fonctionnalités de traitement de données spectrales. Il permet de soustraire des fonds, de lisser les spectres, de corriger les interférences, de normaliser les données, de réaliser des ajustements de ligne de base, etc. Il offre également des outils pour analyser les pics, les bandes et les caractéristiques spectrales, tels que le calcul de l'aire sous la courbe, la détermination de la position des pics, l'identification de groupes fonctionnels, etc.

Visualisation graphique : OMNIC permet de visualiser les données spectrales sous forme de graphiques, de courbes et de spectres. Il offre des options pour personnaliser les axes, les couleurs, les échelles, les légendes et d'autres paramètres graphiques. Il permet également de superposer plusieurs spectres pour une comparaison et une analyse approfondie.

Bibliothèques spectrales : OMNIC est livré avec des bibliothèques spectrales intégrées contenant des références de spectres infrarouges de composés organiques et inorganiques courants. Cela permet une comparaison facile des spectres mesurés avec ceux de composés connus pour une identification rapide.

Exportation et rapport : OMNIC permet d'exporter les données et les graphiques dans différents formats, tels que les fichiers texte, les fichiers CSV (valeurs séparées par des virgules), les fichiers image, les fichiers PDF, etc. Il permet également de générer des rapports contenant

des analyses, des résultats et des graphiques, facilitant ainsi la présentation et le partage des résultats.

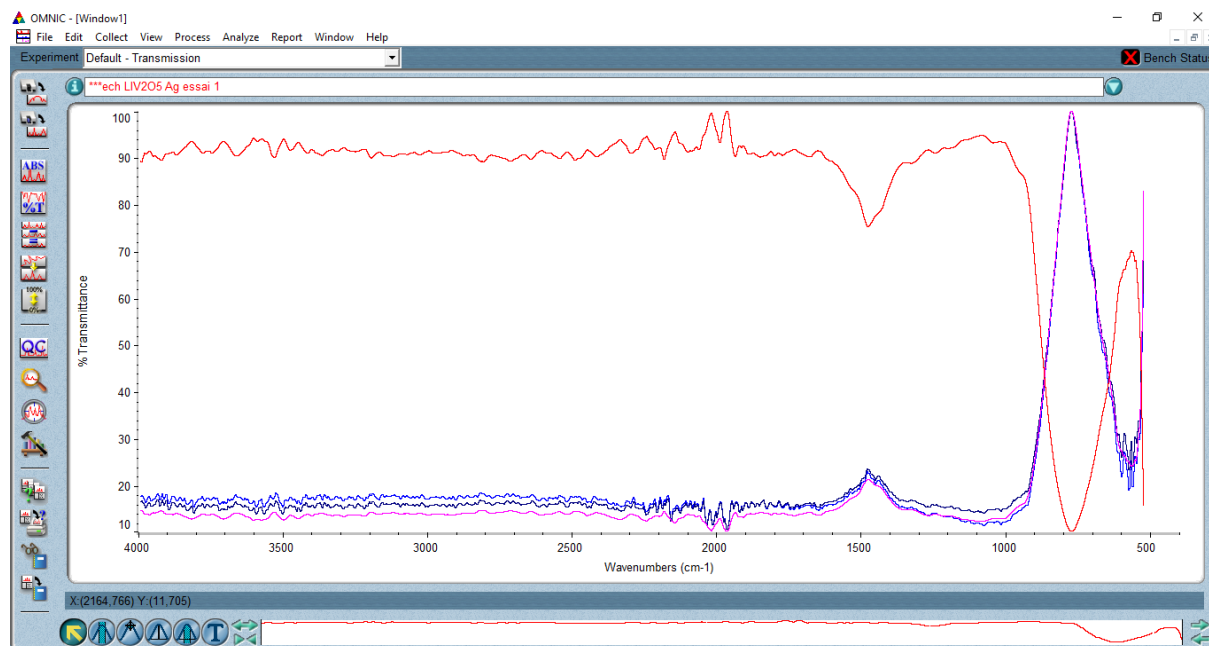


FIG. B.2 : OMNIC FTIR Software

B.1.3 EC-Lab® Software

EC Lab fait référence à un système ou à une plateforme de laboratoire pour les études électrochimiques. EC Lab est un logiciel et un matériel développés par Biologic, une société spécialisée dans les instruments et logiciels d'électrochimie.

Le système EC Lab est utilisé pour l'étude des réactions électrochimiques, telles que la voltamétrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la chronoampérométrie, la chrono-potentiométrie, etc. Il permet de contrôler précisément les paramètres expérimentaux, d'acquérir des données électrochimiques et de les analyser.

Le logiciel EC Lab offre une interface conviviale permettant de configurer et de contrôler les expériences électrochimiques. Il permet de programmer des séquences d'expériences, de définir des paramètres expérimentaux tels que la vitesse de balayage, les plages de potentiel, les fréquences d'excitation, etc. Il permet également d'acquérir les données électrochimiques en temps réel, de les visualiser et de les exporter pour une analyse ultérieure.

EC Lab est utilisé dans de nombreux domaines de recherche et d'application, tels que la chimie, la corrosion, les matériaux, l'électrochimie environnementale, les piles à combustible, les capteurs électrochimiques, etc. Il est utilisé par les chercheurs, les scientifiques et les ingénieurs

pour caractériser et comprendre les réactions électrochimiques, ainsi que pour développer de nouveaux matériaux et dispositifs.