

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

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

Mémoire de projet de fin d'études

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

Etude de l'effet du dopage par le zinc de nanostructures d'oxyde de vanadium pour l'amélioration du stockage d'énergie dans les batteries lithium-ion

Réalisé par : **BOUKERSI.Maroua**

Sous la direction de :

Mme. Malika BEROUAKEN Maitre de recherche B (CRTSE)

Mr. Merzak LARIBI Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 14/07/2021

Composition du Jury :

Président	Mr. K. ABADLI	Docteur	ENP
Promoteurs	Mr. M. LARIBI	Professeur	ENP
	Mme. M. BEROUAKEN	Maître de recherche B	CRTSE
Examineurs	Mr. A.KASSER	Maître de conférence A	ENP
	Mme. C. YADADDENE	Maître de recherche B	CRTSE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

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

Mémoire de projet de fin d'études

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

Etude de l'effet du dopage par le zinc de nanostructures d'oxyde de vanadium pour l'amélioration du stockage d'énergie dans les batteries lithium-ion

Réalisé par : **BOUKERSI.Maroua**

Sous la direction de :

Mme. Malika BEROUAKEN Maitre de recherche B (CRTSE)

Mr. Merzak LARIBI Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 14/07/2021

Composition du Jury :

Président	Mr. K. ABADLI	Docteur	ENP
Promoteurs	Mr. M. LARIBI	Professeur	ENP
	Mme. M. BEROUAKEN	Maître de recherche B	CRTSE
Examineurs	Mr. A.KASSER	Maître de conférence A	ENP
	Mme. C. YADADDENE	Maître de recherche B	CRTSE

Dédicace

*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce
jour tant attendu !*

*À la plus belle créature que Allah à crée sur terre ...à cette
source de tendresse, de patience et de générosité...à ma mère
SAKINA !*

*À mon papa RACHID...tu as été et tu seras toujours un
exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance
et perfectionnisme.*

*En ce jour, j'espère réaliser l'un de vos rêves. Aucune
dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance
et mon profond amour, Puisse Allah vous préserver et vous
procurer santé et bonheur.*

*À mes belles, adorables et joyeuses sœurs : Nabila, Imen,
Rania, Meyssem, Celina et Miral ma sœur aînée,*

À mes joyeux frères Ahmed, Zinou, Monsef, Mohemed.

*À mes meilleurs famille, amis, merci pour les superbes mo-
ments que nous avons vécus ensemble et vos encouragements !*

Maroua BOUKERSI

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience nécessaires à mener ce travail à son terme.

*Comme « La reconnaissance est la plus belle fleur qui jaillit de l'âme ! »
C'est de tout mon cœur que je vous remercie :*

Tout particulièrement ma promotrice à CRTSE, **Dr.BEROUAKEN Malika**, pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections !

*Sincères remerciements au plus beau et au plus grand des êtres humains, Mon prof et promoteur à l'ENP, **Pr. LARIBI Merzak**, pour son aide immense, pour sa patience et son encouragement, ainsi que pour tous les conseils et les informations qu'il m'a prodigués avec un degré de patience et de professionnalisme sans égal !*

Que les membres de **JURY** trouvent, ici, l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur d'évaluer ce travail !

L'ÉQUIPE de département des génie des Matériaux de l'ENP, vos remerciements sont très forts pour leurs efforts dans le but de nos offrir une excellente formation !

Que Monsieur **BENKRID Abdelhak**, Directeur de Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteur pour l'Energétique CRTSE et Mr **KEZZOULA Fouzi**, Directeur de Division CMSI, toute ma reconnaissance m'avoir accueillie !

Qu'est ce que j'ai fait pour mériter une équipe du laboratoire tel que vous !, En particulier, le chef d'équipe **Mr N.GABOUZ**, et les membres d'équipe, **Mr,Mme : A.Keffous, A.BOUCHEHAM, H.MENARI, C.YADADDENE, K.AYOUZ, S.AKROUR...**, vous êtes incroyable ! Mes remerciements ne pourront jamais égaler vos aides qui m'avez apporté du soutien au moment où j'avais besoin d'aide !

Toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail !

ملخص

خامس أكسيد الفاناديوم V2O5 هو مادة كاثودية واعدة لبطاريات الليثيوم أيون عالية الأداء نظرًا لقدرتها النوعية العالية وتكلفتها المنخفضة ومصدرها الوفير. لكنها لا تزال محدودة بسبب معامل الانتشار الأيوني الجوهري المنخفض والموصلية الكهربائية المعتدلة.

أعتقد أنه يجب أن نكون حذرين للغاية بالنسبة لإنهجننا يؤدي إلى تعاطي المنشطات مع أيون معدني مثل Zn من أجل معالجة هذه المشكلة. تم تحضير الهياكل النانوية V2O5 المنحدرة بـ (Zn / V2O5) بواسطة حراري مائي بسيط عند درجة حرارة منخفضة بمساعدة مادة خافضة للتوتر السطحي عند 130 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

تمت دراسة تأثير منشطات الزنك على البنية المجهرية وأداء تخزين الليثيوم لـ V2O5 بواسطة DRX و FTIR و MEB و CV و CDG و EIS. أشارت الاختبارات الكهروكيميائية إلى أن الأشرطة النانوية Zn / V2O5 تُظهر أداء كهروكيميائيًا جيدًا في نافذة الجهد من 1.5 إلى 4.0 فولت (مقابل Li / Li+) ، وقدرة تفريغ أولية عالية تصل إلى 283 مللي أمبير في الساعة. g-1 و 64٪ قدرة الاحتفاظ بعد 50 دورة. يُعزى الأداء العالي لـ Zn / V2O5 النانوملصق إلى الموصلية العالية للمادة بسبب دمج Zn + 2 في التركيب البلوري لـ V2O5 الذي أكدته توصيفات FTIR و DRX.

كلمات مفتاحية :

V₂O₅ ، الكاثود ، بطاريات الليثيوم ، ، نشاطات الزنك ، أداء تخزين الليثيوم

Abstract

Vanadium pentoxide V_2O_5 is a promising cathode material for high performance lithium-ion batteries due to its high specific capacity, low cost and abundant source. But it remains limited by its low intrinsic ionic diffusion coefficient and its moderate electrical conductivity.

Our approach leads to doping this material with a metal ion such as Zn in order to remedy this problem. The V_2O_5 nanostructures doped with Zn (V_2O_5/Zn) were prepared by a simple hydrothermal at low temperature assisted by a surfactant at 130 °C. for 24 h.

The effect of Zn doping on the microstructure and lithium storage performance of V_2O_5 was studied by DRX, FTIR, MEB, CV, CDG and EIS. Electrochemical tests indicated that (V_2O_5 /Zn) nanoribbons show good electrochemical performance in the voltage window of 1.5 to 4.0 V (vs Li/Li⁺), a high initial discharge capacity of the order of 283 mA.h.g¹⁻ and 64% capacity retention after 50 cycles. The high performance of V_2O_5/Zn nanoribbons is attributed to the high conductivity of the material due to the incorporation of Zn²⁺ into the crystal structure of V_2O_5 confirmed by the FTIR and DRX characterizations.

Keywords : V_2O_5 , Cathode, Li-ion batteries, Zn doping, Lithium storage performance

Résumé

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 est un matériau cathodique prometteur pour les batteries lithium-ion hautes performances en raison de sa capacité spécifique élevée, de son faible coût et de sa source abondante. Mais il reste limité par son faible coefficient de diffusion ionique intrinsèque et sa conductivité électrique modérée.

Notre approche conduit à dopé ce matériau par un ion métallique tel que le Zn afin de remédier a ce problème. Les nanostructures de V_2O_5 dopées par le Zn (V_2O_5/Zn) ont été préparées par un simple hydrothermal à basse température assisté par un surfactant à 130 °C pendant 24 h.

L'effet du dopage par le Zn sur la microstructure et les performances de stockage du lithium du V_2O_5 a été étudié par DRX, FTIR, MEB, CV, CDG et EIS. Les tests électrochimiques ont indiqué que les nanorubans de V_2O_5/Zn présentent des bonnes performances électrochimiques dans la fenêtre de tension de 1,5 à 4,0 V (vs Li/Li⁺), une capacité de décharge initiale élevée de l'ordre de 283 mA.h. g⁻ et une rétention de capacité de 64 % après 50 cycles.

La haute performance des nanorubans de V_2O_5/Zn est attribuée à la conductivité élevée du matériau dû à l'incorporation du Zn²⁺ dans la structure cristalline de V_2O_5 confirmé par les caractérisations FTIR et DRX.

Mots clés : V_2O_5 , Cathode, Batteries Li-Ion, Dopage Zn, Performances de stockage du lithium

Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des abréviations et acronymes

Liste des Unités

Introduction générale 15

Première partie Étude bibliographique

1 Généralités sur les batteries

1.1	Contexte et stockage de l'énergie	20
1.2	Historique des différentes technologies de batteries	22
1.3	La genèse de la révolution du « sans fil »	23
1.4	Les technologies Li-ion	24
1.4.1	Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion	25
1.4.2	Mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction dans les LIB	26
1.5	Éléments de batterie Li-ion	27
1.5.1	Matériaux d'anode	27
1.5.2	Matériaux de cathode	29
1.5.3	Les agents conducteurs et les liants	33
1.5.4	Les électrolytes	34
1.5.5	Séparateurs	36
1.6	Les grandeurs caractéristiques des batteries	37
1.6.1	Le potentiel	37
1.6.2	La capacité, le régime, l'énergie et la puissance	37
1.7	Avantages et inconvénients	38

2	Présentation du pentoxyde de vanadium V_2O_5	39
2.1	Etat de l'art du V_2O_5 comme matériau cathodique	40
2.1.1	Structure, morphologie et synthèse du V_2O_5	40
2.2	Mécanisme de fonctionnement du V_2O_5 dans les batteries Li-ion	41
2.3	Examen de la modification du V_2O_5	43
2.3.1	nanostructuré	43
2.3.2	Le dopage cationique	43

Deuxième partie Travaux expérimentales

3	Techniques et procédures expérimentales	
3.1	Introduction	47
3.2	Hydrothermal	48
3.3	Synthèse des nanostructures V_2O_5 et V_2O_5 dopées au $Zn(V_2O_5/Zn)$	49
3.4	Techniques de caractérisation physico-chimique	50
3.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	50
3.4.2	Diffraction des rayons-X (DRX)	51
3.4.3	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	53
3.5	Fabrication de la batterie	54
3.5.1	Préparation de la cathode	54
3.5.2	Assemblage de la batterie	55
3.6	Techniques d'évaluation des performances électrochimiques de la batterie	56
3.6.1	Voltampérométrie cyclique (CV)	56
3.6.2	Charge et décharge galvanostatique (CDG)	57
3.6.3	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique EIS	57
3.7	Conclusion	59
4	Résultats et discussion	60
4.1	Caractérisation morphologique et structurale des poudres élaborées	61
4.1.1	Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
4.1.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	62
4.1.3	Caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX)	63
4.2	Evaluation des performances électrochimiques de la cathode composite	65

4.2.1	Voltamètres cycliques (CV)	65
4.2.2	Contenu énergétique de matériau élaboré	68
4.2.3	Cyclage galvanostatique (GCD)	69
4.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	70
Conclusion et perspectives		72
Bibliographie		81
Annexes		82
A Définitions		83
B Software		85
C Technologies		89
D Partie données		93

Liste des tableaux

4.1	Pics de diffraction X de matériau actif	64
4.2	Le mécanisme de réaction électrochimique associé à l'intercalation/désintercalation du lithium dans l'électrode V_2O_5/Zn	67
4.3	Quelques nanostructures de V_2O_5 rapportés ces dernières années en tant que matériau cathodique des LIB.	70
D.1	Consommation mondiale d'énergie primaire par habitant en 2019.	93
D.2	Les principaux métaux qui composent la majorité des cellules des batteries.	93
D.3	Les fabricants annoncent des durées de vie en cyclage en précisant les conditions de cyclage appliquées à 25°C et ramenées à 1000 cycles restitués.	95
D.4	La température influe sur le nombre de cycles restitués. Impacts sur la durée de vie dès lors que la température excède 45°C, mais plus ou moins marqué en fonction de la technologie et du fabricant.	95
D.5	Batteries de démarrage pour stockage électrochimique.	96
D.6	Batteries de traction pour stockage électrochimique.	96
D.7	Batteries embarquées pour stockage électrochimique.	97
D.8	Batteries embarquées pour véhicule électrique pour stockage électrochimique.	97
D.9	Batteries stationnaires pour stockage électrochimique.	97
D.10	Batteries pour sauvegarde de mémoires et d'informations pour stockage électrochimique.	98

Table des figures

1.1	La consommation mondiale énergétique, en million de tonnes, de 1800 à 2020.	20
1.2	Les Smart Grids, le futur de l'électricité est là.	21
1.3	le développement des batteries.	22
1.4	le développement des LIB, véhicules électriques.	24
1.5	Principe de fonctionnement des batterie Li-ion.	26
1.6	Mécanisme de lithiation et de délithiation d'une batterie Li-ion.	27
1.7	Comparaison des différents matériaux pour la technologie de batteries en termes de potentiel et capacité spécifique	28
1.8	Structures cristallines des trois principaux matériaux de cathode.	30
1.9	Evolution des matériaux lamellaires type LiCoO_2	31
1.10	Représentation schématique d'une électrode composite.	33
1.11	Séparateur pour batterie Li-ion.	36
2.1	Structure cristalline du V_2O_5 orthorhombique avec le groupe spatial Pmn21.	40
2.2	Changement de phase de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	42
3.1	Organigramme des étapes de fabrication de batterie au lithium	47
3.2	Méthode hydrothermal pour synthétiser les matériaux actifs.	48
3.3	Process de synthèse des nanostructures de V_2O_5 et de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zn}$	49
3.4	(a) Schéma d'un dispositif FTIR. (b) Schéma de l'interféromètre de Michelson	51
3.5	Schéma illustrant la loi de Bragg pour un plan de diffraction	52
3.6	Illustration des 14 réseaux de Bravais.	53
3.7	Schéma d'un microscope électronique à balayage.	54
3.8	Les étapes de préparation de la cathode.	55
3.9	Assemblage de la batterie (a), photo réelle d'une batterie à base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zn}$	56
3.10	Diagramme de Nyquist (a) et circuits électriques équivalents de Randles(b).	58

4.1	Images MEB des poudres de V_2O_5 pure (a,b)	61
4.2	Images MEB de V_2O_5/Zn (c).	62
4.3	Spectres FTIR des poudres de V_2O_5 pure (a) et de V_2O_5/Zn (b).	63
4.4	spectres DRX des poudres de V_2O_5 pure (a) et de V_2O_5/Zn (b).	64
4.5	La courbe CV du premier et deuxième cycle des nanorubans V_2O_5 dopés Zn à une vitesse de balayage de $0,1\text{ mVs}^{-1}$	66
4.6	Performances cycliques des nanorubans de V_2O_5/Zn	69
4.7	Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de la cathode V_2O_5/Zn . . .	71
B.1	origin Pro® Software.	86
B.2	Match Software.	87
B.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670.	88
B.4	SOMNIC™ Series Software.	88
C.1	Photographie de 1884 qui présenterait la voiture électrique de l'inventeur britannique Thomas Parker.	89
C.2	Batterie d'une voiture électrique.	90
C.3	Batteries d'un smart phone.	90
C.4	Différents types des bornes de recharge.	91
C.5	Borne de recharge Wallbox.	92
C.6	Borne rapide.	92
D.1	Comparaison de la consommation énergétique par habitant dans le monde 2019.	94
D.2	Les émissions de CO2 sur le cycle de vie pour les différents types de véhi- cules et de carburants.	94

Liste des abréviations et acronymes

LIB	<i>Battery Lithium-ion</i>
SG	<i>Smart Grid (Réseau électrique intelligent)</i>
VEs/VEH	<i>Véhicules électriques et hybride</i>
PVDF	<i>Poudre de poly (fluorure de vinylidène)</i>
NMP	<i>N-méthyl-2-pyrrolidinon</i>
EC/PC	<i>Éthylène carbonate/Propylène carbonate</i>
FTIR	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
MEB	<i>Microscope électronique à balayage</i>
DRX	<i>Diffraction de rayons X</i>
CV	<i>Voltampérométrie cyclique</i>
CDG	<i>Charge et décharge galvanostatique</i>
EIS	<i>Spectroscopie d'Impédance Electrochimique</i>
V₂O₅/Zn	<i>Pentoxyde de vanadium dopée au Zn</i>
LiPF₆	<i>Lithium hexafluorophosphate</i>
Whatman GF/A	<i>Microfibre de verre</i>
Zn(NO₃)₂·6H₂O	<i>Nitrate de zinc hexa hydraté</i>

Liste des Unités

ISO	<i>International Organization for standardization</i>
SI	<i>Système Internationale</i>
UD	<i>Unidirectionnelle</i>
2D	<i>Bidimensionnel</i>
3D	<i>Tridimensionnel</i>
V	<i>Volte</i>
g	<i>Gramme</i>
A	<i>Ampère</i>
mA.h	<i>Milli-Ampère-Heure</i>
M	<i>Moule</i>
C/mol	<i>Coulomb par moule</i>
W	<i>Watt</i>
J	<i>Joule</i>
Pa	<i>Pascal</i>

Introduction générale

L'énergie électrique alimente nos vies, quand et où nous en avons besoin, et est désormais accessible avec toujours plus de facilité et d'efficacité même en l'absence de prises de courant à proximité [63][25]. Au 21ème siècle, Nous nous déplaçons de plus en plus de manière indépendante et sans fil, et profitons d'une grande mobilité dans un environnement local potentiellement plus sain [72][70]. La demande énergétique mondiale est en constante augmentation. Cela est en partie dû au fort développement des transports, des domaines très énergivores. Or cette énergie est presque exclusivement consommée sous forme d'énergies fossiles, qui sont non renouvelables et dont l'utilisation est polluante du a l'émissions de gaz à effet de serre et surtout de dioxyde de carbone (CO₂) le plus toxique. C'est pourquoi, ces dernières décennies, il a été mis en exergue la nécessité de réduire notre dépendance aux énergies fossiles. [71]. Une transition énergétique a ainsi lieu afin de remplacer les énergies fossiles par des énergies renouvelables (éolien, solaire...). Cependant, ces énergies renouvelables sont produites de façon aléatoire et discontinue. Cela impose de pouvoir stocker l'énergie afin de la redistribuer au moment opportun [30].

Il existe deux grandes familles de stockage électrochimique : les condensateurs et les batteries. Il est aussi possible d'utiliser des piles à combustible, qui présentent de fortes densités d'énergie (>100 Wh/kg), mais leur densité de puissance est limitée. Contrairement aux condensateurs qui possèdent de très fortes densités de puissance (>2000W/kg) mais leurs densités d'énergie sont faibles (<0,1 Wh/kg). Ainsi les batteries sont un bon compromis entre densité de puissance et d'énergie[46][34][86]. L'avènement des applications portables et industrielles cette dernière décennie ont fortement supporté la croissance du marché des batteries rechargeables[43]

Parce qu'elles sont légères, rechargeables et puissantes, les batteries Li-ion sont la technologie de batterie la plus avancée qui font dorénavant partie de notre quotidien. On les retrouve aussi bien dans nos téléphones mobiles, ordinateurs, les batteries des véhicules

électriques et hybrides et le stockage d'énergie stationnaire. Il est rapporté que la recherche sur les matériaux d'électrode joue un rôle clé dans le développement de la prochaine génération de batteries lithium-ion avancées à haute densité d'énergie, haute densité de puissance, longue durée et de vie de faibles coûts. Les recherches s'orientent essentiellement dans les directions, s'efforcer de découvrir de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés pour les électrodes et aussi l'avancement de nouvelles méthodes pour les synthétiser [9].

En raison de leurs propriétés attrayantes, telles qu'une surface spécifique plus élevée, les nanomatériaux présentent actuellement un intérêt pour les batteries lithium-ion avancées [65], Ils sont généralement très bénéfiques pour les électrodes en oxyde métallique, qui présentent souvent une activité électrochimique élevée et de bonnes performances de décharge. L'utilisation du lithium comme anode et la recherche d'une cathode de plus grande capacité, de haute tension, faible cout et non toxique parmi l'ensemble des produits chimiques alternatifs.

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 est celui qui a connu le plus de succès. En effet, il possède la plus haute capacité réversible, et la cathode en V_2O_5 élimine le grand obstacle, ce que ne contient pas d'ions lithium, il souffre de leur conductivité électrique et ionique. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques du V_2O_5 , [81], les scientifiques ont mené des recherches créatives, telles que la construction de nanostructures, la synthèse de composites et le dopage par des ions métalliques comme le Zn [81][75].

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à l'amélioration des performances des batteries par dopage au zinc des cathodes du pentoxyde de vanadium V_2O_5 .

La première partie de ce projet est une synthèse bibliographique. Elle expose tout d'abord une généralité sur les batteries en tant que dispositif principal de stockage d'énergie. On présente ensuite la technologie des batteries Li-ion : le fonctionnement, les détails des mécanismes de lithiation du V_2O_5 , ainsi que les divers matériaux d'électrodes afin de situer le V_2O_5 . On termine par une vue de l'état de l'art des matériaux actifs (structure, méthodes de synthétisation et d'amélioration de leurs propriétés intrinsèques telles que le dopage cationique).

La deuxième partie constituée de 2 chapitres. Le troisième chapitre est consacré à la description des diverses procédures expérimentales. Y seront d'abord présentées la syn-

thétisation des nanomatériaux : Le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 pur et celui dopé par le Zn V_2O_5/Zn . Les techniques de caractérisation utilisées sont principalement : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons x (DRX) et la spectroscopie d'infrarouge. Cette partie décrit ensuite la préparation des électrodes et le montage de batteries V_2O_5 dopés avec Zn.

On présentera également les procédures d'analyses électrochimiques de la batterie qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

Les résultats expérimentaux et leurs discussions seront présentés dans le quatrième chapitre. La première interprétation concerne les résultats de caractérisations physico-chimiques des nanomatériaux actifs. Seront ensuite discutés les résultats des tests électrochimiques utilisés pour l'étude des performances de la batterie réalisée.

Ce travail sera évidemment clôturé par une **conclusion** générale et des **perspectives**.

Première partie

Étude bibliographique

Chapitre 1

Généralités sur les batteries

Ce chapitre est dédié aux systèmes de stockage d'énergie, plus précisément aux batteries. Nous présentons, tout d'abord un bref historique des différentes technologies de batteries puis nous exposons les batteries ion lithium, leur principe de fonctionnement et les éléments constituant la batterie Li-ion.

1.1 Contexte et stockage de l'énergie

Malgré l'apparition des énergies renouvelables (éolien, géothermie, solaire, biomasse et déchets), les principales sources d'énergie restent les énergies fossiles, à savoir, le charbon, le gaz naturel et le pétrole. En 2021, les énergies renouvelables correspondaient à 4,5 % de la consommation mondiale, le nucléaire 4,4 %, l'hydroélectricité 6,8 % et l'ensemble des énergies fossiles 84,3 %, « [stockage électrochimique et développement durable](#) »

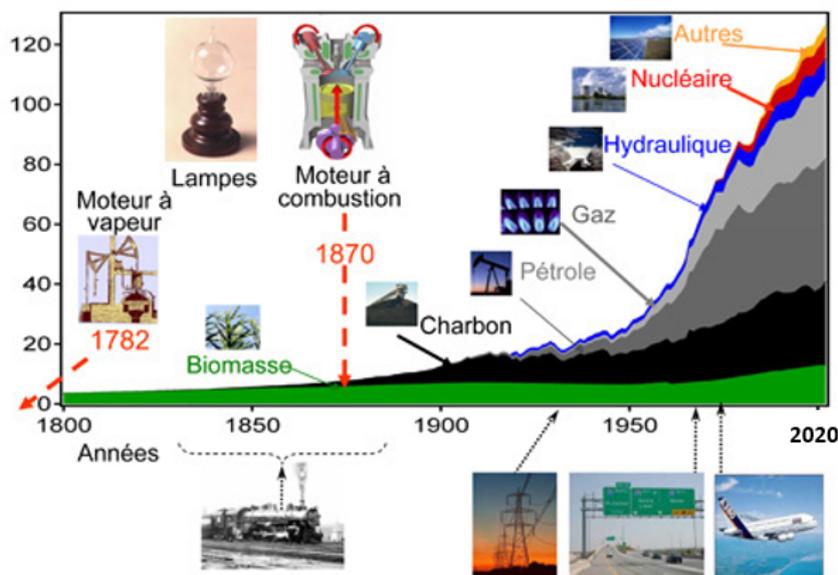


FIG. 1.1 : La consommation mondiale énergétique, en million de tonnes, de 1800 à 2020.

Avec l'augmentation de la demande énergétique au niveau mondial [16], les importantes fluctuations de prix et l'incertitude sur les réserves [76], il devient nécessaire de réduire notre dépendance au pétrole [7]. Cela passe notamment par le développement des énergies renouvelables, pour lesquelles le stockage de l'énergie est un point crucial. En effet, il est nécessaire de pouvoir emmagasiner l'énergie produite ponctuellement, par une source intermittente, afin de la redistribuer au moment opportun (durant les pics de demandes énergétiques). Par ailleurs, la dépendance au pétrole est très marquée dans le domaine

des transports, d'où l'émergence de véhicules électriques et hybrides ces dernières années. Les principaux freins techniques au développement des véhicules utilisant des batteries sont la faible autonomie des batteries, les temps de recharge longs et le déploiement de l'infrastructure de recharge. De plus, le prix élevé de ces véhicules ralentit leur diffusion auprès du grand public [52].

Il y a aussi un programme pour promouvoir l'électrification des transports dans 10 millions d'Euros ont été investis pour le développement d'autobus électrique [10]. Cependant, l'autonomie et la vitesse de décharge fournies par les batteries lithium-ion ne sont pas encore compétitives comparées aux hydrocarbures. Il est donc impératif de continuer le développement de cette gamme de technologie pour remplacer les moteurs à combustion. Les récents développements de Samsung permettraient d'avoir une autonomie de 500 km en seulement 20 minutes de recharge ce qui commence grandement à être compétitif [49]. Le réseau intelligent "SMART GRID" sur la figure 1.2 est une optimisation de la production et de la consommation de l'énergie [8][27]. En combinant les technologies énergétiques propres (solaire, éolien,..) avec les unités de stockage (batterie, condensateur), il sera donc possible de minimiser les pertes et ainsi maximiser la distribution vers les habitations et les voitures électriques tout en étant auto-suffisant, par la continuité de l'amélioration des batteries qui sont basées sur l'amélioration des matériaux [21][6][29], La formation du 21ème des ingénieurs joue un très grand rôle afin de les préparer à créer et organiser les compétences nécessaires au développement des [smart grids](#).



FIG. 1.2 : Les Smart Grids, le futur de l'électricité est là.

1.2 Historique des différentes technologies de batteries

L'Historique des différentes technologies de batteries est illustré sur la figure 1.3

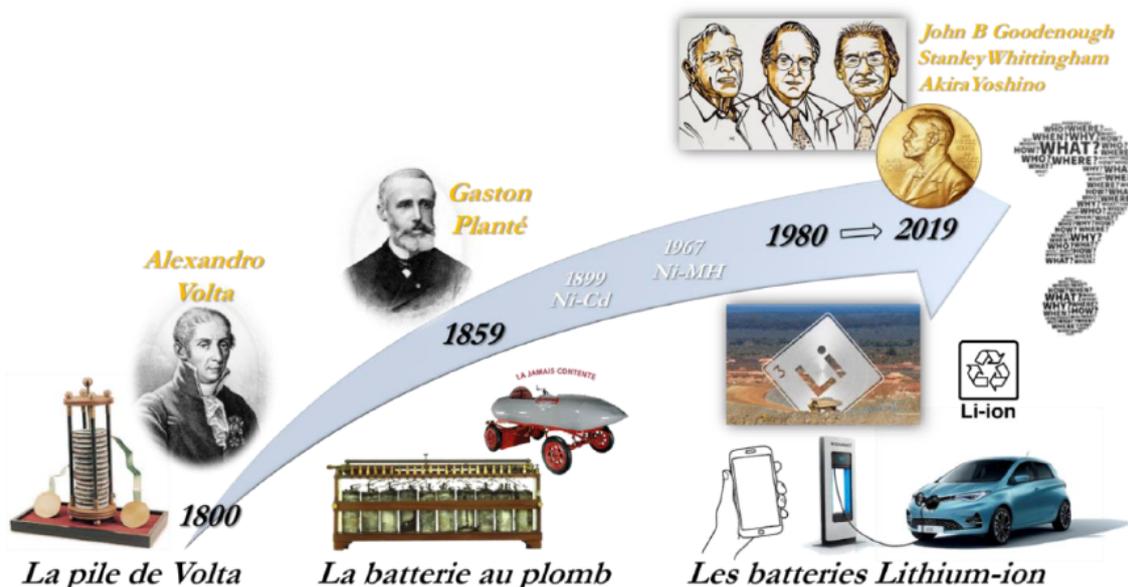


FIG. 1.3 : le développement des batteries.

Depuis l'invention de la pile de Volta (0,8-1,1 V) en 1800, empilant par alternance des disques métalliques (étain, zinc et cuivre ou argent) séparés par des couches de papier ou par des rondelles de cuir imprégnées de saumure et les découvertes successives de [44] :

- La batterie d'accumulateurs au plomb par Gaston Planté en 1859, associant du plomb pur et de l'oxyde de plomb PbO_2 en milieu acide sulfurique,
- Du principe de la pile à combustible en 1839 par Sir William Grove,
- Des batteries Nickel-Cadmium par Waldemar Jünger en 1899,
- Des batteries nickel hydrure métallique dans les années 1960, une nouvelle page du chapitre générateur électrochimique a été tournée avec la découverte en 1980 des batteries au lithium puis lithium-ion pour les applications mobiles ou bien intégrées dans des systèmes exploitant les énergies renouvelables (solaire, éolien), avec en toile de fond la transition énergétique souhaitée.

1.3 La genèse de la révolution du « sans fil »

L'essor initial des batteries au lithium au début des années 1970 résulte d'une prise de conscience de problèmes environnementaux et sanitaires liés au développement des véhicules à moteur thermique utilisant les énergies fossiles, notamment dans les grandes villes, et de problèmes de diminution des ressources pétrolières avec en toile de fond un premier choc pétrolier en 1973 (le deuxième suivra en 1979). Ce contexte a poussé des géants du pétrole comme Exxon (Etats-Unis) à investir dans le développement des batteries au lithium.

En 1977 : Batterie de 2V - S. Whittingham, propose un premier prototype de batterie secondaire associant une électrode négative en lithium métallique, un électrolyte à base de solvant PC et de sel LiPF₆ et un matériau d'électrode positive TiS₂ dans lequel les ions lithium peuvent s'insérer de façon réversible[69].

Dès 1979-1980 : Batterie de 4-5V, le groupe de John Goodenough de l'université d'Oxford, au Royaume-Uni, propose un matériau à structure similaire à celle de TiS₂, le dioxyde de cobalt CoO₂, pour lequel l'électronégativité supérieure de l'oxygène par rapport au soufre (effet inductif) [41].

En 1985 : Alternative au lithium métallique par Le groupe d'Akira Yoshino au Japon, propose d'utiliser le coke de pétrole, comme matériau d'anode en remplacement du lithium métallique. Au sein du coke, les ions lithium sont insérés de façon réversible au niveau des domaines graphitiques[32].

En 1991 : Premier modèle commercial de batterie Li-ion produit par Sony Corp. Cette batterie de 4,1 V est constituée d'un matériau d'anode à base de coke, d'un matériau de cathode Li_xCoO₂ (LCO) et d'un électrolyte à base de solvant PC et de sel LiPF₆. Dès lors, les performances et la sécurité des batteries Li-ion n'ont cessé d'être améliorées tout en réduisant leur coût de production [4].

Dès 2005 : Sony a commercialisé une batterie reposant sur une réaction d'alliage avec le composite Sn-Co-C (Batterie « Nexelion »), suivi par Panasonic/Matsushita. [80].

En 2012 : avec des électrodes négatives à base de silicium. Ces batteries ont été depuis

retirées du marché (mauvaise tenue en cyclage à haute température)

En 2016 : des anodes composites en graphite avec 10% de silicium ont été proposées (batterie de Tesla Model 3) [78].

En 2019 : Le prix Nobel de chimie 2019 est décerné à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour leur contribution au développement de la batterie pour les véhicules électriques et hybrides comme montre la figure 1.4 [67]. Voir [Electric cars](#).

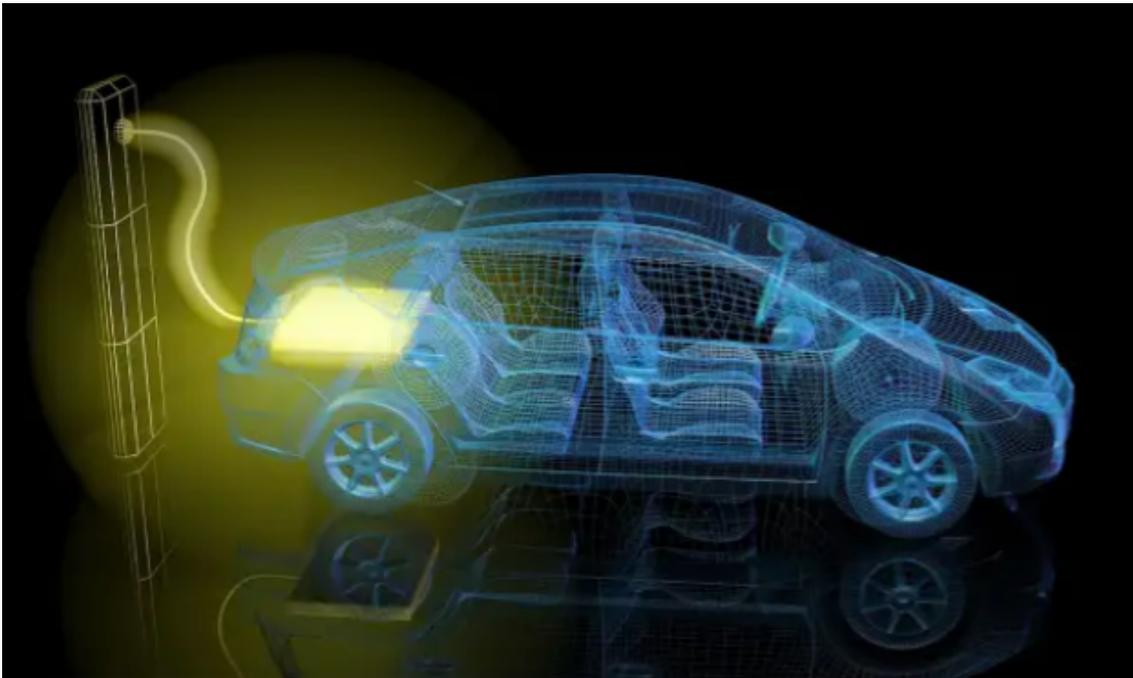


FIG. 1.4 : le développement des LIB, véhicules électriques.

1.4 Les technologies Li-ion

La technologie des LIB repose sur l'insertion réversible des ions Li dans des structures hôtes servant d'électrodes positives et négatives qui sont immergées dans un électrolyte non aqueux contenant un solvant organique et un sel de lithium, pour assurer le transport des ions. Le lithium est utilisé sous forme métal, car c'est le plus léger comparer aux autres, il échange plus d'électrons, et il est capable de garantir exprimée sous forme de « potentiel standard », sa capacité de stockage d'énergie est donc très élevé [1].

1.4.1 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

Le fonctionnement de toute batterie repose sur la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique par le biais de réactions d'oxydo-réduction, correspondant à l'échange d'électrons entre deux espèces chimiques. Ces réactions peuvent être contrôlées en séparant les deux électrodes (contenant les espèces chimiques) par un électrolyte qui est à la fois conducteur ionique et isolant électronique. Ainsi les ions sont directement échangés entre les deux électrodes, tandis que les électrons sont acheminés dans un circuit externe, créant le courant électrique correspond à la décharge de la batterie. Ce courant est généré lors de l'oxydation d'espèces à l'électrode négative (anode), ce qui libère des électrons

Tandis que ces électrons sont consommés par la réduction des espèces à l'électrode positive (cathode). Inversement pour la charge. Si ces réactions d'oxydo-réductions ne sont pas réversibles, la batterie, dite primaire, est non rechargeable. Inversement, une batterie secondaire (ou accumulateur) est rechargeable car elle implique des réactions réversibles[5].

La Figure 1.5 présente de manière schématique une cellule Li-ion et ses principaux constituants, et permet de comprendre son principe de fonctionnement. On distingue deux électrodes, une positive et l'autre négative. Ces électrodes présentent une différence de potentiel qui dépend de la nature chimique des deux matériaux d'électrode.

Chaque électrode comporte un support servant de collecteur métallique de courant, le plus souvent un collecteur en aluminium pour l'électrode positive et un collecteur en cuivre pour l'électrode négative, l'électrode est composée de matières actives, d'un agent conducteur souvent le noir de carbone et d'un liant polymère. Les collecteurs métalliques sont reliés à un circuit extérieur, leur rôle étant d'assurer la circulation des électrons. Il faut noter qu'un séparateur est disposé entre les deux électrodes afin d'éviter un court-circuit interne. Il s'agit d'une membrane poreuse, dont le rôle est de permettre le passage des ions entre les deux électrodes sans pour autant permettre une conduction électronique. Les deux électrodes baignent dans un électrolyte dont la conductivité ionique est élevée pour faciliter le déplacement des ions. [22][87]. Voir [la vidéo](#) illustrant le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

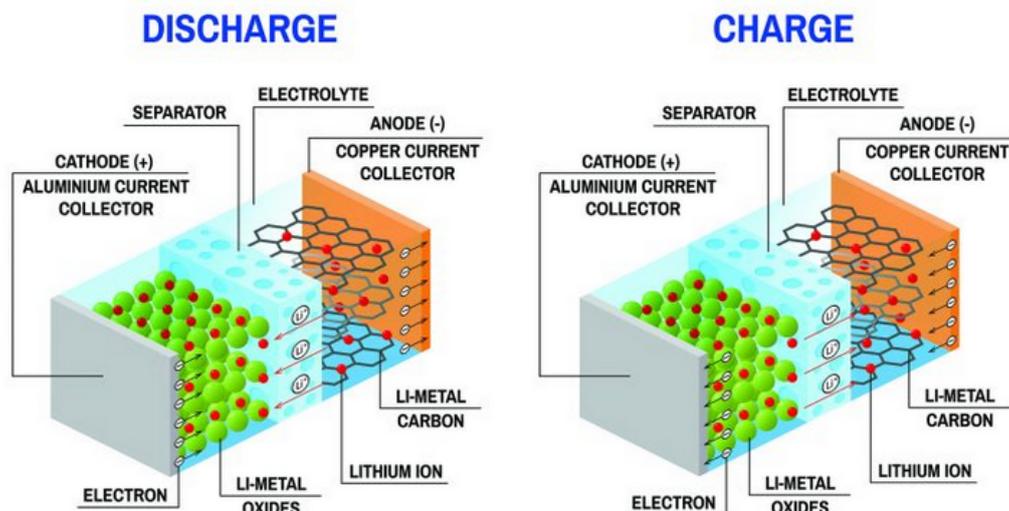


FIG. 1.5 : Principe de fonctionnement des batterie Li-ion.

1.4.2 Mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction dans les LIB

Lorsqu'on branche la batterie sur un appareil, cela entraîne un déplacement des électrons à cause de la différence de potentiel. Les électrons passent de l'anode à la cathode par le circuit externe. De leur côté, les ions de Lithium chargés positivement quittent l'anode pour retourner à la cathode car ils sont attirés par les charges négatives des électrons. La Figure 1.6 présente le mécanisme de lithiation et de délithiation d'une batterie Li-ion. L'électrode négative est constituée de lithium métallique et l'électrode positive d'un matériau hôte [H] capable d'intercaler des ions Li^+ . Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. Lors de la décharge, l'électrode négative est le siège d'une réaction d'oxydation conduisant à une libération d'électrons et d'ions Li^+ . Ces électrons, qui sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur de courant, traversent le circuit extérieur (en créant ainsi le courant électrique utilisable) et s'insèrent dans le matériau hôte de l'électrode positive, tandis que les ions Li^+ traversent l'électrolyte afin de s'intercaler dans le matériau hôte.

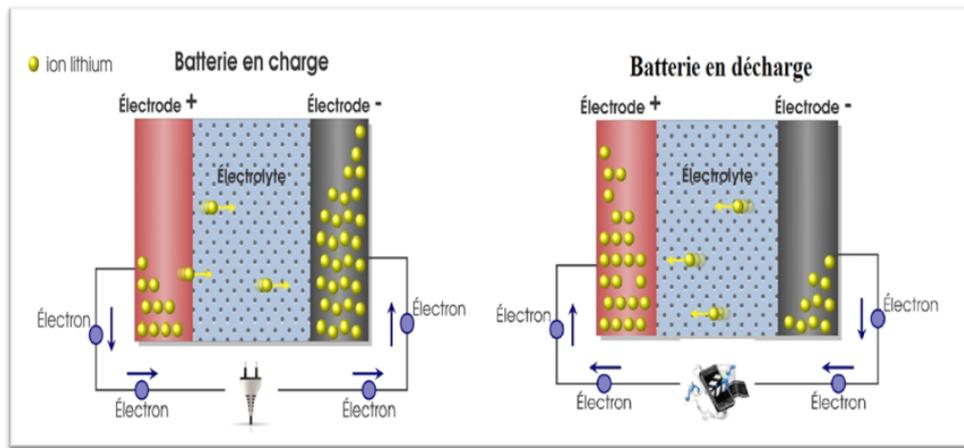


FIG. 1.6 : Mécanisme de lithiation et de délithiation d'une batterie Li-ion.

Compte tenu de la croissance des besoins en stockage d'énergie dans un grand nombre d'applications, le marché actuel présente différentes technologies de batteries lithium-ion distinguées par leur taille, leur chimie (composition des anodes et cathodes) et leur forme [19][51]. Le développement de matériaux et composants moins chers conduisant à des batteries plus performantes est donc essentiel.

1.5 Eléments de batterie Li-ion

Eléments de batterie Li-ion Les deux paragraphes suivants présentent un éventail de matériaux d'anode et de cathode, commercialisés ou en développement. [22].

1.5.1 Matériaux d'anode

L'anode est la pièce maîtresse des batteries. Elle joue un rôle essentiel dans la détermination de la capacité du dispositif. D'après des études antérieures, une anode idéale doit remplir les conditions suivantes :

- Grande surface et une faible expansion volumique pour la lithiation et la délithiation, essentielle à la stabilité du cycle de vie ;
- Un faible coefficient intrinsèque d'expansion pour la lithiation ;
- Une faible résistance intrinsèque qui favorise une lithiation et une délithiation rapides ;

- Une grande taille de pores et un chemin plus court qui favorisent la diffusion rapide des ions Li-ion, ce qui est primordial pour une capacité de taux supérieure ;
- un faible potentiel d'intercalation du lithium ;
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte ;
- Prix bon marché, et respect de l'environnement.

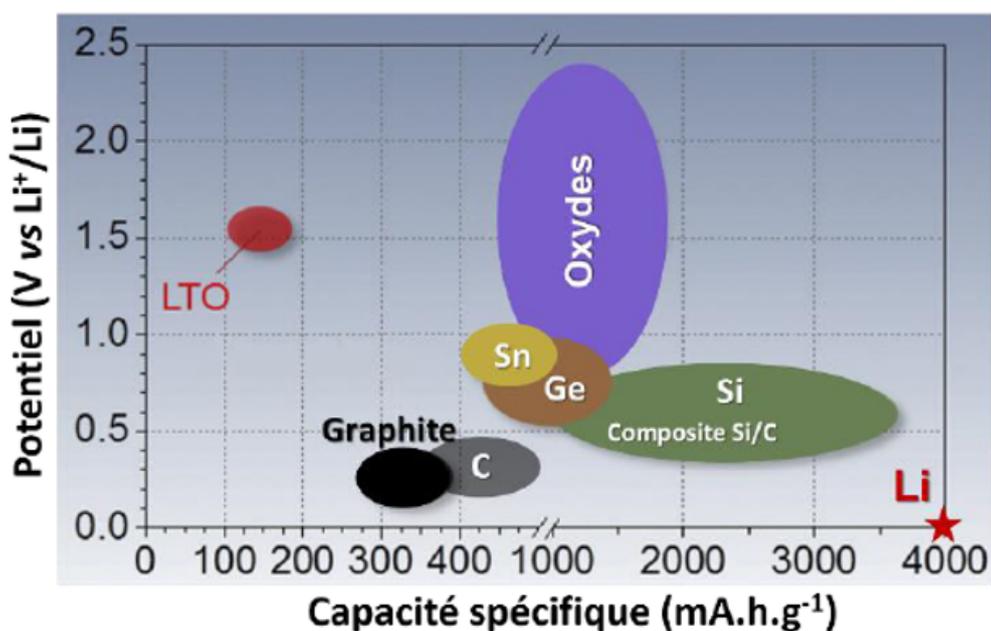


FIG. 1.7 : Comparaison des différents matériaux pour la technologie de batteries en termes de potentiel et capacité spécifique .

D'après la figure 1.7 l'anode le plus prometteur est le lithium grâce à sa grande capacité et légèreté. Toutefois, les matériaux d'anodes actuelles ne répondent pas à l'ensemble des exigences attendues. C'est pourquoi la recherche et le développement de nouveaux matériaux d'anode sont un enjeu majeur. Parmi ces matériaux, on cite :

- **Le lithium métallique** : Ce métal alcalin est en effet très léger, conduisant à une capacité massique élevée de l'ordre de 3870 mAh/g, et un potentiel standard de -3.04 V (à 25°C), ce qui est un grand avantage. Cependant, le lithium possède quelques inconvénients, notamment sa forte réactivité chimique vis-à-vis de l'air et l'humidité et la formation de dendrites lors des cycles de décharge/charge effectués en électrolyte liquide. Pour cette raison, les recherches se sont orientées vers d'autres matériaux intercalant réversiblement les ions lithium utilisables dans des batteries (Adapté de [EL-CELL](#) voir [vidéo](#)).

- **Les composés d'insertion carbonés** : A l'heure actuelle, les composés d'insertion du carbone constituent les électrodes négatives les plus utilisées dans les batteries commerciales lithium-ion. Ceci est dû aux avantages que présente le carbone en tant qu'électrode négative, avec un bas potentiel standard de l'ordre de 0.2 V/Li et sa une stabilité structurale lors de l'intercalation et désintercalation des ions Li^+ . Les composés les plus performants sont le graphite, les carbones hydrogènes et les carbones durs. Les capacités de ces matériaux carbonés sont de l'ordre de 340 à 380 mAh/g [4][26]

- **Les alliages de lithium** : Plusieurs études ont été faites sur les alliages formés par le lithium avec d'autres éléments comme par exemple le silicium [6], l'aluminium [29], l'étain [6] ou l'antimoine [60]. Ces matériaux fonctionnent à des potentiels de 0.15 à 0.9 V/Li et possèdent des capacités massiques entre 300 et 2000 mAh/g. Cependant, ces composés présentent une très mauvaise tenue en cyclage lors des décharges.

- **Les oxydes mixtes à base d'étain** : Ces matériaux fonctionnent à un potentiel de l'ordre de 0.5 V/Li et possèdent une capacité massique d'environ 600 mAh/g, deux fois plus élevée que celle du graphite [20].

- **Les oxydes de métaux de transition** : Les oxydes de métaux de transition de type MO ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{etc.}$) ont été étudiés en vue d'une utilisation en tant qu'électrode négative. Ces oxydes sont caractérisés par une capacité massique de l'ordre de 700 mAh/g et une très bonne tenue en cyclage [6].

1.5.2 Matériaux de cathode

Matériaux de cathode Les matériaux de cathode ou d'électrode positive sont en général des matériaux d'intercalation à base de métaux de transition. ils doivent respecter un certain nombre de critères :

- Une bonne conductivité ionique permettant la diffusion des ions Li^+ de la surface vers l'intérieur du matériau,
- Une bonne conductivité électronique,
- Une capacité massique élevée,
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- Un potentiel standard élevé par rapport à celui du couple redox Li/Li^+ ,
- Peu de modifications structurales lors de l'intercalation et désintercalation du lithium,

conduisant à une bonne réversibilité de la réaction d'intercalation.

Les principaux matériaux de cathode à base d'oxydes métalliques sont représentés sur la Figure 1.8. Voir structures sur le site du [Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie](#), Parmi les matériaux d'électrode positive utilisés :

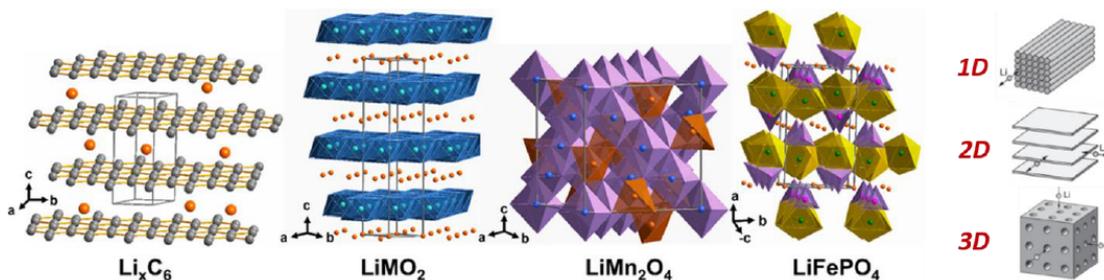


FIG. 1.8 : Structures cristallines des trois principaux matériaux de cathode.

- **Oxydes métalliques lithiés de type lamellaire**

L'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) est assurément le plus grand succès commercial pour la technologie lithium-ion à ce jour. Introduit au début des années 90 par Sony, la combinaison carbone/ LiCoO_2 réglait les problèmes de sécurité liés à l'emballage thermique due à l'utilisation de l'anode de lithium métallique. La structure cristallographique lamellaire de l'oxyde métallique permet une diffusion des ions lithium sur deux dimensions, fonctionne à un potentiel autour de 4 V (vs Li/Li^+) et stable sur un grand nombre de cycles 1000 cycles sans perte de capacité. Mais Malgré sa capacité théorique de 274 mAhg^{-1} , il n'est pas possible d'oxyder le matériel plus de la moitié (140 mA.h/g). Lorsque la délithiation sur passe cette limite, la structure cristalline devient instable, en plus le coût élevé et la toxicité du cobalt sont d'autres désavantages non négligeables qu'il faut tenir compte lors du développement de matériaux de batterie. Afin de réduire ces inconvénients, de nombreuses études ont envisagé de substituer le cobalt par un autre métal de transition, notamment le nickel, LiNiO_2 , et le manganèse, LiMnO_2 . Cependant le développement de ces composés est freiné par des difficultés dans la synthèse et la dissolution du métal lors du cyclage.

À ce jour, de nombreuses autres combinaisons de métaux ont aussi été étudiées et commercialisées, par le nickel et l'aluminium dans NCA ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$) et par le nickel et le manganèse dans NMC ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$) et La présence des divers ions métalliques dans ces composés permet un meilleur contrôle de la structure cristalline et ainsi une

meilleure stabilité thermique[23]. mais Les cathodes NMC et NCA délivrent que 200 mAh/g. ont ainsi permis de stabiliser l'oxyde.

La substitution partielle des cations de métaux de transition (Ni, Co, Mn) par le cation lithium dans les composés lamellaires LiMO_2 conduit à la formation de phases riches en lithium. Les matériaux résultant (Li-rich NMC par exemple) sur la figure 1.9 montrent une capacité supérieure (270-310 mA.h/g), un potentiel de fonctionnement relativement élevé (3,7 V), résultant en une énergie spécifique élevée de 900 W.h/kg. Ces performances sont expliquées par un phénomène d'oxydoréduction cationique classique du(des) métal(aux) de transition, couplé à un phénomène d'oxydation de l'oxygène du réseau, dit anionique [21][4]. Ces matériaux sont illustrés dans la figure 1.9. Voir [leurs animations](#)

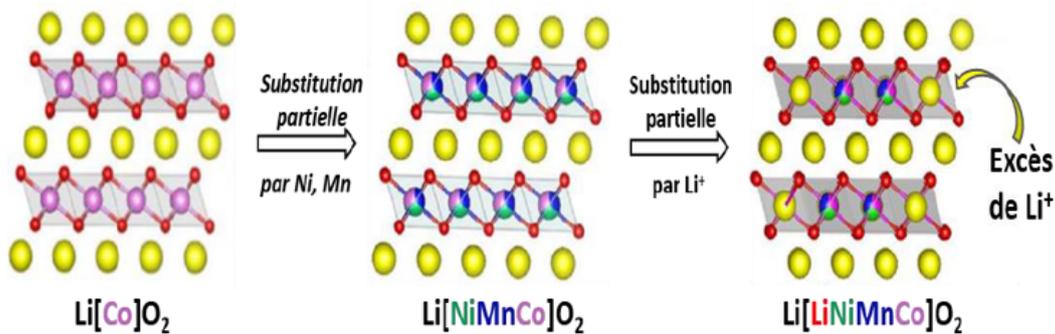


FIG. 1.9 : Evolution des matériaux lamellaires type LiCoO_2 .

- Oxyde métallique lithié de type spinelle

Grâce à son potentiel élevé (4,2V), l'abondance et la non-toxicité du manganèse, le composé LiMn_2O_4 (LMO) est très intéressant. La structure cristallographique permet une diffusion 3D de l'ion lithium (voir figure 1.8) menant à de bonnes performances liées à la puissance. Mais souffrait initialement de deux problèmes : la dissolution du matériau (dismutation du $\text{Mn}(+\text{III})$ en $\text{Mn}(+\text{IV})$ solide et en composés de $\text{Mn}(+\text{II})$ solubles dans l'électrolyte) avec migration des espèces $\text{Mn}(+\text{II})$ vers l'anode (phénomène de « cross-talk ») et un broyage électrochimique au fur et à mesure des charges- décharges à cause d'une distorsion répétée du réseau cristallin (de spinelle vers sel par effet Jahn-Teller) et changement de volume associé (10%). Les substitutions partielles du manganèse (par Al, Cr, Co, Ni) et de l'oxygène (par F) permettant d'éviter cette transition structurale ont permis d'améliorer les performances en cyclage. Avec une tension de fonctionnement de 4,8 V et une capacité théorique de 147 mA.h/g, le matériau $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO)

fait aujourd'hui l'objet d'une attention particulière, en dépit de sa propension à oxyder l'électrolyte [6].

- **Composés polyanioniques à structure olivine MXO₄**

Le LiFeP₀₄, LiMnP₀₄ et le LiFe(1-x)Mn(x)PO₄ découvert par J. Goodenough, a été introduit dès 2007 sur le marché (batterie LFP/C par la compagnie A123). Les désavantages majeurs du LFP sont la faible conductivité électronique et ionique due à la diffusion 1D du lithium (voir figure 1.8) densité énergétique volumétrique inférieure aux oxydes métalliques lithiés. La formation d'un recouvrement conducteur sur des nanoparticules comble grandement les lacunes de ce matériau. Ce qui permet d'avoir un matériau avec une capacité réversible théorique de 170 mAh/g et une excellente cyclabilité. La grande stabilité de ce matériau est attribuée aux groupements phosphates qui stabilisent les oxygènes. De plus, le potentiel opérationnel de 3,4V vs Li/Li⁺ n'oxyde pas le solvant de l'électrolyte ce qui contribue grandement à la stabilité du système électrochimique. Pour toutes ces raisons, le LFP est un très bon candidat pour les véhicules électriques. L'introduction du manganèse dans cette structure est une excellente idée, car elle permet d'avoir une augmentation du potentiel d'opération à 4,1 V vs Li/Li⁺. Cependant, des problèmes similaires au LiMn₂O₄ tels que l'effet Jahn Teller, la dissolution du manganèse dans l'électrolyte de batterie en plus des problèmes de conductivité font du LiMnP₀₄ un candidat très peu probable pour la commercialisation. Toutefois, il est possible d'obtenir de bons résultats en utilisant la même stratégie que pour les oxydes métalliques de type lamellaire en ayant un mélange de fer et manganèse dans la structure Olivine. De cette façon, on minimise l'effet Jahn Teller du manganèse sur la structure et l'on peut extraire le potentiel de ce dernier. empêchant le contact physique entre le manganèse et l'électrolyte. Dans de telles conditions, le LiFeCo · 2 Mn₀ · 5 P₀₄ devient un candidat commercialisable. D'autres matériaux polyanioniques tels que les phosphate et sulfate de métaux de transition cristallisant sous **les structures tavorite** LiMXO₄Y (avec X : P, S et Y : F, O, OH), **triplite LiMSO₄F ou KTP Li₂M(SO₄)₂** font l'objet d'attentions particulières. Le composé LiFeSO₄F (LFSF) à structure tavorite par exemple, présente un potentiel plus élevé que celui de LFP (3,9 V)[4]. Malgré ces excellent propriétés, il souffre de problèmes de conductivités ionique et électronique, la capacité est faible 160 mAh/g et un potentiel de fonctionnement de 3.5 V (vs Li/Li⁺) aussi faible[47].

1.5.3 Les agents conducteurs et les liants

Les électrodes à base de V_2O_5 sont généralement des électrodes composites, la figure 1.10 constituées d'un liant permettant d'assurer la cohésion de leurs particules ainsi que d'un additif conducteur qui permet d'assurer la percolation électronique (passage d'un comportement isolant à conducteur). Le choix de l'additif conducteur et du liant est très important pour assurer une bonne cyclabilité des électrodes.

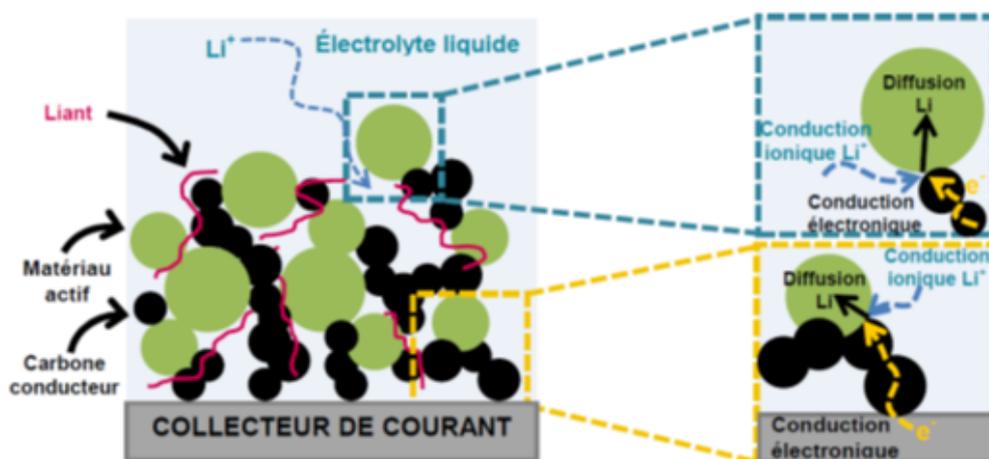


FIG. 1.10 : Représentation schématique d'une électrode composite.

- **Les agents conducteurs**

Il est généralement admis que la mauvaise conductivité électronique du V_2O_5 a un impact négatif sur les performances électrochimiques. Ainsi l'ajout d'additifs conducteurs est utilisé pour améliorer la conductivité électronique et réduire la polarisation de l'électrode. Actuellement, La quantité d'additif conducteur introduite doit rester minimale, inférieure à 5-15 % de la masse totale de l'électrode, pour ne pas diminuer les densités d'énergie de la batterie[3][20]. Toutefois, elle doit être suffisante pour assurer un chemin de percolation uniforme. Il existe plusieurs types tels que le noir de carbone, le graphite, les fibres de carbone et le graphène. Le noir de carbone se lie au V_2O_5 au moyen de point de contact, ainsi il est impératif que la distribution de l'additif conducteur et du liant

soit homogène dans l'ensemble de l'électrode afin de garantir la continuité des chemins de diffusion électronique[20].

- **Les liants**

Le liant est un polymère ou un mélange de polymères qui permet d'assurer l'intégrité mécanique de l'électrode en liant les particules entre elles et avec le collecteur de courant.

Un bon polymère doit satisfaire aux exigences suivantes :

- Assurer une bonne adhésion entre l'électrode et le collecteur de courant et une bonne cohésion entre les particules.
- Il doit pouvoir enrober la surface du matériau actif afin de limiter la formation de la SEI, tout en assurant une bonne diffusion des ions lithium dans l'électrode.
- Il doit aussi pouvoir tolérer les multiples changements volumiques de l'électrode grâce à son élasticité.

Il est impératif de limiter la quantité de composants inactifs et donc d'utiliser une faible quantité de liant. Dans la majorité des batteries lithium-ion commerciales composées d'anodes de graphite, le liant polymère est le PVDF. Le liant PVdF se lie aux différents composants de l'électrode au moyen de forces faibles de Van der Waals (entre les groupements fluor du PVDF et les groupements hydrogène du V_2O_5) [20],

1.5.4 Les électrolytes

Pour assurer le bon fonctionnement de l'électrode, il est essentiel que l'électrolyte soit un bon conducteur ionique mais aussi un bon isolant électronique. L'électrolyte doit aussi être stable thermiquement, inerte vis-à-vis des matériaux d'électrodes et stable sur une large gamme de potentiel. Dans les batteries lithium-ion, deux types d'électrolyte sont utilisés : liquide et polymère.[45][11] :

- **Les électrolytes liquides**

Les électrolytes liquides sont les plus répandus. Ils sont généralement composés d'un sel de lithium ($LiPF_6$, $LiClO_4$,...) dissous dans un solvant organique qui est un mélange de carbonates, dont les divers composants sont choisis pour leur faible viscosité (pour faciliter la mobilité des ions) et/ou leur forte constante diélectrique (afin de dissoudre les sels de

lithium). L'électrolyte dans les batteries Li-ion est composé d'un sel de lithium, de solvants et éventuellement d'additifs [11]. Pour pouvoir répondre aux besoins des batteries Li-ion, un électrolyte doit remplir plusieurs critères :

- une conductivité ionique élevée, car la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte ou dans les pores de l'électrode est souvent limitante ;
- une bonne stabilité chimique et électrochimique ;
- Une bonne stabilité thermique lors du fonctionnement de la batterie ;
- Une faible toxicité ;
- Un faible coût.

Les solvants organiques de nombreux solvants ont été étudiés comme électrolytes non-aqueux pour les batteries au lithium. Cependant, les solvants carbonatés sont les plus utilisés par rapport aux autres (éthers, acétates) car ils offrent une excellente stabilité, de bonnes propriétés de sécurité et ils sont compatibles chimiquement avec les matériaux d'électrodes. Leur forte constante diélectrique (surtout pour le Carbonate d'Éthylène (EC) et le Carbonate de Propylène (PC)) de fraction massique 50/50% permet notamment de dissoudre facilement 1M de l'hexafluoro-phosphatede lithium, LiPF₆ [11], comme un sel de fond. Le donne les conductivités ioniques de ces solvants et de mélanges de ces solvants à 20°C dans 1M de LiPF₆.

- **Les électrolytes polymères**

Les électrolytes de type polymère sont en fait constitués d'un polymère dans lequel est dispersé le sel de lithium. Les quatre matrices polymères actuellement utilisées sont l'oxyde de polyéthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le polyméthyle méthacrylate (PMMA), et le polyvinylidène de fluorure (PVdF). Si le polymère est imbibé d'un électrolyte liquide, il forme un gel. Dans le cas contraire il est dit plastifié ou solide. [59].

1.5.5 Séparateurs

Élément irrémédiablement lié à l'utilisation d'un électrolyte liquide, permettant une séparation physique entre l'anode et la cathode, tel qu'illustré en figure 1.11, la porosité est leur propriété importante, Il absorbe l'électrolyte, qui assure la conduction ionique, et empêche le transfert d'électrons ce qui causerait un court-circuit. Malgré leur inertie chimique, il a un impact majeur sur les performances électrochimiques telles que le transport ionique et la sécurité. De manière classique, les séparateurs utilisés sont composés de membranes poreuses de polyoléfines (polypropylène, polyéthylène) de la marque [Celgard®](#) sont notamment très répandus.

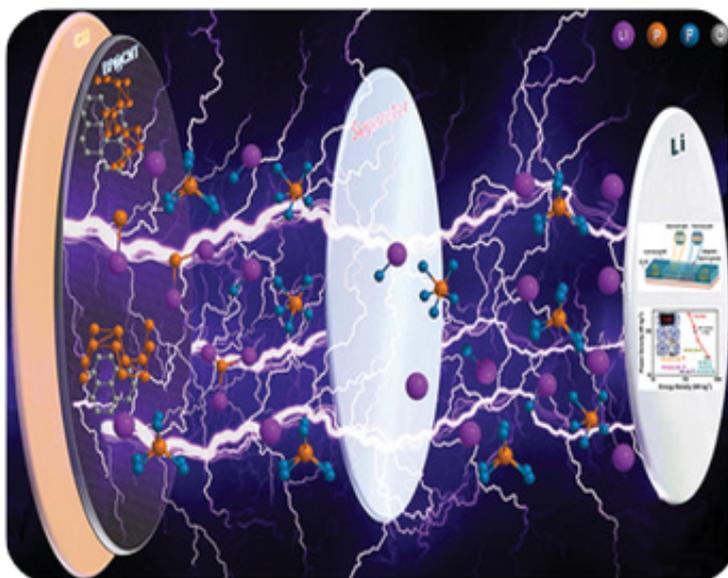


FIG. 1.11 : Séparateur pour batterie Li-ion.

Une autre solution consiste à utiliser des fibres de verre est composé de la fibre de verre mat et fibre de verre La laine. Il ales avantages de faible résistance électrique, une meilleure résistance aux vibrations de la force et de mécanicien, la batterie possède la plus forte puissance de départ et durée de vie plus longue [15][20].

1.6 Les grandeurs caractéristiques des batteries

1.6.1 Le potentiel

Le potentiel d'équilibre d'une électrode (exprimée en Volts) est une grandeur thermodynamique intensive définie par l'équilibre électrochimique d'un couple redox à l'interface électrode / électrolyte. Il traduit la facilité qu'ont les électrons de se libérer du matériau par le biais d'une réaction redox.

1.6.2 La capacité, le régime, l'énergie et la puissance

La capacité (Q, en Ah) permet d'exprimer la quantité d'énergie électrique fournie ou récupérée par le système et est donnée par la relation de Faraday 1.1 :

$$Q = \int_0^t i(t) dt \quad (1.1)$$

Où i (en A) est le courant traversant le système et t la durée en heure du passage du courant.

À partir du nombre de moles d'électrons théoriquement insérés par unité formulaire dans le matériau hôte (souvent assimilé au nombre d'ions Li^+ insérés par mole de matériau actif), il est possible de calculer la valeur théorique de la capacité massique (Q_m^{th}), en (m.Ah/g) à l'aide de la relation suivante 1.2 :

$$Q_m^{\text{th}} = \frac{F * \Delta x}{3,6 * M} \quad (1.2)$$

Où F est la constante de Faraday (96485 C/mol),

M : la masse molaire du matériau actif (g/mol)

Δx : le nombre de mole d'électrons insérés par mole de matériau.

Ainsi, pour un Δx donné, plus la masse molaire du matériau sera faible, plus grande sera la capacité massique théorique. La capacité théorique volumique (Q_v^{th}), en (m.Ah.cm³⁻) se déduit en multipliant la capacité massique théorique par la masse volumique (ρ , en, g.cm³⁻) du matériau considéré selon la relation 1.3 :

$$Qv^{th} = Qm^{th} * \rho \quad (1.3)$$

Du fait des faibles dimensions des accumulateurs, la capacité volumique s'exprime généralement en (Ah.cm²⁻).

1.7 Avantages et inconvénients

La batterie lithium-ion a une haute densité d'énergie, c'est à dire qu'elle peut stocker 3 à 4 fois plus d'énergie par unité de masse que les autres technologies de batteries. Elle se recharge très vite et supporte de nombreux cycles (au moins 500 charges-décharges à 100 %). En revanche, elle présente un risque d'embrasement soudain de la batterie, avec dégagement de gaz toxiques, dû à l'emballement thermique de l'électrolyte au-delà de 100 °C. Des milliers de téléphones et de tablettes portables ont dans les dernières années dû être rappelés par les constructeurs. En 2013, une batterie d'un Boeing 787 s'était embrasée après l'atterrissage. Selon les enquêtes, l'échauffement vient le plus souvent d'un court-circuit provoqué par des problèmes d'assemblage ou à des chocs. Cela a contraint les producteurs à mettre en place des process de fabrication rigoureux et à intégrer dans la batterie un système électronique (le BMS, Battery Management System) qui coupe le courant dès qu'une anomalie est constatée. Pour réduire ces phénomènes, les constructeurs étudient aussi des évolutions de la technologie visant par exemple à utiliser un électrolyte solide constitué de films ultraminces en polymère. Le marché des batteries est dominé par les compagnies asiatiques, ce qui peut constituer un risque géopolitique compte tenu du caractère stratégique de ces équipements pour l'économie mondiale.

Chapitre 2

Présentation du pentoxyde de vanadium V_2O_5

Ce deuxième chapitre sera consacré au pentoxyde de vanadium V_2O_5 , le matériau que nous allons utiliser comme matériau actif de l'électrode de batterie. Nous allons donner une présentation générale de V_2O_5 , puis, nous exposons brièvement le mécanisme de fonctionnement du V_2O_5 dans les batteries Li-ion. On termine par les différents procédés utilisés afin d'améliorer les performances du V_2O_5 en tant que matériau actif d'une cathode de batterie LIB.

2.1 Etat de l'art du V_2O_5 comme matériau cathodique

2.1.1 Structure, morphologie et synthèse du V_2O_5

Le V_2O_5 orthorhombique (α - V_2O_5 Pmn21) est composé de couches de pyramides carrées $[VO_5]$ reliées par des arêtes et des coins communs et alternant dans une séquence haut-haut-bas-bas, une rangée sur trois étant vide [53][17] (Figure 2.1). Trois atomes d'oxygène différents, O1, O2 et O3, existent dans une seule plaque de V_2O_5 et une faible interaction vanadium-oxygène est responsable de la connexion de 5 feuilles adjacentes de V_2O_5 . Cependant, la structure orthorhombique du V_2O_5 peut également être abordée sous la forme d'unités octaédriques $[VO_6]$ déformées [57] [50].

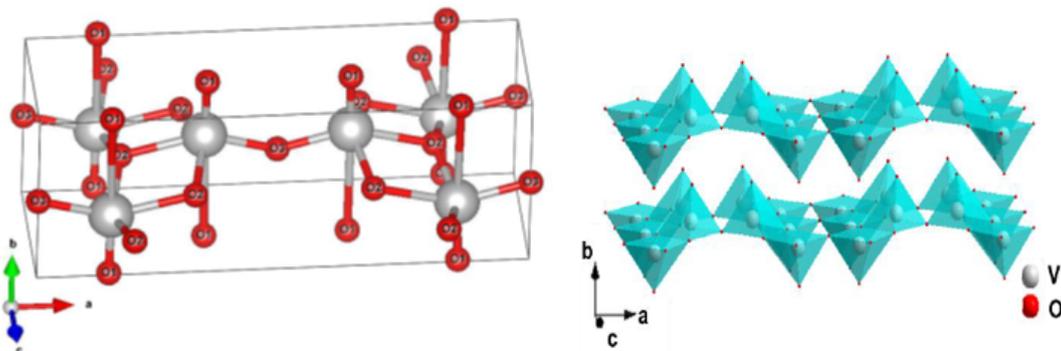


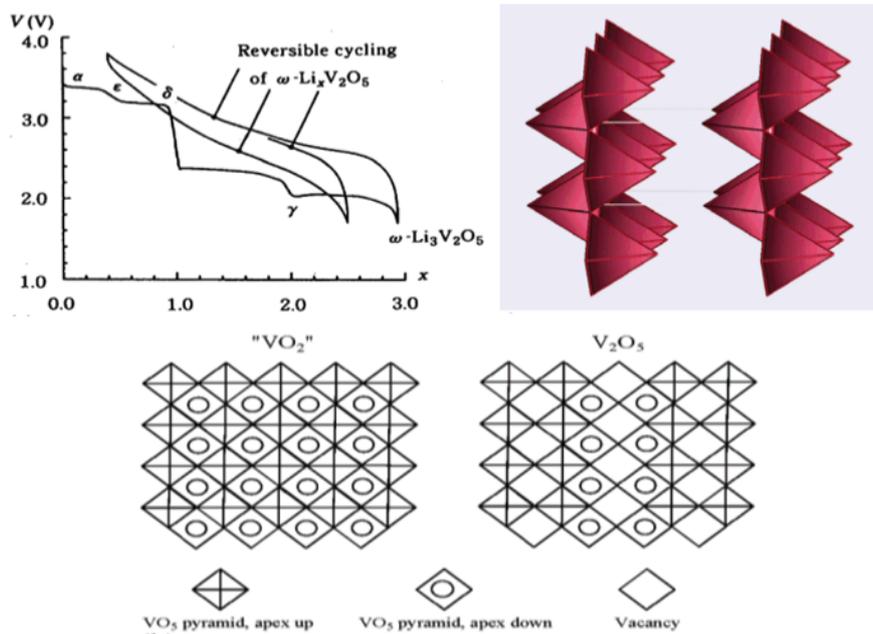
FIG. 2.1 : Structure cristalline du V_2O_5 orthorhombique avec le groupe spatial Pmn21.

Par rapport aux matériaux en vrac, les matériaux nanostructurés peuvent tolérer des contraintes beaucoup plus élevées avant d'être pulvérisés, ce qui est bénéfique pour la

performance électrochimique (capacité de vitesse et stabilité de cycle) [79][81]. Différents types de matériaux cathodiques V_2O_5 nanostructurés ont été développés au cours des dernières décennies, et ont montré de bien meilleures performances que les cristaux V_2O_5 de taille micrométrique ou plus grande, et que les cristaux V_2O_5 en vrac dans les batteries LIB[36][55]. Les matériaux cathodiques V_2O_5 nanostructurés peuvent être classés en nanomatériaux zéro-dimension (0D), unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D)[73][36], en fonction de leurs propriétés nanométriques dans différentes dimensions. Les nanostructures 0D et 2D de V_2O_5 ne comportent que des nanoparticules et des nanoplaquettes, respectivement. Alors que la nanostructure 1D du V_2O_5 comprend des nanorodes, des nanotubes, des nanofils, des nanofibres, des nanobelts et, la nanostructure 3D du V_2O_5 couvre les microsphères et les microfleurs[38][18]. Diverses méthodes ont été utilisées pour synthétiser différents matériaux V_2O_5 nanostructurés, comme la méthode hydrothermique [48][82], l'électrofilage [39], la solvothermie[35], l'évaporation thermique ou la pyrolyse[74], l'électrodéposition [62], la méthode sol-gel [62]. Parmi elles, la méthode hydrothermique est une approche très puissante pour synthétiser les nanorubans de V_2O_5 . Cependant, le problème majeur, tel que la sécurité et les autoclaves coûteux, mais très efficace dans la synthèse évolutive des nanoparticules de V_2O_5 [36]

2.2 Mécanisme de fonctionnement du V_2O_5 dans les batteries Li-ion

Le V_2O_5 est un matériau d'intercalation typique en raison de sa structure en couches. Matériau cathodique prometteur, il présente une capacité théorique très élevée de 294 mAh/g et 442 mAh/g lors de l'insertion de 2 et 3 ions Li^+ par mole de V_2O_5 , respectivement [81]. L'évolution structurale du V_2O_5 orthorhombique lors de l'intercalation/désintercalation des ions Li a été bien étudiée [14]. Au cours de l'absorption du Li^+ , V_2O_5 passe par plusieurs transitions de phase entraînant la formation de la phase α , ϵ , δ , γ , et w-phase (voir la figure 2.2).


 FIG. 2.2 : Changement de phase de $LixV_2O_5$.

La phase α est observée à ($x < 0,1$) dans $LixV_2O_5$, la phase ϵ existe dans la gamme de ($0,35 < x < 0,7$), tandis que la phase δ apparaît à ($x = 1$) pour $LixV_2O_5$. Une transformation irréversible de la phase δ en phase γ est observée lorsque x est supérieur à 1, et la phase γ peut être cyclisée de manière réversible dans la gamme de ($0 \leq x \leq 2,0$) tout en conservant la structure de type γ . La formation irréversible de la phase w dans la gamme de ($0 \leq x \leq 3,0$) avec une structure de type rocksalt a lieu lors de la troisième insertion de lithium dans la structure V_2O_5 . Les phases α , ϵ et δ orthorhombiques sont composées de couches pyramidales carrées $[VO_5]$ avec un plissement accru dans les couches. La phase γ est également constituée de pyramides carrées $[VO_5]$, mais fortement plissées et irréversibles (phase γ' - métastable après désintercalation complète), tandis que la phase w a une structure tétragonale, très différente de la phase initiale orthorhombique V_2O_5 . Cependant, certains auteurs ont suggéré la coexistence de composés $LixVO_2$ et Li_3VO_4 au lieu des phases γ et w .

2.3 Examen de la modification du V_2O_5

Bien que le V_2O_5 présente de nombreux avantages (haute capacité, sources abondantes, faible coût et facilité de synthèse), ce qui en fait un matériau cathodique prometteur pour la prochaine génération de piles rechargeables, son application pratique a été retardée en raison de sa faible conductivité électronique (10^{-2} à 10^{-3} S. cm^{-1}), de son faible coefficient de diffusion (10^{-12} à 10^{-13} $cm^2 s^{-1}$)[39][33] et de la dissolution du V_2O_5 dans l'électrolyte, ce qui entraîne une faible stabilité de cycle de ce matériau. Afin de résoudre ces problèmes et d'améliorer les performances électrochimiques du V_2O_5 , de nombreux efforts et progrès ont été accomplis, tels que la synthèse de matériaux nanostructurés, les structures hétérogènes (y compris le revêtement de surface, les composites), et le dopage cationique. Certaines de ces stratégies sont décrites ci-dessous.

2.3.1 nanostructuré

De nombreux matériaux V_2O_5 nanostructures ont été synthétisés pour améliorer les performances électrochimiques, notamment la stabilité du cycle et la capacité de vitesse. Il est bien connu que les matériaux de taille nanométrique offrent de courtes longueurs de diffusion pour l'insertion des cations et facilitent la cinétique de transport des électrons, ce qui se traduit par des capacités plus élevées. La petite taille des particules et la grande surface spécifique augmentent la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, ce qui est bénéfique pour la capacité de débit[3]

2.3.2 Le dopage cationique

La structure et l'état électronique des matériaux d'électrode peuvent être grandement influencés par le dopage. Récemment, des travaux considérables ont été consacrés au dopage de la nanostructure V_2O_5 avec divers éléments métalliques qui permet d'améliorer sa conductivité électrique, tels que (Zn, Na, Mg,...), afin de surmonter l'affaiblissement de la capacité et d'améliorer la capacité de débit. Certaines propriétés très distinctes peuvent être observées dans les électrodes V_2O_5 dopées[24] :

- Entraîne une augmentation de la conductivité électronique en raison de la formation d'un état d'oxydation inférieur de V (V^{3+} et V^{4+});
- Dans les couches de V_2O_5 entraîne la formation d'unités octaédriques $[VO_6]$ qui peuvent stabiliser la structure des couches de V_2O_5 pendant le cycle;
- Peut faciliter le transfert de charge;
- Le dopage aux cations Peut réduire la taille des particules et modifier la morphologie, améliorant ainsi les performances électrochimiques de V_2O_5 . Cependant, l'excès de dopant peut bloquer le chemin des ions insérés et le dopant inactif peut réduire l'utilisation des matériaux actifs, réduisant ainsi la capacité des matériaux. De plus, l'excès de cations dopants peut également induire une impureté ou une seconde phase, ce qui peut, à son tour, avoir un effet négatif sur les performances électrochimiques des matériaux.

Étant donné qu'en cas de dopage (notamment pour les semi-conducteurs). Le dopage n'a aucune influence significative sur la structure sous-jacente (non locale). Le "dopage" est assez courant dans la recherche sur les matériaux de batterie, même si les concentrations de dopants sont élevées et entraînent des modifications structurelles. Il convient de noter que le terme "dopage" n'est pas assez précis ou approprié pour décrire de tels cas. Il s'agit d'un grand défi concernant la "formulation" spécifique de ce type et le terme "dopage" est toujours utilisé dans ce travail.

Deuxième partie

Travaux expérimentales

Chapitre 3

Techniques et procédures expérimentales

3.1 Introduction

Ce travail de recherche comprend deux parties principales : la première partie porte sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux actifs qui sont le V_2O_5 et V_2O_5 dopés au Zn (V_2O_5/Zn), tandis que la seconde partie concerne les applications de ces matériaux en tant d'électrodes positives (cathode) de batteries au lithium-ion (LIB). La procédure expérimentale adoptée pour concrétiser ce travail est représentée sur l'organigramme de la figure 3.1.

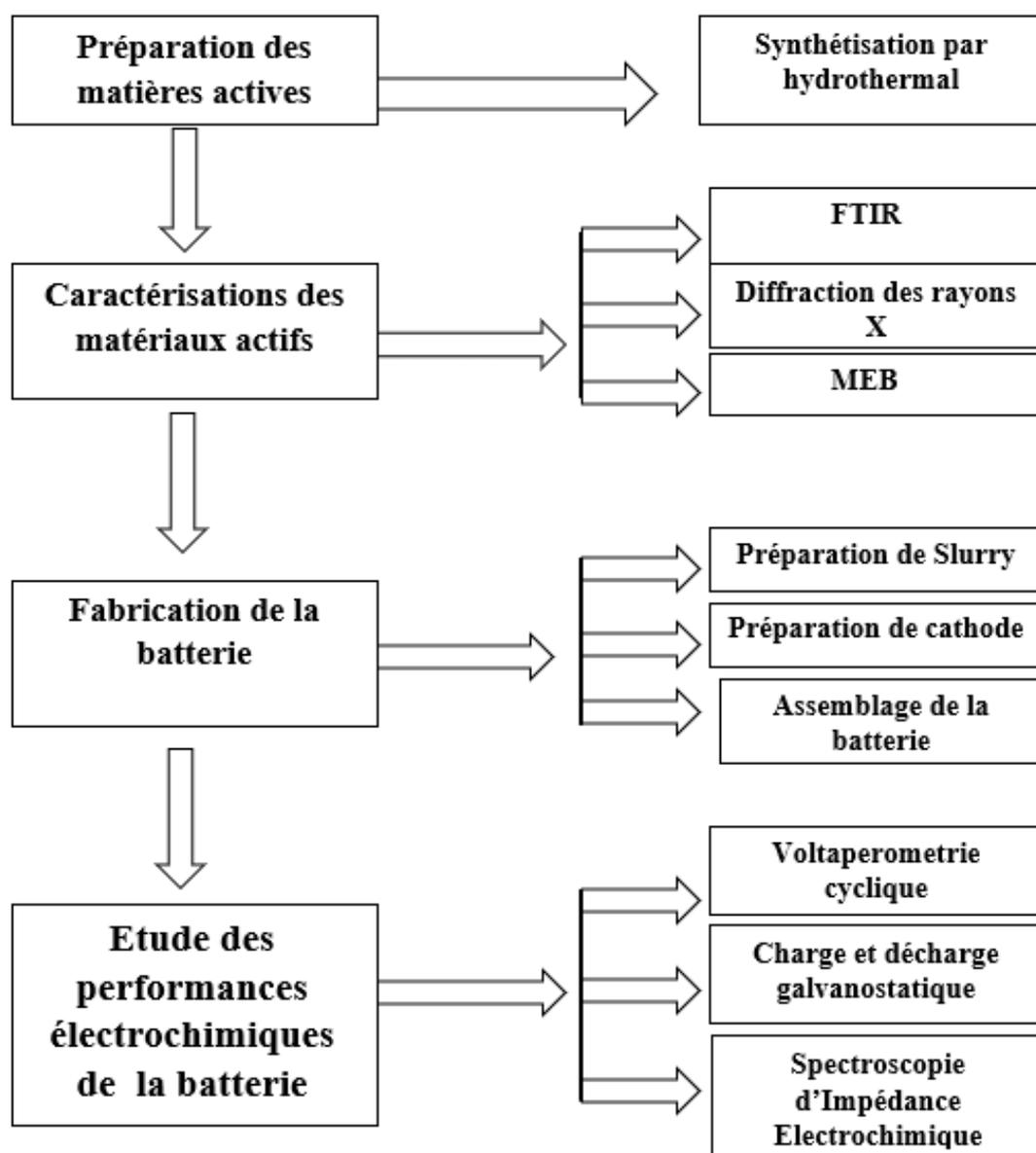


FIG. 3.1 : Organigramme des étapes de fabrication de batterie au lithium .

3.2 Hydrothermal

La synthèse hydrothermal est une méthode utilisée pour synthétiser des monocristaux. Les cristaux sont cultivés dans de l'eau chaude sous haute pression, en fonction de la solubilité des précurseurs. La synthèse est effectuée dans un appareil appelé autoclave, dans lequel la « solution de mutant contenant des précurseurs pour la croissance cristalline est fournie avec de l'eau. Un gradient de température est maintenu aux extrémités opposées de la chambre de croissance, de sorte que l'extrémité la plus chaude dissout le nutriment et l'extrémité la plus froide facilite la croissance des germes cristallins comme il montre la figure 3.2. La méthode hydrothermale présente plusieurs avantages par rapport aux autres types de croissance cristalline. Tout d'abord[40][48], il a la capacité de créer des phases cristallines qui ne sont pas stables au point de fusion. La croissance de matériaux à haute pression de vapeur à proximité de leurs points de fusion peut alors être réalisée. Le procédé est également particulièrement adapté à la croissance de gros cristaux de bonne qualité. Tout en maintenant une bonne maîtrise de leur composition [12][28].

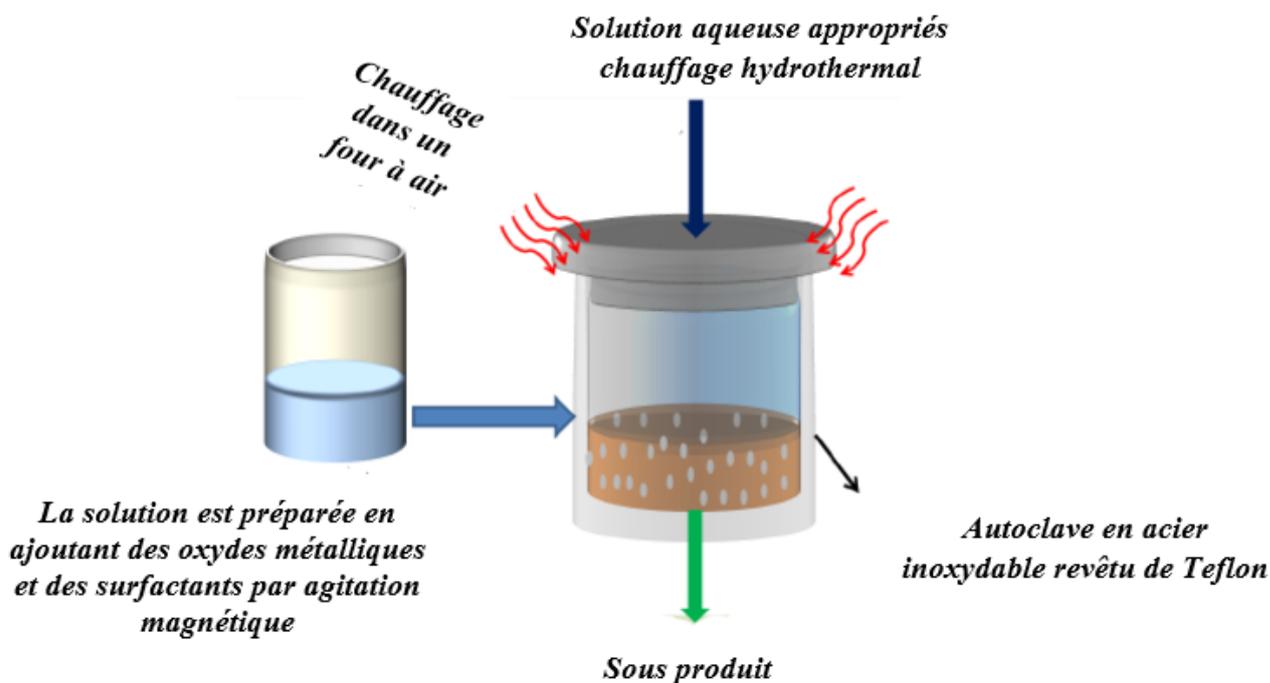


FIG. 3.2 : Méthode hydrothermal pour synthétiser les matériaux actifs.

3.3 Synthèse des nanostructures V_2O_5 et V_2O_5 dopées au $Zn(V_2O_5/Zn)$

Les nanostructures de V_2O_5 dopées au Zn (V_2O_5/Zn) sont synthétisées à basse température par une simple méthode hydrothermal assistée par un surfactant comme illustré sur la figure 3.3

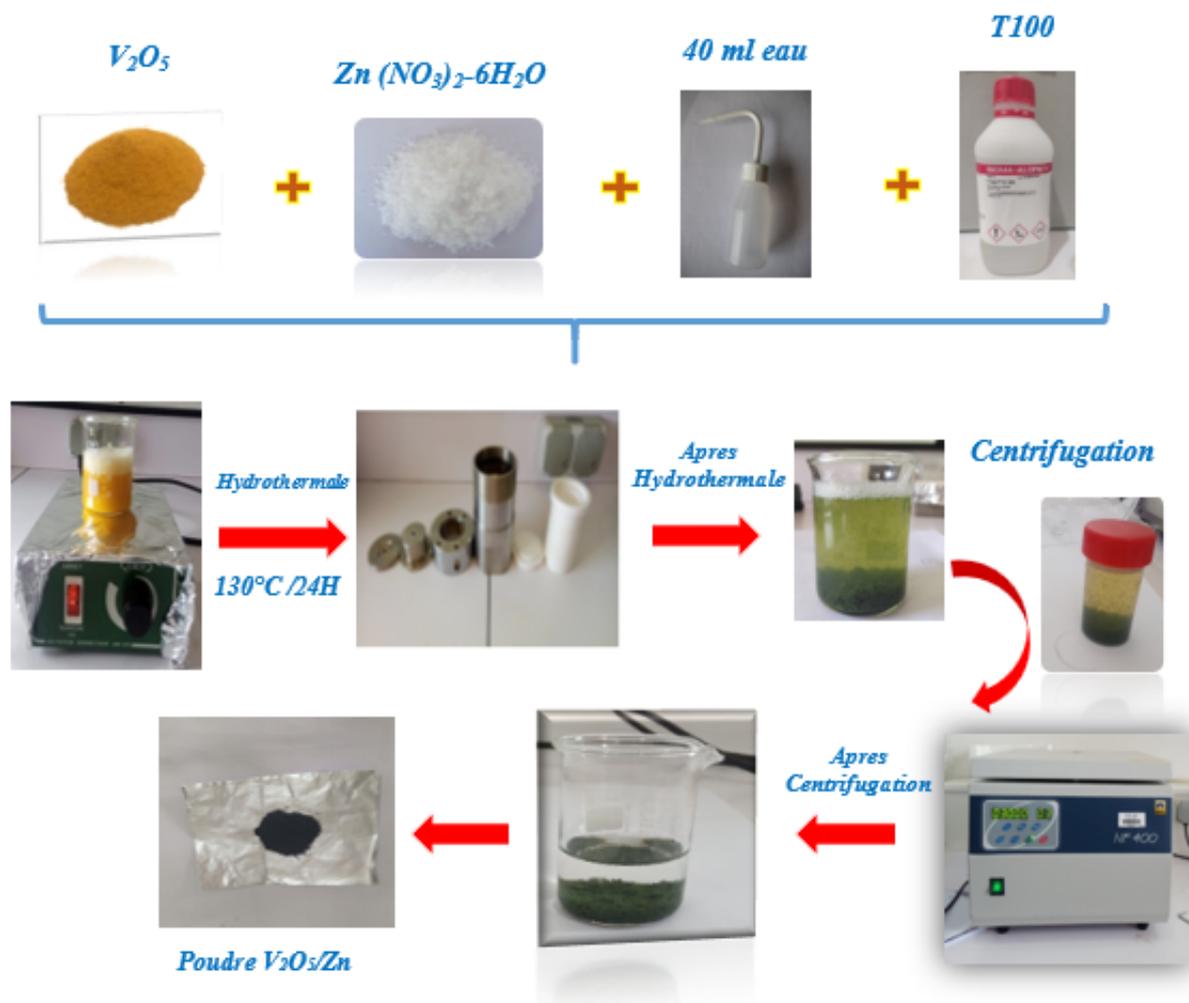


FIG. 3.3 : Process de synthèse des nanostructures de V_2O_5 et de V_2O_5/Zn .

Dans une synthèse typique, la poudre de pentoxyde de vanadium de haute pureté (3mol, V_2O_5) et de nitrate de zinc hexa hydraté (1mol, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) sont dissous dans l'eau distillée (40 ml), sous agitation magnétique vigoureuse à température ambiante pour obtenir une suspension orange, puis 2 ml de triton X-100(T₁₀₀), sont ajoutés goutte à goutte au mélange. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes pour obtenir un mélange homogène. La solution résultante est ensuite transférée dans un autoclave en acier

inoxydable muni d'un contenant en Téflon de 60 ml. L'autoclave est placé dans un four chauffé à 130°C pendant 24 heures, puis laissé refroidir naturellement jusqu'à la température ambiante. Le précipité résultant, de couleur verte, est collecté par centrifugation (NF400), lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol et enfin séché dans une étuve à l'air à 80°C pendant 12 h pour éliminer les solvants. Les nanostructures de V_2O_5 pur sont préparées par une procédure similaire à celle ci-dessus, à l'absence de nitrate de zinc. Ici, le T_{100} agit comme surfactant qui a pour rôle la reconstruction de la microstructure et de la morphologie des matériaux en conséquence l'amélioration des performances électrochimiques du V_2O_5 en tant que LIB [23].

3.4 Techniques de caractérisation physico-chimique

Les propriétés physico-chimiques des matériaux actifs préparés par hydrothermale ont été caractérisées par différentes techniques à savoir, la spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB). Le principe de ces techniques, qui sont particulièrement importantes dans ce travail et permettent d'avoir une vue d'ensemble de chaque type de propriété étudiée, est détaillé dans ce qui suit.

3.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse non destructrice qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes au sein d'un matériau et de les quantifier. Son principe repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et la matière la figure 3.4. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. En spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier l'échantillon soumis à un balayage par un spectre infrarouge, leur domaine entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'intensité absorbée par celui-ci variera en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent. Un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Dans cette étude, les

spectres FTIR ont été enregistrés par un spectromètre Thermo-Nicolet Nexus 670.

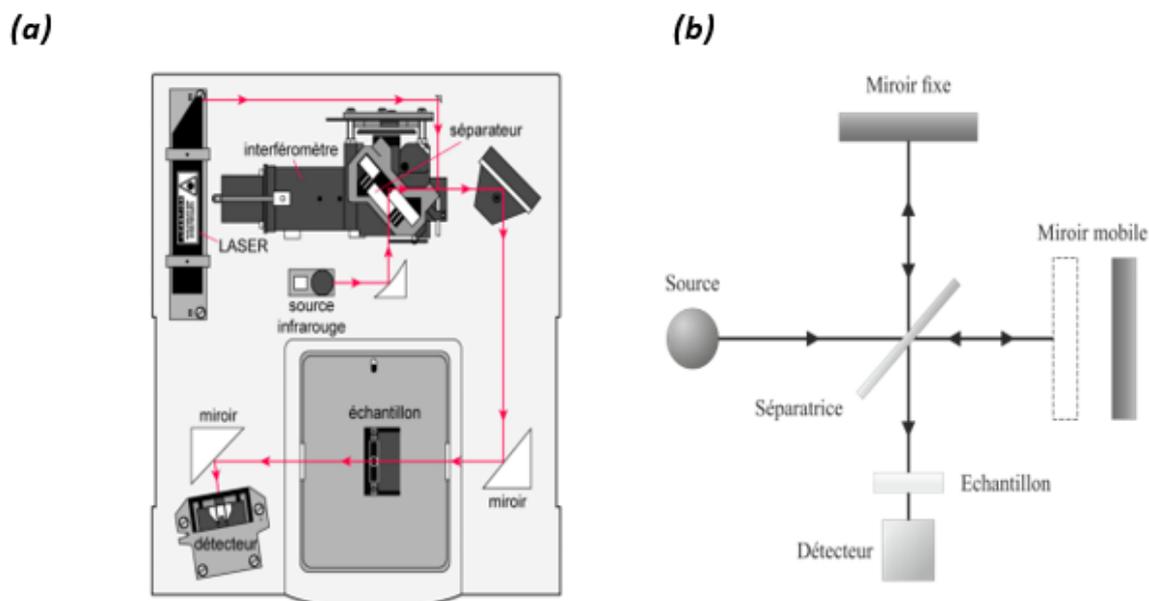


FIG. 3.4 : (a) Schéma d'un dispositif FTIR. (b) Schéma de l'interféromètre de Michelson

3.4.2 Diffraction des rayons-X (DRX)

permet la caractérisation de la structure cristalline d'un Solide. Cette technique est basée sur l'interaction entre des rayons-X et un matériau. Puisqu'un rayon-X peut être considéré comme une onde électromagnétique, il peut Interagir avec le nuage électronique des atomes qui composent le matériau étudié sans le transfert d'énergie, une interaction élastique. Pour une structure cristalline, la variation de l'angle incident des rayons-X permet la formation d'interférences constructives et destructives des rayons diffractés. L'acquisition de ceux-ci permet d'observer un patron de diffraction. Les rayons-X vont diffractées par le matériau suivant la loi de Bragg. Cette loi définit la relation entre l'angle de réflexion des ondes constructives et la distance inter-planaire d'un plan de diffraction, la figure 3.5, pour un faisceau incident de la longueur d'onde donnée :

$$n * \lambda = 2d * \sin\alpha$$

Où

n : est l'ordre de diffraction qui est un nombre entier,

λ : est la longueur d'onde du faisceau,

d : est la distance interplanaire entre deux plans de même indice de Miller les plus rapprochés,

α : est l'angle de réflexion.

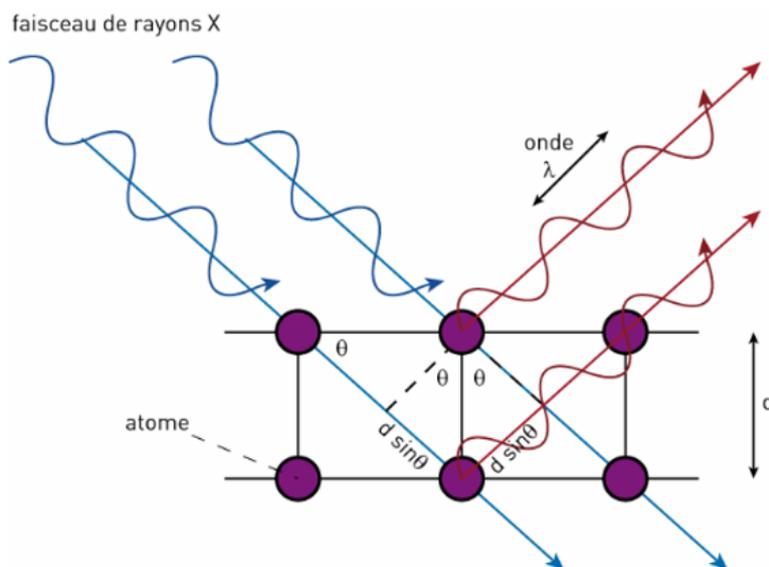


FIG. 3.5 : Schéma illustrant la loi de Bragg pour un plan de diffraction .

Dans le cas d'une diffraction de poudre, les cristallites sont orientées aléatoirement. Pour un plan cristallographique particulier, la distance inter-planaire est identique à celle obtenue dans un mono-cristal. Toutefois, puisque l'orientation de ce plan varie par un angle dans l'espace, son image réciproque dans l'espace a l'allure d'un anneau. Le nombre de plan de diffraction dépend de la symétrie de la structure. La classification des mailles élémentaires des structures étendues est obtenue par la combinaison de l'un des 32 groupes ponctuels de symétrie et de l'un des 14 réseaux de Bravais. Le groupe ponctuel de symétrie constitue l'ensemble des opérations de symétrie de la structure cristalline. Les réseaux de Bravais sont des mailles élémentaires correspondent à l'un des 7 systèmes cristallographiques sur la figure 3.6 possédant des nœuds uniquement au sommet (type P), un nœud supplémentaire au centre de la maille (type I) ou des nœuds à chaque sommet (type C) et au centre de chacune des six faces (type F). Ainsi, le nombre de plans de réflexions dépend de la symétrie. Un solide qui présente un plus grand nombre d'opérations de sy-

métries dans la maille élémentaire révélera moins de plans de diffraction distincts, mais les points de diffraction dans l'espace réciproque seront plus intenses.

Dans ce travail, 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 (0.15406 nm).

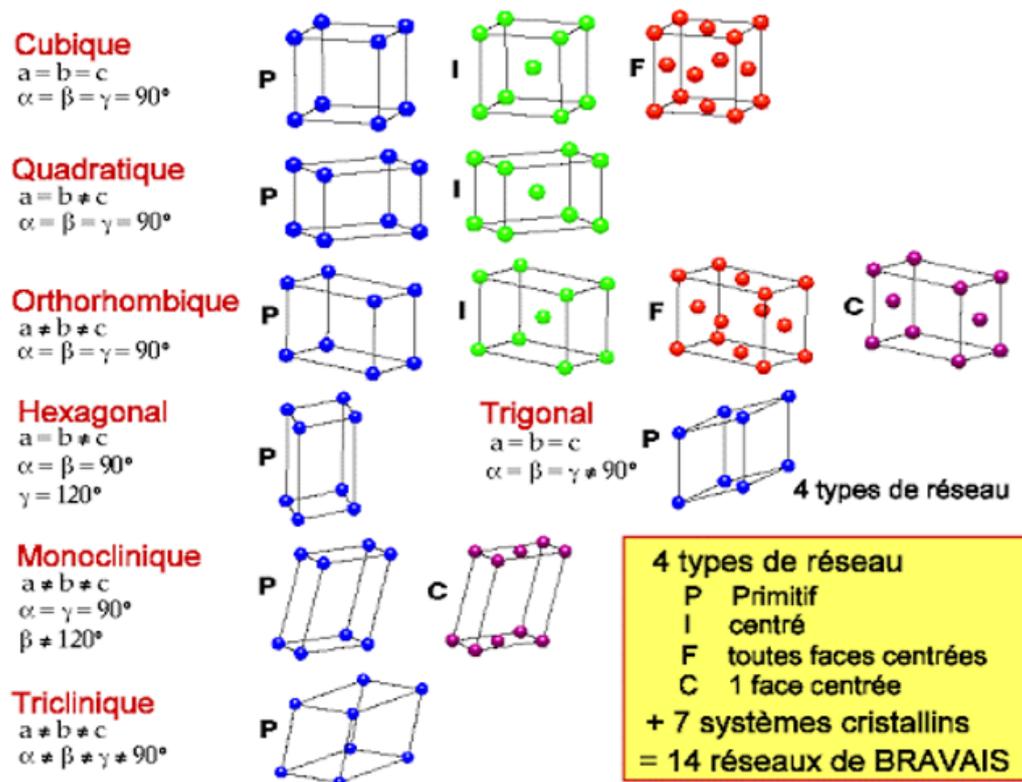


FIG. 3.6 : Illustration des 14 réseaux de bravais.

3.4.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les microscopies électroniques sont des techniques d'analyse permettant d'observer la matière via un faisceau d'électrons pour caractériser des photomicrographies à haute résolution de la morphologie des matériaux synthétisés. L'échantillon est bombardé d'électrons, dits primaires, qui interagissent avec la matière. Certains électrons primaires sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire qu'ils sont déviés tout en conservant leur éner-

gie cinétique, ils sont appelés électrons rétrodiffusés, permettent d'obtenir un contraste chimique car la quantité d'électrons rétrodiffusés dépend de la nature des atomes rencontrés. D'autres électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes de l'échantillon. Ainsi ces atomes sont ionisés et libèrent des électrons dits secondaires ayant une énergie très faible, seule la surface de la matière est analysée, et qui pénètrent plus en profondeur. En conséquence ces électrons permettent d'observer la topographie de l'échantillon sur une très faible profondeur (jusqu'à 10 nm). D'autres types d'interactions existent, cependant la microscopie électronique à balayage utilise uniquement ces deux types d'électrons pour l'observation de la matière. Le schéma représenté sur la figure 3.7 illustre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

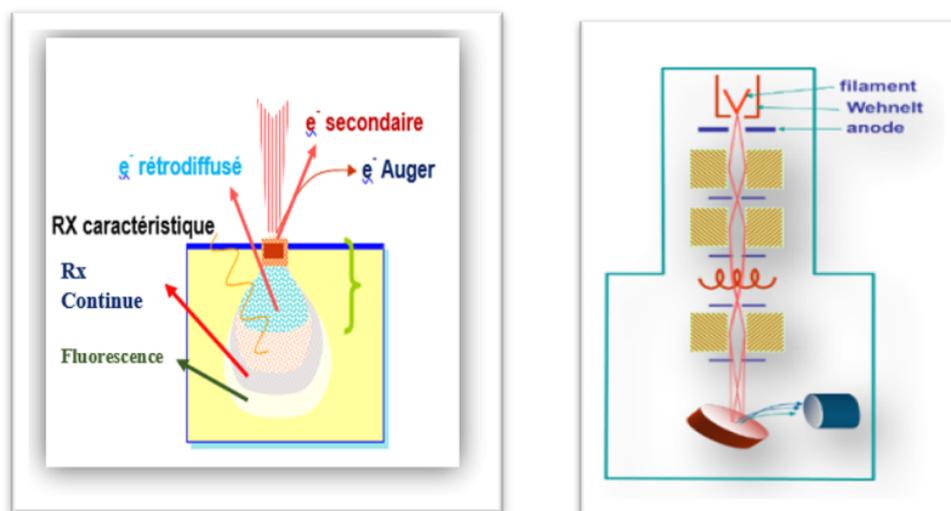


FIG. 3.7 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Le MEB permet aussi de faire une microanalyse X (analyse élémentaire locale) pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents à la surface des échantillons. Les caractérisations MEB sont effectuées dans ce travail à l'aide d'un microscope électronique à balayage Joël JSM7-7610F PLUS.

3.5 Fabrication de la batterie

3.5.1 Préparation de la cathode

La cathode a été préparée en mélangeant, dans un mortier, 80% de nanostructures de (V_2O_5/Zn) comme matériaux actifs avec 15% de noir carbone comme agent conducteur

et 5% de poudre de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) comme liant. Pour former un slurry, quelques gouttes de N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) ont été ajoutées en tant que solvant au mélange, qui a été étalé sur une feuille d'aluminium, utilisée comme collecteur de courant, par la méthode du Doctor Blade, puis séché sur une plaque chauffante à 80°C afin d'éliminer le solvant. Enfin, des disques de 13 mm de diamètre sont découpés et pesés. La masse du matériau actif est d'environ 5.3 mg. Les étapes d'élaboration de la cathode étudiée dans ce travail sont représentées sur la figure 3.8.

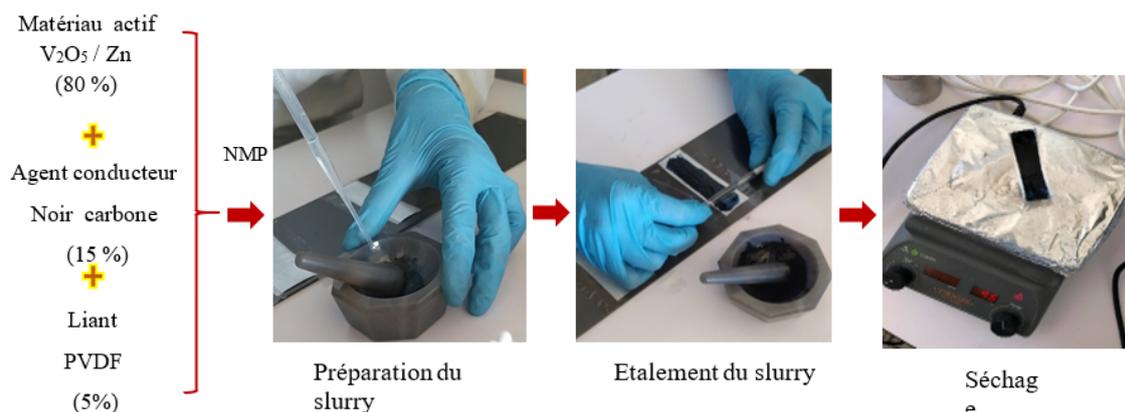


FIG. 3.8 : Les étapes de préparation de la cathode.

3.5.2 Assemblage de la batterie

Avant de monter la batterie, la cathode élaborée doit subir un séchage sous vide à 210°C pendant 6h afin d'éliminer l'humidité. Les éléments composant la batterie sont incorporés dans une cellule Swagelok sous atmosphère d'argon en boîte à gant, où les niveaux d'humidité et d'oxygène étaient inférieurs à 0,1 ppm. L'électrode positive à base de V_2O_5 / Zn est utilisée comme électrode de travail. L'électrode négative composée d'un disque de Li métallique de diamètre 13 mm et 0,3 mm d'épaisseur déposé sur une feuille de cuivre, servant de collecteur de courant, est choisi comme référence et contre-électrode. Les deux électrodes sont séparées par une microfibre de verre (Whatman GF/A) de 20 mm de diamètre. L'électrolyte est constitué de 1 M $LiPF_6$ dissoudre dans un mélange de 1M éthylène carbonate (EC) et 1M de propylène carbonate (PC). La figure 3.9 montre le schéma des différents éléments constituant la cellule Swagelok. Il est note que nous avons mesuré une tension en circuit ouvert E_{oc} de la cathode élaborée égale à 3.8V.

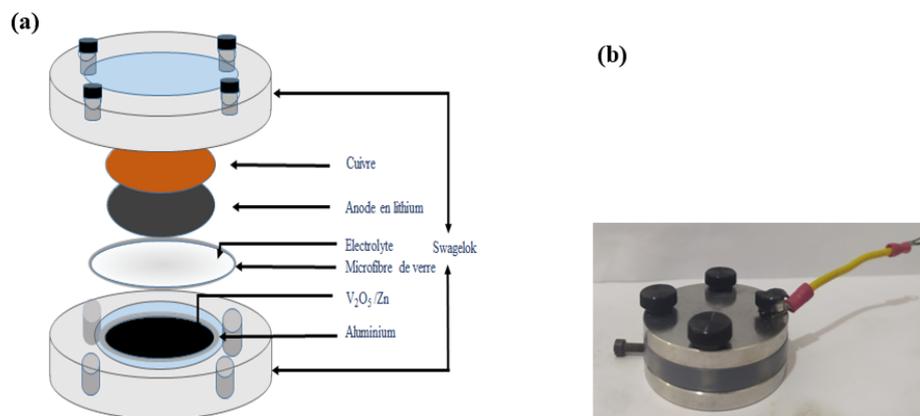


FIG. 3.9 : Assemblage de la batterie (a), photo réelle d'une batterie à base de V₂O₅ /Zn.

3.6 Techniques d'évaluation des performances électrochimiques de la batterie

Les performances électrochimiques d'une batterie sont évaluées en utilisant trois techniques principales de caractérisation électrochimique : Voltampérométrie cyclique, cyclage galvanostatique charge-décharge et spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans ce travail, les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat VMP3 piloté par le logiciel EC-Lab et les résultats sont traités par le logiciel Origin.

3.6.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est utilisée pour étudier le comportement des réactions électrochimiques qui se produisent dans le matériau actif lorsque le potentiel balaye dans une fenêtre de tension sélectionnée. Elle nous donne une idée sur le potentiel nécessaire à l'intercalation/désintercalation de lithium [54]. Son principe consiste à balayer une gamme de potentiels avec une vitesse constante et à mesurer le courant lié aux processus électrochimiques. Les valeurs du potentiel sont choisies dans la gamme de stabilité du système (électrode et électrolyte), c'est-à-dire aucune réaction de décomposition ou de dégradation de l'électrolyte ou de l'électrode ne se produit.

3.6.2 Charge et décharge galvanostatique (CDG)

L'une des caractéristiques les plus importantes d'un dispositif de stockage d'énergie est la capacité du dispositif à être chargé et déchargé plusieurs fois sans aucune perte de performance. Le cyclage galvanostatique consiste à réaliser des cycles de charge/décharge en appliquant un courant constant aux bornes d'une cellule, et à enregistrer la réponse en potentiel de l'électrode au cours du temps [58]. L'intérêt majeur de cette technique est de simuler ce que subit l'électrode, en fonctionnement et l'évolution de ses performances (capacité spécifique, coefficient de coulomb et le cyclage à long terme) pour étudier la stabilité du matériau actif [58].

3.6.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique EIS

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil puissant pour évaluer les conductivités électrique et ionique des matériaux d'électrode. Elle consiste à appliquer, à une tension continue U_0 (tension en circuit ouvert E_{oc}), une tension sinusoïdale $U(t)$ de faible amplitude (typiquement ± 10 mV) et de fréquence f (pulsation w) connue à la cellule [37]. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(w * t) \quad (3.1)$$

U_0 : la tension en circuit ouvert de la cellule (E_{oc}).

ΔU : l'amplitude du signal.

w : la pulsation, $w=2\pi f$ où f est la fréquence.

La mesure se fait à une faible amplitude d'excitation ΔU pour que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire autour d'un point de fonctionnement. Ainsi, dans un système linéaire (pseudo-linéaire), la réponse à l'excitation est un courant d'intensité sinusoïdale $I(t)$ (de même fréquence, décalée en phase d'un angle ϕ) qui traverse l'ensemble de la cellule électrochimique :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(wt - (\phi)) \quad (3.2)$$

Où ϕ : le déphasage .

L'impédance est définie comme étant le rapport entre la tension sinusoïdale imposé et le courant résultant.

$$Z(w) = \frac{U(w)}{I(w)} = \frac{\Delta U_0 \exp(jwt)}{\Delta I_0 \exp(jwt - \phi)} \quad (3.3)$$

$|Z|$: Module de Z

EIS est exprimé également par la dépendance de la partie imaginaire à la partie réelle .

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

Z_r : la partie réelle de l'impédance, elle signifie la résistance.

Z_j : la partie imaginaire correspond aux capacités.

L'impédance mesurée est généralement représentée par un diagramme de Nyquist où la partie imaginaire est tracée en fonction de la partie réelle $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ dans le plan complexe. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau, et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par un circuit électrique équivalent en utilisant le circuit de Randles comme illustré sur la figure 3.10 [64].

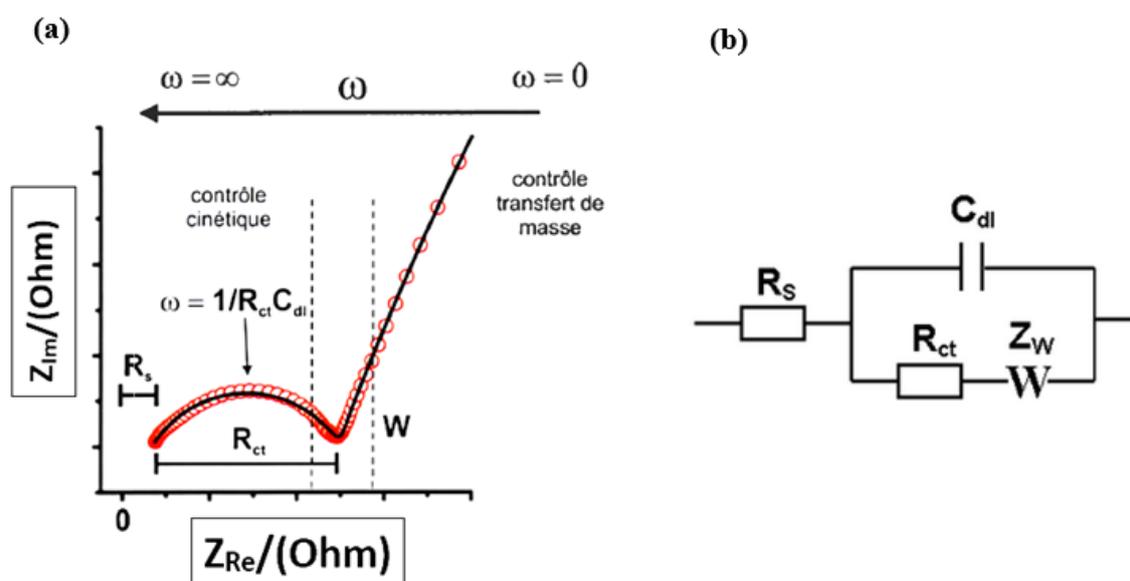


FIG. 3.10 : Diagramme de Nyquist (a) et circuits électriques équivalents de Randles (b).

Dans un spectre EIS caractéristique d'une batterie idéale, R_s représente la résistance série de l'électrode, l'électrolyte et la microfibre de verre, le demi-cercle aux hautes fréquences est lié à la cinétique de transfert de charge (R_{ct} la résistance de transfert de charge associée à la capacité de double couche C_{dl}). Tandis que la droite inclinée à 45° aux basses fréquences, représentée par Z_W impédance de Warburg, correspond à la diffusion du Li^+ au sein des matériaux actifs.

3.7 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre la méthode d'élaboration des nanostructures de V_2O_5 et xV_2O_5 dopées au Zn (V_2O_5/Zn) par hydrothermal, cette technique nous a permis d'élaborer des nanostructures de stœchiométrie différente en faisant varier le rapport de dopant (le zinc). La méthode de fabrication des électrodes LIB la plus répandue dans l'industrie en l'occurrence la méthode de revêtement des slurry est détaillée. Ce chapitre comporte aussi une présentation des principales techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et disponibles au niveau du centre de recherches en technologie des semi-conducteur pour l'énergétique (CRTSE) dont les résultats sont traités et discutés en détails dans le chapitre III.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Nous allons, dans ce chapitre, interpréter les résultats obtenus par les différentes caractérisations morphologiques et structurales effectuées sur les poudres synthétisées par la méthode hydrothermale et évaluer ensuite les performances électrochimiques des électrodes élaborées.

4.1 Caractérisation morphologique et structurale des poudres élaborées

4.1.1 Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 4.2 montre les images MEB des poudres de V_2O_5 pure (figure 3a ,3b) et de V_2O_5 dopée au Zn (V_2O_5/Zn) (figure 3c) synthétisées par hydrothermale. Les deux poudres présentent une morphologie sous forme des nanorubans interconnectés. Dans les images MEB à fort grossissement, les nanorubans montrent des sections plates rectangulaires claires avec une largeur de l'ordre 30nm pour le V_2O_5 pur et 84nm pour la poudre V_2O_5/Zn .

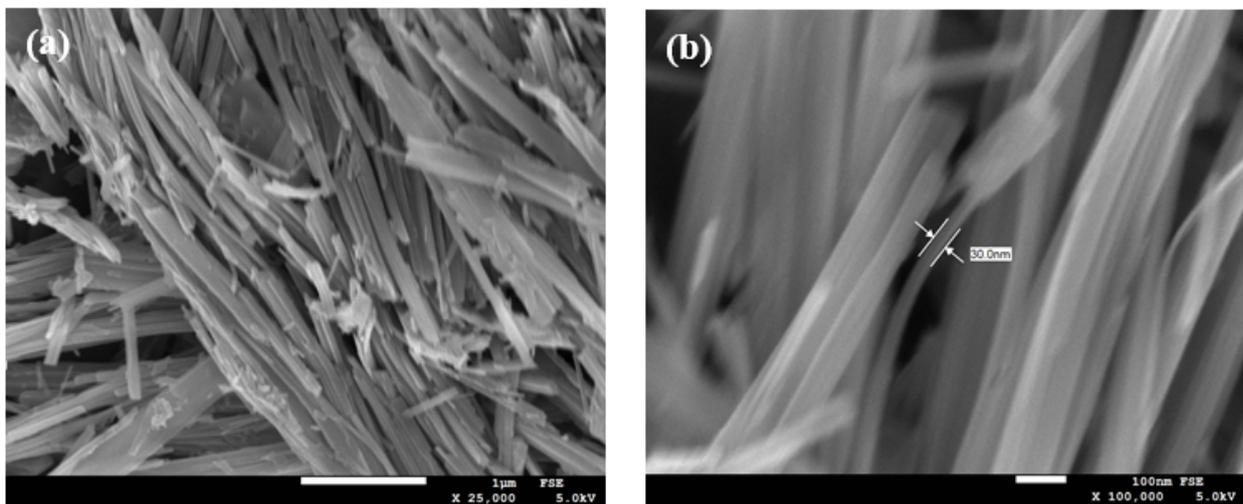


FIG. 4.1 : Images MEB des poudres de V_2O_5 pure (a,b) .

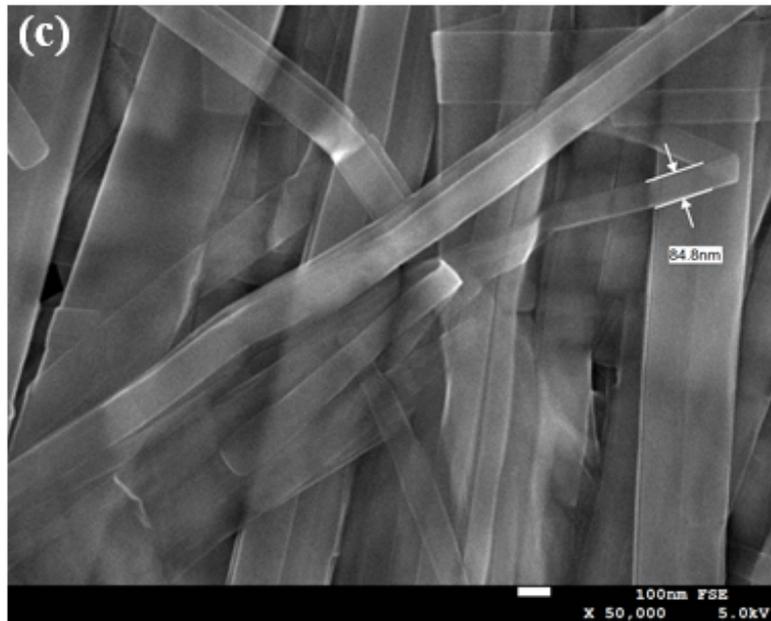


FIG. 4.2 : Images MEB de V_2O_5/Zn (c).

Les nanostructures en forme de nanorubans peuvent raccourcir les distances de diffusion des ions Li^+ [68][38] et fournir un transport rapide des électrons [1,2]. Ce sont des caractéristiques très importantes pour l'application de batterie Li-ion.

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

Les spectres FTIR des poudres de V_2O_5 pure (a) et V_2O_5 dopées Zn (b) sont illustrés à la Fig 4.3.

Les positions des bandes d'absorption dans l'échantillon V_2O_5 dopé Zn sont similaires à celles observées dans l'échantillon non dopé et le non décalage de fréquence indique l'absence d'ions d'impuretés dans le réseau.

Pour les deux poudres élaborées, les spectres ont montré des bandes IR caractéristiques attribuées à des liaisons de groupe hydroxyle et de vanadium-oxygène. Les bandes observées à 3470 et 1640 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibrations d'étirement et de flexion des molécules d'eau (H-O-H) [56][66].

De plus, les bandes à 2936 et 2853 cm^{-1} correspondent respectivement aux bandes asymétriques et d'étirement symétrique de $-CH_2$ [56].

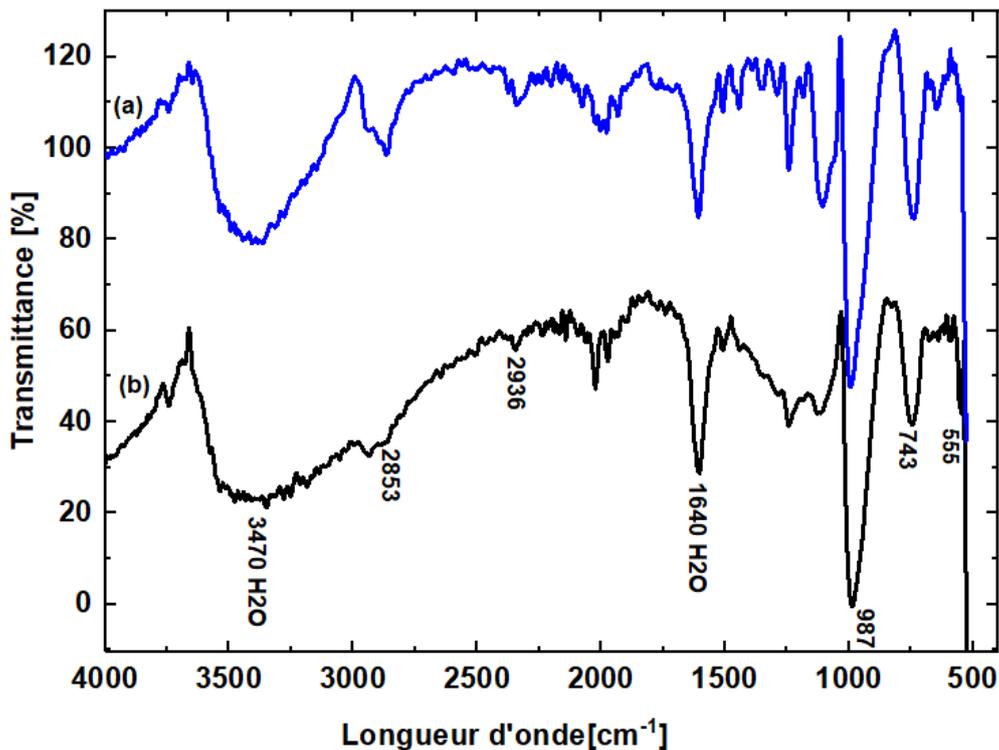


FIG. 4.3 : Spectres FTIR des poudres de V_2O_5 pure (a) et de V_2O_5/Zn (b).

Les bandes situées à 987 , 743 et, 555cm^{-1} correspondent à $V = O$ symmetric stretching vibrations mode, $V-O$ Les bandes situées à 987 , 743 et, 555cm^{-1} correspondent à $V = O$ symmetric stretching vibrations mode, $V-O-V$ asymmetric stretching mode et $V-O$ symmetric stretching vibrations modes respectivement. La bande centrée sur 987cm^{-1} donne des informations sur la qualité structurale du produit. En outre, l'observation de la bande $V-O-V$ indique la formation de la phase V_2O_5 [56] [77].

Dans le spectre infrarouge de la poudre V_2O_5 dopé Zn , l'intensité relative de la bande à 987cm^{-1} et 743cm^{-1} diminuait par rapport à celle de la poudre V_2O_5 pure. Une telle diminution de l'intensité relative de la bande pourrait être due à l'incorporation de Zn^{2+} dans le réseau de cristaux de V_2O_5 , qui interrompt les liens $V-O-V$ [66][2].

4.1.3 Caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX)

Les diagrammes de diffraction XRD des poudres de V_2O_5 pure (a) et de V_2O_5/Zn (b) synthétisés par méthode hydrothermale sont présentés sur la figure 4.4. Pour les deux échantillons, la figure montre la formation de pics de diffraction correspondant à V_2O_5 le long de différents plans. Un pic prédominant a été observé dans les diagrammes de diffraction XRD à un angle 2θ de 20.6° correspondant au plan (001).

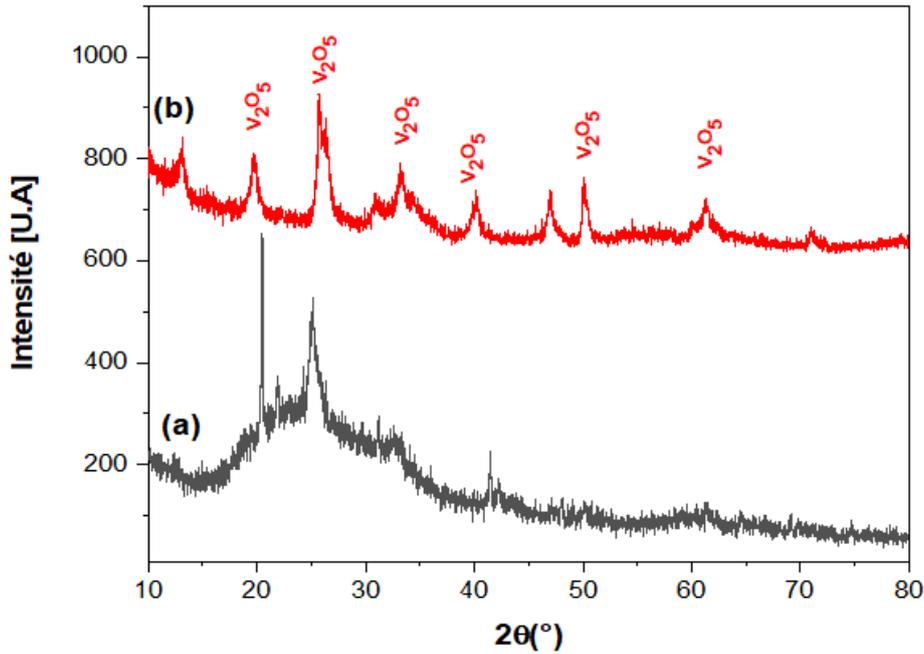


FIG. 4.4 : spectres DRX des poudres de V_2O_5 pure (a) et de V_2O_5/Zn (b).

Le spectre DRX de la poudre de V_2O_5 pur montre plusieurs raies de diffraction correspondants aux plans (101) , (201) , (301) , (111) , (310) , (311) , (600) , (112) , (321) et (612) centrés aux angles 2θ de $21,8^\circ$, $25,7^\circ$, $31,1^\circ$, $33,3^\circ$, $42,3^\circ$, 47° , $51,1^\circ$, $61,3^\circ$ et $70,3^\circ$, respectivement dans le tableau 4.1. Tous les pics correspondants à la phase orthorhombique de V_2O_5 pur, en conformité avec le fichier JCPDS (n° 00-041-1426). Par contre, sur le spectre DRX de la poudre de V_2O_5/Zn , on remarque que les pics de diffraction les plus intenses sont décalés légèrement sur des valeurs 2θ inférieures par rapport à la poudre de V_2O_5 non dopé. Ceci indique que le Zn^{2+} est incorporé dans le réseau de cristaux de V_2O_5 c'est-à-dire le Zn^{2+} est dopé avec succès dans la structure cristalline de V_2O_5 [61][42].

TAB. 4.1 : Pics de diffraction X de matériau actif

2θ	$21,8^\circ$	$25,7^\circ$	$31,1^\circ$	$33,3^\circ$	$42,3^\circ$	47°	$51,1^\circ$	$61,3^\circ$	$70,3^\circ$
Hkl	101	201	301	111	310	311	600	112	321

Aussi, selon l'équation de Bragg : plus l'angle est petit, plus la désintercalation des ions lithium dans le matériau actif est favorable [84]. Ces résultats révèlent aussi une cristallinité élevée car aucun pic n'est observé pour les impuretés.

4.2 Evaluation des performances électrochimiques de la cathode composite

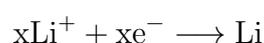
Les propriétés électrochimiques de la cathode composite V_2O_5/Zn sont évaluées par voltamétries cycliques (CV), charge/décharge galvanostatique (GCD) et spectroscopie d'impédance (EIS). Ces mesures ont été réalisées par un multipotentiohistat VMP-3 de Biologic Technologies piloté par un ordinateur doté d'une interface graphique EC-Lab qui permet la modification des paramètres expérimentaux et l'acquisition des données en temps réel.

4.2.1 Voltamètres cycliques (CV)

Afin d'étudier les propriétés électrochimiques des nanorubans de V_2O_5/Zn , une expérience CV a été effectuée sur une fenêtre de potentiel comprise entre [1V, 4V] à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s en utilisant la cellule Swagelok comme décrite dans le chapitre 2 paragraphe 3.5.2.

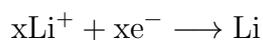
La CV nous permet de déterminer le potentiel nécessaire à l'intercalation /déintercalation de lithium dans le matériau actif et d'identifier ces phases. La figure 4.5 montre les deux premiers cycles CV des nanorubans de V_2O_5/Zn .

On peut constater que les courbes ont une forme similaire, révélant que des processus de réaction électrochimique identiques se produisent. Lors de la charge, les ions lithium sont extraits de manière réversible du matériau actif cathodique et insérés dans l'anode à travers l'électrolyte. Tandis que les électrons correspondants migrent simultanément de la cathode vers l'anode à travers un circuit externe, entraînant la réduction de l'anode et l'oxydation de la cathode selon les réactions suivantes :



Lors de la décharge, les ions lithium et les électrons se déplacent en sens inverse. Les réactions électrochimiques peuvent être décrites comme suit :





Dans le premier cycle, trois paires de pics redox localisés à 3.28, 2.25 et 1.54 V (vs Li/Li+) dans le processus cathodique et à 2.09, 2.74 et 3.71 V dans le processus anodique sont observées. Ceci indique qu'un processus de lithiation en différentes étapes a lieu au niveau de l'électrode $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ résultant d'une transformation structurale de la phase $\alpha\text{V}_2\text{O}_5$ à $\delta\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, de $\delta\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ à $\gamma\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, et enfin de $\gamma\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ à $w\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [60][89]. Le mécanisme de réaction électrochimique associé à l'intercalation/désintercalation du lithium dans l'électrode $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ est exprimé par les équations sur le tableau 4.2 :

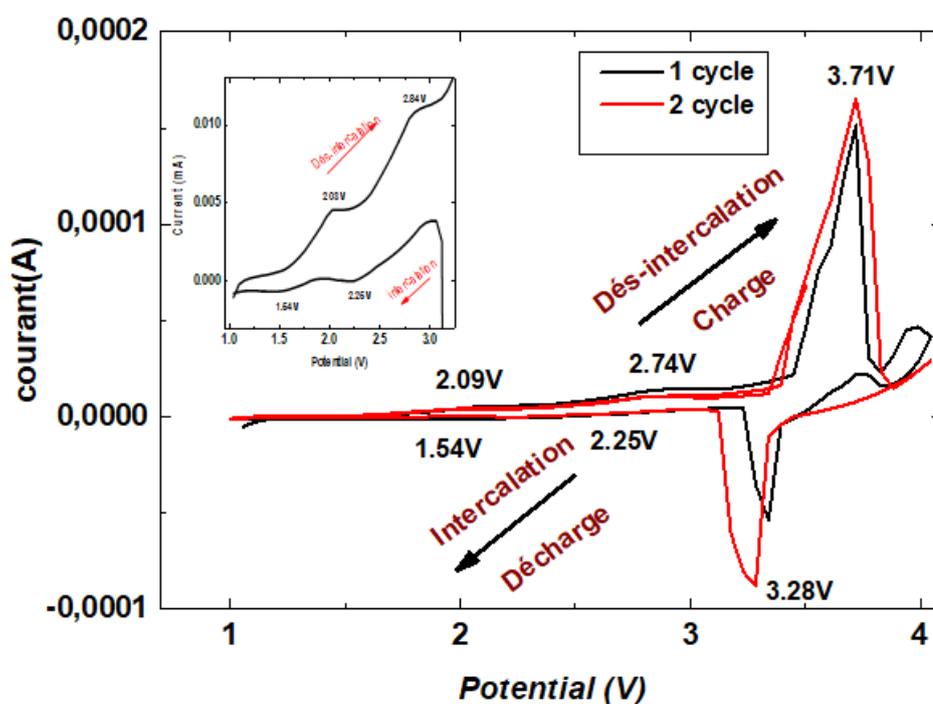
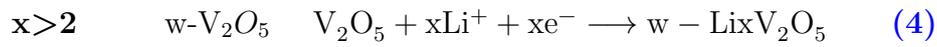
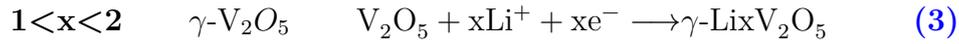
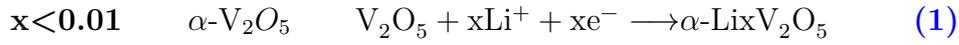


FIG. 4.5 : La courbe CV du premier et deuxième cycle des nanorubans V_2O_5 dopés Zn à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

TAB. 4.2 : Le mécanisme de réaction électrochimique associé à l'intercalation/désintercalation du lithium dans l'électrode V_2O_5/Zn



Dans le deuxième voltamogramme cyclique, on remarque que le pic cathodique situé à 1,54V disparu suggérant une réaction irréversible qui se produit dans la transition de $\gamma\text{-}Li_xV_2O_5$ à $w\text{-}Li_xV_2O_5$. En conséquence un total de 2 moles d'ion Li^+ a été inséré dans la cathode pour former la phase $Li_2V_2O_5$ [58][85]. Egalement, un décalage du pic cathodique repéré à 3,19V est observé, ceci est probablement lié à la chute ohmique de la cellule. [83][88][31]

4.2.2 Contenu énergétique de matériau élaboré

Capacité spécifique

La capacité spécifique de notre matériau actif est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{m^{th}} = \frac{F * \Delta x}{3,6 * M} \quad (4.1)$$

Où

F : est la constante de Faraday (96485 C/mol),

M : la masse molaire du matériau actif (g/mol)

Δx : le nombre de mole d'électrons insérés par mole de matériau.

En partant des résultats obtenus lors de la CV, le nombre de moles de Li échangés par moles de V_2O_5/Zn est 2 moles. La masse molaire et la masse du matériau actif sont 181.85 g/mol et 4,2 mg, respectivement.

Après calcul, la valeur de la capacité spécifique trouvée est de 295.2 mA.h/g. La capacité spécifique obtenue par calcul a donné un résultat très satisfaisant comparé à la valeur de la capacité théorique de V_2O_5 qui est de l'ordre de 294 mA.h.g⁻¹ pour un nombre de moles de Li échangés $x = 2$. Cette valeur sera confirmée par les résultats expérimentaux obtenus par charge /décharge galvanostatique.

Calcul de densité de courant

A partir de la capacité spécifique nous pouvons déterminer la densité de courant selon l'équation :

$$Q_s = \frac{I * \Delta t}{M} \quad (4.2)$$

Avec :

I : courant appliqué (mA),

t : La variation du temps de charge (h),

m : la masse du matériau actif (g)

Pour une durée de charge de 1heure, le courant est de $I = 1.24$ mA, soit une densité de courant de 0.295 A/g.

4.2.3 Cyclage galvanostatique (GCD)

Pour estimer la capacité et évaluer en détails les nanorubans de V_2O_5/Zn en tant que cathode de LIB, une étude en galvanostatique charge - décharge (GCD) à été réalisée à une densité de courant de 0.295 A/g dans la plage de potentiel $[1V, 4V]$ sur 50 cycles de charge-décharge.

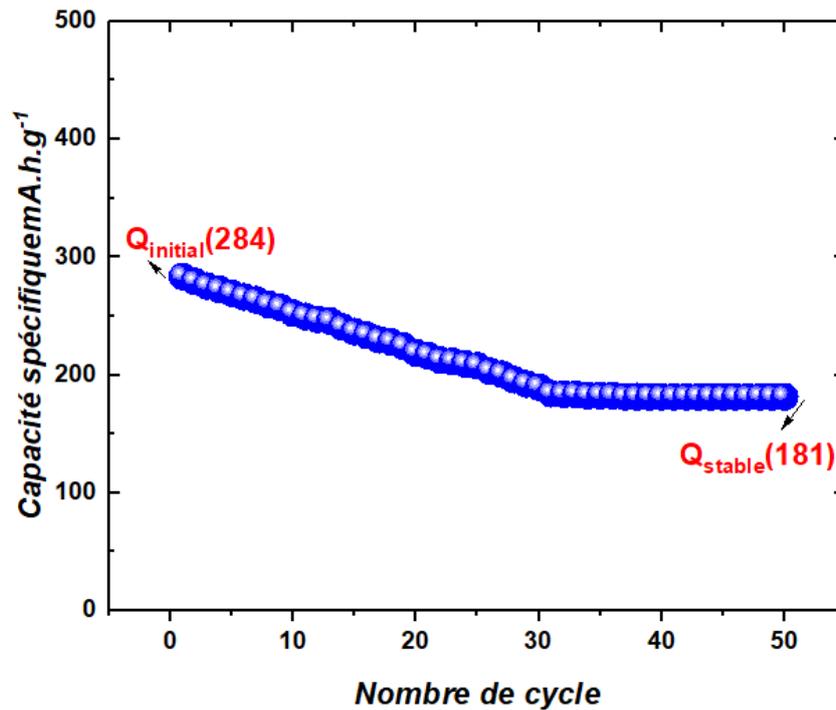


FIG. 4.6 : Performances cycliques des nanorubans de V_2O_5/Zn .

Comme on le voit sur La figure 4.6, la cathode a délivré une capacité de décharge initiale d'environ $283,592 \text{ mA.h/g}$. En conséquence, un total de 2 moles d'ion Li^+ a été inséré dans les nanorubans de V_2O_5/Zn pour former la phase $Li_2V_2O_5$. Ceci est en accord avec les résultats de la CV. Après 50 cycles de charge-décharge la capacité diminue à 180 mA.h/g , Ce qui correspondant à une rétention de capacité de 64%. Ce comportement est probablement dû à des changements structuraux au cours du processus de lithiation et de délithiation [31]. Les performances de quelques nanostructures de V_2O_5 rapportés ces dernières années en tant que matériau cathodique des LIB sont comparées dans le tableau 1 [54] [31] [83].

D'après les résultats présentés dans le tableau ??, nous avons observé que les performances de cyclage des nanorubans de V_2O_5/Zn élaborées dans ce travail sont meilleures que certains rapports. Cela montre que le dopage du Zn a amélioré les propriétés électro-

chimiques du V_2O_5 , ce qui fait le matériau élaboré dans ce travail a de grandes perspectives

TAB. 4.3 : Quelques nanostructures de V_2O_5 rapportés ces dernières années en tant que matériau cathodique des LIB.

Nanostructure de V_2O_5	capacité $m.Ahg^{-1}$	Numbers de Cycles	Rétention (%)	Référence
Nanostructure de V_2O_5/Zn	180	50	64	Ce travail
Nanostructure de V_2O_5/Ag	182	50	62	[13]
V_2O_5/Sn	135	100	43	[14]
V_2O_5/Ga	150	100	42	[8]

4.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour étudier la diffusion d'ions Li^+ , le transfert de charge et les performances de la capacité à l'interface électrode/électrolyte de la cathode V_2O_5/Zn , des mesures par EIS ont été réalisées au potentiel en circuit ouvert du dispositif sur la gamme de fréquences 1 MHz et 0,01 Hz avec une amplitude AC de 10 mV.

La figure 4.7 présente le diagramme de Nyquist de la cathode V_2O_5/Zn et son circuit équivalent obtenu par l'ajustement du diagramme de Nyquist en utilisant le circuit de Randles.

À hautes fréquences, le spectre montre une faible résistance de l'ordre $R_S=70 \Omega$, associée à la résistance ohmique de l'électrolyte, la microfibre de verre et la résistance interne de matériau actif noté R_S . La faible résistance du matériau est une indication de sa

conductivité élevée et de sa capacité à offrir une grande surface de diffusion des ions et par conséquent de meilleures performances électrochimique [13]. Egalement, on observe à hautes fréquences, un demi-cercle lié au processus de transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode dont le diamètre correspond aux résistances de transfert de charge (R_S) attribuées à l'intercalation du Li [85].

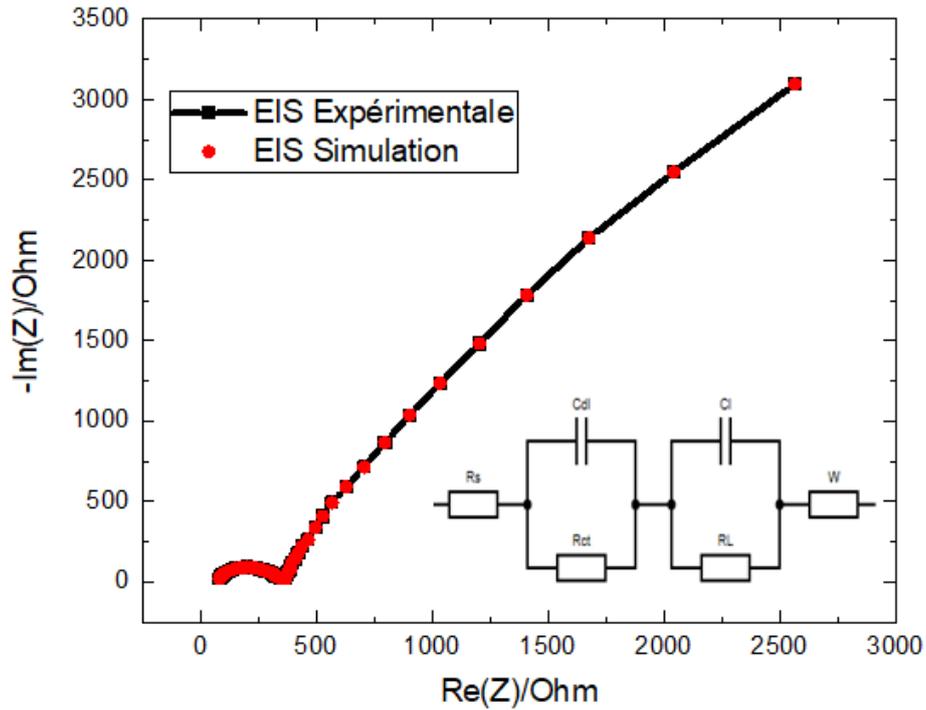


FIG. 4.7 : Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de la cathode V_2O_5/Zn .

En outre, l'augmentation de la pente de la ligne droite dans la région des basses fréquences indique un comportement capacitif plus prononcé lorsque le Li est inséré [13]. La transition entre le demi-cercle et la ligne droite est représentée par l'élément de Warburg. Ce dernier est attribué au processus de diffusion d'ions Li^+ dans le matériau actif [39].

Conclusion et perspectives

Ce travail de mémoire a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de pentoxyde de vanadium V_2O_5 pure et dopé par le Zn (V_2O_5/Zn) et à l'étude du comportement électrochimique de ces nanostructures afin d'examiner leur capacité à emmagasiner de l'énergie, et ce dans la perspective de développer des dispositifs pour le stockage électrochimique d'énergie plus précisément cathode pour batterie ion lithium LIB.

Les nanostructures de V_2O_5 pur et (V_2O_5/Zn) ont été synthétisés avec succès par voie hydrothermale assistée par un surfactant. L'effet du dopage par le Zn sur les propriétés physicochimiques des nanostructures élaborées a été étudié en détail par une série de méthodes, notamment des analyses MEB, FTIR et DRX.

La caractérisation au MEB a montré une morphologie sous forme des nanorubans interconnectés qui fournit une grande surface de contact électrode-électrolyte pour une diffusion rapide des ions Li et un transfert rapide des électrons.

Les analyses FTIR et DRX révèlent que les poudres synthétisées dans ce travail sont constituées purement de la phase V_2O_5 . Le Zn^{2+} est incorporé dans le réseau de cristaux de V_2O_5 , ce qui explique que le Zn^{2+} est dopé avec succès dans la structure cristalline de V_2O_5 .

Les performances de stockage du lithium des nanorubans de V_2O_5/Zn ont été caractérisées par des tests de voltampérométrie cyclique (CV), de charge/décharge galvanostatique (GCD) et par spectroscopie d'impédance (EIS).

En examinant le comportement électrochimique des nanorubans de V_2O_5/Zn par la CV, nous avons déduit que l'intercalation et la désintercalation de lithium dans notre matériau actif passe par un processus à plusieurs étapes résultant un total de 2 moles d'ion Li^{1+} insérées dans les nanorubans de V_2O_5/Zn pour former la phase $Li_2V_2O_5$.

Les mesures électrochimiques galvanostatiques ont indiqué que les nanorubans de

V_2O_5/Zn présentent des bonnes performances électrochimiques dans la plage de tension de 1.5 à 4 V, à savoir une capacité de décharge initiale élevée de l'ordre de 283 mA.h.g^{-1} et une rétention de capacité de 64 % après 50 cycles. Ce résultat est très satisfaisant comparé à la valeur de la capacité théorique de V_2O_5 qui est de l'ordre de 294 mA.h.g^{-1} .

La spectroscopie d'impédance électrochimique confirme la conductivité élevée des nanorubans de V_2O_5/Zn provoquée par la résistance de transfert de charge réduite du matériau qui est de l'ordre de 70Ω

A l'issue de ces résultats on constate que le dopage par le Zn améliore les performances de stockage de lithium des nanorubans de V_2O_5 . Les nanorubans de V_2O_5/Zn sont considérés comme des matériaux cathodiques prometteurs pour les batteries LIB. En perspective, les résultats présentés dans ce travail devront être complétés par une évaluation des performances électrochimiques des nanorubans de V_2O_5 pur et par une étude de l'effet de dopage sur les performances de stockage de lithium des nanorubans de V_2O_5 en variant le pourcentage du Zn.

Bibliographie

- [1] Sara ABADA. “Compréhension et modélisation de l’emballage thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles”. Thèse de doct. Paris 6, 2016.
- [2] Juan ALIAGA et al. “Enhancement photocatalytic activity of the heterojunction of two-dimensional hybrid semiconductors ZnO/V2O5”. In : *Catalysts* 8.9 (2018), p. 374.
- [3] Antonino Salvatore ARICO et al. “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”. In : *Materials for sustainable energy : a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011), p. 148-159.
- [4] Philippe AZAÏS et al. “Batteries Li-ion”. In : *Batteries Li-ion*. EDP Sciences, 2021.
- [5] Titu-Marius I BĂJENESCU. “L’état de l’art des accumulateurs au lithium.” In : *Electrotehnica, Electronica, Automatica* 64.2 (2016).
- [6] Christophe BALEY. “Des Matériaux composites à hautes performances à partir de plantes”. In : *mer et littoral : un bien commun* (2021), p. 189.
- [7] François BAUDIN, Nicolas TRIBOVILLARD et Jean TRICHET. “Chapitre 7 • Problèmes environnementaux et sociétaux liés à l’exploitation des combustibles fossiles”. In : *Géologie de la matière organique*. EDP Sciences, 2021, p. 247-282.
- [8] Basudeb BERA et al. “Designing blockchain-based access control protocol in iot-enabled smart-grid system”. In : *IEEE Internet of Things Journal* 8.7 (2021), p. 5744-5761.
- [9] Pierre BLONDEL. “Estimation de l’état interne d’une batterie lithium-ion à l’aide d’un modèle électrochimique”. Thèse de doct. Université de Lorraine, 2019.
- [10] Emna BRAHAM et Mia HOMSY. “Le Québec prêt pour l’avenir ?” In : (2021).

- [11] Mathilde CAZOT. “Development of Analytical Techniques for the Investigation of an Organic Redox Flow Battery using a Segmented Cell”. Theses. Université de Lorraine, août 2019.
- [12] Yingwen CHENG et al. “Molecular storage of Mg ions with vanadium oxide nano-clusters”. In : *Advanced Functional Materials* 26.20 (2016), p. 3446-3453.
- [13] Jérémy COME. “Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d’énergie”. Thèse de doct. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [14] C DELMAS et al. “The $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system : An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation”. In : *Solid State Ionics* 69.3-4 (1994), p. 257-264.
- [15] Damien DJIAN. “Etude et développement de séparateurs pour une nouvelle architecture de batteries Li-ion à charge rapide.” Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2005.
- [16] Eric DREZET et al. “1.1 Épuisement des ressources naturelles”. In : *Impacts écologiques des Technologies de l’Information et de la Communication*. EDP Sciences, 2021, p. 20-44.
- [17] Astrid GIES. “Synthèse et caractérisation de couches minces de V_2O_5 dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium”. Theses. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, déc. 2005.
- [18] Zhengliang GONG et Yong YANG. “The application of synchrotron X-ray techniques to the study of rechargeable batteries”. In : *Journal of energy chemistry* 27.6 (2018), p. 1566-1583.
- [19] John B GOODENOUGH, Héctor D ABRUNA et Michelle V BUCHANAN. *Basic research needs for electrical energy storage. report of the basic energy sciences workshop on electrical energy storage, april 2-4, 2007*. Rapp. tech. DOESC (USDOE Office of Science (SC)), 2007.
- [20] Dominique GUYOMARD et al. “Negative and positive electrode materials for lithium-ion batteries”. In : *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry* 2.11-13 (1999), p. 603-610.

- [21] Emmanuel HACHE, Samuel CARCANAGUE et Fernanda GUEDES. “Vers une nouvelle géopolitique des matériaux de la transition énergétique”. In : *L'économie des ressources minérales et le défi de la soutenabilité 2* (2021), p. 13.
- [22] V HEIRIES et al. “15 Définition des algorithmes d'état d'un système batterie et méthodes de calcul associées”. In : *Batteries Li-ion*. EDP Sciences, 2021, p. 355-370.
- [23] Bingbing HU et al. “The controlled study of surfactants on the morphologies of three-dimensional turbine-like V₂O₅ for the application of high performance lithium ion storage”. In : *Solid state ionics* 342 (2019), p. 115059.
- [24] Xin HUANG et al. “Vanadium pentoxide-based cathode materials for lithium-ion batteries : morphology control, carbon hybridization, and cation doping”. In : *Particle & Particle Systems Characterization* 32.3 (2015), p. 276-294.
- [25] Olusola O JAMES et al. “Perspectives on chemistries of aqueous and non-aqueous batteries for renewable electricity storage”. In : *Technoscience Journal for Community Development in Africa* 1.1 (2020), p. 109-134.
- [26] Hanine KAMALEDDINE. “Fonctionnalisation de Nanotubes pour la fabrication de batteries Lithium/Soufre et Lithium/Organique”. Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 2021.
- [27] Akber Ali KHAN et al. “Lakaf : Lightweight authentication and key agreement framework for smart grid network”. In : *Journal of Systems Architecture* 116 (2021), p. 102053.
- [28] Young Bok KIM et Moo Whan SHIN. “Synthesis of diverse structured vanadium pentoxides particles by the simplified hydrothermal method”. In : *Materials Letters* 132 (2014), p. 247-250.
- [29] Pierre Camille LACAZE et Jean-Christophe LACROIX. *Nanotechnologies et nanomatériaux pour l'énergie*. ISTE Group, 2021.
- [30] Nouhaila LAZAAR. “Optimisation des alimentations électriques des Data Centers”. Thèse de doct. Normandie Université ; Université Moulay Ismaïl (Meknès, Maroc), 2021.
- [31] Shangwang LE et al. “Enhanced reversible lithium storage property of Sn_{0.1}V₂O₅ in the voltage window of 1.5–4.0 V”. In : *Solid State Ionics* 341 (2019), p. 115028.

- [32] Alain LE MÉHAUTÉ et Frédéric HÉLIODORE. “The History of invention of lithium batteries (1970-1985) : An Example of” Zeta-Management”.” In : *Hyperion International Journal of Econophysics & New Economy* 13.2 (2020).
- [33] Jung Han LEE et al. “Toward Ultrahigh-Capacity V₂O₅ Lithium-Ion Battery Cathodes via One-Pot Synthetic Route from Precursors to Electrode Sheets”. In : *Advanced Materials Interfaces* 3.14 (2016), p. 1600173.
- [34] Tingting LIANG et al. “The Applications of Water-in-Salt Electrolytes in Electrochemical Energy Storage Devices”. In : *Advanced Functional Materials* 31.3 (2021), p. 2006749.
- [35] Xing LIANG et al. “Synthesis and characterization of various V₂O₅ microsphere structures and their electrochemical performance”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 757 (2018), p. 177-187.
- [36] Minsu LIU et al. “Recent advances in nanostructured vanadium oxides and composites for energy conversion”. In : *Advanced Energy Materials* 7.23 (2017), p. 1700885.
- [37] Peng LIU. “Vanadium-oxide-based electrode materials for Li-ion batteries”. In : (2017).
- [38] Xuyan LIU et al. “V₂O₅-based nanomaterials : synthesis and their applications”. In : *RSC advances* 8.8 (2018), p. 4014-4031.
- [39] Yindan LIU et al. “Enhanced electrochemical performance of electrospun V₂O₅ nanotubes as cathodes for lithium ion batteries”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 726 (2017), p. 922-929.
- [40] Weizhong LV et al. “Synthesis and characterization of Mo–W co-doped VO₂ (R) nano-powders by the microwave-assisted hydrothermal method”. In : *Ceramics International* 40.8 (2014), p. 12661-12668.
- [41] K MIZUSHIMA et al. “Li_xCoO₂ (0 < x < 1) : A new cathode material for batteries of high energy density”. In : *Materials Research Bulletin* 15.6 (1980), p. 783-789.
- [42] P NAGARAJU et al. “Effect of vanadium pentoxide concentration in ZnO/V₂O₅ nanostructured composite thin films for toluene detection”. In : *RSC advances* 9.29 (2019), p. 16515-16524.
- [43] Youssef NAIMI. “Stockage pour le développement des énergies renouvelables”. In : *Revue de l'entrepreneuriat et de l'innovation* 2.6 (2018).

- [44] Gilbert NAUDET et Paul REUSS. “Chapitre 1. L’émergence du concept d’énergie”. In : *Énergie, électricité et nucléaire*. EDP Sciences, 2021, p. 1-6.
- [45] Olivier NGUYEN. “Towards a Li-ion photo-rechargeable battery”. Theses. Sorbonne Université, nov. 2018.
- [46] AG OLABI et al. “Application of graphene in energy storage device—A review”. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021), p. 110026.
- [47] Akshaya K PADHI, Kirakodu S NANJUNDASWAMY et John B GOODENOUGH. “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries”. In : *Journal of the electrochemical society* 144.4 (1997), p. 1188.
- [48] Jing PAN et al. “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of V₂O₅ nanorods assemblies with an improved Li-ion batteries performance”. In : *Materials Research Bulletin* 74 (2016), p. 90-95.
- [49] Marion PERRIN. “Chapitre 13: Stockage de l’électricité : élément clé pour le déploiement des énergies renouvelables et du véhicule électrique”. In : *Chimie et enjeux énergétiques*. EDP Sciences, 2021, p. 233-252.
- [50] Sarah PETIT. “Influence de l’incorporation du vanadium dans l’hydroxyapatite sur la réaction d’oxydation déshydrogénante du propane”. Theses. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, nov. 2017.
- [51] J PLUCHET. “Etat de la R&D dans le domaine des batteries pour véhicules au Japon”. In : *Rapport de l’ambassade de France au Japon* (2010).
- [52] A RAMANAN. “Nobel Prize in Chemistry 2019”. In : *Resonance* 24.12 (2019), p. 1381-1395.
- [53] Marianne SAFRANY RENARD. “Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe gamma’-V₂O₅ vis-à-vis de l’insertion du lithium et du sodium”. Theses. Université Paris-Est, déc. 2017.
- [54] M SHASHANK et al. “Ag decorated V₂O₅ nanorods as cathode material for lithium ion battery”. In : *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 31.17 (2020), p. 14279-14286.
- [55] V SHKLOVER et al. “Crystal Structure of the Product of Mg²⁺ Insertion into V₂O₅ Single Crystals”. In : *Journal of solid state chemistry* 123.2 (1996), p. 317-323.

- [56] Prakhar SHUKLA et Jitendra Kumar SHUKLA. "Facile sol-gel synthesis and enhanced photocatalytic activity of the V₂O₅-ZnO nanoflakes". In : *Journal of Science : Advanced Materials and Devices* 3.4 (2018), p. 452-455.
- [57] Giljoo SONG. "Investigation of the electrochromic properties of V₂O₅ thin films deposited by sputtering : comparison of High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) vs conventional Radio Frequency Magnetron Sputtering (RFMS)". Theses. Université de Bordeaux, mai 2019.
- [58] Gabriel Pires de SOUZA. "2D Nanostructures of V₂O₅ for energy storage devices". Thèse de doct. 2017.
- [59] Hassan SROUR. "Development of an electrolyte based on ionic liquid for lithium ion batteries". Theses. Université Claude Bernard - Lyon I, oct. 2013.
- [60] Delin SUN et al. "Nickel/woodceramics assembled with lignin-based carbon nanosheets and multilayer graphene as supercapacitor electrode". In : *Journal of Alloys and Compounds* 805 (2019), p. 327-337.
- [61] R SURESH et al. "Visible light photocatalytic property of Zn doped V₂O₅ nanoparticles". In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1447. 1. American Institute of Physics. 2012, p. 351-352.
- [62] Katsunori TAKAHASHI et al. "Synthesis and electrochemical properties of single-crystal V₂O₅ nanorod arrays by template-based electrodeposition". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 108.28 (2004), p. 9795-9800.
- [63] Jian TAN et al. "A Growing Appreciation for the Role of LiF in the Solid Electrolyte Interphase". In : *Advanced Energy Materials* 11.16 (2021), p. 2100046.
- [64] NGOC duc TRINH. "Les batteries lithium ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive". In : (2016).
- [65] Marianna Rosario UCEDA. *Highly Homogeneously Structured Lithium-Ion Storage Electrodes Via Electrophoretic Deposition*. McGill University (Canada), 2020.
- [66] Arumugam VENKATESAN et al. "Luminescence and electrochemical properties of rare earth (Gd, Nd) doped V₂O₅ nanostructures synthesized by a non-aqueous sol-gel route". In : *RSC Advances* 5.28 (2015), p. 21778-21785.
- [67] John T WARNER. *Lithium-Ion Battery Chemistries : A Primer*. Elsevier, 2019.

- [68] Tongye WEI et al. “Towards highly stable Li/Na-ion batteries based on vertically aligned VO₂ nanobelt arrays”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 827 (2020), p. 154276.
- [69] M Stanley WHITTINGHAM. “Electrical energy storage and intercalation chemistry”. In : *Science* 192.4244 (1976), p. 1126-1127.
- [70] M Stanley WHITTINGHAM et Akira YOSHINO. “Lithium-Ion Batteries”. In : *Nobel Prize in Chemistry 2019* (2019).
- [71] Bernard WIESENFELD. “Chapitre 6: Les besoins et les réserves en énergie dans le monde”. In : *L'énergie en 2050*. EDP Sciences, 2021, p. 187-216.
- [72] Donna T WRUBLEWSKI. “Analysis for science librarians of the 2019 Nobel Prize in chemistry : Lithium-ion batteries”. In : *Science & Technology Libraries* 39.1 (2020), p. 51-67.
- [73] Changzheng WU, Feng FENG et Yi XIE. “Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications”. In : *Chemical Society Reviews* 42.12 (2013), p. 5157-5183.
- [74] Haoyang WU et al. “One step synthesis of vanadium pentoxide sheets as cathodes for lithium ion batteries”. In : *Electrochimica Acta* 206 (2016), p. 301-306.
- [75] Jiandong WU et al. “Effects of oxygen vacancy on the electrochemical properties of γ -V₂O₅ as cathode material for lithium-ion batteries : a first-principle study”. In : *Journal of Solid State Electrochemistry* (2021), p. 1-9.
- [76] Junxiong WU et al. “Deep Eutectic Solvents for Boosting Electrochemical Energy Storage and Conversion : A Review and Perspective”. In : *Advanced Functional Materials* 31.22 (2021), p. 2011102.
- [77] Chunrong XIONG et al. “Fabrication of silver vanadium oxide and V₂O₅ nanowires for electrochromics”. In : *ACS nano* 2.2 (2008), p. 293-301.
- [78] Xiao-Guang YANG et al. “Challenges and key requirements of batteries for electric vertical takeoff and landing aircraft”. In : *Joule* (2021).
- [79] Jinhuan YAO et al. “Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond”. In : *Energy Storage Materials* 11 (2018), p. 205-259.

- [80] Akira YOSHINO. “The birth of the lithium-ion battery”. In : *Angewandte Chemie International Edition* 51.24 (2012), p. 5798-5800.
- [81] Yuan YUE et Hong LIANG. “Micro-and nano-structured vanadium pentoxide (V₂O₅) for electrodes of lithium-ion batteries”. In : *Advanced Energy Materials* 7.17 (2017), p. 1602545.
- [82] Tianyou ZHAI et al. “Centimeter-long V₂O₅ nanowires : from synthesis to field-emission, electrochemical, electrical transport, and photoconductive properties”. In : *Advanced Materials* 22.23 (2010), p. 2547-2552.
- [83] Hongyu ZHANG, Yaling RONG et Yali CAO. “Enhanced cycling stability of Cu-V₂O₅ composited with low-fraction rGO as cathodes for lithium ion batteries”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 863 (2021), p. 158761.
- [84] Yanjiao ZHANG et al. “Effect of Ga doping on structure and properties of V₂O₅ lithium-ion batteries”. In : *Materials Technology* 35.13-14 (2020), p. 887-895.
- [85] Yue ZHANG et al. “V₂O₅ nanowire composite paper as a high-performance lithium-ion battery cathode”. In : *ACS omega* 2.3 (2017), p. 793-799.
- [86] Shuanghao ZHENG et al. “Multitasking MXene Inks Enable High-Performance Printable Microelectrochemical Energy Storage Devices for All-Flexible Self-Powered Integrated Systems”. In : *Advanced Materials* 33.10 (2021), p. 2005449.
- [87] Junlu ZHU et al. “Green, Template-Less Synthesis of Honeycomb-like Porous Micron-Sized Red Phosphorus for High-Performance Lithium Storage”. In : *ACS nano* 15.1 (2021), p. 1880-1892.
- [88] Yujing ZHU et al. “V₂O₅ Textile Cathodes with High Capacity and Stability for Flexible Lithium-Ion Batteries.” In : *Advanced materials* (2020), e1906205.
- [89] Yujing ZHU et al. “V₂O₅ textile cathodes with high capacity and stability for flexible lithium-ion batteries”. In : *Advanced Materials* 32.7 (2020), p. 1906205.

Annexes

Annexe A

Définitions

A.1 Caractéristiques d'un accumulateur et/ou d'une batterie

A.1.1 Tension nominale

La tension nominale d'un appareil électrique est la tension qui ne doit pas dépasser en fonctionnement normal. Exprimée en V

A.1.2 Capacité

Quantité d'électricité (exprimée en Ah) délivrée par un accumulateur au cours d'une décharge complète

A.1.3 Profondeur de décharge (Depth of Discharge - DOD)

La profondeur de décharge est donnée par (en %) = $(W_{\max} - W_{\text{stock}}) / W_{\max} = 1 - \text{SOC}$

A.1.4 État de charge (State of Charge - SOC)

L'état de charge SOC (State Of Charge) du dispositif de stockage est défini comme le

rapport de l'énergie stockée sur la capacité énergétique : $SOC \text{ (en \%)} = W_{stock} / W_{max}$.

A.1.5 Énergie massique (gravimetric energy density ou specific energy)

Rapport de l'énergie restituable à un régime donné sur la masse de l'accumulateur.
Unité : Wh/kg Notion particulièrement utile pour le dimensionnement d'une batterie dans les systèmes embarqués Par exemple, pour un véhicule électrique : autonomie et vitesse désirées => masse de batteries à embarquer. Intéressante pour comparer, à régime de décharge donné, différents dispositifs de stockage.

A.1.6 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.

A.1.7 La cyclabilité

est le nombre maximal N_{cycle} de charge => charge que peut effectuer le moyen de stockage. L'usure est liée à l'amplitude des cycles et à l'état de charge moyen.

A.1.8 Le coût

Le coût d'investissement et de fonctionnement (maintenance).
=> est indiqué en €/ (kW. h) pour les systèmes dimensionnés en énergie.
=> est indiqué en €/ kW pour les systèmes dimensionnés en puissance.

On rappelle l'équivalence : $W.h = 3600 J$
=> On rappelle $1 J = 1 W$ pendant 1 seconde. => $1W.h = 1 W$ pendant 1 heure = 10 W pendant 6 minutes ...

Annexe B

Software

B.1 EC-Lab® Software

Le logiciel EC-Lab® a été conçu et construit pour contrôler tous nos potentiostats (uniques SP-150, SP-300, SP-200 ou multicanaux : MPG, VMP, VMP2(Z), BiStat, VMP3, VSP et HCP- 803). Chaque carte de canaux de nos instruments multicanaux est un potentiostat/galvanostat indépendant qui peut être contrôlé par le logiciel EC-Lab®.

Chaque canal peut être réglé, exécuté, mis en pause ou arrêté, indépendamment les uns des autres, en utilisant des protocoles identiques ou différents. Tous les paramètres de n'importe quel canal peuvent être modifiés pendant une analyse, sans interrompre l'expérience. Les canaux peuvent être interconnectés et fonctionner de manière synchrone,

Un ordinateur (ou éventuellement plusieurs pour les instruments multicanaux) connecté à l'instrument peut surveiller le système. L'ordinateur peut être connecté à l'instrument via une connexion chacun des utilisateurs est capable de surveiller son propre canal depuis son ordinateur. Plus que des multipotentiostats, nos instruments sont des instruments multi-utilisateurs modulaires, polyvalents et flexibles.

Une fois les protocoles chargés et démarrés depuis le PC, les expériences sont entièrement contrôlées par le firmware embarqué de l'instrument, qui est utilisé pour le stockage des données, la visualisation en ligne et l'analyse et l'affichage des données hors ligne.

Le progiciel d'application fournit des protocoles utiles pour l'électrochimie générale, la corrosion, les batteries, les supercondensateurs, les piles à combustible et les applica-

tions personnalisées. Les techniques électrochimiques usuelles, telles que la Voltamétrie Cyclique, la Chronopotentiométrie, etc..., sont obtenues par associations de séquences élémentaires.

Des tests conditionnels peuvent être effectués à différents niveaux de n'importe quelle séquence sur le potentiel ou le courant de l'électrode de travail, sur le potentiel de la contre-électrode ou sur les paramètres externes.

B.2 Origin Pro®

Origin, le logiciel d'analyse et de visualisation et d'automatisation de données expérimentales

Origin est un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique fournissant tout un éventail de fonctionnalités (analyse de pics, ajustement de courbes, statistiques...) permettant de satisfaire aux exigences de qualité et aux besoins spécifiques de la communauté scientifique (chercheurs, ingénieurs, techniciens...). Origin existe sous deux versions, Origin Standard, offrant les fonctionnalités essentielles, et Origin Pro, pour une utilisation plus poussée.

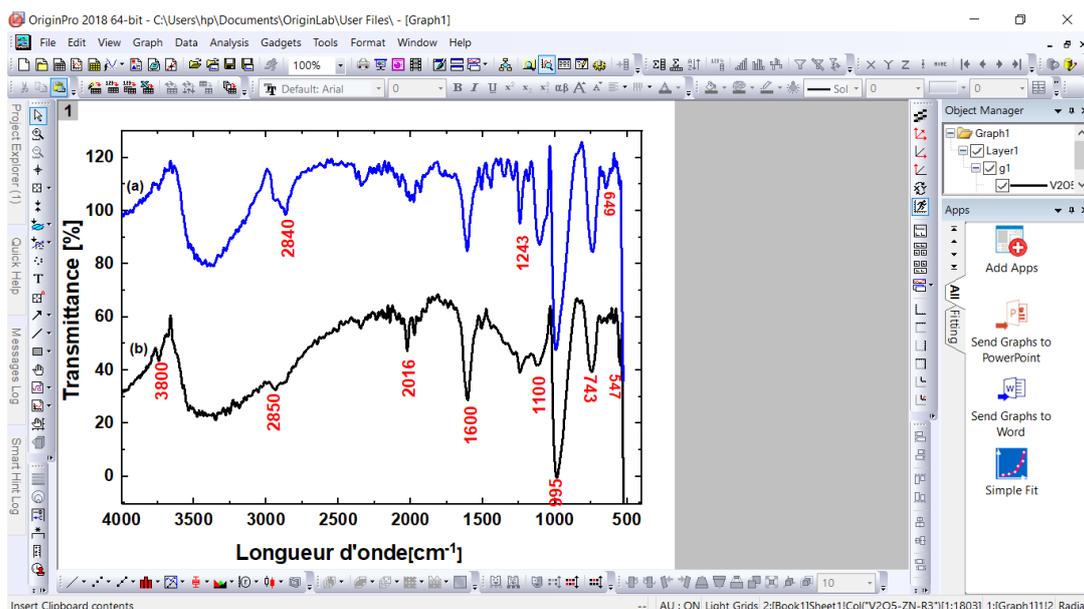


FIG. B.1 : origin Pro® Software.

B.3 Match

Match! est un programme d'identification de phase utilisant des données de diffraction de poudre. Il compare le schéma de diffraction de votre échantillon à une base de données contenant des schémas de référence afin d'identifier les phases présentes. Vous pouvez également effectuer une analyse qualitative et une analyse quantitative (en utilisant le raffinement Rietveld).

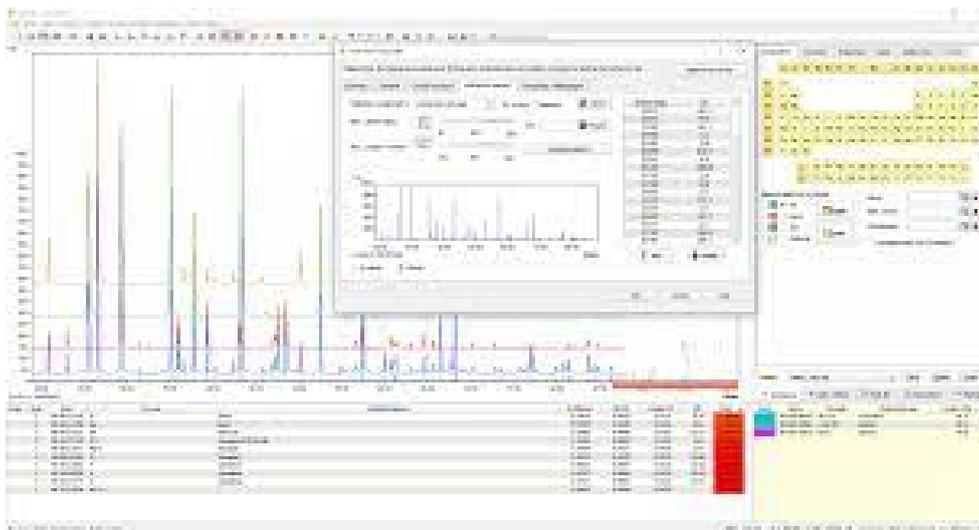


FIG. B.2 : Match Software.

B.4 OMNIC™ FTIR Software

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide, et poudre.

L'analyse des données

Le logiciel de la série OMNIC est une application complémentaire entièrement intégrée et permet d'accéder à un ensemble complet de fonctions de traitement et d'analyse de données effectuant des calculs sur des séries chronologiques entières, ou simplement sur un profil temporel ou un spectre individuel. De plus, la fonction unique de recherche spectrale en un clic de la série OMNIC, associée aux vastes collections de bibliothèques spectrales de Thermo, facilite l'identification des composants matériels à partir d'un spectre FT-IR

ou Raman choisi dans l'ensemble de données.



FIG. B.3 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670.



FIG. B.4 : SOMNIC™ Series Software.

Annexe C

Technologies



FIG. C.1 : Photographie de 1884 qui présenterait la voiture électrique de l'inventeur britannique Thomas Parker.

Batterie application

Les premières voitures électriques se dotaient de batteries au plomb, lourdes et à la capacité limitée. Dans le début des années 90, la technologie lithium-ion a été inventée et s'est rapidement imposée dans l'univers de l'électronique, puis dans celui de l'automobile.

Elle offre une densité énergétique élevée, une très bonne durabilité et n'est pas sujette à l'effet mémoire la figure C.2 et la figure C.3 [4].



FIG. C.2 : Batterie d'une voiture électrique.



FIG. C.3 : Batteries d'un smart phone.

Bornes de recharge

Une borne de recharge se présente généralement sous la forme d'un appareil fixe raccordé directement à un tableau de distribution électrique ou, parfois, branché sur une prise de courant la figure C.4 .



FIG. C.4 : Différents types des bornes de recharge.

Choix de la borne

Il faut noter que toutes les voitures électriques sont fournies avec un câble permettant de recharger sur une prise domestique standard. Il est possible d'utiliser ce câble pour recharger quotidiennement sa voiture électrique. Néanmoins, de nombreux types de bornes de recharge existent sur le marché, la figure C.5.



FIG. C.5 : Borne de recharge Wallbox.



FIG. C.6 : Borne rapide.

Annexe D

Partie données

TAB. D.1 : Consommation mondiale d'énergie primaire par habitant en 2019.

Pays	population mondiale (%)	consommation mondiale (%)	consommation moyenne par habitant (75,7GJ)(%)
Chine	18,47	24,27	130,51
Inde	17,70	5,83	32,89
Afrique	17,2	3,40	20,07
Europe	9,59	14,36	163,27
Etats-Unis	4,25	16,21	379,92

TAB. D.2 : Les principaux métaux qui composent la majorité des cellules des batteries.

Matériaux	Masse moyenne dans la batterie (Kg)
Lithium	6
Cobalt	8
Nickel	29
Manganèse	10
Graphite	52
Aluminium	35
Cuivre	20

Monde La consommation d'énergie par habitant en 2019

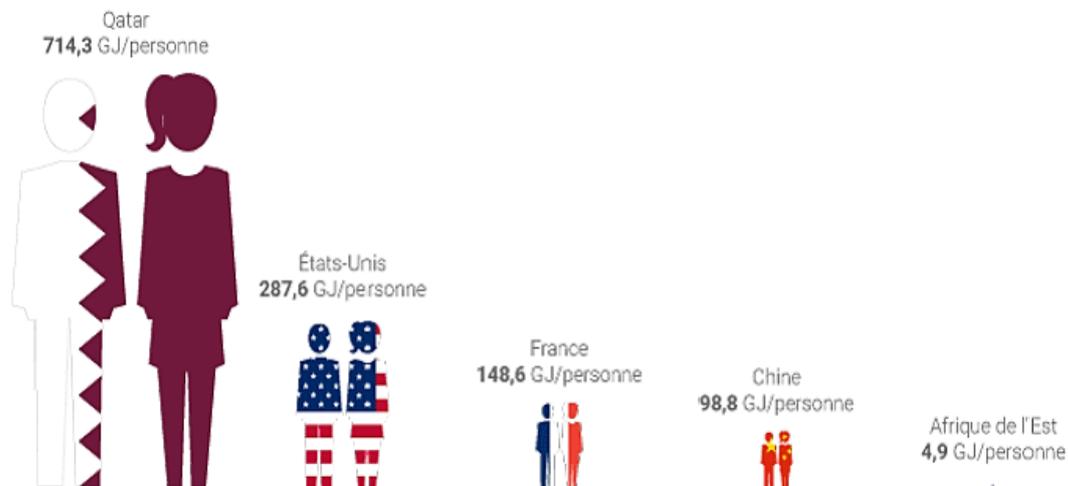


FIG. D.1 : Comparaison de la consommation énergétique par habitant dans le monde 2019.

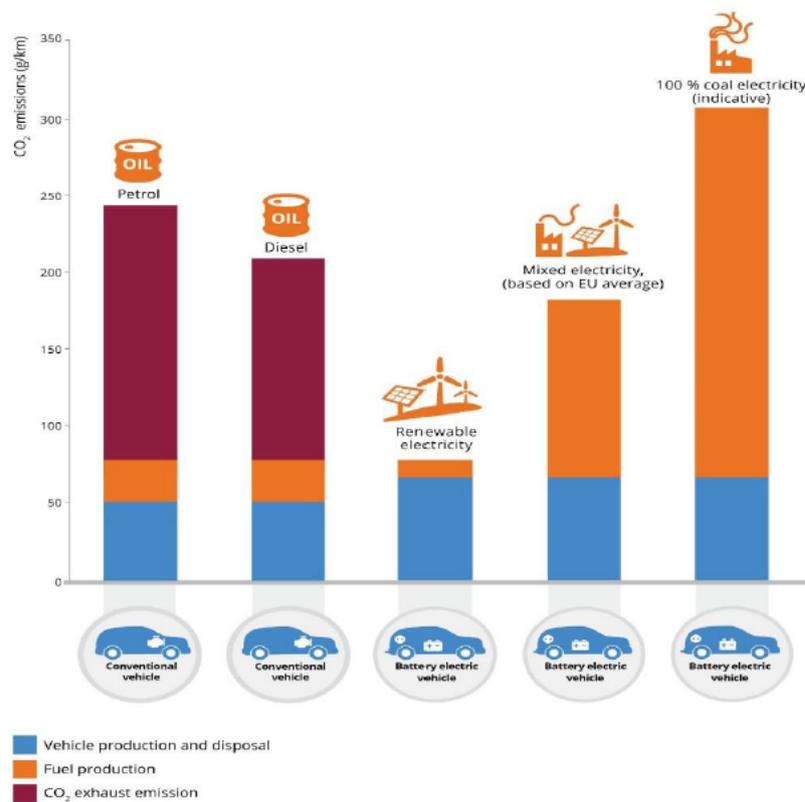


FIG. D.2 : Les émissions de CO₂ sur le cycle de vie pour les différents types de véhicules et de carburants.

D.1 Durée de vie moyenne en cyclage estimée

TAB. D.3 : Les fabricants annoncent des durées de vie en cyclage en précisant les conditions de cyclage appliquées à 25°C et ramenées à 1000 cycles restitués.

Matériaux	C rate	Capacité restitué
LFP/C	A123 System (C/C) : BYD (C/C) : PHET (5C/ 10C) : 100% VALENCE (8C/C/2) : 1000 cycles :	1000 cycles : 5% de capacité perdue 100% DoD : 23,75% de capacité perdue DoD : 12,5% de capacité perdue 26% de capacité perdue
LMO/C	KOKAM polymère (C/C) :	100% DoD : 12,5% de capacité perdue 80% DoD : 2,5% de capacité perdue 20% DoD : 1,7% de capacité perdue
NMC/C	SAMSUNG (0,5C/ 1C) :	1000 cycles : 22,2 % de capacité perdue
LMS/LTO	ALTAIRNANO (2C/6C) :	100% DoD : 3,33% de capacité perdue

TAB. D.4 : La température influe sur le nombre de cycles restitués. Impacts sur la durée de vie dès lors que la température excède 45°C, mais plus ou moins marqué en fonction de la technologie et du fabricant.

Matériaux	La température	Capacité restitué
LFP/C A123 System	25°C	C/C : 5% de capacité perdue
	45°C	1,3C/2,1C : 10% de capacité perdue
	65°C	1,3C/2,1C : 25% de capacité perdue
LFP/C Valence 500 cycles	25°C	C/2/ C/2: 22,7% de capacité perdue
	45°C	C/2/ C/2: 24,2% de capacité perdue
	65°C	C/2/ C/2: 93,8% de capacité perdue

D.2 Les domaines d'application du stockage électrochimique

Nombreux domaines d'applications Caractérisés par profils de fonctionnement spécifiques et, par conséquent, technologies différentes.

TAB. D.5 : Batteries de démarrage pour stockage électrochimique.

Batteries	domaines d'application
Batteries de démarrage	<ul style="list-style-type: none"> - La plus vendue dans le monde. - Utilisée pour le démarrage des moteurs à combustion interne. - Assurer l'éclairage et bien d'autres fonctions. - Fournit de l'énergie lorsque le moteur ne tourne pas ou tourne au ralenti Sinon l'alternateur qui alimente les charges. - Faible coût <p>=> Plomb à électrolyte liquide à plaques planes fines</p> <ul style="list-style-type: none"> - Batteries d'énergies volumique ou massique moyennes.

TAB. D.6 : Batteries de traction pour stockage électrochimique.

Batteries	domaines d'application
Batteries de traction	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisées dans les chariots élévateurs, les engins de manutention et de levage, les fauteuils roulants pour handicapés, les vélos à assistance électrique (VAE) - Fournir la puissance au moteur mais exigent également une énergie suffisante pour procurer une autonomie compatible avec leur usage. -Elles sont utilisées en cyclage simple : décharge plus ou moins profonde suivie d'une charge complète. -Les périodes de décharge et de charge sont donc séparées. -Chariots élévateurs, engins de manutention et de levage,... : la masse n'a peu d'importance (utilisation éventuelle d'un lest) <p>=> Plomb ouvert (donc maintenance), plaques tubulaires à fort taux (5 à 11%) d'antimoine (Sb).</p> <ul style="list-style-type: none"> -Fauteuils roulants pour handicapés : plomb ouvert plaques planes « petite traction » à plaques planes épaisses avec antimoine ou plomb à recombinaison « étanches » . -Vélos à assistance électrique : lithium-ion et lithium-ion polymère

TAB. D.7 : Batteries embarquées pour stockage électrochimique.

Batteries	domaines d'application
Batteries embarquées	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisées dans les voitures électriques (VE) ou hybrides (VEH) ainsi que voitures de golf, karts électriques,...ici l'énergie de freinage est récupérée dans la batterie. -Il apparaît des pics de charge pendant les phases de freinage. -Dimensionnements et conceptions adaptés pour assurer les exigences en puissance et/ou en énergie requises pour répondre aux différents profils d'usage. -Trois profils d'usage définis suivant fonctionnement : <ul style="list-style-type: none"> - véhicule hybride, - hybride plug-in (hybride rechargeable), - électrique pur.

TAB. D.8 : Batteries embarquées pour véhicule électrique pour stockage électrochimique.

Batteries	domaines d'application
Batteries embarquées pour véhicule tout électrique	<ul style="list-style-type: none"> - Batteries dimensionnées plutôt en énergie (capacité suffisante) afin d'assurer une autonomie suffisante. - Cycle de charge-décharge profond quasi quotidien. - Batteries conçues pour le cyclage - Passé : plomb, NiCd. - Maintenant Lithium-ion et lithium métal.

TAB. D.9 : Batteries stationnaires pour stockage électrochimique.

Batteries	domaines d'application
Batteries stationnaires	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisées dans des applications très variées : <ul style="list-style-type: none"> - alimentations de secours (ou UPS en anglais pour Uninterruptible Power Supply) ; - sauvegarde de mémoire ; - alimentation décentralisée (dont photovoltaïque) ; - aide à la stabilité des réseaux électriques.

TAB. D.10 : Batteries pour sauvegarde de mémoires et d'informations pour stockage électrochimique.

Batteries	domaines d'application
Batteries pour sauvegarde de mémoires et d'informations	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisées pour : - sauvegardes de mémoires ; - fonctionnement de l'horloge interne dans ordinateurs ; - montres sans piles (Casio photovoltaïques, les Seiko Kinetic®) ; - systèmes nécessitant qu'une partie de l'électronique soit alimentée entre les plages de fonctionnement normal. - Puissances et énergies extrêmement faibles. - Accumulateurs de quelques mAh. NiCd -> Lithium (Supercondensateurs)