



HAL
open science

Les phases omega-LixV₂O₅, nouveaux matériaux d'électrode pour batteries au lithium. Caractérisation structurale et électrochimique

Hélène Cognac-Auradou

► **To cite this version:**

Hélène Cognac-Auradou. Les phases omega-LixV₂O₅, nouveaux matériaux d'électrode pour batteries au lithium. Caractérisation structurale et électrochimique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10636 . tel-00139023

HAL Id: tel-00139023

<https://theses.hal.science/tel-00139023>

Submitted on 28 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

n° d'ordre : 981

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Hélène COGNAC-AURADOU**
Ingénieur ENSCR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

TITRE : Les phases ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nouveaux matériaux d'électrode pour batteries au lithium. Caractérisation structurale et électrochimique.

Soutenue le : 22 Décembre 1993

Après avis de : MM N. BAFFIER
M. FIGLARZ

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU
N. BAFFIER
M. FIGLARZ
M. BROUSSELY
C. DELMAS
J.P. DOUMERC

Professeur
Professeur
Professeur
Conseiller scientifique - SAFT
Directeur de Recherche au CNRS
Directeur de Recherche au CNRS

Président
Rapporteurs

Examineurs

A M. DEVALETTE,

pour la confiance qu'il m'a accordée et
pour ses grandes qualités humaines et
scientifiques.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein du groupe "Ionique du Solide", interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux (Université Bordeaux I).

Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, a bien voulu juger ce travail. Je tiens à l'en remercier.

De même, Monsieur le Professeur M. FIGLARZ, Directeur du Laboratoire de Chimie et de Réactivité des Solides de l'Université de Picardie (Amiens), a bien voulu nous faire bénéficier de sa grande expérience en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteur. Je tiens à lui exprimer, ici, ma profonde reconnaissance.

Monsieur N. BAFFIER, Professeur à l'Université de Paris VI, a bien voulu mobiliser son temps et sa compétence pour juger ce travail en tant que rapporteur ; qu'il en soit vivement remercié.

Monsieur J.P. DOUMERC nous a fait bénéficier, avec beaucoup de gentillesse, de ses compétences et de ses conseils au cours de nombreuses discussions. Il a bien voulu participer au jury de ce travail ; qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à remercier monsieur M. BROUSSELY, conseiller scientifique à la SAFT, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Monsieur C. DELMAS, Directeur de recherche au CNRS, a dirigé et suivi mes travaux avec compétence et rigueur. Je tiens à lui exprimer mes remerciements.

Je remercie E. FARGIN, Maître de conférence à l'Université Bordeaux I, pour sa précieuse aide en matière de spectroscopie d'absorption des rayons X ainsi que pour sa disponibilité.

Ma reconnaissance va également à F. WEILL, Chargé de recherche au CNRS, pour son importante et toujours souriante contribution à l'étude par microscopie électronique à transmission.

Que J.C. LASSEGUES, Directeur de recherche au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, trouve ici mes remerciements pour son aide précieuse et sa grande disponibilité dans l'étude par spectroscopie infrarouge.

Je remercie également Monsieur A. LEVASSEUR, co-responsable de l'équipe "Ionique du Solide", pour ses conseils.

Monsieur M. MENETRIER, Ingénieur de recherche au CNRS, m'a aidé tout particulièrement au niveau informatique. Qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à remercier tous les chercheurs et les techniciens du Laboratoire pour leur soutien scientifique et moral, en particulier :

S. BRETHES, J.P. CAZORLA, J.M. DANCE, G. DEMAZEAU, C. DENAGE, P. DORDOR, H. DUJARRIC, B. GUILLAUME, A. LARGETEAU, E. MARQUESTAUT, L. RABARDEL, L. TRUT et J. VILLOT.

Je tiens à remercier l'ADEME, et plus particulièrement G. CHAUMAIN, pour le soutien financier qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier, pour leur formidable esprit d'entraide et de camaraderie, mes collègues étudiants du Laboratoire et tout particulièrement ceux des équipes "Haute Pression" et "Ionique du Solide".

SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	15

PARTIE A : ω -Li_xV₂O₅

A.I- INTRODUCTION

<u>A.II- ETUDE DES PHASES SURINTERCALEES : $x \geq 2$</u>	14
--	----

<u>A.II.1- Etude électrochimique</u>	14
--	----

A.II.1.1- <u>Cyclages intensiostatiques</u>	14
---	----

A.II.1.2- <u>Etude par voltamétrie cyclique</u>	18
---	----

a- Principe de la mesure.	21
---------------------------	----

b- Optimisation de la vitesse de balayage.	24
--	----

c- Cyclages voltamétriques dans la gamme de tension 3,6 - 1,7 V.	26
--	----

d- Influence de l'ajout d'un conducteur électronique.	30
---	----

A.II.1.3- <u>Relation entre le comportement électrochimique et le mode de préparation du matériau de départ.</u>	32
--	----

a- Pureté de l'oxyde.	32
-----------------------	----

b- Traitement thermique de l'oxyde.	37
-------------------------------------	----

A.II.2- Préparation par voie chimique des phases ω-Li_xV₂O₅	39
a- Préparation.	41
b- Etude du comportement électrochimique des phases préparées par voie chimique.	44
c- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.	46
d- Etude de la texture des matériaux préparés par réaction d'oxydo-réduction chimique.	52
A.II.3- ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DES PHASES	
ω-Li_xV₂O₅ (x = 3 et 0,1)	58
A.II.3.1- <u>La phase ω-Li₃V₂O₅</u> .	58
a- Analyse calorimétrique.	58
b- Etude électrique.	62
c- Discussion.	65
A.II.3.2- <u>La phase ω-Li_{0,1}V₂O₅</u> .	66
A.III- ETUDE STRUCTURALE	70
A.III.1- MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION	70
A.III.2- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	79
A.III.3- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X	83
A.III.3.1- <u>Résultats XANES</u>	83
a- Matériaux préparés par voie chimique.	84
b- Matériaux préparés par voie électrochimique.	88
c- Discussion.	90
A.III.3.2- <u>Résultats EXAFS</u> .	93
a- Distances calculées pour la première sphère de coordination.	96
b- Distances calculées pour la seconde sphère de coordination.	98
c- Discussion.	101
A.IV- Conclusion	106
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A</u>	108

PARTIE B : ETUDE DES SYSTEMES
Li - $M_{0y}V_{2-y}O_5$ ET Li - $M_6V_9O_{40}$

<u>B.I- INTRODUCTION</u>	115
<u>B.II- PREPARATION ET CARACTERISATION DES</u> <u>MATERIAUX $M_{0y}V_{2-y}O_5$</u>	121
B.II.1- <u>LA SOLUTION SOLIDE $M_{0y}V_{2-y}O_5$</u>	121
B.II.1.1- <u>Préparation</u>	121
B.II.1.2- <u>Caractérisation</u>	123
B.II.2- <u>LA PHASE $M_6V_9O_{40}$</u>	132
B.II.2.1- <u>Préparation</u>	132
B.II.2.2- <u>Caractérisation</u>	132
<u>B.III- ETUDE ELECTROCHIMIQUE</u>	135
B.III.1- <u>ETUDE DU COMPORTEMENT EN CYCLAGE DE BATTERIES</u> <u>Li // $M_{0y}V_{2-y}O_5$</u>	135
B.III.2- <u>ETUDE DU COMPORTEMENT EN CYCLAGE DE BATTERIES</u> <u>Li // $M_6V_9O_{40}$</u>	139
B.III.3- <u>ETUDE DE LA PREMIERE DÉCHARGE DE BATTERIES</u> <u>Li // $M_{0y}V_{2-y}O_5$ ($0 \leq y \leq 0,6$)</u>	141
<u>B.IV- PREPARATION ET CARACTERISATION DES</u> <u>MATERIAUX PREPARES PAR VOIE CHIMIQUE</u>	154
B.IV.1- <u>ETUDE DES PHASES INTERCALEES A L'IODURE DE LITHIUM</u>	154
a- Préparation	155
b- Etude structurale	156

B.IV.2- <u>ETUDE DES PHASES INTERCALÉES AU BUTYLLITHIUM</u>	163
a- Préparation.....	163
b- Etude électrochimique.....	164
c- Caractérisation structurale.....	164
B.IV.3- <u>INTERCALATION AU n-BuLi DANS LA PHASE Mo₆V₉O₄₀</u>	177
a- préparation.....	177
b- Etude structurale.....	178
B.V- <u>CONCLUSION</u>	181
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B</u>	183
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	187
<u>ANNEXE I</u>	
<u>CYCLAGES INTENSIOSTATIQUES</u>	192
<u>ANNEXE II</u>	
<u>SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X</u>	196

INTRODUCTION GENERALE

La consommation d'énergie ne cesse d'augmenter. Certains pays appliquent une politique d'autonomie énergétique. Cette autonomie passe par la production et l'utilisation accrue d'énergie électrique (un des cas marquants est la voiture électrique).

Très facilement transportable, l'énergie électrique n'est pas aisément stockable. Le stockage est, par conséquent, une des priorités de la recherche dans ce domaine.

Une des solutions au stockage de l'énergie réside dans l'emploi de générateurs électrochimiques qui permettent de produire de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique.

Les accumulateurs au lithium constituent une source d'énergie électrique particulièrement bien adaptée à de très nombreuses applications. En effet, l'intercalation d'une quantité d'ions Li^+ dans un matériau hôte nécessite l'intercalation d'une quantité équivalente d'électrons et permet, ainsi, le stockage d'énergie électrique dans le système électrochimique : Li/électrolyte liquide/matériau d'intercalation.

Le choix d'un matériau d'électrode positive est basé sur de nombreuses considérations, dont les suivantes :

- ◆ matériau à couple redox interne susceptible d'intercaler les ions Li^+ .
- ◆ bonnes conductivités électronique et ionique des matériaux intercalés.
- ◆ faible variation du volume de l'électrode positive au cours de l'intercalation/désintercalation.
- ◆ absence de réaction entre l'électrolyte liquide et le matériau d'électrode.

Parmi les nombreux matériaux qui ont été proposés comme électrode positive, seuls quelques uns sont susceptibles de présenter des applications. C'est le cas de MnO_2 (sous diverses formes), LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiCoO_2 et V_2O_5 .

Dans ce mémoire, composé de deux parties principales, nous nous sommes intéressés à de nouveaux matériaux dérivants de V_2O_5 .

- la première est consacrée à l'étude générale du matériau $\omega-Li_xV_2O_5$, les résultats obtenus au cours des cyclages électrochimiques étant très prometteurs [1] sur le plan appliqué. Par conséquent, une étude structurale suivie d'une caractérisation physico-chimique a été réalisée.

- la seconde partie traite de l'intercalation du lithium à température ambiante dans des oxydes appartenant à la solution solide $Mo_yV_{2-y}O_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$) dont V_2O_5 est une des composition extrême. Les bronzes $M_xMo_yV_{2-y}O_5$ où M est un métal alcalin, avaient été synthétisés sous haute température au laboratoire [2-5].

Ces matériaux ont été choisis car ils étaient susceptibles de permettre, en abaissant le pouvoir oxydant des matériaux, d'abaisser le potentiel des générateurs. Par conséquent, il était possible que les capacités électrochimiques de ces générateurs soient supérieures à celles des générateurs construits à partir de l'oxyde non substitué.

Afin de caractériser ces bronzes une étude par diffraction et absorption des rayons X des matériaux $Li_xMo_yV_{2-y}O_5$ obtenus par voie chimique et électrochimique a été réalisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. DELMAS, A. LEVASSEUR, M. MENETRIER and S. BRETHERS
French Patent 8903638 (1989).
2. J. DARRIET
Thèse, Université de BORDEAUX (1971).
3. J. GALY, J. DARRIET et D. CANALS
C. R. Acad. Sc. Paris, **264**, 579 (1967).
4. J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J. B. GOODENOUGH
J. Solid State Chem., **1**, 339 (1970).
5. J. DARRIET, J. GALY et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., **3**, 604 (1971).

PARTIE A

ω -Li_xV₂O₅

A.I- INTRODUCTION

L'intercalation du lithium dans V_2O_5 a donné lieu à un nombre considérable de travaux étant donné l'intérêt que présentent les batteries Li/V_2O_5 du point de vue appliqué. La plupart des travaux ont porté sur le domaine $Li_xV_2O_5$, $0 \leq x \leq 1$, qui présente une parfaite réversibilité, comme l'indique l'allure de la courbe de cyclage réalisée dans le domaine de potentiel 3,0 - 3,6 V, représentée sur la figure A.I.1a [1-3]. En effet, quel que soit le nombre de cycles réalisés, on observe systématiquement les plateaux de la première décharge. L'énergie massique fournie par un tel système est relativement élevée: 350 - 380 Wh/kg de V_2O_5 . L'utilisation de ce couple électrochimique conduit à un accumulateur réel, développé par divers fabricants de batteries, ayant une énergie massique de 100 Wh/kg.

Les matériaux, $Li_xV_2O_5$, qui se forment au cours de la décharge ont été identifiés et étudiés [3a-8]. Une courbe réalisée en O.C.V. (Open Circuit Voltage) à $180 \mu A/cm^2$ dans ce domaine d'intercalation est représentée, à titre d'exemple, sur la figure A.I.1b. On observe une variation continue du potentiel, même au niveau de ce qui semble, à grande échelle, être un plateau de potentiel. Cependant P.G. DICKENS et al. [1] qui ont étudié ce domaine avec précision ont donné le diagramme de phase présenté à la figure A.I.2. La phase de type α ($0 \leq x \leq 0,1$) coexiste avec la phase de type ϵ ($0,35 \leq x \leq 0,7$) pour le domaine de potentiel correspondant au premier "plateau". Dans le second plateau de potentiel la phase de type ϵ coexiste avec la phase de type δ ($0,9 \leq x \leq 1,0$). La figure A.I.3 représente les structures des phases α et δ , cette dernière ayant été étudiée par diffraction de neutrons [4]. La parenté structurale des phases ϵ et δ avec l'oxyde de départ confirme le caractère topochimique de la réaction et sa réversibilité.

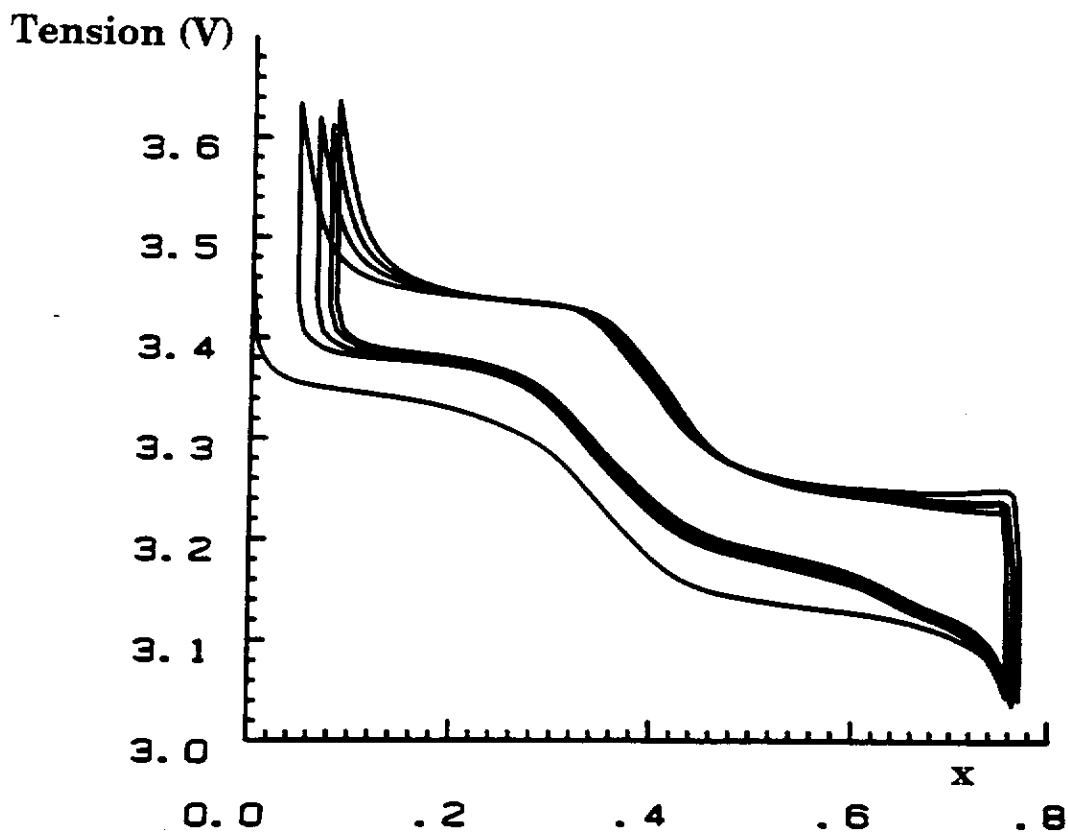


Figure A.I.1a Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{ketjenblack}$ dans le domaine de potentiel 3,05 - 3,65 V ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

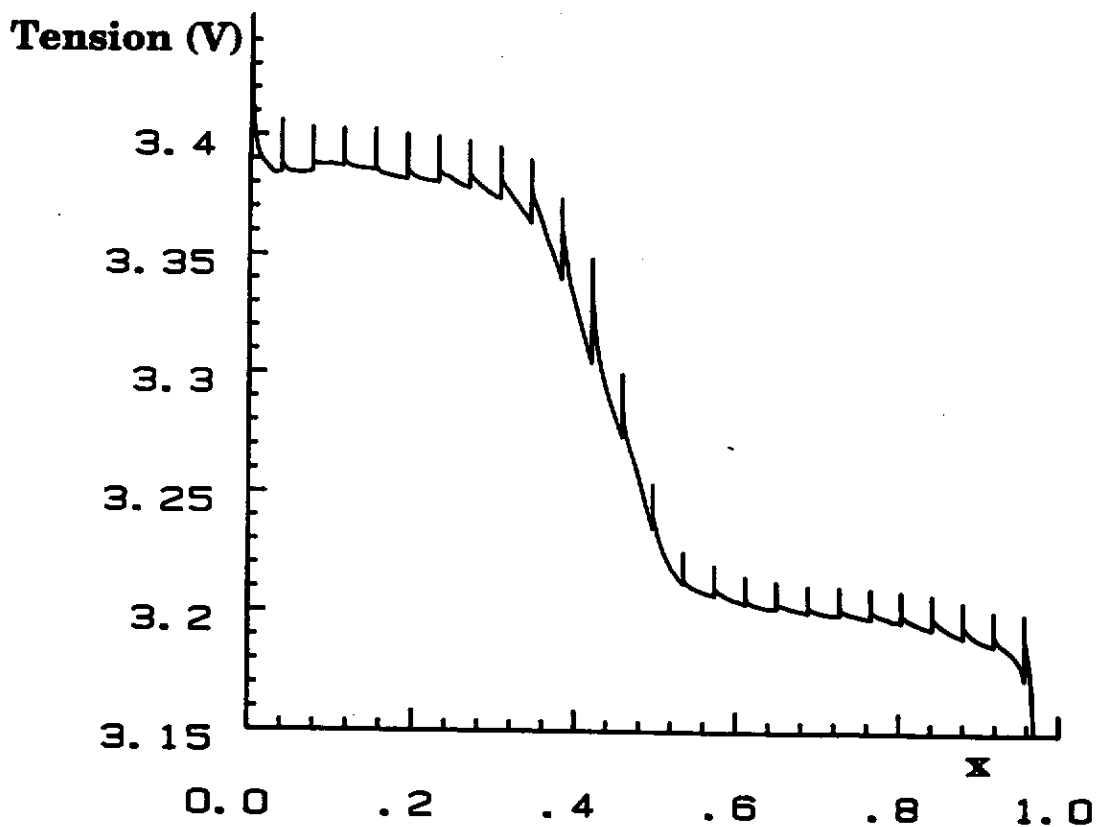


Figure A.I.1b Courbe de décharge avec relaxation d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{ketjenblack}$ dans le domaine d'intercalation $0 \leq x \leq 1,0$ ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

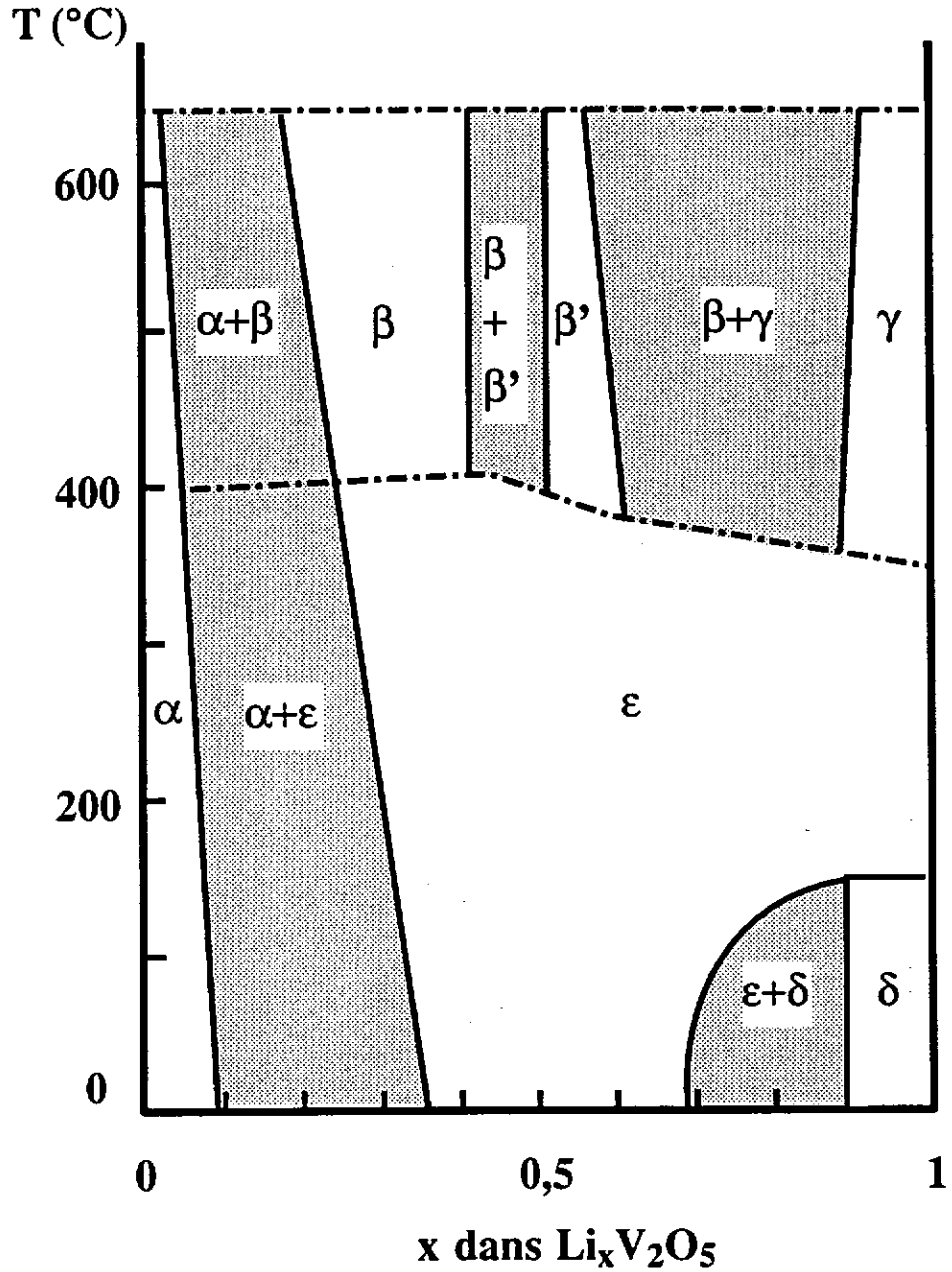


Figure A.I.2 Domaines d'existence des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$). Pour les basses températures, résultats de D.W. MURPHY et al. [2], pour les hautes températures de J. GALY et al. [9-14].

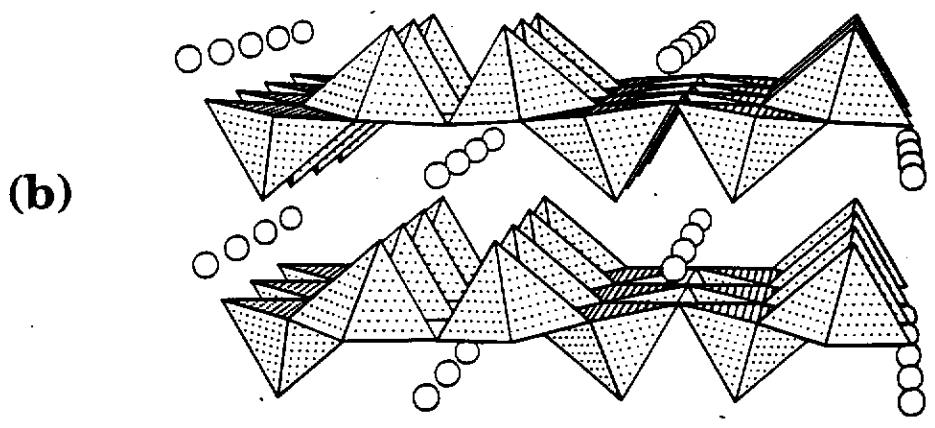
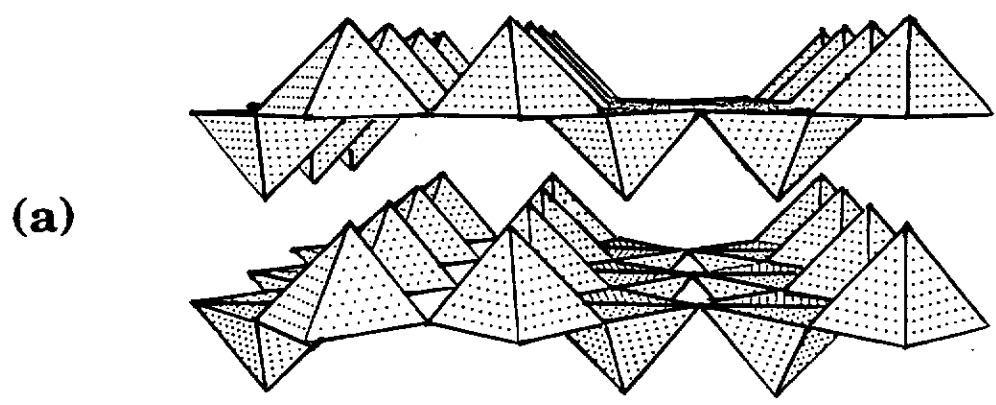


Figure A.I.3 Relations structurales entre les phases α et $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ [10, 15].

Le domaine de composition $1 \leq x \leq 2$ a été étudié au laboratoire par J.M. COCCIANTELLI et al. [4a, 16-18] ainsi que par D. GOURIER et al. [5]. La courbe représentant le premier cycle électrochimique d'une batterie Li//V₂O₅ lorsque l'intercalation est poursuivie au delà de $x = 1$ est représentée sur la figure A.I.4. Une forte chute de potentiel est observée pour un taux d'intercalation, $x = 1$. Pour les valeurs supérieures de x , il y a formation irréversible d'une phase de type γ . Le processus de formation de la phase γ à partir de la phase δ est relativement complexe, il dépend des conditions de cyclage et peut dans certains cas, nécessiter plusieurs cycles. Lorsque cette phase a été complètement formée, elle peut être cyclée dans le domaine de composition, $0 \leq x \leq 2$. Ce matériau avait été synthétisé au laboratoire par voie chimique à haute température pour la composition Li₁V₂O₅ [10]. L'irréversibilité de la formation se traduit par une différence de la forme de la courbe de seconde décharge par rapport à la courbe de première décharge. En effet, au cours de l'intercalation de plus d'un atome de lithium par V₂O₅, une réorganisation des polyèdres du vanadium a lieu car dans la phase δ -Li_xV₂O₅ tous les sites disponibles pour les atomes de lithium sont occupés. Le squelette de la phase γ reste inchangé au cours de la désintercalation. Pour $x = 0$, on obtient la phase notée γ -V₂O₅. Les structures des phases δ et γ sont représentées comparativement à la figure A.I.5. Les performances électrochimiques de ce matériau sont très intéressantes : 2 ions lithium peuvent être intercalés et désintercalés réversiblement dans le domaine $0 \leq x \leq 2$ [19, 20].

Le domaine de composition suivant, correspondant au quatrième plateau de la première décharge, a été longtemps considéré comme inintéressant, car il semblait correspondre à une complète irréversibilité pour $x > 2,4$ [21-23].

Cependant l'existence d'un plateau de potentiel pour une tension voisine de 2 V et d'un domaine de composition $2 \leq x \leq 3$ (figure A.I.6) nous a incité à entreprendre une étude des phases Li_xV₂O₅ lorsque ces matériaux sont fortement insérés.

Tension (V)

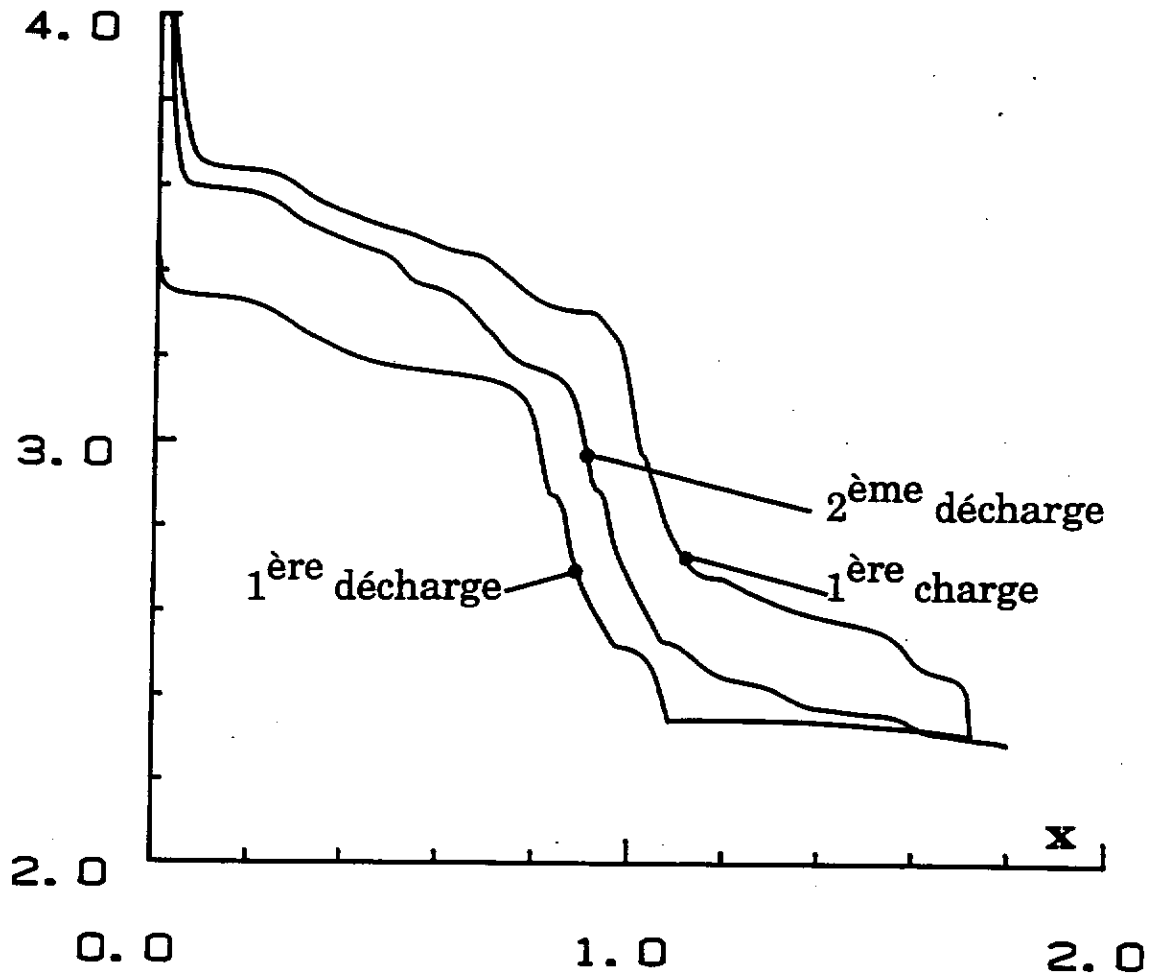


Figure A.I.4 Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ +ketjenblack et téflon, réalisée dans le domaine de potentiel, 2,3 - 4,0 V.

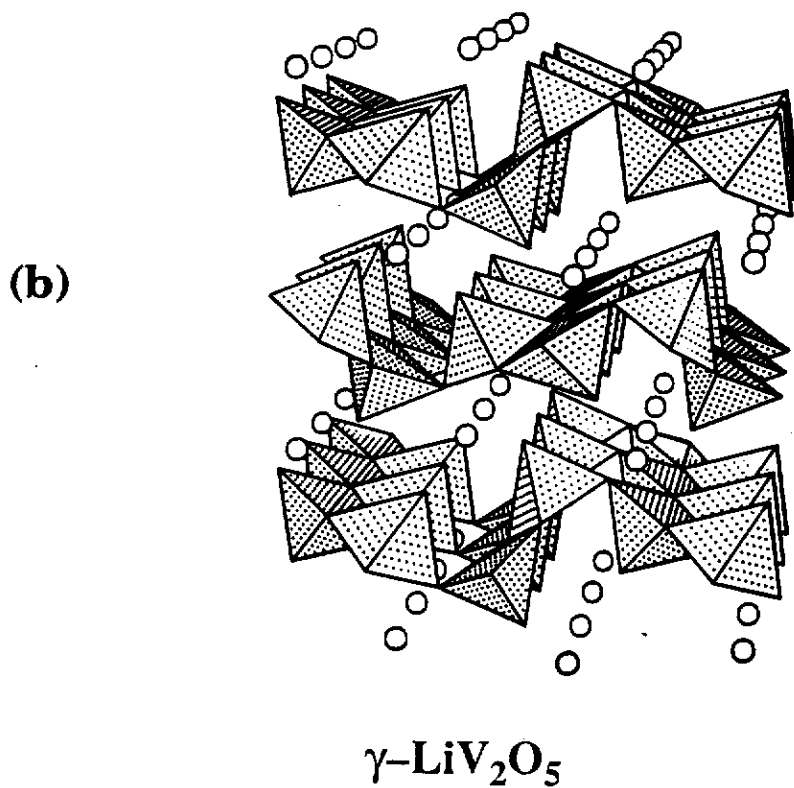
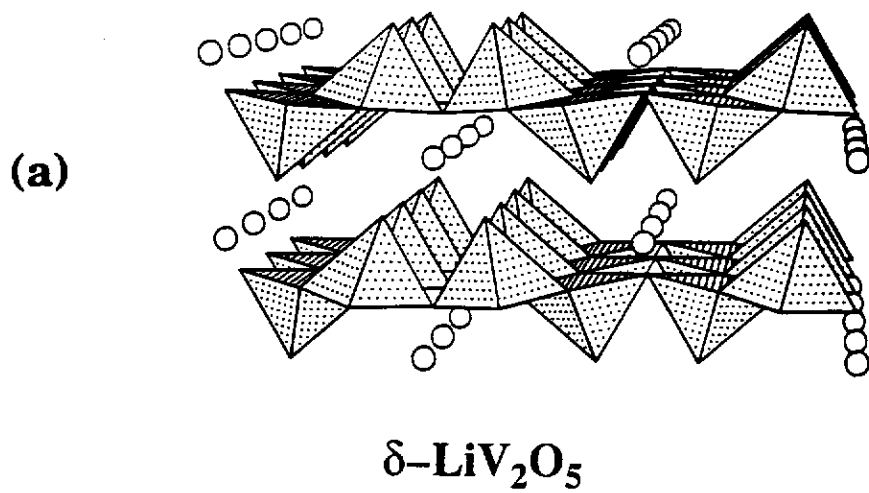


Figure A.I.5 Représentation en perspective des structures des phases $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ (a) et $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ (b) [19].

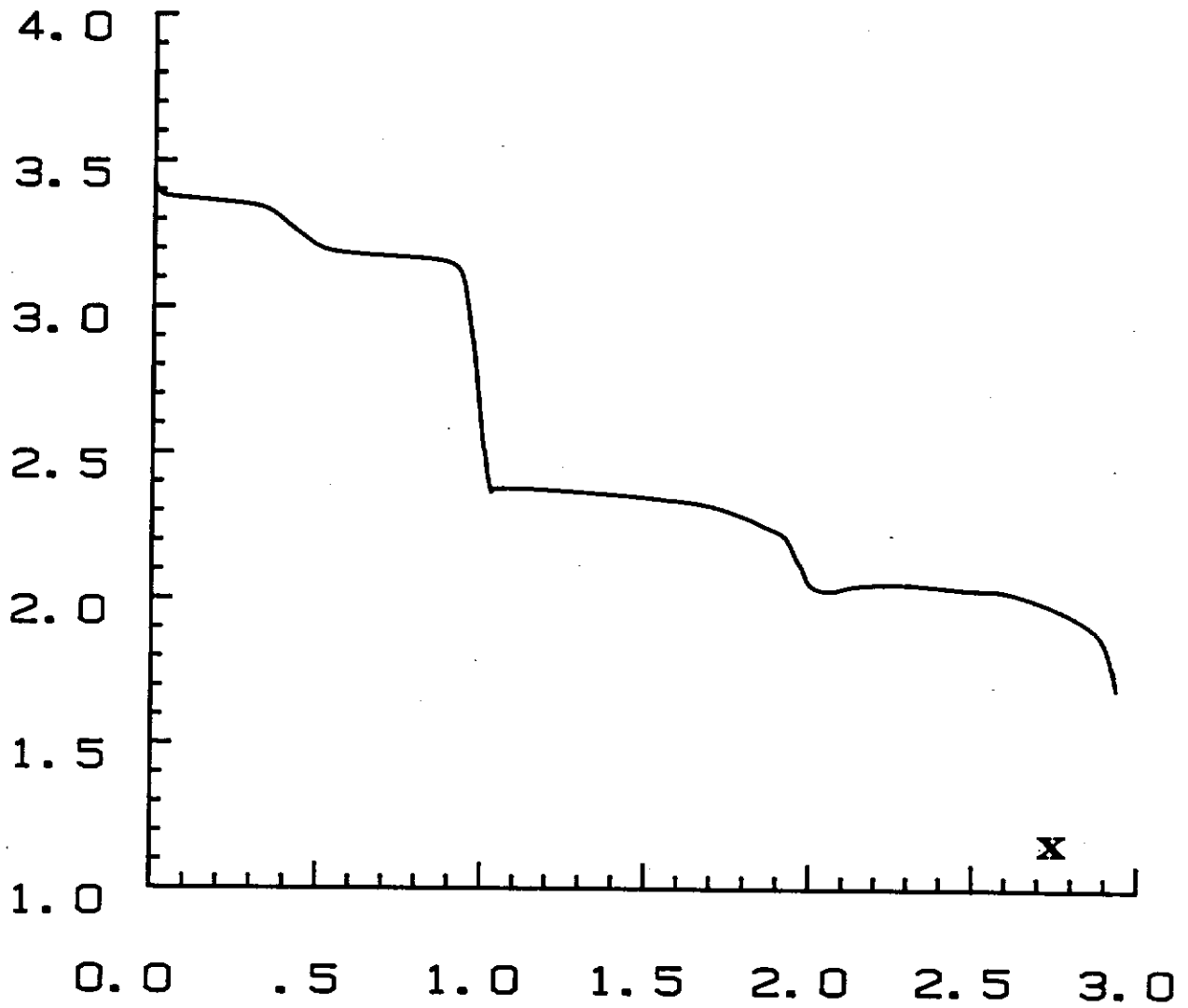
Tension (V)

Figure A.I.6 Première décharge d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack, J = 180 μA/cm²
(C/170).

A.II- ETUDE DES PHASES SURINTERCALEES : $x \geq 2$.

A.II.1- Etude électrochimique.

A.II.1.1- Cyclages intensiostatiques.

La figure A.II.1a représente la courbe de cyclage obtenue à partir de V_2O_5 lorsque la première décharge est poursuivie jusqu'à la tension de 1,9 V. Le quatrième plateau correspond à la formation irréversible d'un nouveau matériau $\omega-Li_xV_2O_5$ ($x \approx 3$) [24] (la dernière lettre de l'alphabet grec a été choisie pour désigner la phase $Li_xV_2O_5$ la plus intercalée à ce jour). Si le générateur est alors rechargé, la forme de la courbe de première charge n'est plus identique à celle de la première décharge. Afin de connaître le comportement du matériau à l'équilibre thermodynamique, un cycle a été réalisé en O.C.V. à partir de $x = 1$. Il est représenté à la figure A.II.1b. Tous les plateaux ont disparu et l'allure est typique de l'existence d'une solution solide continue sur tout le domaine de composition.

Ainsi que le montre la figure A.II.1a, l'intercalation/désintercalation du lithium dans la structure $\omega-Li_xV_2O_5$ est possible sur un large domaine de composition, $0,8 \leq x \leq 2,5$, dans le cas d'un cyclage réalisé entre 3,4 et 1,9 V et $0,3 \leq x \leq 2,4$ entre 3,8 et 1,9 V (fig. A.II.2a). La valeur inférieure du taux de lithium obtenue expérimentalement ne semble limitée que par la stabilité de l'électrolyte en oxydation.

Il faut remarquer que Y. SAKURAI et al. ont obtenu des courbes de cyclage dont l'allure est identique à celle des courbes que l'on vient de décrire en utilisant une phase, V_2O_5 amorphe, stabilisée par quelques pour-cent de P_2O_5 [25, 26]. Cette

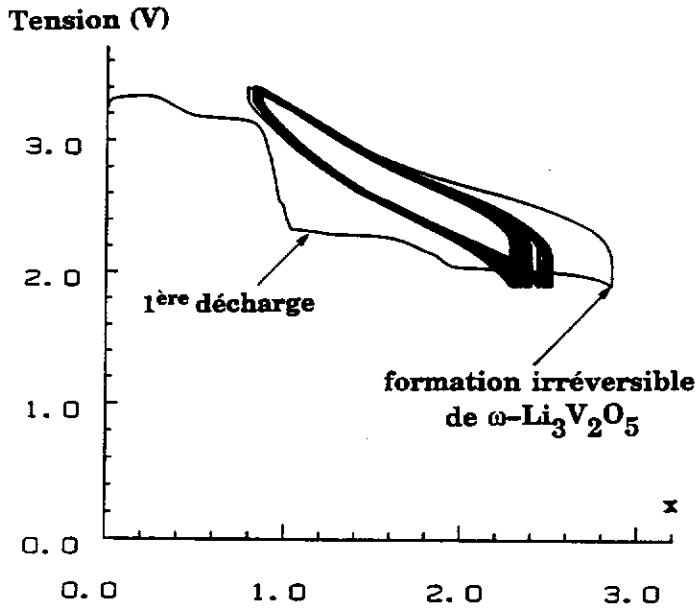


Figure A.II.1a

Courbe de cyclage d'une batterie

Li/V₂O₅+ketjenblack réalisée dans le domaine de potentiel, 3,4 - 1,9 V ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2 - \text{C}/35$).

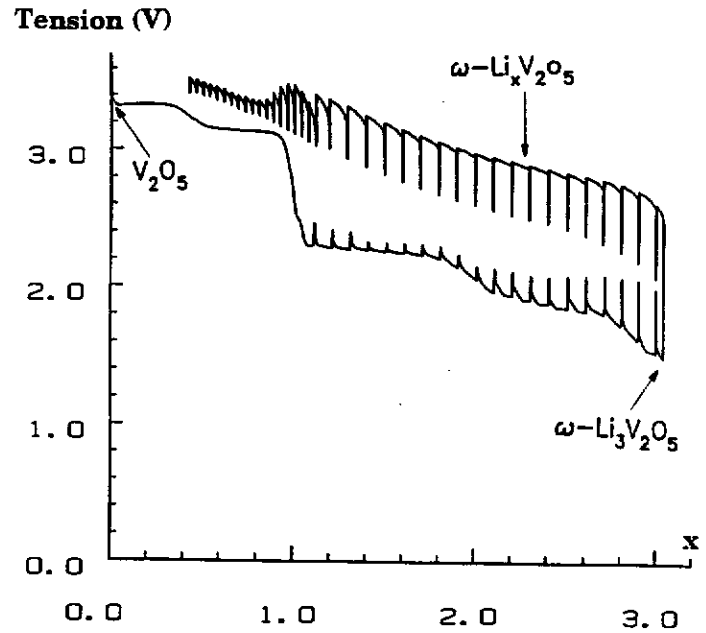


Figure A.II.1b

Premier cycle d'une batterie

Li/V₂O₅+ketjenblack réalisé en OCV à partir de $x = 1$, entre 1,5 et 3,6 V.

Densité d'énergie
(Wh/kg)

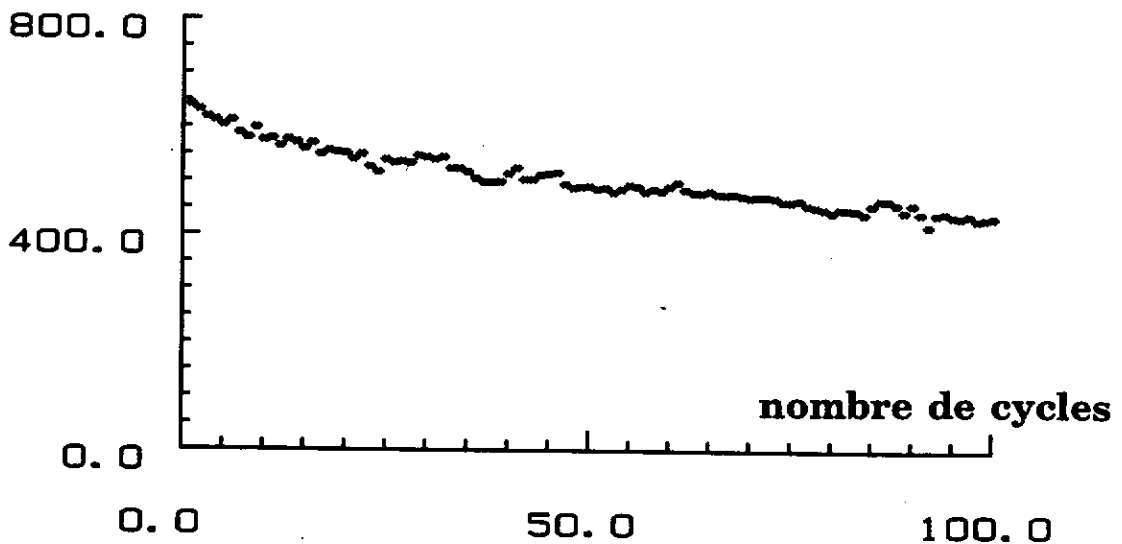


Figure A.II.1c Evolution de l'énergie massique par kilo de V₂O₅ en fonction du nombre de cycles d'une batterie Li/V₂O₅+ketjenblack cyclée en courant continu dans le domaine de potentiel, 3,4 - 1,9 V.

Tension (V)

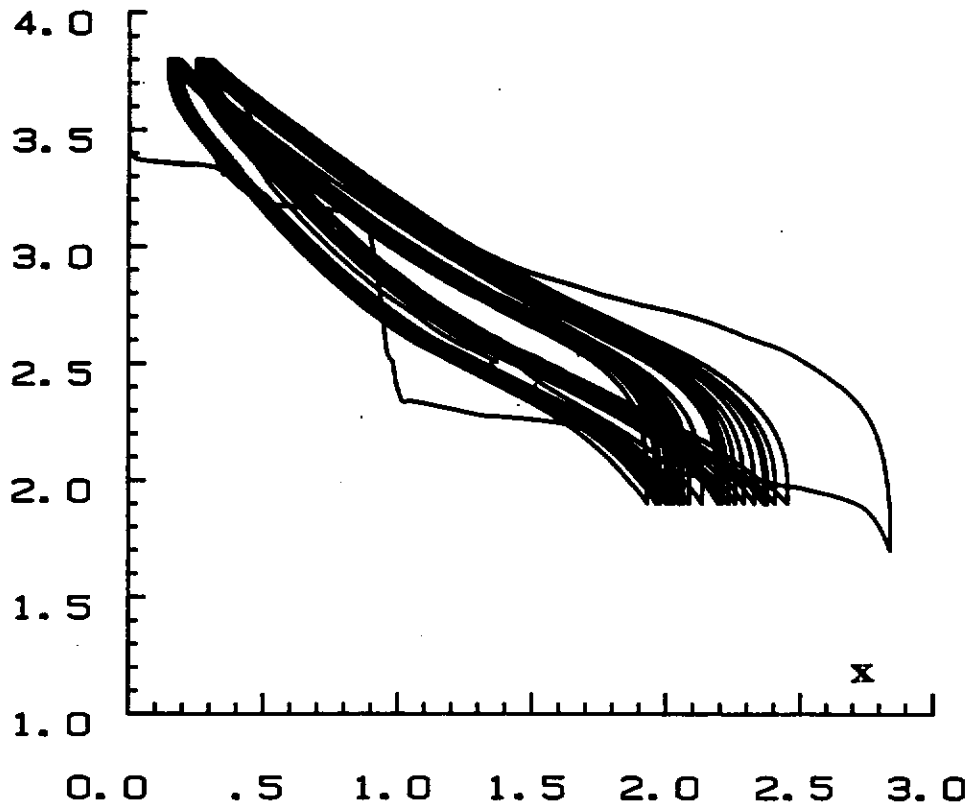


Figure A.II.2a Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{ketjenblack}$ dans le domaine de potentiel 3,8 - 1,9 V ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2 - \text{C}/108$).

Densité d'énergie

(Wh/kg)

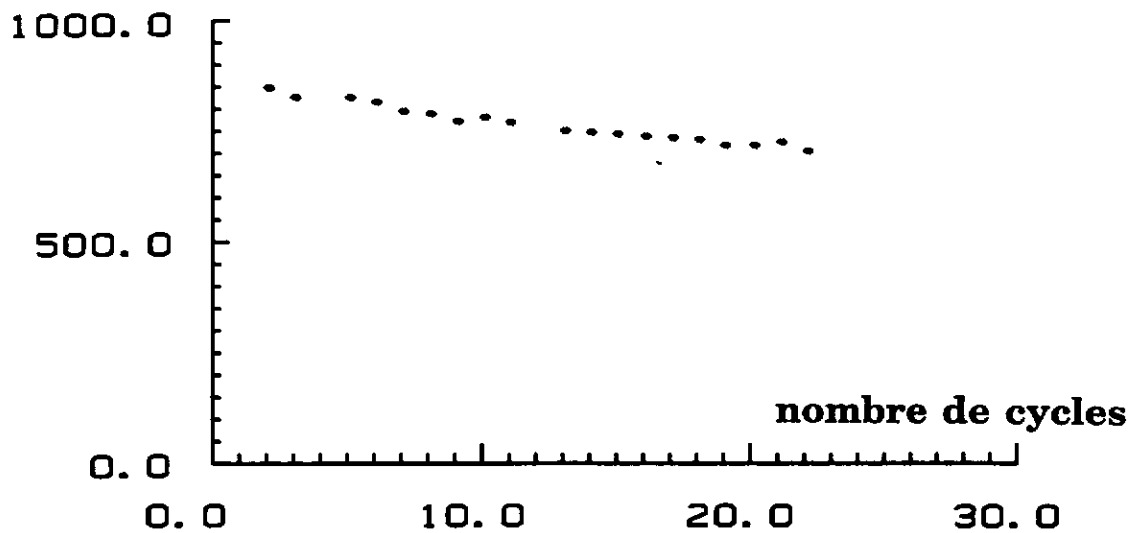


Figure A.II.2b Evolution de l'énergie massique par kilo de V_2O_5 en fonction du nombre de cycles d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{ketjenblack}$ cyclée dans le domaine de potentiel, 3,8 - 1,9 V.

similitude a conduit divers auteurs qui ont repris cette étude, suite à nos travaux, à considérer la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ comme amorphe [27] contrairement à ce que nous montrerons dans la suite de ce mémoire.

Afin de montrer l'intérêt potentiel de ce nouveau matériau du point de vue de son utilisation dans des générateurs rechargeables, un cyclage de longue durée dans la gamme de potentiel 3,4 - 1,9 V a été réalisé sous une densité de courant de $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ces deux bornes de tension ont été choisies afin d'éviter toute décomposition de l'électrolyte liquide. La variation de l'énergie massique par kilogramme de V_2O_5 pur est représentée à la figure A.II.1c. Elle varie de 650 Wh/kg au premier cycle à 450 Wh/kg au 100 ième. Ces énergies massiques peuvent être considérablement accrues si la fenêtre de tension utilisée pour le cyclage est élargie, comme le montre l'évolution de l'énergie massique en fonction du nombre de cycles d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ cyclée dans le domaine de tension 3,8 - 1,9 V (fig. A.II.2b).

Dans le tableau A.II.I sont récapitulées les énergies massiques moyennes sur les cinq premiers cycles pour différentes bornes de cyclage.

Bornes de cyclage (V)	3,4 - 1,9	3,6 - 1,9	3,7 - 1,5	3,8 - 1,9
Energie massique moyenne (Wh/kg de V_2O_5)	621	702	733	827

Tableau A.II.I Energie massique moyennée sur les cinq premiers cycles de batteries $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$ en fonction de la gamme de tension.

On note, que lorsque la fenêtre de cyclage est suffisamment large, la valeur de l'énergie massique est très élevée [28]. L'utilisation de telles bornes de potentiel est possible car, contrairement à de nombreux matériaux d'électrodes, les phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ sont stables quel que soit le potentiel. En effet, des tests de cyclages électrochimiques à

haut et bas potentiel ont été réalisés ; ils prouvent la bonne tenue du matériau dans ces conditions extrêmes. La courbe de cyclage d'une batterie testée à haut potentiel est représentée à la figure A.II.3.

Des tests à divers régimes de charge/décharge ont été réalisés. Pour un générateur cyclé sous une densité de courant de $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (C/35), l'énergie massique restituée au 10^{ième} cycle est égale à 540 Wh/kg alors que pour un cyclage effectué sous une densité de courant de $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (C/170), l'énergie massique au 10^{ième} cycle est égale à 580 Wh/kg (figure A.II.4).

En vue de compléter l'étude électrochimique de la phase ω , une étude par voltamétrie cyclique a été réalisée.

A.II.1.2- Etude par voltamétrie cyclique.

Contrairement aux études électrochimiques réalisées galvanostatiquement qui offrent le maximum de précision lorsque le potentiel est constant en fonction du taux d'intercalation (plateau de potentiel), les études réalisées par voltamétrie cyclique présentent le maximum de sensibilité dans les domaines où le potentiel varie fortement avec le taux d'intercalation. Ces deux techniques sont par conséquent complémentaires. Il est intéressant de noter que les cyclages à balayage de potentiel et intensiostatiques sont étroitement liés. En effet:

$$I = dQ/dt \quad (1)$$

$$dQ = (F.m/3600.M).dx \quad (2)$$

I : courant traversant le générateur (A).

dQ : capacité mesurée pendant le temps dt (Ah).

F : nombre de Faraday (96500 C).

m : masse de matériau actif électrochimiquement (g).

M : masse molaire du matériau actif (g).

dx : quantité de lithium intercalé pendant le temps dt.

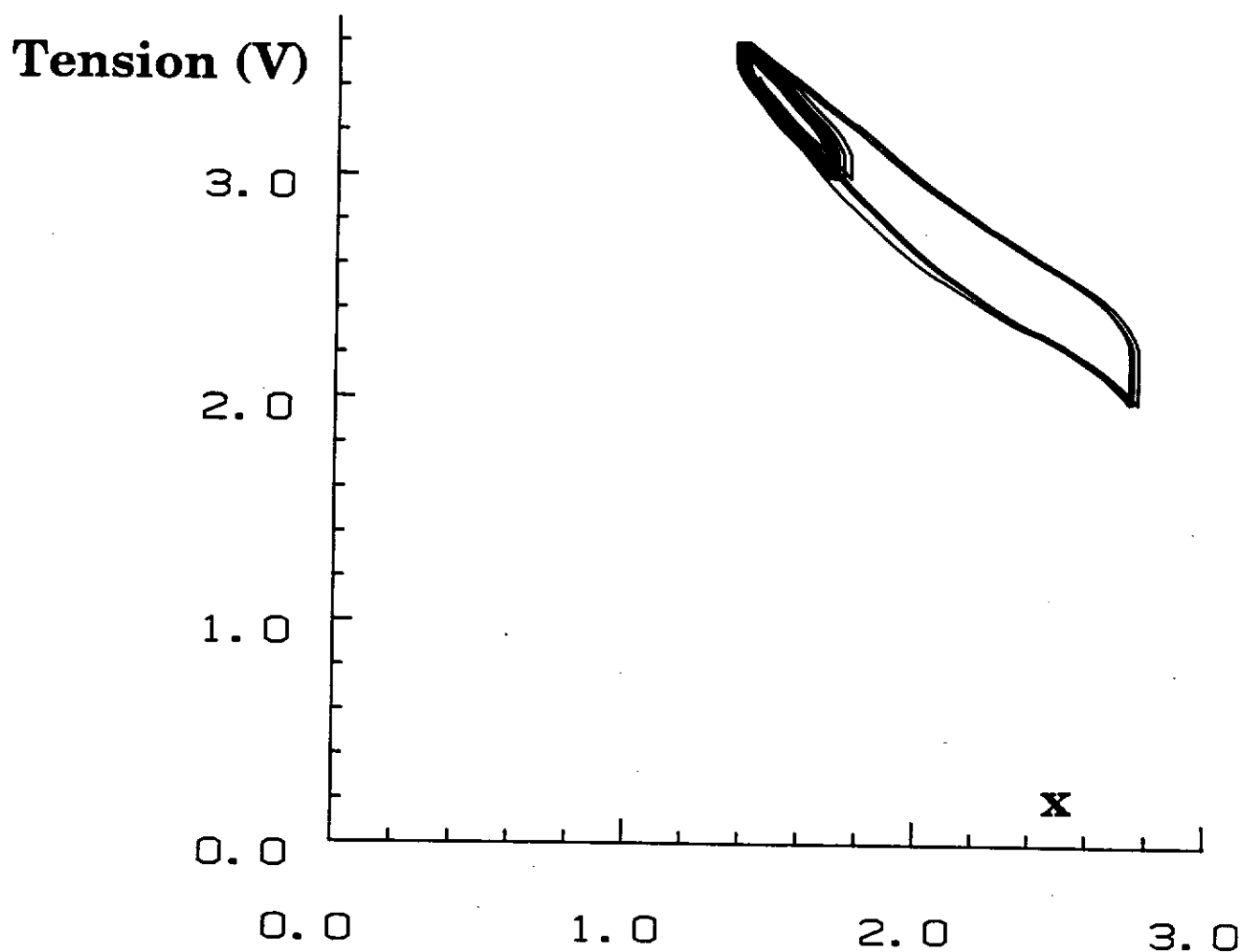


Figure A.II.3 Courbe de cyclage à haut potentiel, d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{ketjenblack}$ ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

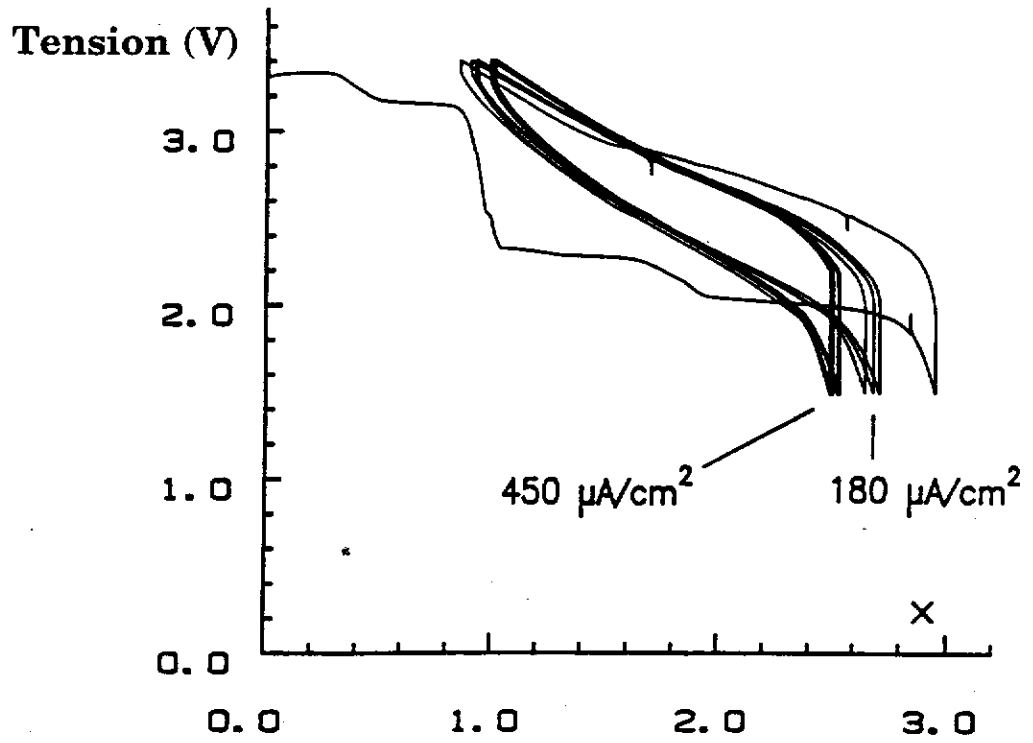


Figure A.II.4 Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ +ketjenblack réalisée à $180\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (C/70) puis à $450\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (C/25).

Ainsi, à partir des relations (1) et (2), on obtient:

$$dx / dt = 3600.I.M/F.m \quad (3)$$

D'autre part:

$$dx / dt = (dx/dV).(dV/dt)$$

(dV/dt) est la vitesse de balayage en potentiel. Elle est maintenue constante pendant le cyclage à balayage en potentiel:

$$(dx/dt) = a.(dx/dV)$$

ou encore, en tenant compte de la relation (3):

$$dx/dV = K.I \quad \text{avec } K = 3600.M/F.m.a$$

Ainsi, la variation $I = f(V)$ enregistrée pendant les cyclages à balayage de potentiel est proportionnelle à celle $dx/dV = f(V)$ obtenue par dérivation de la courbe $V = f(x)$. dx/dV est appelé capacité massique incrémentale. Afin de satisfaire aux conventions données pour le signe du courant, la capacité incrémentale est prise égale à $-dx/|dV|$.

Le plateau de potentiel d'une courbe potentiostatique se traduit par un pic en voltamétrie cyclique; ainsi un point d'inflexion observé dans une courbe, $V = f(x)$, à courant constant donnera naissance à un petit pic en balayage de potentiel plus facilement détectable.

a- Principe de la mesure.

La cellule électrochimique conçue pour ce genre de cyclages est identique à celle utilisée pour les cyclages intensiostatiques (cf. Annexe I). Le générateur, initialement à l'équilibre, a un potentiel thermodynamique V_0 . Un balayage en tension linéaire,

$V = a.t + V_0$, est appliqué entre l'électrode de travail (W.E.) et l'électrode de référence (R.E.). Afin que le potentiel de l'électrode de référence soit constant (pour ne pas fausser

la mesure de la tension appliquée), aucun courant ne doit passer dans cette dernière. C'est pour cela que l'on utilise une contre-électrode (C.E.). L'électrode de référence et la contre-électrode sont en lithium tandis que le matériau hôte, déposé sur une grille d'acier inoxydable, constitue l'électrode de travail (+). La grille d'acier inoxydable permet d'utiliser très peu de matériau et facilite le transfert électronique ; en conséquence, le potentiel d'équilibre du matériau est plus vite atteint. L'électrolyte liquide est une solution de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène ; il imprègne un séparateur en fibres de verre.

A chaque instant t , une variation du potentiel, V , est imposée au générateur, qui le met hors équilibre. Afin de rétablir à nouveau l'état d'équilibre, le matériau d'électrode positive se réduit dans le cas d'un balayage en potentiel décroissant, un courant, I , s'établit alors entre l'électrode de travail et la contre-électrode ; ce courant est appelé "courant cathodique". Le schéma de principe est représenté à la figure A.II.5. Lorsque la tension croît en fonction du temps, l'électrode de travail est le siège d'une réaction d'oxydation ; on mesure alors un courant anodique.

Par convention, le courant cathodique sera représenté négativement et le courant anodique positivement.

Dans notre cas, le métal alcalin utilisé comme contre-électrode ayant un potentiel constant et une très faible résistance électrique, celle-ci peut aussi être utilisée comme électrode de référence ; ceci permet de simplifier considérablement la réalisation de la cellule, qui ne comporte alors plus que deux électrodes. Dans cette configuration la chute de potentiel due à la résistance interne de l'électrolyte s'ajoute à la tension due à la réaction se produisant à l'électrode de travail. La résistance ohmique de l'électrolyte étant très faible, ce phénomène peut être négligé.

Lors de l'utilisation de ce type de cellule, les sorties (C.E. et R.E.) du potentiostat sont court-circuitées et branchées à l'électrode négative de la batterie.

Des tests comparables ont été effectués dans des cellules à deux et à trois électrodes ; ils ont abouti à des résultats très voisins.

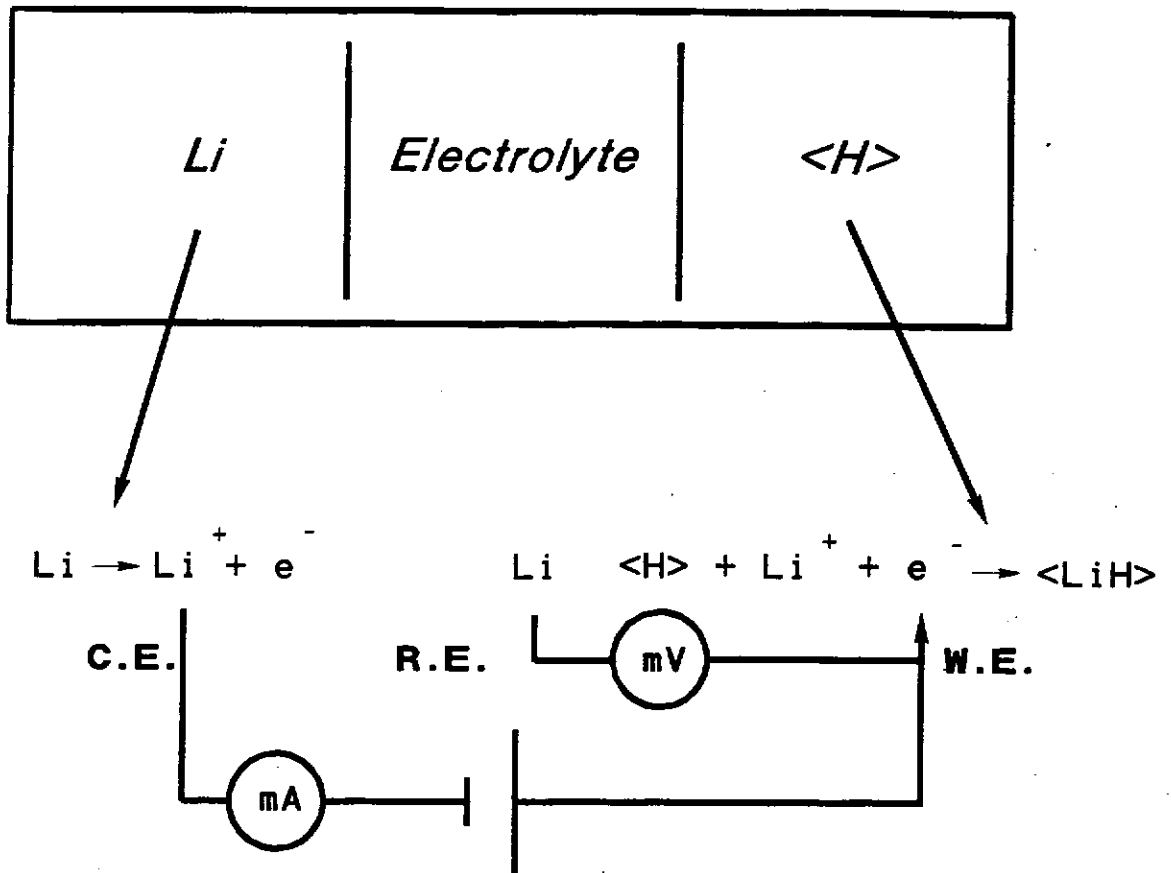


Figure A.II.5 Principe de fonctionnement de la cellule de voltamétrie cyclique.

Ce type d'étude étant réalisé pour la première fois au laboratoire sur des batteries au lithium, nous avons entrepris une étude systématique des divers paramètres.

b- Optimisation de la vitesse de balayage.

Ce paramètre est primordial : en effet si la vitesse de balayage est trop élevée, la résolution des pics du voltamogramme sera mauvaise, étant données les limitations diffusionnelles. Un pic pourra être masqué par un autre pic élargi, et de plus situé à un potentiel ne correspondant pas au potentiel réel où a lieu le phénomène. Il s'ensuivra alors une mauvaise interprétation : en effet la vitesse de diffusion des ions en milieu solide est bien inférieure à celle des ions en milieu liquide ; dans ce dernier cas, les vitesses de balayage utilisées habituellement sont de l'ordre de 10 à 150 V/h alors qu'en milieu solide elles sont au moins 1000 fois inférieures.

Afin de réaliser cette étude, des cyclages ont été effectués avec différentes vitesses dans le domaine de tension : 3,45 - 2,8 V, qui correspond au cyclage classique $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$, $0 \leq x \leq 1$. Nous avons extrait trois voltamogrammes caractéristiques de l'évolution de la sensibilité respectivement effectués à 130, 70 et 10 mV/h. Ils sont représentés sur les figures A.II.6. On n'a pas utilisé de vitesse plus lente que 10 mV/h, car c'est la limite inférieure permise par le logiciel de pilotage du potentiostat.

- ◆ Lorsque le balayage en tension est réalisé à la vitesse de 130 mV/h, on observe un pic ainsi qu'un épaulement en réduction et un pic large en oxydation.
- ◆ Pour une vitesse de balayage de 70 mV/h, deux pics de réduction et un pic suivi d'un épaulement en oxydation sont observés.
- ◆ A 10 mV/h, il y a quatre pics en réduction et trois pics ainsi qu'un épaulement en oxydation.

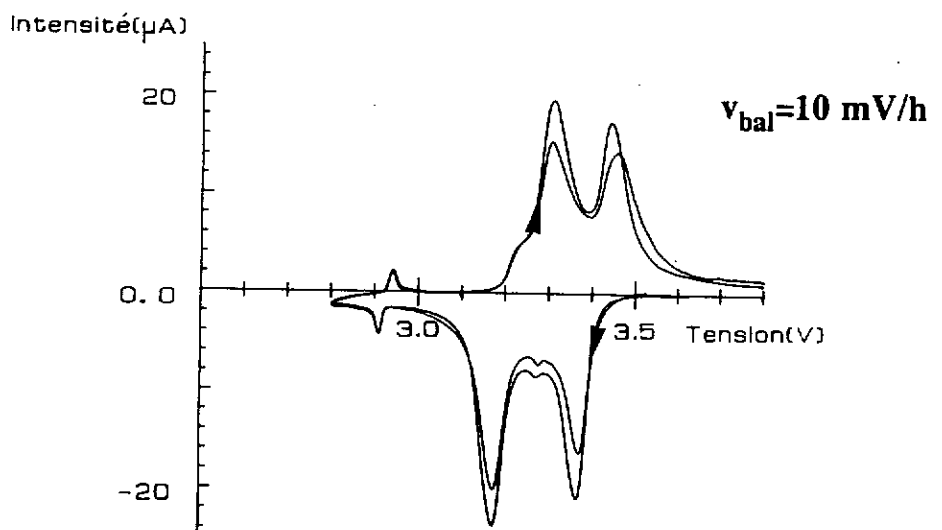
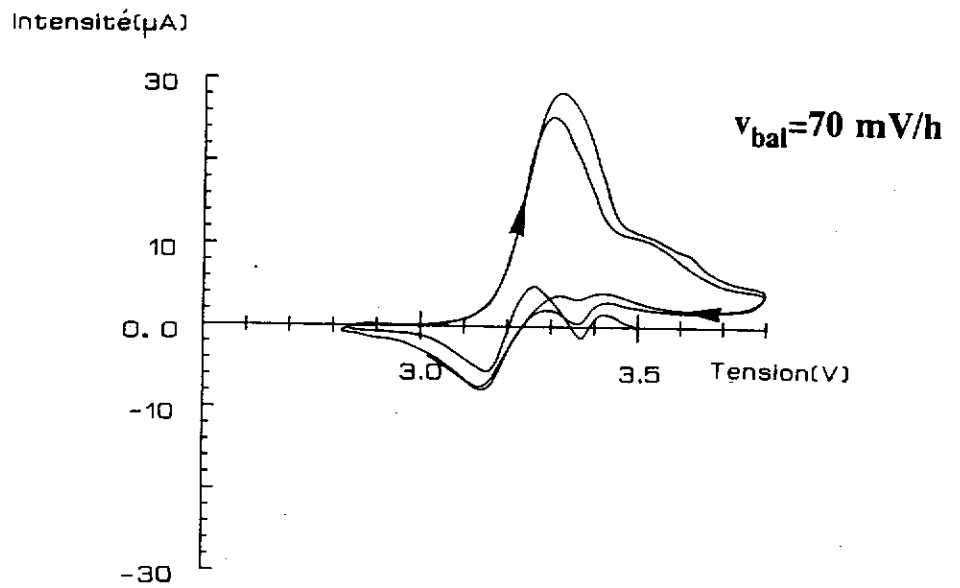
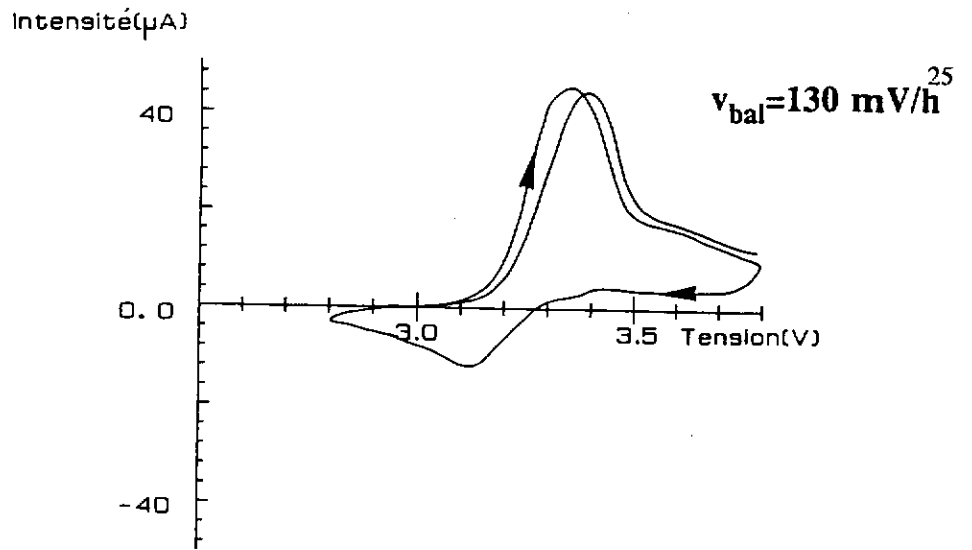


Figure A.II.6 Cyclages potentiométriques d'une cellule Li/V₂O₅ dispersé sur une grille d'acier inoxydable, dans la gamme de tension 2,8 - 3,8 V, pour différentes vitesses de balayage.

En conclusion, il est évident que la courbe réalisée à 130 mV/h n'est pas représentative de l'évolution du matériau avec le potentiel. En effet, le lithium n'a pas le temps de diffuser dans l'oxyde de vanadium. Le matériau n'est par conséquent jamais à l'équilibre. Utiliser une vitesse de balayage de 130 mV/h revient à faire une décharge totale (de la phase α à 3,4 V, à l'obtention de la phase ω pour 1,7 V), en 13 heures au lieu de 170 heures utilisées pour les décharges intensiostatiques habituelles (effectuées avec une densité de courant de $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Par contre une vitesse de 10 mV/h correspond à 170 heures de décharge à courant constant. Dans nos conditions expérimentales, les meilleurs résultats sont obtenus avec une vitesse de balayage de 10 mV/h. Une diminution de la vitesse de balayage permettrait d'améliorer encore la résolution en se rapprochant de l'équilibre thermodynamique.

c- Cyclages voltamétriques dans la gamme de tension 3,6 - 1,7 V.

Des cyclages ont été réalisés sur des cellules $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-C.P.}/\text{V}_2\text{O}_5\text{+ketjenblack}$ dans le domaine de tension 3,6 - 1,9 V après une première réduction jusqu'à 1,7 V afin de transformer tout le matériau situé à l'électrode positive en phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Le voltamogramme du premier cycle est représenté à la figure A.II.7a et celui des cycles suivants sur la figure A.II.8a.

Afin d'attribuer sans ambiguïtés ces pics, nous avons comparé le voltamogramme avec la courbe $-\text{dx}/|\text{dV}|$ calculée à partir d'une courbe intensité-potential effectuée sur une cellule identique. La courbe correspondant à la première décharge est représentée sur la figure A.II.7b et celle des cycles suivants est sur la figure A.II.8b. Les deux expériences, potentiostatique et galvanostatique, sont réalisées sur des durées voisines.

◆ Etude du premier cycle

Les deux courbes $I = f(V)$ et $(-\text{dx}/|\text{dV}|) = f(V)$ sont pratiquement identiques ; on peut donc interpréter les quatre pics les plus intenses de la décharge (notés A, B, C et D sur la figure A.II.7) sans ambiguïtés à partir de la courbe intensiostatique et de la

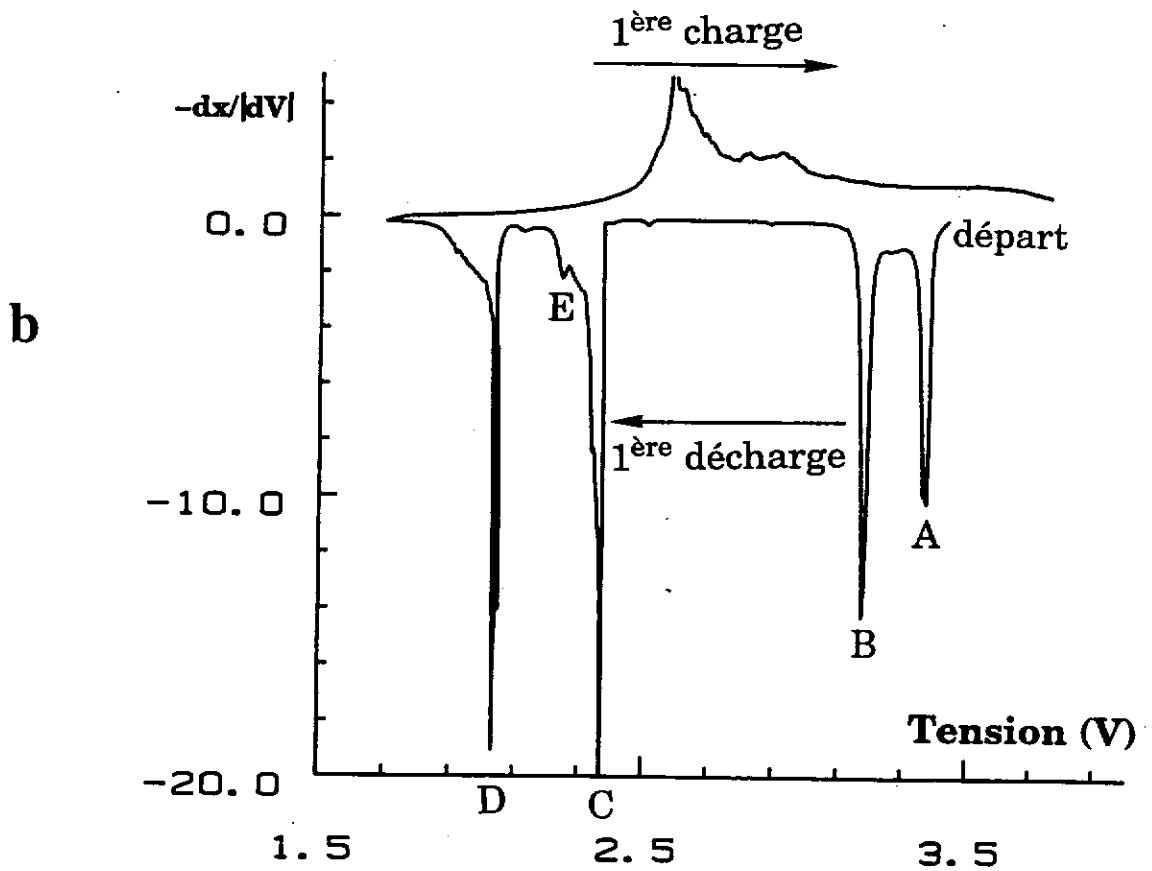
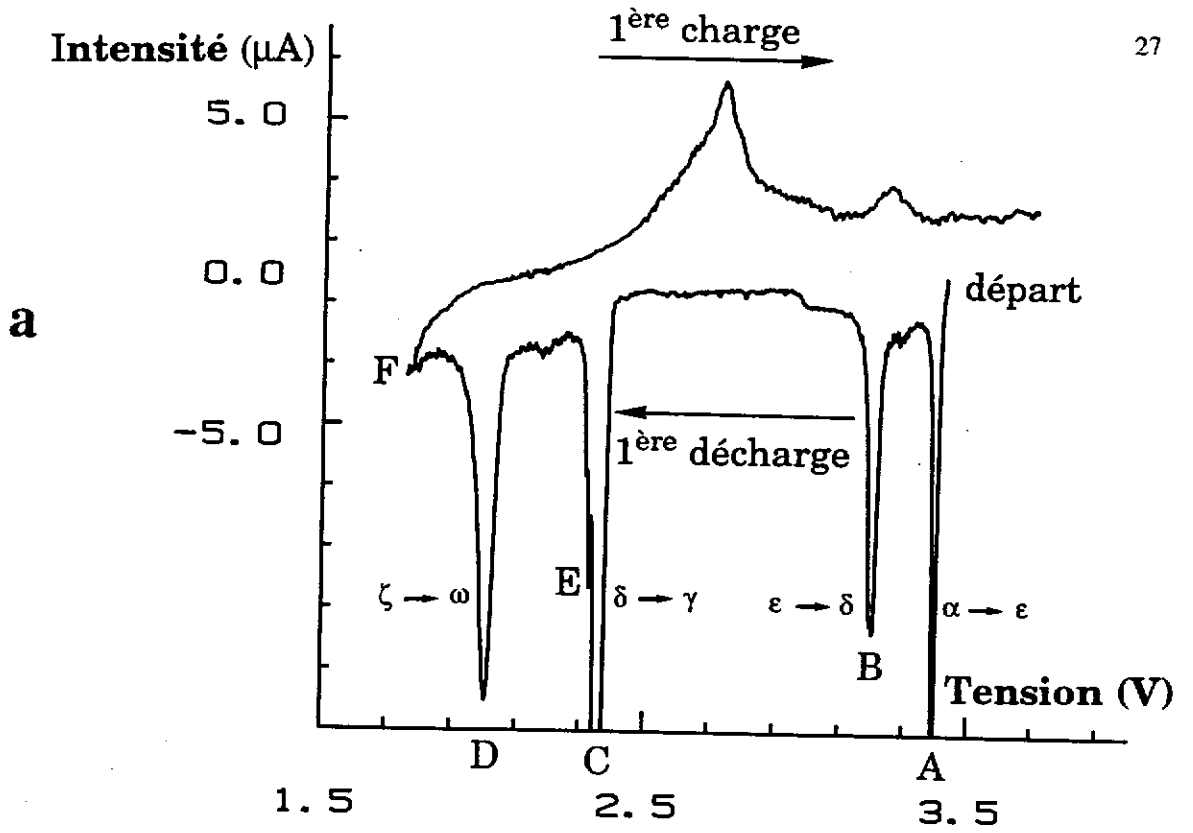


Figure A.II.7 Premier cycle réalisé sur une cellule $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 + \text{ketjenblack}$.

a- Cyclage voltamétrique, $v_{\text{bal}} = 10 \text{ mV/h}$.

b- Dérivée de la courbe de cyclage intensiostatique ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

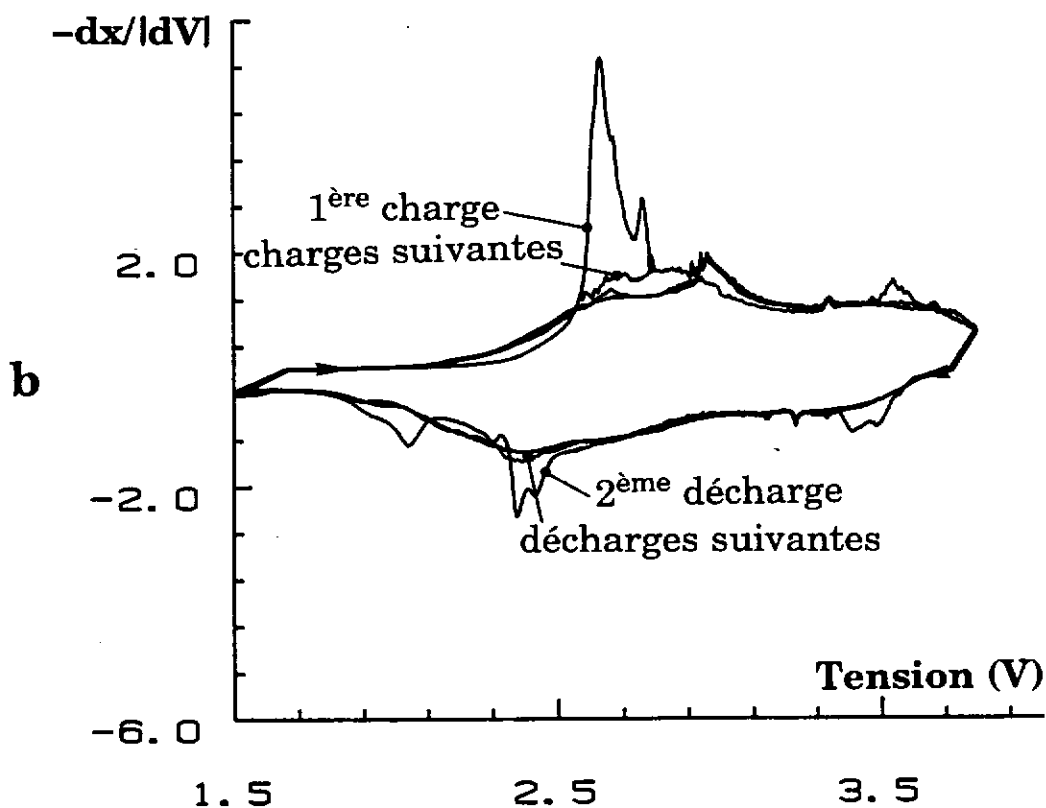
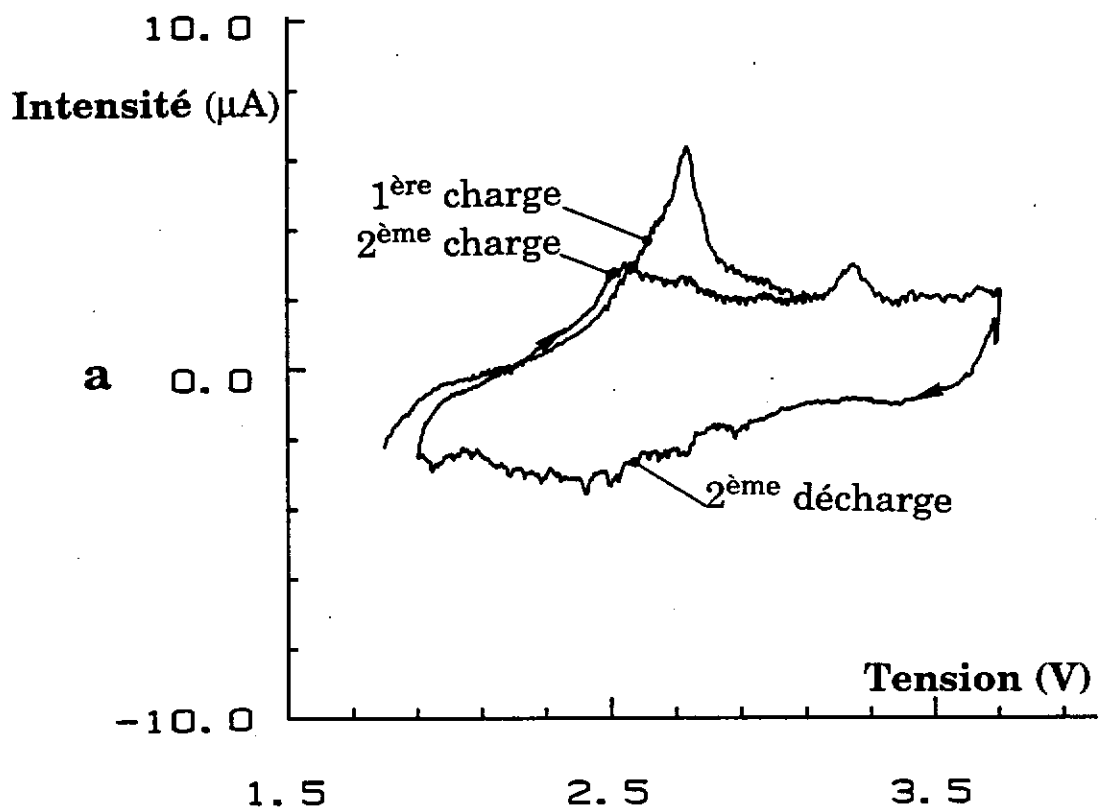


Figure A.II.8 Première charge et second cycle réalisés sur une cellule $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{ketjenblack}$.

a- Cyclage voltamétrique, $v_{\text{bal}} = 10\text{mV/h}$.

b- Dérivée de la courbe de cyclage intensiostatique ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

bibliographie [1-4a, 19, 21-24]. Les attributions des pics sont indiquées sur la figure A.II.7a directement.

Quelques différences dans l'allure des pics sont toutefois observées entre le voltamogramme et la courbe dérivée de la courbe intensiostatique ; ceci est particulièrement net dans le cas des deux pics situés à 2,40 et 2,08 V, notés C et D, ainsi que pour l'épaulement qui suit à 2,32 V, noté E. Ceci vient simplement corroborer le fait que la résolution obtenue dans le cas des courbes intensiostatiques est meilleure que celle obtenue dans le cas des courbes potentiostatiques quand le potentiel de la cellule varie peu avec le taux d'intercalation.

A 1,7 V, point noté F sur les figures A.II.7a et A.II.7b, tout le matériau cathodique est constitué par la phase ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. L'oxyde de départ a subi une transformation irréversible : les pics observés en réduction sont absents en oxydation sur la figure A.II.7a. Seule une très large bande caractéristique d'une solution solide est observée. Elle s'étale sur tout le domaine de potentiel. Ce comportement est en bon accord avec les cyclages intensiostatiques effectués sur ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ qui ont montré que l'intercalation et la désintercalation dans ce nouveau matériau étaient réversibles et caractérisées par l'existence d'une solution solide.

◆ Etude des cyclages suivants

Sur les courbe des figures A.II.8a et A.II.8b, on constate que la courbe de première oxydation est nettement différente des courbes des cycles suivants. Ceci est dû à des modifications structurales qui se produisent dans la phase ω au cours de l'oxydation. Ce phénomène sera discuté dans le chapitre A.II.2b. Les courbes des cyclages suivants sont similaires les unes aux autres, traduisant ainsi que le matériau ne subit plus de transformations.

d- Influence de l'ajout d'un conducteur électronique.

Afin de déterminer si les limitations qui obligent à utiliser des vitesses de balayage faibles résultent de la difficulté qu'ont les ions lithium à diffuser dans l'oxyde ou bien à des problèmes de nature électronique, des voltamogrammes ont été réalisés à partir de batteries avec et sans ketjenblack (qui est un conducteur électronique). Ils sont représentés aux figures A.II.9a et A.II.9b. Dans le domaine de potentiel 3,45 - 2,8 V, l'allure des courbes est identique ; il en résulte que dans ce domaine l'ajout d'un conducteur électronique n'est pas nécessaire.

Par contre, dans la gamme de potentiel 2,5 - 1,7 V, on observe, comme le montre la figure A.II.9b, une nette diminution de la résolution des pics :

- la bande placée aux environs de 2,4 V, notée C, est décalée vers des potentiels inférieurs ; de plus, elle est considérablement élargie.
- le pic noté D, sur la figure A.II.9a, a totalement disparu sur la figure A.II.9b.
- le pic correspondant à la formation de la phase ω est décalé à bas potentiel. Par conséquent, les phases formées à ces potentiels doivent posséder une très faible conductivité électronique.

En conséquence, dans la suite de cette étude, du ketjenblack sera ajouté à l'oxyde de vanadium et la vitesse de balayage utilisée sera de 10 mV/h.

** Remarque:*

Les pics supplémentaires, notés I₁, I₂ et I₃ correspondent à une impureté, ils proviennent de la qualité du V₂O₅ utilisé pour construire la batterie. Leur présence dans les courbes sera discutée au chapitre A.II.1.3.

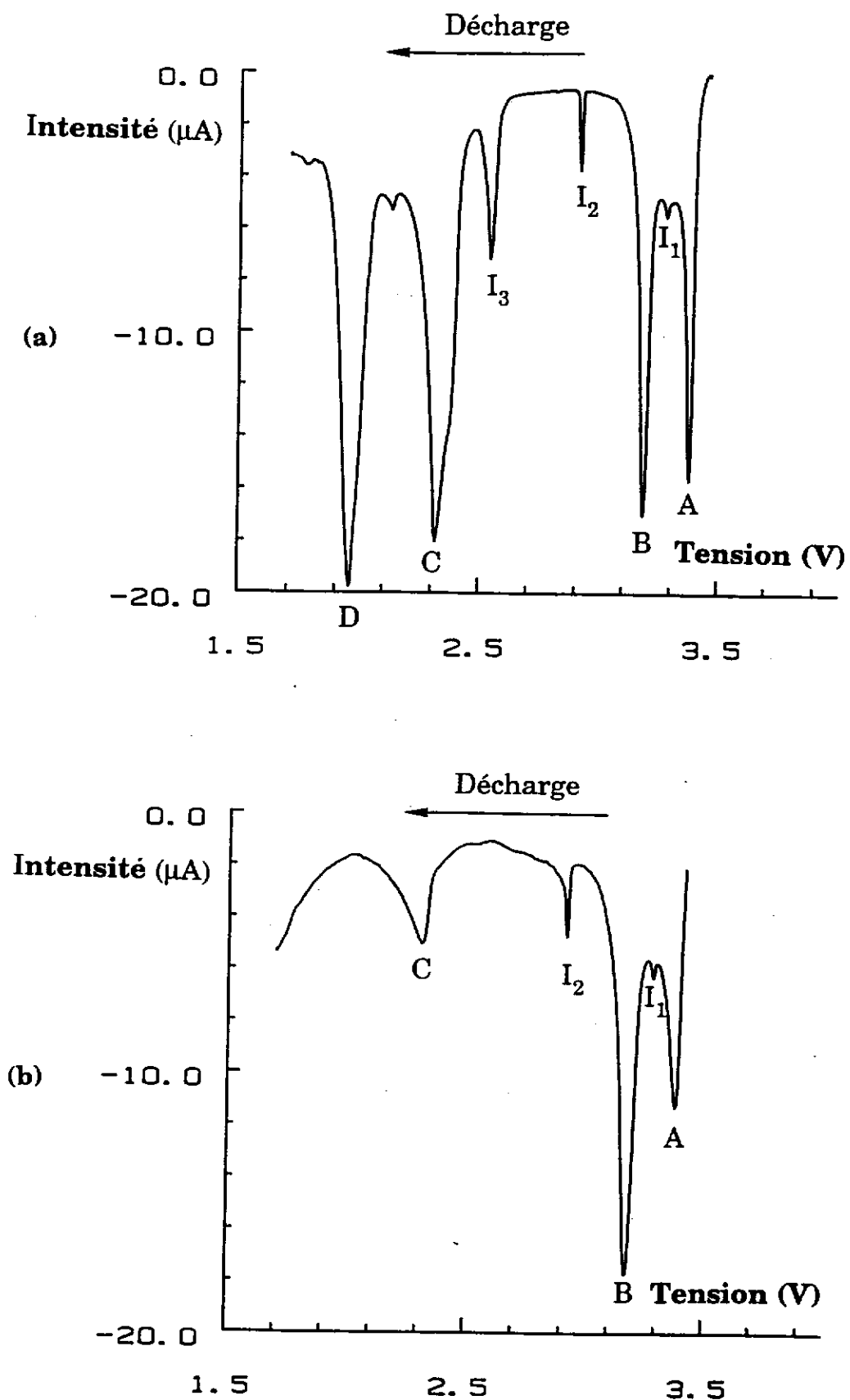


Figure A.II.9 Réduction voltamétrique réalisée sur une cellule $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ commercial, à la vitesse de balayage de 10mV/h .

a- Avec ketjenblack.

b- Sans ketjenblack.

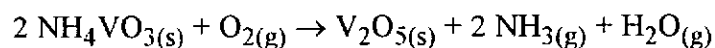
A.II.1.3- Relation entre le comportement électrochimique et le mode de préparation du matériau de départ.

Au départ, les cyclages potentiostatiques avaient été réalisés sur des batteries préparées à partir d'oxyde de vanadium provenant du commerce (MERCK) (figure A.II.9), les cyclages que nous avons exposés sur les figures A.II.7 et A.II.8 résultaient d'oxyde de vanadium préparé au laboratoire. Des pics supplémentaires apparaissent par rapport aux courbes réalisées à partir de batteries élaborées avec du V_2O_5 préparé au laboratoire. Ces pics pourraient être dus à une impureté présente dans l'oxyde commercial. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude de l'influence du mode de préparation de l'oxyde de vanadium de départ sur la forme des courbes de cyclage a été conduite simultanément avec une étude sur l'influence de la taille des grains.

a- Pureté de l'oxyde.

◆ Préparation et caractérisation texturale.

Afin d'éviter tout problème de pureté, l'oxyde de vanadium a été synthétisé à partir de NH_4VO_3 à 400 °C sous un balayage d'oxygène:



L'oxyde ainsi obtenu a été recuit à plus haute température dans le but d'augmenter la taille des grains. Par conséquent, la température de recuit a été choisie à 650 °C, très proche de la température de fusion de l'oxyde (690 °C). Le matériau obtenu a été recuit à 400 °C afin de vérifier que les modifications observées ne sont pas dues à une sous stoechiométrie en oxygène résultant du traitement à 650 °C.

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur ces trois qualités de V_2O_5 en comparaison avec V_2O_5 commercial ; ils sont représentés sur les figures A.II.10.a, b, c et d. Les grains de l'oxyde synthétisé à 400 °C sont globalement

a

1 μm

b

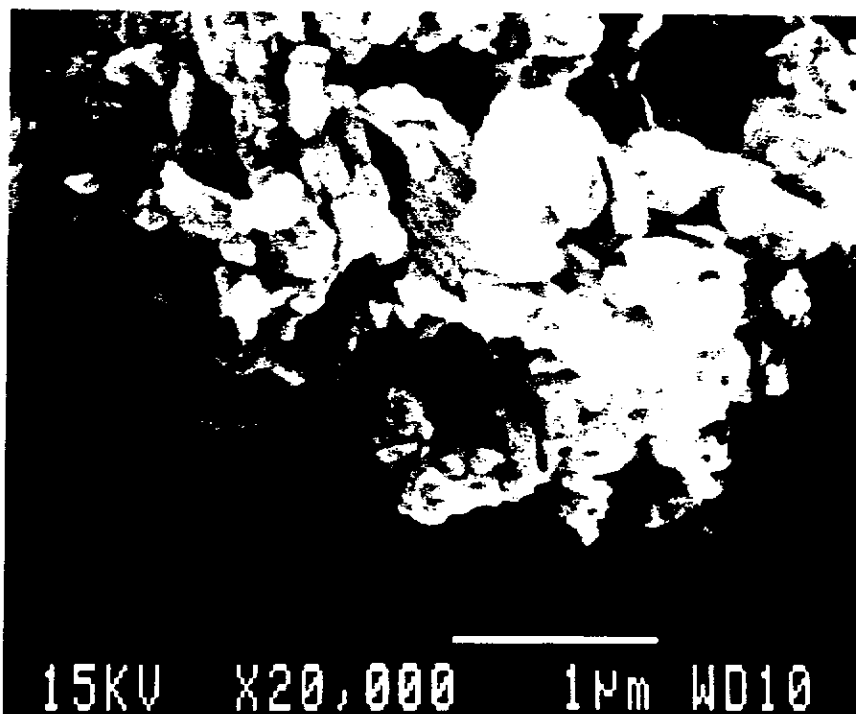


Figure A.II.10 Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur différentes qualités de V_2O_5 :

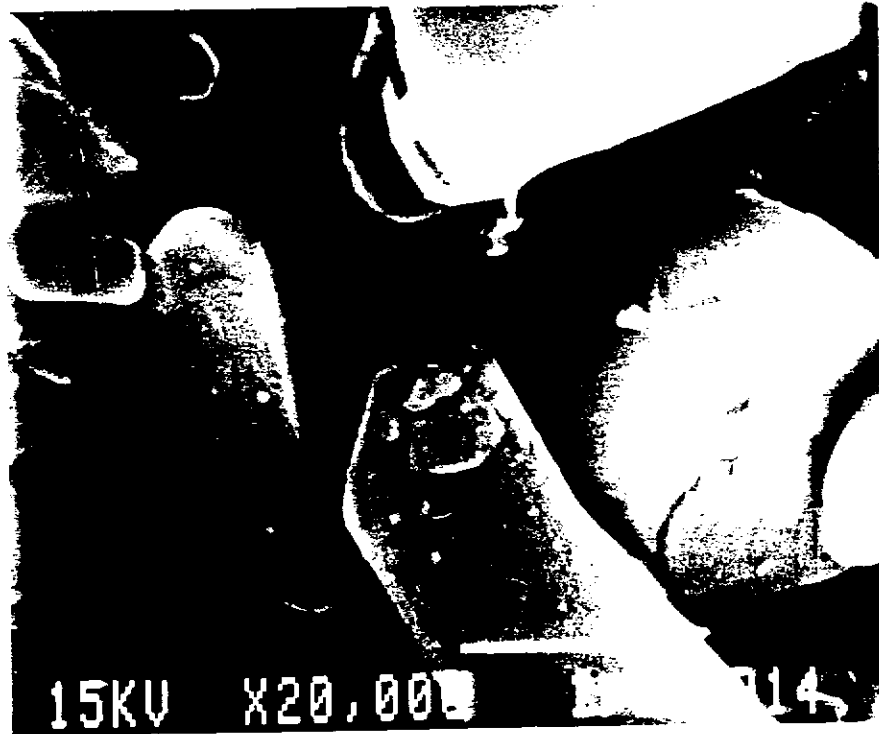
a- commercial (MERCK).

b- préparé à 400 °C à partir de NH_4VO_3 .

c



d



c- recuit de "b" à 650 °C.

d- recuit de "c" à 400 °C.

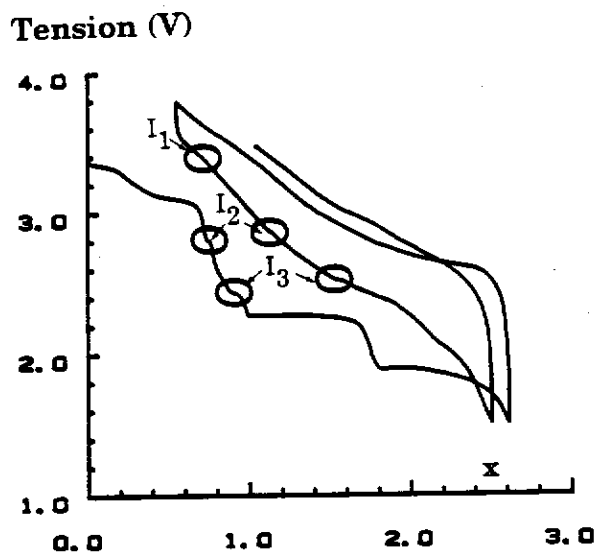
plus petits et de taille plus homogène que ceux du matériau commercial et, comme on l'espérait, les grains de l'oxyde recuit à 650 °C sont considérablement plus volumineux. Un recuit à 400 °C de l'oxyde préalablement recuit à 650 °C n'induit aucune modification texturale.

◆ Etude électrochimique

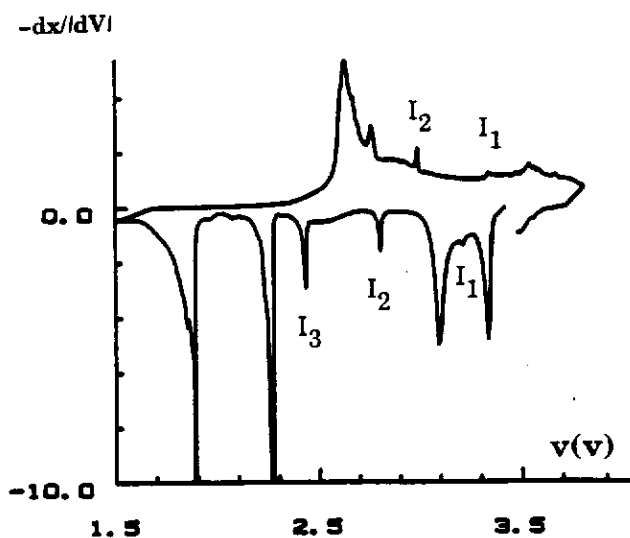
Des courbes de cyclage intensiostatique ont été réalisées sur des batteries préparées à partir de V_2O_5 du commerce et de V_2O_5 préparé au laboratoire. Elles sont représentées aux figures A.II.11a et A.II.11b respectivement. Afin de mettre en évidence les phénomènes observés, les courbes dérivées des courbes précédentes, $(-dx/dV)$, ont été calculées ; elles sont représentées sur les figures A.II.12a et A.II.12b respectivement.

Les courbes de première décharge intensiostatique des oxydes commercial et du laboratoire (400 °C) sont globalement similaires. Elles présentent néanmoins quelques petites différences ; des petits plateaux sont observés au cours de la première décharge. Ils sont notés I_1 (point d'inflexion situé entre les deux premiers plateaux de V_2O_5), I_2 et I_3 (plateaux localisés dans la chute de potentiel) sur la courbe de la figure A.II.11a. Ces plateaux sont toujours présents sur les courbes de cyclage suivantes : ils sont visualisés sous forme de points d'inflexion. Les courbes dérivées correspondantes mettent en exergue ces phénomènes, car des pics, notés I_1 , I_2 et I_3 sont observés à la place des points d'inflexion.

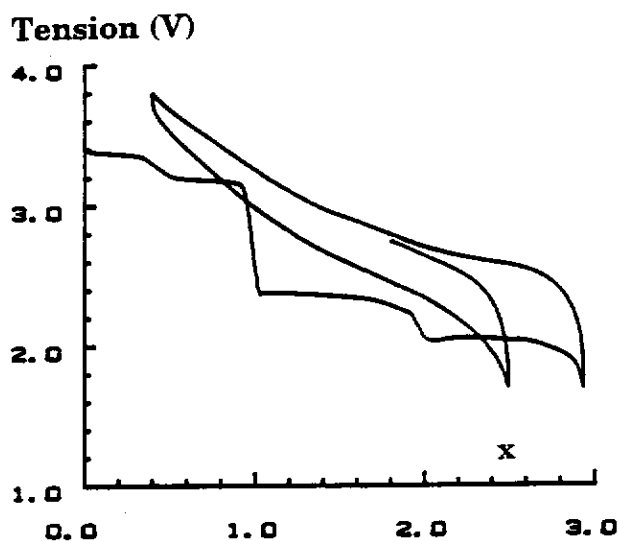
On peut donc conclure, que les pics observés sur le voltamogramme réalisé à partir de V_2O_5 du commerce sont bien provoqués par une impureté. Il est intéressant de noter que l'électrochimie est une méthode très sensible pour la détection des impuretés. En effet, elles n'étaient pas visibles sur un spectre de diffraction X.



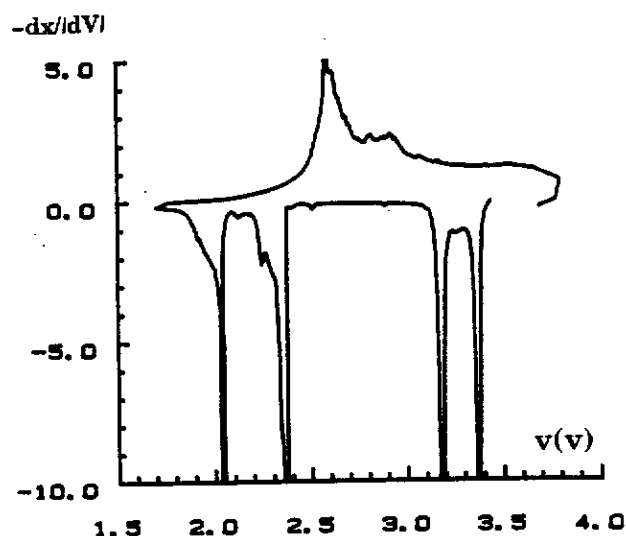
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure A.II.11

Courbes de cyclages intensiostatiques
($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$

provenant du :

a- commerce (MERCK).

Figure A.II.12

Courbes dérivées des courbes de cyclages
intensiostatiques ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries

$\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ provenant du :

a- commerce (MERCK).

b- laboratoire, préparé à 400°C à partir de NH_4VO_3 . b- laboratoire, préparé à 400°C à partir de NH_4VO_3 .

b- Traitement thermique de l'oxyde.

Les courbes de cyclages de batteries ayant à l'électrode positive du V_2O_5 recuit à 650 °C et à 650 °C puis 400 °C sont représentées sur les figures A.II.13.b et c en comparaison avec la courbe de V_2O_5 préparé au laboratoire non recuit, figure A.II.13a. Les courbes dérivées de ces courbes sont représentées sur les figures A.II.14a, b et c.

Les courbes $V = f(x)$ réalisées en courant continu sont similaires pour les deux matériaux recuits à haute température, par contre elle sont très différentes de la courbe réalisée à partir de V_2O_5 non recuit à 650 °C : la première partie de la courbe intensiostatique correspondant à un taux de lithium : $0 \leq x \leq 1$ est totalement modifiée alors que la seconde partie, $1 \leq x \leq 3$, reste inchangée ainsi que l'allure des courbes de charge et décharge suivantes. Le phénomène mis en jeu est le suivant : plus le grain est gros, plus l'équilibre thermodynamique est difficile à atteindre au cours de l'intercalation. Par conséquent, le pourtour du grain sera surintercalé par rapport au cœur et le potentiel observé sera celui de la phase formée à l'extérieur. Ceci montre que la taille des cristallites d'oxyde de départ est un facteur important. Par contre, il est intéressant de noter que ces problèmes n'altèrent en rien la formation de la phase ω , puisque les cyclages suivants sont identiques à ceux de la batterie réalisée à partir de V_2O_5 synthétisé à 400 °C. Ceci est dû au broyage électrochimique qui homogénéise la taille des cristallites. En conclusion, la taille des grains de l'oxyde de départ influence énormément la forme de la courbe de première décharge, mais n'altère pas les propriétés électrochimiques de la phase ω .

Une autre hypothèse aurait été que le traitement à 650 °C (proche de la température de décomposition de V_2O_5) induit une perte d'oxygène et donc une modification de la courbe électrochimique. Mais l'analogie des courbes de première décharge du matériau recuit à 650 °C (figure A.II.13b) et de celui recuit à 650 puis 400 °C (figure A.II.13c) infirme cette hypothèse.

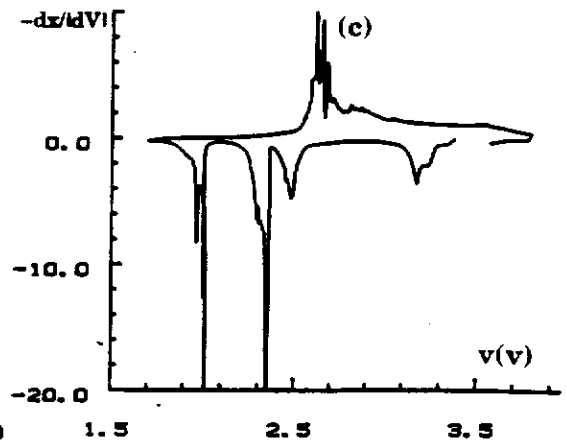
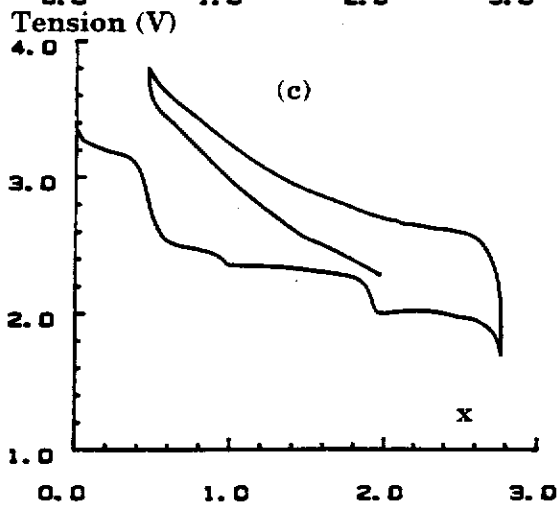
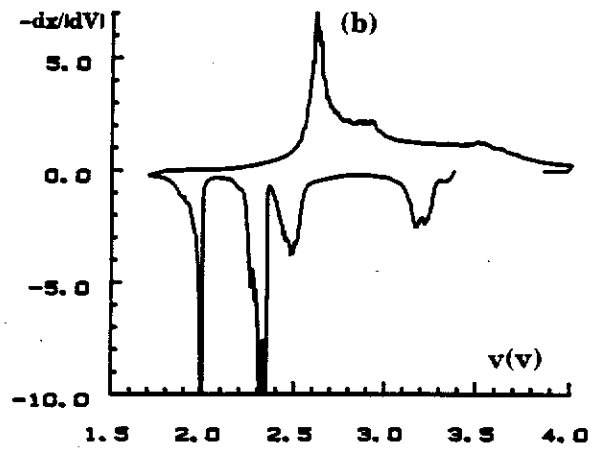
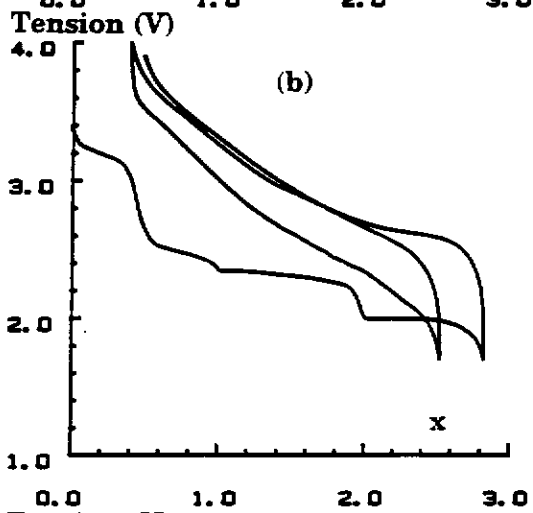
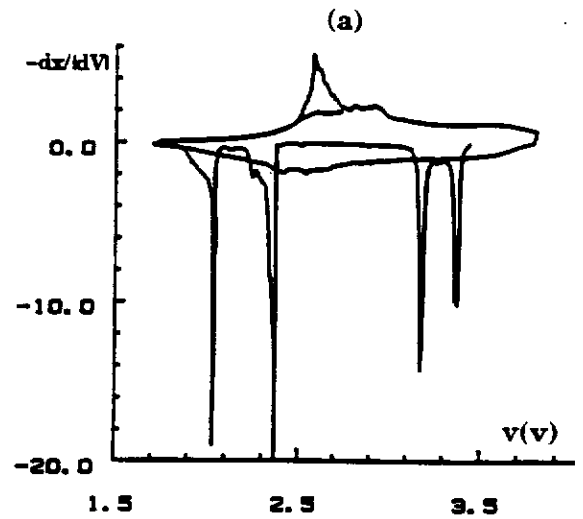
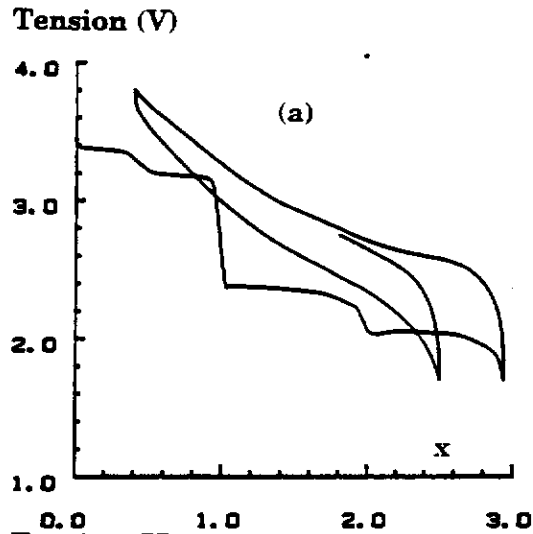


Figure A.II.13

Courbes de cyclages intensiostatiques ($I = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries Li // V_2O_5 provenant d'un recuit:

- a- à 400 °C à partir de NH_4VO_3 .
- b- de "a" à 650 °C.
- c- de "b" à 400 °C.

Figure A.II.14

Courbes dérivées des courbes de cyclages intensiostatiques ($I = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries Li // V_2O_5 provenant d'un recuit:

- a- à 400 °C à partir de NH_4VO_3 .
- b- de "a" à 650 °C.
- c- de "b" à 400 °C.

A.II.2- Préparation par voie chimique des phases ω -Li_xV₂O₅

Afin de réaliser une étude complète (structurale et physique) de la solution solide ω -Li_xV₂O₅, il est nécessaire de préparer des phases en grande quantité, exemptes de ketjenblack. Pour cela les matériaux ont été préparés par voie chimique. En effet les réactions d'intercalation ou de désintercalation électrochimique peuvent être simulées par des réactions chimiques avec des systèmes oxydants ou réducteurs ayant un contre ion lithium.

Le diagramme de la figure A.II.15 regroupe les réactifs et les matériaux d'électrode utilisés dans ce travail en fonction de leur potentiel par rapport au lithium (la partie de figure relative à la solution solide ω -Li_xV₂O₅ a été déduite de l'étude électrochimique). Il montre que pour préparer la phase ω -Li₃V₂O₅ à partir de V₂O₅ il faut utiliser une solution de n-Butyllithium (n-BuLi), qui est réducteur vis-à-vis de l'oxyde de vanadium et de la phase à obtenir. Etant donné qu'il n'existe pas de phase plus réduite, un excès de n-BuLi ne peut que conduire à la phase ω -Li₃V₂O₅.

Par contre pour préparer la phase la plus oxydée de la solution solide à partir de la phase ω -Li₃V₂O₅, une solution de brome est toute indiquée ; en effet le brome possède un caractère très oxydant par rapport à cette phase. Toutefois, le potentiel de la batterie augmentant très rapidement pour les faibles valeurs de x (figure A.II.2a), on peut penser que la désintercalation complète du lithium nécessiterait un réactif beaucoup plus oxydant.

La méthode du court-circuit chimique est utilisée afin de préparer des phases de composition intermédiaire. En effet, cette méthode nécessite seulement de disposer au préalable des deux phases extrêmes de la solution solide. A partir de celles-ci, toutes les compositions intermédiaires désirées pourront être obtenues [29].

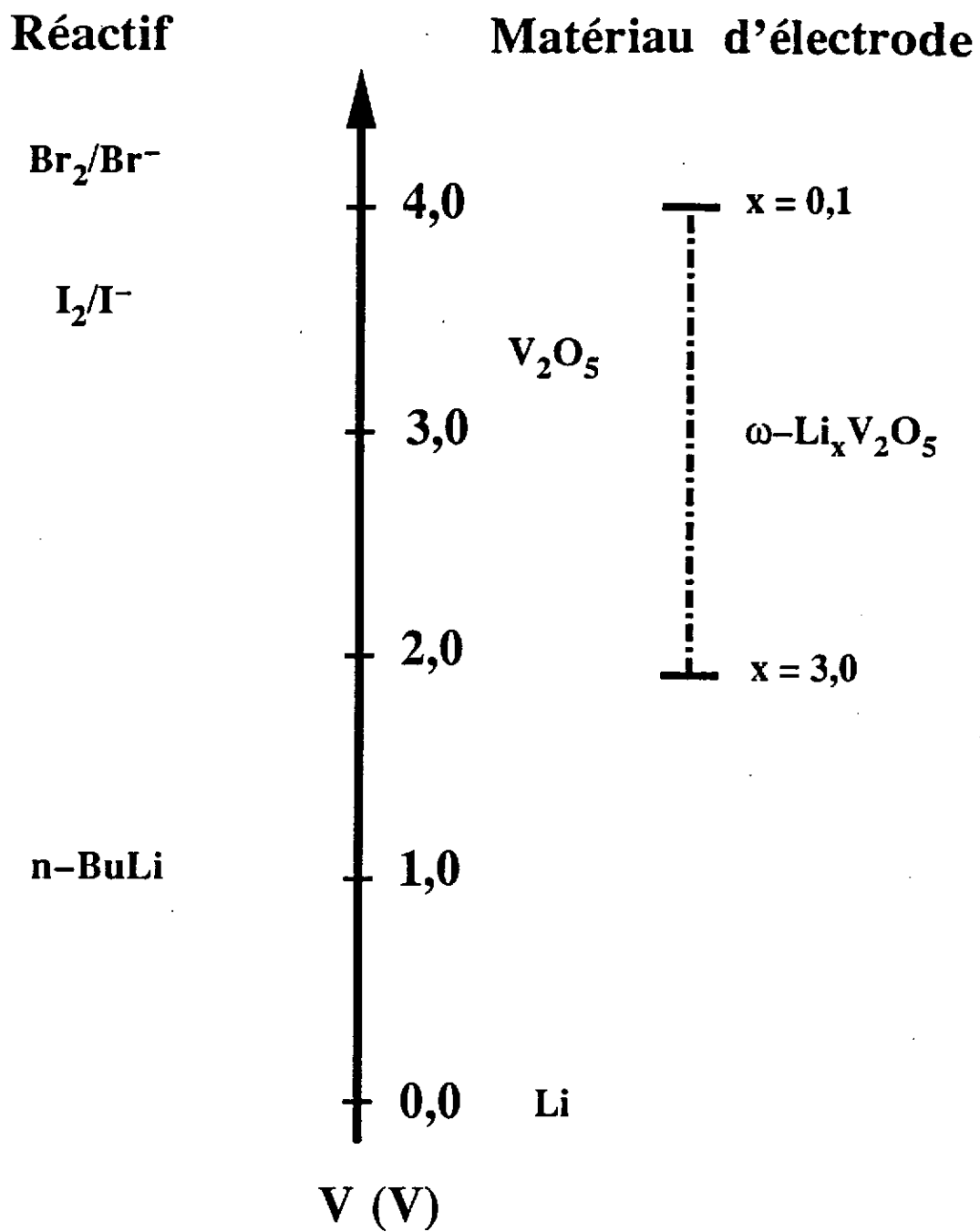


Figure A.II.15 Echelle des potentiels des matériaux d'électrode $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ainsi que de quelques réactifs redox, par rapport au lithium [2].

Dans tous les cas, il sera contrôlé que les phases obtenues chimiquement ont le même comportement électrochimique que celles synthétisées par voie électrochimique.

a- Préparation.

◆ Réduction chimique de l'oxyde de vanadium au butyllithium.

L'intercalation chimique du lithium a été réalisée en utilisant un excès de n-BuLi par rapport à la composition $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. D'une façon générale, ce réactif étant très réducteur, il peut provoquer une réaction d'intercalation irréversible; en effet, la réaction d'intercalation est potentiostatique, donc très loin de l'équilibre par rapport à la réaction d'intercalation électrochimique. C'est pourquoi on utilise une solution de n-BuLi diluée à 0,32 M dans l'hexane anhydre ; elle est introduite peu à peu dans un flacon contenant l'oxyde de vanadium en suspension dans un grand volume d'hexane anhydre sous atmosphère d'argon. L'ajout de n-BuLi est réalisé sur une période d'une semaine. Puis le matériau en suspension dans la solution de n-BuLi est agité pendant 3 jours et récupéré après lavage à l'hexane anhydre et séchage sous vide dynamique.

◆ Oxydation chimique au brome.

La désintercalation chimique du lithium à partir de la phase obtenue par réduction au n-BuLi, a été réalisée à l'aide d'un excès de brome par rapport à la composition idéale $\text{Li}_0\text{V}_2\text{O}_5$. Ce réactif étant très oxydant, il a été utilisé dilué dans l'acétonitrile anhydre à raison de 1,6 M. Afin de ne pas "brutaliser" le matériau mis en suspension dans un grand volume d'acétonitrile, la solution de brome est ajoutée goutte à goutte sur une période d'une semaine. La réaction est réalisée sous atmosphère d'argon à température ambiante. Le produit ainsi oxydé est lavé à l'acétonitrile puis séché sous vide dynamique.

◆ Dosage chimique des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Le dosage du lithium et du vanadium (le taux d'oxygène étant déduit de ces valeurs) est réalisé par spectrométrie I.C.P. (Inductived Coupled Plasma) à Grenoble.

* La phase réduite.

L'étude électrochimique a montré que la limite supérieure d'intercalation dans la solution solide ω est d'environ 3 ions lithium, à la première réduction. Par conséquent, les pourcentages massiques de lithium et de vanadium déterminés expérimentalement sont comparés aux pourcentages massiques théoriques calculés pour la composition idéale : $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Les différentes valeurs obtenues sont consignées dans le tableau A.II.II avec les rapports molaire Li/V théoriques et expérimentaux.

	Théorique	Expérimental
Li (%)	10,3	11,2
V (%)	50,3	48,1
O (%)	39,4	35,1
Li/V	1,5	1,7

Tableau A.II.II Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux ainsi que le rapport molaire Li/V du matériau $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ intercalé au n-BuLi.

La quantité d'ions lithium obtenue par le dosage est légèrement supérieure à celle attendue à l'appui des résultats des cyclages électrochimiques réalisés sur le matériau de type ω . Cette différence doit provenir des problèmes de dosage de l'oxygène. En effet, on constate que la somme des pourcentages massiques des trois éléments est inférieure à 100 %.

L'étude électrochimique réalisée au chapitre A.II.2b sur les matériaux préparés chimiquement nous permettra de trancher sur le taux de lithium contenu réellement dans le matériau.

* La phase oxydée.

La formulation a été déduite directement des pourcentages massiques obtenus expérimentalement. En effet, le taux de lithium étant très faible, l'erreur sur le dosage ne porte pas à conséquences. La formule obtenue est la suivante : $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$.

◆ Méthode du court-circuit chimique.

Des phases de composition intermédiaire, $0 < x < 3$, auraient pu être préparées par oxydation ménagée de $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, comme le montre l'échelle de potentiel de la figure A.II.15. Seulement la méthode du court-circuit chimique présente deux avantages majeurs :

- la composition de la phase finale est parfaitement maîtrisée étant donné qu'elle ne dépend que de celles des phases extrêmes, qui sont connues, et de leur proportion relative.
- elle permet d'obtenir un grand nombre de compositions différentes à partir d'une seule réaction au n-BuLi.
- Cette méthode de préparation est possible, car les deux phases extrêmes possèdent un squelette similaire, ce qui permet d'obtenir une phase pure lorsque l'équilibre est atteint.

◆ Préparation

Un mélange en proportions déterminées des deux phases, $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ extrêmes ($x = 0,1$ et ~ 3) a été soigneusement broyé sous atmosphère d'argon, pastillé puis imbibé d'électrolyte liquide, $\text{LiClO}_4\text{-C.P.}$ La pastille ainsi réalisée peut être considérée comme un ensemble de microbatteries en court-circuit ; les concentrations en métal alcalin vont donc évoluer jusqu'à être égales dans les deux matériaux. Pour laisser le temps aux ions lithium et aux électrons de diffuser, le mélange a été maintenu dans l'électrolyte pendant 1 mois ; après ce laps de temps, on considère que la concentration en atomes de lithium est homogène dans toute la pastille. Le produit est donc lavé à

l'acétonitrile anhydre, puis séché sous vide dynamique. Les compositions $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, suivantes ont été préparées : $x = 1,0 - 1,7$ et $2,0$.

Afin de mettre en évidence la cinétique de cette réaction, le potentiel d'une batterie $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-C.P.}/\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5 + \omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5 + \text{ketjenblack}$ a été mesuré en fonction du temps. Le matériau cathodique, de composition globale $\text{Li}_{1,7}\text{V}_2\text{O}_5$, a été homogénéisé et la mesure du potentiel a été réalisée aussi rapidement que possible, afin de suivre la forme de la courbe de relaxation.

L'évolution du potentiel de la cellule électrochimique sous courant nul avec le temps est représentée à la figure A.II.16. Durant la première heure, il diminue à partir de la valeur du potentiel de la phase la plus oxydée. Ce phénomène est provoqué par la diffusion des ions lithium des grains de la phase réduite vers ceux de la phase oxydée (le potentiel initial observé sur la figure est inférieur à celui de la phase $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ car le lithium a commencé à diffuser au sein du matériau pendant le laps de temps qui s'est écoulé entre la construction de la batterie et son branchement). On constate donc que la cinétique de diffusion des ions lithium est très rapide. L'évolution du potentiel dans le reste de la courbe résulte de l'homogénéisation de la concentration en ions lithium dans le volume de chaque grain. On peut considérer qu'au bout de 30 jours le potentiel n'évolue plus guère et que le matériau est pratiquement à l'équilibre.

b- Etude du comportement électrochimique des phases préparées par voie chimique.

Il a été dit précédemment que la préparation par voie chimique était susceptible de présenter un caractère irréversible lorsque des réactifs possédant un caractère fortement oxydant ou fortement réducteur vis-à-vis des matériaux, sont utilisés, comme dans le cas présent.

La forme de la courbe électrochimique étant très sensible aux modifications texturales et structurales du matériau hôte (cf. § A.II.1.3), il est intéressant d'étudier

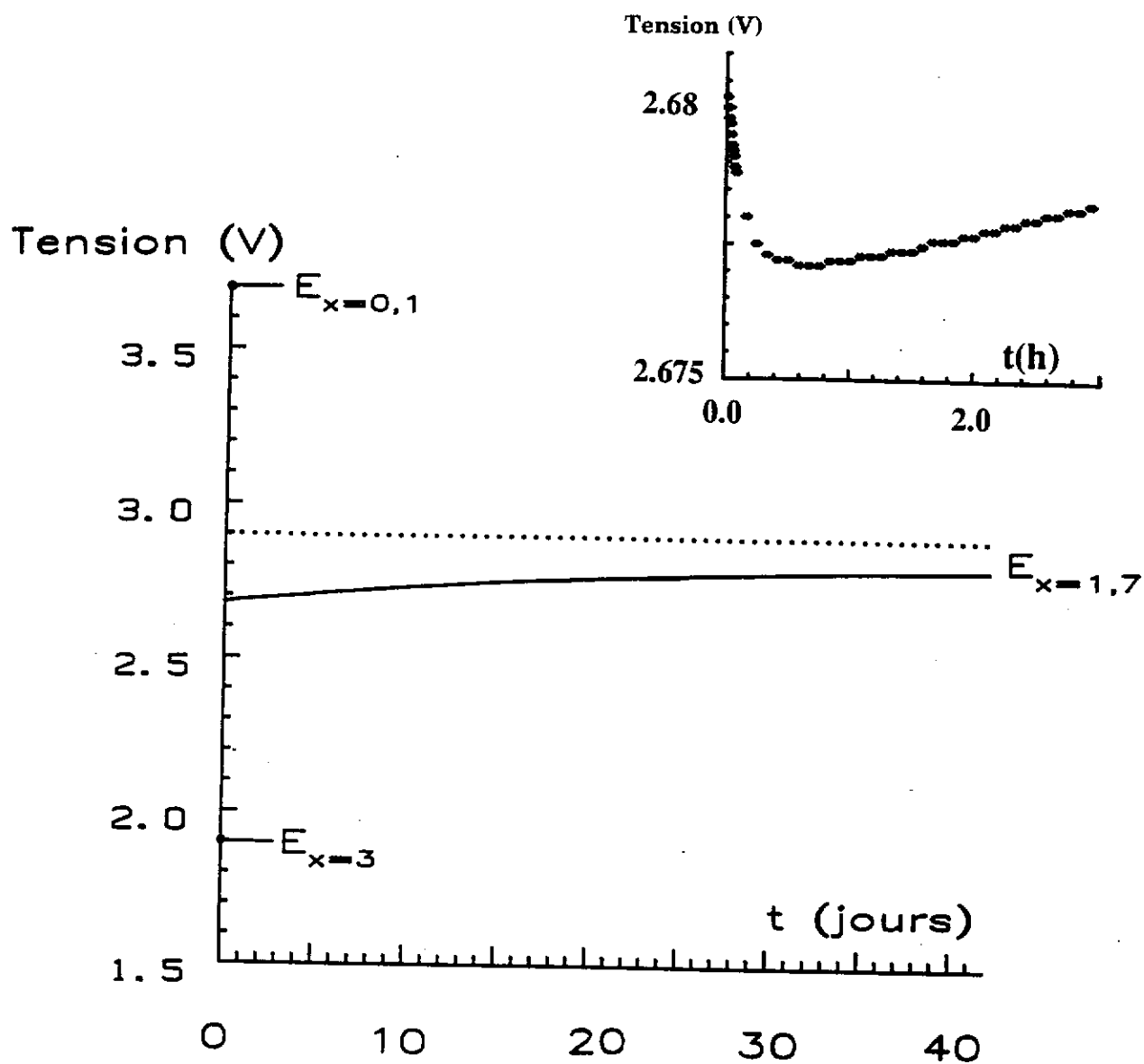


Figure A.II.16 Evolution du potentiel d'équilibre d'une batterie $\text{Li} // \omega\text{-Li}_{1,7}\text{V}_2\text{O}_5 + \text{ketjenblack}$ en circuit ouvert : $E_{x=0,1}$ et $E_{x=3}$ sont les potentiels des phases $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

le comportement électrochimique des phases ω obtenues par voie chimique afin de contrôler l'identité de leur comportement électrochimique avec les phases préparées directement dans le générateur électrochimique. De plus, l'observation de la courbe obtenue dans le cas du matériau obtenu par réduction au n-BuLi nous permettra de trancher sur le taux de lithium.

Les courbes de cyclages de batteries Li// ω -Li_xV₂O₅ (pour $x = \sim 3, 0,1$ et $1,7$) sont représentées sur les figures A.II.17a, b et c respectivement.

Mise à part la première charge, la forme des courbes est similaire à celle des batteries Li// ω -Li_xV₂O₅ dans lesquelles la phase ω est synthétisée "in situ". Les accidents observés au cours des premières charges sont dus à une réorganisation structurale qui se produit au cours de la désintercalation des ions lithium. Ils se traduisent par une bande relativement étroite et assez intense dans les courbes de première oxydation des voltamogrammes ou des courbes dérivées des courbes de cyclage de batteries Li//V₂O₅ (figure A.II.8). Ces accidents sont plus marqués dans le cas de la phase ω -Li₃V₂O₅ (a) que dans les autres (b) et (c).

c- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

L'ensemble des phases de type ω -Li_xV₂O₅ a été caractérisé par diffraction des rayons X.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase obtenue par réduction au n-BuLi est représenté à la figure A.II.18(a) en comparaison avec celui de la phase préparée par la méthode électrochimique, (b), de celui de la phase "chimique" cyclée électrochimiquement, (c), ainsi que de celui de V₂O₅ initial, (d) (calculé à partir des positions atomiques). On constate, tout d'abord, que le diagramme du matériau intercalé est totalement différent de celui de l'oxyde de départ. Ceci montre que la structure de l'oxyde V₂O₅ a été complètement modifiée par l'intercalation massive de lithium. Par contre, le diagramme de diffraction des rayons X de la phase ω -Li₃V₂O₅ préparée électrochimiquement, (b), est très voisin de celui de la phase préparée par la méthode

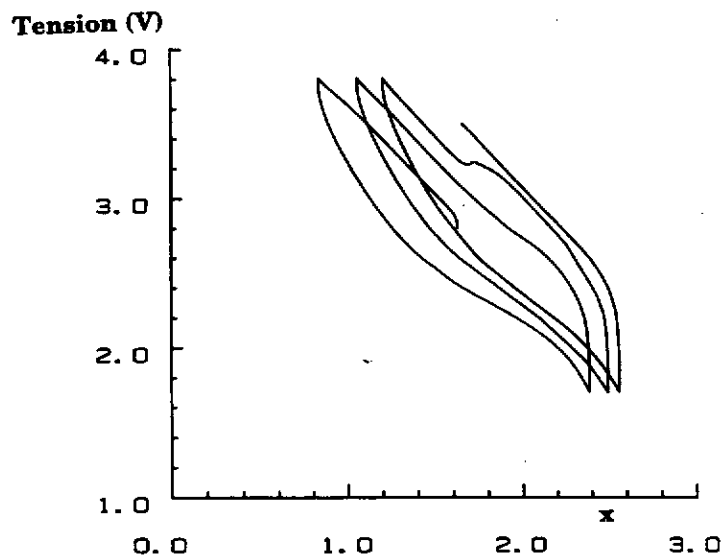
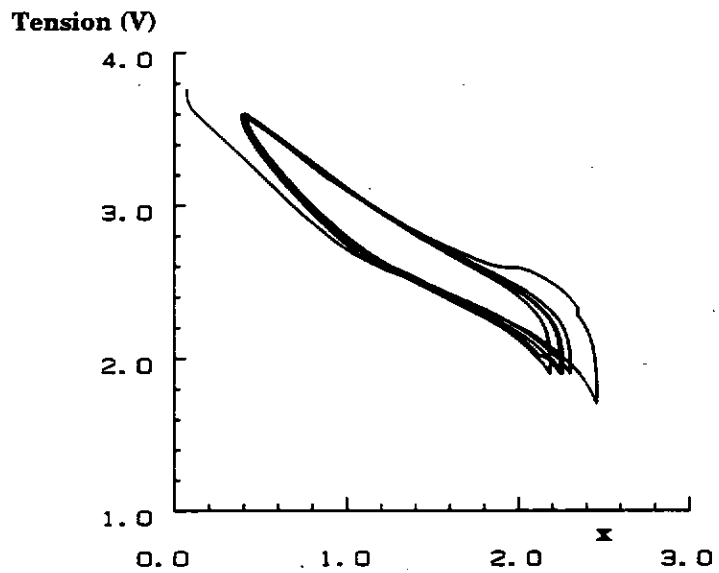
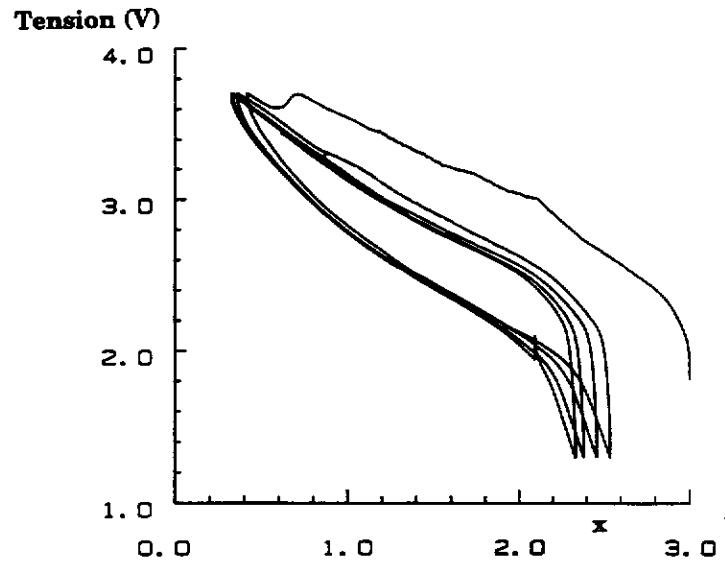


Figure A.II.17 Courbes de cyclage de batteries $\text{Li}/\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour les

taux de lithium suivants :

a- $x = 3$ (n-BuLi).

b- $x = 0,1$ ("a" oxydé au brome).

c- $x = 1,7$ (court-circuit chimique de "a" et "b").

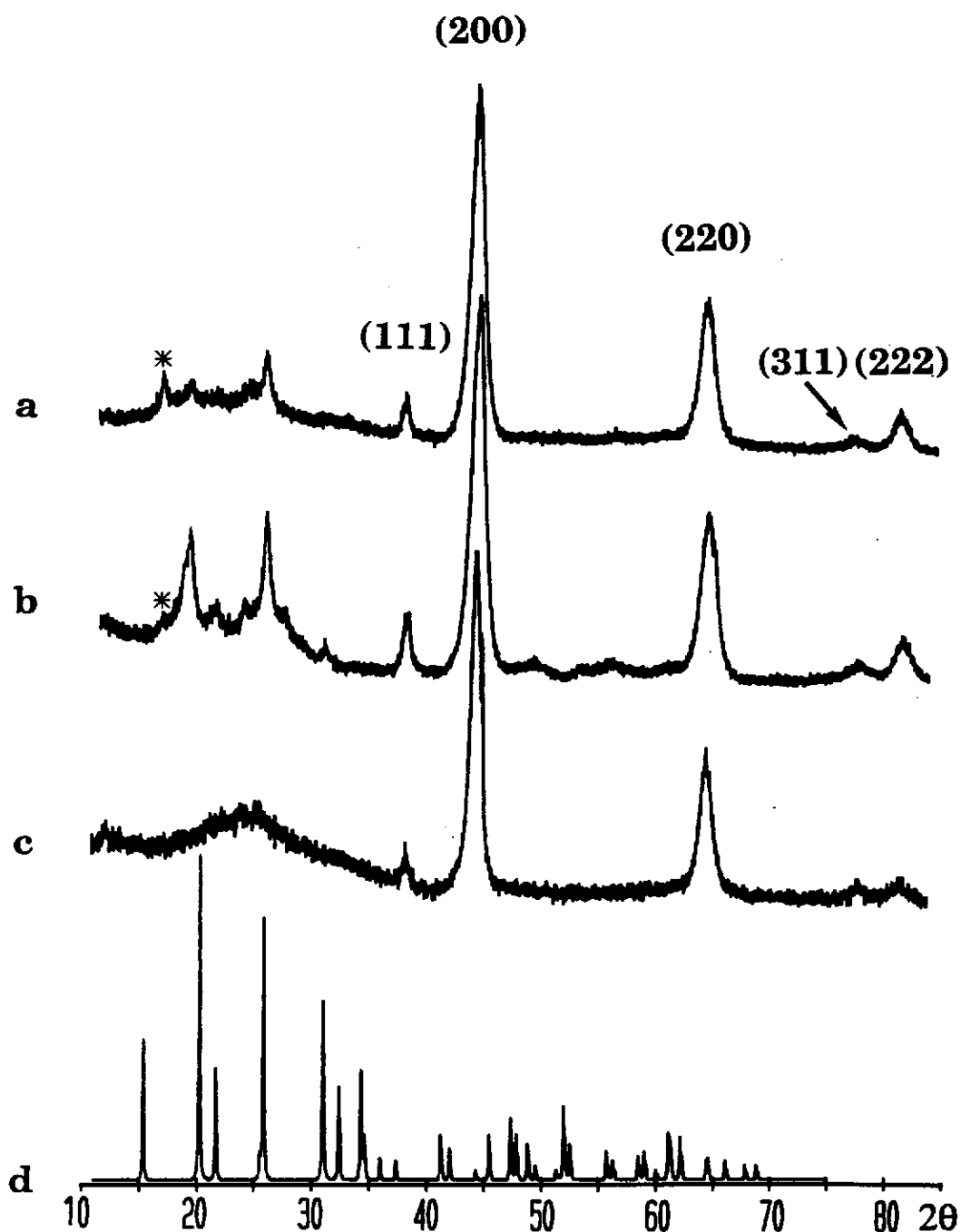


Figure A.II.18 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) (indexés avec une maille cubique, de paramètre $a = 4,1 \text{ \AA}$ entre 30 et 85°) des matériaux suivants :

- a- $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ préparé chimiquement.
- b- $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ préparé électrochimiquement.
- c- $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ issu du premier cycle (charge-décharge) d'une batterie $\text{Li}/\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ chimique.
- d- V_2O_5 , spectre calculé à partir des indexations théoriques.

La raie de diffraction notée par "*" est la raie (100) de la phase $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$.

chimique, (a) ; en outre, ils présentent tous les deux la raie (100), (notée "**") de la phase de type γ . Cette raie n'est plus observée dans le diagramme (c) de la phase cyclée électrochimiquement. Ceci signifie que la phase de type γ n'est totalement transformée qu'au cours de la seconde décharge.

♦ entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$, les raies de diffraction peuvent être indexées avec une maille cubique de paramètre $a \cong 4,1 \text{ \AA}$. Les indexations sont reportées sur la figure A.II.18a. Le rapport des intensités correspond à celui observé dans les diagrammes de diffraction des rayons X des phases de type NaCl. On en déduit que la maille cristalline de la phase $\omega\text{-Li}_{-3}\text{V}_2\text{O}_5$ est construite à partir d'un sous-réseau cubique à faces centrées. En effet, sa formulation, qui peut se ramener à AB ($\text{Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$) est compatible avec cette hypothèse structurale.

♦ entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$, des raies de diffraction peu intenses sont observées, elles pourraient être le signe de l'existence d'une impureté ou d'une surstructure résultant d'un ordre entre les ions lithium et vanadium. Etant donné que ces raies de diffraction ne sont observées que pour les phases n'ayant pas été réoxydées, elles ne sont pas dues à une impureté (il n'y a pas de raison pour que cette impureté disparaisse au cours d'un cyclage redox).

Remarque : Les raies de diffraction correspondant à la surstructure de la phase réduite obtenue par la méthode électrochimique, (spectre b), sont plus intenses que celles de la phase réduite obtenue par la méthode chimique, (spectre a). Ceci est provoqué par la taille des cristallites, supérieure dans la phase synthétisée électrochimiquement (cf. chapitre A.II.2d). C'est aussi pour cette raison que des raies peu intenses sont observées entre les raies (200) et (220) de la maille cubique sur le spectre (b) ; elles appartiennent à la surstructure. Ceci sera discuté ultérieurement lors de l'étude par diffraction électronique.

La figure A.II.19 présente l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X après des cycles redox : tout d'abord la phase "mère" $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, (a), puis la phase oxydée, $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$, (b) et enfin la phase $\omega\text{-Li}_{\sim 3}\text{V}_2\text{O}_5$ "fille", réduite au n-BuLi, (c).

◆ entre $35 \leq 2\theta \leq 85^\circ$, les raies de diffraction, de la phase oxydée (b), indexables avec la maille cubique sont toujours observées, mais le rapport des intensités est modifié et les raies sont globalement beaucoup moins intenses. L'organisation au sein du sous réseau cubique semble donc avoir subi d'importantes modifications au cours de l'oxydation chimique. Les raies de diffraction moins intenses traduisent un désordre important dans la structure. Ceci s'explique par le nombre considérable de lacunes cationiques : en négligeant les ions lithium qui restent après l'oxydation, la formulation de la phase devient : $\omega\text{-}\square_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$, en se ramenant à une formulation de type NaCl.

◆ entre $10 \leq 2\theta \leq 35^\circ$, le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ est totalement différent de celui de la phase "mère" $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Les raies de surstructure ont disparu.

Après réduction de ce matériau (figure A.II.19c), les raies caractéristiques du sous-réseau cubique redeviennent intenses, mais les raies de surstructure ne réapparaissent pas. Ce comportement montre que la distribution cationique a été irréversiblement modifiée lors de la première oxydation.

Ces résultats sont à corréler avec les courbes de cyclage électrochimique réalisées à partir des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ et $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ (chapitre b). En effet, la "bosse" observée au cours de la première charge est nettement plus marquée dans le cas de la phase n'ayant pas été réoxydée. Or, les spectres de diffraction X montrent que seul ce type de phase présente des raies de diffraction de surstructure.

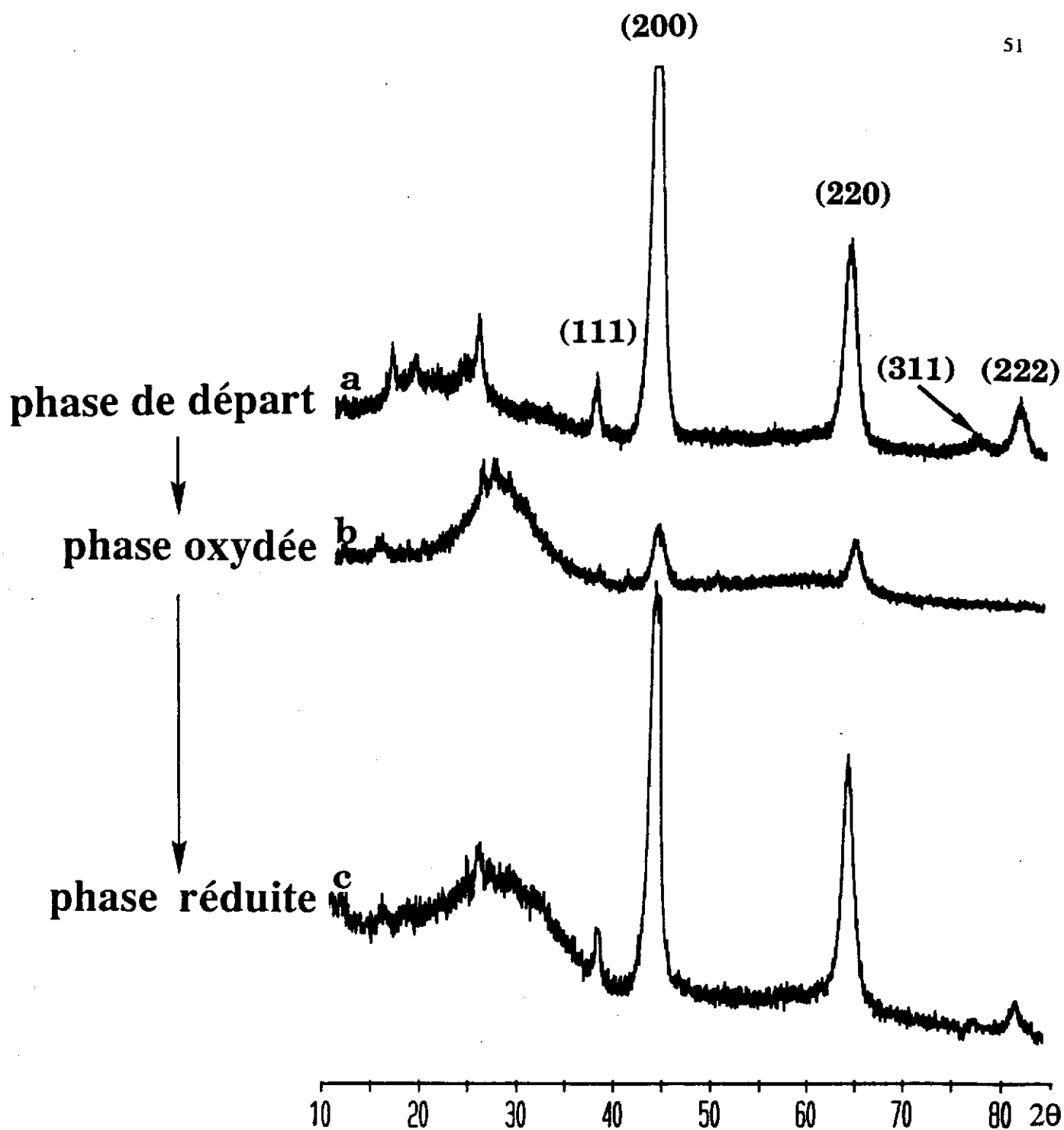


Figure A.II.19 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux suivants :

- a- $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ chimique.
- b- $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ chimique.
- c- $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ issu de la réduction de "b" au n-BuLi.

d- Etude de la texture des matériaux préparés par réaction d'oxydo-réduction chimique.

Des clichés de microscopie électronique à balayage de V_2O_5 initial ainsi que des phases $\omega-Li_xV_2O_5$ obtenues par voies électrochimique et chimique (réduction puis oxydation) ont été réalisés dans le but de comparer la texture des grains des différentes phases. Ils sont représentés sur les figures A.II.20a, b, c et d, respectivement.

On constate que la taille des cristallites de l'oxyde de départ (commercial) n'est pas homogène. Par contre, après les réactions redox, les matériaux présentent des grains de taille bien inférieure et plus homogène.

Par ailleurs, les grains du matériau obtenu par la méthode électrochimique (b) sont beaucoup moins altérés que les grains des matériaux obtenus par la méthode chimique (c et d). Ils semblent conserver une trace de la forme initiale des grains de V_2O_5 . Cette différence texturale résulte dans le fait que les réactions redox chimiques sont plus drastiques que les réactions électrochimiques.

Les trois diagrammes de diffraction des rayons X obtenus dans le cas des matériaux réduits chimiquement et électrochimiquement (figure A.II.18) présentent des raies larges, qui indiquent que les particules sont très petites et/ou que de fortes contraintes existent dans le matériau. Dans l'hypothèse où seule la taille des particules serait responsable de l'élargissement des raies de diffraction, la formule de P. SCHERRER [30] nous permet de calculer la plus petite dimension de particule, dans la direction [111], à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (111) du sous-réseau cubique (les raies (200) et (220) n'ont pas été utilisées car, on le montrera au chapitre A.III.1, elles sont composées de plusieurs raies de diffraction indexées avec la maille de la surstructure).

a

 V_2O_5

b

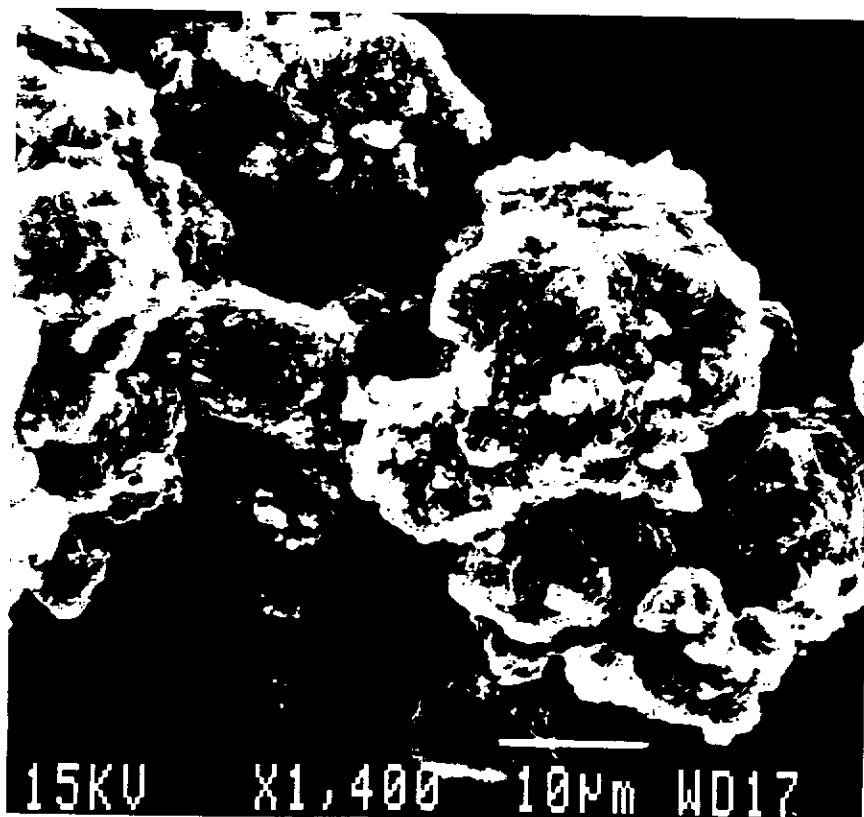
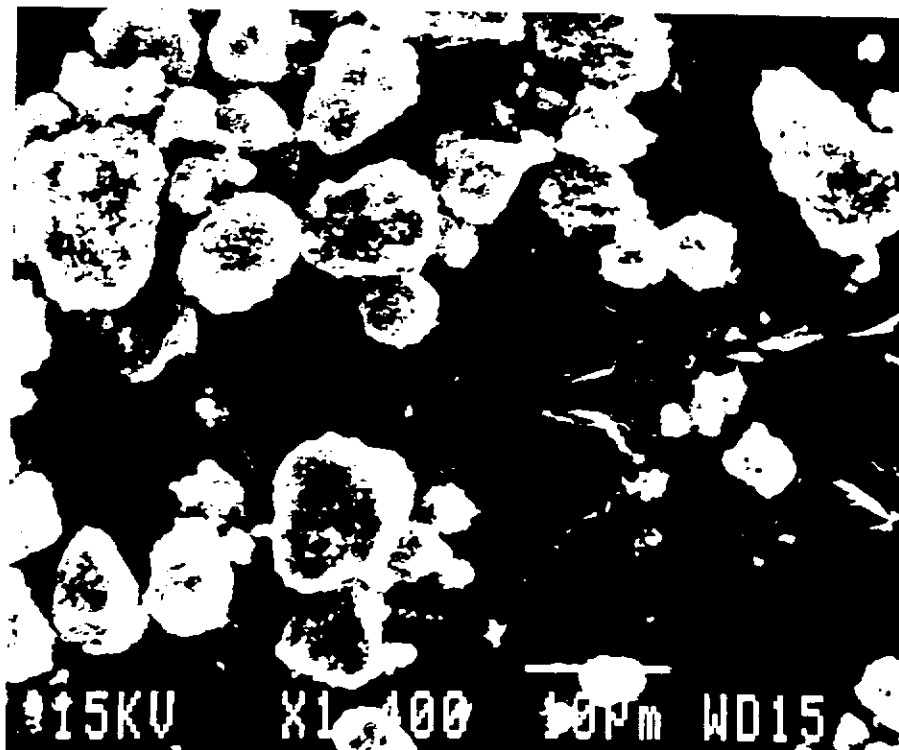
 ω - $Li_3V_2O_5$ obtenue par cyclage électrochimique.

Figure A.II.20 Clichés de microscopie électronique à balayage des phases :

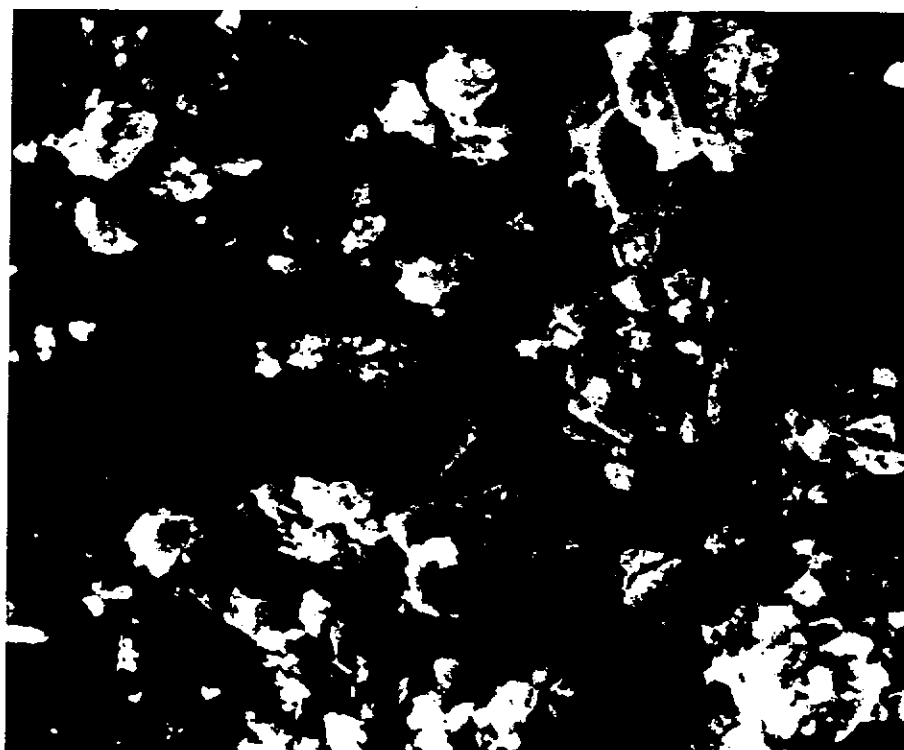
c



ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ obtenue par réduction au n-BuLi de l'oxyde "a".

d

10 μm



ω - $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ obtenue par oxydation au brome du matériau "c".

La formule est la suivante :

$$t(\text{\AA}) = \lambda / (\varepsilon_{(rd)} \cdot \cos\theta)$$

avec $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

θ : angle de Bragg pour la direction [hkl] choisie

$$\varepsilon = (\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2)^{1/2}$$

où : ε_m : largeur à mi-hauteur (\circ).

ε_0 : élargissement instrumental, $0,028^\circ$ pour cet angle

La taille de particules ainsi obtenue est d'environ 150 \AA .

La taille des cristallites a également été déterminée à partir d'un cliché de microscopie électronique à transmission, représenté à la figure A.II.21. Les valeurs mesurées sont comprises entre 200 et 1000 \AA .

Ces résultats sont cohérents avec le fait que la taille mesurée par l'intermédiaire des diagrammes de diffraction des rayons X est une taille moyenne alors que la valeur provenant du cliché de diffraction électronique correspond à des cristallites particuliers. Il faut également remarquer, que l'élargissement des raies de diffraction résultant des contraintes n'est pas pris en compte dans le calcul. La taille déduite de la formule de P. SCHERRER est donc inférieure à la taille réelle.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont donc caractéristiques de matériaux très désordonnés, de grains très petits, mais pas de matériaux amorphes contrairement à ce qui a été dit dans la littérature [27, 31].

Un schéma récapitulant les différentes phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ obtenues par voie chimique (réduction à LiI ou au n-BuLi, oxydation au brome) et électrochimique est représenté à la figure A.II.22.

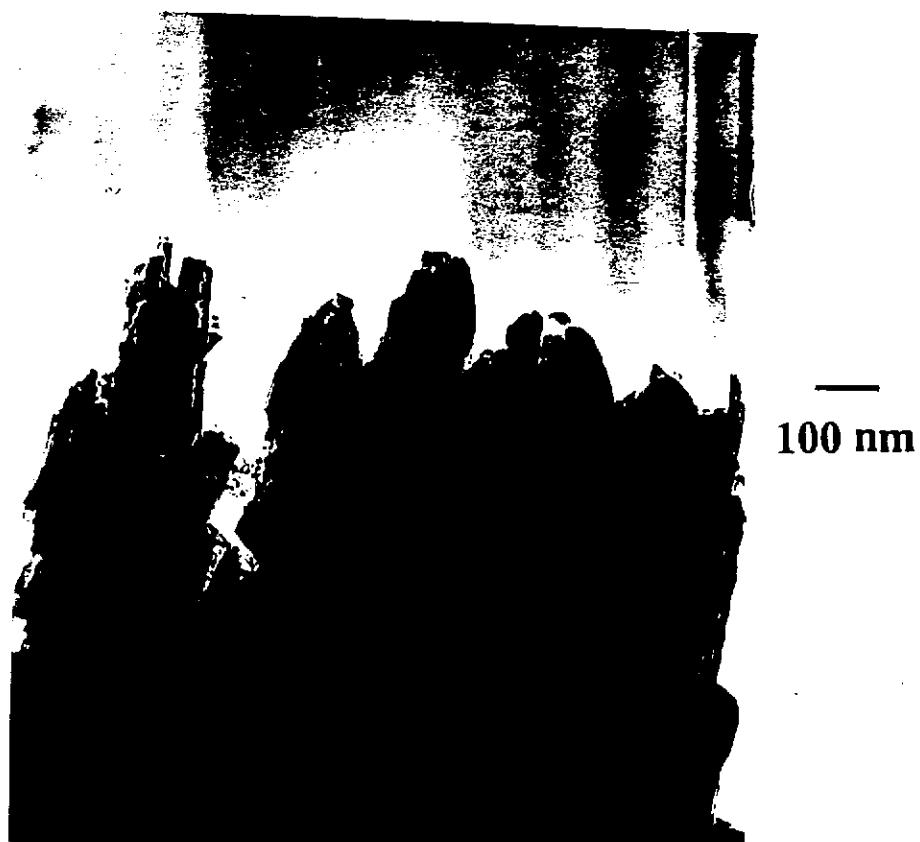


Figure A.II.21 Cliché de microscopie électronique à transmission réalisé sur la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ "chimique".

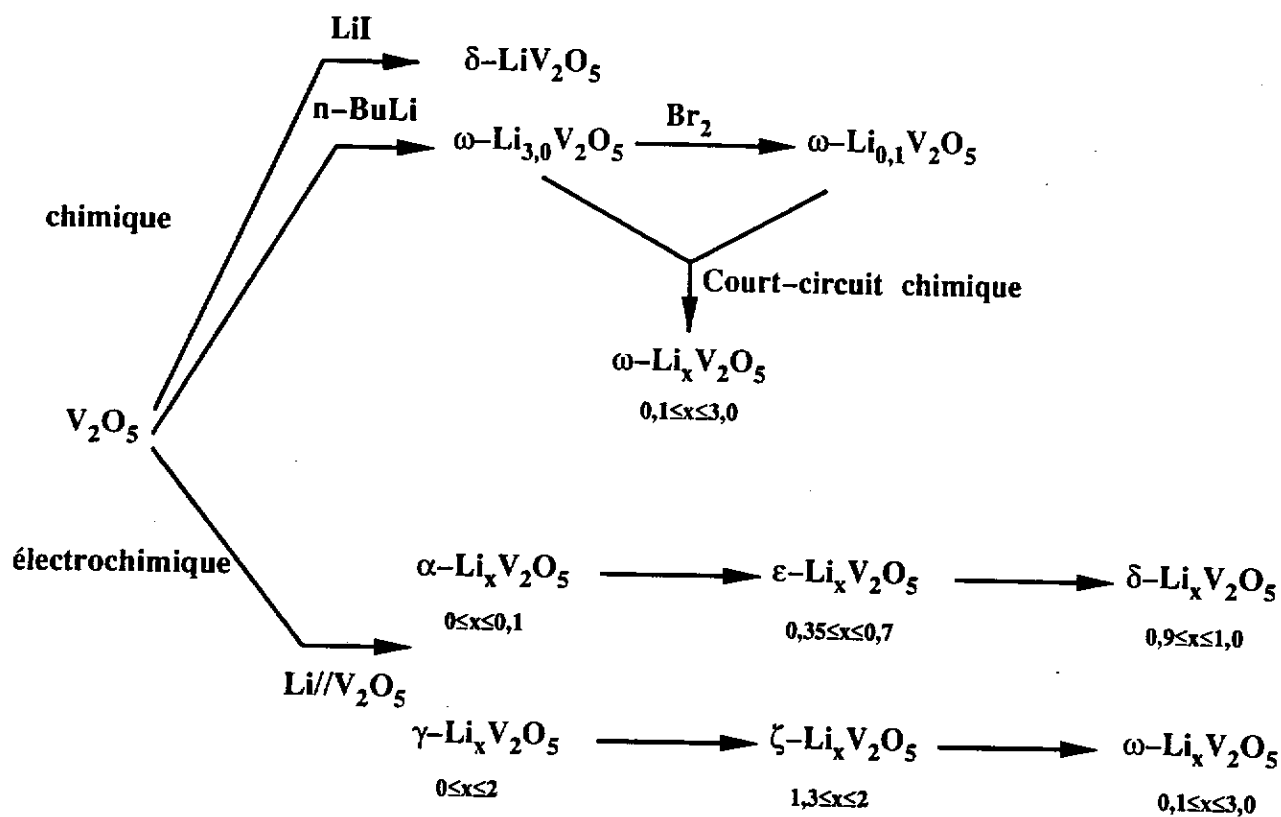


Figure A.II.22 Schéma représentant les divers types de phases obtenus après intercalation chimique et électrochimique.

A.II.3- Etude de la stabilité thermique des phases

ω -Li_xV₂O₅ (x = 3 et 0,1).

Dans le but de déterminer le domaine de stabilité thermique des phases ω -Li_xV₂O₅ (x = 3 et 0,1), préparées à température ambiante, une étude thermique a été réalisée.

A.II.3.1- La phase ω -Li₃V₂O₅.

a- Analyse calorimétrique

Une analyse par calorimétrie a été réalisée entre 30 et 600 °C, en collaboration avec L. RABARDEL.

La courbe représentant l'évolution de la quantité de chaleur mise en jeu lors des transformations qui se produisent au sein du matériau est représentée à la figure A.II.23. Un léger flux exothermique est observé lors de la montée en température entre 200 et 330 °C (points notés A et B sur le courbe), son maximum étant situé à 260 °C. Deux autres flux également exothermiques, beaucoup plus importants, sont observés entre 330 et 490 °C (points notés B et C). Au cours de la descente en température, aucune fluctuation de la puissance thermique n'est observée ; ceci indique que le produit obtenu à 600 °C est stable et que le matériau de départ est métastable.

Afin de corréler ce comportement thermique avec des modifications structurales éventuelles, un diagramme de diffraction des rayons X a été réalisé entre 30 et 500 °C par la méthode GUINIER-SIMON. Un affinement des halos de diffraction correspondant au sous-réseau cubique est observé vers 300 °C. Ceci pourrait être le signe d'une réorganisation structurale traduite aussi dans l'analyse calorimétrique par la légère variation exothermique située entre les points A et B.

Afin de confirmer ce phénomène, des recuits de durées différentes ont été réalisés aux températures "stratégiques". Les diagrammes de diffraction des rayons X des

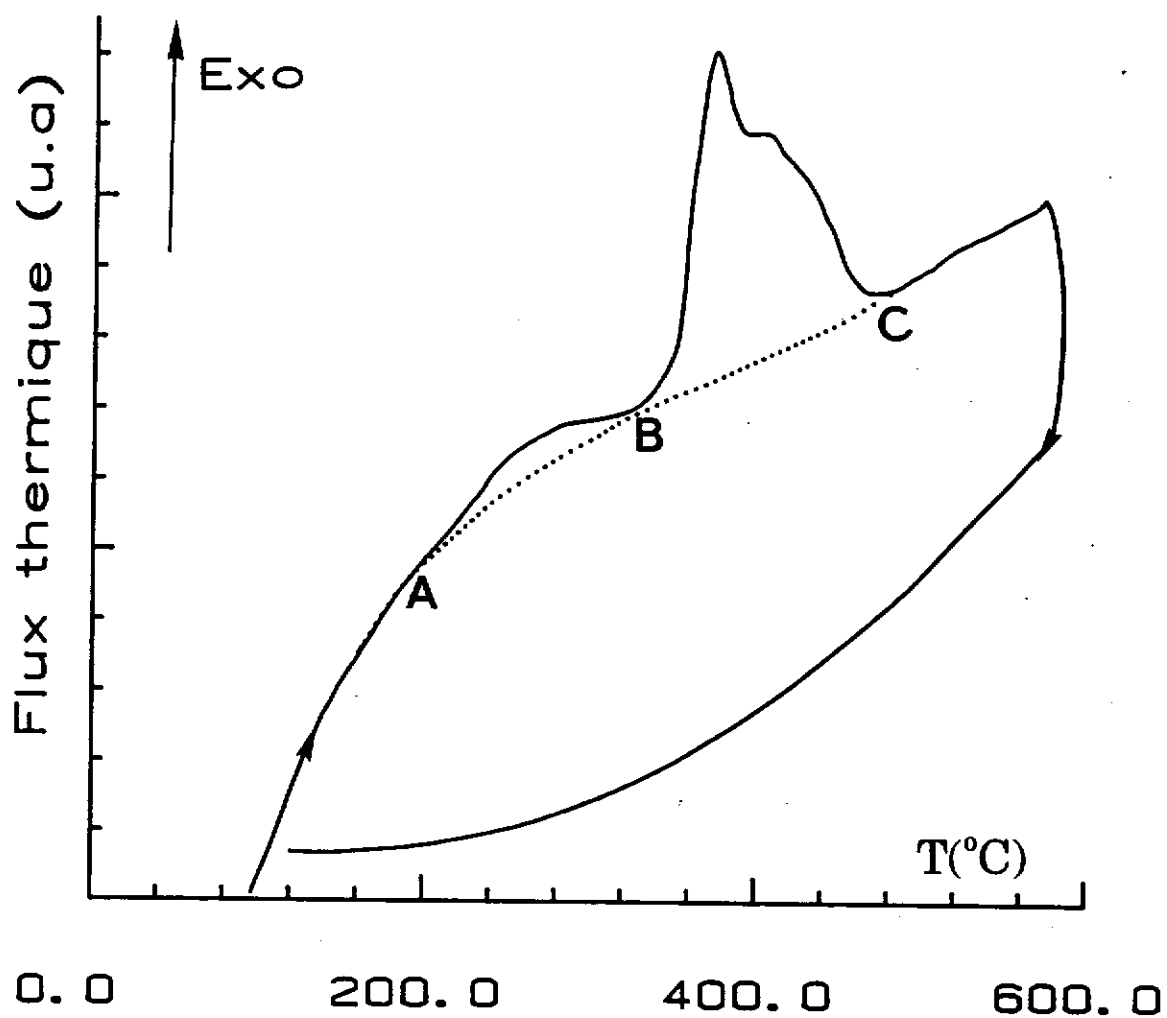


Figure A.II.23 Courbe calorimétrique de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ réalisée en tube d'or scellé sous atmosphère d'argon. La vitesse de montée en température est de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

matériaux obtenus sont représentés à la figure A.II.24 en comparaison avec celui du matériau de départ. Les évolutions suivantes sont constatées :

- ◆ le diagramme de diffraction des rayons X du matériau recuit à 200 °C pendant 2 mois ainsi que celui du matériau recuit à 300 °C aux conditions de l'analyse calorimétrique (montée en température à la vitesse de 5 °C/mn et refroidissement immédiat) sont similaires au diagramme de la phase de départ. Ni les raies de diffraction du sous réseau cubique ni celles de surstructure ne sont déplacées.

- ◆ le diagramme de diffraction des rayons X du matériau recuit à 300 °C pendant 2 mois présente des raies de diffraction supplémentaires observées aussi dans le spectre du matériau recuit à 420 °C. Elles traduisent l'apparition d'un des produits de décomposition de la phase ω -Li₃V₂O₅ : la phase Li₃VO₄, de symétrie orthorhombique [32]. Les autres raies de diffraction, déjà présentes dans la phase de départ sont indexées avec la maille cubique, $a = 8,21 \text{ \AA}$, de la phase LiVO₂ [33]. Dans cette phase, les atomes d'oxygène sont placés en position c.f.c. et les atomes métalliques en position octaédrique semi désordonnée : les plans métalliques sont composés par (1/3 Li + 2/3 V) et (2/3 Li + 1/3 V) alternativement. Une telle distribution implique le doublement des paramètres de maille par rapport à une maille où les atomes métalliques seraient distribués statistiquement et qui correspondrait à une structure de type NaCl.

Des recuits de la phase ω -Li₃V₂O₅ réalisés à plus haute température, 600 et 700 °C, ont montré que la phase LiVO₂ évolue vers la variété α -LiVO₂, de symétrie rhomboédrique [34].

La variation exothermique observée sur la courbe calorimétrique entre les points B et C correspond donc à la décomposition du matériau.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux recuits à 300 °C pour des durées différentes (température proche du maximum de la première variation exothermique) indiquent qu'il y a compétition entre la réorganisation structurale et la décomposition du matériau. Afin de supprimer ce problème, une étude sous haute pression a été réalisée. En effet, le volume de la maille de la phase ω -Li₃V₂O₅ étant

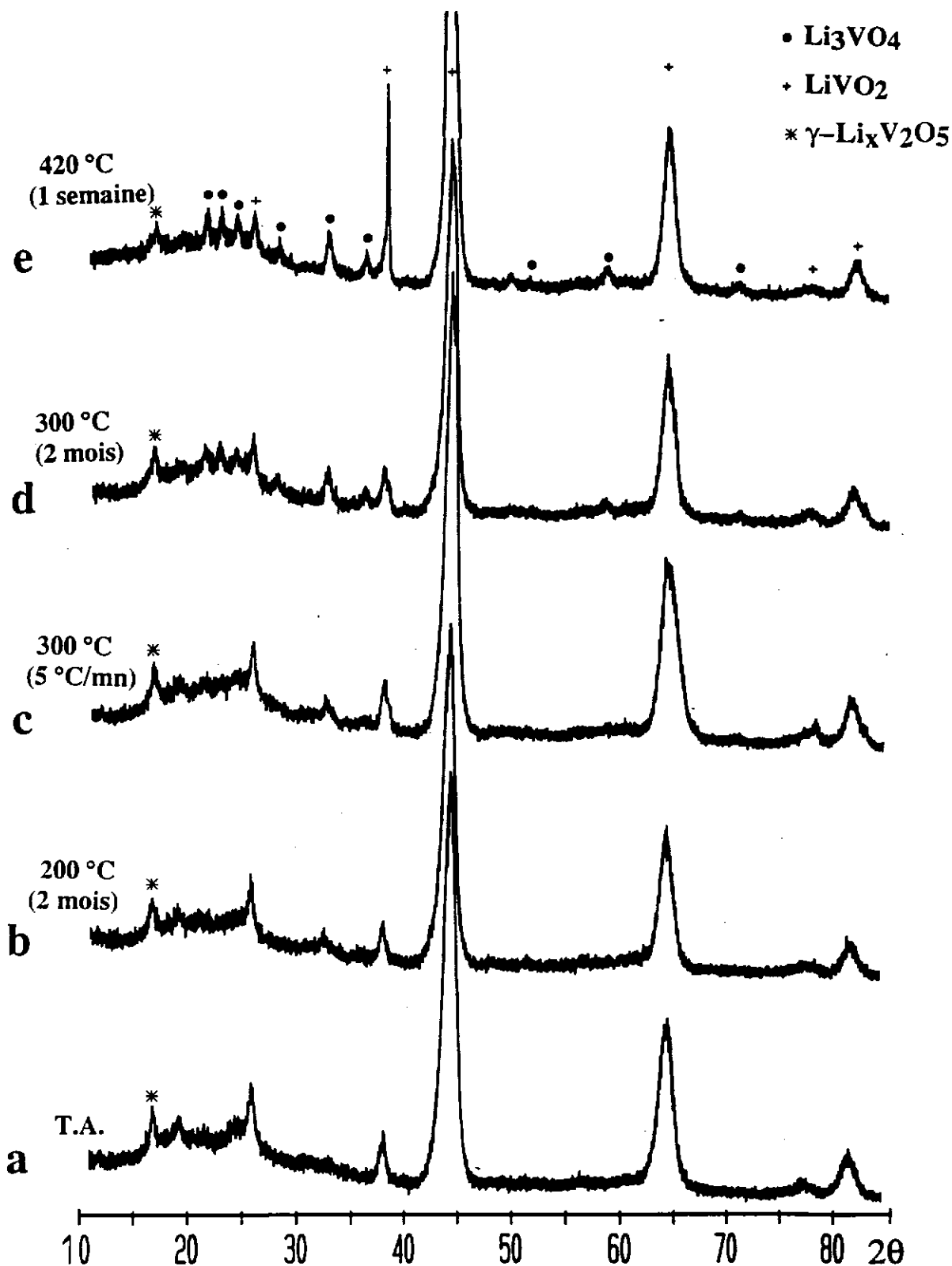


Figure A.II.24 Spectres de diffraction X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux issus de recuits réalisés à différentes températures :

- a- température ambiante.
- b- 200 °C pendant 2 mois.
- c- 300 °C : vitesse de montée en température de 5 °C/mn, refroidissement immédiat.
- d- 300 °C pendant 2 mois.
- e- 420 °C pendant 1 semaine.

inférieur à la somme des volumes des phases composant le produit de décomposition, l'application d'une pression permet de repousser la température de décomposition du matériau et ainsi d'éviter la superposition des phénomènes de réorganisation structurale et de décomposition.

Ces expérimentations ont été réalisées en collaboration avec G. DEMAZEAU et A. LARGETEAU.

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau traité à 420 °C et 50 kbar est représenté sur la figure A.II.25 en comparaison avec celui de la phase de départ. Les raies de surstructure, situées entre 10 et 30 °, sont absentes sur le diagramme du matériau traité sous haute pression. Ceci indique que la réorganisation structurale a bien lieu avant que le matériau ne soit décomposé.

b- Etude électrique

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées en collaboration avec P. DORDOR et E. MARQUESTAUT. La méthode des quatre pointes en ligne a été utilisée [35]. Deux de ces quatre pointes, disposées sur la surface de la pastille, permettent d'imposer un courant I , les deux autres servent à mesurer la tension V . La valeur de la conductivité électrique, σ , est déduite de la relation : $\sigma = K.I/V$ où K est un facteur géométrique dépendant des dimensions de la pastille. Le caractère métastable du matériau n'a pas permis d'utiliser des pastilles frittées pour réaliser ces mesures. Les mesures ont ainsi été effectuées sur des pastilles compactées au sein desquelles la résistance électrique des joints de grains est supposée indépendante de la température. Les valeurs expérimentales de la conductivité sont inférieures à leurs valeurs réelles. Néanmoins, les valeurs de l'énergie d'activation associée restent significatives.

Les variations thermiques du logarithme de la conductivité de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ sont représentées sur la figure A.II.26.

La courbe a été obtenue en trois étapes : la première a consisté à mesurer la conductivité électrique de -55 °C à 350 °C (points notés A et B sur la courbe), la seconde de 350 °C à 60 °C (point noté C) et la troisième de 60 à 560 °C (point noté D).

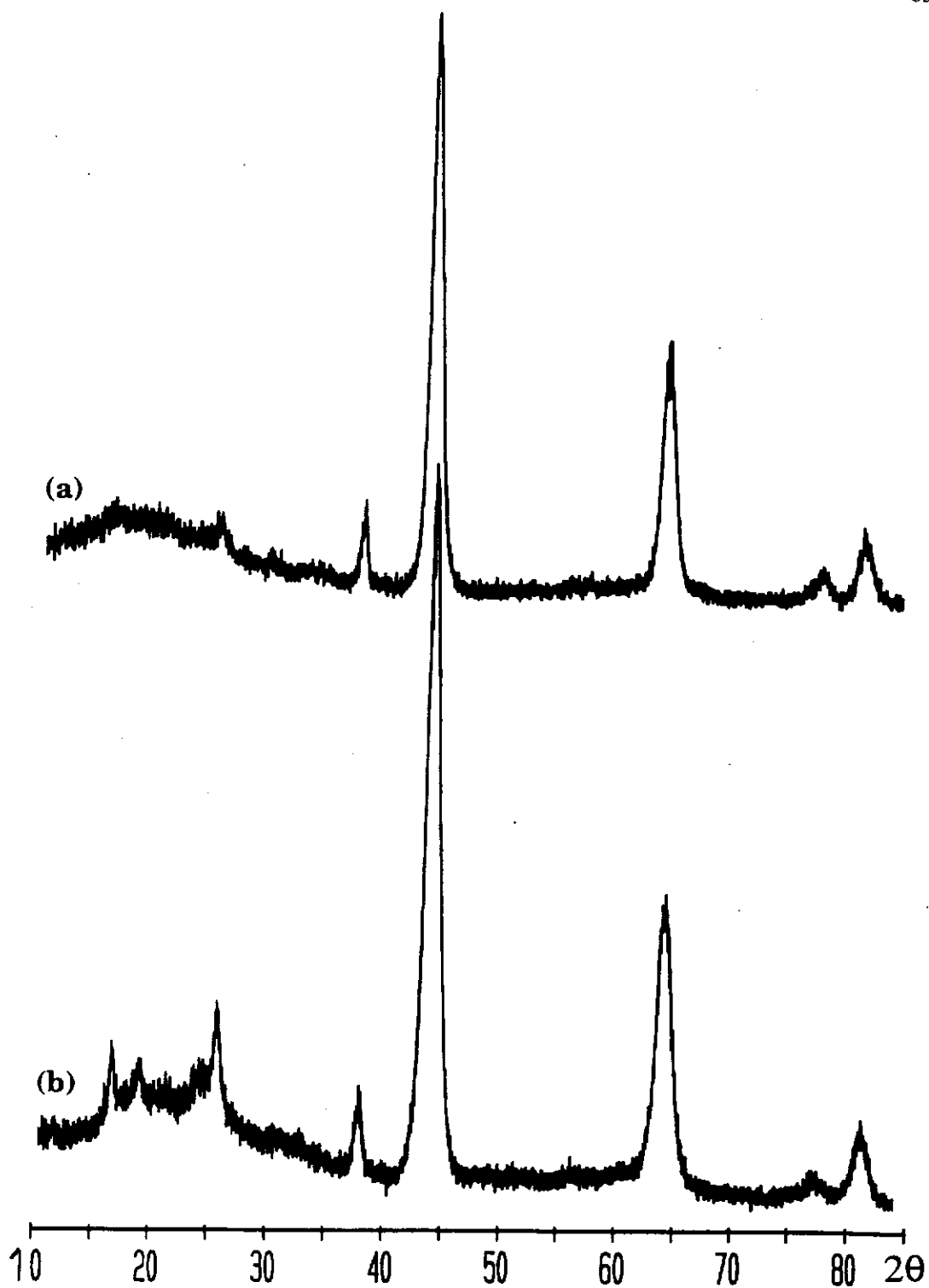


Figure A.II.25 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ traitée à 50kbar et 420°C (a) comparé à celui de ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (b) de départ.

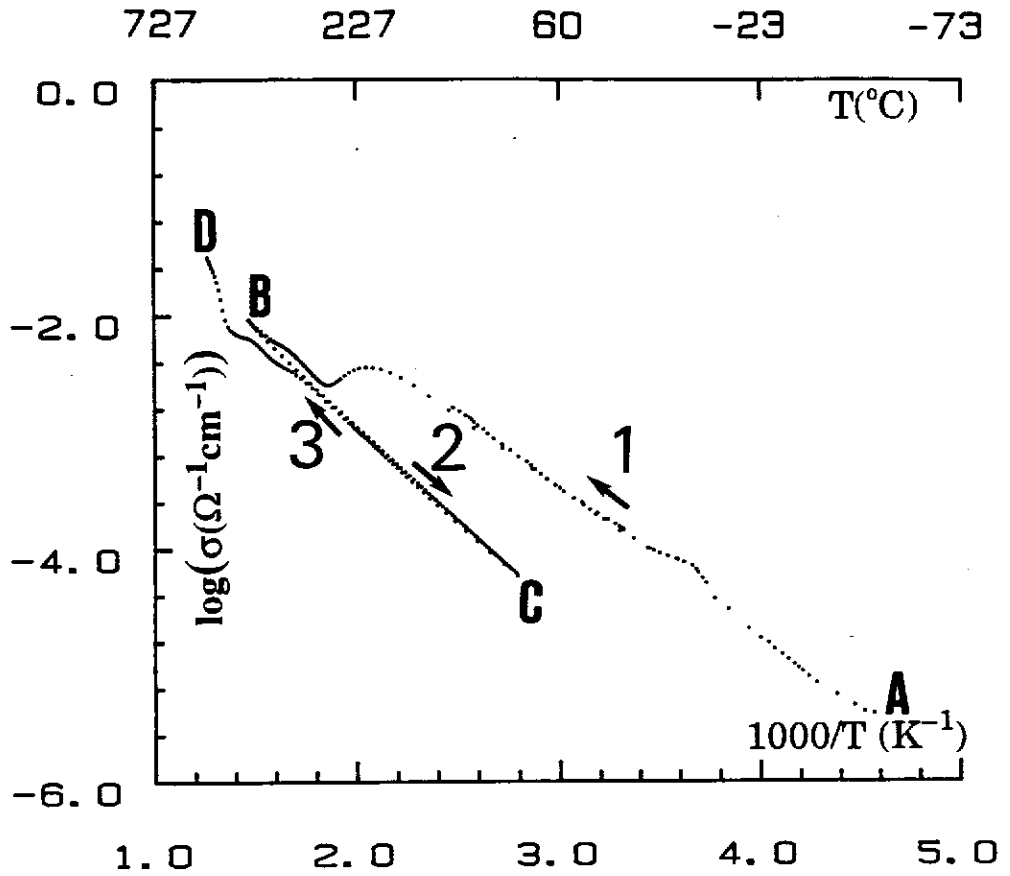


Figure A.II.26 Evolution du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température, de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Les numéros renvoient aux numéros des étapes physiques.

Un diagramme de diffraction des rayons X du matériau prélevé à la fin de la première étape a montré qu'il s'agissait toujours de la phase de type ω pure, les raies de surstructure n'étant, toutefois, plus observées. Par contre, à la fin de l'étape ③ le matériau est décomposé ; il est alors constitué du mélange de phases Li_3VO_4 et LiVO_2 .

c- Discussion

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux issus de cyclages de batteries $\text{Li} // \omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ont montré qu'une réorganisation structurale se produisait au cours de la désintercalation des ions lithium. Cette réorganisation n'est pas possible à température ambiante lorsque tous les sites métalliques sont occupés ; par contre la redistribution des ions vanadium et lithium devient possible si l'on fournit une petite quantité d'énergie thermique au matériau.

A la fin de la réduction chimique aussi bien qu'à la fin de la première décharge, les atomes de vanadium ne sont donc pas distribués dans la structure de manière à diminuer au maximum les répulsions électrostatiques. Quelle que soit la méthode de réduction, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint : les atomes de vanadium n'ont pas le temps de migrer vers des positions plus favorables sur le plan énergétique. Il s'en suit que, à la fin de la première réduction, les atomes de vanadium sont vraisemblablement distribués d'une façon voisine de celle qui caractérise la phase $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ qui lui a donné naissance. Etant donné que dans la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (ou $\text{Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$ par analogie avec NaCl), préparée par la méthode chimique, tous les octaèdres sont occupés par les atomes de lithium et de vanadium, aucune réorganisation structurale ne peut se produire à température ambiante. Au cours de la désintercalation électrochimique ce phénomène peut avoir lieu, car le départ des ions lithium libère des sites octaédriques. Les atomes de vanadium concentrés dans certains plans de la maille peuvent migrer vers des positions atomiques précédemment occupées par des atomes de lithium afin de diminuer les répulsions électrostatiques ; ceci se traduit, du point de vue électrochimique, par une diminution du potentiel d'équilibre du matériau d'électrode positive au cours de la charge. Du point de vue des propriétés électriques, la diminution

de la valeur de la conductivité électrique et l'augmentation de l'énergie d'activation (elle évolue de 0,25 à 0,33 eV) traduisent l'accroissement moyen des distances vanadium-vanadium lors de la réorganisation structurale.

La phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, formée initialement, peut donc être considérée comme une phase **supermétastable** qui évolue vers une phase **métastable** par cyclage redox ou par traitement thermique.

A.II.3.2- La phase ω - $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$.

De même que pour la phase réduite, le comportement thermique de la phase oxydée au brome a été étudié par calorimétrie. La courbe obtenue est représentée sur la figure A.II.27. A température croissante, on observe un pic exothermique qui présente un changement de pente au point noté A sur la courbe (~ 170 °C). Au cours du refroidissement, aucune fluctuation du flux thermique, qui puisse être séparée de la ligne de base provenant de l'appareillage, n'est observée. Ce comportement indique que la phase ω - $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ est bien métastable.

Une analyse par spectroscopie des rayons X par la méthode GUINIER-SIMON a été réalisée entre 30 et 500 °C.

Entre 30 et 200 °C, les halos de diffraction de la phase ω - $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ sont difficilement différenciables du fond continu. A partir de 200 °C, des raies de diffraction correspondant aux produits de la décomposition de la phase ω apparaissent. Un diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur le matériau issu d'un recuit à 500 °C de la phase ω est représenté à la figure A.II.28 en comparaison avec les diagrammes de diffraction théoriques de l'oxyde V_2O_5 et du bronze β - $\text{Li}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$ [9]. On constate que le produit de décomposition est composé majoritairement par ces deux dernières phases, ce qui confirme bien la composition déterminée pour la phase ω de départ. De plus, il est intéressant de noter que la phase oxydée ω - $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ se décompose à température plus basse que la phase réduite ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Ce comportement résulte du nombre important

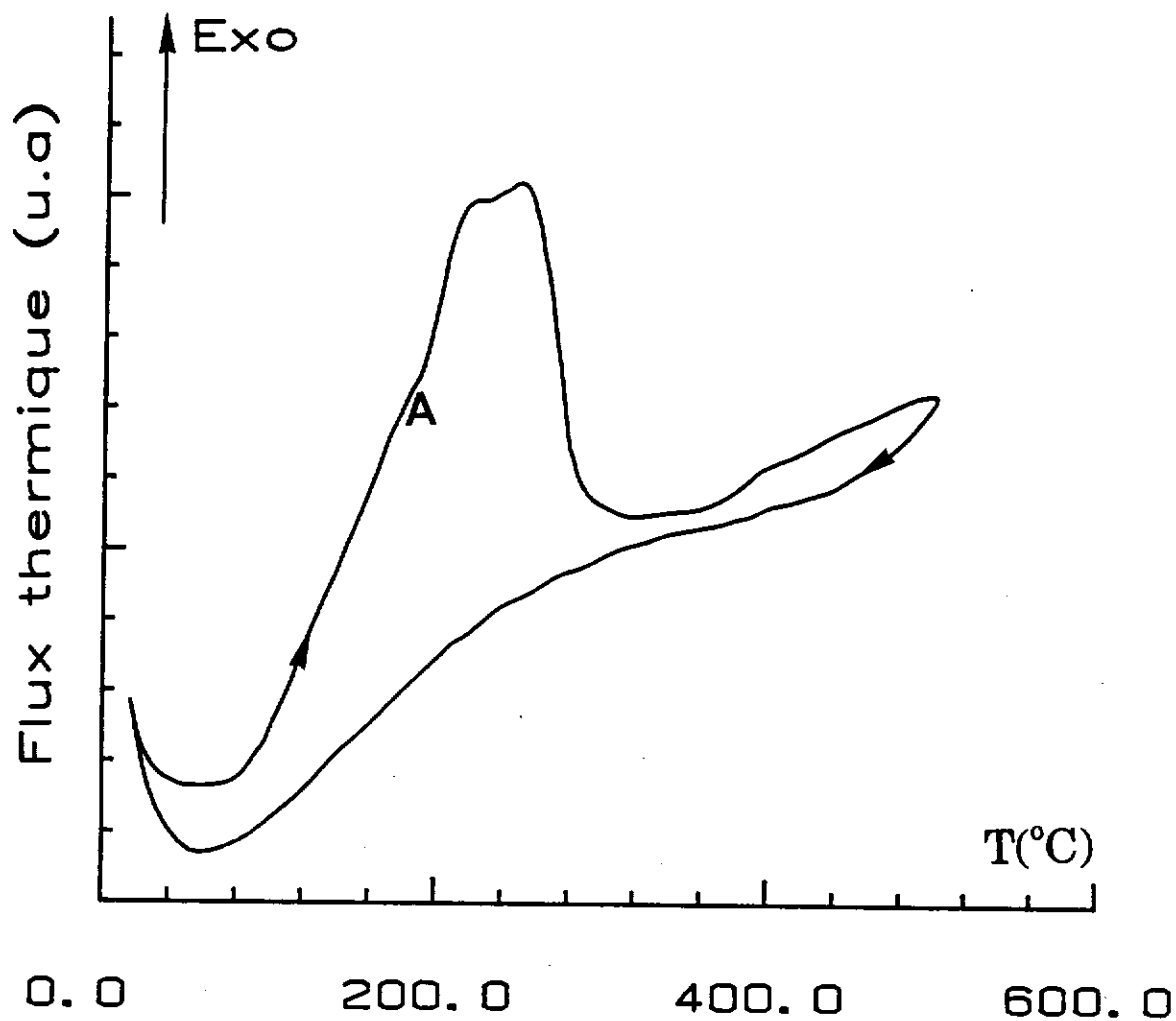


Figure A.II.27 Courbe calorimétrique de la phase $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ réalisée en tube d'or scellé sous atmosphère d'argon. La vitesse de montée en température est de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

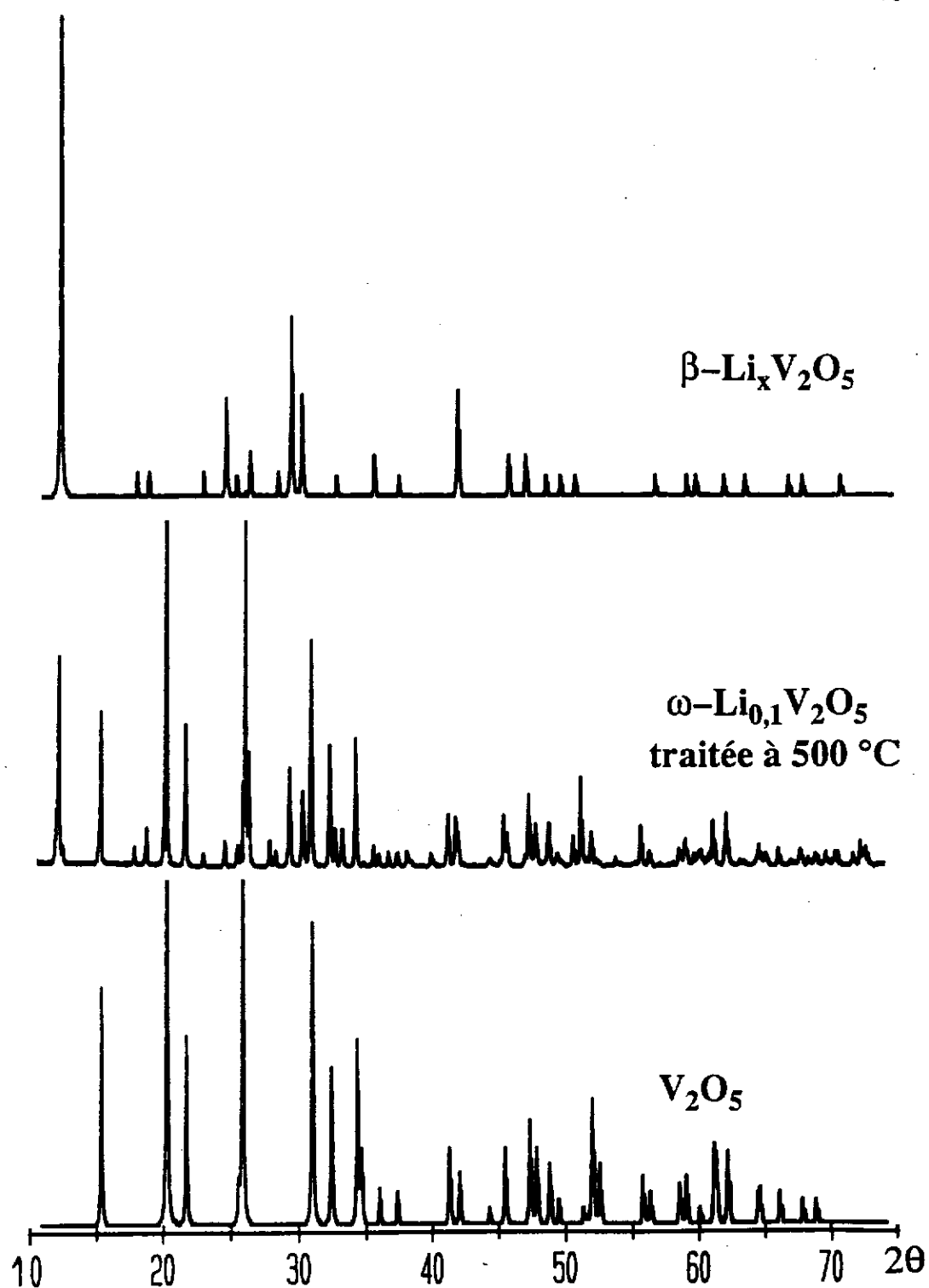


Figure A.II.28 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) du produit de décomposition de la phase $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ à 500°C en comparaison des spectres (calculés à partir des indexation théoriques) des phases $\beta\text{-Li}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$ [9] et V_2O_5 [15].

d'octaèdres inoccupés dans la structure de type NaCl de la phase oxydée qui conduit à une déstabilisation du matériau donc à un accroissement de son caractère métastable.

A.III- ETUDE STRUCTURALE

Cette étude a été menée en vue de comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de l'intercalation des atomes de lithium dans la phase de type ω . Pour cela une étude par diffraction électronique à transmission a été réalisée ainsi que des mesures par spectrométrie infrarouge et par absorption X au seuil K du vanadium.

A.III.1- Microscopie électronique à transmission.

Ainsi que nous l'avons montré précédemment, la majeure partie du diagramme de diffraction des rayons X peut être indexée à partir d'une maille cubique, de paramètre a sensiblement égal à 4,1 Å.

Les raies de diffraction situées entre $10 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ n'étant pas indexables dans ce système, celui-ci ne permet pas de décrire entièrement le réseau cristallin. Nous avons montré que les raies de faible intensité observées en début de spectre résultaient de l'existence d'une surstructure.

Une étude par diffraction électronique a été réalisée en collaboration avec F. WEILL afin de mettre en évidence cette surstructure et la caractériser.

En effet, la diffraction des électrons permet d'observer de faibles réflexions de surstructure plus facilement qu'avec les rayons X, car l'interaction électrons/matière est plus forte que l'interaction RX/matière.

Afin de déterminer le réseau réciproque correspondant à la surstructure, il est nécessaire d'obtenir pour un même monocristal (à l'échelle du microscope), plusieurs diagrammes de diffraction correspondant à des orientations différentes par rapport au faisceau d'électrons. La méthode la plus simple consiste, tout d'abord, à repérer une direction réciproque dont les tâches de diffraction sont séparées par des distances courtes, puis de faire tourner le cristal en conservant, en position de diffraction, les plans réticulaires qui donnent naissance à cette rangée réciproque. Ainsi les différents diagrammes obtenus auront tous en commun une même rangée réciproque.

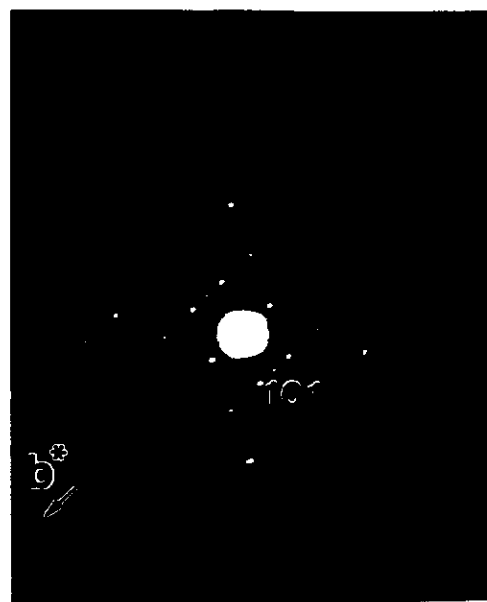
Les quatre diagrammes de diffraction représentés à la figure A.III.1 ont été obtenus par cette méthode ; la rangée commune aux quatre diagrammes est indiquée par une flèche sur les clichés.

Les angles séparant les différents clichés ayant été relevés pendant l'expérimentation, il est alors possible de positionner dans l'espace les plans réciproques les uns par rapport aux autres.

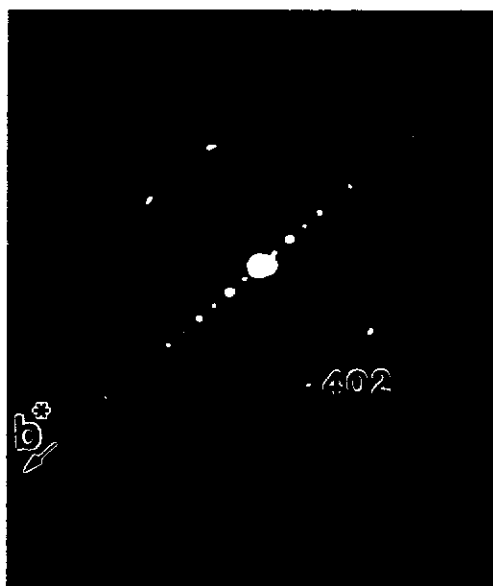
La figure A.III.2 présente une reconstruction partielle du réseau réciproque. Sur ce schéma, la rangée commune aux clichés de diffraction est nommée b^* . Les directions marquées par des traits plus fins dans le plan (a^*c^*) indiquent la position des clichés les uns par rapport aux autres. La maille permettant d'expliquer l'ensemble des réflexions observées est figurée sur ce schéma. Sa symétrie est quadratique, mais il convient de souligner que les imprécisions expérimentales (mesure des distances séparant deux réflexions, mesure des angles entre les plans réciproques) ne permettent pas de mettre en évidence d'éventuelles déformations. Notons, en particulier, que la direction a^* n'a jamais été observée (par conséquent, un axe C_4 éventuel n'a pas pu être détecté) et que la valeur du paramètre a est directement déduite de la reconstruction géométrique du réseau réciproque. Le réseau de tâches peut donc être décrit avec une maille de symétrie quadratique ou orthorhombique.



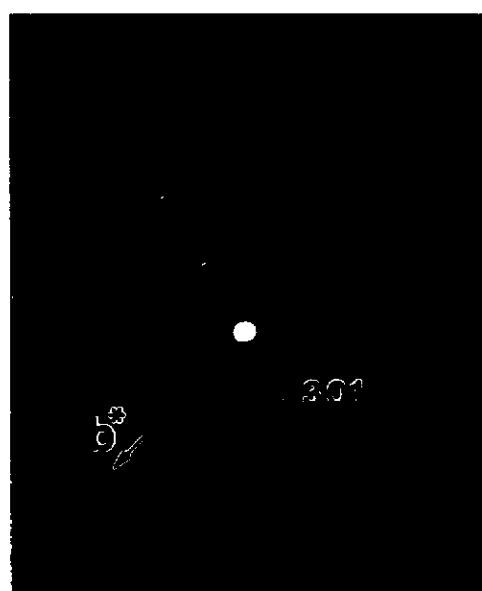
cliché a
[100]



cliché b
[101̄]



cliché c
[102̄]



cliché d
[103̄]

Figure A.III.1 Cliches de microscopie électronique à transmission du composé ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ pour différents axes de zone. [hkl].

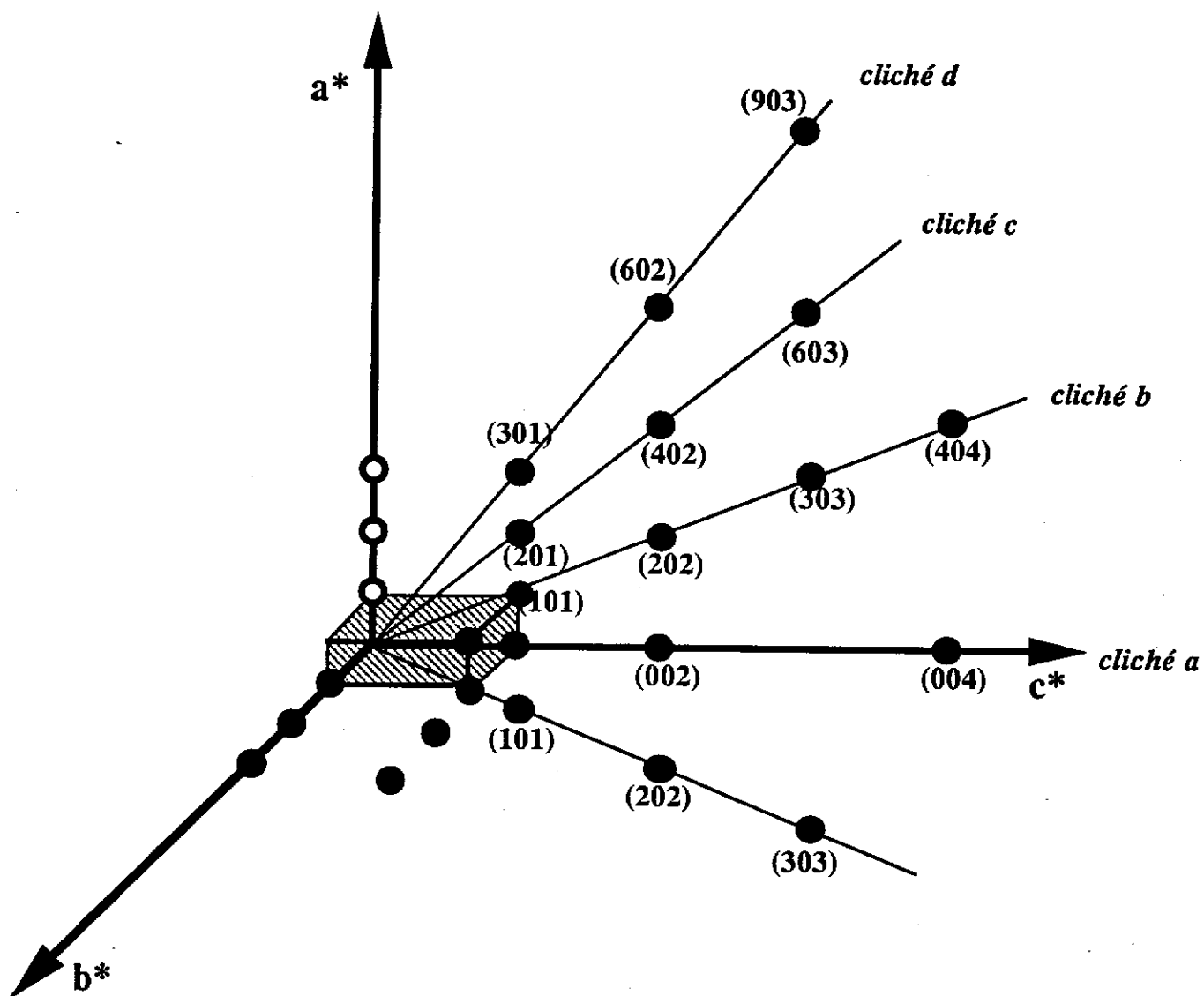


Figure A.III.2 Schéma du réseau réciproque de la maille de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Il a été établi à partir des clichés a, b, c et d de microscopie électronique.

- Tâches de diffraction observées sur les clichés de diffraction.
- Noeuds du réseau déduits par construction.

Les paramètres de maille obtenus sont les suivants :

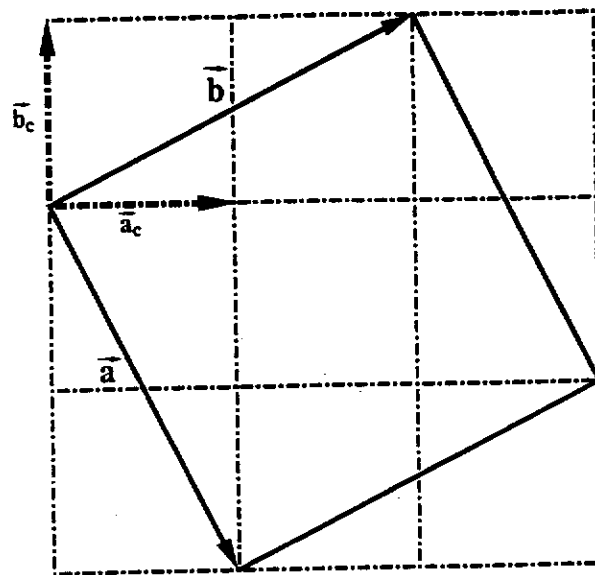
$$a' \cong b' \cong 9,2 \text{ \AA}$$

$$c' \cong 4,1 \text{ \AA}$$

Ils sont liés à ceux de la maille cubique, $a_c = 4,1 \text{ \AA}$, par la relation suivante :

$$a' \cong b' \cong a_c \sqrt{5}.$$

Le schéma, représenté ci-dessous, montre géométriquement comment la nouvelle maille se déduit de l'ancienne.



Cela revient à poser, pour le réseau direct :

$$\vec{a}' = \vec{a}_c - 2\vec{b}_c$$

$$\vec{b}' = 2\vec{a}_c + \vec{b}_c$$

$$\vec{c}' = \vec{c}_c$$

$$\text{avec } \vec{a}_c = \vec{b}_c = \vec{c}_c.$$

Dans la maille élémentaire de symétrie cubique et de paramètre $a_c \cong 4,1 \text{ \AA}$, il y a $Z = 4/5$ motifs $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (c'est-à-dire 4 motifs $\text{Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$). Le volume de la supermaille étant 5 fois celui de la maille cubique, il y a 4 motifs $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ par supermaille.

L'indexation des cinq raies de diffraction principales du sous-réseau cubique se déduit aisément, que ce soit dans une maille de symétrie quadratique ou orthorhombique (cf. tableau A.III.I). A partir des paramètres de maille ainsi déterminés, il est possible d'indexer complètement le diagramme de diffraction des rayons X.

Les paramètres de maille après affinement sont :

♦ Dans l'hypothèse de la maille de symétrie quadratique :

$$a = 9,23(1) \text{ \AA}$$

$$c = 4,11(1) \text{ \AA}$$

♦ dans l'hypothèse de la maille de symétrie orthorhombique :

$$a = 4,11(1) \text{ \AA}$$

$$b = 9,23(1) \text{ \AA}$$

$$c = 9,26(1) \text{ \AA}$$

Les valeurs des distances observées et calculées ainsi que leurs indexations sont récapitulées dans le tableau A.III.I.

Etant donnée la précision des mesures réalisées sur les clichés de diffraction électronique et sur les diagrammes de diffraction des rayons X, la maille de symétrie quadratique a été retenue. En effet, elle permet d'indexer toutes les raies de surstructure observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X tout en étant d'une symétrie supérieure à celle de la maille orthorhombique.

L'étude par microscopie électronique a été réalisée à partir d'une phase obtenue chimiquement qui est plus facilement manipulable que le matériau issu de la réaction électrochimique. Ainsi que l'a déjà montré la figure A.II.18, les raies de surstructure sont plus apparentes sur le diagramme de diffraction X du matériau obtenu électrochimiquement que sur celui du matériau obtenu par réduction au n-BuLi. Le diagramme de diffraction X du matériau "électrochimique" avec l'indexation des différentes raies est représenté à la figure A.III.3.

$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	symétrie cubique	symétrie quadratique		symétrie orthorhombique	
	hkl	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	hkl	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	hkl
<i>4,70</i>		<i>4,61</i>	<i>200</i>	<i>4,63</i>	<i>200</i>
<i>3,71</i>		<i>3,75</i>	<i>011</i>	<i>3,75</i>	<i>011</i>
<i>3,480</i>		<i>3,477</i>	<i>111</i>	<i>3,479</i>	<i>111</i>
2,384	111	2,379	131	2,385	131
				2,380	311
2,059	200	2,063	240	2,069	240
				2,065	420
		2,055	002	2,055	002
1,455	220			1,464	260
		1,459	620	1,459	620
		1,456	242	1,458	242
				1,456	422
1,237	311	1,243	171	1,248	171
		1,243	551	1,246	551
				1,244	711
				1,241	133
		1,240	313	1,240	313
1,187	222			1,192	262
		1,189	622	1,190	622

Tableau A.III.I Indexation des raies du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (préparée par voie chimique) dans une maille de symétrie cubique, $a = 4,11 \text{ Å}$ (les raies de surstructure sont indiquées en italique), dans une maille de symétrie quadratique, $a = 9,23(1) \text{ Å}$ $c = 4,11(1) \text{ Å}$ et dans une maille de symétrie orthorhombique, $a = 9,23(1) \text{ Å}$ $b = 9,26(1) \text{ Å}$ et $c = 4,11(1) \text{ Å}$.

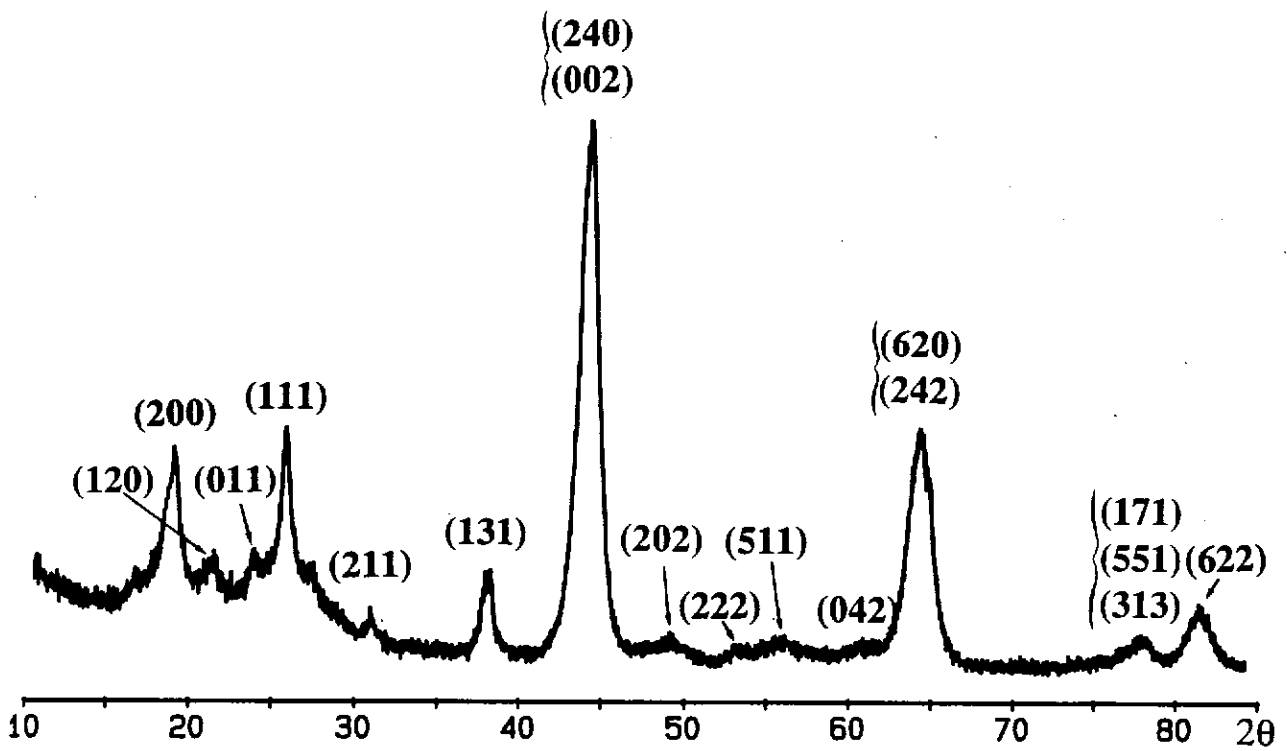


Figure A.III.3 Diagramme de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) de la phase $\omega\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ prélevée après une décharge électrochimique jusqu'à 1,7 V d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$.

La masse spécifique théorique est :

$$\rho_{\text{théo}} = Z.M/(N.V) = 3,84 \text{ g/cm}^3$$

avec Z : nombre de motifs $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ par maille

M : masse molaire de $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (g)

N : nombre d'Avogadro

V : volume de la maille (\AA^3)

alors que la masse spécifique expérimentale est :

$$\rho_{\text{exp}} = 3,37 \text{ g/cm}^3$$

Cet écart peut résulter de :

- la présence de la phase de type γ ($\rho_{\text{théo}} = 3,36 \text{ g/cm}^3$).
- l'erreur relative sur la détermination du volume lors de la mesure de densité. En effet, la taille des particules, provenant du broyage chimique qui se produit lors de l'intercalation, est extrêmement faible.
- l'existence de lacunes cationiques et anioniques. En effet, un écart entre les masses spécifiques théoriques et expérimentales ($6,5$ et $5,5 \text{ g/cm}^3$) a été observé par S. WESTMAN et C. NORDMARK dans le cas de l'oxyde VO, doublement non stoechiométrique, de structure de type NaCl, $a = 4,09 \text{ \AA}$. Cette différence est attribuée à une occupation de seulement 85 % des sites par les ions vanadium et oxygène [35a].

A.III.2- Spectroscopie infrarouge

Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de connaître l'évolution des distances V-O en fonction du taux de lithium intercalé. Les phases ω -Li_xV₂O₅ étudiées ont été préparées par voie chimique ; les compositions sont les suivantes : x = 0,1 - 1,0 et 3.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec J.C. LASSEGUES au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université Bordeaux I. Le spectromètre utilisé est de type Perkin-Elmer 983. Les échantillons ont été mis en suspension dans du nujol, préalablement desséché à l'aide de sodium et pressés entre deux faces de CsI placées dans une cellule étanche. Ces faces sont transparentes aux I.R. dans le domaine étudié : 200 à 4200 cm⁻¹. Une dispersion de l'échantillon dans la poudre de KBr aurait aussi permis d'étudier tout le domaine infrarouge. Cependant, cette technique est bien plus "lourde" à mettre en oeuvre que la précédente. En effet, les échantillons étant de couleur noire ou vert foncé, il est nécessaire de beaucoup les diluer dans le KBr et même à forte dilution les spectres obtenus sont peu intenses.

Les spectres infrarouge des phases de type ω , x = 0,1 - 1,0 et 3 sont représentés à la figure A.III.4a en comparaison avec le spectre de V₂O₅ de départ. Une représentation idéalisée de la structure de V₂O₅ est représentée sur la figure A.III.4b, afin de servir de base à la discussion des spectres.

De nombreuses études par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur V₂O₅ cristallisé [36] et amorphe [37, 38]. Une bande d'absorption I.R. est systématiquement observée à 1017 cm⁻¹ quel que soit le degré de cristallinité de l'oxyde. Elle est due à la vibration d'allongement de la liaison V-O_A courte (1,58 Å). Les bandes d'absorption situées à des fréquences inférieures correspondent, dans le cas de V₂O₅ cristallisé, aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons V-O_B et C de longueur supérieure. Elles sont attribuées directement sur le spectre de la figure A.III.4a.

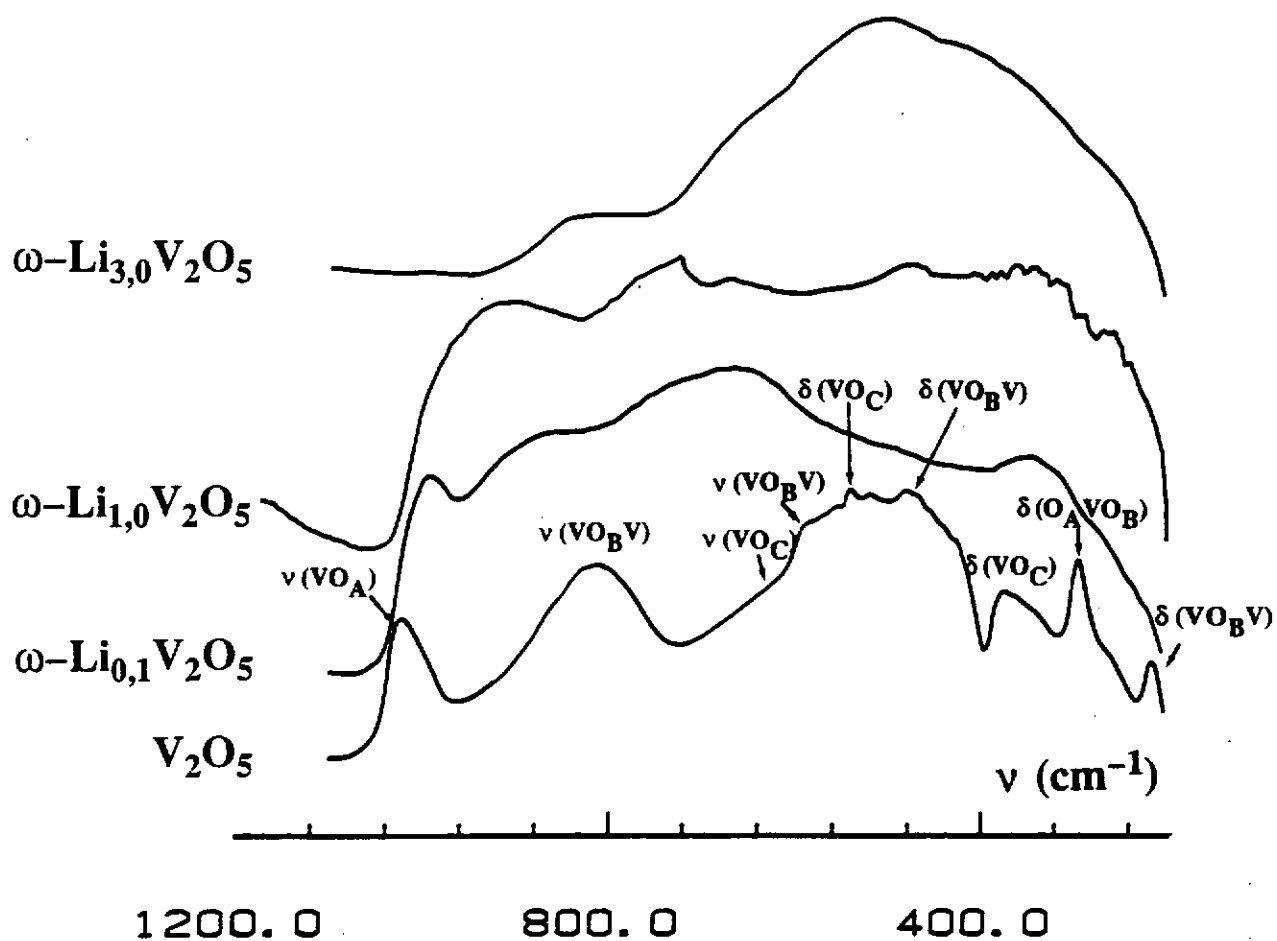


Figure A.III.4a Spectres infra-rouge des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 3 - 1,0$ et $0,1$) comparés à celui de V_2O_5 .

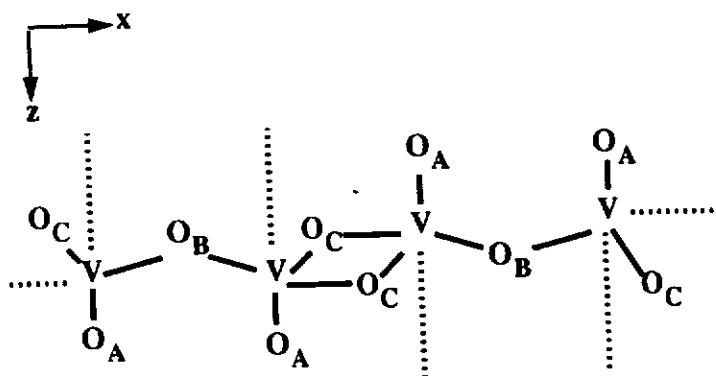


Figure A.III.4b Schéma de la structure idéalisée de V_2O_5 dans le plan (xz).

La bande d'absorption située vers 800 cm^{-1} correspond à un mode d'élongation $\nu(\text{V-O}_B\text{-V})$ des liaisons vanadium - oxygène reliant les pyramides VO_5 par un de leur sommet situé dans le plan (xOy) ($d_{\text{V-O}} \cong 1,8 \text{ \AA}$) [36]. Sur le spectre de l'oxyde de vanadium amorphe, cette bande est considérablement élargie du fait de la dispersion des valeurs des distances vanadium - oxygène [39]. On constate aussi que les bandes d'absorption étroites dans V_2O_5 cristallisé dues à des vibrations de déformation de liaisons $\text{V} - \text{O}_C$ au niveau du plan de cisaillement (situées vers 300 et 380 cm^{-1}) ne sont plus observées dans le spectre de V_2O_5 amorphe. Ceci traduit une forte perturbation dans l'enchaînement des pyramides VO_5 .

Dans le cas des phases de type ω , une nette diminution de la résolution des bandes d'absorption I.R. est observée par rapport à V_2O_5 . Le même phénomène est observé dans le cas de l'oxyde de vanadium amorphe [39]. Ceci est dû à deux raisons:

- 1- à la dispersion des valeurs des distances V-O dans les phases ω par rapport à ce qu'elles sont dans l'oxyde de départ.
- 2- aux effets des excitations transversales et longitudinales (T.O. et L.O.) sur des grains fins [40] ; en effet dans le cas d'une poudre très fine, ce qui est le cas des matériaux étudiés, le faisceau est dévié sur chaque grain ce qui crée une composante transversale qui s'ajoute à la composante longitudinale ; ces deux composantes n'ayant pas la même fréquence il s'en suit un élargissement considérable des bandes d'absorption I.R..

Malgré tout, les évolutions suivantes sont observées :

- tout d'abord les spectres I.R. des phases ω sont différents de celui de V_2O_5 . L'enchaînement des polyèdres dans la solution solide ω a, par conséquent, évolué énormément.
- dans les phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 0,1$ et $1,0$, la bande correspondant à la vibration d'élongation de la liaison courte V-O, de type vanadyle, est toujours observée.

Sa position se situe à plus basse fréquence que dans le cas de V_2O_5 , ce qui signifie que la longueur de la liaison est supérieure dans les phase ω ($x = 0,1$ et $1,0$) par rapport à V_2O_5 .

- dans le spectre de la phase ω - $Li_3V_2O_5$, la bande d'absorption correspondant à la vibration d'élongation de la liaison de type vanadyle n'est plus observée.

Dans le domaine de fréquences 600 et 200 cm^{-1} , des études réalisées sur la phase δ - LiV_2O_5 [41], ont montré que les modes de vibration des liaisons Li-O en site tétracoordiné sont situés entre 350 et 500 cm^{-1} alors que ceux de lithium en site hexacoordiné sont localisés vers 300 cm^{-1} . Cependant, dans le cas des phases de type ω , la largeur des bandes exclut toute détermination de la coordination des ions lithium.

Discussion

Pour la composition $Li_3V_2O_5$, tous les sites octaédriques du réseau NaCl sont occupés, soit par des ions Li^+ soit par des ions V^{3+} ou V^{4+} . Au cours de la désintercalation du lithium de ce matériau, le nombre de sites octaédriques inoccupés augmente. Il s'en suit un fort déséquilibre des charges dans le réseau c.f.c. puisque la coordination réelle de l'oxygène par les cations diminue fortement. La tendance à la formation de liaisons courtes $V=O$, naturelle pour les degrés d'oxydation IV et V du vanadium, est accentuée par la présence d'un fort taux de lacunes octaédriques dans la structure.

Afin de préciser quantitativement ces résultats, des études par spectroscopie d'absorption XANES et EXAFS ont été entreprises sur ces matériaux.

A.III.3- Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Dans le but de mieux caractériser la structure des phases de type ω , des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X, au seuil K du vanadium (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure- et EXAFS -Extended X-ray Absorption Fine Structure-), ont été réalisées sur les phases ω intercalées par voie chimique et électrochimique.

Ces méthodes permettent d'obtenir des renseignements structuraux à l'échelle atomique même sur des matériaux ne présentant qu'un ordre à courte distance. En effet, elles s'avèrent être des sondes locales sélectives en permettant de déterminer l'environnement proche (1^{ère} et 2^{de} sphères de coordination) d'un type d'atome bien défini. Le principe de ces méthodes est détaillé à l'annexe II.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec E. FARGIN et C. CARTIER. Les spectres ont été enregistrés sur le spectromètre EXAFS III au LURE (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay.

A.III.3.1- Résultats XANES

Les spectres XANES permettent d'obtenir des renseignements sur la symétrie du site de l'élément étudié (dans notre cas le vanadium) et donc sur l'évolution globale de cette symétrie dans le cas d'une solution solide.

Ils sont composés de trois parties [42] :

1- Le préseuil ou prépic : dû à la transition de l'électron de coeur 1s vers les orbitales 3d du métal. Dans le cas d'un site octaédrique parfait, il n'y a pas de prépic, car la probabilité de transition est théoriquement nulle. Mais si le site est déformé, un prépic dont l'intensité reflète le type de distorsion et/ou la proportion de sites distordus, apparaît.

2- Le seuil : il correspond à la transition de l'électron de coeur vers les niveaux de Rydberg (4p). Dans le cas d'un site octaédrique parfait, les orbitales 4p sont dégénérées et on observe une seule transition : la bande d'absorption observée est appelée "raie blanche". L'allure de la montée du seuil ainsi que de la première oscillation renseigne sur la déformation du polyèdre:

- s'il est allongé selon l'axe Oz, un épaulement apparaît dans la montée du seuil.
- s'il est aplati, l'épaulement est observé après le commencement du seuil, juste avant la première oscillation.

De plus, la position en énergie du seuil renseigne sur le degré d'oxydation de l'élément absorbeur.

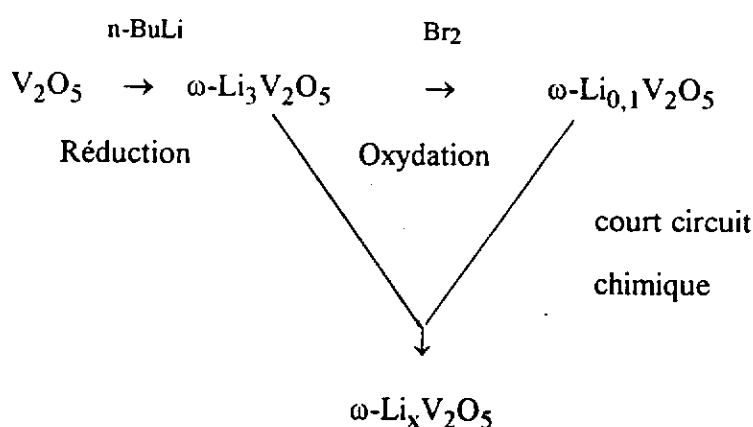
3- Les oscillations situées juste après le seuil (~100 eV) correspondent au phénomène de diffusion multiple : on considère que l'électron est dans un continuum d'états d'énergie.

L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur des phases de différentes compositions obtenues par voie chimique et électrochimique. Les spectres XANES ont été systématiquement normalisés en plaçant l'unité d'absorbance à la moitié de la première oscillation EXAFS.

a- Matériaux préparés par voie chimique.

Les compositions suivantes ($x = 0,1 - 1,7$ et 3) de la solution solide $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, ont été étudiées.

Ainsi que nous l'avons montré au chapitre A.II.2, dans la caractérisation par diffraction X, la distribution structurale est sensible à l'histoire chimique des matériaux, c'est pourquoi les modes de synthèse des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, sont récapitulés brièvement.



Les spectres XANES de ces trois phases sont représentés à la figure A.III.5 où ils sont comparés avec celui de V_2O_5 . Les positions énergétiques et les intensités du préseuil et des pics composant le seuil sont récapitulées dans le tableau A.III.II.

Le spectre XANES de V_2O_5 a été clairement interprété par S. STIZZA et al. [43], par simulation des spectres XANES réalisés sur un gel de V_2O_5 orienté et dépendant donc de la polarisation du champ électrique. Quatre pics distincts sont observés dans le seuil. Ils sont notés B, C, D et E et sont situés après le prépic, noté A.

Les spectres simulés par S. STIZZA et al. ont permis de corrélérer les bandes C et D aux liaisons V-O situées dans le plan xOy, alors que les pics B et E sont corrélés respectivement à la liaison longue, V...O, de type Van der Waals et à la liaison courte, V=O, de type vanadyle, toutes deux parallèles à l'axe c.

Dans le cas des phases de type ω , on observe de même un prépic, noté A, un épaulement dans la montée du seuil, noté B, deux pics dans le seuil, notés C et D, et un pic situé dans le seuil plus loin en énergie, noté E. Ce dernier n'est observé que dans le cas des phases les plus oxydées, comportant 0,1 et 1,7 ions lithium.

Les spectres XANES ont été interprétés en faisant référence aux résultats obtenus dans le cas de V_2O_5 ; en effet l'allure des seuils (sonde locale au niveau des polyèdres entourant le vanadium) peut être comparée même si l'arrangement atomique global est différent. On constate donc que :

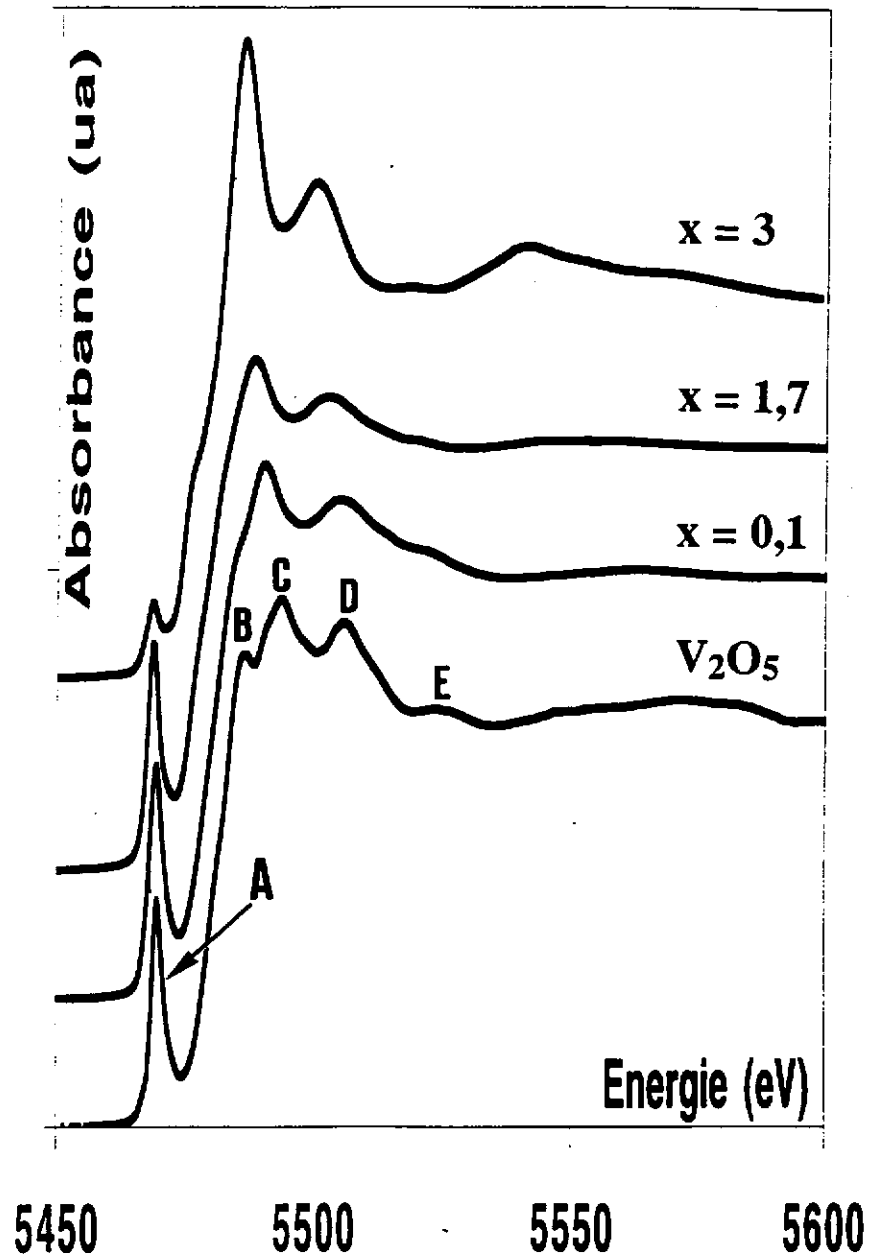


Figure A.III.5 Spectres XANES normalisés des phases ω - $Li_xV_2O_5$ préparées par voie chimique, comparés au spectre de V_2O_5 .

Composé	Position du pic A (eV)	Intensité (unité normalisée u.n.)
V_2O_5	5469,4	0,53
$\omega-Li_{0,1}V_2O_5$	5469,3	0,55
$\omega-Li_{1,7}V_2O_5$	5468,8	0,53
$\omega-Li_3V_2O_5$	5468,5	0,17

Tableau A.III.II.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) des phases $\omega-Li_xV_2O_5$ préparées par voie chimique.

Composé	Pic B		Pic C	
	Position (eV)	Intensité (u.n.)	Position (eV)	Intensité (u.n.)
V_2O_5	5486,4	1,11	5493,6	1,23
$\omega-Li_{0,1}V_2O_5$	5478,1	1,05	5490,5	1,24
$\omega-Li_{1,7}V_2O_5$	5476,6	1,00	5488,4	1,19
$\omega-Li_3V_2O_5$	5474,7	0,50	5486,0	1,47

Tableau A.III.II.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\omega-Li_xV_2O_5$ préparées par voie chimique.

- ◆ l'intensité du prépic augmente lorsque le matériau est oxydé ce qui signifie que les polyèdres de coordination des atomes de vanadium sont de plus en plus distordus quand les ions lithium sont désintercalés. Dans le cas de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, il est caractéristique d'un polyèdre relativement symétrique.
- ◆ l'épaulement traduit l'existence d'une liaison longue.
- ◆ les seuils des phases $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\omega\text{-Li}_{1,7}\text{V}_2\text{O}_5$ sont peu différents l'un de l'autre : les pics C et D traduisent l'existence de liaisons V-O de longueurs moyennes. Dans le cas de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ l'allure du seuil tend vers une raie blanche, ce qui est caractéristique d'un octaèdre de plus en plus symétrique.
- ◆ le pic E, observé uniquement dans le cas des phases les plus oxydées, $x = 0,1$ et $1,7$ traduit l'existence d'une liaison courte de type vanadyle.

Globalement, un déplacement énergétique des spectres est observé : le décalage du préseuil vers les basses énergies entre les spectres des phases $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\omega\text{-Li}_{1,7}\text{V}_2\text{O}_5$ (0,51 eV) est dû à la réduction des ions vanadium du degré d'oxydation V à IV. Il est à comparer au déplacement énergétique de 1,2 eV entre les spectres de V_2O_5 (contenant 100 % de V^{5+}) et V_2O_4 (contenant 100 % de V^{4+}) observé par J. WONG et al. [44]. Par contre le déplacement énergétique du préseuil observé dans le cas de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ par rapport aux deux autres phases plus oxydées n'est pas suffisant pour être interprété en termes de modification du degré d'oxydation des ions vanadium. Cette différence résulte aussi de la modification des polyèdres autour du vanadium.

b- Matériaux préparés par voie électrochimique.

Ces matériaux ont été prélevés au cours de la seconde décharge de batteries $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-C.P.}/\text{V}_2\text{O}_5+20\%$ de ketjenblack après une première décharge jusqu'à 1,7 V (cf. figure A.III.6). Bien que la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ soit déjà formée à la fin de la première

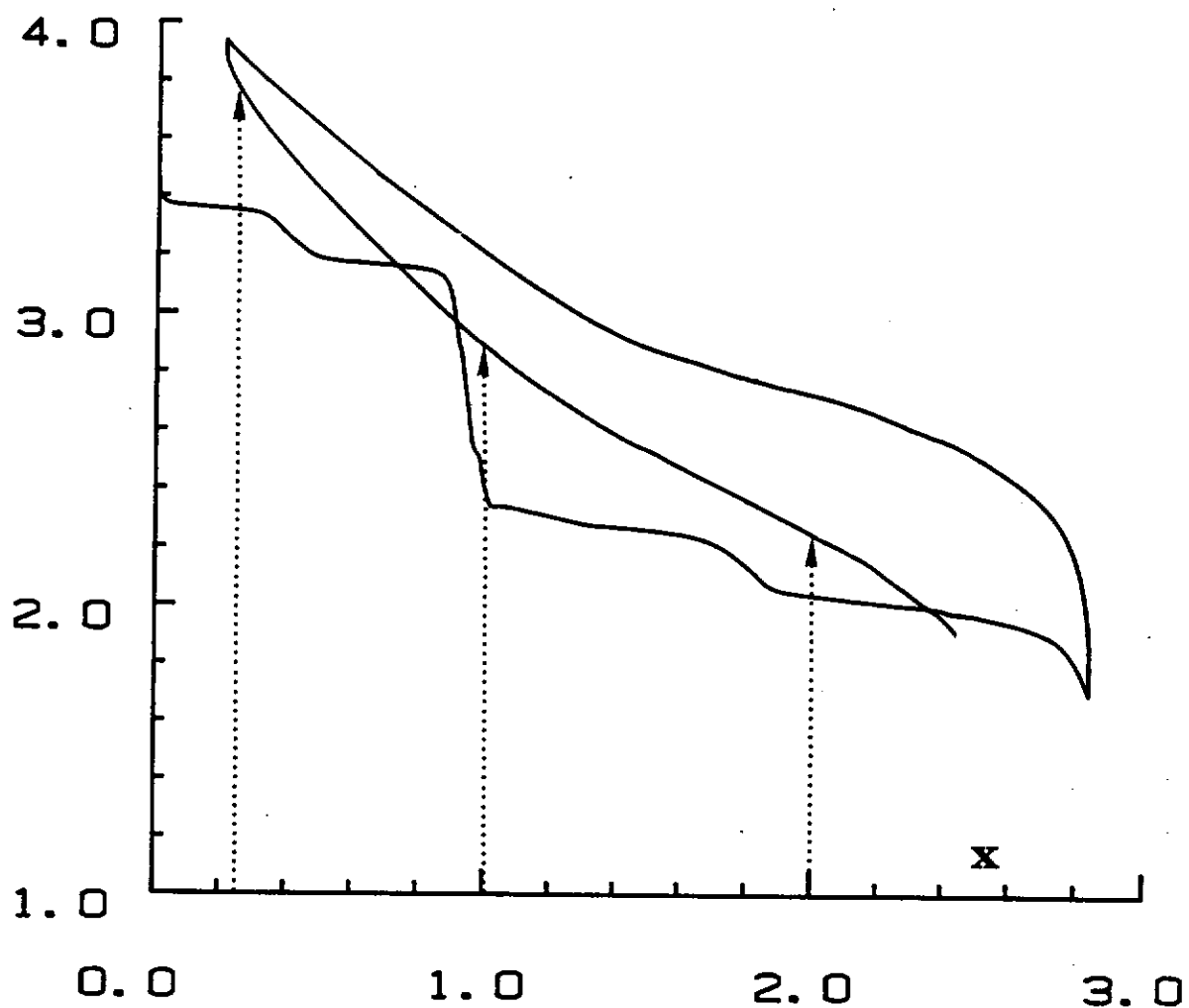
Tension (V)

Figure A.III.6 Courbe de cyclage d'une des batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ utilisée pour obtenir les matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les différents taux d'intercalation pour lesquels les phases ont été prélevées sont notés par une flèche.

décharge, les phases n'ont été prélevées que dans la deuxième décharge, car la première charge présente systématiquement des "bosses" qui indiquent que la structure de la phase ω est le siège d'une réorganisation (cf. § A.II.2b). Le matériau cathodique est donc extrait des batteries quand le taux d'intercalation désiré est atteint. Il est ensuite lavé à l'acétonitrile anhydre et séché sous vide dynamique pour éliminer toute trace d'électrolyte.

Les spectres XANES de ces matériaux sont représentés sur la figure A.III.7. Les positions énergétiques caractéristiques ainsi que les valeurs des intensités sont récapitulées dans le tableau A.III.III. On constate que l'allure du spectre de la phase $\omega\text{-Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$ diffère légèrement de celle des deux autres spectres. Un épaulement plus net dans la montée du seuil est observé, pour cette phase, plus oxydée ; il traduit l'existence d'une liaison longue. D'autre part, du fait de la réduction partielle des ions vanadium, du degré d'oxydation V à IV, le spectre XANES de la phase $\omega\text{-Li}_{1,00}\text{V}_2\text{O}_5$ est décalé vers les faibles valeurs d'énergie par rapport à la phase plus oxydée $\omega\text{-Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$. On ne constate, par contre, aucun déplacement significatif du préseuil lors du passage de la phase $x = 1,00$ à celle contenant $x = 2,00$ ions lithium ; cependant l'intensité du prépic diminue quand le taux d'intercalation augmente, indiquant que le polyèdre de coordination des ions vanadium devient de plus en plus symétrique.

c- Discussion

Les spectres des phases les plus oxydées, $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$, chimique, et $\omega\text{-Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$, électrochimique, sont similaires. Les spectres des phases intermédiaires, $x = 1,7$ chimique et $x = 1,00$ et $2,00$ électrochimiques, sont également comparables entre eux et peu différents de ceux des phases les plus oxydées. Par contre, le spectre de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ a une allure complètement différente de celle de tous les autres spectres.

On peut déduire de ces résultats, à l'appui de ceux précédemment obtenus par S. STIZZA et al. [43] et C. CARTIER et al. [45] que les environnements oxygénés du vanadium dans les phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $x = 0,1 \rightarrow 2,00$, synthétisées chimiquement ou

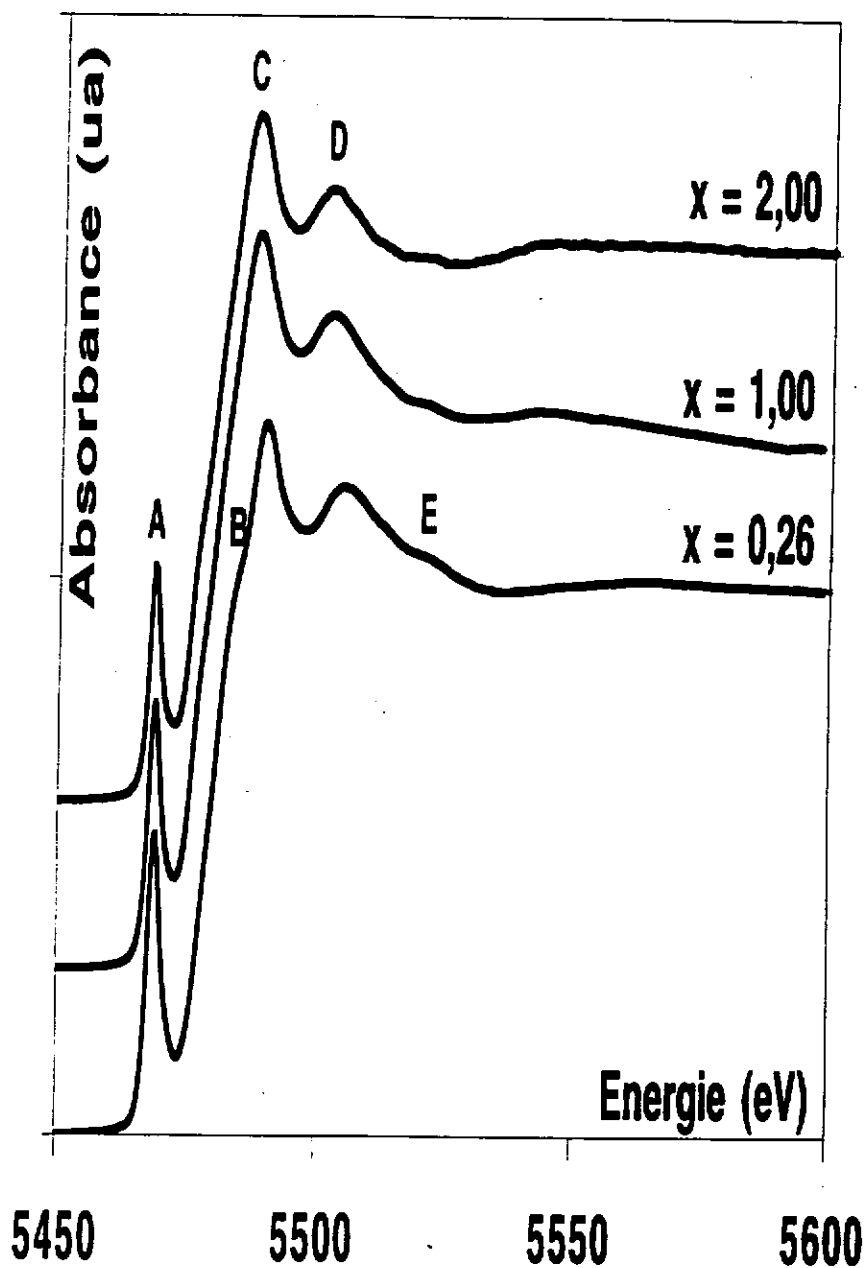


Figure A.III.7 Spectres XANES normalisés des phases ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique.

Composé	Position du pic A (eV)	Intensité (u.n.)
$\omega\text{-Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$	5469,1	0,55
$\omega\text{-Li}_{1,00}\text{V}_2\text{O}_5$	5468,7	0,48
$\omega\text{-Li}_{2,00}\text{V}_2\text{O}_5$	5468,8	0,42

Tableau A.III.III.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique.

Composé	Pic B		Pic C	
	Position (eV)	Intensité (u.n.)	Position (eV)	Intensité (u.n.)
$\omega\text{-Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$	5477,8	1,00	5489,6	1,26
$\omega\text{-Li}_{1,00}\text{V}_2\text{O}_5$	5476,3	1,00	5488,4	1,31
$\omega\text{-Li}_{2,00}\text{V}_2\text{O}_5$	5474,7	1,00	5487,9	1,22

Tableau A.III.III.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique.

électrochimiquement présentent une liaison courte de type vanadyle et une liaison longue. Dans la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, le site des atomes de vanadium tend vers une symétrie "cubique" par comparaison aux phases lacunaires en lithium.

A.III.3.2- Résultats EXAFS.

En complément des mesures réalisées par spectroscopie XANES et afin de préciser les résultats qualitatifs obtenus, des analyses par spectroscopie EXAFS ont été réalisées.

Cette méthode est basée sur l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant après un seuil d'absorption caractéristique d'un élément donné. Le signal EXAFS extrait d'un spectre d'absorption permet, à partir d'une transformée de Fourier, d'obtenir une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité et ainsi d'en déduire des informations structurales telles que le nombre approximatif de proches voisins et leur distance de l'atome excité.

Les transformées de Fourier sont représentées respectivement aux figures A.III.8 et A.III.9. Des calculs de simulation de spectres théoriques ont permis de déterminer précisément les valeurs des distances V-O pour la 1^{ère} et la 2^{de} sphère de coordination et V-V pour la 2^{de}. Sur les spectres des figures A.III.8 et A.III.9, le pic correspondant au signal de la première sphère de coordination est noté "a" et ceux correspondant aux seconds voisins sont notés "b" et "c".

Les résultats des calculs de simulation sont consignés dans le tableau A.III.IV.

Comme le laissaient présager les résultats qualitatifs obtenus à partir des spectres XANES, on constate que les valeurs des distances V-O obtenues pour les phases ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ "chimiques" et "électrochimiques", $x = 0,1 \rightarrow 2,00$ sont homogènes et différent notablement de celles obtenues dans le cas de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Nous avons

pic a : premiers voisins
pics b et c : seconds voisins

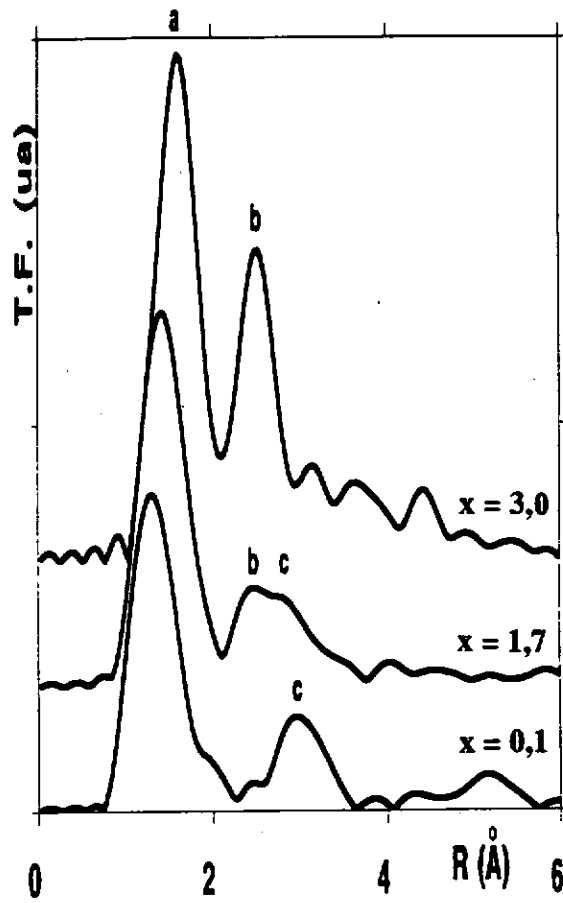


Figure A.III.8 Transformées de Fourier obtenues à partir des spectres bruts, $\log(I_0/I) = f(E)$, des phases ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie chimique

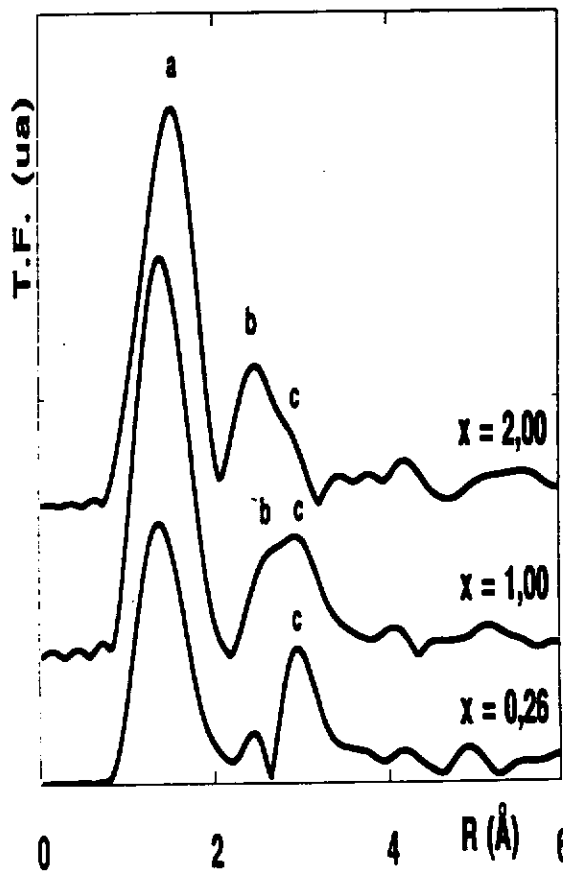


Figure A.III.9 Transformées de Fourier obtenues à partir des spectres bruts, $\log(I_0/I) = f(E)$, des phases ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique. (R : distance de l'atome absorbeur).

Composé	Nombre de voisins ± 20 %	Distance ± 0,02 (Å)	σ	E_0 (eV)	r (%)
ω -Li _{0.1} V ₂ O ₅ "chimique"	1,6	1,63	0,03	5492,7	2,6
	1,7	1,90	0,04		
	2,2	2,04	0,04		
	0,6	2,29	0,04		
ω -Li _{0.26} V ₂ O ₅ "electrochimique"	1,6	1,67	0,05	5496,0	0,9
	1,7	1,93			
	1,7	2,09			
	0,5	2,32			
ω -Li _{1.00} V ₂ O ₅ "electrochimique"	1,5	1,66	0,05	5497,1	2,0
	1,7	1,99			
	1,7	2,11			
	0,6	2,25			
ω -Li _{1.7} V ₂ O ₅ "chimique"	1,1	1,66	0,03	5494,4	1,8
	2,0	1,98			
	1,6	2,11			
	0,4	2,31			
ω -Li _{2.00} V ₂ O ₅ "electrochimique"	0,9	1,69	0,10	5492,9	1,3
	3,8	2,00			
	1,0	2,24			
ω -Li ₃ V ₂ O ₅ "chimique"	3,4	2,00	0,08	5493,0	0,4
	2,7	2,11			

Tableau A.III.IV Paramètres et distribution des distances V - O_{1ers} voisins observées en EXAFS dans les phases ω -Li_xV₂O₅ préparées par voie chimique et électrochimique.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil.

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation.

donc choisi de présenter les résultats simultanément quel que soit le mode de préparation, en séparant les données obtenues pour la première sphère de coordination de la seconde.

a- Distances calculées pour la première sphère de coordination.

Sur les transformées de Fourier représentées aux figures A.III.8 et A.III.9, on observe deux évolutions majeures lorsque x diminue :

- 1- l'amplitude du pic "a" diminue considérablement, traduisant une augmentation de la dispersion des distances V-O au cours de l'oxydation.
- 2- le pic "a" est déplacé vers les faibles valeurs de R , ce qui traduit une diminution de la distance moyenne V-O. Ce déplacement est nettement plus marqué dans le cas de la phase la plus oxydée, ω -Li_{0,1}V₂O₅. L'évolution des distances V-O en fonction de x est représentée sur la figure A.III.10.

Les résultats obtenus confirment bien que les atomes de vanadium sont en coordinence 6, quel que soit le taux de lithium. L'examen de l'évolution des distances V-O montre que la phase ω -Li₃V₂O₅ se singularise par rapport à l'ensemble des autres matériaux ($0,1 \leq x \leq 2,00$) :

- ◆ dans le cas des phases partiellement oxydées, le polyèdre de coordination est constitué par environ :
 - 4 liaisons de longueur moyenne, variant avec le taux d'intercalation (1,90 à 2,11 Å).
 - 1 liaison courte, $d_{V-O} \cong 1,7$ Å.
 - 1 liaison longue, $d_{V-O} \cong 2,3$ Å.

On peut penser que la présence de ces deux derniers types de liaisons résulte du déplacement des ions vanadium à l'intérieur du polyèdre de coordination.

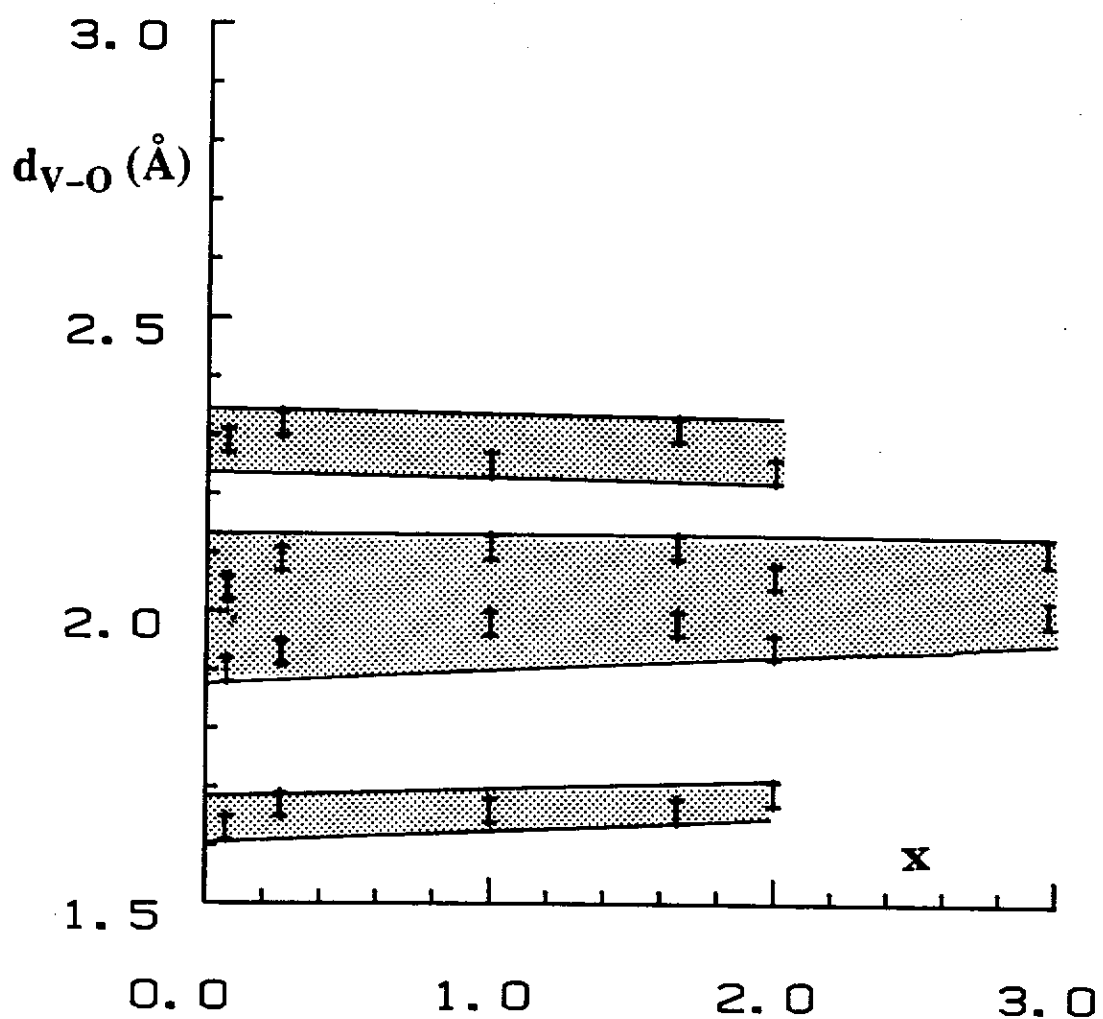


Figure A.III.10 Distances V - O premiers voisins en fonction du taux d'intercalation, x , dans la phase ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

- ♦ dans le cas de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, les six distances calculées se répartissent en deux groupes de longueur respective : 2,00(2) et 2,11(2) Å. La distance moyenne des atomes premiers voisins dans cette phase est supérieure à ce qu'elle est dans les autres phases, ce qui doit résulter de la présence d'un fort taux d'ions vanadium au degré d'oxydation III.

b- Distances calculées pour la seconde sphère de coordination.

La seconde sphère de coordination est constituée d'atomes d'oxygène et de vanadium. Ainsi que le montrent les figures A.III.8 et A.III.9, la superposition des pics notés "b" et "c" ne permet pas de séparer les contributions des atomes de vanadium et d'oxygène. En conséquence, les calculs de simulation ont été réalisés simultanément sur les deux pics.

Les résultats des simulations sont consignés dans le tableau A.III.V et l'évolution des distances V-O et V-V en fonction de x est représentée à la figure A.III.11.

La distance V-O reste sensiblement constante quel que soit le taux de lithium dans le matériau ($d_{\text{V-O}} = 3,34$ Å), sauf dans le cas de la phase la plus intercalée, $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, $d_{\text{V-O}} = 3,5$ Å. Par contre, la distance V - V varie de façon significative. 4,5 voisins vanadium à 2,97 Å sont observés dans le cas de la phase réduite $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Au cours de l'oxydation du matériau il apparaît une seconde distance, $d_{\text{V-V}} = 3,53$ Å pour $x = 2,00$. Cette distance décroît lorsque la désintercalation du lithium est poursuivie, $d_{\text{V-V}} = 3,22$ Å pour $x = 0,1$. Etant donnée la très forte distorsion des octaèdres des ions vanadium dans les phases oxydées, la relation entre les distances V-V, qui implique deux octaèdres à arête commune, et le taux d'intercalation semble difficile à déterminer.

Composé	Type de voisin	Nombre de voisins ± 20 %	Distance ±0,02 (Å)	σ	E_0 (eV)	r (%)
ω -Li _{0,1} V ₂ O ₅ "chimique"	V-O	6,1	3,36	0,09	5493,1	3,0
	V-V	2,0	3,22	0,10	5507,3	3,0
ω -Li _{0,26} V ₂ O ₅ "électrochimique"	V-O	6,0	3,32	0,10	5489,1	1,2
	V-V	2,0	3,19	0,07	5499,3	1,2
ω -Li _{1,00} V ₂ O ₅ "électrochimique"	V-O	4,2	3,31	0,10	5477,5	1,9
	V-V	1,1	2,98	0,05	5476,8	1,9
		3,0	3,39	0,05	5476,8	1,9
ω -Li _{1,7} V ₂ O ₅ "chimique"	V-O	4,2	3,38	0,09	5478,9	2,1
	V-V	1,3	2,97	0,07	5475,0	2,1
		2,1	3,39	0,07	5475,0	2,1
ω -Li _{2,00} V ₂ O ₅ "électrochimique"	V-O	4,6	3,32	0,05	5473,0	2,9
	V-V	1,8	2,95	0,07	5473,0	2,9
		1,9	3,53	0,07	5473,0	2,9
ω -Li ₃ V ₂ O ₅ "chimique"	V-O	4,3	3,54	0,11	5478,3	2,4
	V-V	4,5	2,97	0,11	5478,3	2,4

Tableau A.III.V Paramètres et distribution des distances V - atomes seconds voisins observées en EXAFS dans les phases ω -Li_xV₂O₅ préparées par voie chimique et électrochimique.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil.

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation.

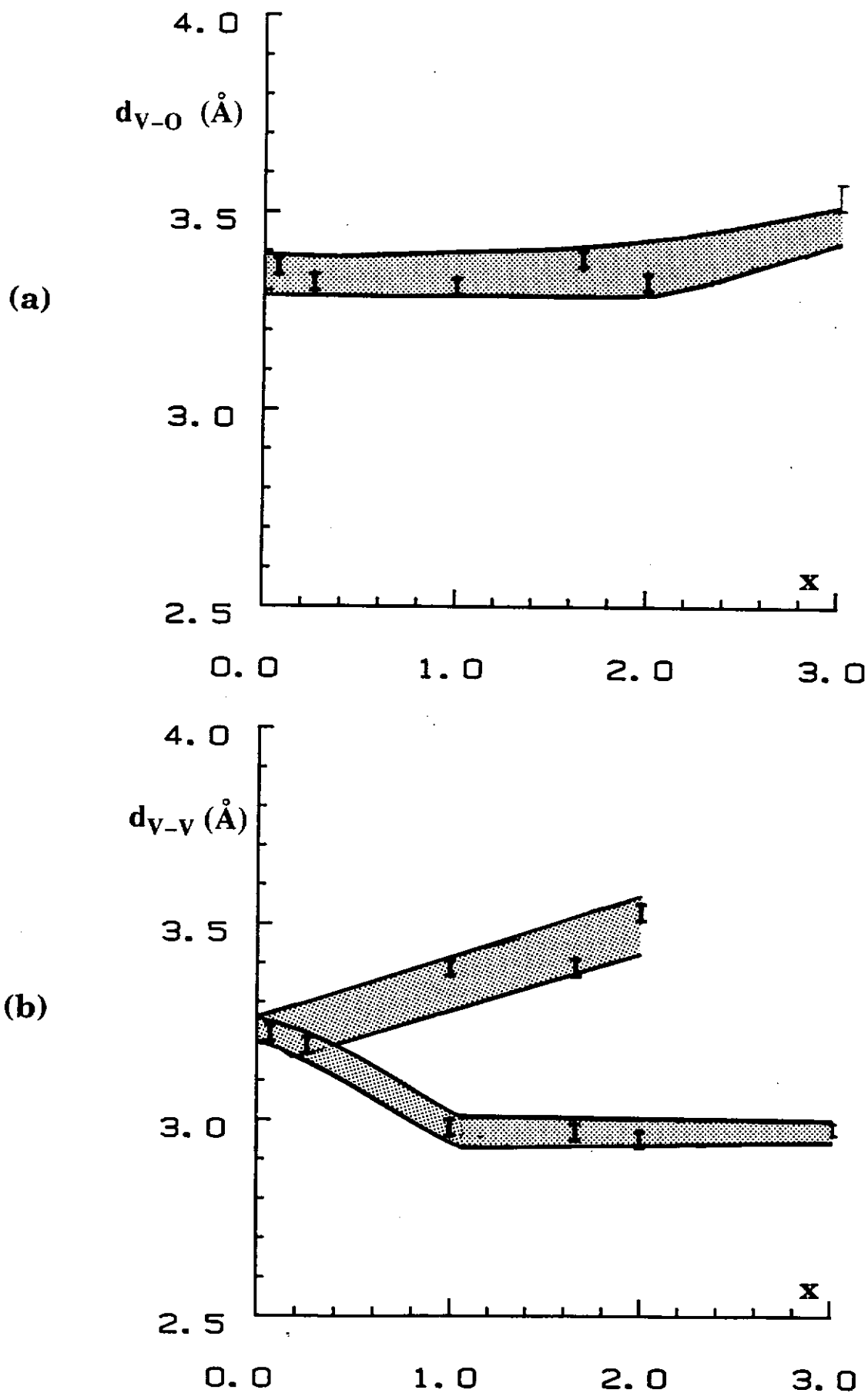


Figure A.III.11 Distances V - O (a) et V - V (b) seconds voisins en fonction du taux d'intercalation, x , dans les matériaux ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

c- Discussion

Afin de vérifier l'hypothèse structurale théorique d'une maille construite à partir d'un sous-réseau cubique de type NaCl, les distances théoriques V-O et V-V ont été calculées dans le cas d'une maille de symétrie cubique de type NaCl (anions oxygène en position c.f.c. et cations, lithium et vanadium, distribués statistiquement dans les sites octaédriques). Les calculs ont été faits à partir de la formulation idéale, $[\text{Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}]$ pour $a = 4,11 \text{ \AA}$. La structure est représentée sur la figure A.III.12.

◆ 1ère sphère de coordination :

Elle est composée de 6 ions O^{2-} situés à la distance $a/2 = 2,05 \text{ \AA}$ de l'atome de vanadium.

◆ 2de sphère de coordination :

Elle est constituée par 8 ions O^{2-} et 12 cations métalliques. La distance moyenne V-V est égale à : $a \cdot \sqrt{2}/2 = 2,90 \text{ \AA}$ et la distance moyenne V-O à : $a \cdot \sqrt{3}/2 = 3,55 \text{ \AA}$.

Cas de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ou $\text{Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$

Dans ce cas particulier, les distances V-O et Li-O doivent correspondre à la somme des rayons ioniques :

$$r_{\text{V}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 1,99 \text{ \AA} [46].$$

$$r_{\text{V}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2,04 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Li}^{+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2,14 \text{ \AA}$$

En considérant que la distribution des cations est statistique dans cette phase, le nombre de voisins pour la 2de sphère de coordination est :

$$12 * 0,4 = 4,8 \text{ ions vanadium}$$

$$12 * 0,6 = 7,2 \text{ ions lithium}$$

Pour la première sphère de coordination, les résultats des calculs de simulation sont en très bon accord avec le modèle géométrique. En effet, les deux distances V-O (1ers voisins) observées, 2,00 et 2,11 \AA , sont voisines de la valeur 2,05 \AA ,

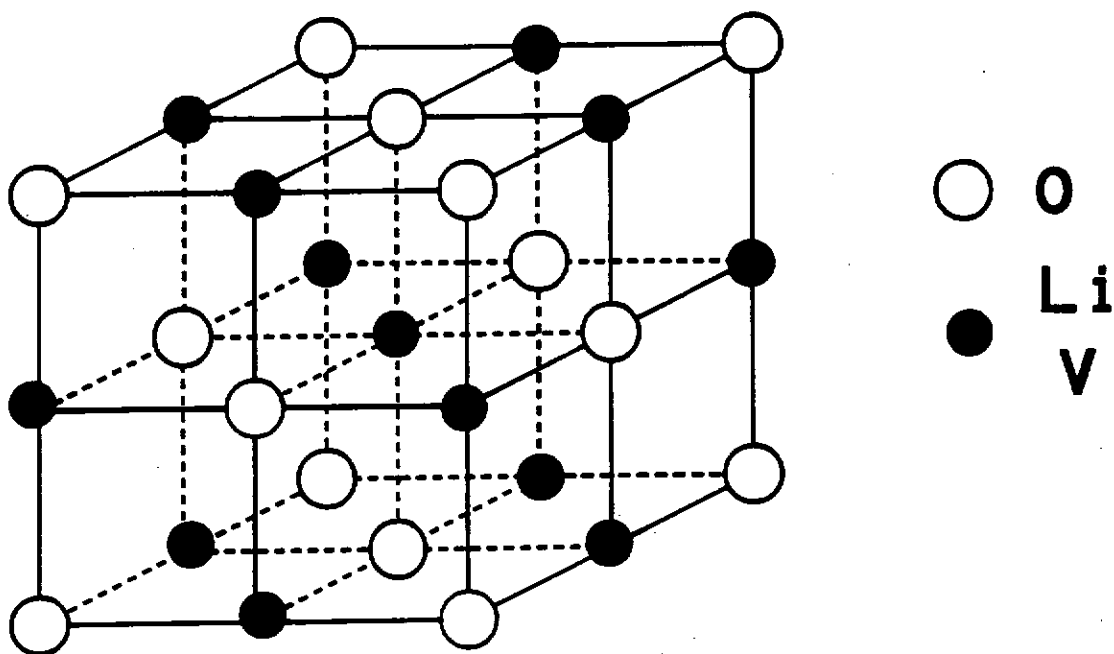


Figure A.III.12 Représentation de la structure idéalisée de la phase ω -Li_{0,6}V_{0,4}O. Les cations sont supposés être distribués statistiquement en position octaédrique.

qui caractérise la structure idéalisée. Le cation est relativement centré dans l'octaèdre : en effet, que ce soit par spectroscopie infrarouge ou EXAFS, aucune distance V-O très courte ou très longue n'a été mise en évidence. Pour cette composition, le taux de réduction est maximal, tous les sites octaédriques sont occupés, par conséquent la distribution de charge positive est la plus homogène de toute la famille de matériaux. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir la sphère de coordination du vanadium la plus homogène.

Pour la seconde sphère de coordination, on constate tout d'abord que :

☉ le nombre d'anions 2^{ds} voisins est systématiquement inférieur au nombre théoriquement attendu. Deux explications sont possibles :

1- les atomes d'oxygène seconds voisins sont à une distance trop grande de l'atome de vanadium central pour être détectés par spectroscopie EXAFS.

2- le signal rétrodiffusé par les atomes d'oxygène est connu pour être "évanescent", c'est-à-dire qu'il s'amortit considérablement quand la distance atome absorbeur - atome d'oxygène augmente.

☉ la valeur de la distance V-O (2^{ds} voisins) correspond à la valeur attendue.

☉ le nombre d'ions vanadium 2^{ds} voisins correspond à ce qui a été calculé à partir de la maille idéale. De même, la valeur de la distance V-V est proche de la valeur attendue.

Cas de la phase ω -Li_{0,1}V₂O₅ ou $\square_{0,58}$ Li_{0,02}V_{0,4}O

Dans ce cas, les distances V-O et Li-O doivent correspondre à la somme des rayons ioniques :

$$r_{V^{5+}} + r_{O^{2-}} = 1,94 \text{ \AA} [46].$$

$$r_{V^{4+}} + r_{O^{2-}} = 1,99 \text{ \AA}$$

$$r_{Li^{+}} + r_{O^{2-}} = 2,14 \text{ \AA}$$

En considérant que la distribution des cations est statistique dans cette phase, le nombre de voisins relatifs à la 2^{de} spère de coordination est :

$$12 * 0,4 = 4,8 \text{ ions vanadium}$$

$$12 * 0,02 = 0,24 \text{ ions lithium}$$

Pour la première sphère de coordination, on constate que, contrairement à la phase réduite, $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, dans la phase oxydée le taux croissant de vanadium aux degrés d'oxydations IV et V et la présence de lacunes de lithium modifie complètement la distribution des charges positives, favorisant la formation de liaisons courtes qui stabilisent la structure : les ions vanadium sont déplacés vers un sommet ou une des faces du polyèdre de coordination.

Pour la seconde sphère de coordination, le nombre d'ions oxygène détectés est toujours inférieur au nombre théoriquement attendu et la valeur de la distance V-O est nettement inférieure à la valeur théorique. Ceci provient des fortes distorsions de la première sphère de coordination.

Le nombre d'ions vanadium déterminé est inférieur au nombre théorique (2 au lieu de 4,8) et la distance V-V est supérieure à la valeur attendue. Ceci confirmerait que lorsque le taux de lacunes est important, les cations s'éloignent les uns des autres, afin de rééquilibrer les charges positives au sein de la structure. Ainsi, après cette réorganisation, certaines des distances V-V seraient trop grandes pour être détectées en EXAFS.

Cas des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ou $\square_{0,6-(x/5)}\text{Li}_{x/5}\text{V}_{0,4}\text{O}$ ($0,26 \leq x \leq 2,00$)

Les valeurs des distances V-O de la première sphère de coordination sont comparables aux valeurs obtenues dans le cas de la phase oxydée, $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$.

Pour la seconde sphère de coordination, le nombre d'ions oxygène détectés est très petit, toujours pour les mêmes raisons que précédemment. Le nombre d'ions vanadium est globalement inférieur au nombre déterminé à partir de la structure

théorique. Ceci proviendrait, comme dans le cas de la phase oxydée, du réarrangement des cations au cours de l'oxydation. En effet, toutes ces phases ont été oxydées électrochimiquement au préalable.

A.IV- CONCLUSION

L'étude électrochimique réalisée sur les batteries Li/V₂O₅ a montré que l'intercalation d'environ 3 ions lithium dans V₂O₅ conduit irréversiblement à la formation de la phase ω -Li₃V₂O₅. Le lithium peut alors être intercalé-désintercalé réversiblement dans le nouveau matériau sur un très large domaine de composition. L'énergie massique associée à cette réaction électrochimique est de plus de 820 Wh/kg d'oxyde sur les premiers cycles pour un domaine de tension 1,9-3,8 V et 450 Wh/kg sur 100 cycles pour un domaine de tension 1,9-3,4 V. Ces résultats, obtenus à partir d'électrodes non optimisées du point de vue technologique, sont particulièrement prometteurs.

La caractérisation physico-chimique des matériaux appartenant à la solution solide de type ω ($0,1 \leq x \leq 3$) a permis de mettre en évidence que:

- ① ces matériaux ne sont pas amorphes, contrairement à ce qui a été annoncé par divers auteurs.
- ② le matériau issu d'une seule réduction (chimique ou électrochimique), ω -Li₃V₂O₅, est supermétastable. En effet, il évolue au cours de l'oxydation (chimique ou électrochimique) ou, également, par accroissement de la température (autour de 300 °C) vers une forme métastable. Ceci est provoqué par la redistribution des cations au sein de la structure.
- ③ lors de l'intercalation du lithium, lorsque la composition Li₃V₂O₅ est atteinte, une structure dérivée de NaCl se forme irréversiblement. La formule chimique peut alors s'écrire Li_{0,6}V_{0,4}O.
- ④ la distribution cationique présente un ordre qui conduit à la formation d'une surstructure de symétrie quadratique (diffraction électronique).

- ⑤ lors de la désintercalation du lithium, l'apparition d'un nombre croissant de lacunes au sein du réseau oxygéné cfc permet une redistribution des ions vanadium, qui conduit à une relaxation de la structure (supermétastable → métastable) et à une disparition de la surstructure. L'ensemble de ces résultats a été conforté par une étude infrarouge et par absorption des rayons X. La très forte croissance du potentiel de la batterie en fin de charge résulte de la difficulté d'extraction des derniers ions lithium au sein d'une structure extrêmement lacunaire $\text{Li}_{\varepsilon}\square_{0,6-\varepsilon}\text{V}_{0,4}\text{O}$.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A

1. P.G. DICKENS, S.J. FRENCH, A.T. HIGHT et M.F. PYE
Mat. Res. Bull., **14**, 1295 (1979).
2. D.W. MURPHY, P.A. CHRISTIAN, F.J. DISALVO et J.V. WASZCZAK
Inorg. Chem., **18** (10), 2800 (1979).
3. T. MIURA, E. SUGIURA, T. KISHI et T. NAGAI
Denki Kagaku, **54** (12), 1004 (1986).
- 3a. J. LIVAGE, A. PASTUREL, C. SANCHEZ et J. VEDEL
Solid State Ionics, **1**, 491 (1980).
4. R.J. CAVA, A. SANTORO, D.W. MURPHY, S.M. ZAHURAK,
R.M. FLEMING, P. MARSH et R.S. ROTH
J. Solid State Chem., **65**, 63 (1986).
- 4a. M. BOSE et A. BASU
J. Solid State Chem., **81**, 30 (1989).
5. D. GOURIER, A. TRANCHANT, N. BAFFIER et R. MESSINA
Electrochim. Acta, **37** (15), 2755 (1992).
6. J.M. COCCIANTELLI, K.S. SUH, J. SENEGAS, J.P. DOUMERC et
M. POUCHARD
J. Phys. Chem. Solids, **53** (1), 57 (1992).

7. F. TAULELLE, V. CAMPOMAR, P. BARBOUX, L. MINET et N. BAFFIER
GFECI Paris-Bierville (1992).
8. J.P. DOUMERC, J.M. COCCIANTELLI, J.C. GRENIER, M. POUCHARD et
P. HAGENMULLER
Submitted to Z. Anorg. Allg. Chem., (1993).
9. J. GALY et A. HARDY
Bull. Soc. Chim. Frce, 2808 (1964).
10. J. GALY et A. HARDY
Acta Cryst., 19, 432 (1954).
11. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT
Mat. Res. Bull., 1, 45 (1966).
12. J. GALY, M. POUCHARD, A. CASALOT et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 90, 544 (1967).
13. J. GALY
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 94, 250 (1971).
14. J. GALY, J. DARRIET et P. HAGENMULLER
Rev. Chim. Min., 8, 509 (1971).
15. J. GALY
Thèse, Université Bordeaux I (1966).

16. J.M. COCCIANTELLI, K.S. SUH, J. SENEGAS, J.P. DOUMERC,
J.L. SOUBEYROUX, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
J. Phys. Chem. Solids, **53** (1), 51 (1992).
17. J.M. COCCIANTELLI, M. MENETRIER, C. DELMAS, J.P. DOUMERC,
M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER
Solid State Ionics, **50** (1-2), 99 (1992).
18. J.M. COCCIANTELLI, J.P. DOUMERC, M. POUCHARD, M. BROUSSELY
et J. LABAT
J. Power Sources, **34**, 103 (1991).
19. J.M. COCCIANTELLI
Thèse, Université Bordeaux I (1990).
20. J.M. COCCIANTELLI, M. MENETRIER, C. DELMAS, J.P. DOUMERC,
M. POUCHARD, M. BROUSSELY et J. LABAT
Submitted to *Solid State Ionics*, (1992).
21. K. WIESENER, W. SCHNEIDER, D. ILIC, E. STEGER, K.H. HALLMEIER et
E. BRACKMANN
J. Power Sources, **20**, 157 (1987).
22. M. SUGAWARA, Y. KITADA, N. DATE et K. MATSUKI
Proc. Electrochem. Soc., **88** (6), 503 (1987).
23. S. HUB, A. TRANCHANT et R. MESSINA
Electrochem. Acta, **33** (7), 997 (1988).

24. C. DELMAS, S. BRETHERS et M. MENETRIER
J. Power Sources, **34**, 113 (1991).
25. Y. SAKURAI et J. YAMAKI
J. Electrochem. Soc., **132**, 512 (1985).
26. Y. SAKURAI et J. YAMAKI
J. Electrochem. Soc., **135**, 791 (1988).
27. K. WEST, B. ZACHAU-CHRISTIANSEN, S. SKAARUP et T. JACOBSEN
Submitted to Solid State Ionics, (1991).
28. C. DELMAS, A. LEVASSEUR, M. MENETRIER et S. BRETHERS
Fr. Patent, 8903638 (1989).
29. S.H. CHANG
Thèse, Université Bordeaux I, (1989).
- 29a. D.W. MURPHY, P.A. CHRISTIAN
Science, **205** (4407), 651 (1979).
30. P. SCHERRER
Gött. Nachr., **2**, 98 (1918).
31. C. CARTIER, A. TRANCHANT, M. VERDAGUER, R. MESSINA et
H. DEXPERT
Electrochem. Acta, **35** (5), 889 (1990).

32. T. WEST
Ph. D Thèse, Université d'Aberdeen, Ecosse (1971), Fiche ASTM n° 24-667.
33. C. CHIEH, B.L. CHAMBERLAND et A.F. WELLS
Acta Cryst., **B37**, 1813 (1981).
34. T.A. HEWSTON et B.L. CHAMBERLAND
J. Solid state Chem., **65**, 100 (1986).
35. L. LAPLUME
L'Onde Electrique, **335**, 113 (1955).
- 35a. S. WESTMAN et C. NORDMARK
Acta Chem. Scand.,
36. L. ABELLO, E. HUSSON, Y. REPELIN et G. LUCAZEAU
Spectrochim. Acta, **39A** (7), 641 (1983).
37. C. SANCHEZ, J. LIVAGE, J.P. AUDIERE et A. MADI
J. Non Cryst. Solids, **65**, 285 (1984).
38. M. NABAVI
Thèse, Université Paris, (1992).
39. M. NABAVI, C. SANCHEZ et J. LIVAGE
Phil. Mag. B, **63** (4), 941 (1991).
40. K. EDA
J. Solid State Chem., **95** (1), 64 (1991).

41. A. TALLEDO, A.M. ANDERSSON et C.G. GRANQVIST
J. Mater. Res., 5 (6), 1253 (1990).

42. X-Ray Absorption.
Edited by D.C. KONINGSBERGER-R. PRINS, (1988).

43. S. STIZZA, G. MANCINI, M. BENFATTO, C.R. NATOLI, J. GARCIA et
A. BIANCONI
Phys. Rev. B, 40 (18), 12229 (1989).

44. J. WONG, F.W. LYTLE, R.P. MESSMER et D.H. MAYLOTTE
Phys. Rev., **B30**, 5596 (1984).

45. C. CARTIER, E. PROUZET, A. TRANCHANT, R. MESSINA, F. VILLAIN et
H. DEXPERT
Proc., Am. Inst. Phys., A. Beswick Ed., 258 (1992).

46. R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
Acta Cryst., **B25**, 925 (1969).

PARTIE B

ETUDE DES SYSTEMES

Li - Mo_yV_{2-y}O₅

ET

Li - Mo₆V₉O₄₀

B.I- INTRODUCTION

Nous avons vu dans la partie A que la phase ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ présente beaucoup de qualités pour être utilisée en tant que matériau d'électrode positive de générateurs électrochimiques au lithium. Il existe malgré tout quelques limitations dues au potentiel trop élevé de ce matériau lorsqu'il est désintercalé. Il est extrêmement difficile d'extraire les derniers atomes de lithium au delà de la composition $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- ◆ soit les ions V^{5+} sont trop oxydants au sein de cette nouvelle structure.
- ◆ soit les matériaux oxydés sont trop instables.

Afin de vérifier la première hypothèse, le vanadium 5+, a été substitué par du molybdène 6+ dans le but de faire apparaître du vanadium 4+. En effet la présence de V^{4+} dans les matériaux d'électrode de départ provoque la diminution du potentiel de la batterie, et donc, après formation de la phase ω , devrait rendre la désintercalation du lithium plus facile et accroître, ainsi, la cyclabilité des générateurs électrochimiques. La courbe de cyclage devrait alors être observée dans un plus petit domaine de tension (point fort pour d'éventuelles applications) et un plus grand domaine d'intercalation pourrait être atteint dans le même domaine de potentiel.

Cette seconde partie est donc consacrée à l'étude chimique et électrochimique des oxydes appartenant à la solution solide $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$) ainsi que de l'oxyde $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$, composition extrême de la solution solide $\text{Mo}_{1+y}\text{V}_{2-y}\text{O}_8$ ($0 \leq y \leq 0,2$). Le diagramme ternaire représenté à la figure B.I.1 permet de situer ces deux solutions solides dans le système $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - 2\text{MoO}_3$. Les oxydes de ces deux solutions solides présentant une structure dérivée de celle de V_2O_5 (à base de couches

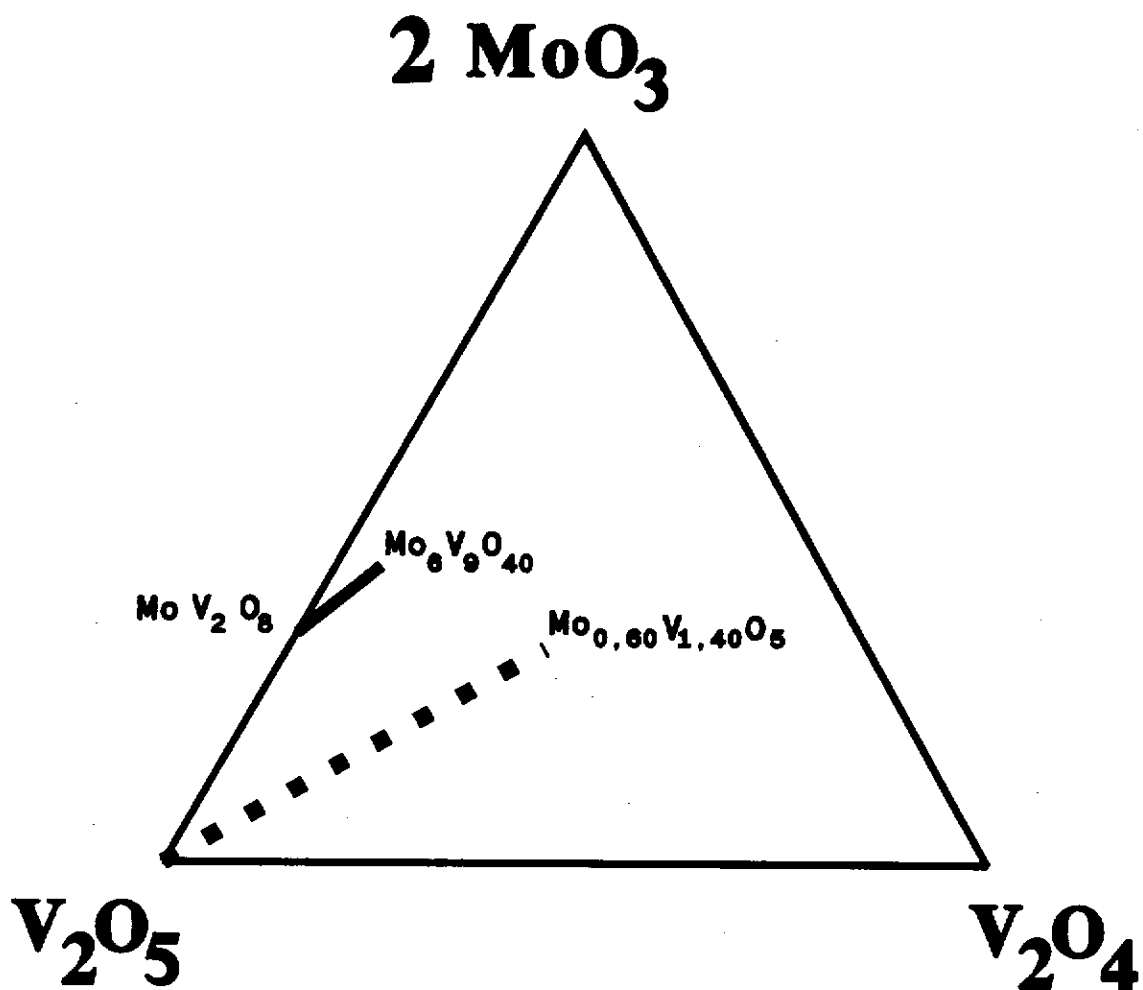


Figure B.I.1. Diagramme ternaire dans le système V_2O_5 - V_2O_4 - $2 MoO_3$. Les solutions

solides suivantes sont représentées :

••• : $Mo_y V_{2-y} O_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$).

— : $Mo_{1+y} V_{2-y} O_8$ ($0 \leq y \leq 0,20$).

d'octaèdres de type ReO_3), leur comportement électrochimique a de grandes chances d'être, a priori, identique à celui de l'oxyde exempt de molybdène.

◆ Rappels bibliographiques sur la solution solide $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

Le remplacement du vanadium pentavalent par le molybdène hexavalent s'effectue par substitution couplée de manière à assurer la neutralité électrique du réseau cristallin:



Les phases obtenues se formulent alors $\text{Mo}^{6+}_y\text{V}^{5+}_{2-2y}\text{V}^{4+}_y\text{O}_5$.

Seule la structure de la phase $y = 0,60$ a été étudiée précisément par diffraction des rayons X sur monocristal [1].

La structure des matériaux appartenant à la solution solide $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$) dérive de celle de V_2O_5 [2 - 5], comme le montrent les figures B.I.2a et B.I.2b, sur lesquelles sont représentées les structures idéalisées des oxydes $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,4$) et $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0,4 < y \leq 0,6$) respectivement. Ces structures peuvent être décrites sous forme d'enchaînements de pyramides (figure B.I.2a₁) (comme dans V_2O_5) ou d'octaèdres (figure B.I.2a₂). L'atome métallique (le vanadium est substitué de manière statistique par le molybdène) est en effet déplacé vers un des atomes d'oxygène. Les polyèdres s'associent par les arêtes, en formant des chaînes qui sont reliées entre elles par des sommets. Il se constitue ainsi des feuillets, $(\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5)_n$, de type ReO_3 , de deux octaèdres d'épaisseur, infinis dans le plan $y\text{Oz}$.

La substitution du molybdène au vanadium provoque la formation d'un centre paramagnétique V^{4+} ($3d^1$) ayant un électron non apparié (la présence de vanadium tétravalent a été démontrée par des mesures de résonance paramagnétique électronique [6 - 7]). Il apparaît des groupements $\text{V}^{4+}\text{-O-Mo}^{6+}$ où l'oxygène appartient à un sommet commun à deux polyèdres. Lorsque le taux de molybdène est inférieur à 0,40, le recouvrement des orbitales $\text{V}^{4+}(d) - \text{O}(p) - \text{Mo}^{6+}(d)$ est réduit (figures B.I.2a₂) ; les deux atomes métalliques se déplacent parallèlement à l'axe Oz et dans le même sens au sein d'une couche de type ReO_3 . Au contraire, lorsque y est supérieur à 0,40, les atomes

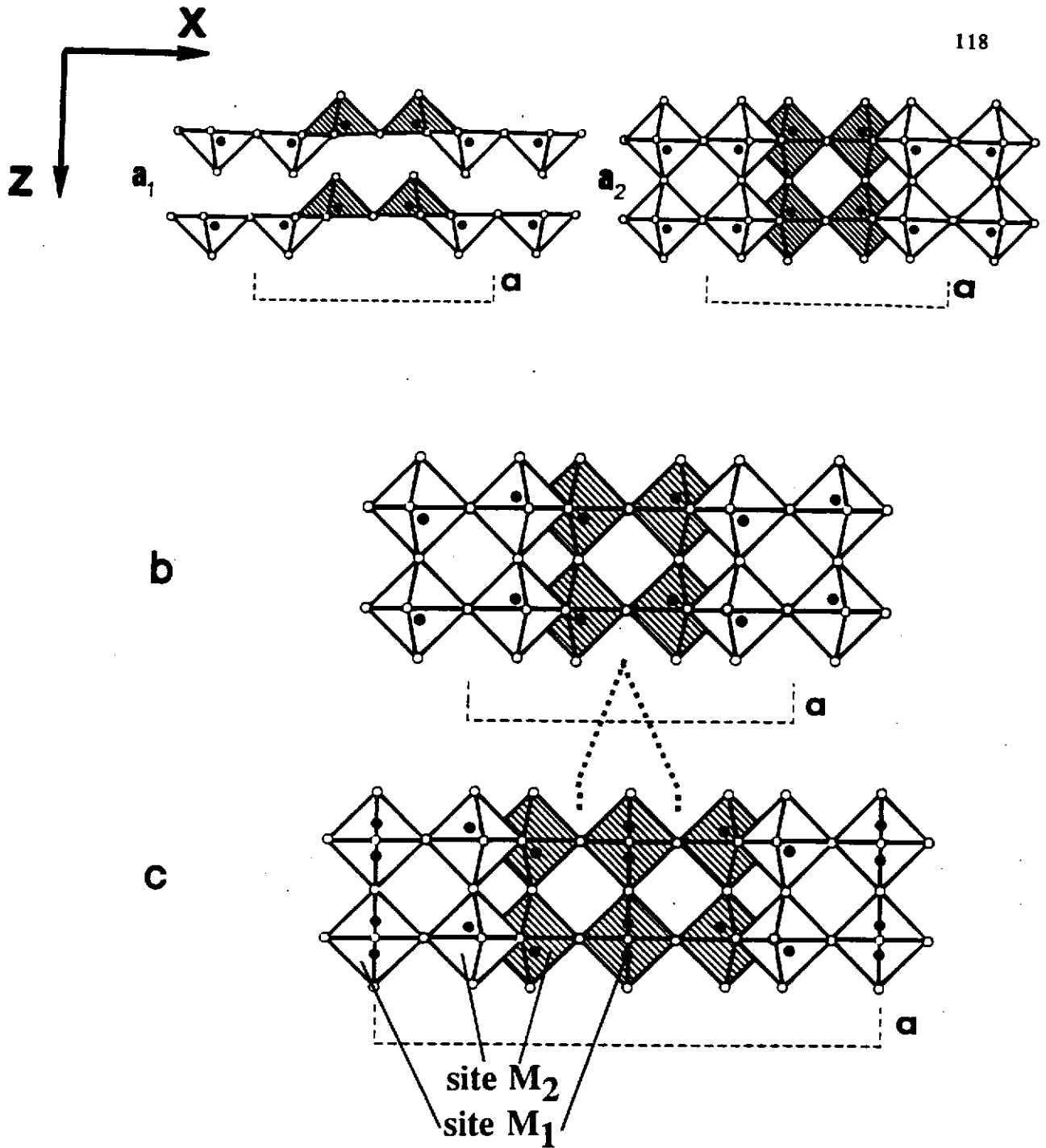
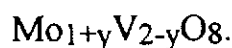


Figure B.I.2. Structure idéalisée des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ (a_1 : représentation "pyramidale" de V_2O_5 , a_2 : représentation "octaédrique" des oxydes $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $0 \leq y \leq 0,40$, b : $y > 0,40$.) et $\text{Mo}_{1+y}\text{V}_{2-y}\text{O}_8$ (c : $0 \leq y \leq 0,20$). Les atomes de molybdène et de vanadium sont représentés par des cercles noircis, les atomes d'oxygène par des cercles blancs. Dans la figure "c", deux cercles sont représentés dans les sites M_1 afin de traduire l'ambiguïté sur la position des atomes métalliques.

métalliques se déplacent dans des directions opposées (figure B.I.2b), le recouvrement des orbitales est alors maximal. Un abaissement de la symétrie est observé ; il se traduit par un passage de la symétrie orthorhombique à la symétrie monoclinique.

Des mesures par spectrométrie infrarouge ont été effectuées par A. BIELANSKI et K. DYREK ainsi que par F.Y. ROBB et S.W. GLAUNSINGER [7 - 8]. Ces auteurs ont montré que, lorsque le taux de molybdène augmente, la liaison courte M=O (M = Mo ou V) est affaiblie, car la moyenne des distances métal - oxygène augmente. Ainsi l'arrangement des atomes d'oxygène est plus proche de la symétrie octaédrique dans la phase monoclinique que dans la phase orthorhombique.

◆ Rappels bibliographiques sur la solution solide



L'existence de la phase MoV_2O_8 a été signalée par A. MAGNELI et B. BLOMBERG [2], puis confirmée par A. EICK et L. KIHNBORG [9].

Ce composé serait la phase limite, pauvre en molybdène, de la solution solide $\text{Mo}_{1+y}\text{V}_{2-y}\text{O}_8$ ($0 \leq y \leq 0,20$) d'après R.C.T. SLADE et al. [10]. Ces auteurs ont, en effet, étudié par diffraction de neutrons la structure de la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ (composition extrême de la solution solide, riche en molybdène) et ont déduit l'existence de cette solution solide de la similarité structurale des deux phases MoV_2O_8 et $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ qui cristallisent dans la symétrie monoclinique (groupe d'espace C 2).

Les paramètres de maille de la phase MoV_2O_8 sont [9]:

$$a = 19,398 \text{ \AA}$$

$$b = 3,629 \text{ \AA} \quad \beta = 90,34^\circ$$

$$c = 4,117 \text{ \AA}$$

et ceux de la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ [10]:

$$a = 19,361 \text{ \AA}$$

$$b = 3,625 \text{ \AA} \quad \beta = 90,62^\circ$$

$$c = 4,122 \text{ \AA}$$

La structure de ces composés est isotype de celle de la phase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ [11]. Elle peut être décrite à partir de couches parallèles au plan xOy formées d'octaèdres à sommets et à arêtes communs. La structure idéalisée de ce matériau est représentée à la figure B.I.2c. Une autre description consiste à utiliser un motif ReO_3 : l'unité de base est un bloc de trois couches de type ReO_3 selon l'axe Ox , infinies dans le plan yOz , les blocs d'octaèdres sont reliés entre eux par des arêtes (plans de cisaillement).

Cette structure peut être considérée comme le second membre de la série homologue $M_n\text{O}_{3n-1}$, où n représenterait le nombre d'octaèdres constituant le motif structural de base ; le premier membre de cette série étant V_2O_5 .

L'étude structurale [10] ainsi que des mesures magnétiques [12] ont montré que les atomes métalliques, systématiquement déplacés vers des sommets du polyèdre, ne sont pas distribués de manière statistique. Deux types de sites sont observés : des sites M_1 correspondant à l'octaèdre lié par des sommets et placé au centre de chaque couche de type ReO_3 et des sites M_2 correspondant aux autres polyèdres de coordination liés simultanément par des sommets et des arêtes. Ils sont indiqués sur la figure B.I.2c.

Les atomes de molybdène sont localisés préférentiellement dans les sites M_1 . Il existe une ambiguïté sur la position des atomes métalliques au sein de ces sites : en effet, les atomes peuvent être déplacés dans la direction $-z$ et $+z$ selon la position de l'octaèdre le long de l'axe b . Cette ambiguïté est traduite sur la figure B.I.2c par la représentation de deux symboles d'atomes dans les sites M_1 [9]. Une distance courte métal - oxygène est donc observée ; sa valeur augmente et tend à égaler les valeurs des distances de longueur moyenne dans la phase de composition limite, $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ [10].

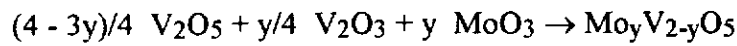
Notre étude a porté sur la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$, car toutes nos tentatives de préparation de la phase MoV_2O_8 ont échoué. En effet, on obtient systématiquement V_2O_5 en impureté.

B.II- PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX $M_{0y}V_{2-y}O_5$ ET $M_{06}V_9O_{40}$

B.II.1- La solution solide $M_{0y}V_{2-y}O_5$

B.II.1.1- Préparation.

Ce matériau est préparé selon la réaction :



Le sesquioxyde de vanadium est obtenu par réduction de V_2O_5 , sous courant d'hydrogène, à 800 °C. L'anhydride vanadique ainsi que l'oxyde de molybdène sont des produits commerciaux. Ils ont été traités à 400 °C sous courant d'oxygène afin d'éliminer toute trace d'eau.

Les mélanges d'oxydes sont broyés sous atmosphère d'argon, V_2O_3 étant un matériau très oxydable. Les phases subissent un premier traitement de 15 heures à 500 °C, puis un second, après broyage, à 650 °C pendant 70 heures. Tous les traitements sont effectués en tubes de silice scellés sous vide. Les phases ainsi obtenues sont noires et ont un aspect métallique. Leur stoechiométrie a été contrôlée par spectrométrie I.C.P. à Grenoble, en dosant les proportions atomiques de vanadium et de molybdène.

Dans la suite de ce mémoire nous nommerons cette solution solide α par analogie avec la phase $V_2O_5 \alpha$ [4].

Un affinement des paramètres de maille a été réalisé pour divers taux de molybdène. Les résultats sont consignés dans le tableau B.II.I. Ils sont en accord avec

Taux de molybdène	Symétrie de la maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0	orthorhombique	11,51(2)	3,562(5)	4,371(5)		179,3
0,05	"	11,56(2)	3,575(5)	4,358(5)		180,1
0,10	"	11,56(1)	3,578(5)	4,338(5)		179,5
0,20	"	11,65(2)	3,594(5)	4,306(5)		180,3
0,30	"	11,67(2)	3,629(5)	4,275(5)		181,0
0,40	"	11,72(2)	3,615(5)	4,235(5)		179,4
0,60	monoclinique	11,82(2)	3,661(5)	4,168(5)	90,6(1)	180,4

Tableau B.II.I Evolution des paramètres de maille des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ en fonction du taux de molybdène substituant.

ceux publiés précédemment [1, 2, 7, 13]. La figure B.II.1 représente l'évolution de ces paramètres avec le taux de substitution.

On constate que les valeurs des paramètres intralamellaires a_α et b_α augmentent, alors que le paramètre interlamellaire c_α diminue fortement quand le taux de molybdène substituant augmente. Ceci montre que la présence de Mo^{6+} stabilise l'environnement octaédrique produisant ainsi un accrochage des feuillets de type M_2O_5 et induit un caractère tridimensionnel à la structure. Cette décroissance de l'anisotropie structurale se répercute au niveau textural, comme le montre la figure B.II.2 sur laquelle sont représentés les clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10 - 0,30$ et $0,60$. Lorsque le taux de molybdène augmente, les plaquettes qui caractérisent V_2O_5 ont tendance à se développer perpendiculairement aux feuillets.

B.II.1.2- Caractérisation.

Afin de compléter l'étude structurale réalisée par diffraction des rayons X, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur les phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10 - 0,30$ et $0,60$ en collaboration avec E. FARGIN. Cette étude nous servira de base lors de la caractérisation ultérieure des matériaux intercalés.

◆ Résultats XANES.

Les spectres XANES ont été enregistrés uniquement au seuil K du vanadium, car le molybdène est un élément trop lourd pour présenter une structure XANES. Ils ont été normalisés en plaçant l'unité d'absorbance à la moitié de la première oscillation EXAFS, notée "u" sur les spectres qui sont représentés à la figure B.II.3 en comparaison de celui de V_2O_5 .

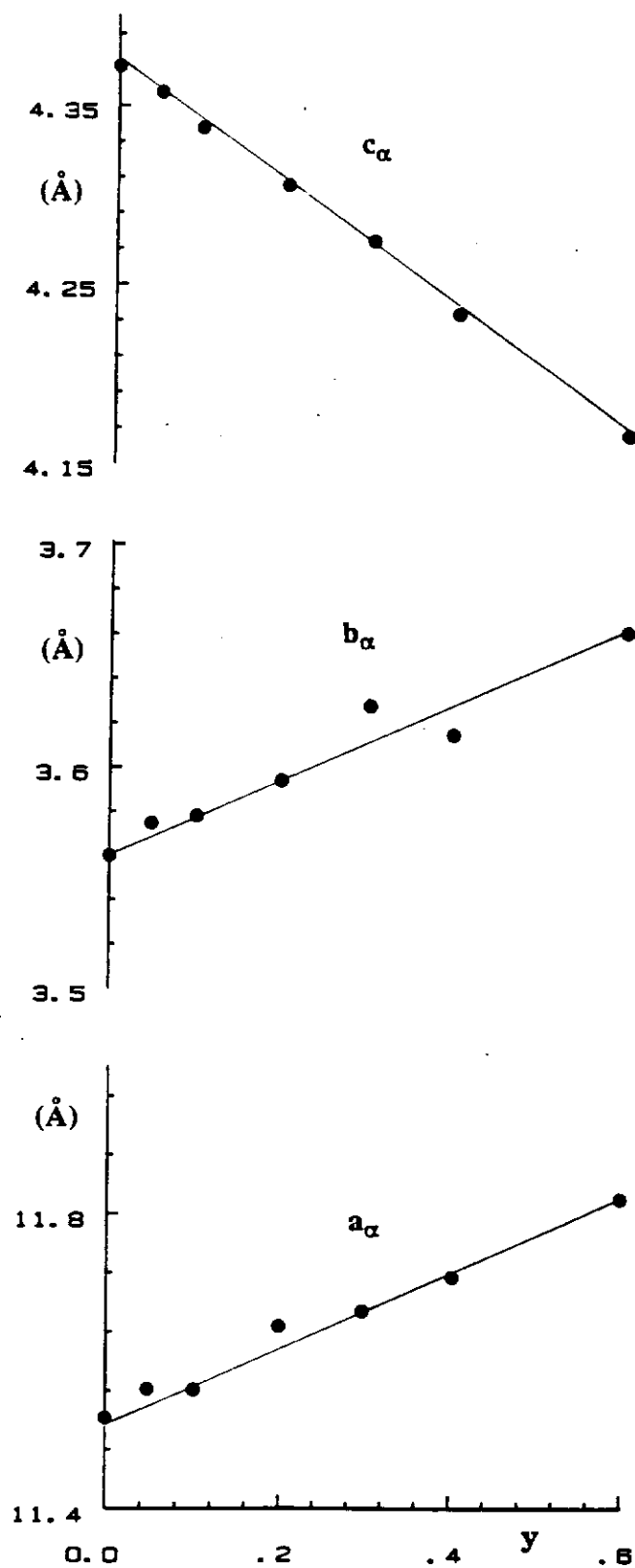


Figure B.II.1. Evolution des paramètres de maille des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ en fonction du taux de substitution, y, en molybdène.

$y = 0,10$



$y = 0,30$



—
1 μm

$y = 0,60$



Figure B.II.2. Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur les oxydes $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

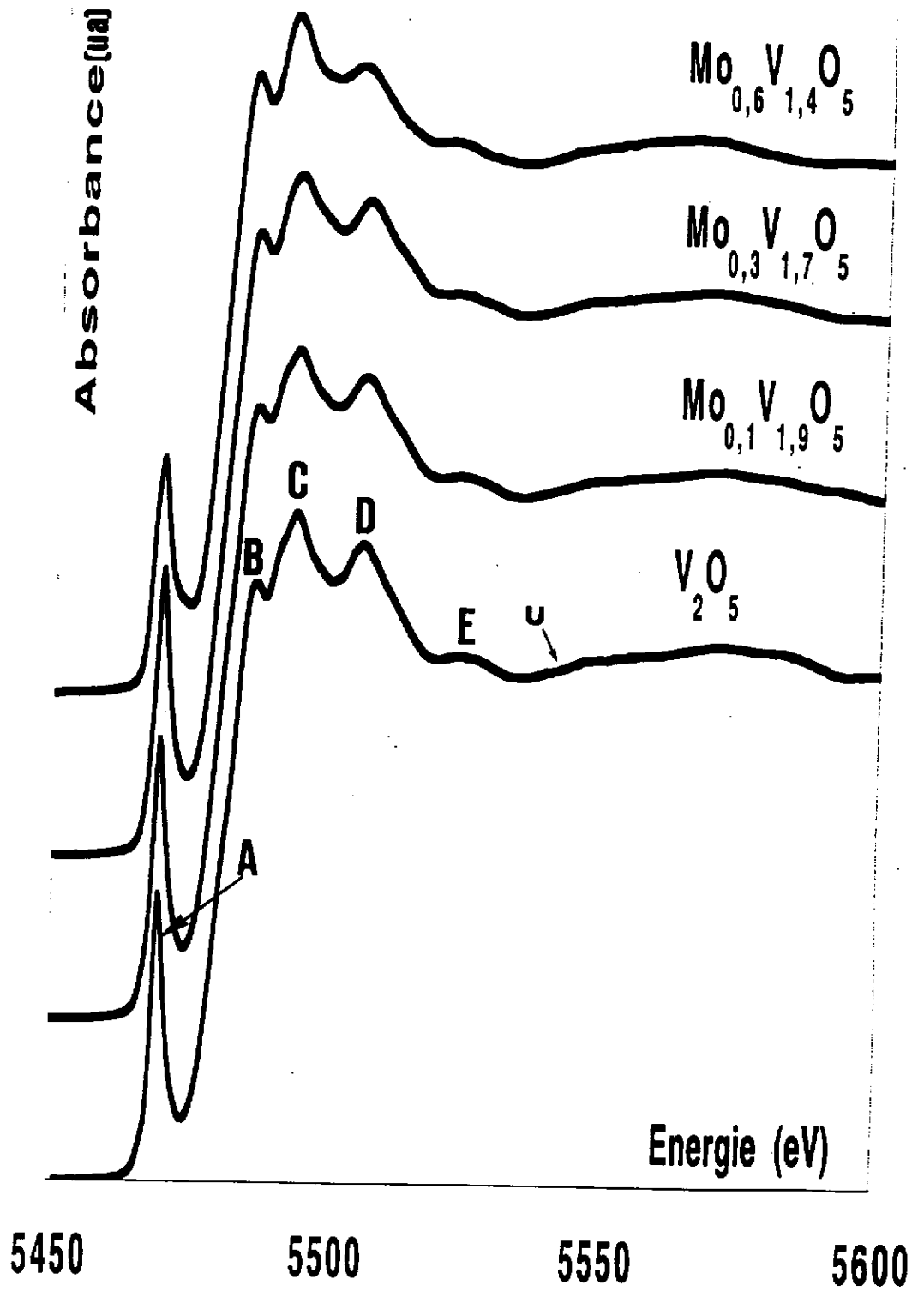


Figure B.II.3. Spectres XANES normalisés, réalisés au seuil K du vanadium, des oxydes $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$).

Les spectres des matériaux substitués au molybdène présentent de fortes analogies avec celui de V_2O_5 . Ceci traduit une grande ressemblance du site du vanadium d'un composé à un autre. Les positions énergétiques ainsi que les valeurs des intensités du préseuil et des pics composant le seuil sont consignées aux tableaux B.II.II.a et B.II.II.b.

On constate que la position énergétique du préseuil, pic A sur la figure B.II.3, n'évolue pas de façon significative avec le taux de V^{4+} . Par contre son intensité diminue pour $y = 0,60$. Ainsi que nous en avons discuté dans la partie A, l'allure du préseuil est significative de la déformation du polyèdre de coordination. Dans tous les cas, il est caractéristique d'un polyèdre de coordination du vanadium très dissymétrique, mais qui évolue vers un polyèdre plus symétrique pour $y = 0,60$.

Par analogie avec les travaux de S. STIZZA et al. sur V_2O_5 [14], les pics notés C et D sur la figure B.II.3 sont attribués aux liaisons V-O situées dans le plan xOy et les pics B et E respectivement à la liaison longue et à la liaison courte, toutes deux parallèles à l'axe Oz. On constate que :

- la liaison courte, de type vanadyle, est toujours présente quel que soit la valeur du taux de substitution.
- les pics C et D sont bien séparés. Ceci indique que les liaisons V-O situées dans le plan xOy sont dissymétriques.

En conclusion, le vanadium est dans un site d'autant moins distordu que le taux de molybdène est élevé.

◆ Résultats EXAFS.

En complément de l'étude XANES et afin de préciser la géométrie des polyèdres de coordination des atomes métalliques, une étude par spectroscopie EXAFS a été réalisée. Les spectres EXAFS ont été enregistrés au seuil K du vanadium ($5350 - 6350 \pm 0,25$ eV) et au seuil K du molybdène ($19800 - 20900 \pm 0,25$ eV). Les spectres relatifs au molybdène n'ont pas pu être exploités car ils comportaient trop de bruit de fond.

Composé	Position du pic (eV)	Intensité (unité normalisée u.n.)
V_2O_5	5469,4	0,53
$Mo_{0,1}V_{1,9}O_5$	5469,3	0,52
$Mo_{0,3}V_{1,7}O_5$	5469,6	0,53
$Mo_{0,6}V_{1,4}O_5$	5469,4	0,44

Tableau B.II.II.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) dans le cas des phases $Mo_yV_{2-y}O_5$.

Composé	Pic B		Pic C		Pic D		Pic E	
	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)
V_2O_5	5486,4	1,11	5493,0	1,23	5505,9	1,18	5524,5	0,98
$Mo_{0,1}V_{1,9}O_5$	5484,4	1,12	5493,1	1,22	5506,0	1,19	5523,5	1,00
$Mo_{0,3}V_{1,7}O_5$	5486,1	1,14	5493,4	1,25	5506,3	1,20	5523,3	1,04
$Mo_{0,6}V_{1,4}O_5$	5484,9	1,17	5492,6	1,28	5504,5	1,19	5521,5	1,01

Tableau B.II.II.b Positions énergétiques et intensités des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $Mo_yV_{2-y}O_5$.

Les transformées de Fourier inverses relatives aux atomes premiers voisins ainsi que les courbes théoriques pour les composés $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10, 0,30$ et $0,60$) sont représentées à la figure B.II.4. Elles montrent que la concordance entre les spectres calculés et expérimentaux est très satisfaisante et donc que les résultats des calculs (distances V-O, nombre de voisins) peuvent être pris en compte.

Les calculs de simulation ont permis de déterminer précisément les valeurs des distances V-O pour la première sphère de coordination dans ces composés. Les résultats sont consignés dans le tableau B.II.III. Ils montrent la tendance à l'accroissement de coordinence du vanadium lors de la substitution par le molybdène. En effet, dans le cas des compositions $y = 0,0$ et $0,1$, la distance V-O interlamellaire est trop longue pour être observée par spectroscopie EXAFS [15 - 16], par contre elle se raccourcit lorsque le taux de molybdène augmente. Elle évolue de $2,78 \text{ \AA}$ dans l'oxyde non substitué [4] à $2,43(2) \text{ \AA}$ dans la phase la plus riche en molybdène, $\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$. La distance courte de type vanadyle reste inchangée : $1,59(2) \text{ \AA}$. Cette évolution de longueur de liaison est en bon accord avec la diminution de la distance interlamellaire observée lors de la substitution du molybdène au vanadium. La valeur de la moyenne des distances situées dans le plan xOy augmente quand le taux de molybdène s'accroît : elle évolue de $1,89 \text{ \AA}$ dans V_2O_5 à $1,95(2) \text{ \AA}$ dans la phase $\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$. Ceci résulte directement de la différence de rayon ionique entre le molybdène et le vanadium.

** Remarque:*

Le nombre d'atomes d'oxygène relatif à la liaison longue ($2,4 \text{ \AA}$) est très faible car le signal des atomes d'oxygène diminue lorsque la distance atome émetteur - atome absorbeur augmente ce qui induit une grande imprécision et une sous estimation du nombre de voisins.

Cet ensemble de résultats est en bon accord avec ceux issus de l'étude par diffraction sur monocristal de la structure de la phase $\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$ par L. KIHNBORG [1]. De plus, ils confirment les résultats globaux obtenus par diffraction X (évolution des paramètres de maille [13, présent travail]) et MEB. Un accroissement du caractère

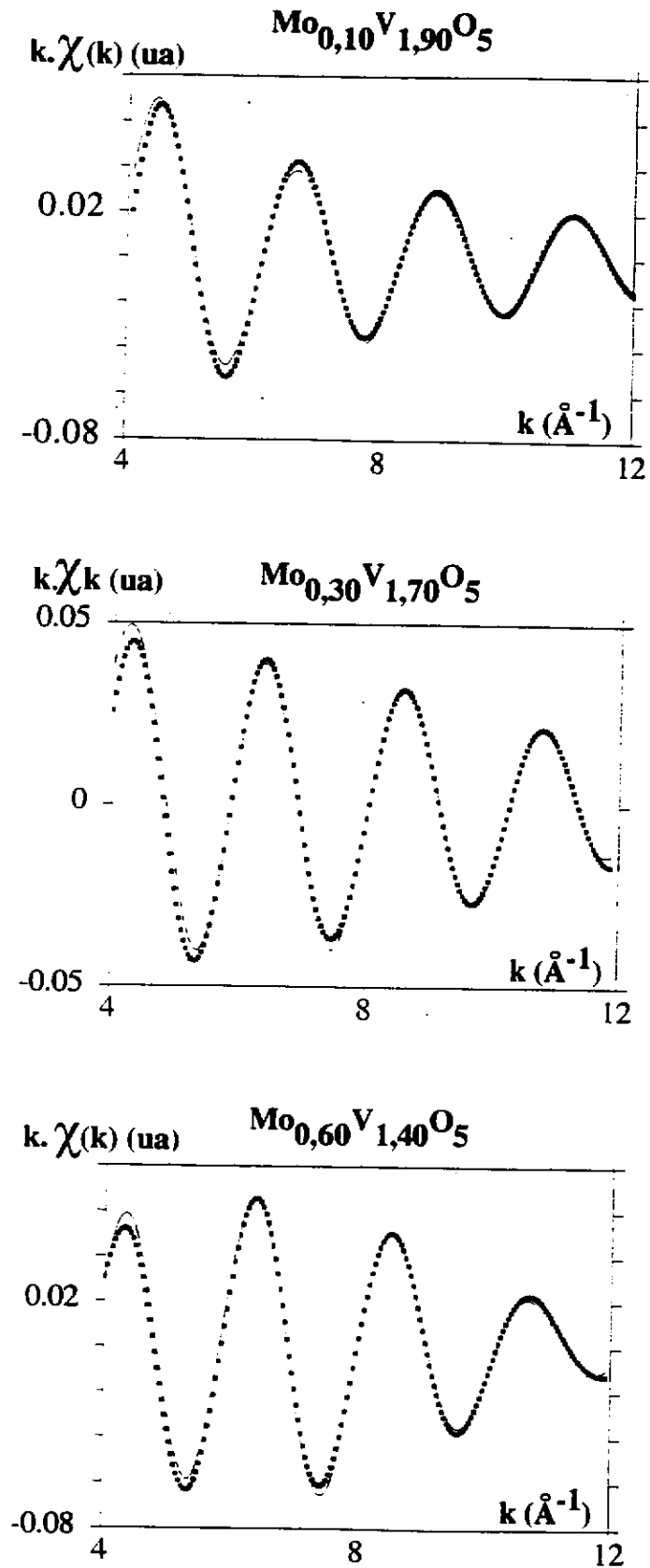


Figure B.II.4. Transformées de Fourier inverses, expérimentales (—) et théoriques (· · ·), relatives aux distances V-O 1ers voisins dans les oxydes Mo_yV_{2-y}O₅, y = 0,10-0,30 et 0,60.

Composé	Nombre de voisins ± 20 %	Distance V-O ± 0,02 (Å)	σ	E_0 (eV)	r (%)
V_2O_5	1	1,59	0,05	5489,5	1,9
	1	1,80			
	2	1,87			
	1	2,00			
$Mo_{0,1}V_{1,9}O_5$	0,9	1,59	0,06	5489,4	1,48
	3,0	1,84	0,05	5487,4	
	1,0	1,97	0,05	5487,4	
$Mo_{0,3}V_{1,7}O_5$	0,9	1,59	0,04	5484,4	1,17
	2,3	1,85			
	2,3	1,95			
	0,5	2,44			
$Mo_{0,6}V_{1,4}O_5$	0,8	1,59	0,04	5490,8	1,03
	2,1	1,91			
	1,6	2,01			
	0,2	2,43			

Tableau B.II.III Paramètres et distribution des distances V-O observées en EXAFS dans les phases $Mo_yV_{2-y}O_5$.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation

tridimensionnel est observé lorsque le taux de molybdène substituant augmente, ainsi qu'une augmentation des valeurs des distances métal - oxygène intralamellaires.

B.II.2- La phase Mo₆V₉O₄₀.

B.II.2.1- Préparation.

Ce matériau a été préparé à partir d'un mélange des oxydes MoO₃ et V₂O₅ dans les proportions suivantes : 56/44 %. Après un premier broyage prolongé des deux oxydes, les matériaux subissent un premier traitement à 500 °C de 30 heures, puis un second, après un nouveau broyage, à 630 °C pendant 70 heures. Tous les traitements thermiques sont réalisés en nacelle d'or sous courant d'oxygène [14]. La phase ainsi obtenue est de couleur noire et présente un aspect métallique. La pureté des matériaux a été contrôlée par diffraction X ainsi que par un dosage de la proportion relative des atomes de molybdène et de vanadium par spectrométrie ICP à Grenoble. Le diagramme de diffraction des rayons X est en bon accord avec celui publié par R.C.T. SLADE et al. [10].

B.II.2.2- Caractérisation.

Une étude XANES au seuil K du vanadium a été réalisée. Le spectre XANES de la phase Mo₆V₉O₄₀ est représenté à la figure B.II.5 en comparaison avec celui de V₂O₅. De même que dans le cas de la solution solide Mo_yV_{2-y}O₅, on observe un préseuil important, pic A, et quatre pics, notés B, C, D et E, dans le seuil. L'allure du préseuil est caractéristique d'un polyèdre de coordination du vanadium fortement distordu. Les valeurs des positions énergétiques des différents pics observés sont consignées dans le tableau B.II.IV.

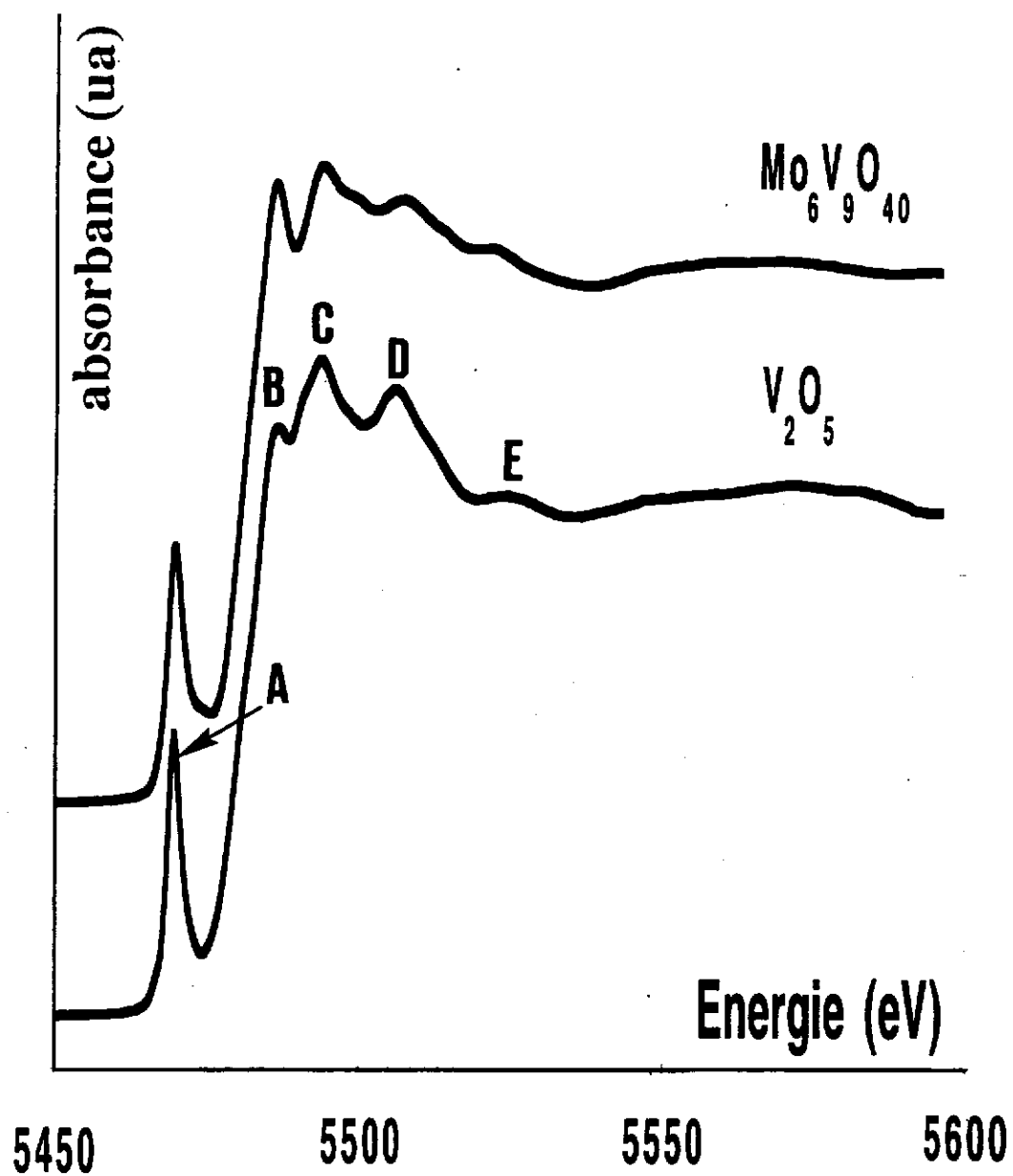


Figure B.II.5. Spectre XANES normalisé, réalisés au seuil K du vanadium, de l'oxyde $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ comparé à celui de V_2O_5 .

Pic	Energie (eV)	Intensité relative (u.n.)
A	5469,8	0,48
B	5486,3	1,16
C	5493,5	1,19
D	5507,4	1,13
E	5521,5	1,04

Tableau B.II.IV Positions énergétiques et intensités des pics observés dans le spectre XANES de la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$.

Le déplacement énergétique du prépic par rapport à celui de V_2O_5 n'est pas suffisant pour être interprété en termes de degré d'oxydation. Par contre, l'intensité de ce pic, inférieure à celle du prépic de V_2O_5 , indique que les polyèdres des atomes de vanadium sont plus symétriques dans le cas de la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$. Ceci est une conséquence de la substitution du vanadium par le molybdène.

La présence de deux pics distincts, C et D, indique que, comme dans le cas de V_2O_5 [15], les longueurs des liaisons V-O dans le plan xOy ne sont pas équivalentes. La disposition des atomes d'oxygène est donc relativement éloignée d'un plan carré.

Le pic E traduit l'existence d'une liaison, V-O, courte comme dans V_2O_5 . La présence de vanadium tétravalent ne fait qu'accroître la tendance à former des liaisons courtes.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par R.C.T. SLADE et al. lors d'une étude par diffraction de neutrons qui avaient mis en évidence une distance courte ($d_{\text{V-O}} = 1,68 \text{ \AA}$) [10].

Seuls les résultats qualitatifs obtenus par spectroscopie XANES sont exposés dans ce mémoire, car la présence d'un bruit de fond important sur l'enregistrement des spectres EXAFS ne nous a pas permis de faire un dépouillement satisfaisant des spectres bruts.

B.III- ETUDE ELECTROCHIMIQUE

B.III.1- Etude du comportement en cyclage de batteries Li//Mo_yV_{2-y}O₅

Cette étude a été réalisée afin de comparer les performances électrochimiques des solutions solides de type ω substituées au molybdène ($y > 0$) avec celles de la solution solide ω -Li_xV₂O₅. Une étude similaire a été réalisée par K. WEST et al. pour les compositions $y = 0,20-0,50$ et $0,60$ [16a].

Les courbes de cyclage obtenues à partir des phases Mo_yV_{2-y}O₅, $y = 0,1 - 0,3 - 0,4$ et $0,6$, sous une densité de courant de $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont représentées à la figure B.III.1. en comparaison de celle d'une batterie Li//V₂O₅.

La forme des courbes de cyclage est caractéristique de l'existence de solutions solides. Le taux d'insertion, $x_{\text{max}} \cong 2,8$, suggère que le molybdène est aussi réduit. En effet, dans le cas contraire, il y aurait coexistence de V³⁺ (et même de V²⁺ pour les phases les plus substituées en molybdène) et de Mo⁶⁺ dans les phases ω -Li_{2,8}Mo_yV_{2-y}O₅. Ainsi que nous le montrerons dans la suite de ce mémoire le molybdène est réduit à l'état pentavalent (cf. § B.IV.2). La première charge et les décharges suivantes ne comportent plus les plateaux observés au cours de la première décharge. Un nouveau matériau a donc été formé à la fin de la première décharge de manière irréversible. Par contre l'intercalation dans ce matériau est tout à fait réversible, ainsi que le montrent les cycles suivants.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces matériaux présentent les cinq raies de diffraction du sous-réseau cubique, $a \cong 4,1 \text{ \AA}$, observées dans les spectres de diffraction X des composés ω -Li_xV₂O₅. De même que dans ces composés,

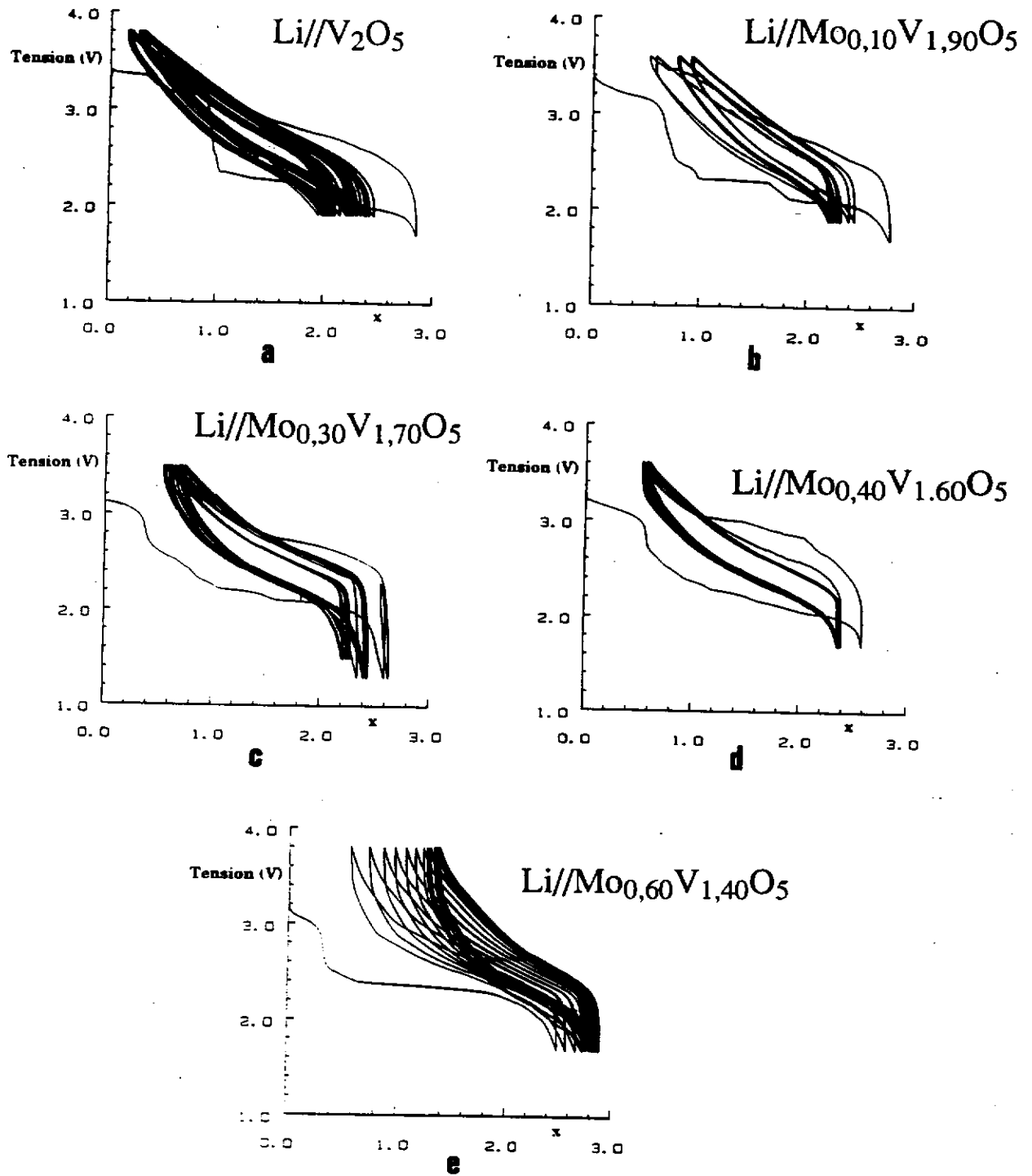


Figure B.III.1. Courbes de cyclage de batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ + 20% de ketjenblack
 ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), $0 \leq y \leq 0,60$.

les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux issus d'une première réduction présentent des raies de surstructure (cf. § A.III). Ces raies disparaissent lorsque les matériaux sont oxydés.

Les valeurs de l'énergie massique moyenne ainsi que celles du taux moyen d'intercalation par élément de transition sont consignées dans le tableau B.III.I en comparaison avec les valeurs obtenues dans le cas de la solution solide ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. On constate que l'énergie massique moyenne restituée au cours de cyclages effectués sur une gamme de tension voisine de 2 V de cellules Li/ω - $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ est inférieure à celle délivrée par les générateurs Li/ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Cependant la quantité d'énergie récupérée dans le cas des phases substituées est satisfaisante. En effet, pour TiS_2 , archétype des matériaux d'électrode, l'énergie récupérée n'est que de 450 Wh/kg de matériau.

Contrairement à la première décharge (qui se produit à un potentiel de plus en plus bas quand le taux de V^{4+} augmente), les courbes de cyclage suivantes sont observées dans le même domaine de potentiel que dans le cas des matériaux ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et ceci quel que soit le taux de substitution. Le taux moyen d'intercalation par élément de transition reste donc stable. Par conséquent, la diminution de la valeur de l'énergie massique moyenne n'est due seulement qu'à l'augmentation de la masse molaire quand le taux de molybdène augmente.

En conclusion le comportement global des batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ est similaire à celui des batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$:

- ◆ On constate la formation d'un composé ω - $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ pour $x \cong 2,7$, à la fin de la première décharge, quelle que soit la valeur de y .
- ◆ La réaction électrochimique qui a lieu au cours des cyclages suivants est réversible.
- ◆ La solution solide ω - $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ existe dans un grand domaine d'intercalation.
- ◆ L'énergie massique moyenne délivrée par les cellules est suffisante pour prendre en considération ce type de matériaux hôte en vue d'applications.

Taux de substitution y	Taux d'intercalation moyen par élément de transition Δx	Energie massique moyenne E_m (Wh/kg)	Nombre de cycles
0	0,990	790	12
0,10	0,740	600	12
0,30	0,870	570	12
0,40	0,900	620	12
0,60	0,850	540	12

Tableau B.III.I Variation du nombre d'électrons échangés et de l'énergie massique moyenne (Wh/kg de matériau d'électrode $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$) en fonction du taux de substitution de vanadium au cours de cyclages de batteries $\text{Li}/\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5 + \text{ketjenblack}$. Le domaine de tension étudié est 1,7 - 3,6 V.

Par contre l'allure de la courbe de première décharge est différente de celle du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Cette différence s'accroît lorsque le taux de molybdène augmente. En conséquence, nous avons décidé de mener une étude plus détaillée des processus intervenant lors de la première intercalation du lithium dans les phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10 - 0,30$ et $0,60$. Cette étude sera exposée au chapitre B.III.3.

B.III.2- Etude du comportement en cyclage de batteries

Li//Mo₆V₉O₄₀.

Afin de faciliter la comparaison des performances électrochimiques des batteries Li//Mo₆V₉O₄₀ avec celles des batteries Li//Mo_yV_{2-y}O₅, le taux d'intercalation a été calculé pour 2 éléments de transition par mole de matériau cathodique. Ceci revient à considérer pour une mole de Mo₆V₉O₄₀, la stoechiométrie Mo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33}.

La courbe de cyclage d'une telle batterie est représentée à la figure B.III.2a. De même que dans le cas de la solution solide Mo_yV_{2-y}O₅, les cycles suivants la première décharge sont caractéristiques d'une solution solide dans laquelle à la fois le molybdène et le vanadium sont réduits. La première charge et les cyclages suivants ne présentant plus les plateaux de la première décharge, le matériau a subi une transformation irréversible à la fin de la première décharge. Par contre l'intercalation est réversible dans un large domaine de solution solide. Le taux limite de lithium intercalé à la fin de la première décharge est égal à 3 ; les formulations correspondantes sont : Li₃Mo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33} soit Li_{22,5}Mo₆V₉O₄₀.

Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés sur des matériaux issus de batteries ayant effectué plusieurs cycles présentent les raies de diffraction X du sous-réseau cubique, $a \cong 4,1 \text{ \AA}$, observées dans les spectres des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Par analogie, cette solution solide est dénommée ω . De même que dans le cas des matériaux précédents (Mo_yV_{2-y}O₅, $0 \leq y \leq 0,60$), le diagramme de diffraction des rayons X du matériau issu d'une première décharge présente des raies de diffraction aux petits

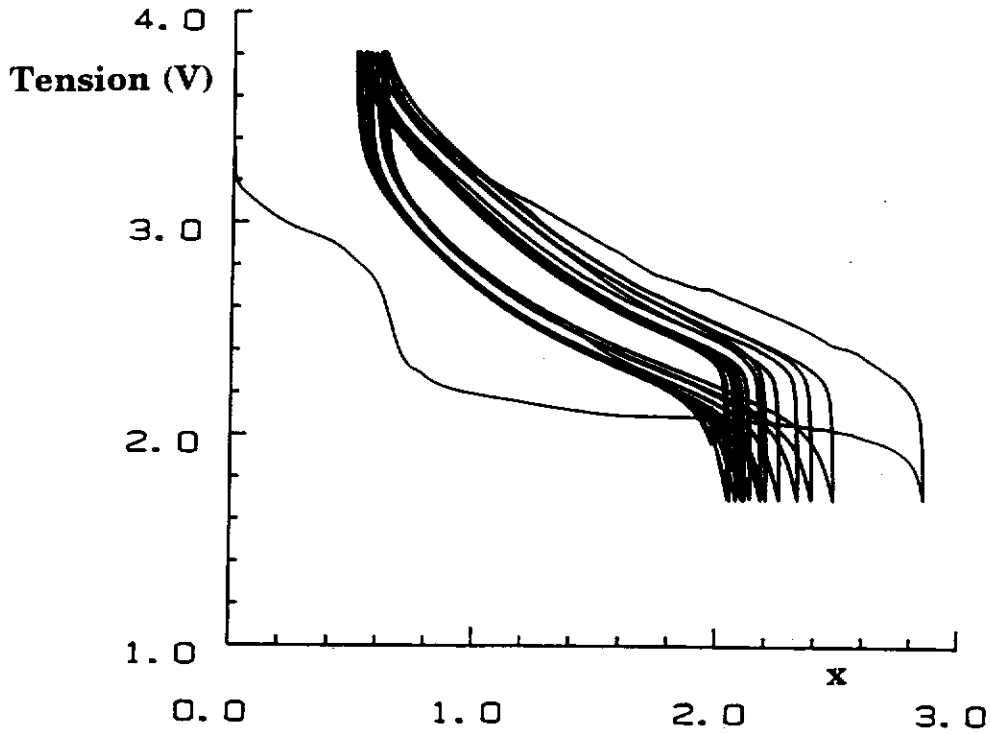


Figure B.III.2a. Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$ + ketjenblack ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - \text{C}/60$) dans la gamme de tension 1,7-3,8 V.

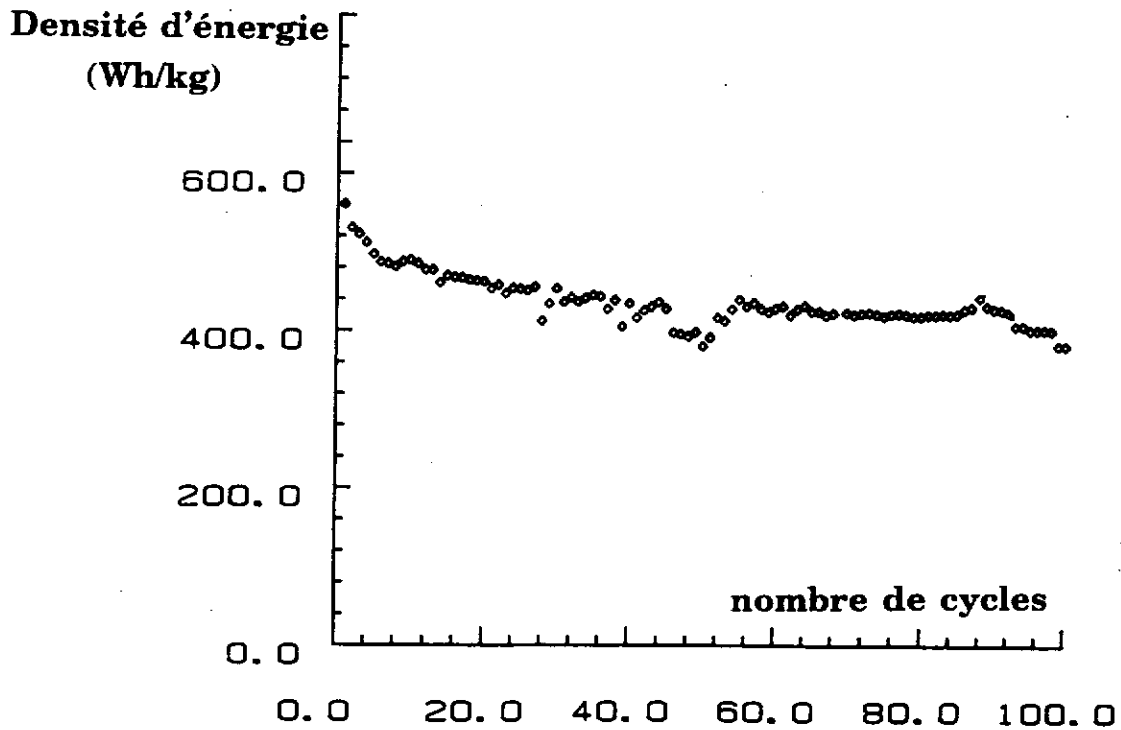


Figure B.III.2b. Evolution de l'énergie massique par kilogramme de $\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$ en fonction du nombre de cycles d'une batterie cyclée dans le domaine de potentiel 1,6 - 3,7 V ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - \text{C}/60$).

angles, ce qui traduit l'existence d'une surstructure. Ces raies ne sont plus observées dans les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux oxydés au moins une fois.

Un grand nombre de cycles a été réalisé sur des cellules électrochimiques Li// ω -Li_xMo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33} dans un large domaine de potentiel (1,7 - 3,8 V) sans que les performances électrochimiques ne soient altérées. Les valeurs de l'énergie massique moyenne ainsi que celles du taux moyen d'intercalation par élément de transition sont les suivantes.

$$\text{Sur 12 cycles : } \overline{\Delta x} = 0,850 \text{ et } \overline{E_m} = 510 \text{ Wh/kg.}$$

La courbe représentant l'évolution de l'énergie massique en fonction du nombre de cycles est représentée à la figure B.III.2b. Bien que le nombre d'électrons échangés par élément de transition soit proche de celui obtenu pour les matériaux ω -Li_xV₂O₅, l'énergie massique moyenne est notablement inférieure (sur 12 cycles, 510 Wh/kg contre 790 Wh/kg pour ω -Li_xV₂O₅ cyclé dans les mêmes conditions) étant donnée la plus forte masse molaire du molybdène par rapport au vanadium.

B.III.3- Etude de la première décharge de batteries

Li//Mo_yV_{2-y}O₅ (0 ≤ y ≤ 0,6)

Ainsi que nous l'avons précédemment discuté (cf. § B.III.1.), la forme de la courbe de première décharge est très fortement modifiée lors de la substitution du molybdène au vanadium.

Afin de comprendre les phénomènes structuraux qui induisent de telles différences dans le comportement électrochimique, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée pour différents taux d'intercalation, x, et de substitution, y.

Pour cela des batteries Li//Mo_yV_{2-y}O₅ + ketjenblack sont déchargées en courant continu (180 μA/cm²) jusqu'au taux de lithium désiré, puis laissées en relaxation jusqu'à ce que le potentiel soit parfaitement stable. Les batteries sont alors démontées

pour récupérer le matériau cathodique qui est lavé à l'acétonitrile anhydre pour éliminer l'électrolyte, puis séché sous vide dynamique. Un diagramme de diffraction des rayons X est alors réalisé. Afin d'obtenir une meilleure définition des raies de diffraction, l'acquisition est faite pas à pas sur une durée de 15 heures.

Les diagrammes de diffraction des rayons X les plus représentatifs des évolutions structurales sont représentés aux figures B.III.3, B.III.4 et B.III.5, respectivement pour un taux de molybdène de 0,10 - 0,30 et 0,60. Par analogie avec les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées à basse température, les raies de diffraction ont été attribuées aux phases de type α - ε - δ - γ et ω [17 - 25]. Pour une meilleure compréhension, les diagrammes de diffraction des rayons X calculés des phases de type α , δ et γ - LiV_2O_5 sont représentés à la figure B.III.6. Les résultats de ces attributions sont reportés directement sur les courbes de première décharge de batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10 - 0,30$ et $0,60$, représentées à la figure B.III.7 en comparaison de la courbe de première décharge d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$.

Discussion.

Tout d'abord, on constate que la solution solide de type ε n'est plus observée. Sa structure présentant une ondulation des feuillets [17], il est raisonnable de penser que le pontage interlamellaire dû à la présence d'ions molybdène empêche sa formation. Elle est remplacée par une solution solide de type α dont l'étendue ainsi que le potentiel moyen (par rapport au lithium) diminue avec le taux de substitution, y . Ces valeurs sont reportées dans le tableau B.III.II. La diminution de la valeur du potentiel moyen de la solution solide quand y augmente résulte de l'augmentation de la concentration en ions V^{4+} dans le matériau de départ.

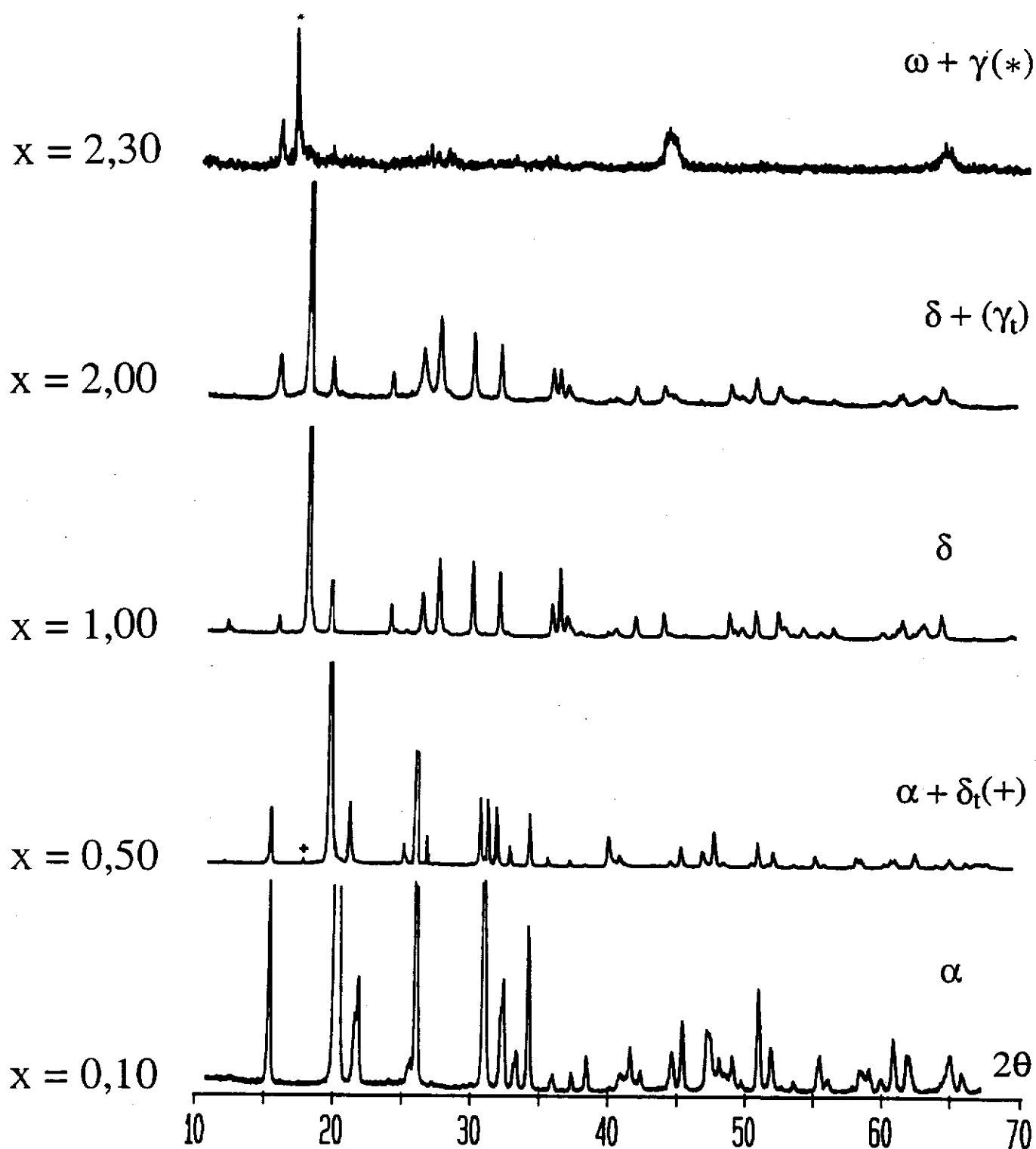


Figure B.III.3. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) représentatifs des évolutions structurales des matériaux $\text{Li}_x \text{Mo}_{0,10} \text{V}_{1,90} \text{O}_5$ avec le taux d'intercalation ($t = \text{traces}$).

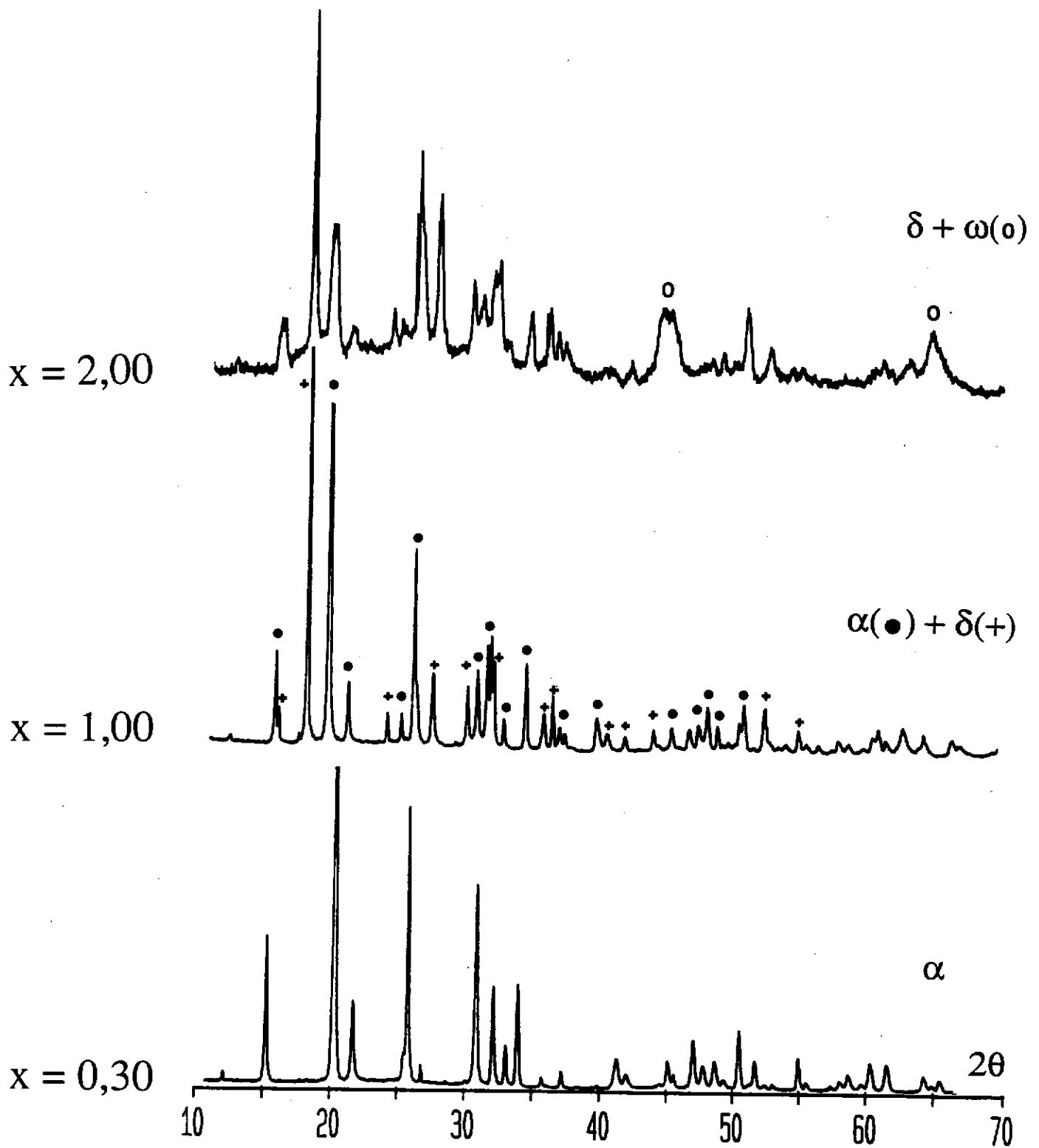


Figure B.III.4. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) représentatifs des évolutions structurales des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_{0.30}\text{V}_{1.70}\text{O}_5$ avec le taux d'intercalation.

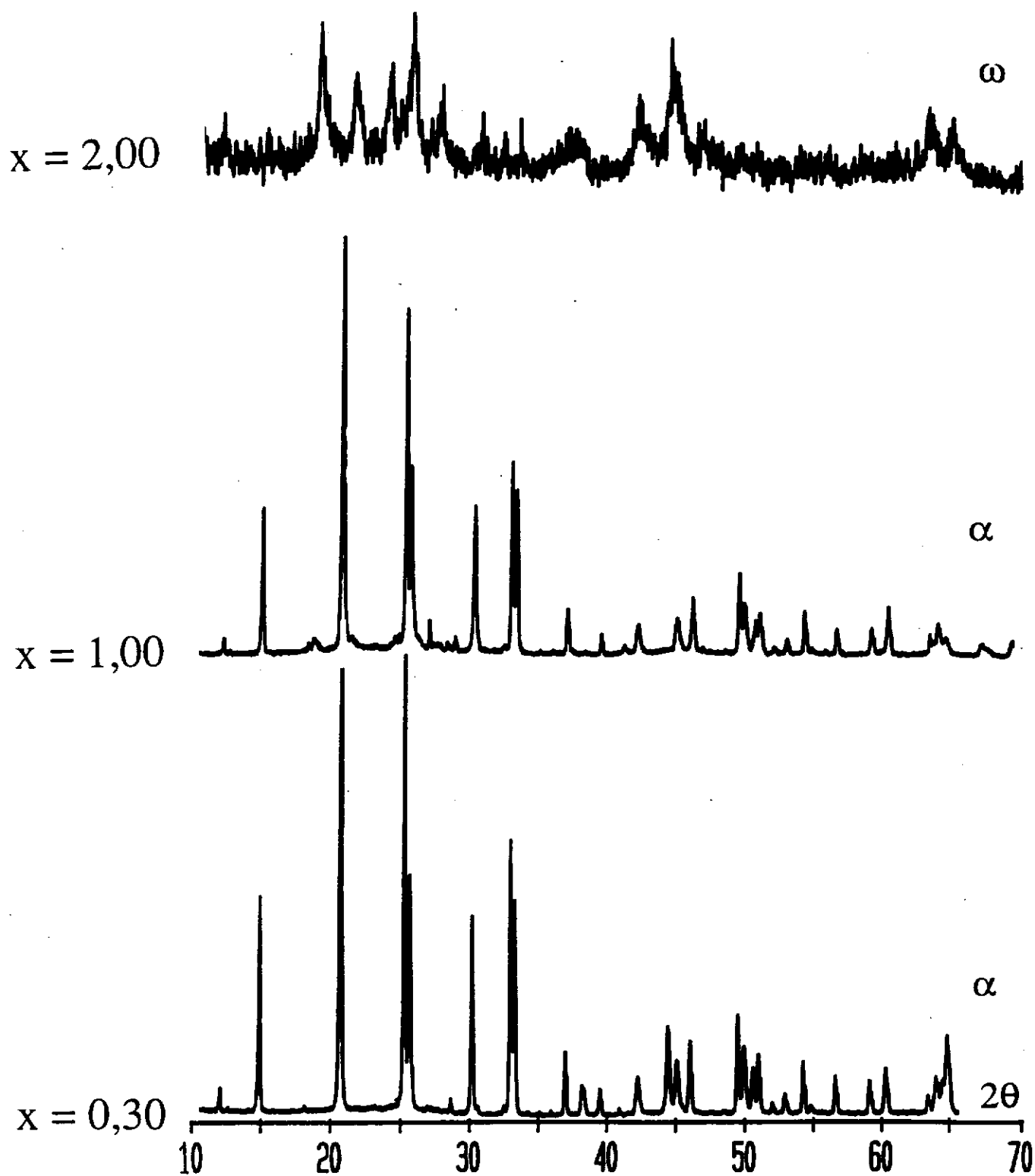


Figure B.III.5. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) représentatifs des évolutions structurales des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_{0.60}\text{V}_{1.30}\text{O}_5$ avec le taux d'intercalation.

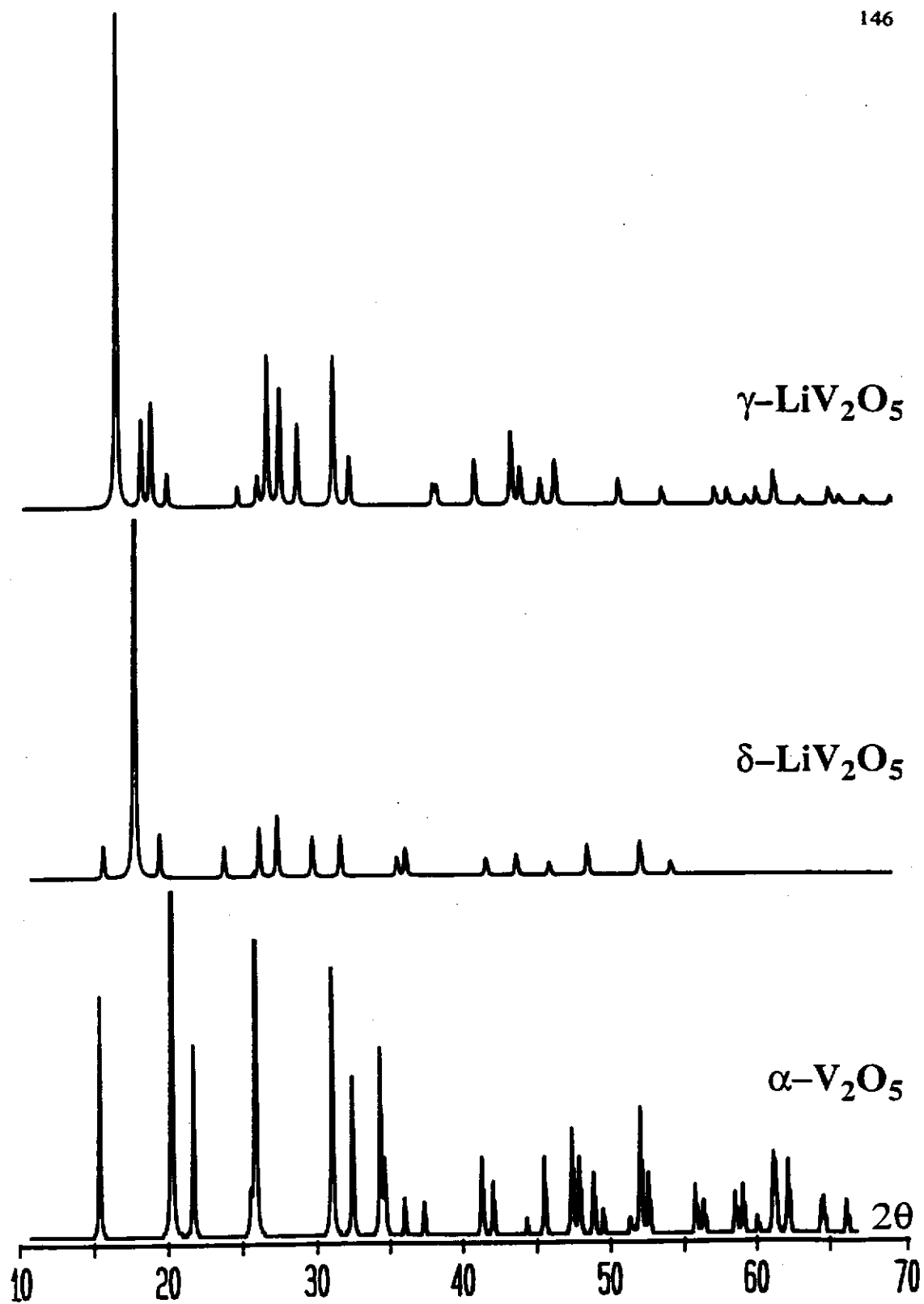


Figure B.III.6. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des phases α , δ et $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$. Ils ont été calculés à partir des données des références 4, 17 et 17a.

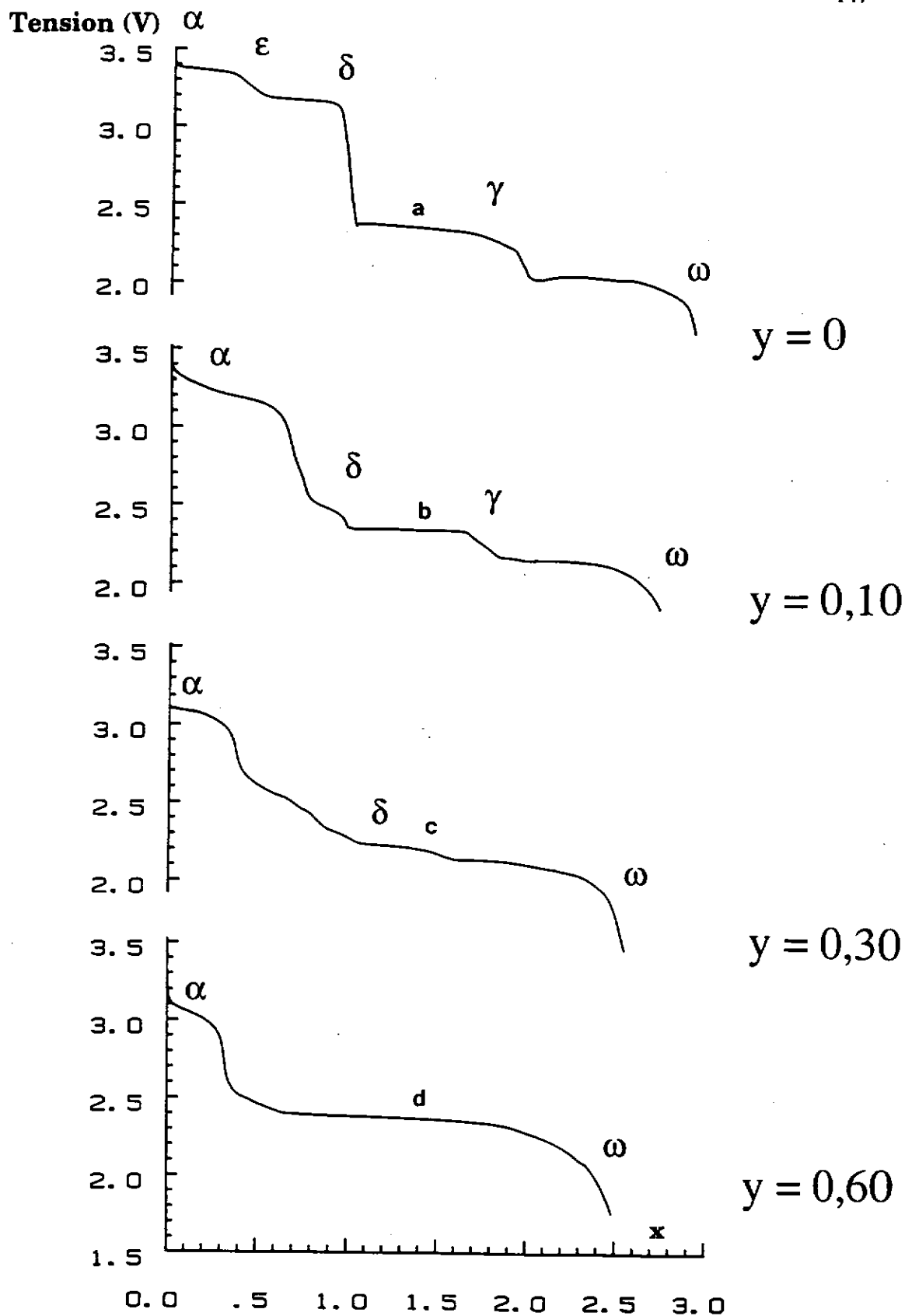


Figure B.III.7. Courbes de première décharge de batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) comparées à celles de V_2O_5 .

y dans $\alpha\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$	Potentiel moyen (V)	Etendue de la solution solide
0,10	3,20	$0,00 \leq x \leq 0,60$
0,30	3,07	$0,0 \leq x \leq 0,37$
0,60	3,02	$0,0 \leq x \leq 0,32$

Tableau B.III.II Valeurs des potentiels moyens ainsi que de l'étendue de la solution solide de type α .

Il est intéressant de noter qu'à haute température, le domaine d'existence de cette solution solide est considérablement restreint ($0 \leq x \leq 0,10$ quel que soit le taux de molybdène) [26].

Les paramètres de maille affinés ainsi que les potentiels d'équilibre mesurés en fin de relaxation sont consignés dans les tableaux B.III.III, B.III.IV et B.III.V. Leur évolution en fonction du taux d'intercalation est représentée à la figure B.III.8.

Lorsque le taux d'intercalation augmente, un accroissement de la valeur du paramètre c interlamellaire, et une diminution du paramètre a intralamellaire sont observés, le paramètre b restant constant. Cette évolution est identique à celle des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [18]. L'intercalation du lithium dans les phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ provoque donc un écartement des feuillets, et simultanément, une contraction des feuillets $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

En conséquence de la diminution de l'étendue de la solution solide de type α , la chute de potentiel observée pour $x = 1$, dans le cas de V_2O_5 , se produit pour un taux d'intercalation, x , de plus en plus faible quand le taux, y , de substitution augmente.

L'évolution globale des divers systèmes (figure B.III.7) montre que lors de la substitution du molybdène au vanadium, la phase γ n'apparaît plus au delà de $y = 0,30$. Dans ce cas, la phase ω se forme directement à partir de la phase δ . Pour des taux de molybdène encore plus importants ($y = 0,60$), la phase δ n'apparaît plus à son

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Type structural	E _{relax} (V)
0,00	11,56 (1)	3,58 (2)	4,34 (2)	179	α	3,40
0,10	11,52 (3)	3,58 (2)	4,35 (2)	179	α	3,36
0,40	11,43 (3)	3,60 (2)	4,45 (2)	183	α	3,23
0,50	11,42 (1)	3,61 (2)	4,52 (2)	186	α (+ δ _t)	3,20
0,75	11,41 (3)	3,59 (2)	4,56 (2)	186	α (+ δ _t)	3,15
1,00	11,25 (2)	3,61 (2)	9,87 (2)	401	δ	2,45
1,25	11,28 (2)	3,61 (2)	9,88 (2)	402	δ (+ γ _t)	2,7
1,70	11,27 (3)	3,62 (2)	9,92 (2)	404	δ (+ γ _t)	2,4
2,00	11,27 (3)	3,60 (2)	9,91 (3)	403	δ (+ γ _t)	2,3
2,30	11,13 (3)	3,56 (2)	10,33 (5)	409	γ (+ ω)	2,3

Tableau B.III.III Paramètres de maille des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,10}\text{V}_{1,90}\text{O}_5$, prélevées au cours de la première décharge, ainsi que leurs potentiels d'équilibre et leur dénomination par analogie avec les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Type structural	E _{relax} (V)
0,00	11,67 (2)	3,63 (1)	4,28 (1)	181	α	3,36
0,10	11,65 (2)	3,61 (1)	4,29 (1)	181	α	3,33
0,30	11,61 (3)	3,63 (1)	4,34 (2)	183	α	3,24
0,60	11,54 (2)	3,63 (1)	4,49 (1)	188	α	3,10
0,90	11,52 (1)	3,61 (1)	4,50 (1)	187	α	2,80
1,00	11,41 (7)	3,63 (3)	4,57 (3)	189	α	2,6
	11,25 (3)	3,63 (1)	9,93 (2)	405	δ	
1,25	11,42 (3)	3,63 (1)	4,60 (1)	191	α _{min}	2,4
	11,29 (2)	3,65 (1)	9,96 (2)	409	δ _{maj}	
2,00	11,18 (2)	3,61 (2)	4,55 (2)	187,0	α _{min}	2,3
	11,26 (4)	3,62 (2)	9,93 (3)	404,0	δ _{maj} (+ ω)	

Tableau B.III.IV Paramètres de maille des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,30}\text{V}_{1,70}\text{O}_5$, prélevées au cours de la première décharge, ainsi que leurs potentiels d'équilibre et leur dénomination par analogie avec les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. La présence de trois phases pour $x = 2,00$ montre que le système était hors équilibre.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Type structural	E_{relax} (V)
0,00	11,82 (2)	3,66 (1)	4,17 (1)	90,6 (1)	180	α	3,34
0,10	11,82 (2)	3,66 (2)	4,20 (2)	90,6 (3)	181	α	3,12
0,30	11,79 (5)	3,68 (2)	4,29 (2)	90,2 (3)	186	α	3,10
0,47	11,79 (3)	3,68 (1)	4,29 (1)	90,1 (2)	186	α	2,50
1,00	11,79 (3)	3,68 (2)	4,29 (2)	90,1	186	$\alpha (+ \omega)$	2,5
1,50						$\alpha + \omega$	2,3
2,00						$\alpha + \omega$	2,3

Tableau B.III.V Paramètres de maille des phases $Li_xMo_{0,60}V_{1,40}O_5$, prélevées au cours de la première décharge, ainsi que leurs potentiels d'équilibre et leur dénomination par analogie avec les phases $Li_xV_2O_5$.

Pour $x = 1,50$ et $2,00$, les diagrammes ne présentent pas suffisamment de raies de diffraction pour permettre de déterminer les paramètres de maille avec précision.

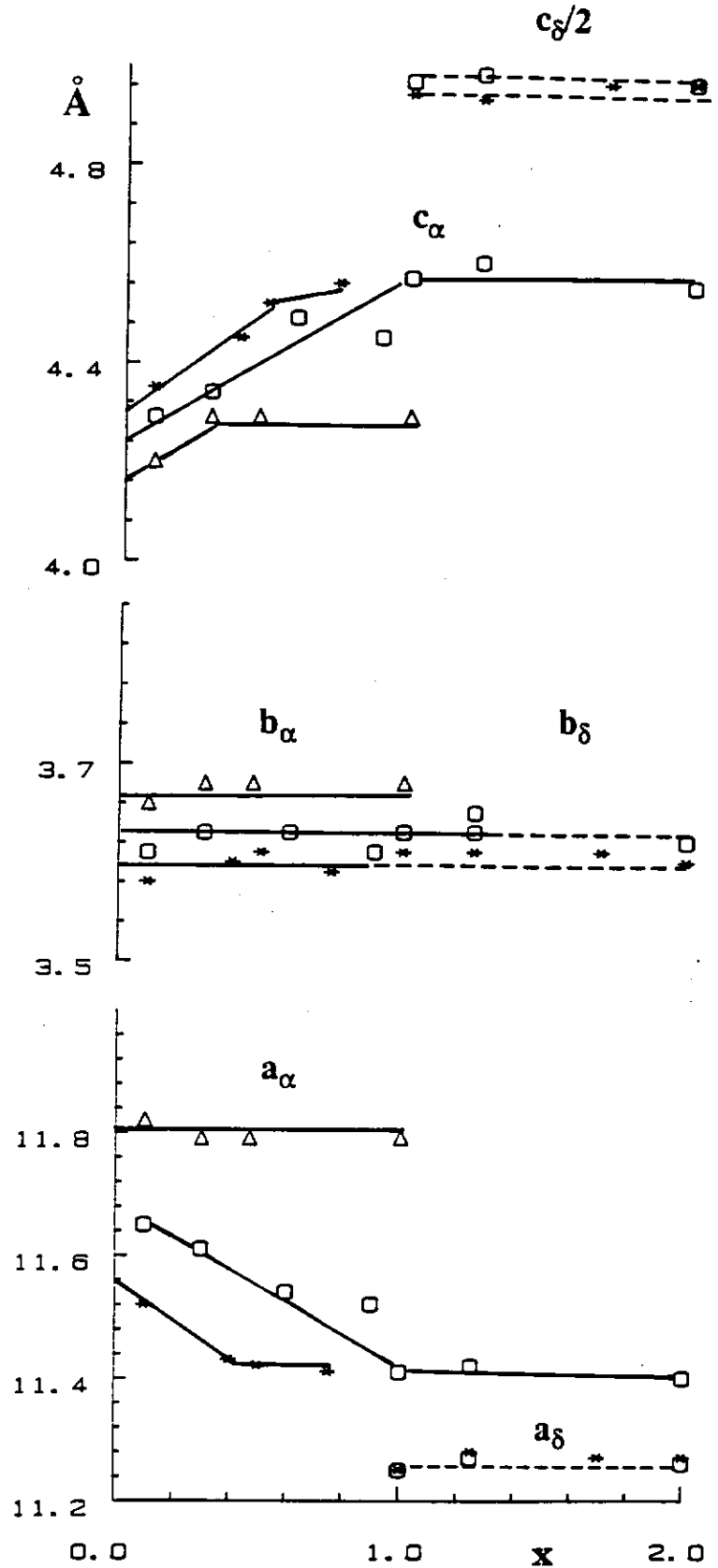


Figure B.III.8. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'intercalation dans les phases $\text{Li}_x \text{Mo}_y \text{V}_{2-y} \text{O}_5$.

* $y = 0,10$

o $y = 0,30$

Δ $y = 0,60$

tour et la phase ω se forme alors directement à partir de la phase α . On peut penser que ce comportement résulte de la forte stabilisation du molybdène en site octaédrique qui tend à stabiliser les structures et, par conséquent, à limiter les réarrangements structuraux.

L'évolution $\alpha \rightarrow \delta$ implique des déplacements cationiques importants au sein de la structure d'accueil ; la stabilisation de l'environnement octaédrique par rapport à l'environnement pyramidal à base carrée va donc être un frein aux déplacements des cations constituant le squelette.

La non formation de la phase δ dans le cas de $y = 0,60$ résulte du pontage interlamellaire qui est très important pour ce taux de substitution. Par conséquent, le glissement de $b/2$ des feuillets M_2O_5 les uns par rapport aux autres (induisant un doublement du paramètre c , interlamellaire) qui provoque la formation de la phase de type δ , est empêché.

B.IV- INTERCALATION DES OXYDES DE DEPART **PAR VOIE CHIMIQUE ET CARACTERISATION** **STRUCTURALE**

Une étude par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur les phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées par voie chimique.

Pour ce faire, les compositions de la solution solide $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,1 - 0,3$ et $0,6$ ont été intercalées à l'aide d'iodure de lithium ainsi que de butyllithium (n-BuLi).

B.IV.1- Etude des phases intercalées à l'iodure **de lithium**

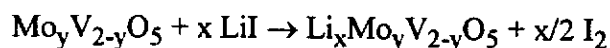
Il est intéressant d'approfondir l'étude structurale (réalisée au § B.III.3) des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$. En effet, au cours des réductions électrochimiques réalisées en courant continu, les matériaux ne sont pas à l'équilibre thermodynamique car la vitesse de décharge est supérieure à la cinétique de diffusion des ions lithium dans le matériau. Par conséquent, les transformations de phases observées peuvent être différentes de ce qu'elles auraient été si le matériau avait été constamment à l'équilibre thermodynamique.

Une intercalation à l'iodure de lithium a donc été réalisée. Le potentiel de l'iodure de lithium étant de 2,8 V (par rapport au couple redox Li^+/Li), il est réducteur vis-à-vis des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ dont les potentiels se situent aux environs de 3,3 V ainsi que l'étude électrochimique l'a montré (figure B.III.3). De plus, il est situé dans la chute de potentiel observée sur les courbes de première décharge des batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

a- Préparation

L'intercalation chimique se fait sous atmosphère d'argon avec un excès de LiI dans l'acétonitrile anhydre.

La réaction d'intercalation s'écrit :



Les mélanges sont agités pendant 3 jours, puis filtrés, rincés à l'acétonitrile anhydre et séchés sous vide dynamique.

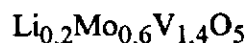
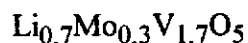
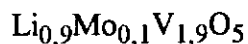
Des batteries ont été réalisées à partir des matériaux ainsi intercalés. Les potentiels d'équilibres mesurés sont voisins de 3,1 V.

La teneur en ions lithium des matériaux ainsi obtenus a été déterminée au laboratoire du CNRS à Grenoble, par spectrométrie ICP. Les pourcentages massiques mesurés sont récapitulés dans le tableau B.IV.I ainsi que les rapports molaires, Mo/V, expérimentaux et théoriques.

y dans $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$	Li (%)	Mo (%)	V (%)	Mo/V _{exp}	Mo/V _{th}
0,10	3,1	5,1	50,7	0,05	0,05
0,30	2,4	14,5	43,1	0,18	0,18
0,60	0,5	28,1	34,0	0,43	0,43

Tableau B.IV.I Pourcentages massiques des différents éléments des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalés à l'iodure de lithium et rapports Mo/V expérimentaux et théoriques.

Les stoechiométries suivantes en découlent :



L'évolution du taux de lithium avec le taux de molybdène résulte de la décroissance du caractère oxydant des matériaux avec y . Le couple réducteur I^0/I^- étant à un potentiel fixe, l'équilibre redox sera atteint pour des taux de lithium de plus en plus faibles quand le taux de molybdène augmente.

Pour les matériaux $y = 0,10$ et $0,30$, le taux de lithium intercalé est tel qu'il y a formation d'un ion V^{4+} par mole de matériau. Dans le cas du matériau $y = 0,60$, le taux de lithium intercalé conduit à la formation de $0,8$ ions V^{4+} par mole de $\text{Li}_{0,2}\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$. Cette valeur, plus faible que les précédentes, s'explique aussi par le fait que la chute de potentiel est observée pour un taux de lithium très faible. Il est intéressant de noter que dans le cas de l'oxyde non substitué par du molybdène, V_2O_5 , l'intercalation à l'aide d'iodure de lithium conduit aussi à une phase où il y a un ion V^{4+} par mole : $\delta\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$.

Les résultats du dosage des matériaux préparés par intercalation chimique corroborent donc parfaitement les résultats obtenus électrochimiquement (cf. figure B.III.3).

b- Etude structurale

Afin de caractériser les phases obtenues, des études par diffraction des rayons X ainsi que par spectroscopie XANES au seuil K du vanadium, ont été réalisées.

◆ Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont représentés à la figure B.IV.1. Les trois matériaux obtenus après intercalation sont composés d'une seule phase dont le diagramme de diffraction des rayons X est indexable avec une maille de type α , de symétrie orthorhombique pour $y = 0,10$ et $0,30$ et de symétrie monoclinique pour

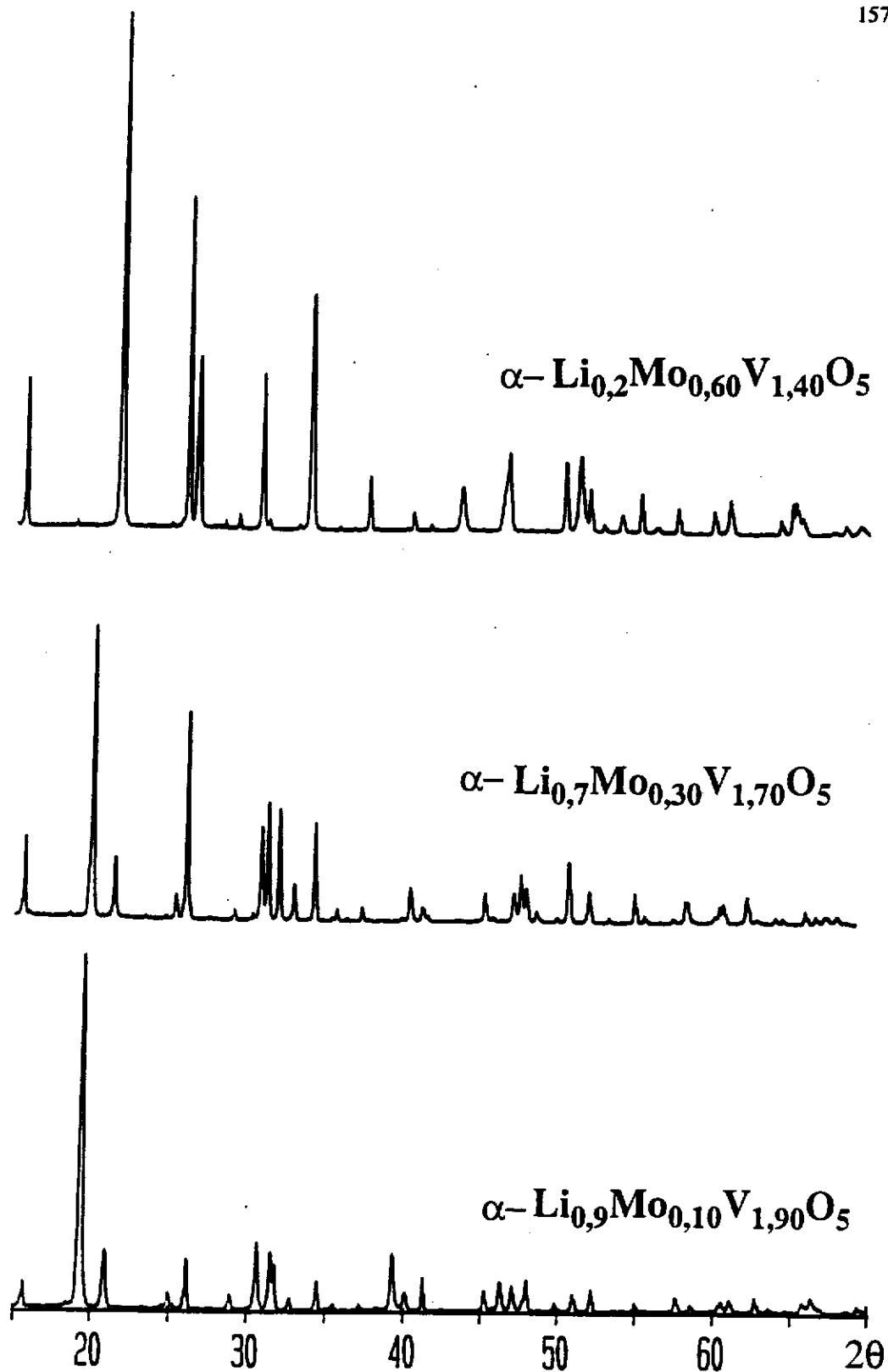


Figure B.IV.1. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) intercalés à LiI .

$y = 0,60$. Nous avons vu au chapitre B.III.3 que le potentiel d'équilibre de ces phases est voisin de 3,2 V, ce qui correspond bien au potentiel mesuré dans les cas des matériaux intercalés à LiI.

Les paramètres de maille obtenus sont récapitulés dans le tableau B.IV.II.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	11,390(2)	3,580 (1)	4,570 (1)		186,35
$\text{Li}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{1,7}\text{O}_5$	11,526(2)	3,617(1)	4,458(1)		185,85
$\text{Li}_{0,2}\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$	11,814(2)	3,659(1)	4,195(1)	90,24	181,34

Tableau B.IV.II Paramètres de maille des matériaux $\alpha\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$), intercalés à l'iodure de lithium.

L'évolution des paramètres avec le taux de lithium montre que :

- le paramètre a diminue quand les ions lithium sont intercalés, sauf dans le cas de la phase $\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$ dans laquelle il reste constant, mais par contre, l'angle β diminue (de 90,62 à 90,24 °).
- le paramètre b reste constant.
- le paramètre c, interlamellaire, augmente avec le taux de lithium intercalé beaucoup plus dans le cas des matériaux $y = 0,10$ et $0,30$ que pour $y = 0,60$.

L'évolution des paramètres de la maille du matériau $\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$ est faible ; ceci provient du fait que très peu d'ions lithium sont intercalés. Par ailleurs, il y a compétition entre l'effet stérique du lithium qui tend à écarter les feuillets et la présence de molybdène qui tend à accroître le pontage ainsi que nous l'avons discuté pour les phases de départ.

◆ Etude XANES

Seule l'étude XANES est présentée dans le présent travail, car les spectres EXAFS comportaient trop de bruit de fond pour être exploitables. Les spectres XANES normalisés des phases intercalées à l'iodure de lithium sont représentés à la figure B.IV.2.

De même que pour les matériaux non intercalés, cinq pics sont observés : le préseuil, noté A, suivi de quatre pics dans le seuil, notés B, C, D et E. Leurs positions en énergie ainsi que leurs intensités sont récapitulées dans les tableaux B.IV.III.a et B.IV.III.b.

La comparaison des spectres des matériaux intercalés avec ceux des oxydes de départ montre que le préseuil des spectres des matériaux $y = 0,10$ et $0,30$ est nettement moins intense que celui des oxydes de départ (cf. § B.II.1.2.). Ceci indique que le site du vanadium est plus symétrique dans les matériaux intercalés, tout en étant très éloigné de la symétrie octaédrique parfaite. Par contre, l'intensité du préseuil observée dans le spectre du matériau $y = 0,60$ est identique à celle de l'oxyde de départ. Ceci est cohérent avec la très faible quantité d'ions lithium intercalés. Dans tous les cas, le prépic observé dans les spectres des matériaux intercalés est déplacé vers les basses énergies ce qui est consistant avec la réduction du vanadium du degré d'oxydation V à IV au cours de l'intercalation. Un tel déplacement a, en effet, été observé par J. WONG et al. lors de l'étude des oxydes V_2O_5 et VO_2 [27].

L'allure du seuil des matériaux $y = 0,10$ et $0,30$ a évolué par rapport à celui des oxydes de départ. En effet, le pic noté B, attribué, par S. STIZZA et al. [15] dans le cas de V_2O_5 , à la liaison longue V-O parallèle à l'axe Oz est observé sous forme d'un épaulement dans les matériaux intercalés. Ce phénomène traduit un raccourcissement de la liaison longue V-O qui tend à devenir de longueur égale à celle des liaisons situées dans le plan xOy ; ceci est consistant avec l'augmentation de la symétrie du polyèdre de coordination. Dans le cas du matériau $y = 0,60$ l'allure du seuil du spectre du matériaux intercalé est similaires à celui du spectre de l'oxyde de départ. Ceci traduit un site du vanadium similaire dans les deux cas.

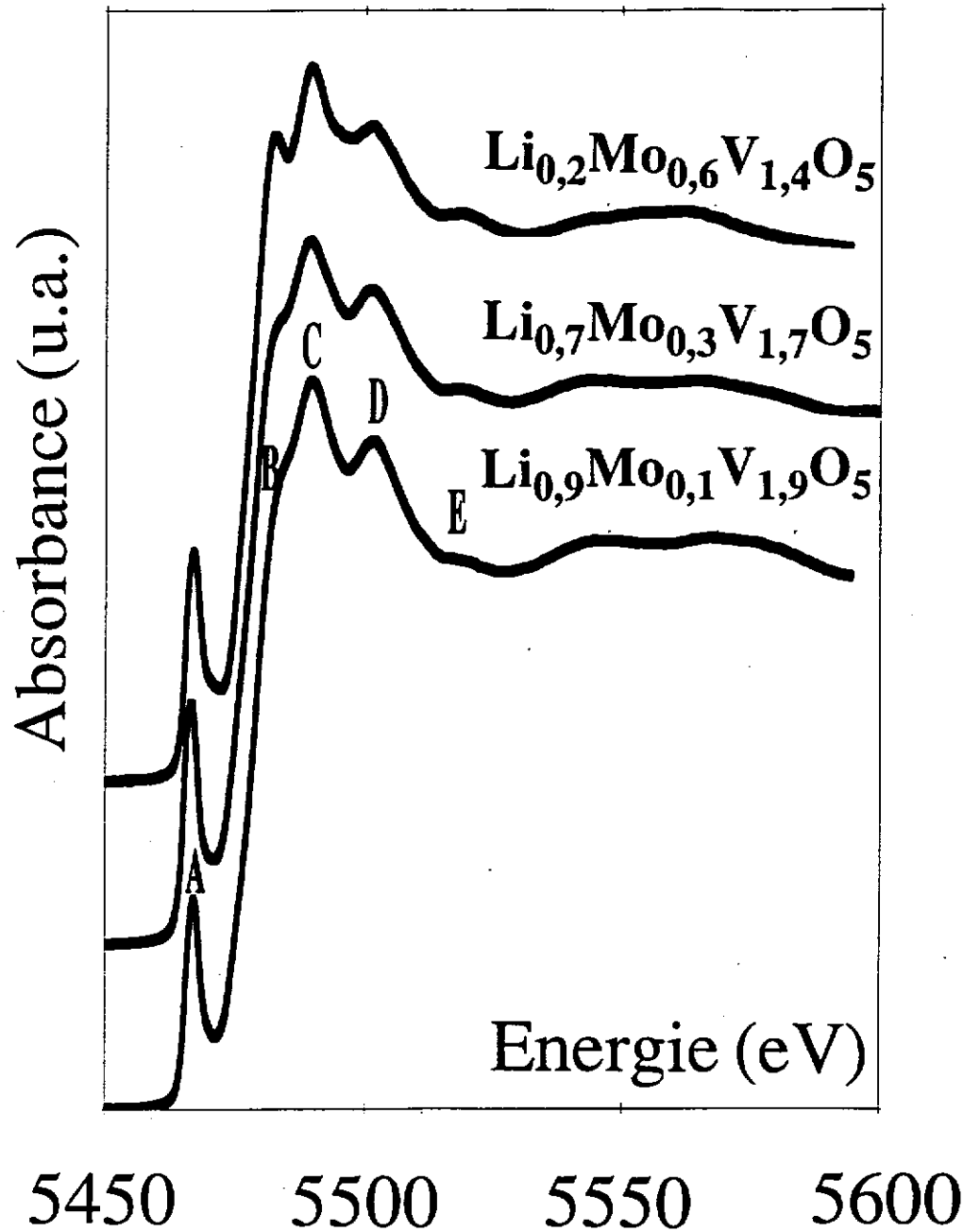


Figure B.IV.2. Spectres XANES normalisés (seuil K du vanadium) des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) intercalés à LiI .

Composé	Position du pic (eV)	Intensité (u.n.)
$\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	5467,1	0,37
$\text{Li}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{1,7}\text{O}_5$	5466,6	0,44
$\text{Li}_{0,2}\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$	5468,9	0,42

Tableau B.IV.III.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) dans le cas des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées à LiI .

Composé	Pic B		Pic C		Pic D		Pic E	
	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)
$\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	5483,0	1,17	5489,7	1,32	5501,5	1,21	5518,4	1,00
$\text{Li}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{1,7}\text{O}_5$	5482,6	1,14	5489,3	1,28	5501,6	1,20	5518,1	1,01
$\text{Li}_{0,2}\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$	5482,3	1,18	5489,0	1,30	5501,8	1,19	5518,8	1,03

Tableau B.IV.III.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES normalisés des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

◆ Conclusion

La phase de type α est observée dans les trois cas, ce qui confirme bien les résultats obtenus lors de l'étude électrochimique. De plus, comme l'étude électrochimique l'a montré, l'étendue de la solution solide de type α diminue quand le taux de substitution augmente. Par conséquent, le taux d'intercalation dans la phase $\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$ est très faible du fait de la proximité du potentiel d'équilibre de l'oxyde de départ avec celui du réactif LiI. Il en résulte que la structure de l'oxyde n'est pratiquement pas modifiée par l'intercalation à l'iodure de lithium.

Dans le cas des matériaux $y = 0,10$ et $0,30$, l'intercalation de lithium provoque une augmentation du paramètre interlamellaire, c et une diminution du paramètre intralamellaire, a . Ce phénomène est également observé dans le cas des matériaux $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [18]. L'étude par spectroscopie XANES a montré que le polyèdre de coordination des ions vanadium est légèrement moins distordu que dans les oxydes de départ. Toutefois, la subsistance d'un prépic relativement intense suggère que la liaison courte $\text{V}=\text{O}$, qui caractérise les phases de type α , est toujours présente.

B.IV.2- ETUDE DES PHASES INTERCALÉES AU BUTYLLITHIUM

Le caractère très réducteur du $n\text{-BuLi}$ (1 V par rapport au lithium) permet une réduction complète des oxyde de départ et donc de préparer les phases $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ chimiquement. Ces phases, obtenues en grande quantité, ont été caractérisées par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption des rayons X.

a- Préparation

Le mode de synthèse, étant identique à celui de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ présenté au chapitre A.II.2, ne sera pas détaillé de nouveau.

La réaction d'intercalation est la suivante :



Les matériaux ainsi réduits sont de couleur noire.

L'étude électrochimique a montré que la limite supérieure d'intercalation dans la solution solide ω est d'environ 3 ions lithium (chapitre B.III.1). Par conséquent les pourcentages massiques de lithium, molybdène et vanadium théoriques ont été calculés pour des compositions $\text{Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ et comparés aux pourcentages massiques obtenus par dosage par spectrométrie ICP au laboratoire du CNRS de Grenoble. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau B.IV.IV. Les rapports molaires Li/Mo et Mo/V théoriques et expérimentaux y sont aussi reportés afin de faciliter la comparaison.

y dans les composés $\text{Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$	Théorique					Expérimental				
	Li (%)	Mo (%)	V (%)	Li/Mo	Mo/V	Li (%)	Mo (%)	V (%)	Li/Mo	Mo/V
0,10	10,0	4,6	46,7	30,0	0,05	10,4	4,2	41,4	34,2	0,05
0,30	9,6	13,3	40,1	10,0	0,2	10,5	12,6	36,5	11,5	0,2
0,60	9,1	25,1	31,0	5,0	0,4	9,5	22,8	27,2	5,8	0,4

Tableau B.IV.IV Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux des éléments des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalés au n-BuLi.

Le taux de lithium obtenu par le dosage est légèrement supérieur à celui attendu à l'appui des résultats des cyclages électrochimiques réalisés sur les matériaux de

type ω . Cette différence peut être due à des problèmes de dosage de l'oxygène. En effet, lorsque les quatre éléments (Li, Mo, V et O) sont dosés, la somme des pourcentages massiques déterminés est systématiquement inférieure à 100 %.

Des courbes de cyclages électrochimiques ont été réalisées afin de confirmer la valeur du taux d'intercalation et de vérifier que les matériaux de type ω préparés chimiquement sont identiques à ceux obtenus électrochimiquement (la réduction au n-BuLi est susceptible de présenter un caractère irréversible).

b- Etude électrochimique

Des batteries Li// ω -Li₃Mo_yV_{2-y}O₅ (préparé par réduction chimique) + ketjenblack ont été réalisées. Les courbes de cyclage sont représentées à la figure B.IV.3. L'analogie de la forme des courbes de cyclage avec celles obtenues par intercalation électrochimique directe à partir des oxydes Mo_yV_{2-y}O₅ montre bien que le taux d'intercalation limite en lithium dans la phase préparée au n-BuLi est voisin de 3.

Une étude par diffraction des rayons X, réalisée sur les matériaux ayant été cyclés électrochimiquement, a montré que, comme pour le matériau ω -Li₃V₂O₅, les raies provenant de la surstructure (cf. § B.IV.2.c) disparaissent du fait de la redistribution cationique qui se produit pendant l'oxydation.

c- Caractérisation structurale

◆ Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases ω -Li₃Mo_yV_{2-y}O₅ sont représentés à la figure B.IV.4 en comparaison de celui de la phase ω -Li₃V₂O₅. Les cinq raies de diffraction indexées dans le sous-réseau cubique, $a \cong 4,1 \text{ \AA}$, sont présentes quel que soit le taux de molybdène ; leurs intensités relatives sont identiques à celles des raies de diffraction observées dans le cas du matériau ω -Li₃V₂O₅. De même, les diagrammes présentent des raies larges, qui indiquent que les particules sont très petites et/ou que de fortes contraintes existent dans le matériau. Dans l'hypothèse où seule la taille des particules serait responsable de l'élargissement des raies de diffraction, la

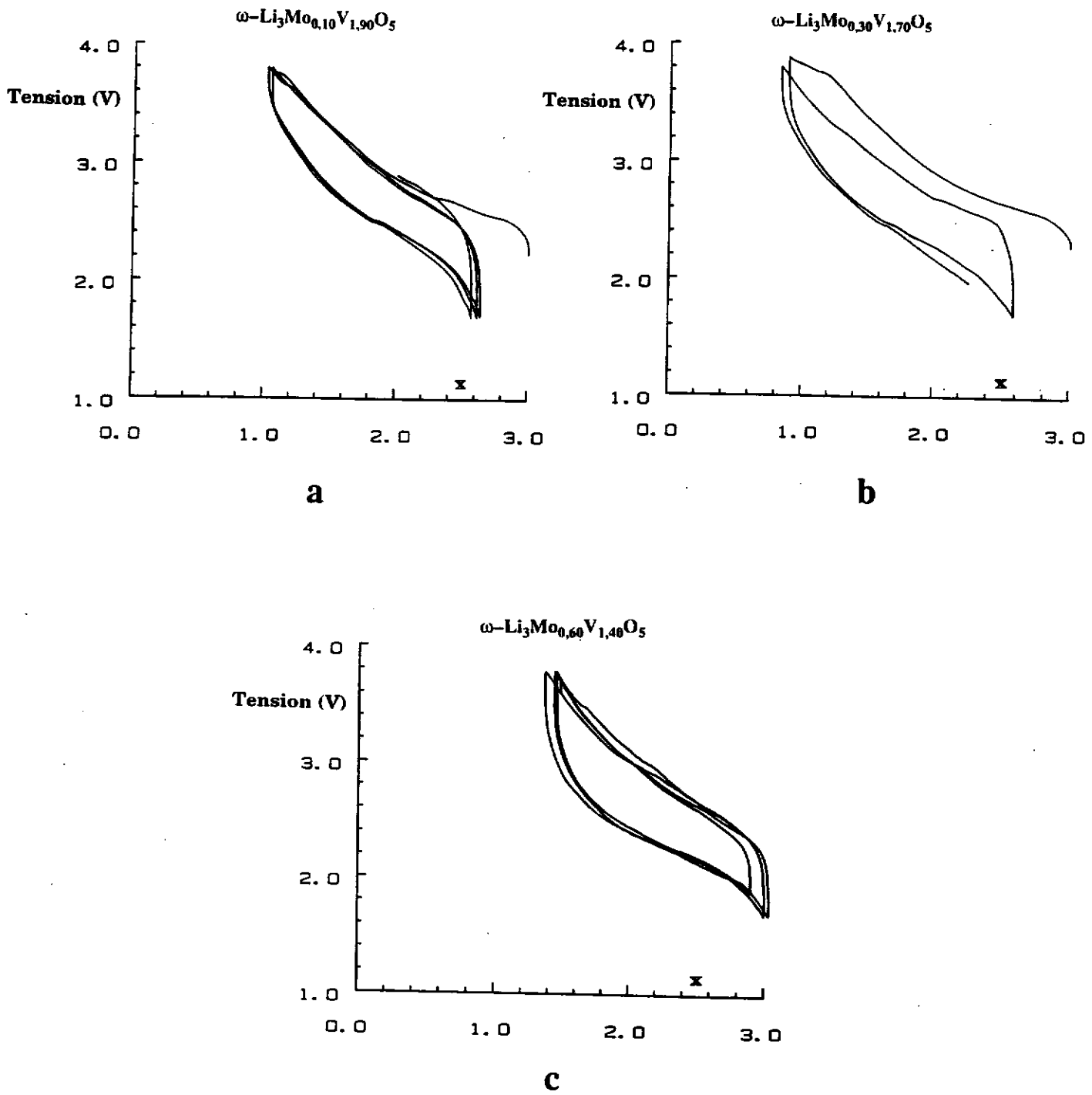


Figure B.IV.3. Courbes de cyclage de batteries $\text{Li}/\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
 $y = 0,10\text{-}0,30$ et $0,60$.

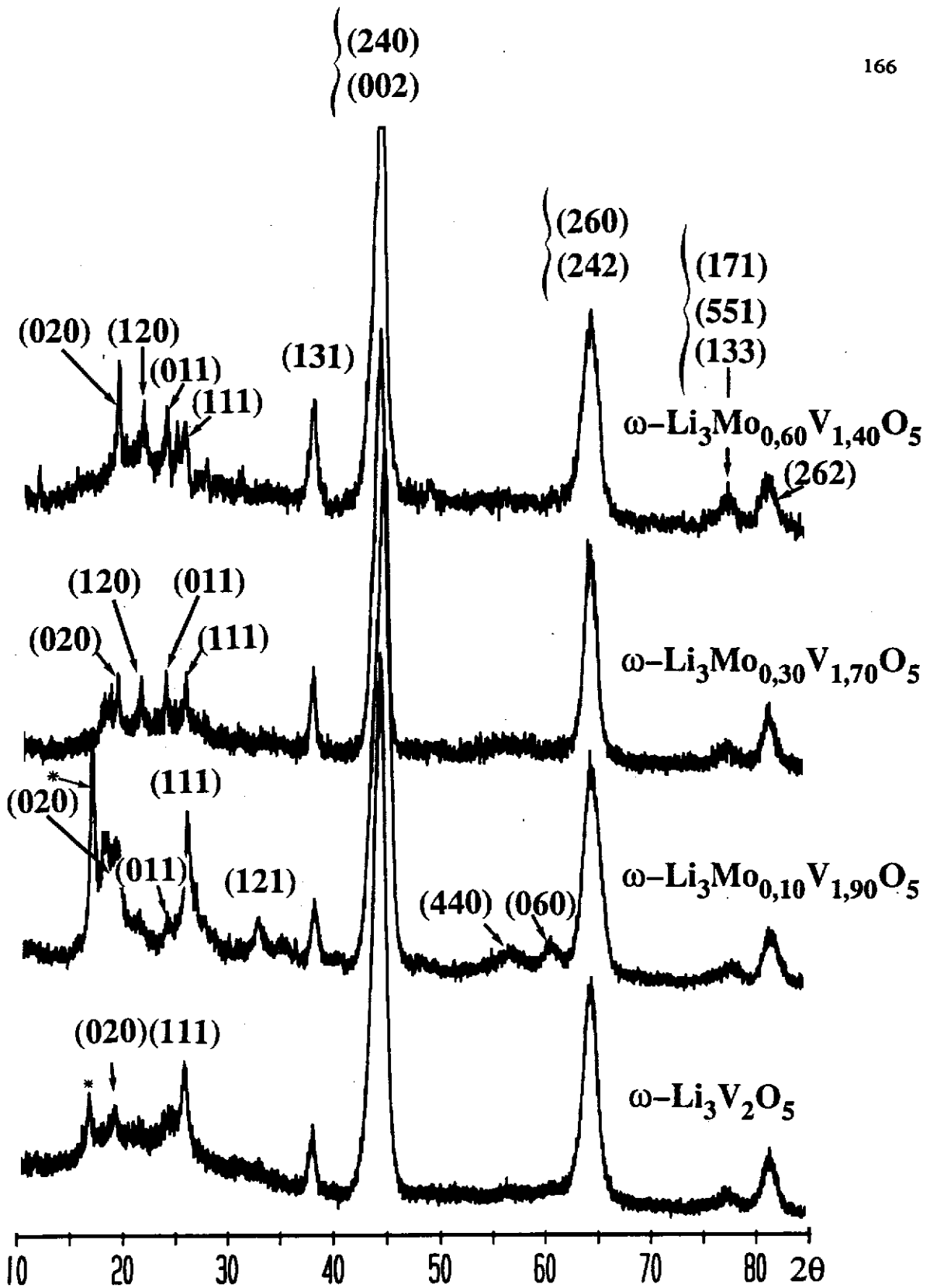


Figure B.IV.4. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux

$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0, 10\text{-}0,30$ et $0,60$) intercalés au n-BuLi.

* Raie (100) de la phase de type γ .

formule de P. SCHERRER [28] nous permet de calculer la dimension des particules dans la direction [111] à partir de la raie (111) du sous-réseau cubique (on n'utilise pas les raies (200) et (220) pour ce calcul, car elles sont composées de plusieurs raies de diffraction indexées dans la maille de surstructure, comme il sera indiqué dans la suite de ce chapitre). Une taille de particule voisine de 130 Å est obtenue dans les trois cas. Comme pour le cas des phases $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, cette valeur est considérée avec prudence, car les contraintes qui existent dans le matériau élargissent également les raies de diffraction et conduisent donc à une sous estimation de la taille des particules.

Pour $10 \leq 2\theta \leq 35^\circ$ et $45 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, des raies ainsi que des halos de diffraction sont observés environs aux mêmes angles que dans le cas de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Par conséquent, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été indexés dans le système de symétrie quadratique, par analogie avec la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Les paramètres de maille sont récapitulés dans le tableau B.IV.V :

Composé	a (Å)	c (Å)
$\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$	9,23 (1)	4,11 (1)
$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	9,26 (1)	4,01 (1)
$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{1,7}\text{O}_5$	9,25 (1)	4,05 (1)
$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$	9,23 (1)	4,07 (1)

Tableau B.IV.V Paramètres de maille observés des phases $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi.

Les distances interréticulaires observées et calculées sont récapitulées dans le tableau B.IV.VI avec leurs indexations pour chaque taux de molybdène.

De même que dans le cas du matériau $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, la raie (100) de la phase γ est observée sur le diagramme de diffraction des rayons X du matériau $y = 0,10$ (elle est indiquée par une *). Ceci signifie que malgré l'excès de n-BuLi, la totalité de la

hkl	ω -Li ₃ Mo _{0,1} V _{1,9} O ₅		ω -Li ₃ Mo _{0,3} V _{1,7} O ₅		ω -Li ₃ Mo _{0,6} V _{1,4} O ₅	
	valeurs observées	valeurs calculées	valeurs observées	valeurs calculées	valeurs observées	valeurs calculées
020	4,60	4,63	4,58	4,62	4,57	4,62
120	4,14	4,14	4,11	4,14	4,09	4,13
011	3,68	3,68	3,71	3,71	3,71	3,72
111	3,41	3,42	3,445	3,445	3,453	3,453
021			3,040	3,047		
121			2,878	2,894	2,879	2,897
131	2,357	2,366	2,368	2,371	2,367	2,371
240	2,056	2,071	2,041	2,068	2,038	2,064
002		2,005		2,025		2,035
202					<i>1,861</i>	<i>1,861</i>
440	1,627	1,637				
060	1,532	1,543			1,526	1,526
260	1,449	1,464	1,451	1,463	1,451	1,459
242		1,440		1,447		1,449
171	1,230	1,245	1,237	1,245	1,235	1,243
551		1,245		1,245		1,243
133		1,216		1,226		1,230
262	1,183	1,182	1,186	1,186	1,186	1,186

Tableau B.IV.VI Indexation (système quadratique) des raies du diagramme de diffraction des rayons X des phases ω -Li₃Mo_yV_{2-y}O₅ intercalées au n-BuLi. Les raies de surstructure sont indiquées en italique.

phase γ n'est pas transformée en phase de type ω après la première réduction. Cette phase n'apparaît pas à l'état d'impureté dans les matériaux $y = 0,30$ et $0,60$, ce qui corrobore les résultats obtenus précédemment : **la phase de type γ n'était pas observée au cours de l'intercalation électrochimique du lithium dans les phases riches en molybdène.**

◆ Spectroscopie d'absorption des rayons X

Dans le but de vérifier la similitude des phases de type ω substituées par du molybdène avec la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur les matériaux, $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10 - 0,30$ et $0,60$ obtenus après une réduction par voie chimique.

● Résultats XANES au seuil K du vanadium

Les spectres XANES normalisés sont représentés à la figure B.IV.5.

Un préseuil, noté A, est observé suivi, dans le seuil, par deux pics, notés C et D, et par un épaulement situé dans la montée du seuil, noté B. Les positions énergétiques ainsi que les intensités de ces pics sont récapitulées dans les tableaux B.IV.VII.a et B.IV.VII.b.

L'intensité du prépic est inférieure à ce qu'elle est dans les oxydes de départ ainsi que dans les oxydes intercalés à LiI. Ceci indique que le polyèdre de coordination des ions vanadium est plus symétrique dans les matériaux intercalés au n-BuLi. Par conséquent, la réduction homogénéise les distances par rapport aux oxydes de départ. Par ailleurs, l'allure globale de ces spectres est similaire à celle des spectres de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. On note malgré tout, que lorsque le taux de substitution croît l'intensité du préseuil augmente. Ceci signifie que l'augmentation de la symétrie des sites autour des ions vanadium, résultant de l'intercalation du lithium, est freinée par la présence de molybdène.

Etant donnée la modification structurale qui se produit lors de l'intercalation d'environ trois ions lithium dans les oxydes de départ, le déplacement

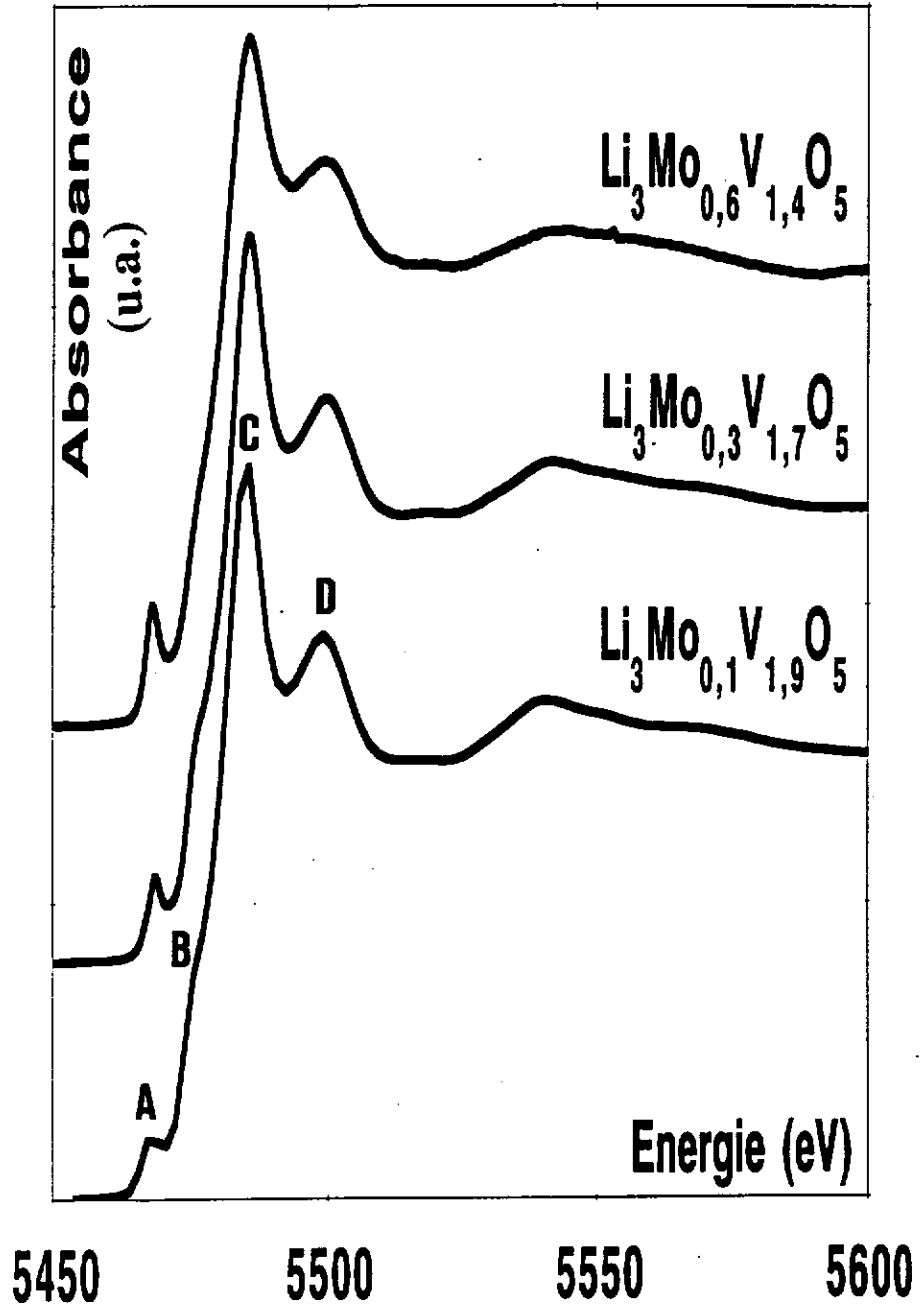


Figure B.IV.5. Spectres XANES normalisés (seuil K du vanadium) des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) réduits au n-BuLi.

Composé	Position du pic (eV)	Intensité (u.n.)
$\text{Li}_3\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	5468,4	0,13
$\text{Li}_3\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{1,7}\text{O}_5$	5468,6	0,18
$\text{Li}_3\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$	5468,7	0,24

Tableau B.IV.VII.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) dans le cas des phases $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi.

Composé	Pic B		Pic C		Pic D	
	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)
$\text{Li}_3\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	5476,1	0,50	5486,5	1,51	5500,1	1,2
$\text{Li}_3\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{1,7}\text{O}_5$	5476,4	0,50	5486,2	1,51	5499,6	1,2
$\text{Li}_3\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_5$	5477,5	0,52	5486,2	1,43	5499,7	1,2

Tableau B.IV.VII.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi.

énergétique du préseuil dans les spectres des matériaux réduits au n-BuLi ne peut pas être comparé en termes de degré d'oxydation des ions vanadium par rapport aux oxydes de départ. Par ailleurs, aucun déplacement énergétique notable n'est observé entre les matériaux de type ω , $y = 0 - 0,10 - 0,30$ ou $0,60$.

• Résultats EXAFS

Afin de quantifier les résultats obtenus par spectroscopie XANES, une étude EXAFS aux seuils K du vanadium et du molybdène a été réalisée sur les matériaux réduits au n-BuLi, $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10 - 0,30$ et $0,60$.

Les transformées de Fourier inverses, calculées et expérimentales, (pour la première sphère de coordination) sont représentées aux figures B.IV.6a et B.IV.6b. Elles montrent une excellente concordance entre les spectres calculés et expérimentaux dans le cas des matériaux $y = 0,10$ et $0,30$ (que les spectres aient été réalisés aux seuils K du vanadium ou du molybdène). Dans le cas du matériau $y = 0,60$, le facteur de reliabilité obtenu au seuil K du vanadium est moins bon, mais les valeurs des distances calculées restent néanmoins exploitables. Les résultats des calculs de simulation (distance V-O et Mo-O...) sont consignés dans le tableau B.IV.VIII.

Dans le cas des matériaux $y = 0,10$ et $0,30$ les valeurs des distances métal-oxygène sont comparables ($M = \text{V}$ ou Mo). De plus, elles sont similaires que le cation métallique soit le vanadium ou le molybdène, pour un taux de substitution donné :

- une distance courte, $d_{\text{M-O}} \cong 1,7 \text{ \AA}$, est observée dans les deux cas. L'existence de ce type de distance est due à la présence de molybdène au degré d'oxydation 5 dans ces deux matériaux. En effet, des valeurs identiques sont observées dans les composés FeMoO_4Cl et MoOPO_4 [29-30]. Une distance de ce type a été observée dans les matériaux de type ω (préparés électrochimiquement) non substitués au molybdène (Partie A) pour un taux d'intercalation, $x = 2,00$, c'est à dire lorsque le matériau contient uniquement du vanadium au degré d'oxydation IV. Par contre, dans la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (préparée chimiquement, par réduction

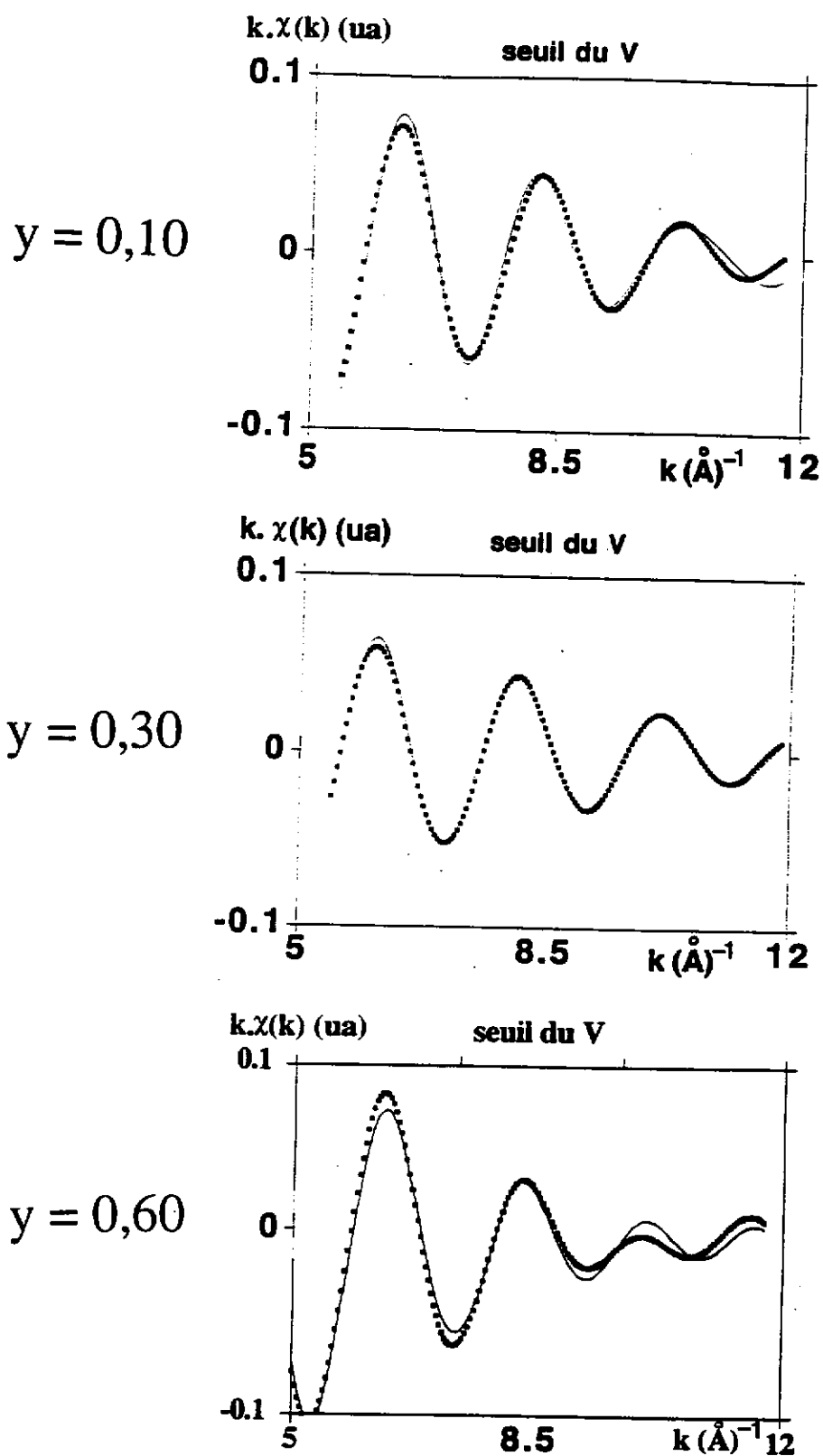


Figure B.IV.6a. Transformées de Fourier inverses, expérimentales (—) et théoriques (· ·), réalisées au seuil K du vanadium, relatives aux distances V-O 1^{ers} voisins des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) réduits au n-BuLi.

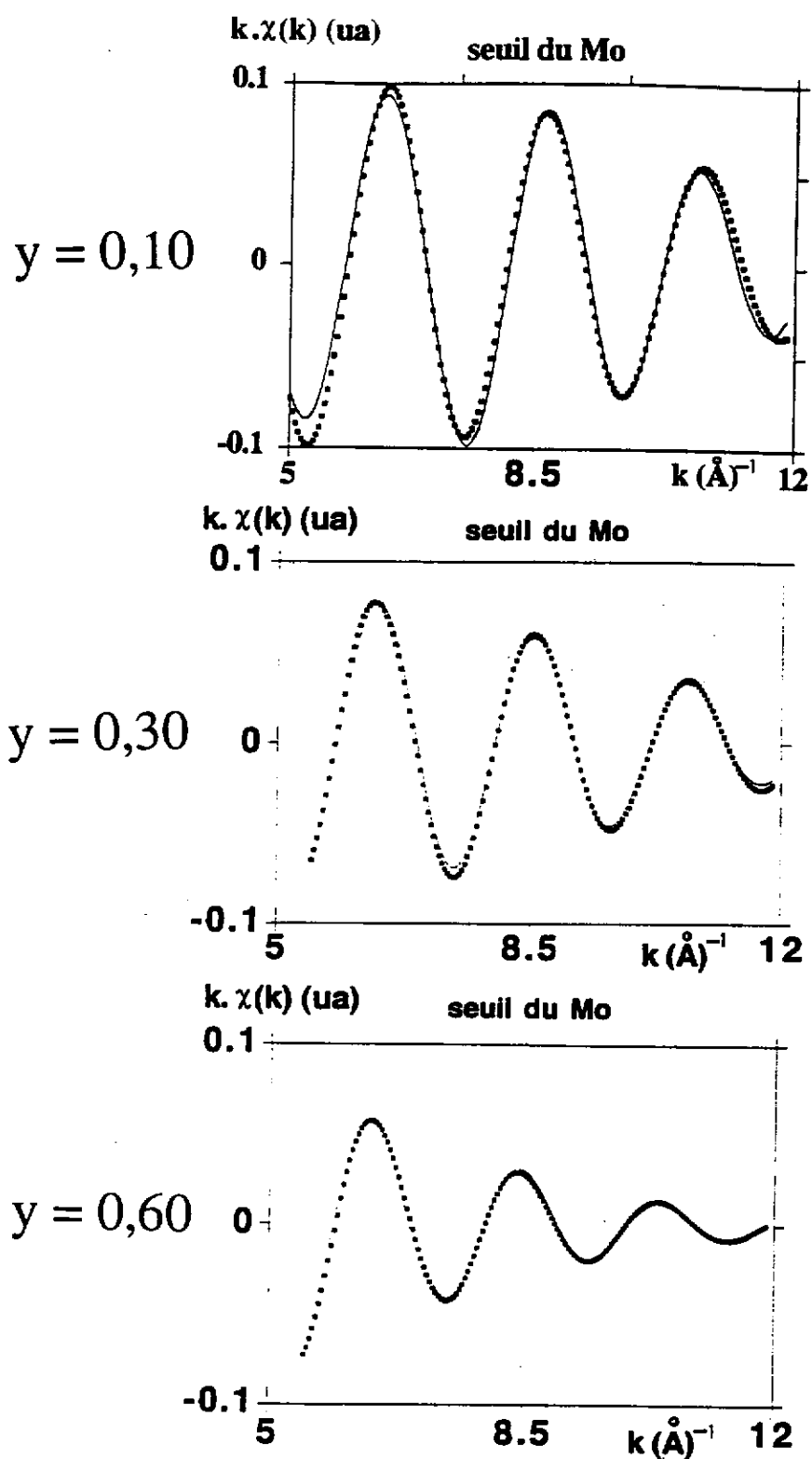


Figure B.IV.6b. Transformées de Fourier inverses, expérimentales (—) et théoriques (· ·), réalisées au seuil K du molybdène, relatives aux distances V-O 1^{ers} voisins des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10$ - $0,30$ et $0,60$) réduits au n-BuLi.

Composé	Type de voisin	Nombre de voisins $\pm 20\%$	Distance $\pm 0,02\text{\AA}$	σ	E_0 (eV)	r (%)
$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,10}\text{V}_{1,90}\text{O}_5$	V-O	1,0	1,66	0,08	5492,4	3,2
		1,0	1,96			
		4,2	2,00			
	Mo-O	1,3	1,66	0,04	20022,4	2,0
		5,0	1,99			
$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,30}\text{V}_{1,70}\text{O}_5$	V-O	0,8	1,69	0,06	5490,5	1,3
		4,1	2,00			
		1,5	2,14			
	Mo-O	1,2	1,69	0,05	20029,7	1,2
		3,5	2,00			
		1,0	2,15			
$\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,60}\text{V}_{1,40}\text{O}_5$	V-O	2,4	1,90	0,01	5489,9	4,0
		4,5	2,05			
	Mo-O	3,5	2,02	0,04	20032,4	1,0
		2,5	2,14			

Tableau B.IV.VIII Paramètres et distribution des distances V-O observées en EXAFS dans les phases $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation

au n-BuLi) seules des distances de longueur moyenne sont observées (50 % de V^{4+} et 50 % de V^{3+}).

- des distances de longueur moyenne sont observées.
- aucune distance longue, $d \cong 2,3 \text{ \AA}$, n'est observée contrairement aux matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparés par voie électrochimique.

Dans le cas du matériau $y = 0,60$ les valeurs des distances métal - oxygène sont moyennes : $d_{\text{M-O}} \cong 2 \text{ \AA}$. Aucune distance courte n'apparaît. Ces valeurs sont comparables aux valeurs des distances calculées dans le cas de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ préparée par réduction chimique au n-BuLi. Dans ce matériau les ions molybdène sont au degré d'oxydation IV et V et les ions vanadium au degré d'oxydation III. La proportion d'ions d^1 est nettement inférieure à celle des autres matériaux. Ceci explique pourquoi aucune distance courte n'est observée. Par contre, c'est dans la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ que la proportion d'ions d^1 (V^{4+}) est la plus grande (1 pour 1) et aucune liaison V-O courte n'est observée. On peut donc penser que dans cette phase, il y a compétition entre la contribution à la distorsion des ions d^1 et des phénomènes de hopping électronique entre les ions qui tend à moyenniser la longueur des distances. Les mesures de conductivité électronique réalisées sur ces matériaux ne nous ont pas permis de le montrer du fait de l'incertitude sur la mesure. En effet, les matériaux étant métastables, les pastilles utilisées n'ont pas été frittées, par conséquent la variation de la résistance entre les joints de grains d'un matériau à l'autre ne nous permet pas de comparer les conductivités électroniques.

En conclusion, nous constatons que les polyèdres de coordination du vanadium et du molybdène sont nettement plus distordus dans les matériaux substitués au molybdène, $y = 0,10$ et $0,30$ que dans les matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_{0,60}\text{V}_{1,40}\text{O}_5$ et $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. La présence simultanée de Mo^{5+} et de V^{4+} dans ces matériaux provoque une distorsion des polyèdres métalliques qui se traduit par une intensité du préseuil des spectres XANES supérieure à celle observée dans le cas de la phase $y = 0$.

Afin de donner une idée générale de l'évolution de la distorsion en fonction du taux de lithium et de molybdène, les valeurs de l'intensité de prépic XANES (seuil K du vanadium) de tous les matériaux (substitués ou non au molybdène) étudiés

ont été regroupés sur le diagramme représenté à la figure B.IV.7. Ainsi que le montre clairement ce diagramme, la substitution du molybdène au vanadium dans les phases de départ tend à diminuer les distorsions des polyèdres de coordination du vanadium étant donnée la préférence du molybdène pour l'environnement octaédrique. Lors de l'intercalation du lithium, la réduction du vanadium tend à faire disparaître la distorsion lorsque les taux de V^{5+} et de V^{4+} sont minimum.

B.IV.3- Intercalation au n-BuLi dans la phase $Mo_6V_9O_{40}$

Nous avons vu au chapitre B.III.2 que le comportement électrochimique des matériaux $Li_xMo_6V_9O_{40}$ ($Li_xMo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33}$) est similaire à celui des oxydes de la solution solide $Mo_yV_{2-y}O_5$. L'intercalation d'environ 3 ions lithium par mole d'oxyde, $Mo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33}$, conduit à la formation d'une solution solide $Li_xMo_6V_9O_{40}$ de type ω . Afin de vérifier qu'il en est de même chimiquement une étude structurale a été réalisée par diffraction des rayons X et spectroscopie XANES, au seuil K du vanadium. Cette dernière méthode nous permettant de vérifier la similitude des environnements des ions vanadium avec les autres matériaux de type ω .

a- Préparation

La réaction d'intercalation est la suivante :



Le matériau ainsi réduit est de couleur noire.

Les taux de lithium, vanadium et molybdène dans le matériau intercalé ont été déterminés par spectrométrie ICP au laboratoire du CNRS de Grenoble. La formulation déduite est la suivante : $Li_2Mo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33}$. Le faible taux de lithium dans ce matériau est, a priori, surprenant et une composition proche de 3 lithium était

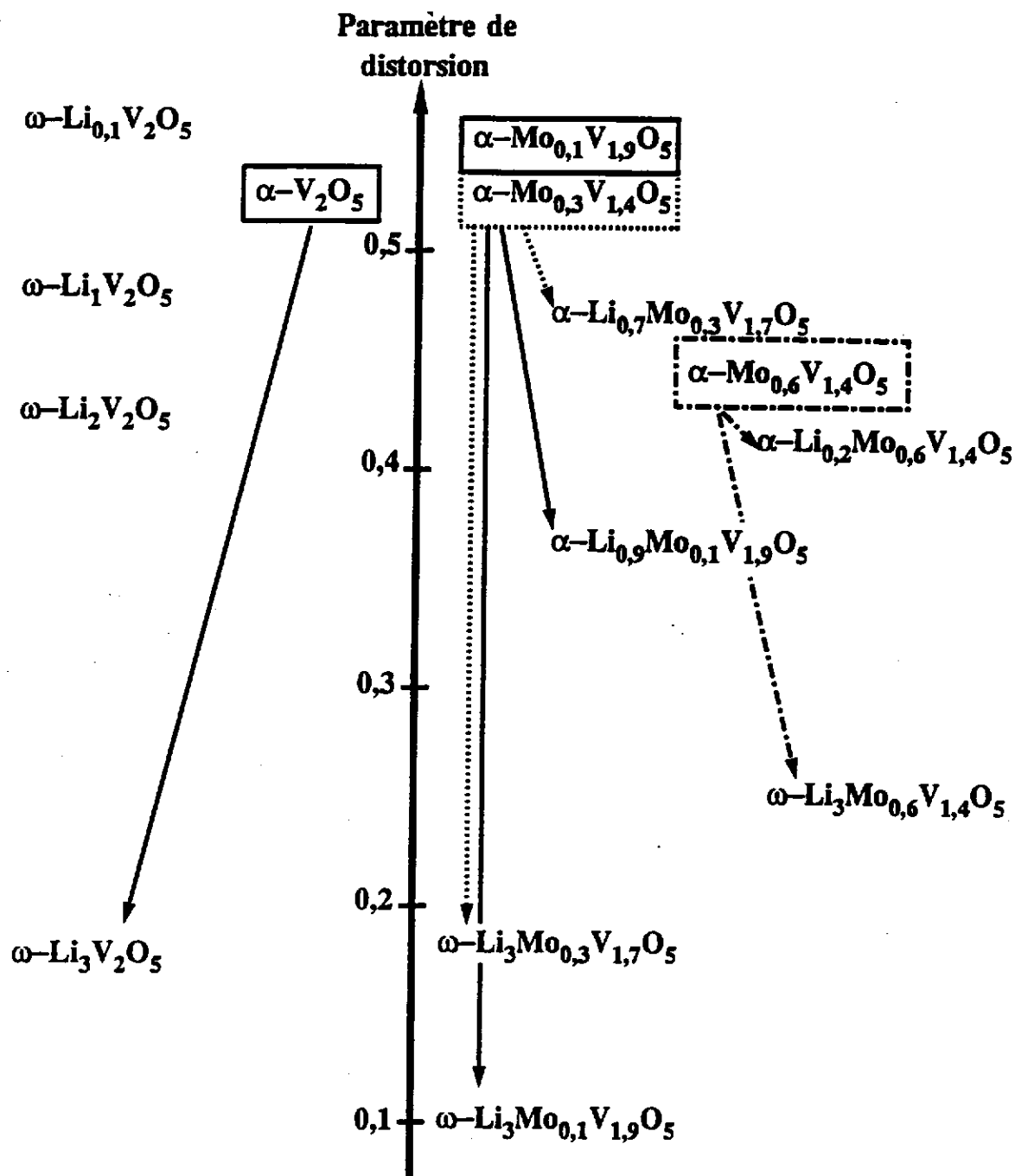


Figure B.IV.7. Echelle de la distorsion des polyèdres de coordination des ions vanadium dans les matériaux α et $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

escomptée. Toutefois, comme le montre la courbe de décharge de la figure B.III.2a, la phase ω se forme lors d'un très long plateau de potentiel englobant la composition $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$.

b- Etude structurale

◆ Etude par diffraction des rayons X

De même que pour les autres matériaux de type ω , les cinq raies de diffraction sont présentes. Elles sont indexées dans un sous-réseau cubique de paramètre, $a \cong 4,1 \text{ \AA}$.

◆ Etude par spectroscopie XANES

Le spectre XANES normalisé, réalisé au seuil K du vanadium, est représenté à la figure B.IV.8. Un prépic intense, noté A et deux pics, notés C et D, dans le seuil sont observés. Leurs positions énergétiques ainsi que leurs intensités sont consignées dans le tableau B.IV.IX.

Pic A		Pic C		Pic D	
E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)	E (eV)	I (u.n.)
5468,3	0,3	5486,3	1,4	5500,2	1,2

Tableau B.IV.IX Paramètres concernant le préseuil et le seuil des spectres XANES de la phases $\omega\text{-Li}_{15}\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ préparée par intercalation au n-BuLi.

L'intensité du prépic traduit une certaine distorsion des polyèdres de coordination des ions vanadium. En effet il est plus intense que celui observé dans le cas des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, quel que soit le taux de molybdène. Ceci est dû au nombre d'ions lithium intercalés : 2 au lieu de 3. En effet, dans le cas des matériaux

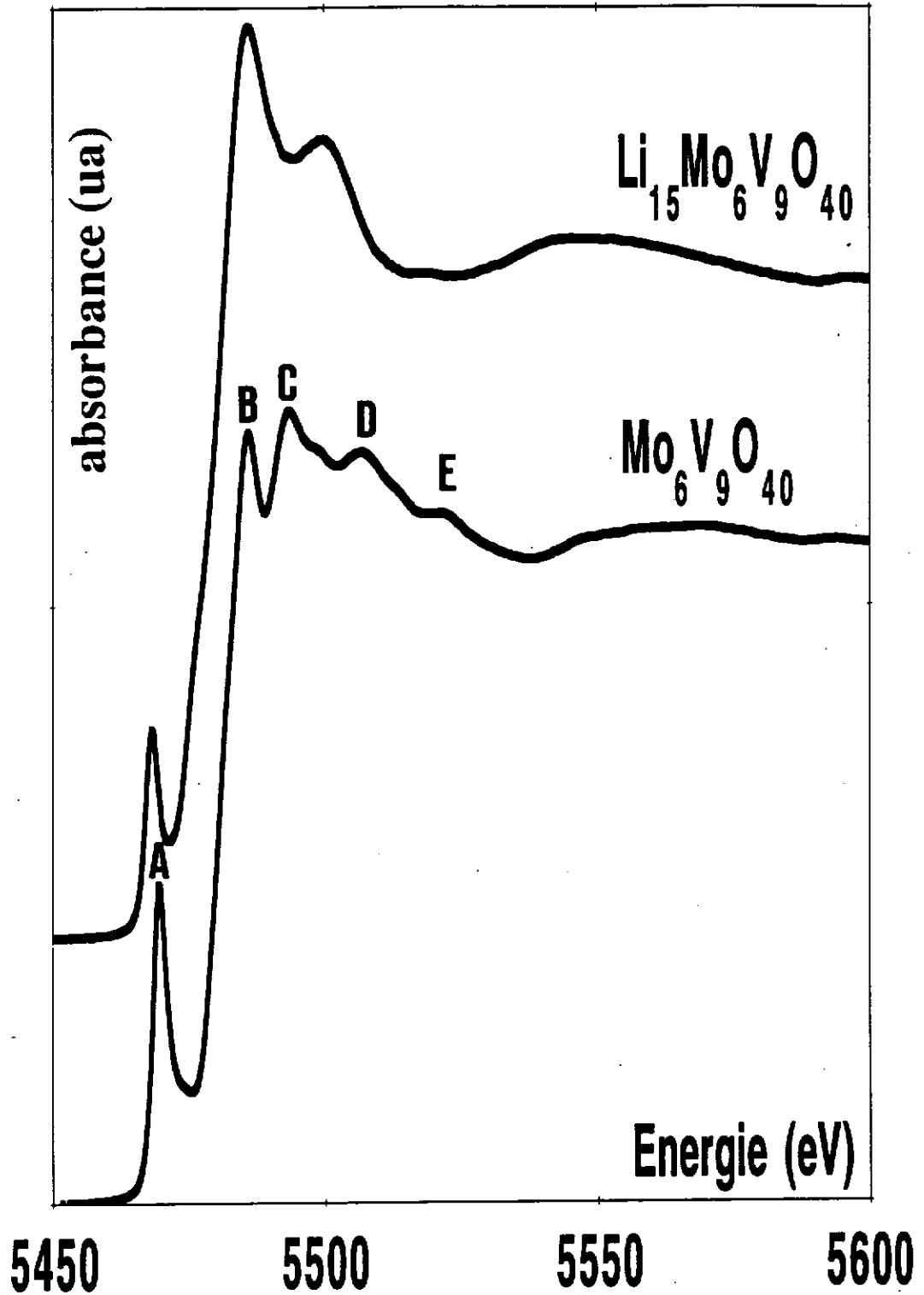


Figure B.IV.8. Spectre XANES normalisé (seuil K du vanadium) du matériau $\omega\text{-Li}_2\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{1.2}\text{O}_{5.33}$ comparé à celui de l'oxyde de départ $\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{1.2}\text{O}_{5.33}$.

ω -Li_{1,7}V₂O₅ "chimique" et ω -Li₂V₂O₅ "électrochimique" (cf § A.III.3.), l'intensité du prépic est respectivement égale à 0,53 et 0,42 u.n. Par ailleurs, un déplacement énergétique de 0,5 eV (supérieur à l'erreur expérimentale) vers les basses énergies du préseuil du matériau ω -Li₂Mo_{0,8}V_{1,2}O_{5,33} est observé par rapport aux matériaux ω -Li_xV₂O₅, x = 1,7 et 2. Ceci indique que le degré d'oxydation des ions vanadium est inférieur dans la phase au molybdène, ce qui est tout à fait cohérent avec la présence de V⁴⁺ dans le matériau initial.

Par contre, l'intensité du prépic est nettement inférieure à celle de l'oxyde de départ, Mo₆V₉O₄₀. De plus, l'allure du seuil du matériau intercalé traduit des distances plus homogènes par rapport à l'oxyde de départ ; en effet, le pic B n'est plus observé que sous forme d'un épaulement. Par conséquent, l'intercalation d'environ 2 ions lithium pour 2 métaux de transition diminue considérablement la distorsion des polyèdres de coordination des ions vanadium, comme dans tous les matériaux de type ω étudiés dans ce mémoire. L'allure globale du seuil étant similaire à celle des phases ω -Li₃Mo_yV_{2-y}O₅, l'environnement oxygéné des ions vanadium ne doit pas être très différent d'un matériau à l'autre.

B.V- CONCLUSION

Le lithium a été intercalé à température ambiante, par voie électrochimique et chimique, dans les matériaux $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$). De fortes analogies ont été constatées avec le système $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ que ce soit sur le plan électrochimique ou structural.

Au cours de la première décharge électrochimique ou de la réduction au $n\text{-BuLi}$, les phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ de type α , δ , γ et ω sont observées successivement. La phase de type ϵ , qui était observée dans le cas du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, n'apparaît plus pour les phases substituées au molybdène du fait du pontage interlamellaire induit par la substitution des ions vanadium au molybdène. De plus, il a été constaté que la formation des phases de type δ (résultant d'un glissement des feuillets $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ parallèlement à l'axe b) et γ est inhibée par la présence en proportions croissante de molybdène ($y > 0,10$) qui provoque un accroissement du caractère tridimensionnel des oxydes de départ.

Quoi qu'il en soit, la phase de type ω est toujours observée :

- quel que soit y .
 - indépendamment de la formation des phases intermédiaires, δ et γ .
- Elle apparaît pour un taux de lithium diminuant légèrement quand y augmente.

Les courbes de cyclage des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ présentent de fortes analogies avec celle du matériau $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$:

- bien que la capacité restituée au cours des cyclages électrochimiques des matériaux substitués au molybdène soit

inférieure à celle des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ du fait de la différence des masses molaires des oxydes de départ, les performances électrochimiques sont excellentes.

- les courbes de cyclage sont observées dans le même domaine de potentiel. La présence de molybdène n'a donc pas provoqué une diminution du potentiel moyen des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ comme la présence de V^{4+} dans les phases de départ aurait pu le laisser prévoir.

Les matériaux de type ω présentent le même arrangement structural que $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ caractérisé par l'existence d'un sous-réseau cubique de type NaCl dans lequel les cations sont disposés de telle manière qu'une surstructure de symétrie quadratique est observée lors de la formation initiale des matériaux.

Le lithium a aussi été intercalé dans l'oxyde $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ (composition extrême de la solution solide $\text{Mo}_{1+y}\text{V}_{2-y}\text{O}_8$). De même que précédemment, la solution solide de type ω est observée après une décharge à 1,7 V, $x \sim 2,8$. L'étendue de cette solution solide est très importante, $0,5 \leq x \leq 2,5$, par contre, le domaine de potentiel dans lequel elle est observée est toujours grand. Du fait de la masse molaire de l'oxyde de départ, les performances électrochimiques de ce type de batteries n'égalent pas celles des batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$. Elles restent néanmoins très honorables.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B

1. L. KIHNBORG
Acta Chem. Scand., 21, 2494 (1967).
2. A. MAGNELI et B. BLOMBERG
Acta Chem. Scand., 5, 585 (1951).
3. H.A. HEICK et L. KIHNBORG
Nature, 211, 5048, 515 (1966).
4. H.G. BACHMANN, F. R. AHMED et W.H. BARNES
Z. Krist., 115, 110 (1961).
5. A. BYSTRÖM, K.A. WILHELMI et O. BROTZEN
Acta Chem. Scand., 4, 1119 (1950)
6. Th.W.J. PIETERS et J.M. KUILENBURG
Z. Anorg. Allg. Chem., 399, 170 (1973).
7. F.Y. ROBB et S.W. GLAUNSINGER
J. Solid State Chem., 30, 171 (1979).
8. A. BIELANSKI, K. DYREK et A. KOZLOWSKA-ROG
Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 20, 11-12, 1055 (1972).
9. H.A. EICK et L. KIHNBORG
Acta Chem. Scand., 20, 1658 (1966).

10. R.C.T. SLADE, A. RAMANAN, B.C. WEST et E. PRINCE
J. Sol. State Chem., 82, 65 (1989).
11. S. ANDERSSON
Acta Chem. Scand., 18, 2339 (1964).
12. G. SPERLICH, P.H. ZIMMERMANN et G. KELLER
Z. Phys., 270, 267 (1974).
13. J. DARRIET
Thèse, Université de BORDEAUX (1971).
14. A. BIELANSKI, K. DYREK, J. POZNICZEK et E. WENDA
Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 19, 8, 507 (1971).
15. S. STIZZA, G. MANCINI, M. BENFATTO, C.R. NATOLI, J. GARCIA et
A. BIANCONI
Phys. Rev.B, 40 (18), 12229 (1989).
16. C. CARTIER, A. TRANCHANT, M. VERDAGUER, R. MESSINA et
H. DEXPERT
Electrochim. Acta, 35, 5, 889 (1990).
- 16a K. WEST, B. ZACHAU-CHRISTIANSEN, T. JACOBSEN et S. SKAARUP
Soumise à MRS congré BOSTON, (1992).
17. P.G. DICKENS, S.J. FRENCH, A.T. HIGHT et M.F. PYE
Mat. Res. Bull., 14, 1295 (1979).

18. D.W. MURPHY, P.A. CHRISTIAN, F.J. DISALVO et J.V. WASZCZAK
Inorg. Chem., **18**, 10, 2800 (1979).

- 18a A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD
Bull. Soc. Chim. Fr., 1056 (1965).

19. R.J. CAVA, A. SANTORO, D.W. MURPHY, S.W. ZAHURAK,
R.M. FLEMING, P. MARSH et R.S. BOTH
J. Solid State Chem., **65**, 63 (1986).

- 20 J.M. COCCIANTELLI, S.K. SUH, J. SENEGAS, J.P. DOUMERC et
M. POUCHARD
J. Phys. Chem. Solids, **53**, 1, 57 (1992).

21. J.M. COCCIANTELLI, M. MENETRIER, C. DELMAS, J.P. DOUMERC,
M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Solid State Ionics, **50**, 99 (1992).

22. J.M. COCCIANTELLI, J.P. DOUMERC, M. POUCHARD, M. BROUSSELY et
J. LABAT
J. Power Sources, **34**, 103 (1992).

23. J.M. COCCIANTELLI, M. MENETRIER, C. DELMAS, J.P. DOUMERC,
M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Solid State Ionics, **50** (1-2), 99 (1992).

24. C. DELMAS, S. BRETHERS et M. MENETRIER
J. Power Sources, **34**, 113 (1991).

25. J.M. COCCIANTELLI
Thèse Université BORDEAUX I (1990).
26. J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J. GOODENOUGH
J. Solid State Chem., 1, 339 (1970).
27. J. WONG, F.W. LYTLE, R.P. MESSMER et D.H. MAYLOTTE
Phys. Rev., B30, 5596 (1984).
28. P. SCHERRER
Gött. Nachr., 2, 98 (1918).
29. C.C. TORARDI, J.C. CALABRESE, K. LAZARET, W.M. REIFF
J. Solid State Chem., 51, 376 (1984).
30. P. KIERKEGAARD et J.M. LONGO
Acta Chem. Scand., 24, 427 (1970).



CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des réactions d'intercalation-désintercalation dans les oxydes lamellaires, menée au laboratoire depuis de nombreuses années. Il visait à caractériser électrochimiquement et physico-chimiquement le nouveau matériau d'électrode ω -Li_xV₂O₅ et quelques phases qui en dérivent.

La première partie a été consacrée aux matériaux d'électrode ω -Li_xV₂O₅. Nous avons montré que ces matériaux présentent des performances électrochimiques exceptionnelles du fait du large domaine d'existence de la solution solide (environ 2,5 ions lithium peuvent être désintercalés réversiblement sans modification notable de la structure : 750 Wh/kg au lieu de 450 Wh/kg pour TiS₂, archétype des matériaux d'intercalation et 550 Wh/kg dans le cas de LiNi_{1-y}Co_yO₂ utilisé par les constructeurs d'accumulateurs rechargeables comme électrodes à intercalation de batteries rocking chair. Ces performances en font un candidat potentiel pour les batteries au lithium ou rocking chair à anode de carbone.

Il a aussi été montré que les matériaux de type ω peuvent être obtenus par intercalation chimique au n-BuLi dans V₂O₅. Le lithium peut être désintercalé par oxydation électrochimique ou chimique. Dans ce dernier cas, le matériau pratiquement dépourvu de lithium, ω -Li_{0,1}V₂O₅, est obtenu. Les courbes de cyclage de ces deux matériaux sont identiques à celles des matériaux ω préparés par voie électrochimique. L'étude structurale, réalisée sur la phase ω -Li₃V₂O₅ préparée par réduction chimique ou électrochimique, a montré que sa structure dérive du type NaCl. Les ions lithium et vanadium se distribuent dans les sites octaédriques du réseau oxygéné cfc. La formule peut donc s'écrire Li_{0,6}V_{0,4}O. Lors de la formation initiale de ce matériau un ordre cationique conduit à l'existence d'une surstructure qui a été caractérisée par microscopie électronique. Lorsque le lithium est désintercalé de ce matériau, une redistribution cationique conduisant à la disparition de la surstructure se produit afin de minimiser les répulsions électrostatiques. La caractérisation infrarouge et EXAFS a montré que les octaèdres VO₆ étaient très distordus par rapport au matériau réduit (formation de liaisons courtes de type vanadyle).

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'intercalation du lithium dans les matériaux $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ et $\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$ ($\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$) de structure dérivée de V_2O_5 . L'étude électrochimique, complétée par une étude structurale, a montré qu'après intercalation de 3 ions lithium, une phase de type ω était formée. Les performances électrochimiques sont voisines de celles du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, toutefois, la plus forte masse atomique du molybdène par rapport au vanadium pénalise l'énergie massique des systèmes. Les phases au molybdène présentent les mêmes caractéristiques structurales que les phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$: structure dérivée de NaCl, surstructure lors de la formation initiale du matériau, liaison courte V-O à l'état oxydé. La réduction du molybdène à l'état pentavalent, qui a lieu lorsque le vanadium a été réduit à l'état tétravalent, conduit, elle aussi, à la formation d'une liaison courte de type molybdényle.

La forte influence d'un taux croissant de molybdène sur la forme de la courbe de première décharge nous a conduit à entreprendre une étude approfondie des processus cristalochimiques liés à la première intercalation du lithium. La phase de type ϵ n'est jamais observée. Lorsque le taux de molybdène croît, la phase de type γ n'apparaît pas, il en est de même de la phase δ pour les taux de molybdène les plus élevés, $y = 0,60$. Cet ensemble de phénomènes résulte du pontage interlamellaire provoqué par la substitution du molybdène au vanadium, qui tend à bloquer toute les modifications structurales.

La formation de la phase de type ω résulte d'évolutions structurales qui tendent à rééquilibrer la distribution des charges cationiques fortement modifiées lors de l'intercalation du lithium. Le réseau de type NaCl peut être considéré comme le terme ultime de cette évolution ; c'est le plus compact (empilement cfc des atomes d'oxygène) et c'est celui qui minimise le mieux les interactions électrostatiques (octaèdres à arête commune). Cette phase de type ω , formée spontanément lors de l'évolution du système, est donc stable dans tout le domaine d'intercalation ($\text{Li}_e\text{M}_{0,4}\text{O} - \text{Li}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{O}$). La présence d'un taux d'élément de transition inférieur à 0,5 évite qu'un trop grand nombre

d'ions soit bloqué dans la structure et facilite, par conséquent, la diffusion du lithium.

Par ailleurs, le très fort taux de lacunes à l'état oxydé conduit à une déstabilisation du matériau qui rend la désintercalation du lithium de plus en plus difficile et conduit à une croissance rapide de la tension en fin de charge, quel que soit l'état d'oxydation des ions présents.

Le comportement exceptionnel de ce matériau qui a conduit au dépôt d'un brevet n'a pas suscité à ce jour d'intérêt particulier de la part des industriels qui se focalisent essentiellement sur les systèmes du type Li_xMO_2 et $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. On peut toutefois penser que la stabilité à très long terme de la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dans tout le domaine de cyclage accessible expérimentalement donne à ces matériaux des perspectives d'applications autres que potentielles.

ANNEXE I

CYCLAGES INTENSIOSTATIQUES.

Le générateur utilisé pour nos tests est une chaîne électrochimique constituée de deux couples oxydoréducteurs de potentiels thermodynamiques différents reliés par un électrolyte liquide (Figure 1). L'électrode négative est constituée de lithium métallique, alors que le matériau d'intercalation, V_2O_5 commercial, constitue l'électrode positive.

Une certaine quantité de graphite fortement divisé (Ketjenblack) est ajoutée au matériau cathodique pour améliorer la conductivité électronique macroscopique de l'électrode. Cet ajout est impératif car le matériau d'intercalation est faiblement conducteur.

Le générateur, ainsi réalisé, peut être cyclé en courant continu ou en OCV (Open Circuit Voltage) à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire *. Les courbes réalisées en OCV consistent en une suite de décharges-relaxations : après avoir intercalé 0,05 ions lithium dans le matériau hôte, le circuit extérieur est ouvert. La tension du générateur tend alors vers le potentiel d'équilibre du système. Quant le potentiel de relaxation ne varie plus au delà de 0,1 mV/h, on considère que le matériau a atteint son potentiel d'équilibre. Lorsque les courbes sont tracées en fonction du taux d'intercalation, x , le processus de relaxation se traduit par une verticale. Le potentiel de fin de relaxation est situé au sommet de cette dernière.

Pendant la décharge, il y a intercalation du lithium, et donc réduction du matériau d'électrode positive. Cette intercalation couplée électron - ion nécessite donc une bonne conductivité mixte des matériaux $Li_xV_2O_5$.

Alors que les ions lithium traversent l'électrolyte, conducteur ionique et isolant électronique, les électrons traversent le circuit extérieur de sorte qu'à l'électrode négative, il y a dépôt du lithium métallique par réduction des ions lithium.

* A. MENDIBOURE et C. DELMAS
Comput. Chem., 11 (3), 153 (1987).

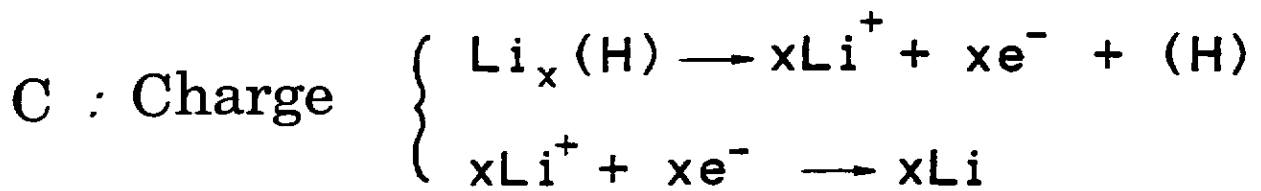
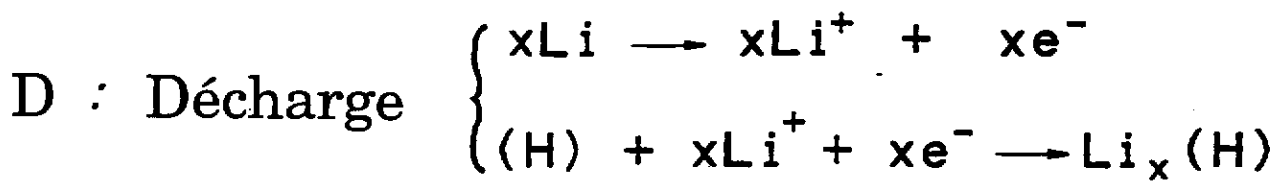
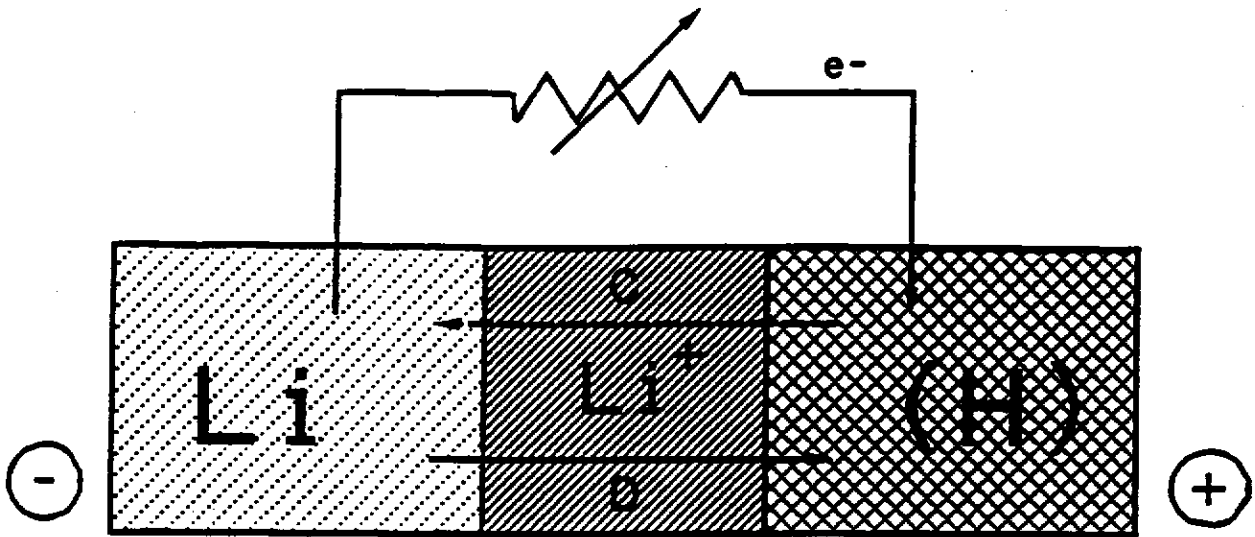


Figure 1 Représentation schématique d'une batterie au lithium.

Le phénomène inverse est observé pendant la décharge.

Les performances d'un générateur sont caractérisées généralement par :

- sa capacité Q en (Ah) donnée par :

$$Q = It = \frac{F.m.x}{3600.M}$$

I: courant traversant le générateur (A).

t: durée de passage du courant (h).

m: masse du matériau actif électrochimiquement (g).

M: masse molaire du matériau actif.

F: nombre de Faraday (96500 C).

Cette relation permet de déterminer la quantité de lithium intercalé, x, par simple coulométrie.

- son énergie masique théorique W (en Wh/kg) définie par la relation :

$$W = \frac{1}{m} \int V.I.dt = \frac{F}{3600.M} \int V.dx$$

V: tension du générateur (Volt).



ANNEXE II

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.

Les études par spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à Orsay. Les spectres ont été enregistrés au seuil K du vanadium, au moyen de la station III d'EXAFS "rapide" située sur l'anneau de stockage DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo). L'anneau travaille avec des positrons d'énergie 1,85 GeV et une intensité d'environ 150 mA. En effet l'EXAFS nécessite une source de rayonnement particulière : elle doit être suffisamment intense et son énergie doit pouvoir varier de façon continue, afin de balayer une zone de plusieurs centaines d'eV autour du seuil d'absorption.

Caractéristique de l'expérience:

Le schéma de principe du montage est représenté à la Figure 1.

- ◆ Le faisceau X "blanc", issu de l'anneau est collimaté par une fenêtre d'entrée F1.
- ◆ Le monochromateur est constitué de deux cristaux de Silicium taillés suivant le plan cristallographique (3 1 1).
- ◆ Les intensités du faisceau incident (I_0) et de l'onde transmise (I) sont mesurées par l'intermédiaire de deux chambres à ionisation; la première est remplie d'un mélange He/Ne à la pression de 1 bar et la seconde d'air à la même pression.
- ◆ Un ordinateur contrôle et commande le mouvement du monochromateur et enregistre les données.

Mise en forme des échantillons:

Les échantillons se présentent sous forme de poudres finement broyées étalées régulièrement sur une surface de 1 cm² entre deux papiers adhésifs transparents aux rayons X. Ils sont placés entre les deux chambres à ionisation.

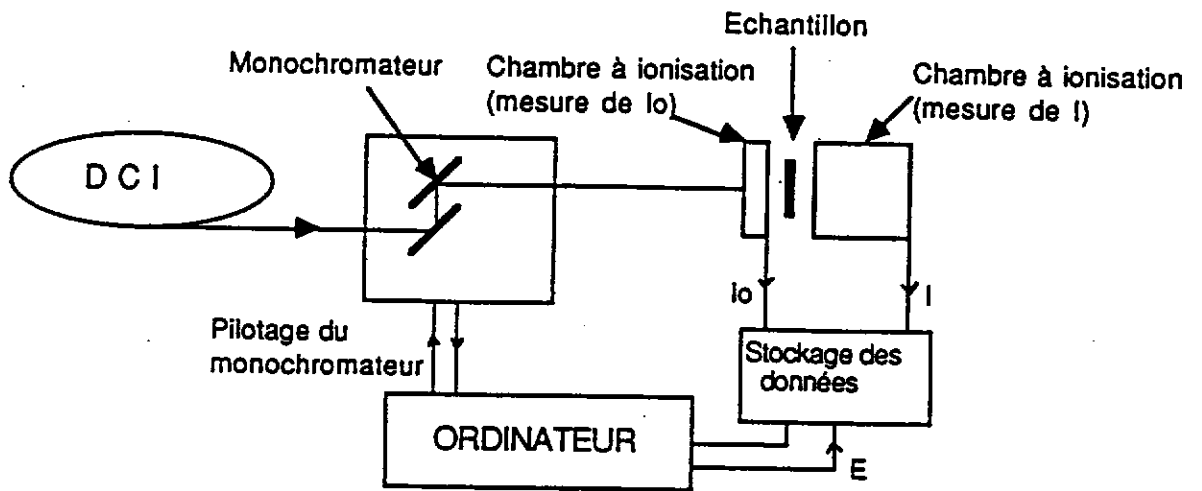


Figure 1 Schéma d'un spectromètre EXAFS.

Extraction des informations structurales:

Extraction des données de spectres XANES:

L'absorption continue est retranchée au spectre expérimental. Elle est calculée au moyen d'une fonction de type Victoreen et déterminée par la méthode des moindres carrés à partir des points situés avant la montée du seuil. Le spectre est alors normalisé en plaçant l'unité d'absorbance à la moitié de la première oscillation EXAFS. Une calibration des énergies a été réalisée en utilisant comme référence la position énergétique du maximum du seuil d'un spectre d'une feuille de vanadium métallique. Ceci assure une précision de 0,25 eV sur les valeurs de l'énergie.

Extraction de données de spectres EXAFS:

L'analyse du signal EXAFS a été effectuée de manière classique, selon une méthode décrite par A. MICHALOWICZ et al. [1, 2]. L'absorption atomique, μ_0 , est retranchée au signal afin d'obtenir le signal EXAFS, $k \cdot \chi(k)$, dans l'espace des k . On peut alors effectuer la transformée de Fourier du signal dans l'espace des distances en utilisant un facteur de pondération, k^3 , k étant le vecteur d'onde du photoélectron éjecté par l'atome absorbeur; $k = [(2 \cdot m_e / h^2) \cdot (h\nu - E_0)]^{1/2}$. Les données expérimentales utilisées sont comprises entre $k_{\min} = 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ et $k_{\max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$. Cette région a été filtrée à l'aide d'une fenêtre de Kaiser (avec $\tau = 3,8$). Une transformée de Fourier inverse de chaque pic obtenu correspondant au signal des atomes de la première sphère ou de la seconde sphère de coordination a été simulée par une méthode de régression non-linéaire itérative de type gradient [3].

En effet, le signal EXAFS expérimental est comparé au signal théorique obtenu en utilisant la théorie de la rétrodiffusion simple.

$$k \cdot [\chi(k)] = \sum S_i \{ [f_i(k) N_i / R_i^2] \cdot \sin[2 \cdot k \cdot R_i + \alpha_i(k)] \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \exp(-2 \cdot R_i / \lambda) \}$$

où $\chi(k) = (\mu - \mu_0) / \mu_0$; composante de l'oscillation normalisée.

et où, pour la i ème sphère de coordination:

N_i est le nombre de voisins (donné à 20 % près), situés à la distance R_i

(donnée à 0,02 Å).

$\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron. Pris ici tel que $\lambda=k/\gamma$, où γ est un facteur constant considéré comme un paramètre variable.

et où, pour la première sphère de coordination:

σ_j est le facteur de DEBYE-WALLER, traduisant la dispersion des distances due à la structure ainsi qu'aux effets thermiques.

$f_j(k)$ et $\alpha_j(k)$ sont, respectivement, les fonctions d'amplitude et de phase. Les paramètres tabulés par TEO et al. ont été utilisés [4].

N_j , γ , σ_j , R_j sont rendus variables au cours de la régression, la grandeur minimisée étant :

$$\rho = \sum_k [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{calc}}(k)]^2 / \sum_k \chi_{\text{exp}}^2(k)$$

Après convergence les informations structurales requises sont obtenues, la valeur finale de ρ exprimant la qualité du fit.

Les différentes étapes de ces calculs sont détaillées à la figure 2.

Possibilités et limitations:

Un des avantages de la méthode EXAFS est de pouvoir sonder un élément donné par le choix de son seuil d'absorption et d'étudier ainsi son environnement structural immédiat.

Cette méthode est applicable à tous les matériaux, cristallisés, amorphes ou même liquides.

La précision sur les distances atomiques est de l'ordre de 0,02 Å et sur le nombre de voisins de 20 à 30 %.

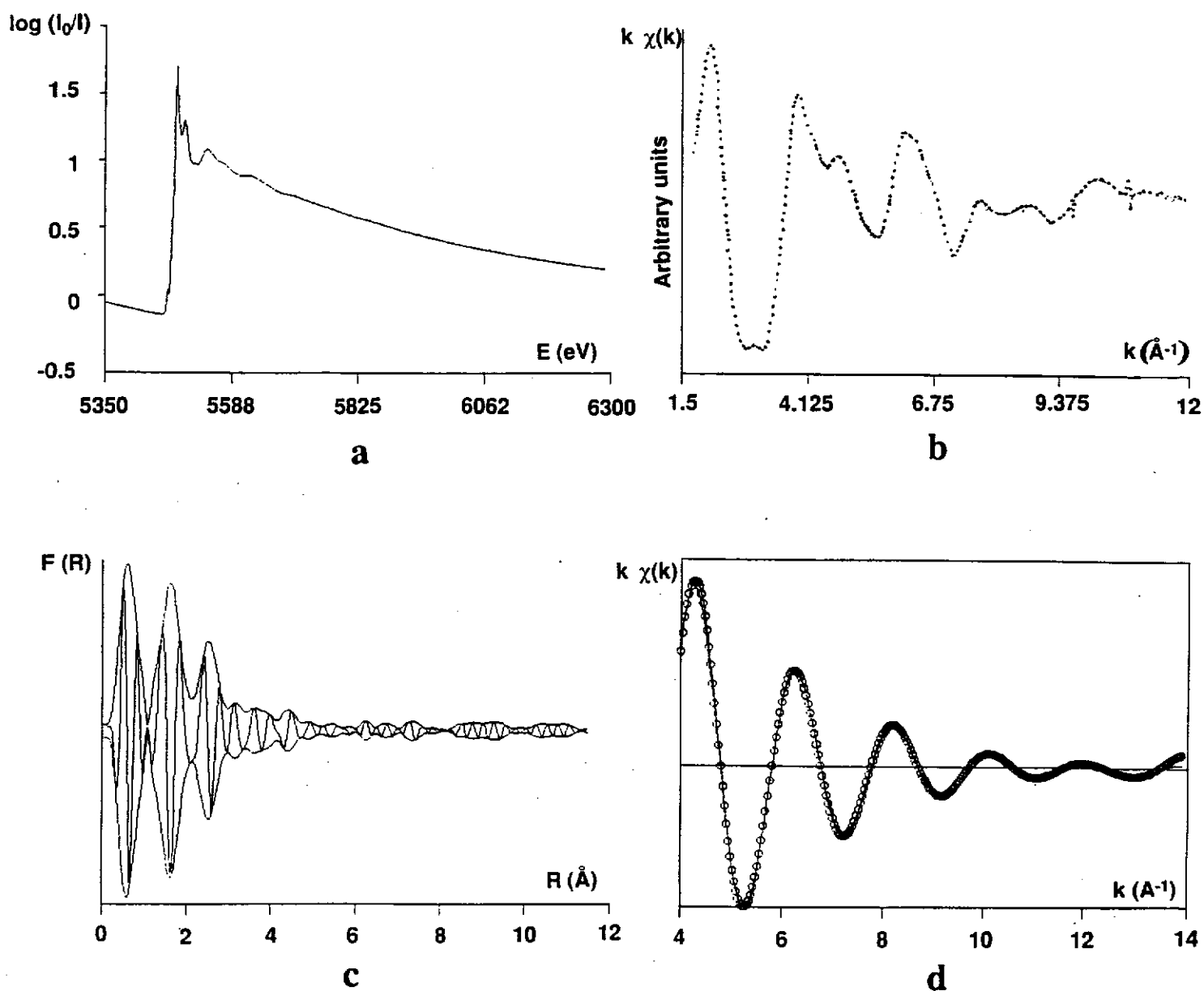


Figure 2 Principales étapes du traitement du signal EXAFS.

a- Spectre brut.

b- Signal EXAFS dans l'espace des distances.

c- Transformée de Fourier de "b".

d- Transformée de Fourier inverse d'un partie du spectre "c".

BIBLIOGRAPHIE

1. A. MICHALOWICZ, M. VERDAGUER et H. DEXPERT
Structures fines d'absorption en chimie, 3-1, Ecole du CNRS, Garchy (1988).

2. a- A. MICHALOWICZ, J. HUET et A. GAUDEMER
Nouv. J. Chim., 6, 79 (1982).
b- M. VERDAGUER, A. MICHALOWICZ, J. J. GIRERD, N. ALBERDING et
O. KAHN
Inorg. Chem., 19, 3271 (1980).
c- A. MICHALOWICZ, M. VERDAGUER, Y. MATHEY et R. CLEMENT
Topics in Current Chem., 145, 107-49, Springer, Berlin (1988).

3. A. MICHALOWICZ
Notice d'utilisation des programmes EXAFS pour le Mac., (written in Fortran 77 ;
Available on Macintosh microcomputer) (1989).

4. B. K. TEO et P. A. LEE
J. Am. Chem. Soc., 101, 2817 (1977).

LEGENDES DES FIGURES DE LA PARTIE A

Figure A.I.1a Courbe de cyclage d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack dans le domaine de potentiel 3,05 - 3,65 V (J = 180μA/cm²).

Figure A.I.1b Courbe de décharge avec relaxation d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack dans le domaine d'intercalation 0 ≤ x ≤ 1,0 (J = 180μA/cm²).

Figure A.I.2 Domaines d'existence des phases Li_xV₂O₅ (0 ≤ x ≤ 1). Pour les basses températures, résultats de D.W. MURPHY et al. [2], pour les hautes températures de J. GALY et al. [9-14].

Figure A.I.3 Relations structurales entre les phases α et δ-LiV₂O₅ [10, 15].

Figure A.I.4 Courbe de cyclage d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack et téflon, réalisée dans le domaine de potentiel, 2,3 - 4,0 V.

Figure A.I.5 Représentation en perspective des structures des phases δ-LiV₂O₅ (a) et γ-LiV₂O₅ (b) [20].

Figure A.I.6 Première décharge d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack, J = 180μA/cm² (C/170).

Figure A.II.1a Courbe de cyclage d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack réalisée dans le domaine de potentiel, 3,4 - 1,9 V (J = 180μA/cm² - C/35)).

Figure A.II.1b Premier cycle d'une batterie Li//V₂O₅+ketjenblack réalisée en O.C.V. à partir de x = 1, entre 1,5 et 3,6 V.

Figure A.II.1c Evolution de l'énergie massique par kilo de V_2O_5 en fonction du nombre de cycles d'une batterie $Li//V_2O_5$ +ketjenblack cyclée en courant continu dans le domaine de potentiel, 3,4 - 1,9 V.

Figure A.II.2a Courbe de cyclage d'une batterie $Li//V_2O_5$ +ketjenblack dans le domaine de potentiel 3,8 - 1,9 V ($J = 180\mu A/cm^2 - C/108$).

Figure A.II.2b Evolution de l'énergie massique en fonction du nombre de cycles d'une batterie $Li//V_2O_5$ +ketjenblack cyclée dans le domaine de potentiel, 3,8 - 1,9 V.

Figure A.II.3 Courbe de cyclage à haut potentiel, d'une batterie $Li//V_2O_5$ +ketjenblack ($J = 180\mu A/cm^2$).

Figure A.II.4 Courbe de cyclage d'une batterie $Li//V_2O_5$ +ketjenblack réalisée à $180\mu A/cm^2$ ($C/70$) puis à $450\mu A/cm^2$ ($C/25$).

Figure A.II.5 Principe de fonctionnement de la cellule de voltamétrie cyclique.

Figure A.II.6 Cyclages potentiométriques d'une cellule $Li//V_2O_5$ dispersé sur une grille d'acier inoxydable, dans la gamme de tension 2,8 - 3,8 V, pour différentes vitesses de balayage.

Figure A.II.7 Premier cycle réalisé sur une cellule $Li//V_2O_5$ +ketjenblack.

a- Cyclage voltamétrique, $v_{bal} = 10mV/h$.

b- Dérivée de la courbe de cyclage intensiostatique ($J = 180\mu A/cm^2$).

Figure A.II.8 Première charge et second cycle réalisés sur une cellule $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ + ketjenblack.

a- Cyclage voltamétrique, $v_{\text{bal}} = 10\text{mV/h}$.

b- Dérivée de la courbe de cyclage intensiostatique ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Figure A.II.9 Réduction voltamétrique réalisée sur une cellule $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ commercial, à la vitesse de 10mV/h .

a- Avec ketjenblack.

b- Sans ketjenblack.

Figure A.II.10 Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur différentes qualités de V_2O_5 :

a- commercial (MERCK).

b- préparé à $400\text{ }^\circ\text{C}$ à partir de NH_4VO_3 .

c- recuit de "b" à $650\text{ }^\circ\text{C}$.

d- recuit de "c" à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Figure A.II.11 Courbes de cyclages intensiostatiques ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ provenant du :

a- commerce (MERCK).

b- laboratoire, préparé à $400\text{ }^\circ\text{C}$ à partir de NH_4VO_3 .

Figure A.II.12 Courbes dérivées des courbes de cyclages intensiostatiques ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ provenant du :

a- commerce (MERCK).

b- laboratoire, préparé à $400\text{ }^\circ\text{C}$ à partir de NH_4VO_3 .

Figure A.II.13 Courbes de cyclages intensiostatiques ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries

Li//V₂O₅ provenant d'un recuit :

a- à 400 °C à partir de NH₄VO₃.

b- de "a" à 650 °C.

c- de "b" à 400 °C.

Figure A.II.14 Courbes dérivées des courbes de cyclages intensiostatiques

($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de batteries Li//V₂O₅ provenant d'un recuit :

a- à 400 °C à partir de NH₄VO₃.

b- de "a" à 650 °C.

c- de "b" à 400 °C.

Figure A.II.15 Echelle de potentiels des matériaux d'électrode Li_xV₂O₅ ainsi que de quelques réactifs redox, par rapport au lithium d'après la référence 29a..

Figure A.II.16 Evolution du potentiel d'équilibre d'une batterie Li// ω -Li_{1,7}V₂O₅ + ketjenblack en circuit ouvert : E_{x=0,1} et E_{x=3} sont les potentiels des phases ω -Li_{0,1}V₂O₅ et ω -Li₃V₂O₅.

Figure A.II.17 Courbes de cyclage de batteries Li// ω -Li_xV₂O₅ ($J = 180\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour les taux de lithium suivants :

a- $x = 3$ (n-BuLi).

b- $x = 0,1$ ("a" oxydé au brome).

c- $x = 1,7$ (court-circuit chimique de "a" et "b").

Figure A.II.18 Diagrammes de diffraction des rayons X (CuK α) (indexés avec une maille cubique, de paramètre $a = 4,1 \text{ \AA}$ entre 30 et 85°) des matériaux suivants :

a- ω -Li₃V₂O₅ préparé chimiquement.

b- ω -Li₃V₂O₅ préparé électrochimiquement.

c- ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ issu du premier cycle (charge-décharge) d'une batterie
 Li/ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ chimique.

d- V_2O_5 , spectre calculé à partir des indexations théoriques.

La raie de diffraction notée par "*" est la raie (100) de la phase γ - LiV_2O_5

Figure A.II.19 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux suivants :

a- ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ chimique.

b- ω - $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ chimique.

c- ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ issu de la réduction de "b" au n-BuLi.

Figure A.II.20 Clichés de microscopie électronique à balayage des phases :

a- V_2O_5 .

b- ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ obtenue par cyclage électrochimique.

c- ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ obtenu par réduction au n-BuLi de l'oxyde "a".

d- ω - $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ obtenue par oxydation au brome du matériau "c".

Figure A.II.21 Cliché de microscopie électronique à transmission réalisé sur la phase

ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

Figure A.II.22 Schéma représentant les divers types de phases obtenues après

intercalation chimique et électrochimique.

Figure A.II.23 Courbe calorimétrique de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ réalisée en tube d'or scellé

sous atmosphère d'argon. La vitesse de montée en température est de

$5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Figure A.II.24 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux issus de recuits réalisés à différentes températures :

a- température ambiante.

b- 200 °C pendant 2 mois.

c- 300 °C : vitesse de montée en température de 5°C/mn, refroidissement immédiat.

d- 300 °C pendant 2 mois.

e- 420 °C pendant 1 semaine.

Figure A.II.25 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ traitée à 50 kbar et 420°C (a) comparé à celui de $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (b) de départ.

Figure A.II.26 Evolution du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température, de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Les numéros renvoient aux numéros des étapes physiques.

Figure A.II.27 Courbe calorimétrique de la phase $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ réalisée en tube d'or scellé sous atmosphère d'argon. La vitesse de montée en température est de 5°C/mn.

Figure A.II.28 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) du produit de décomposition de la phase $\omega\text{-Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ à 500°C en comparaison des spectres (calculés à partir des indexations théoriques) des phases $\beta\text{-Li}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$ [9] et V_2O_5 [15].

Figure A.III.1 Clichés de microscopie électronique à transmission du composé $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ pour différents axes de zone, [hkl].

Figure A.III.2 Schéma du réseau réciproque de la maille de la phase ω -Li₃V₂O₅. Il a été établi à partir des clichés a, b, c et d de microscopie électronique.

- Tâches de diffraction observées sur les clichés de diffraction.
- Noeuds du réseau déduits par construction.

Figure A.III.3 Diagramme de diffraction des rayons X (CuK α) de la phase ω -Li₃V₂O₅ prélevée après une décharge électrochimique jusqu'à 1,7 V d'une batterie Li//V₂O₅.

Figure A.III.4a Spectres infrarouge des phases ω -Li_xV₂O₅ (x = 3 - 1,0 et 0,1) comparés à celui de V₂O₅.

Figure A.III.4b Schéma de la structure idéalisée de V₂O₅ dans le plan (xz).

Figure A.III.5 Spectres XANES normalisés des phases ω -Li_xV₂O₅ préparées par voie chimique, comparés au spectre de V₂O₅.

Figure A.III.6 Courbe de cyclage d'une des batteries Li//V₂O₅ utilisée pour obtenir les matériaux ω -Li_xV₂O₅ analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les différents taux d'intercalation pour lesquels les phases ont été prélevées sont notés par une flèche.

Figure A.III.7 Spectres XANES normalisés des phases ω -Li_xV₂O₅ préparées par voie électrochimique.

Figure A.III.8 Transformées de Fourier obtenues à partir des spectres bruts, $\log(I_0/I) = f(E)$, des phases ω -Li_xV₂O₅ préparées par voie chimique.

Figure A.III.9 Transformées de Fourier obtenues à partir des spectres bruts, $\log(I_0/I) = f(E)$, des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique (R : distance de l'atome absorbeur).

Figure A.III.10 Distances V-O premiers voisins en fonction du taux d'intercalation, x , dans la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Figure A.III.11 Distances V-O (a) et V-V (b) seconds voisins en fonction du taux d'intercalation, x , dans la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Figure A.III.12 Représentation de la structure idéalisée de la phase $\omega\text{-Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$. Les cations sont supposés être distribués statistiquement en position octaédrique.

LEGENDES DES TABLEAUX DE LA PARTIE A

Tableau A.II.I Energie massique moyennée sur les cinq premiers cycles de batteries $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ en fonction de la gamme de tension.

Tableau A.II.II Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux ainsi que le rapport molaire Li/V du matériau $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ intercalé au $n\text{-BuLi}$.

Tableau A.III.I Indexation des raies du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (préparée par voie chimique) dans une maille de symétrie cubique, $a = 4,11 \text{ \AA}$ (les raies de surstructure sont indiquées en italique), dans une maille de symétrie quadratique, $a = 9,23(1) \text{ \AA}$ $c = 4,11(1) \text{ \AA}$ et dans une maille de symétrie orthorhombique, $a = 9,23(1) \text{ \AA}$ $b = 9,26(1) \text{ \AA}$ et $c = 4,11(1) \text{ \AA}$.

Tableau A.III.II.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie chimique.

Tableau A.III.II.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie chimique.

Tableau A.III.III.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique.

Tableau A.III.III.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique.

Tableau A.III.IV Paramètres et distribution des distances $\text{V-O}_{1\text{ers voisins}}$ observées en EXAFS dans les phases $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie chimique et

électrochimique.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil.

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation.

Tableau A.III.V Paramètres et distribution des distances V-atomes seconds voisins observées en EXAFS dans les phases ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie chimique et électrochimique.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil.

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation.

LÉGENDES DES FIGURES DE LA PARTIE B

Figure B.I.1. Diagramme ternaire dans le système V_2O_5 - V_2O_4 - $2 MoO_3$. Les solutions solides suivantes sont représentées :

--- : $Mo_yV_{2-y}O_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$).

— : $Mo_{1+y}V_{2-y}O_8$ ($0 \leq y \leq 0,20$).

Figure B.I.2. Structure idéalisée des phases $Mo_yV_{2-y}O_5$ (a_1 : représentation "pyramidale" de V_2O_5 , a_2 : représentation "octaédrique" des oxydes $Mo_yV_{2-y}O_5$, $0 \leq y \leq 0,40$, b : $y > 0,40$) et $Mo_{1+y}V_{2-y}O_8$ (c : $0 \leq y \leq 0,20$). Les atomes de molybdène et de vanadium sont représentés par des cercles noircis, les atomes d'oxygène par des cercles blancs. Dans la figure "c", deux cercles sont représentés dans les sites M_1 afin de traduire l'ambiguïté sur la position des atomes métalliques.

Figure B.II.1. Evolution des paramètres de maille des phases $Mo_yV_{2-y}O_5$ en fonction du taux de substitution, y , en molybdène.

Figure B.II.2. Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur les oxydes

$Mo_yV_{2-y}O_5$.

a : $y = 0,10$

b : $y = 0,30$

c : $y = 0,60$

Figure B.II.3. Spectres XANES normalisés, réalisés au seuil K du vanadium, des oxydes

$Mo_yV_{2-y}O_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$).

Figure B.II.4. Transformées de Fourier inverses, expérimentales (—) et théoriques (- - -), relatives aux distances V-O 1ers voisins dans les oxydes $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$, $y = 0,10-0,30$ et $0,60$.

Figure B.II.5. Spectres XANES normalisés, réalisés au seuil K du vanadium, de l'oxyde $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ comparé à celui de V_2O_5 .

Figure B.III.1. Courbes de cyclage de batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5 + 20\%$ de ketjenblack ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), $0 \leq y \leq 0,60$.

Figure B.III.2a. Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33} + \text{ketjenblack}$ ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - \text{C}/60$) dans la gamme de tension 1,7-3,8 V.

Figure B.III.2b. Evolution de l'énergie massique par kilogramme de $\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$ en fonction du nombre de cycles d'une batterie cyclée dans le domaine de potentiel 1,6 - 3,7 V ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - \text{C}/60$).

Figure B.III.3. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) représentatifs des évolutions structurales des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,10}\text{V}_{1,90}\text{O}_5$ avec le taux d'intercalation ($t = \text{traces}$).

Figure B.III.4. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) représentatifs des évolutions structurales des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,30}\text{V}_{1,70}\text{O}_5$ avec le taux d'intercalation.

Figure B.III.5. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) représentatifs des évolutions structurales des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,60}\text{V}_{1,30}\text{O}_5$ avec le taux d'intercalation.

Figure B.III.6. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des phases α , δ et γ - LiV_2O_5 . Ils ont été calculés à partir des données des références 4, 17 et 17a.

Figure B.III.7. Courbes de première décharge de batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) comparées à celles de V_2O_5 .

Figure B.III.8. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'intercalation dans les phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

* $y = 0,10$

o $y = 0,30$

$\Delta y = 0,60$

Figure B.IV.1. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) intercalés à LiI .

Figure B.IV.2. Spectres XANES normalisés (seuil K du vanadium) des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) intercalés à LiI .

Figure B.IV.3. Courbes de cyclage de batteries $\text{Li}/\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). $y = 0,10-0,30$ et $0,60$.

Figure B.IV.4. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) intercalés au $n\text{-BuLi}$.

* Raie (100) de la phase de type γ .

Figure B.IV.5. Spectres XANES normalisés (seuil K du vanadium) des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) réduits au $n\text{-BuLi}$.

Figure B.IV.6a. Transformées de Fourier inverses, expérimentales (—) et théoriques (· · ·), réalisées au seuil K du vanadium, relatives aux distances V-O 1^{ers} voisins des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) réduits au n-BuLi.

Figure B.IV.6b. Transformées de Fourier inverses, expérimentales (—) et théoriques (· · ·), réalisées au seuil L du molybdène, relatives aux distances V-O 1^{ers} voisins des matériaux $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($y = 0,10-0,30$ et $0,60$) réduits au n-BuLi.

Figure B.IV.7. Echelle de la distorsion des polyèdres de coordination des ions vanadium dans les matériaux α et $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

Figure B.IV.8. Spectre XANES normalisé (seuil K du vanadium) du matériau $\omega\text{-Li}_2\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$ comparé à celui de l'oxyde de départ $\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{1,2}\text{O}_{5,33}$.

LÉGENDES DES TABLEAUX DE LA PARTIE B

- Tableau B.II.I Evolution des paramètres de maille des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ en fonction du taux de molybdène substituant.
- Tableau B.II.II.a Paramètres caractéristiques du préseuil dans le cas des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.
- Tableau B.II.II.b Positions énergétiques et intensités des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.
- Tableau B.II.III Paramètres et distribution des distances V-O observées en EXAFS dans les phases $\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.
 σ : facteur de DEBYE - WALLER
 E_0 : énergie corrigée du seuil
 r : facteur de reliabilité du calcul de simulation
- Tableau B.II.IV Positions énergétiques et intensités des pics observés dans le spectre XANES de la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$.
- Tableau B.III.I Variation du nombre d'électrons échangés et de l'énergie massique moyenne en fonction du taux de substitution de vanadium au cours de cyclages de batteries $\text{Li}/\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ + ketjenblack.
- Tableau B.III.V Valeurs des potentiels moyens ainsi que de l'étendue de la solution solide de type α .

- Tableau B.III.II Paramètres de maille des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,10}\text{V}_{1,90}\text{O}_5$, prélevées au cours de la première décharge, ainsi que leurs potentiels d'équilibre et leur dénomination par analogie avec les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.
- Tableau B.III.III Paramètres de maille des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,30}\text{V}_{1,70}\text{O}_5$, prélevées au cours de la première de la décharge, ainsi que leurs potentiels d'équilibre et leur dénomination par analogie avec les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.
- Tableau B.III.IV Paramètres de maille des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_{0,60}\text{V}_{1,40}\text{O}_5$, prélevées au cours de la première de la décharge, ainsi que leurs potentiels d'équilibre et leur dénomination par analogie avec les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.
- Tableau B.IV.I Pourcentages massiques des différents éléments des matériaux $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalés à l'iodure de lithium ainsi que les rapports Mo/V expérimentaux et théoriques.
- Tableau B.IV.II Paramètres de maille des matériaux $\alpha\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,60$), intercalées à l'iodure de lithium.
- Tableau B.IV.III.a Paramètres caractéristiques du préseuil dans le cas des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées à LiI.
- Tableau B.IV.III.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES normalisés des phases $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.
- Tableau B.IV.IV Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux des éléments des matériaux $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalés au n-BuLi.

Tableau B.IV.V Paramètres de maille des phases $\omega\text{-Li}_x\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi.

Tableau B.IV.V Indexation des raies du diagramme de diffraction des rayons X des phases $\omega\text{-Li}_{\sim 3}\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi. Les raies de surstructure sont indiquées en italique.

Tableau B.IV.VII.a Paramètres caractéristiques du préseuil (pic A) dans le cas des phases $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi.

Tableau B.IV.VII.b Position énergétique et intensité des pics composant le seuil des spectres XANES des phases $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ intercalées au n-BuLi.

Tableau B.IV.VIII Paramètres et distribution des distances V-O observées en EXAFS dans les phases $\omega\text{-Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$.

σ : facteur de DEBYE - WALLER

E_0 : énergie corrigée du seuil

r : facteur de reliabilité du calcul de simulation

Tableau B.IV.IX Paramètres concernant le préseuil et le seuil des spectres XANES de la phases $\omega\text{-Li}_{15}\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ préparée par intercalation au n-BuLi.

