



HAL
open science

Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe gamma'-V₂O₅ vis-à-vis de l'insertion du lithium et du sodium

Marianne Safrany Renard

► **To cite this version:**

Marianne Safrany Renard. Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe gamma'-V₂O₅ vis-à-vis de l'insertion du lithium et du sodium. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1185 . tel-01799564

HAL Id: tel-01799564

<https://theses.hal.science/tel-01799564v1>

Submitted on 24 May 2018

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.

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST CRETEIL VAL DE MARNE

Ecole doctorale : SIE - Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité « Sciences des Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement
Par Madame

SAFRANY RENARD Marianne

Le 14 décembre 2017

Titre :

Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe γ' -V₂O₅
vis-à-vis de l'insertion du lithium et du sodium

JURY

Mme. Claire HEROLD

M. Patrick ROZIER

M. Sylvain FRANGER

M. Nicolas EMERY

Mme. Rita BADDOUR-HADJEAN

M. Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS

Directrice de recherche CNRS

Maître de conférences, Univ. Toulouse 3

Professeur, Univ. Paris-Sud 11

Chargé de recherche CNRS

Directrice de recherche CNRS

Directeur de recherche CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directrice de thèse

Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Groupe d'Electrochimie et de Spectroscopie des Matériaux (GESMAT) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est de Thiais (ICMPE – UMR7182).

Je tiens à remercier M. Michel Latroche, directeur de l'ICMPE de m'avoir accueillie au sein de l'institut.

Je remercie également M. Jean-Pierre Pereira-Ramos, directeur de recherche CNRS et responsable de l'équipe GESMAT de m'avoir permis de travailler au sein de son équipe. Je tiens également à le remercier pour sa disponibilité, ses conseils et son aide continue tout au long de ces travaux.

Cette thèse a été dirigée par Mme. Rita Baddour-Hadjean, directrice de recherche CNRS au GESMAT et à ce titre, je tiens particulièrement à lui adresser un grand merci pour tout ce qu'elle m'a appris dans le domaine des relations structure-propriétés électrochimiques des matériaux d'électrodes. Je la remercie pour son encadrement sans faille, rédaction comprise. J'ai apprécié ses encouragements ainsi que sa vision sur le métier de chercheur.

Merci également à M. Nicolas Emery, chargé de recherche CNRS au GESMAT pour toute l'aide apportée durant ces trois ans, notamment pour les longues discussions concernant les aspects cristallographiques de ce travail et la formation au logiciel GSAS.

Je souhaite également remercier Mme. Claire Hérold, directrice de recherche à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine et M. Patrick Rozier, maître de conférence au Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs.

Mes remerciements vont aussi à M. Sylvain Franger, professeur à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également les personnes de l'ICMPE qui m'ont aidé durant ces années de thèse : Mme. Gladys Bernari, Gestionnaire administrative et financière des équipes ESO (Electrochimie et Synthèse Organique) et GESMAT pour toute l'aide administrative depuis mon arrivée à l'Institut. Merci également à MM. Benjamin Villeroy, Christian Vard et Rémy Pirès, assistants ingénieurs pour leurs aides respectives à la préparation du composé

mécano-broyé, à l'assistance lors des derniers montages de piles boutons et à la caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe GESMAT : Diane Muller-Bouvet, Barbara Laïk pour toutes nos discussions, scientifiques ou non, autour d'un café et Stéphane Bach pour les pauses critiques cinéma/séries. Ne plus entendre vos cris depuis le bout du couloir risque de me manquer !

Un grand merci à Da Huo, ATER au GESMAT, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant presque deux ans, pour son aide au quotidien, notamment en ce qui concerne la mise en place des expériences d'impédance, mais aussi pour sa bonne humeur et son sourire communicatif (et ses raviolis chinois et perles de coco !) qui ont égayé le laboratoire durant ses deux années de présence parmi nous.

J'ai également une pensée pour tous les anciens doctorants et stagiaires qui ont croisé ma route lors de ces années à l'ICMPE. Je pense notamment à Nguyen Huynh Le, Alicia Contreras, Rachida Lherdoun, Julie Lewi, Boris Slautin, Thomas Cavoué et Quentin Denoyelle pour les bons moments passés ensemble.

Pour terminer je souhaite évidemment remercier mes proches qui ont rendu tout cela possible. Tout d'abord ma mère et mon père (mais aussi beau-papa) qui m'ont toujours poussée à faire mieux et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci à mon frère et à ma petite sœur pour leur affection qui m'a beaucoup apporté ces dernières années malgré la distance et mes longues absences. Je remercie également ma grand-mère et mon papé, leur carrière d'enseignants en physique-chimie n'étant évidemment pas étrangère à mes choix de parcours universitaire et professionnel. Une pensée également pour tous mes amis qui m'ont encouragée durant ces trois ans ainsi qu'à ma belle-famille et leur soutien depuis Marseille. Enfin j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mon mari pour m'avoir accompagnée tout au long de cette thèse et pour sa patience et ses encouragements quotidiens. Ce mémoire leur est particulièrement dédié.

SOMMAIRE

Introduction générale..... 9

CHAPITRE I : LES BATTERIES LITHIUM-ION ET SODIUM-ION : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....17

I.1. Les batteries lithium-ion..... 18

I.1.1. Principe de fonctionnement..... 18

I.1.2. Les matériaux d'électrode positive.....20

I.1.3. Les matériaux d'électrode négative et les électrolytes..... 25

I.2. Les batteries au sodium.....26

I.2.1. Les matériaux d'électrode positive.....31

I.2.2. Les matériaux d'électrode négative.....41

Bibliographie du chapitre I..... 44

CHAPITRE II. RAPPELS SUR LE MECANISME D'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DU LITHIUM DANS α -V₂O₅..... 51

Introduction.....52

II.1. L'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅..... 52

II.1.1. Structure de V₂O₅.....52

II.1.2. Mécanisme structural pendant le fonctionnement électrochimique de V₂O₅.....54

A- Phases électrochimiques Li_xV₂O₅ formées dans le domaine de composition 0 < x ≤ 1.....55

B- Réversibilité des mécanismes structuraux dans le domaine de composition 0 < x ≤ 1..... 58

C- Phases électrochimiques Li_xV₂O₅ formées dans le domaine de composition 1 ≤ x ≤ 2..... 59

D- Réversibilité des mécanismes structuraux dans le domaine de composition 0 < x ≤ 2.....62

II.1.3. Activité électrochimique de la phase γ -LiV₂O₅.....63

II.2. La forme polymorphe γ' -V₂O₅..... 65

II.2.1. Synthèse chimique de γ' -V₂O₅.....65

| | |
|--|----|
| <i>A- Première étape : synthèse du bronze $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$</i> | 65 |
| <i>B- Deuxième étape : obtention de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$</i> | 67 |
| II.2.2. Structures comparées de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ | 67 |
| <i>A- Description structurale par affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X</i> | 67 |
| <i>B- Description structurale à l'échelle atomique par spectroscopie Raman et calculs DFT</i> | 70 |
| Conclusion..... | 75 |
| Bibliographie du chapitre II..... | 76 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE III. ETUDE DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DU LITHIUM DANS $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ | 81 |
| Introduction..... | 82 |
| <u>III.1. Synthèse et caractérisation de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$</u> | 82 |
| <u>III.2. Etude électrochimique et structurale de l'insertion du lithium dans $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$</u> | 89 |
| III.2.1. Etude électrochimique..... | 89 |
| <i>A- Fenêtre de tension 2,5 - 4 V</i> | 90 |
| <i>B- Fenêtre de tension 2,15 - 4 V</i> | 94 |
| III.2.2. Etude des changements structuraux impliqués pendant le premier cycle de décharge-charge..... | 100 |
| <i>A- Changements structuraux impliqués au cours de la première décharge</i> | 101 |
| <i>B- Changements structuraux impliqués au cours de la première charge</i> | 113 |
| <i>C- Cyclages dans des domaines de composition restreints</i> | 116 |
| III.2.3. Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions lithium dans $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ par spectroscopie d'impédance complexe..... | 118 |
| <i>A- Principe de la spectroscopie d'impédance complexe</i> | 119 |
| <i>B- Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions lithium au cours de la première décharge</i> | 123 |
| Conclusion..... | 131 |
| Bibliographie du chapitre III..... | 133 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE IV. ETUDE DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DU SODIUM | |
| DANS γ-V₂O₅..... | 135 |
| Introduction..... | 136 |
| <u>IV.1. Etude électrochimique et structurale de l'insertion du sodium dans γ-V₂O₅.....</u> | 137 |
| IV.1.1. Etude électrochimique..... | 137 |
| IV.1.2. Etude des changements structuraux pendant le fonctionnement à température ambiante..... | 146 |
| <i>A- Changements structuraux impliqués au cours de la première décharge.....</i> | <i>147</i> |
| <i>B- Changements structuraux impliqués au cours de la première charge et caractérisation de l'électrode après 70 cycles.....</i> | <i>153</i> |
| IV.1.3. Résolution structurale de la phase γ -Na _{0,97} V ₂ O ₅ | 157 |
| <i>A- Analyse qualitative à partir du diagramme des rayons X et du spectre Raman.....</i> | <i>157</i> |
| <i>B- Affinement Rietveld de la phase γ-Na_{0,97}V₂O₅.....</i> | <i>163</i> |
| <i>C- Description structurale à l'échelle atomique par spectroscopie Raman.....</i> | <i>182</i> |
| IV.1.4. Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions sodium dans γ -V ₂ O ₅ par spectroscopie d'impédance complexe..... | 188 |
| <i>A- Etude cinétique de la première décharge.....</i> | <i>189</i> |
| <i>B- Etude cinétique de la première charge.....</i> | <i>197</i> |
| IV.1.5. Mécanisme structural pendant la charge à 50°C : résultats préliminaires..... | 199 |
| <u>IV.2. Etude du composé γ-V₂O₅ mécano-broyé : Effet de la taille des cristallites.....</u> | 203 |
| IV.2.1. Protocole de mécano-broyage et caractérisation des poudres mécano-broyées..... | 203 |
| IV.2.2. Effet du broyage sur les performances électrochimiques..... | 207 |
| IV.2.3. Etude des changements structuraux pour le composé mécano-broyé..... | 212 |
| IV.2.4. Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions sodium dans le composé mécano-broyé par spectroscopie d'impédance complexe..... | 218 |
| <i>A- Etude cinétique de la première décharge.....</i> | <i>219</i> |
| <i>B- Etude cinétique de la première charge.....</i> | <i>226</i> |
| <u>IV.3. Mise en place de mesures par spectroscopie Raman <i>in situ/operando</i> : Premiers résultats.....</u> | 228 |
| IV.3.1. Dispositif expérimental..... | 229 |
| IV.3.2. Etude <i>in situ/operando</i> de la première décharge..... | 232 |

Sommaire

| | |
|--|------------|
| Conclusion..... | 240 |
| Bibliographie du chapitre IV..... | 243 |
| <hr/> | |
| Conclusion générale..... | 247 |
| <hr/> | |
| ANNEXES..... | 253 |
| Annexe 1. Aspects expérimentaux en électrochimie..... | 254 |
| Annexe 2. Techniques de caractérisation utilisées..... | 259 |
| Annexe 3. Approche par somme de liaisons de valence..... | 269 |
| Annexe 4. Sélection de la solution la plus probable à l'aide du test de Hamilton..... | 271 |
| Annexe 5. Fiches ASTM et indexation des composés étudiés..... | 275 |

Introduction générale

L'Énergie est vitale pour l'homme qui en consomme depuis toujours de différentes manières. Depuis la domestication du feu il y a 500 000 ans, il a appris à exploiter les sources d'énergie disponibles dans la nature. Durant les trois derniers siècles, la maîtrise progressive de différentes techniques de transformation de l'énergie (machine à vapeur, développement de l'électricité, invention du moteur à explosion...) ont permis l'accroissement de l'énergie disponible avec pour conséquence une transformation radicale de notre société. Ainsi, en 200 ans en France, la consommation énergétique a été multipliée par 14 tandis qu'en même temps l'espérance de vie est passée de moins de 30 ans à 79 ans [1]. L'énergie est ainsi essentielle au développement économique et à l'amélioration des conditions de vie.

La question énergétique est ainsi au cœur des préoccupations internationales. L'économie mondiale se trouve en effet face un défi majeur : répondre aux besoins croissants en énergie tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre (GES). La production d'énergie contribuerait en effet aux deux tiers des émissions de GES. Les systèmes actuels reposent essentiellement sur trois ressources énergétiques fossiles : le gaz naturel (22 %), le pétrole (36 %) et le charbon (25 %). L'émission de GES engendrée par ces sources d'énergie a atteint un niveau tel qu'il devient une menace pour l'avenir de la planète. Depuis plusieurs dizaines d'années, la communauté de la recherche met en garde contre le dérèglement climatique notamment à travers le Groupe International sur l'Evolution du Climat (GIEC) qui a été créé en 1988 par l'Organisation des Nations Unies (ONU). Selon J. M. Chevalier, professeur à l'Université Paris Dauphine [2], l'un des défis majeurs de ce siècle est de résoudre « l'équation de Johannesburg » : produire davantage d'énergie pour contribuer au développement économique des plus pauvres tout en réduisant les émissions de GES. Mais comment maintenir la croissance économique tout en allant vers des énergies moins carbonées ? L'opinion publique mondiale prenant peu à peu en compte ces problématiques, une transition énergétique ouvrant la voie aux énergies renouvelables est en cours.

La plupart des sources d'énergies renouvelables (solaire, éolien), sont intermittentes et doivent donc être associées à un système de stockage de l'énergie. Parmi ces systèmes, le stockage électrochimique est une solution efficace et pratique. Au-delà du développement de modules stationnaires à grande échelle, ce type de stockage de l'énergie s'est énormément

développé ces dernières dizaines d'années car il est parfaitement adapté à la mobilité, de par le poids et le volume faible de ce genre de dispositifs. Ainsi, il convient actuellement aux technologies mobiles (domaine de la communication) et aux véhicules individuels (domaine de la mobilité). Parmi les différents systèmes de stockage de l'énergie sous forme chimique, la batterie lithium-ion (LIB) s'est imposée dans ces deux derniers domaines au regard de l'énergie et de la puissance que ce type de dispositif peut restituer [3]. La LIB est en effet la technologie la plus performante du fait de sa grande densité d'énergie massique et volumique, sa densité de puissance, sa durée de vie et son degré de sécurité, même si puissance et sécurité sont des points qui demandent encore des améliorations. Le diagramme de la **Figure 1** indique clairement la supériorité de la LIB en termes de performances par rapport aux systèmes aqueux à électrolyte acide comme les batteries au plomb ou les batteries alcalines Ni-Cd et Ni-MH (si l'on excepte la batterie Li-métal dont la maturité technologique n'a jamais été atteinte du fait des problèmes importants de sécurité liée à la réactivité du lithium et sa croissance dendritique en cyclage).

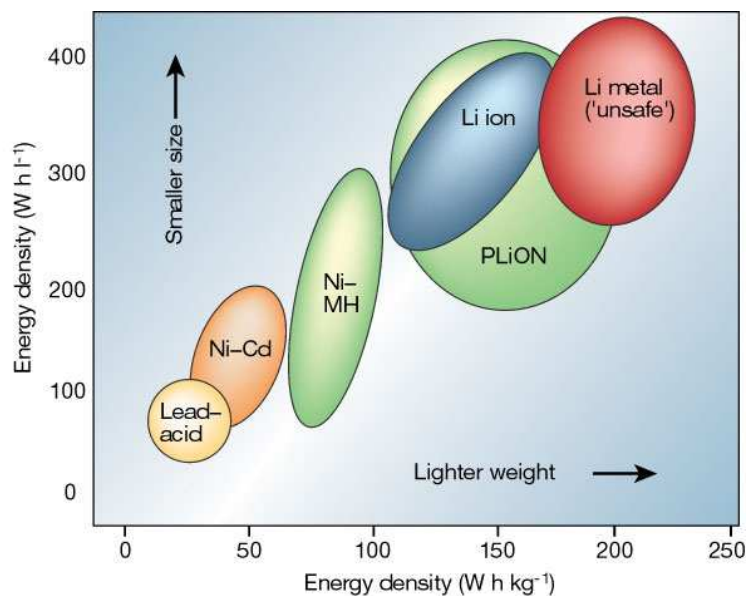


Figure 1. Principales technologies pour le stockage électrochimique de l'énergie dans le diagramme de Ragone [3].

Ainsi, les LIB équipent aujourd'hui l'immense majorité des dispositifs électroniques mobiles et leur part dans le véhicule électrique est amenée à atteindre 100% d'ici quelques années. Cela entrainera probablement, d'ici moins de 50 ans, le renouvellement complet du parc automobile mondial [4]. Il est donc légitime de se poser la question des réserves de lithium. En effet, dans le cas fort probable d'une utilisation intensive de cette ressource suite à la

pénurie de pétrole, une insuffisance en élément lithium est envisagée par certaines études d'ici une centaine d'années [5]. Surtout, la position géographique mondiale de ces ressources est inégale [6] et étant donné le contexte géopolitique mondial actuel, une dépendance forte à un petit nombre de pays est à proscrire dans le cadre d'un développement durable généralisé.

Pour ces raisons, d'autres technologies de batteries sont examinées à travers le monde. Les ressources illimitées en sodium, ion alcalin aux propriétés chimiques proches du lithium, justifient les recherches visant la chimie d'insertion de cet élément dans divers réseaux hôtes. Il faut signaler que les premières réactions d'insertion du sodium ont été réalisées par diverses équipes françaises et américaines dans les années 1980 avant d'être délaissées au profit des réactions avec les ions lithium. En effet, les travaux de C. Delmas *et coll.* [7] avaient montré l'intérêt d'oxydes lamellaires de type Na_xCoO_2 de symétrie monoclinique présentant des tensions de travail assez élevées entre 3,5 V et 2 V mais de faibles capacités. D'autres travaux précurseurs sur des chalcogénures de métaux de transition (Na_xTiS_2 , Na_xTaS_2) ont été rapportés par K.M. Abraham [8], avec des tensions et des rechargeabilités intéressantes. En 1993, J. P. Pereira-Ramos *et coll.* ont étudié l'insertion du sodium dans la birnessite de manganèse de structure lamellaire [9]. En 1989, le même groupe s'est intéressé au bronze $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [10], mettant en évidence des capacités spécifiques intéressantes, de l'ordre de 80 mAh g^{-1} mais une durée de vie insatisfaisante. Une longue parenthèse a duré ensuite jusqu'en 2011, date à laquelle les travaux précurseurs de S. Komaba *et coll.* ont démontré le concept de batterie sodium-ion (SIB) en utilisant une électrode positive à base d'oxyde lamellaire et une négative de carbone dur désordonné [11]. Aujourd'hui la technologie SIB représente l'alternative la plus sérieuse au lithium, comme en témoigne la recherche sur ce système qui émerge à nouveau aujourd'hui au niveau mondial, avec un nombre exponentiel de publications depuis 2010 [12, 13]. Une grande variété de matériaux d'électrode positive et négative a été proposée. De nombreux oxydes ont été étudiés comme cathodes potentielles de SIBs : Na_xCoO_2 [14], $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ [15], NaMnO_2 [16], NaCrO_2 [17], Na_xVO_2 [18, 19], $\text{Na}_{1,5+y}\text{VO}_3$ [20], $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [21, 22]. Cependant, un bon compromis entre une capacité satisfaisante, une bonne stabilité de cette capacité en cyclages et une tension de travail élevée n'a pas encore été atteint.

Les matériaux lamellaires présentant un espace inter-feuillets de Van der Waals constituent des charpentes idéales pour l'intercalation d'espèces hôtes cationiques, des distorsions

structurales modérées étant attendues de ces réseaux ouverts. Parmi ces structures, le pentoxyde de vanadium est un composé modèle très intéressant. La forme orthorhombique α -V₂O₅ a été identifiée depuis les années 70 comme matériau cathodique attractif de batteries au lithium et a fait l'objet de nombreuses études [23, 24]. Ce n'est que très récemment, en 2015, que l'insertion électrochimique du sodium a pour la première fois été étudiée à température ambiante dans α -V₂O₅ [25]. J. P. Pereira-Ramos *et coll.* ont démontré qu'il était possible de cycliser réversiblement l'oxyde orthorhombique α -V₂O₅ en milieu sodium à température ambiante : une capacité réversible de 120 mAh g⁻¹ est mise en évidence au potentiel de 1,6 V vs. Na⁺/Na au régime C/10 [26]. Ces performances encourageantes motivent la poursuite du développement des oxydes de vanadium comme cathodes de batteries au sodium.

Une approche alternative pour identifier des composés polymorphes stables de V₂O₅ consiste à considérer l'extraction d'espèces métalliques M des bronzes M_xV₂O₅. Une telle démarche permet de bénéficier de nouveaux agencements structuraux présentant des empilements originaux (simples, doubles, plissés ...), avec à la clé une capacité spécifique plus élevée. J. M. Cocciantelli *et coll.* ont appliqué cette stratégie avec succès pour obtenir la forme polymorphe γ' -V₂O₅ à partir de l'oxydation du bronze γ -LiV₂O₅ [27]. Une structure en feuillets déformée encore plus ouverte que α -V₂O₅ (distance inter-feuillets de 5,05 Å au lieu de 4,35 Å) a été décrite [27]. Néanmoins, en dépit de ces caractéristiques structurales intéressantes, les propriétés d'insertion de γ' -V₂O₅ n'ont encore jamais été étudiées, que ce soit vis-à-vis du lithium ou du sodium.

Cette carence ainsi que l'expertise du groupe d'Electrochimie et de Spectroscopie des Matériaux (GESMAT) dans le domaine des oxydes de vanadium nous a amenés à nous intéresser à la forme polymorphe γ' -V₂O₅. L'objectif de ce travail de thèse a consisté à réaliser l'étude de l'insertion électrochimique du lithium et du sodium dans γ' -V₂O₅. Une attention particulière est portée sur les mécanismes mis en jeu pendant les processus électrochimiques, qui nous a conduit à développer systématiquement, en complément de l'étude du comportement électrochimique, des études structurales combinant les informations fournies par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

Ce mémoire de thèse est structuré de la façon suivante : le premier chapitre présente une analyse bibliographique des performances de matériaux d'électrodes pour accumulateurs

lithium-ion et sodium-ion. La littérature récente relative aux batteries sodium-ion est particulièrement développée, notamment en ce qui concerne les matériaux d'électrode positive.

Dans un second chapitre, le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans le composé parent α -V₂O₅ est rappelé. Une description des différentes phases lithiées Li_xV₂O₅ ($0 < x \leq 2$) mises en jeu est détaillée et l'intérêt de la forme polymorphe γ' -V₂O₅, produit de l'oxydation de la phase lithiée γ -LiV₂O₅ est présenté. Les caractéristiques structurales de γ' -V₂O₅ feront l'objet d'une attention particulière. Des résultats récents obtenus grâce à la mise en œuvre combinée de spectroscopie Raman et calculs DFT permettront notamment de mettre en évidence les similarités et distinctions structurales de γ' -V₂O₅ et α -V₂O₅.

Le troisième chapitre présente l'étude de l'insertion électrochimique du lithium dans γ' -V₂O₅. Les caractéristiques électrochimiques, l'étude cinétique par spectroscopie d'impédance complexe et les changements structuraux intervenant pendant la réaction d'insertion, étudiés par diffraction des RX et spectroscopie Raman, sont décrits.

Dans le quatrième chapitre, l'insertion électrochimique du sodium dans γ' -V₂O₅ est détaillée. L'étude des changements structuraux par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman pendant la décharge et la charge permet de déterminer la nature du mécanisme mis en jeu pendant les réactions électrochimiques. Un dispositif permettant d'effectuer des mesures par spectroscopie Raman *operando* est décrit et des résultats préliminaires sont présentés. La formation électrochimique d'une nouvelle phase sodiée, γ -Na_{0,97}V₂O₅, dont l'existence n'avait encore jamais été reportée, est démontrée. La résolution structurale de cette phase fait l'objet d'une section dédiée. Des performances électrochimiques remarquables sont mises en évidence. Un compromis très intéressant en termes de capacité spécifique, de tension de fonctionnement et de stabilité en cyclage est obtenu, qui permet de situer l'oxyde γ' -V₂O₅ parmi les matériaux d'électrode positive les plus performants pour batterie au sodium.

Enfin, une conclusion générale résume les résultats majeurs obtenus au cours de ce travail de thèse et propose des perspectives.

Références

- 1- <http://www.ined.fr/>.
- 2- J. M. Chevalier et A. Grandjean, Conférence sur le couple énergie environnement, Séminaire Développement durable et économie de l'environnement organisé par la chaire Développement durable de l'Ecole polytechnique - EDF et par l'Iddri (Institut du développement durable et des relations internationales), 20 mai 2008.
- 3- J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414 (2001) 359-367.
- 4- <http://www.ffe.de/en>, R.C.F.E.E.
- 5- C. Grosjean, P. H. Miranda, M. Perrin, M. and P. Poggi, Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 1735-1744.
- 6- Meridian International Research, The trouble with lithium 2, under the microscope (2008)
- 7- C. Delmas, J. J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagemuller, Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes, *Solid State Ion.* 4 (1981) 165-169.
- 8- K. M. Abraham, Intercalation positive electrodes for rechargeable sodium cells, *Solid State Ion.* 7 (1982) 199-212.
- 9- S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical sodium insertion into the sol-gel birnessite manganese dioxide, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1695-1698.
- 10- S. Bach, N. Baffier, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, Electrochemical sodium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze synthesized by a sol-gel process, *Solid State Ion.* 37 (1989) 41-49.
- 11- S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859-3867.
- 12- N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research developments on sodium-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682.
- 13- <https://lejournal.cnrs.fr/articles/batterie-sodium-ion-une-revolution-en-marche>
- 14- R. Berthelot, D. Carlier, C. Delmas, Electrochemical investigation of the $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram, *Nat. Mater.* 10 (2011) 74-U3.

- 15- N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, V. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nat. Mater.* 11 (2012) 512-517.
- 16- X. Ma, H. Chen, G. Ceder, G. Electrochemical properties of monoclinic NaMnO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1307-1312.
- 17- S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 , *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 355-358.
- 18- M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaim, C. Delmas, P2- Na_xVO_2 system as electrodes for batteries and electron-correlated materials, *Nat. Mater.* 12 (2013) 74-80.
- 19- D. Hamani, M. Ati, J. M. Tarascon, P. Rozier, Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries, *Electrochem. Comm.* 13 (2011) 938-941.
- 20- G. Venkatesh, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau, Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation, *Electrochem. Comm.* 40 (2014) 100-102.
- 21- S. Bach, N. Baffier, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, Electrochemical sodium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze synthesized by a sol-gel process, *Solid State Ionics* 37 (1989) 41-49.
- 22- H. M. Liu, H. S. Zhou, L. P. Chen, Z. F. Tang, W. S. Yang, Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 814-819.
- 23- M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301.
- 24- K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes, *Solid State Ionics* 76 (1995) 15–21.
- 25- C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Menetrier, J.P. Doumerc, The $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation, *Solid State Ionics* 29 (1994) 257–264.
- 26- D. Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L. T. N. Huynh, L. M. P. Le, J. P. Pereira-Ramos, Electrochemically formed α' - NaV_2O_5 : a new sodium intercalation compound, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 586-593.
- 27- J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, On the preparation and characterization of a new polymorph of V_2O_5 , *J. Sol. State Chem.* 93 (1991) 497-502.

Chapitre 1

Les batteries lithium-ion et sodium-ion : Analyse bibliographique

I.1. Les batteries lithium-ion

Le développement des applications portables actuelles et futures (téléphones, ordinateurs, véhicules électriques...) dans notre société est à l'origine de la forte demande de sources d'énergie autonomes. Ceci pousse les chercheurs à innover sans cesse et à améliorer les mécanismes de stockage de l'énergie via le développement de batteries. La nécessité de la bonne utilisation des sources d'énergie et les contraintes imposées par la protection de l'environnement favorisent la recherche de systèmes électrochimiques avancés, possédant une densité d'énergie élevée, à grande durée de vie, à coût modéré qui seraient capables de fonctionner avec une efficacité accrue et une pollution limitée. Le critère de sécurité est bien sûr toujours primordial.

A l'heure actuelle, parmi les différentes technologies de batteries, les batteries lithium-ion (LIBs) sont les plus performantes en termes de densité d'énergie et de puissance, de durée de vie et de sécurité. Pour ces raisons, ces batteries sont présentes dans des secteurs d'application variés comprenant la microélectronique, les téléphones portables, les outils, les capteurs, les satellites, le vélo à assistance électrique, la voiture électrique, etc.

Le principe de fonctionnement de telles batteries repose sur l'insertion réversible d'une quantité d'ions lithium dans un matériau hôte couplée au stockage d'une quantité équivalente d'électrons dans chacun des matériaux d'électrode positive et négative utilisés. Le stockage d'énergie électrique est réalisé grâce au système complet : électrode négative en lithium ou carbone graphite/électrolyte aprotique contenant des ions lithium/électrode positive matériau d'intercalation du lithium.

Ces systèmes constituent des dispositifs de stockage d'énergie très performants du fait de leur haute tension de fonctionnement (3,6 V), de leur forte densité d'énergie (200 Wh kg⁻¹) et de leur grande durée de vie (> 1000 cycles). Les LIBs ont été pour la première fois commercialisées par Sony Energitech en 1991 (batterie LiCoO₂-graphite).

I.1.1 Principe de fonctionnement

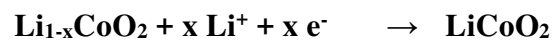
Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique au travers de deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Dans une LIB, l'électrode positive et l'électrode négative sont des matériaux d'intercalation du lithium. Typiquement, il s'agit de

carbone graphite à l'électrode négative et d'un oxyde lithié de cobalt LiCoO_2 à l'électrode positive. Le fonctionnement d'une LIB est illustré sur la **Figure 1.1**.

Au cours de la décharge (utilisation), le réducteur (LiC_6) situé à l'électrode négative va céder des électrons au circuit extérieur via une réaction d'oxydation électrochimique qui, outre le transfert d'électrons, s'accompagne de l'extraction des ions lithium de la structure hôte selon la réaction électrochimique suivante :



A l'électrode positive, la réaction de réduction électrochimique suivante a lieu :



Pendant le processus de décharge, les ions Li^+ sont donc produits à l'électrode négative, transportés par migration d'une électrode à l'autre à travers l'électrolyte conducteur ionique et consommés à l'électrode positive via une réaction d'insertion.

Au cours de la charge, un courant de sens opposé est imposé grâce à un générateur extérieur, et ce sont les phénomènes inverses qui ont lieu : oxydation à l'électrode positive (extraction de lithium) et réduction à l'électrode négative (insertion de lithium).

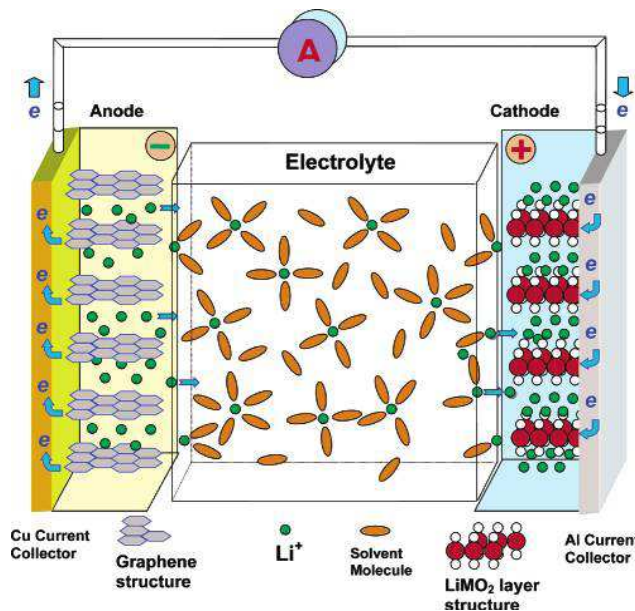
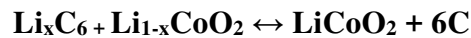


Figure 1.1. Principe de fonctionnement de la LIB en décharge.

La caractéristique essentielle de ce système est son fonctionnement assuré par un transfert réversible d'ions lithium entre les deux électrodes positive et négative grâce à l'utilisation

d'un électrolyte conducteur ionique, c'est le principe des batteries dites « rocking-chair » ou « lithium-ion ». L'équation globale correspondant à ce système est la suivante :



L'énergie délivrée par une telle batterie correspond à la variation d'enthalpie libre ΔG de cette réaction. La tension de fonctionnement du système le plus répandu $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ avec un électrolyte organique est proche de 3,8 V. D'une façon générale, la forme stable du matériau d'électrode positive est sa forme réduite. De ce fait, la batterie doit être chargée préalablement avant utilisation.

Dans une LIB, le choix des matériaux d'électrode positive et négative est déterminant sur les caractéristiques de densité et d'énergie-puissance. Les principaux critères définissant un bon matériau d'électrode sont : une bonne réversibilité électrochimique et structurale, une capacité massique et volumique élevée, une bonne conductivité mixte électronique et ionique, une grande durée de vie et une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

Par ailleurs, pour être intégrés dans des systèmes commercialisables, les matériaux d'électrode doivent répondre au cahier des charges suivant : faible coût, faciles à mettre en œuvre industriellement, non toxiques et fiables du point de vue sécurité.

I.1.2. Les matériaux d'électrode positive

Le choix du couple des matériaux d'insertion d'électrode positive et négative déterminera le niveau de tension de la cellule. Le diagramme tension-capacité de la **Figure 1.2** [1] illustre l'enjeu en chimie du solide du choix approprié d'un couple redox et d'une structure afin de moduler la tension et la capacité d'accueil des ions lithium dans la structure et donc au final la densité d'énergie et la durée de vie.

Comme l'illustre la **Figure 1.2**, les matériaux d'électrode positive peuvent être classés en deux catégories [2, 3] :

- Les composés dits « basse tension » non lithiés, comme TiS_2 , V_6O_{13} , V_2O_5 , LiV_3O_8 et MnO_2 , généralement utilisés pour les batteries lithium-métal et dont les potentiels moyens sont respectivement de 2,1; 2,4 ; 2,8 ; 2,8 ; 3 V vs. Li^+/Li ;
- Les matériaux lithiés fonctionnant à plus « haute tension » (3,5 V- 4,5 V vs. Li^+/Li) tels que LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 et leurs formes substituées qui, couplés à l'utilisation d'une

électrode négative en carbone, constituent des matériaux de choix pour les LIBs. Seuls ces derniers composés ont acquis une maturité industrielle.

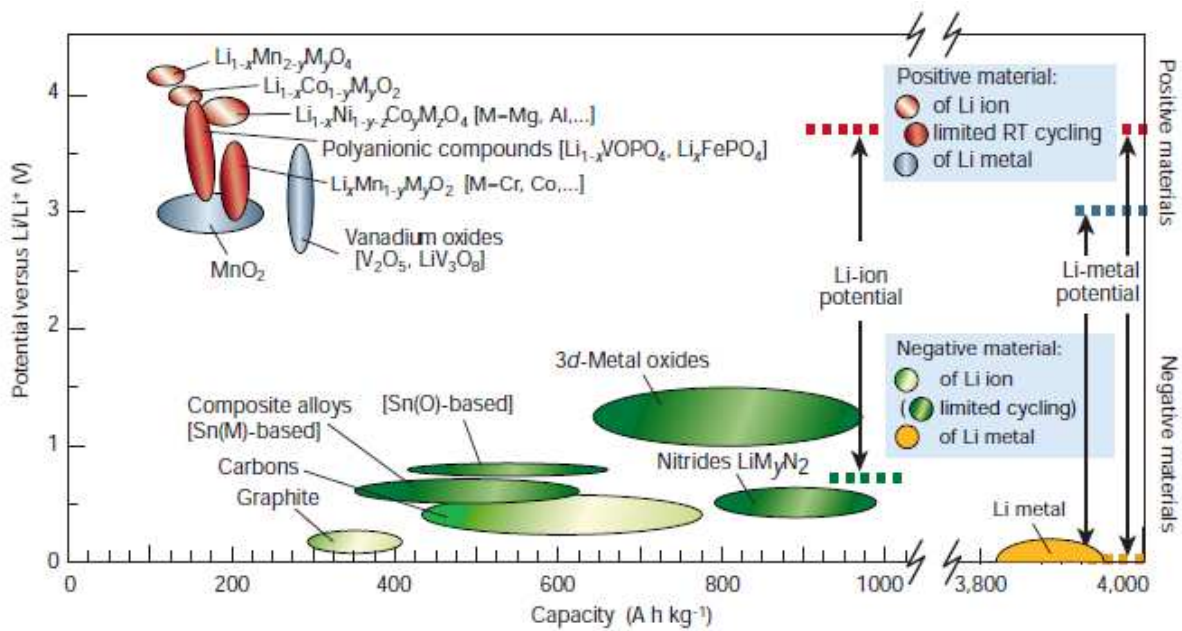


Figure 1.2. Principaux matériaux d'intercalation dans les batteries au lithium et lithium-ion [1].

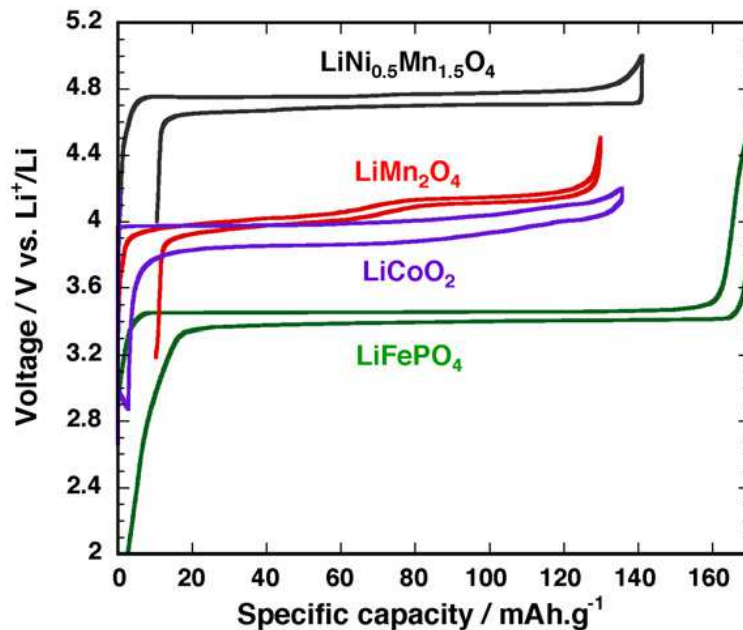


Figure 1.3. Evolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique de certains matériaux d'électrodes positives, régime C/5, 20° C [4].

La **Figure 1.3**, qui représente les cycles typiques de charge-décharge de ces derniers matériaux, renseigne sur leur tension moyenne de fonctionnement ainsi que les capacités spécifiques atteintes.

LiCoO₂, dont les propriétés réversibles d'insertion du lithium ont été mises en évidence pour la première fois par l'équipe de J. B. Goodenough [5], est jusqu'à aujourd'hui, le matériau

d'électrode le plus répandu grâce à son importante commercialisation initiée par la firme Sony en 1991. Cet oxyde lithié possède une structure lamellaire 2D de type α - NaFeO_2 , avec une succession de plans de cobalt et de plans de lithium (**Figure 1.4a** [6]). L'oxyde lithié de cobalt présente de nombreux avantages car, outre sa facilité de préparation, il conduit à des potentiels élevés situés entre 3 et 4,2 V vs. Li^+/Li (**Figure 1.3**) grâce au pouvoir très oxydant du couple $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$. Une capacité spécifique élevée est disponible, de l'ordre de 140 mAh g^{-1} , qui correspond à environ 0,5 lithium échangé, soit la moitié de sa capacité théorique (274 mAh g^{-1}). En effet, l'extraction du lithium au-delà de cette valeur provoque des pertes de capacités dues essentiellement à une série de changements structuraux qui déstabilisent la structure ainsi qu'à une instabilité électrolytique à haut potentiel [7, 8].

Les formes lamellaires substituées $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Li-NMC) et $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ introduites pour la première fois par T. Ohzuku *et coll.* [9, 10] sont très performantes avec des capacités de 200 mAh g^{-1} dans certaines conditions [10]. La composition Li-NMC possède en outre des propriétés structurales intéressantes puisqu'elle n'affiche que 1-2% de changement de volume dans la gamme $0 < x < 0,7$ (dans $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) [11].

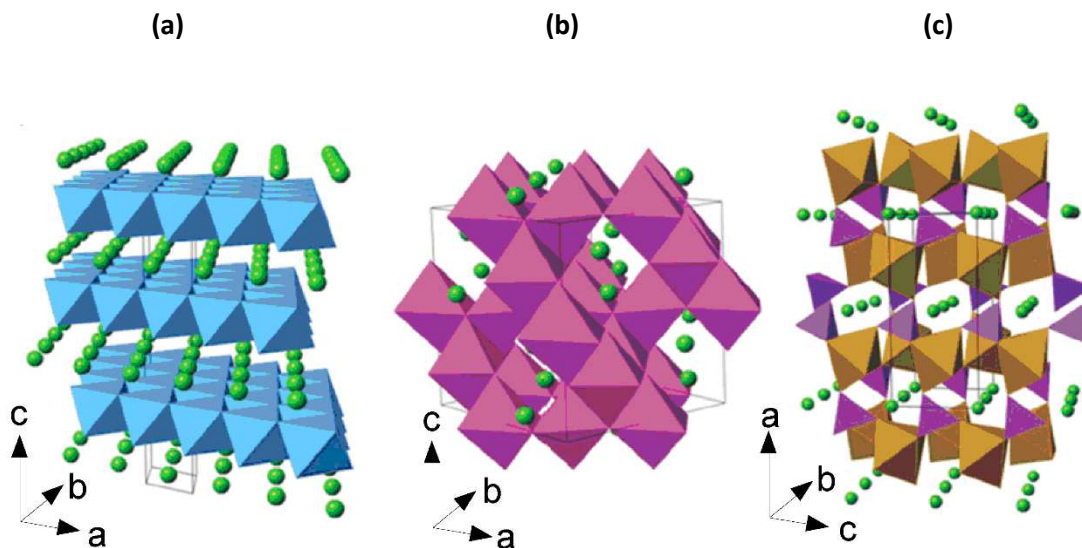


Figure 1.4. Structure cristalline de (a) LiCoO_2 (b) LiMn_2O_4 (c) LiFePO_4 [6].

Une autre famille d'oxydes lithiés, présentant cette fois une structure spinelle a fait l'objet de nombreux travaux. Cette famille est représentée typiquement par le composé LiMn_2O_4 initialement décrit par M. M. Thackeray *et coll.* [12]. Du point de vue structural, LiMn_2O_4 présente une structure cubique spinelle directe (groupe d'espace $Fd-3m$) qui peut être représentée par la formule suivante $[\text{Li}]_{8a}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ [13]. Les atomes de lithium occupent des

sites tétraédriques $8a$ alors que les atomes de manganèse sont en position $16d$ (sites octaédriques), les atomes d'oxygène sont placés dans les sites $32e$ formant un empilement compact du type réseau cubique à faces centrées (**Figure 1.4b**). Cette spinelle de manganèse cumule les avantages d'un faible coût et d'une absence de toxicité. Sa tension moyenne est de 4,1 V vs. Li^+/Li (**Figure 1.3**). Elle peut aussi fonctionner à 3 V mais ses performances sont médiocres dans ce domaine de potentiel [14]. LiMn_2O_4 pose également des problèmes de performances en cyclages dans la région 4 V, notamment à température relativement élevée (55°C). Les raisons sont multiples et font intervenir notamment la dissolution du manganèse [15], et l'oxydation de l'électrolyte [16]. Certains auteurs invoquent les variations de volume importantes que subit la structure en fonctionnement au voisinage de 3 V [17]. Les substitutions partielles de Mn par d'autres métaux de transition pour former des composés du type $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ où $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}$ permettent de pallier de façon efficace le problème de dissolution du manganèse et de disposer de candidats potentiels pour la nouvelle génération de matériaux cathodiques fonctionnant à 5 V, notamment la composition $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [18] (**Figure 1.3**).

LiFePO_4 qui appartient à la famille des olivines, est un matériau particulièrement utilisé sur le plan appliqué. Cet intérêt tout particulier pour les matériaux de type phosphate est lié à leur stabilité structurale très importante, due à la forte covalence de la liaison P-O. De plus, leur faible coût en fait des candidats intéressants pour la production de modules de grandes dimensions. LiFePO_4 présente une structure hexagonale compacte distordue de type 3D dans laquelle les octaèdres MO_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Li}$) et les tétraèdres PO_4 sont liés par des arêtes et des sommets (**Figure 1.4c**). Les phosphates de fer sont donc très intéressants du point de vue de la sécurité (émission de gaz limitée), mais également pour leur faible coût et leurs performances élevées (170 mAh g^{-1} , 80-110 Wh kg^{-1}), stables dans le temps, en température et à des régimes de cyclage élevés [19-21]. L'inconvénient majeur de LiFePO_4 est sa faible conductivité électronique ($\approx 10^{-9}$ S cm^{-1} à température ambiante) et ionique, ce qui limite ses performances électrochimiques mais cet obstacle a pu être levé par des nombreux travaux d'optimisation ayant abouti à des procédés d'enrobage (« coating ») de carbone, de diminution de la taille des cristallites (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) ou de dopage approprié. Les dix dernières années ont été fécondes en résultats tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué [22]. Des centaines de publications et de brevets ont été produits sur des procédés de synthèse variés pour préparer des poudres LiMPO_4 « optimisées » pour les applications batteries. La synthèse à l'état solide est la méthode la plus « robuste » et la plus

conventionnelle utilisée industriellement pour préparer des poudres pour les LIBs, du fait de son apparente relative simplicité, idéale pour la production continue à grande échelle. Les synthèses en solution sont plus versatiles, avec la possibilité d'utiliser un grand éventail de solvants : aqueux, organiques, polyols, ou plus récemment, liquides ioniques. Pour plus de détails, on peut se référer à une revue exhaustive sur la synthèse de matériaux nanostructurés pour les LIBs [23]. En ce qui concerne l'utilisation réelle de LiFePO_4 dans les cellules commerciales pour les applications à longue durée de vie (i.e. pour les véhicules électriques ou hybrides), un besoin croissant est né, afin d'implémenter des modèles globaux fiables pour améliorer le design du pack de batteries et pour réaliser l'intégration finale de la batterie à un système de gestion de la batterie (BMS) à bord [24-26]. Pour atteindre cet objectif, l'analyse approfondie des données expérimentales en vieillissement est en cours dans plusieurs groupes et compagnies.

Une recherche ciblée vers les polymorphes de LiVOPO_4 a également été développée, avec à la clé des capacités importantes autorisées par l'utilisation des deux couples redox du vanadium $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ et $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ [27, 28]. En ce qui concerne l'augmentation de la tension de travail, la préparation de la triplite LiFeSO_4F a été couronnée de succès et concurrence favorablement LiFePO_4 [29]. La différence la plus spectaculaire entre la forme ordonnée (tavorite) et désordonnée (triplite) de LiFeSO_4F concerne leur réactivité électrochimique par rapport au lithium, qui a lieu à 3,6 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ pour la forme tavorite contre 3,9 V pour la triplite (**Figure 1.5**). Le potentiel redox de 3,9 V est le plus élevé jamais reporté pour le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans un composé inorganique. Il excède de 450 mV celui de LiFePO_4 .

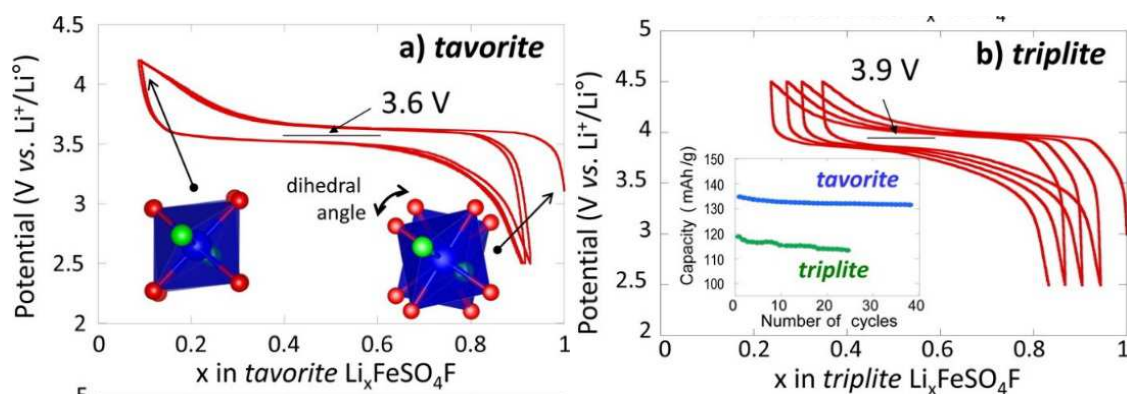


Figure 1.5. Performances électrochimiques de LiFeSO_4F (a) tavorite et (b) triplite [29].

I.1.3 Les matériaux d'électrode négative et les électrolytes

Le premier concept d'accumulateur au lithium (batterie lithium-métal) était fondé sur l'utilisation du lithium métal comme électrode négative. Un des avantages du lithium est sa faible masse molaire, d'où une capacité massique théorique très élevée (3883 mAh g^{-1}), mais aussi son pouvoir fortement réducteur ($E_0 = -3,03 \text{ V vs. ENH}$) qui couplé à une électrode positive, engendre une tension élevée (**Figure 1.2**). Cependant, le lithium présente des inconvénients majeurs qui sont liés à sa réactivité dans la plupart des électrolytes à l'origine d'une rechargeabilité insuffisante. Dans certains cas ultimes, la formation de dendrites à sa surface peut mener à des courts circuits mettant en jeu la sécurité du système [30]. C'est en 1980 que le concept d'intercalation de l'électrode positive a été transposé à l'électrode négative, et l'utilisation du carbone graphitique comme matériau d'intercalation du lithium a ainsi été proposé pour la première fois par R. Yazami et P. Touzain [31, 32]. Le potentiel moyen de fonctionnement de l'électrode Li_xC_6 ($0 < x < 1$) est d'environ $150 \text{ mV vs. Li}^+/\text{Li}$ très proche de celui du lithium, et la capacité théorique atteinte lors de la réduction du graphite au stade final LiC_6 est égale à 372 mAh g^{-1} qui ne représente que 10% de la capacité atteinte par le lithium métal [33]. Cette véritable avancée dans le domaine des électrodes négatives est à l'origine du concept de batterie « lithium-ion », et à la commercialisation de ce dispositif avec, à la clé, des performances inégalées en termes de durée de vie et de sécurité. Dans le but d'augmenter la capacité et de minimiser les pertes irréversibles à la négative par formation d'une couche de passivation (appelée « solid electrolyte interface » ou SEI) [34, 35], de nombreux travaux se sont développés selon deux directions : l'amélioration des matériaux carbonés et la recherche de nouvelles alternatives à l'électrode de graphite. Pour de plus amples détails, nous renvoyons à une revue [36] faisant le point sur ces aspects.

L'électrolyte est également un élément crucial en termes de performances, de sécurité et de coût [37, 38]. Les électrolytes liquides sont constitués d'un sel de lithium et d'un solvant aprotique, car tout proton mobile est inévitablement réduit en hydrogène à bas potentiel, et dipolaire pour favoriser une bonne dissolution du sel de lithium et donc une meilleure conductivité de l'électrolyte. Ils affichent des conductivités de l'ordre de $10^{-2}/10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante. Après plusieurs années de recherche, le choix des alkylcarbonates s'est finalement imposé car c'est celui qui respecte le mieux ce cahier des charges. Les solvants les plus employés sont des composés à forte constante diélectrique ($\epsilon_T > 30$) comme par exemple le carbonate de propylène (PC) ou le carbonate d'éthylène (EC). Or une forte constante

diélectrique liée à un moment dipolaire élevé (μ), engendre une forte viscosité (η) comme le montre le **Tableau 1.1** qui rassemble les propriétés physico-chimiques de quelques solvants utilisés dans les batteries Li-ion. C'est la raison pour laquelle ces solvants sont utilisés en mélange avec des co-solvants de plus faible viscosité afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte par abaissement de viscosité globale. Parmi les co-solvants utilisés, on peut citer le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate de diéthyle (DEC). Le sel de lithium doit être stable et très soluble dans le solvant utilisé sur une large plage de température. Il doit également avoir un poids moléculaire assez faible et ne pas être la cause de réactions indésirables avec des composants de la batterie. Enfin, il doit être non toxique et si possible bon marché.

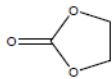
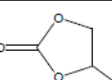
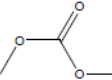
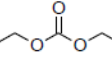
| Solvant | Structure | M (g.mol ⁻¹) | T _{fus} (°C) | T _{éb} (°C) | η (mPa.s) | ϵ_r | μ (D) | ρ (g.cm ⁻³) |
|---------|---|-----------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|--------------|-----------|---------------------------------|
| EC |  | 88 | 36,4 | 248 | 1,90 (40 °C) | 89,78 | 4,61 | 1,321 |
| PC |  | 102 | - 48,8 | 242 | 2,53 | 64,92 | 4,81 | 1,200 |
| DMC |  | 90 | 4,6 | 91 | 0,59 (20 °C) | 3,107 | 0,76 | 1,063 |
| DEC |  | 118 | - 74,3 | 126 | 0,75 | 2,805 | 0,96 | 0,969 |

Tableau 1.1. Propriétés des alkylcarbonates utilisés à 25°C.

On trouve de nombreux sels de lithiums tels que LiPF₆, LiASF₆, « LiTFSI » (LiN(SO₂CF₃)₂), LiBF₄, LiClO₄, « LiBOB » (LiB(C₂O₄)₂). LiPF₆ est le sel le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il offre par rapport aux autres sels un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût. La composition la plus utilisée est basée sur LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC) et carbonate de diméthyle (DMC) connue sous la dénomination « LP30 ». Le **Tableau 1.2** donne un aperçu sur les avantages et inconvénients de ces sels.

| Sels de lithium | Avantages | Inconvénients |
|--------------------|--|---|
| LiPF ₆ | <ul style="list-style-type: none"> -Conductivité très élevée -Excellente stabilité électrochimique -Faible toxicité | <ul style="list-style-type: none"> -Très hygroscopique (formation de HF en présence de trace d'eau) -Prix élevé -Instabilité thermique |
| LiAsF ₆ | <ul style="list-style-type: none"> -Conductivité élevée -Excellente stabilité | <ul style="list-style-type: none"> -Toxique (non utilisé industriellement) |
| LiClO ₄ | <ul style="list-style-type: none"> -Bon marché -Conductivité moyenne -Excellente stabilité | <ul style="list-style-type: none"> -Dangereux et explosif (non utilisé industriellement) |
| LiBF ₄ | <ul style="list-style-type: none"> -Coût modéré | <ul style="list-style-type: none"> -Faible conductivité |
| LiTFSI | <ul style="list-style-type: none"> -Coût modéré -Non toxique -Excellente stabilité thermique | <ul style="list-style-type: none"> -Faible conductivité -Eventuelle corrosion du collecteur du courant en aluminium aux potentiels élevés |
| LiBOB | <ul style="list-style-type: none"> -Bonne stabilité thermique | <ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé |

Tableau 1.2. Comparaison des caractéristiques de quelques sels utilisés dans les batteries lithium-ion.

I.2. Les batteries au sodium

Comme nous l'avons vu précédemment, la technologie de batteries Li-ion est la plus performante des systèmes de batteries, et son essor s'explique par sa capacité à répondre à différentes applications du plus petit module pour les capteurs, la microélectronique aux ordinateurs et maintenant aux véhicules électriques. En outre, cette technologie est mature également pour le stockage stationnaire pour faire face au développement rapide des énergies renouvelables intermittentes. Cette perspective de production de gros modules va renchérir le coût de ces batteries avec des incertitudes d'approvisionnement en lithium, les ressources en lithium étant centralisées dans des pays politiquement et économiquement instables (**Figure 1.6**). A l'heure actuelle, un tiers du lithium mondial produit est déjà absorbé par l'industrie des batteries Li-ion.

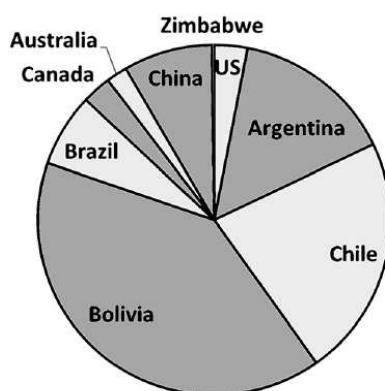


Figure 1.6. Distribution géographique des réserves de lithium. D'après Meridian International Research, 2007.

| | Abondance du cristal /1000 ppm | Disponibilité | Prix (euros kg ⁻¹) | Masse molaire (g mol ⁻¹) | Rayon ionique (Å) | E° (V vs. Li ⁺ /Li) |
|----|--------------------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| Li | 0,01 | centralisé | 6,40 | 6,94 | 0,76 | 0,00 |
| Na | 26 | mondial | 0,22 | 23 | 1,02 | 0,33 |

Tableau 1.3. Grandeurs caractéristiques associées au lithium et au sodium.

Comme l'illustre le **Tableau 1.3**, un des intérêts du sodium réside dans son abondance et sa géolocalisation également répartie dans le monde [39,40], ce qui laisse présager l'avènement d'accumulateurs au sodium peu coûteux (le carbonate de sodium Na₂CO₃ est 30 fois moins cher que le carbonate de lithium Li₂CO₃) et donc bien adaptés à la production de masse et à la

fabrication de gros modules [41,42]. De plus, le sodium ne forme pas d'alliage avec l'aluminium ce qui permet d'utiliser ce collecteur de courant performant et bon marché au pôle négatif à la place du cuivre très coûteux. Ces arguments économiques s'ajoutent au fait que la chimie d'intercalation du sodium est très proche de celle du lithium [43] et à l'existence d'une très grande variété de composés sodiés naturels ou synthétiques.

Cependant, il reste que le sodium est doté d'un pouvoir réducteur légèrement inférieur à celui du lithium (potentiel standard de -2,71 V vs. ENH au lieu de - 3,04 V vs. ENH pour le lithium) et sa masse atomique ainsi que son rayon ionique sont plus élevés que ceux du lithium (voir **Tableau 1.3**). Il en découle que des densités d'énergie massique inférieures sont attendues pour les systèmes au sodium, et probablement une cinétique de réaction plus lente. Néanmoins, nombre d'auteurs s'accordent sur une cinétique de transport du sodium finalement très peu pénalisée par rapport à celle connue pour le lithium dans les réseaux hôtes [44].

Alors que le lithium est considéré comme un ion dur, le sodium est un ion mou, plus polarisable, et donc capable de se déformer. Par conséquent, les déformations structurales induites par les ions sodium lors de leur insertion dans un réseau hôte type oxyde selon la réaction :



peuvent être plus modérées et autoriser ainsi une réversibilité structurale et donc électrochimique attractive avec, à la clé, une durée de vie intéressante.

Ainsi, pour un bon nombre d'applications, pour lesquelles la puissance n'est pas la première nécessité, les batteries sodium-ion représentent une alternative intéressante aux batteries lithium-ion en termes de coût, avec un minimum de sacrifice du point de vue des performances.

Pour ces différentes raisons, on assiste au niveau mondial à un regain d'intérêt pour évaluer de nombreux matériaux connus dans le système Li-ion, aujourd'hui réétudiés dans l'optique d'y insérer du sodium [41-52]. La stagnation des recherches des batteries sodium-ion s'est longtemps expliquée par l'absence d'électrode négative fiable. Ce verrou est maintenant levé avec les potentialités démontrées du carbone dur comme matériau d'électrode négative [44, 45].

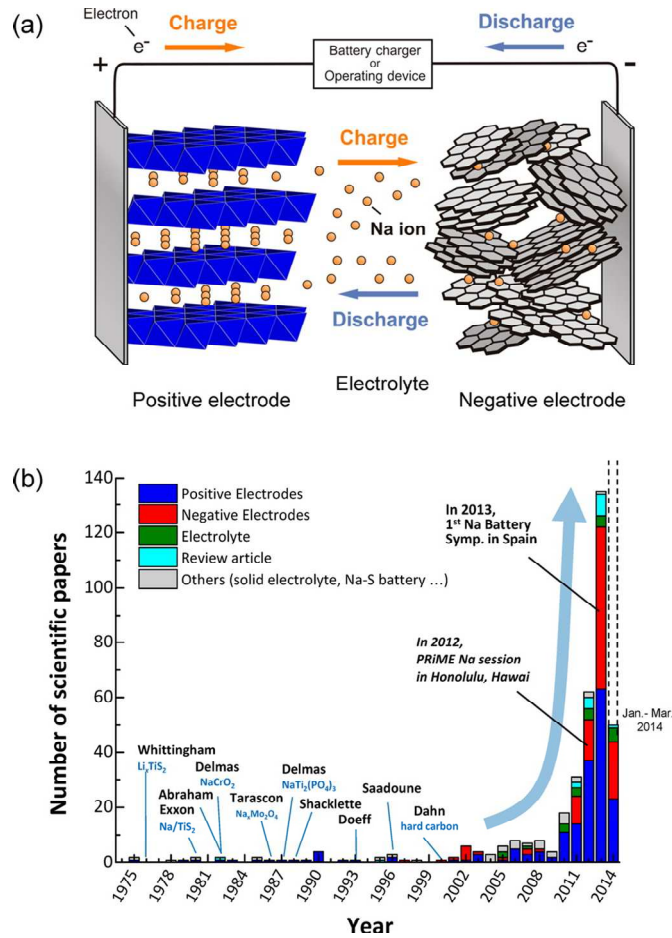


Figure 1.7. (a) Représentation schématique du fonctionnement d’une batterie Na-ion (b) Nombre de publications, portant sur les matériaux d’intercalation du sodium publiés depuis les 30 dernières années [45].

En effet, le concept de batteries sodium-ion a été vraiment démontré en 2011 par l’équipe de S. Komaba [44] avec une électrode positive constituée d’un oxyde de métal de transition lamellaire et d’une négative en carbone dur (**Figure 1.7a**). Depuis, la recherche sur le système Na-ion s’est intensifiée avec environ 230 articles pour la seule année 2014 (**Figure 1.7b**) et le double pour l’année 2016.

I.2.1. Les matériaux d'électrode positive

De nombreuses communications sont données sur l'exploration des potentialités de matériaux oxydes et phosphates et près d'une centaine de publications est produite par an contre moins d'une dizaine sur le même thème il y a 7 ans par exemple. La comparaison des systèmes Li/LiCoO₂ et Na/NaCoO₂ de la **Figure 1.8** indique une tension inférieure (de 1 V à 400 mV selon la profondeur de charge-décharge).

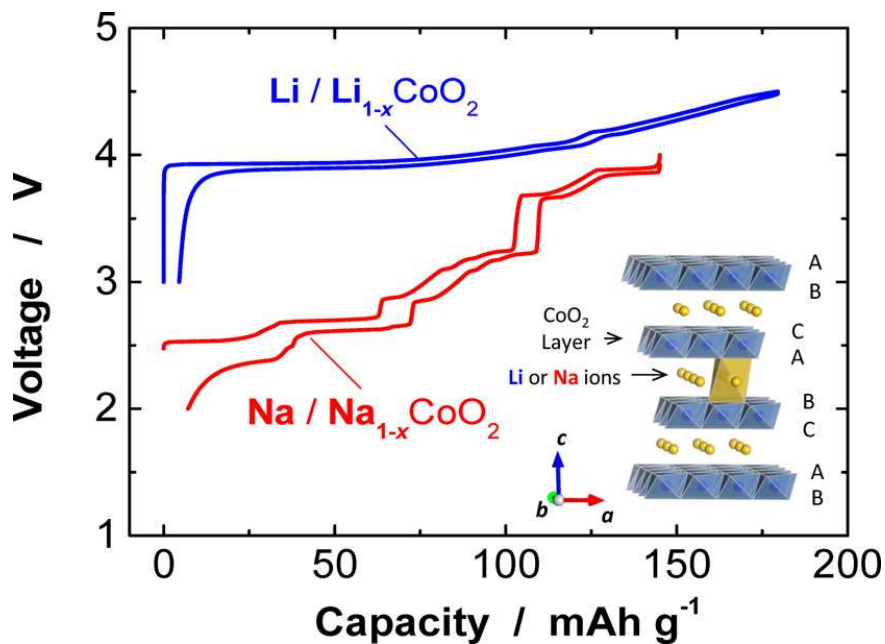


Figure 1.8. Comparaison des deux matériaux lamellaires MCoO₂ (M = Li, Na) [45].

Des travaux de l'équipe de S. Komaba [44] ont démontré que le couple NaNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ (120 mAh g⁻¹) // carbone dur (240 mAh g⁻¹) est performant grâce aux caractéristiques des deux électrodes en milieu 1M NaClO₄/PC (**Figures 1.9 et 1.10**). Une couche de passivation constituée surtout de composés inorganiques joue le même rôle que la SEI sur graphite pour le système au lithium. Ainsi, il a été possible de faire cycliser des cellules NaNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ /carbone dur à des densités de courant comprises entre 25 et 300 mA g⁻¹ sur plus de 80 cycles avec à la clé des capacités spécifiques comprises entre 200 et 150 mAh g⁻¹, respectivement [44]. De façon surprenante, et il s'agit là d'une remarque faite par de nombreux groupes, l'aspect cinétique n'est pas aussi pénalisant que ne le laissait prévoir le critère de taille du cation.

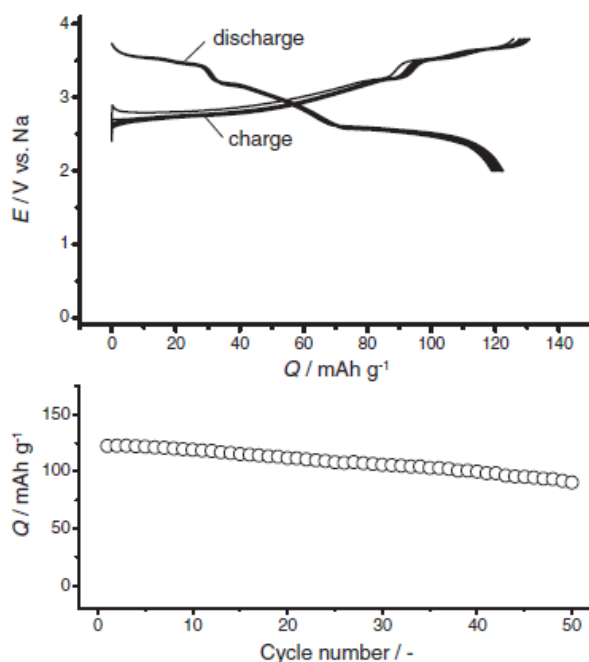


Figure 1.9. Profils de charge-décharge de $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. 1M NaClO_4 /PC (25 mA g^{-1}) [44].

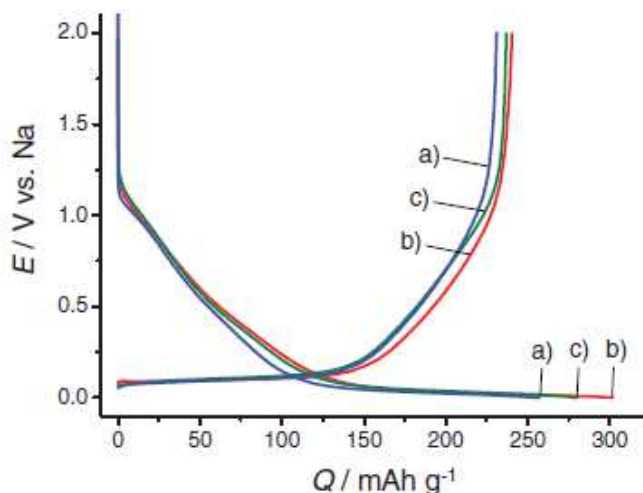


Figure 1.10. Profils de charge-décharge de carbone dur. 1M NaClO_4 dans a) EC, b) PC, c) BC butylene carbonate (25 mA g^{-1}) [44].

Dans la famille des oxydes lamellaires intéressants, il faut souligner les performances des composés NaFeO_2 , NaCoO_2 , $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$, $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$ et $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (**Figures 1.11** et **1.12**). Des capacités spécifiques situées entre 80 et 150 mAh g^{-1} sont obtenues selon la composition [45, 53]. Il s'agit déjà de capacités intéressantes par rapport aux systèmes du lithium et disponibles à des tensions élevées de 3 V , voire plus. Comme l'illustre la **Figure 1.12**, il est remarquable de noter que des capacités importantes sont encore disponibles à des

régimes élevés de plusieurs C (120 mAh g⁻¹ à 20C pour le composé NaFe_{0,5}Co_{0,5}O₂ par exemple) [45, 53].

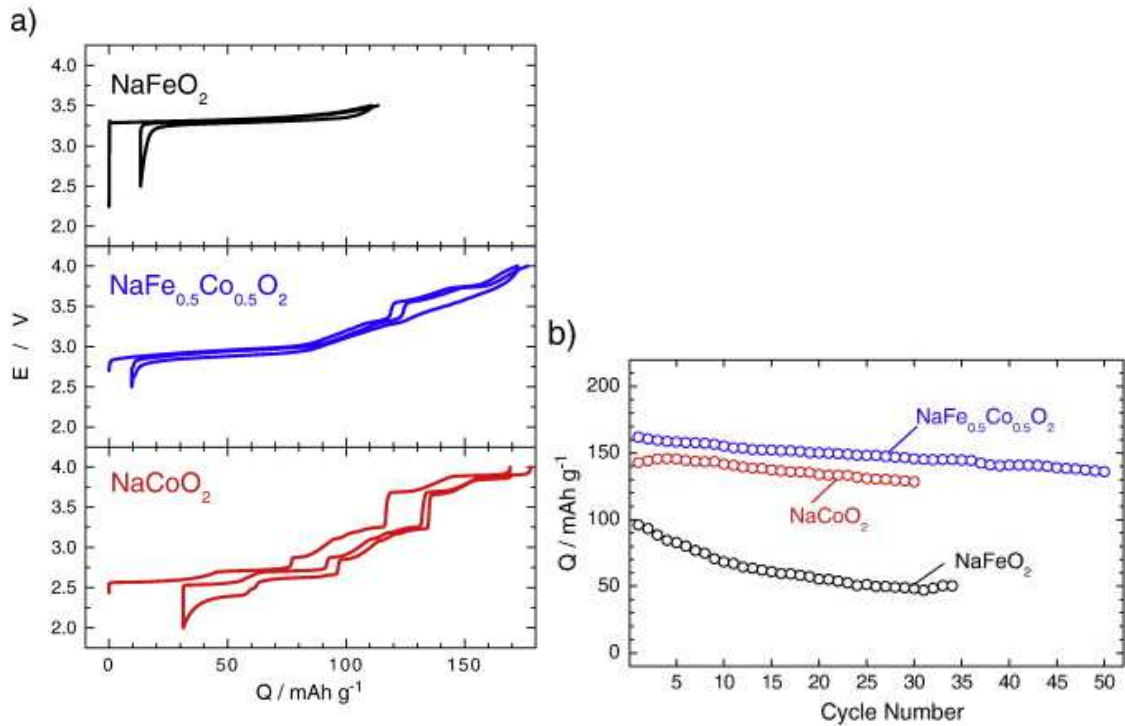


Figure 1.11. Comparaison des performances de cellules Na/NaFeO₂, Na/NaCoO₂ et Na/NaFe_{1/2}Co_{1/2}O₂ [53].

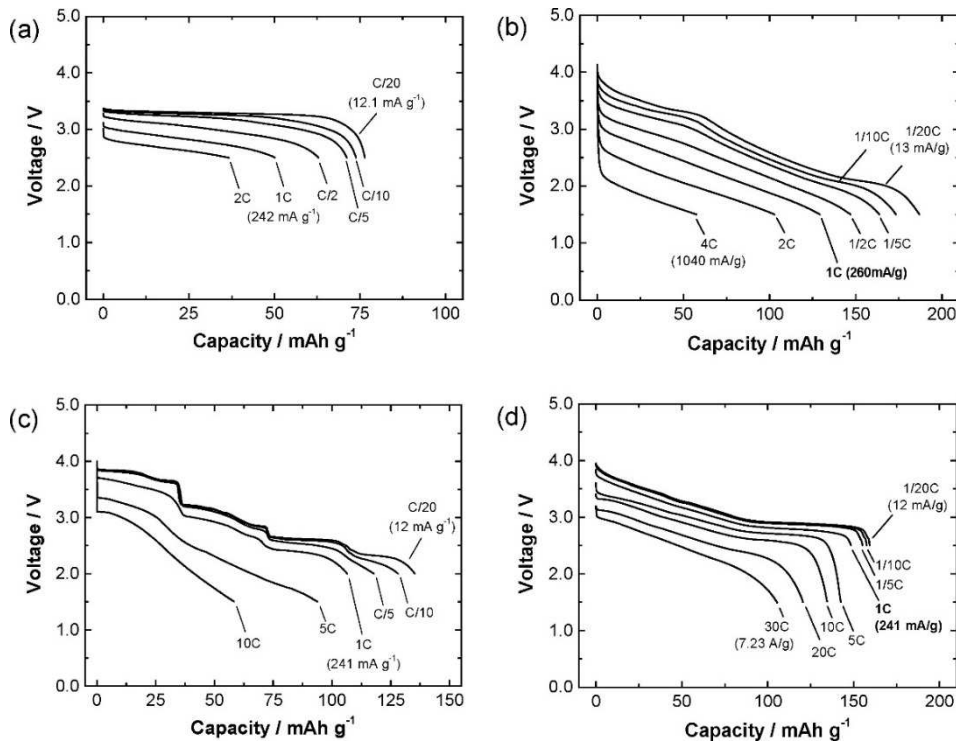


Figure 1.12. Comparaison des performances de cellules (a) Na/NaFeO₂, (b) Na/Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂, (c) Na/Na_{2/3}CoO₂, et (d) Na/NaFe_{1/2}Co_{1/2}O₂ [45].

Le concept de batterie Na-ion a été ensuite confirmé avec le système C // 1M NaPF₆/PC-EC-DMC // Na₃V₂(PO₄)₂F₃ [54].

La phase lamellaire NaNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3} (Na-NMC), isostructurale de NaCoO₂, et qui correspond à son homologue Li-NMC pour la batterie Li-ion, a été également étudiée [55]. L'extraction réversible de 0,5 ion sodium par mole d'oxyde est possible, ce qui permet d'accéder à une capacité de 120 mAh g⁻¹ entre 3,75 V et 2 V avec une succession de transitions de phases (zones mono et diphasées) faisant intervenir une transition hexagonale-monoclinique réversible. La tenue en cyclage à C/10 est remarquable sur une trentaine de cycles. De plus, ce matériau présente une bonne tenue aux régimes puisqu'une capacité de 80 mAh g⁻¹ est encore disponible au régime C. La tension maximale ne pouvant dépasser 4 V en milieu électrolytique NaClO₄/EC-DMC, la capacité atteinte est intrinsèquement inférieure au Li-NMC puisque le système du cobalt ne peut être engagé. (**Figure 1.13**) [55].

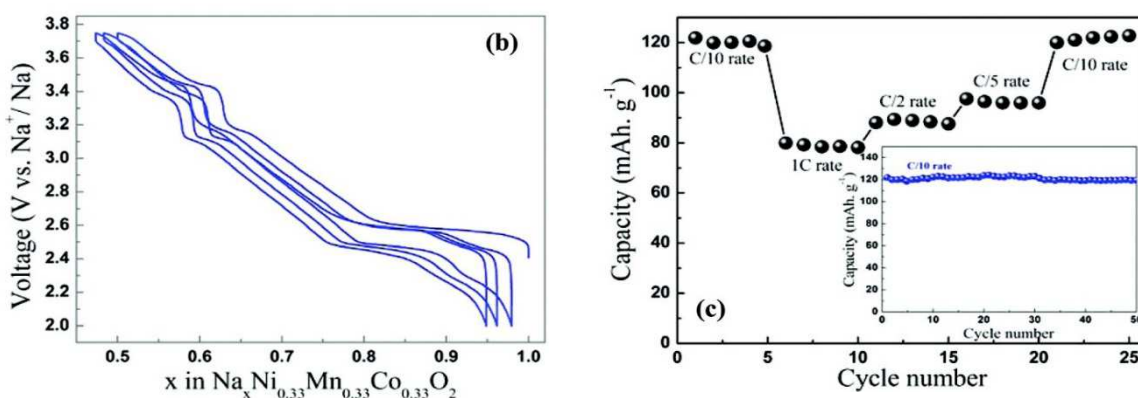


Figure 1.13. Tests en cyclage à C/10 de NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (b) et tests de tenue aux régimes (c) en milieu NaClO₄/EC-DMC // carbone dur [55].

Toujours dans la catégorie des composés lamellaires, C. Johnson *et coll.* [56] ont démontré des performances attractives pour une cellule complète Na-ion utilisant du carbone dur et le composé lamellaire NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ : tension moyenne de 2,75 V vs. Na⁺/Na pour une capacité de 100 mAh g⁻¹ sur 150 cycles au régime de 1C (**Figure 1.14**).

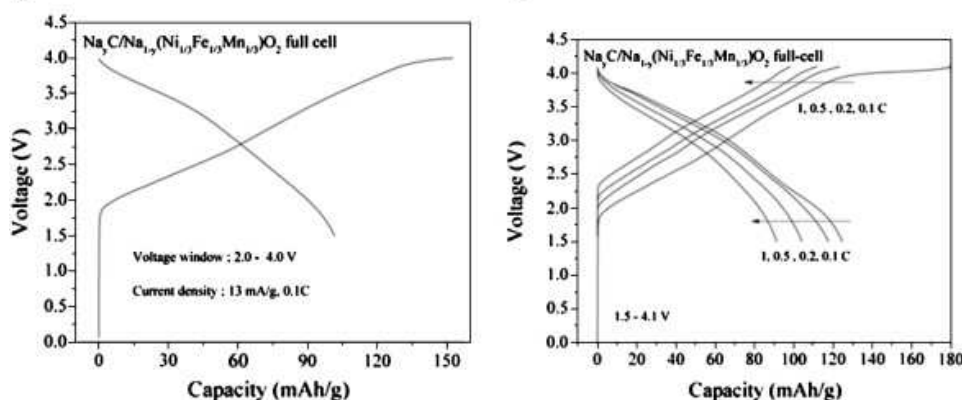


Figure 1.14. Performances de cellules Na-ion complètes $\text{Na}_y\text{C} // \text{Na}_{1-y}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; ($\sim 0 < y < 0,7$ (charge)) [56].

Très récemment, la reprise par des équipes chinoises et coréennes de travaux initiés par l'équipe de J. P. Pereira-Ramos en 1993 sur la birnessite de manganèse de structure lamellaire [57] confirme les potentialités de ce système. L'avantage majeur de la birnessite est son faible coût du fait de sa composition en manganèse. Cependant, si certains résultats justifient que ce système soit étudié, de nombreuses contradictions subsistent quant à l'intérêt de disposer d'un composé hydraté ou non [58,59]. En effet, l'équipe de H. Zhou [58] indique que les performances de $\text{Na}_{0,33}\text{MnO}_{1,66}$ sont meilleures si l'oxyde est traité à 200°C alors que K. W. Nam *et coll.* [59] soulignent le rôle important de l'eau inter-feuillets sur la tenue en cyclage de $\text{Na}_{0,71}\text{MnO}_2, 0,25\text{H}_2\text{O}$ qui est caractérisé par un large espace inter-plans de $7,16 \text{ \AA}$ (**Figure 1.15**). Le matériau hydraté présente de meilleures performances en cyclages et une capacité spécifique supérieure à la forme anhydre, ceci d'un facteur 3 par exemple au bout de 30 cycles à $C/15$ (**Figures 1.15a-b**). Au régime $2C/5$, le matériau $\text{Na}_{0,71}\text{MnO}_2, 0,25\text{H}_2\text{O}$ présente une capacité de 120 mAh g^{-1} et encore 100 mAh g^{-1} après une centaine de cycles (**Figure 1.15c**). Sa résistance à la densité de courant est également améliorée par rapport au composé anhydre (**Figure 1.15d**). Dans tous les cas, la durée de vie à long terme de ces oxydes de manganèse lamellaires n'est cependant pas résolue, avec ou sans eau de réseau.

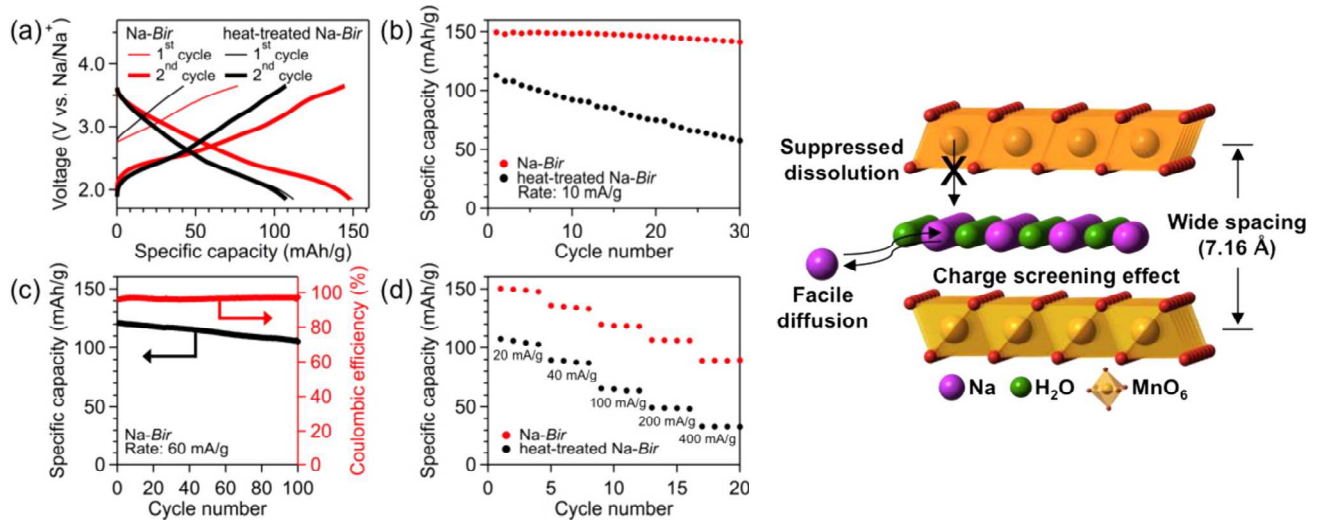


Figure 1.15. Performances de la birnessite au sodium Na-Bir hydratée (en rouge) et anhydre (en noir) (a) (b) au régime C/15 (10 mA g⁻¹); (c) au régime 2C/5 (60 mA g⁻¹); (d) influence de la densité de courant [59].

Les fluorophosphates de fer semblent des matériaux prometteurs [45]. Na₂FePO₄F a été particulièrement étudié [60-62]. Sa synthèse est réalisée par réaction à l'état solide en présence de précurseurs carbonés pour l'obtention d'un composé enrobé de carbone [62]. Son comportement électrochimique est illustré dans la **Figure 1.16** [62]. Na₂FePO₄F présente une tension de travail assez élevée (≈ 3,0 V vs Na⁺/Na) et une capacité réversible de l'ordre de 110 mAh g⁻¹, qui correspond à 90% de la capacité théorique attendue pour l'échange d'un électron (couple redox Fe²⁺/Fe³⁺). Deux plateaux de potentiel bien définis situés à 3,06 et 2,91 V sont observés, ainsi qu'une faible hystérèse (**Figure 1.16**).

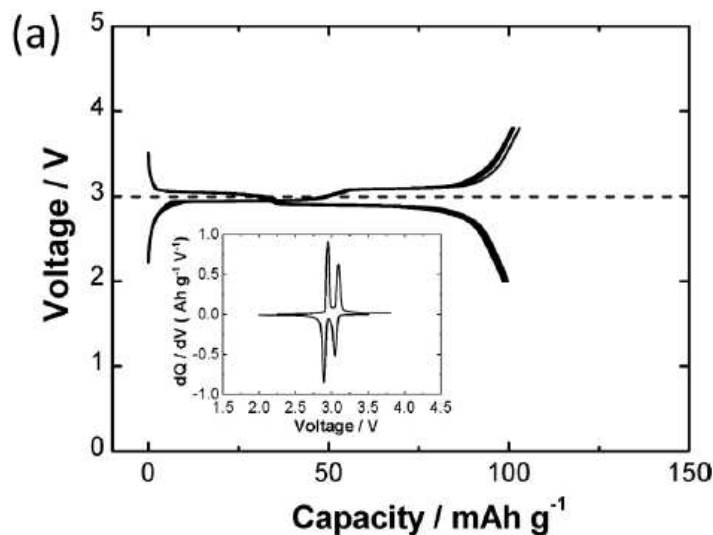


Figure 1.16. Courbes de charge-décharge d'une cellule Na // Na₂FePO₄F. Densité de courant : 6,2 mA g⁻¹ [62].

Des performances attractives ont vu le jour avec $\text{NaV}(\text{PO}_4)\text{F}$ en 2003 [63]. Ce matériau, qui est préparé par mélange de réactifs solides entre NaF et VPO_4 , existe sous deux formes polymorphes : une phase monoclinique basse température et une phase tétragonale haute température. Une capacité réversible de 100 mAh g^{-1} basée sur le couple redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ est obtenue à une tension moyenne de 3,7 V. L'étude en cyclage révèle cependant un déclin de la capacité de près de 50% après 30 cycles, avec un bilan en première charge fortement impacté attribué à des réactions irréversibles à la surface de l'anode en carbone. La durée de vie du système peut être améliorée en substituant le vanadium partiellement par de l'aluminium ou du chrome dans le cas de la phase basse température.

Encore plus récemment, deux autres structures ont été décrites avec des performances remarquables. Il s'agit des composés $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (type NASICON) [64] et $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [65]. Les structures de ces deux édifices polyanioniques sont illustrées dans la **Figure 1.17**.

Du point de vue électrochimique $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ présente une rétention remarquable de capacité aux densités de courant élevées (**Figure 1.18a**) avec 50% de la capacité initiale encore disponible après 30 000 cycles à 40C [64]. Le composé $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ exhibe pour sa part un comportement attractif avec une capacité de 120 mAh g^{-1} et un profil de décharge-charge faisant apparaître deux plateaux de potentiel à 4,1 V et 3,6 V [65], ce qui constitue des tensions élevées pour un composé au sodium (**Figure 1.18b**).

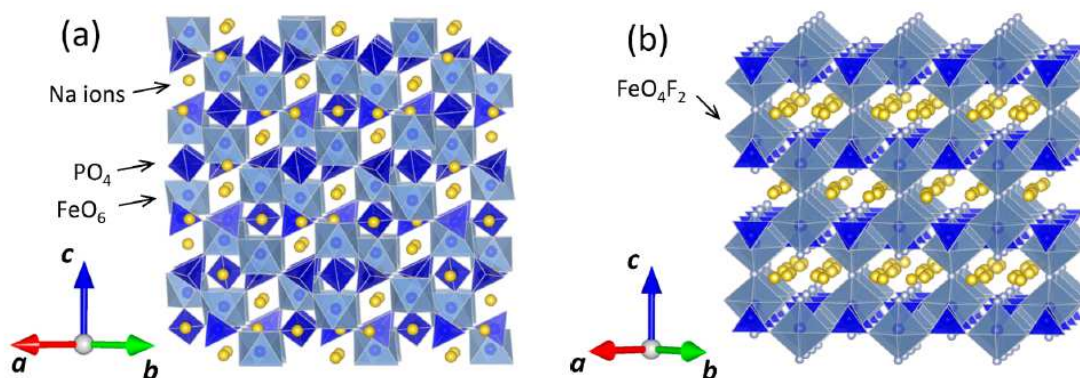


Figure 1.17. Structures de (a) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [45].

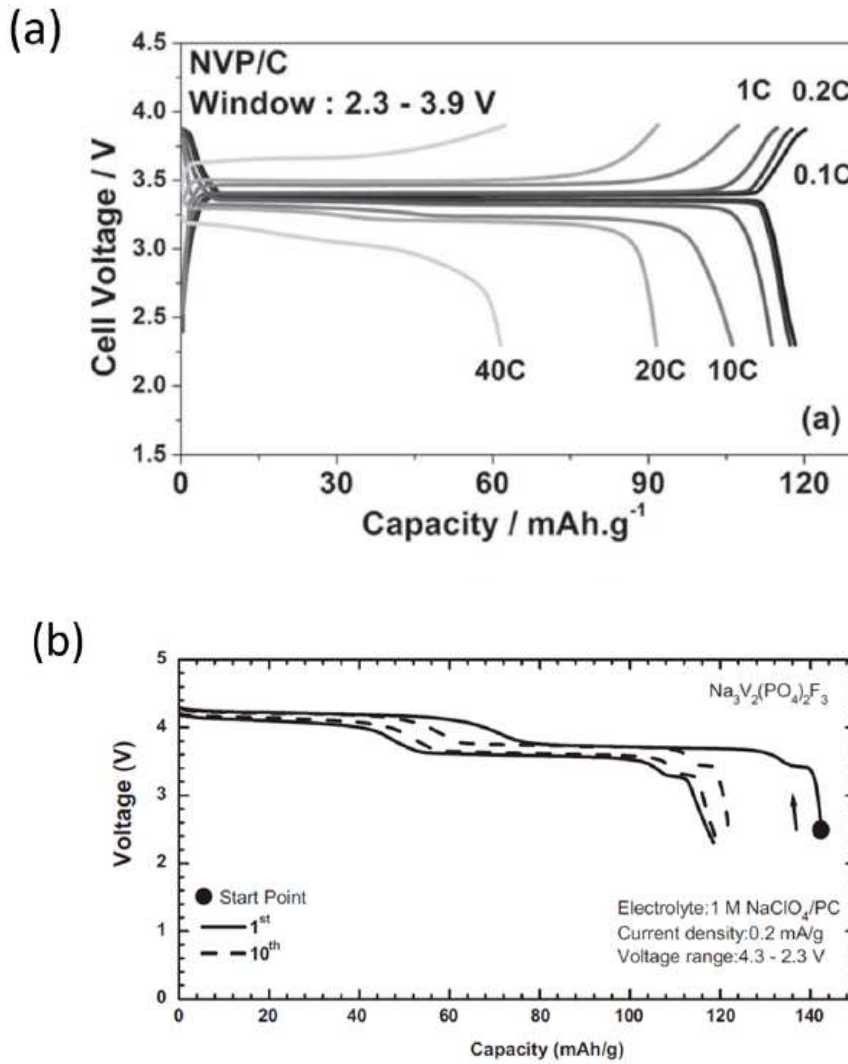


Figure 1.18. Comparaison des performances de (a) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [64]; (b) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [65].

En novembre 2015, une équipe française a développé la première batterie utilisant des ions sodium au format « 18650 » délivrant une densité d'énergie de 90 Wh kg^{-1} sur 2000 cycles et une recharge rapide [66]. Cette annonce démontre les potentialités réelles offertes par les batteries Na-ion. Dans le prototype cité, l'électrode positive serait constituée de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

L'insertion du sodium dans des oxydes et/ou bronzes de vanadium a également fait l'objet de nombreux travaux. Déjà en 1989, l'équipe de J. P. Pereira-Ramos s'est intéressée au bronze $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [67] et plus récemment une forme nanométrique de ce même composé sous forme de nanotiges a été considérée [68]. Des capacités spécifiques intéressantes, de l'ordre de 80 à 150 mAh g^{-1} sont obtenues mais la durée de vie de ce système reste insatisfaisante (**Figure 1.19**).

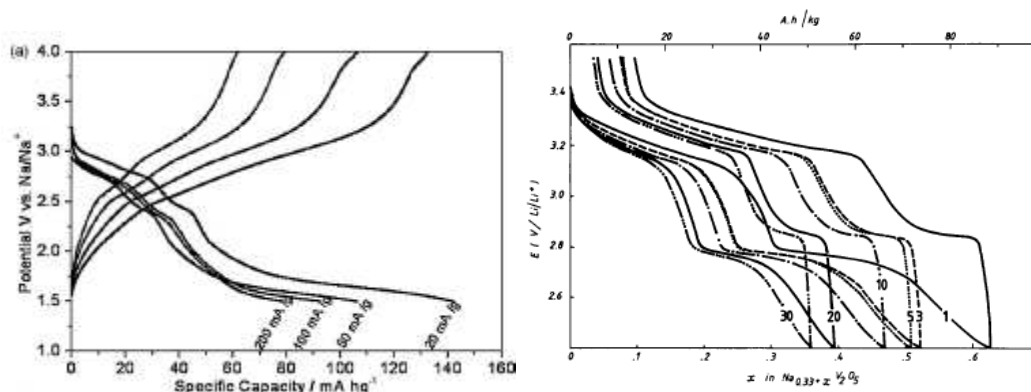


Figure 1.19. Performances électrochimiques de $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (a) poudre micrométrique [67] (b) nanotiges [68]. régime C/10.

Avec le regain d'intérêt pour les systèmes au sodium, d'autres formulations de bronzes au vanadium ont été testées dans des cellules au sodium. Des capacités spécifiques de l'ordre de 120 mAh g^{-1} à des régimes de C/10-C/50 ont été rapportées pour les composés $\text{Na}_{1,5+x}\text{VO}_3$ [69] et NaVO_2 [70]. Cependant, cette capacité n'est disponible qu'à une tension de 1,8 V vs. Na^+/Na pour $\text{Na}_{1,5+x}\text{VO}_3$ [69] et la tenue en cyclage n'est pas étudiée au-delà de 8 cycles (**Figure 1.20**). Dans le cas de Na_xVO_2 [70], le profil de charge-décharge est très complexe et présente de nombreux plateaux de potentiel avec plus de 50% de la capacité centrée aux alentours de 1,6/ 1,7 V vs. Na^+/Na (**Figure 1.21**).

D'autre part, l'équipe de J. P. Pereira-Ramos a très récemment démontré qu'on pouvait cycliser réversiblement l'oxyde orthorhombique V_2O_5 en milieu sodium [71] à température ambiante. Après formation électrochimique *in situ* du bronze NaV_2O_5 de structure orthorhombique présentant un espace inter-feuillets accru de 10%, il est possible de cycliser entre 4 V et 1 V vs. Na^+/Na sur 0,8 Na^+ échangés réversiblement à C/10, ce qui correspond à une capacité de 120 mAh g^{-1} (**Figure 1.22**). La tension de décharge moyenne de 1,40 V vs. Na^+/Na pour l'insertion du sodium dans NaV_2O_5 peut être comparée avec le potentiel de décharge de 2 V vs. Li^+/Li rapporté pour l'insertion du lithium dans la variété α' - NaV_2O_5 [72]. Si l'on prend en compte la différence de potentiel de 0,3 V entre les couples redox Na^+/Na et Li^+/Li , ceci

suggère que l'insertion du sodium est plus difficile et se produit 0,3 V plus bas que celle du lithium. La même valeur de potentiel de décharge a été reportée par K. West *et coll.* [73] pour l'insertion du sodium dans V_2O_5 à 80°C , indiquant qu'un effet de taille explique probablement cette différence.

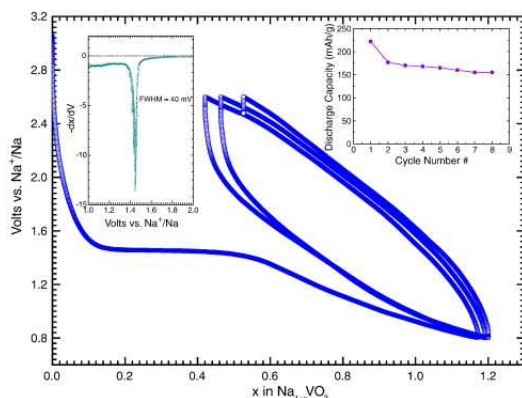


Figure 1.20. Courbes de cyclage galvanostatique de $\text{Na}_{1,5+x}\text{VO}_3$ [69] C/50.

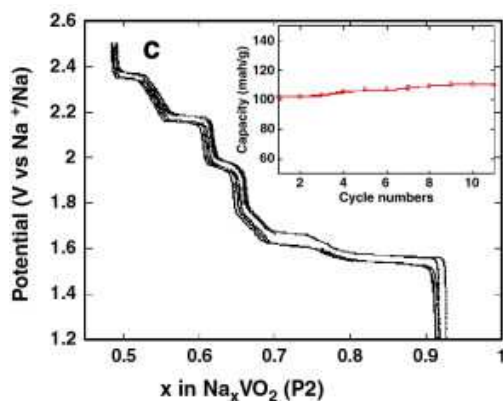


Figure 1.21. Courbes de cyclage galvanostatique de Na_xVO_2 [70] C/20.

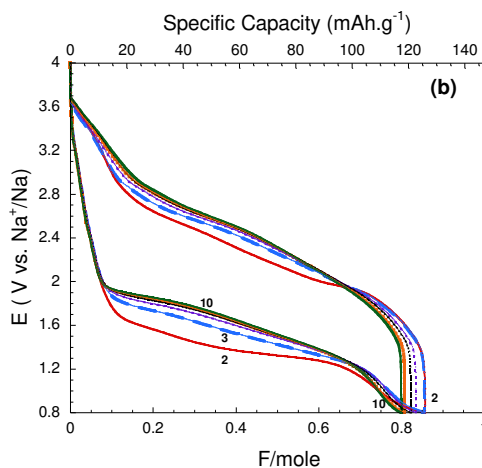


Figure 1.22. Courbes de cyclage galvanostatique de NaV_2O_5 [71] C/10 ; 1M NaClO_4/PC .

Les travaux de S. Tepavcevic *et coll.* sur des films de xérogel de pentoxyde de vanadium à la densité de courant de 20 mA g^{-1} annonçaient également l'intérêt du système V_2O_5 avec la démonstration de capacité de l'ordre de 200 mAh g^{-1} aux alentours de $2,75 \text{ V}$ [74]. En effet, des nanoparticules de xérogel de V_2O_5 préparées par synthèse solvothermale ont conduit récemment à des capacités remarquables de 230 mAh g^{-1} disponibles à une tension moyenne de $2,5 \text{ V}$ avec une tenue en cyclage correcte [75] (**Figure 1.23**). Ces résultats peuvent s'expliquer par un espace inter-feuillets très ouvert, favorable à l'accueil et la diffusion du sodium pratiquement double de celui connu pour l'oxyde de base V_2O_5 .

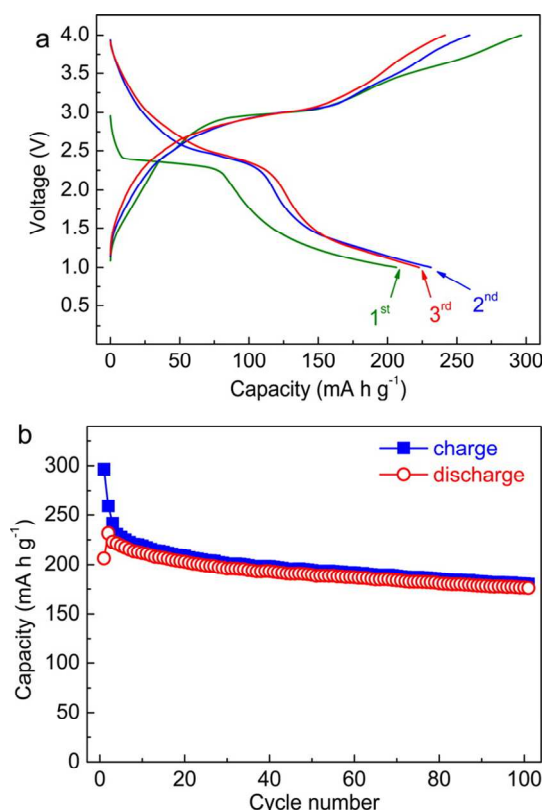


Figure 1.23. Comportement en cyclage de nanoparticules de xérogel de V_2O_5 (structure bicouches) en configuration électrode composite. [75] ; (80 mA g^{-1}).

I.2.2. Les matériaux d'électrode négative

Depuis la démonstration de la possibilité d'utiliser du carbone dur en place du graphite à la négative [44], des avancées réelles du côté de la négative sont proposées avec $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [76] stable à l'air et capable de délivrer une capacité de 200 mAh g^{-1} à $0,3 \text{ V}$ vs. Na^+/Na sur la mise en jeu du couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ (**Figure 1.24**). Il s'agit là d'un potentiel inhabituellement bas pour le système redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Un processus réversible biphasé est mis en jeu.

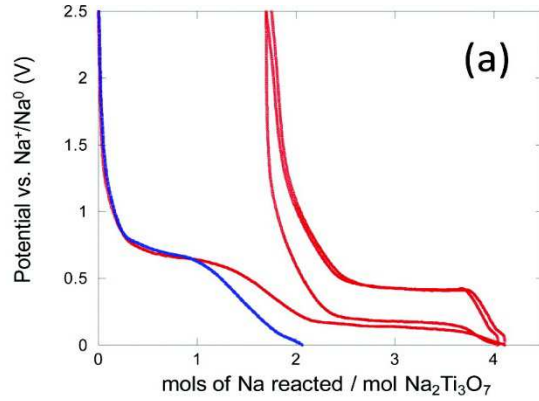


Figure 1.24. Courbes de décharge-charge de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ au régime C/25 [76].

D'autres degrés d'oxydation du titane comme le couple $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ peuvent être utilisés comme dans le cas de la négative $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ et qui travaille vers 0,5 V pour 1 Faraday par titane. D'ailleurs le même matériau peut être désintercalé sur le même nombre de sodium, soit 2Na^+ par mole et servir de positive avec le couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$.

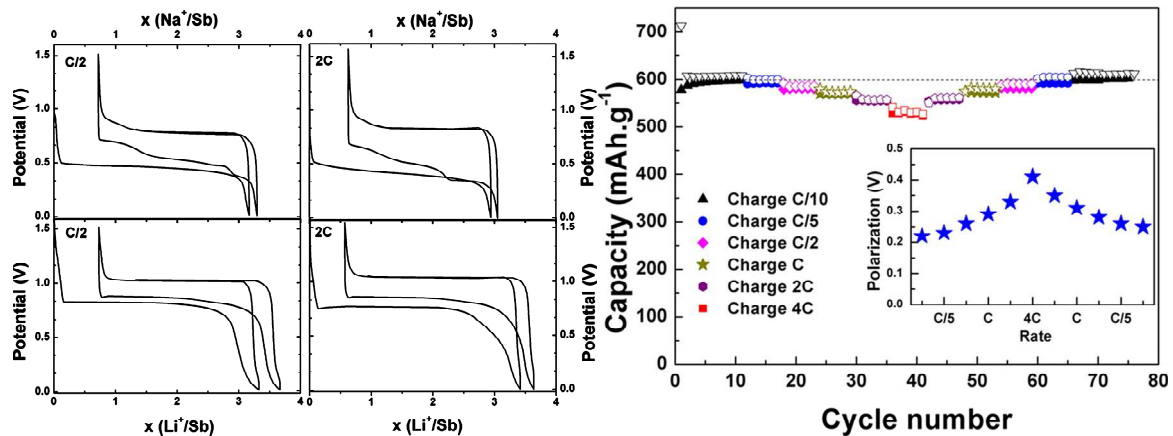


Figure 1.25. Cyclage et influence de la densité de courant sur les performances d'une électrode de Sb en milieu sodium. Comparatif des courbes de décharge-charge de Sb dans le cas du sodium et du lithium [77].

Il faut souligner les derniers travaux d'équipes française et chinoise [77,78] sur la possibilité de former électrochimiquement des alliages amorphes Na-Sb. Une remarquable tenue en cyclage dans la gamme 4C à C/10 pour des tensions en moyenne en décharge et en charge de 0,5 V et 0,8 V respectivement, est reportée. Une capacité spécifique de 550 à 600 mAh g^{-1} variant peu sur 160 cycles est observée dans cette large gamme de densité de courant (**Figure 1.25**) [77].

Cet état de l'art sur la recherche mondiale au niveau de la technologie sodium-ion montre un domaine en pleine expansion. En effet, comme l'illustre la **Figure 1.26**, le nombre de matériaux d'électrode positive et négative étudiés a presque doublé entre 2010 et 2013 et ne cesse de croître depuis.

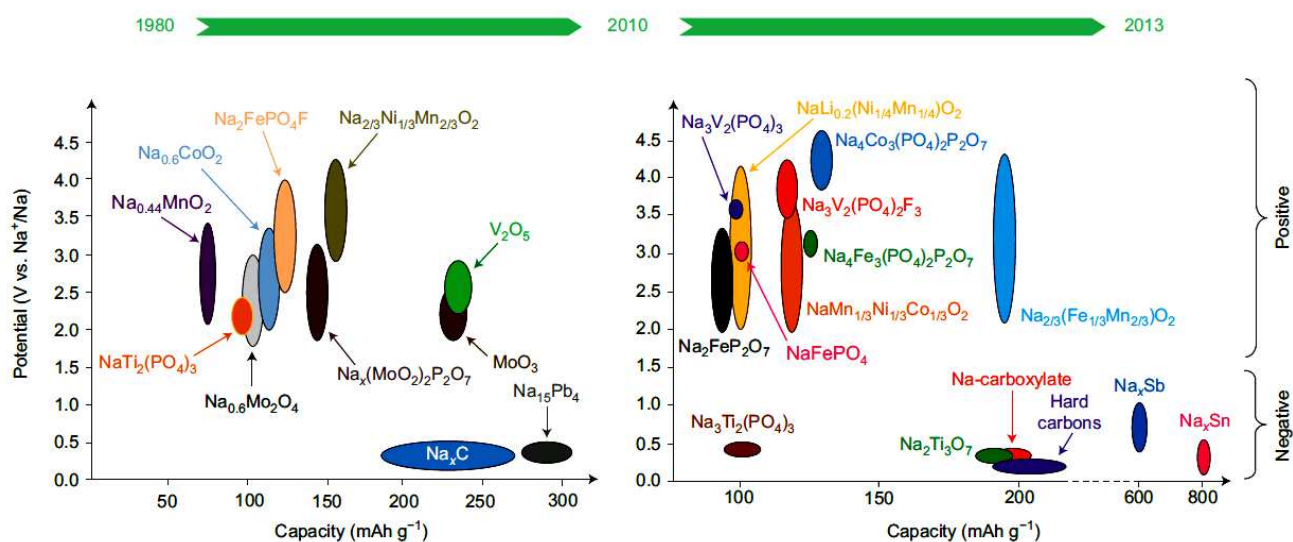


Figure 1.26. Diagrammes tension-capacité représentant les matériaux d'électrode positive et négative pour batterie au sodium décrits dans la période 1980-2010 (à gauche) et 2010-2013 (à droite) [42].

Bibliographie du Chapitre I

- 1- J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359-367.
- 2- M. S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4301.
- 3- J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587-60.
- 4- S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application, *J. Power Sources* 189 (2009) 344-352.
- 5- K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783-789.
- 6- C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries, *Inorganics* 2 (2014) 132-154.
- 7- T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-state redox reactions of LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 volt secondary lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2972-2977.
- 8- G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, CoO_2 , the end member of the Li_xCoO_2 solid solution, *J. Electrochem.* 143 (1996) 1114-1123.
- 9- T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: a possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries, *Chem. Lett.* (2001) 744-745.
- 10- N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 119 (2003) 171-174.
- 11- J. M. Kim, H. T. Chung, The first cycle characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ charged up to 4.7 V, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 937-944.
- 12- M.M. Thackeray, W. I. F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461-472.
- 13- M. M. Thackeray, Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2558-2563.
- 14- R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Saidi, Cathode materials for lithium rocking chair batteries, *Solid State Ion.* 84 (1996) 1-21.
- 15- D. H. Jang, Y. J. Shin, S. M. Oh, Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V $\text{Li} / \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2204-2211.

- 16- D. Guyomard, J. M. Tarascon, Li metal-free rechargeable LiMn_2O_4 / carbon cells: their understanding and optimization, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 937-948.
- 17- M. M. Thackeray, Y. S- Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, S. A. Hackney, Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells, *Electrochem. Solid-States Lett.* 1 (1998) 7-9.
- 18- T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 90-94.
- 19- A. K. Padhi, K. S. Nanjun daswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- 20- M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, On the stability of LiFePO_4 olivine cathodes under various conditions (electrolyte solutions, temperatures), *Electrochem. Solid- State Lett.* 10 (2007) A40-A44.
- 21- D. D. MacNeil, Z. H. Lu, Z. H. Chen, J. R. Dahn, A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes, *J. Power Sources* 108 (2002) 8-14.
- 22- C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries, *Chem Rev.* 113 (2013) 6552-6591.
- 23- H. K. Song, K. T. Lee, M. G. Kim, L. F. Nazar, J. Cho, Recent progress in nanostructured cathode materials for lithium secondary batteries, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3818-3834.
- 24- C. Delacourt, M. Safari, Analysis of lithium deinsertion/insertion in Li_yFePO_4 with a simple mathematical model, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5222-5229.
- 25- M. Safari, C. Delacourt, Mathematical modeling of lithium iron phosphate electrode: galvanostatic charge/discharge and path dependence, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A63-A73.
- 26- F. Liu, N. A. Siddique, P. P. Mukherjee, *Electrochem. Non-equilibrium phase transformation and particle shape effect in LiFePO_4 materials for Li-ion batteries, Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) A143-A147.
- 27- Y. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, $\epsilon\text{-VOPO}_4$: electrochemical synthesis and enhanced cathode behavior, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A721-A728.
- 28- K. L. Harrison, A. Manthiram, Microwave-Assisted solvothermal synthesis and characterization of various polymorphs of LiVOPO_4 , *Chem. Mater.* 25 (2013) 1751-1760.

- 29- G. Rouse, J. M. Tarascon, Sulfate-based polyanionic compounds for Li-ion batteries: synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects, *Chem. Mater.* 26 (2014) 394-406.
- 30- M. Armand, The history of polymer electrolytes, *Solid State Ion.* 69 (1994) 309-319.
- 31- R. Yazami, Ph. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources* 9 (1983) 365-371.
- 32- R. Yazami, D. Guerard, Some aspects on the preparation, structure and physical and electrochemical properties of Li_xC_6 , *J. Power Sources* 43 (1993) 39-46.
- 33- M. Wakihara, Recent developments in lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng. R33* (2001) 109-134.
- 34- R. Kostecki, F. Mc. Larnon, Microprobe study of the effect of Li intercalation on the structure of graphite, *J. Power Sources* 119 (2003) 550-554.
- 35- L. J. Hardwick, M. Marcinek, L. Beer, J. B. Kerr, R. Kostecki, An investigation of the effect of graphite degradation on the irreversible capacity in lithium-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A442-A447.
- 36- M. V. Reddy, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5364–5457.
- 37- K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303-4417.
- 38- K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503-11618
- 39- I. Jackson, I.: 2.4.3 The crust. (Ed.: K. Fuchs, H. Soffel), SpringerMaterials, The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10201917_63.
- 40- W. E. Seyfried, D. R. Janecky, M. J. Mottl, Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (1984) 557–569.
- 41- V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5884–5901.
- 42- D. Larcher, J. M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem.* 7 (2015) 19-29.
- 43- S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, J. Anubhav, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3680-3688.

- 44- S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859-3867.
- 45- N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research developments on sodium-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682.
- 46- S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710–721.
- 47- K. Kubota, S. Komaba, Practical issues and future perspective for Na-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2538-A2550.
- 48- D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L. F. Nazar, The emerging chemistry of sodium-ion batteries for electrochemical energy storage, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 54 (2015) 3431-3448.
- 49- V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martinez, M.H. Han, T. Rojo, Update on Na-based battery materials. A growing research path, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2312–2337.
- 50- M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 947–958.
- 51- B.L. Ellis, L.F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, 16 (2012) 168–177.
- 52- H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen, Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 2338–2360.
- 53- H. Yoshida, N. Yabuuchi, S. Komaba, $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 60-63.
- 54- A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A.E. Demet, J. M. Ateba-Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M. R. Palacin, Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization, *Energy&Environmental Science*, 6 (2013) 2361-2369.
- 55- M. Sathiya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. S. Prakash, Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, *Chem. Mater.* 24 (2012), 1846-1853.
- 56- D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C. Johnson, Layered $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application, *Electrochem. Comm.* 18 (2012) 66-69.

- 57- S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical sodium insertion into the sol-gel birnessite manganese dioxide, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1695-1698.
- 58- S. Guo, H. Yu, Z. Jian, P. liu, Y. Zhu, X. Guo, M. Chen, M. Ishida, H. Zhou, A High-Capacity, Low-Cost Layered Sodium Manganese Oxide Material as Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ChemSusChem* 7 (2014) 2115-2121.
- 59- K. W. Nam, S. Kim, E. Yang, Y. Jung, E. Levi, D. Aurbach, J. W. Choi, Critical Role of Crystal Water for a Layered Cathode Material in Sodium Ion Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3721-3725.
- 60- B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L. F. Nazar, A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries, *Nat. Mater.* 6 (2007) 749-753.
- 61- N. Recham, J. N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, J. M. Tarascon, Ionothermal synthesis of sodium-based fluorophosphate cathode materials, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A993-A999.
- 62- Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, A comparison of crystal structures and electrode performance between $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ synthesized by solid-state method for rechargeable Na-ion batteries, *Electrochemistry* 80 (2012) 80-84.
- 63- J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F , *Electrochem. Solid State Lett.*, 6 (2003) A1-A4.
- 64- K. Saravanan, C. W. Mason, A. Rudola, K. H. Wong, P. Balaya, The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 444-450.
- 65- K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries, *J. Power Sources* 227 (2013) 80-85.
- 66- <https://lejournal.cnrs.fr/articles/batterie-sodium-ion-une-revolution-en-marche>
- 67- S. Bach, N. Baffier, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, Electrochemical sodium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze synthesized by a sol-gel process, *Solid State Ion.* 37 (1989) 41-49.
- 68- H. M. Liu, H. S. Zhou, L. P. Chen, Z. F. Tang, W. S. Yang, Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 814-819.

- 69- G. Venkatesh, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau, Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation, *Electrochem. Comm.* 40 (2014) 100-102.
- 70- D. Hamani, M. Ati, J. M. Tarascon, P. Rozier, Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries, *Electrochem. Comm.* 13 (2011) 938-941.
- 71- D. Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L. T. N. Huynh, L. M. P. Le, J. P. Pereira-Ramos, Electrochemically formed α' - NaV_2O_5 : a new sodium intercalation compound, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 586-593.
- 72- L. Bouhedja, S. Castro-Garcia, J. Livage, C. Julien, Lithium intercalation in α' - $\text{Na}_y\text{V}_2\text{O}_5$ synthesized via the hydrothermal route, *Ionics* 4 (1998) 227-232.
- 73- K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, Sodium insertion in vanadium oxides, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1128-1131.
- 74- S. Tepavcevic, H. Xiong, V. R. Stamenkovic, X. Zuo, M. Balasubramanian, V. B. Prakapenka, C. S. Johnson, T. Rajh, Nanostructured bilayered vanadium oxide electrodes for rechargeable sodium-ion batteries, *ACS Nano*, 6 (2012) 530-538.
- 75- D. Su, G. Wang, Single-crystalline bilayer V_2O_5 nanobelts for high-capacity sodium-ion batteries, *ACS Nano* 7 (2013) 11218-11226.
- 76- P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J. M. Tarascon, M. R. Palacin, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4109-4111
- 77- A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20805-20811.
- 78- L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik, Z. Nie, J. Liu, High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3321-3323.

Chapitre II

Rappels sur le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅

Introduction

Dès les années 1970, le pentoxyde de vanadium α -V₂O₅ (noté V₂O₅) a été un des premiers oxydes identifiés comme matériau d'insertion réversible du lithium [1-5]. Sa structure en feuillets présentant des liaisons inter-couches faibles en fait un composé d'insertion modèle, capable d'insérer jusqu'à 3 ions lithium par mole de V₂O₅. Utilisé comme électrode positive dans une batterie au lithium, V₂O₅ présente une capacité spécifique élevée, de l'ordre de 450 mAh g⁻¹, disponible dans une large fenêtre de tension s'étendant de 3,5 V à 1,8 V vs. Li⁺/Li. Ces propriétés remarquables expliquent que le système Li/V₂O₅ ait fait l'objet d'un grand nombre d'études électrochimiques et structurales [5-24]. Ainsi la courbe de décharge complexe a pu être corrélée à l'existence de transitions de phase successives induites par l'insertion du lithium dans l'espace inter-feuillets, à l'origine de modifications structurales plus ou moins importantes allant du simple écartement des feuillets à leur réorganisation complète. Ces changements structuraux influencent de façon notable les performances électrochimiques de V₂O₅.

Dans ce chapitre, après avoir décrit la structure de V₂O₅, on rappelle le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans cet oxyde. Les caractéristiques structurales des phases lithiées Li_xV₂O₅ (0 < x ≤ 2) produites pendant le fonctionnement sont décrites et discutées en regard du comportement électrochimique observé. Un intérêt particulier est porté sur l'activité électrochimique et la structure de la phase γ -LiV₂O₅, précurseur de γ' -V₂O₅, matériau cible de ce travail de thèse. Enfin, dans une dernière section, la synthèse et la caractérisation structurale de γ' -V₂O₅ sont présentées. Une comparaison avec le composé parent α -V₂O₅ est fournie et l'intérêt de ce matériau vis-à-vis de l'insertion électrochimique d'ions alcalins est présenté.

II.1. L'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅

II.1.1. Structure de V₂O₅

Le composé V₂O₅ adopte une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pmmn* représentée dans la **Figure 2.1**. Les positions atomiques et quelques longueurs de liaisons caractéristiques de V₂O₅ sont rappelées dans le **Tableau 1** [25, 26].

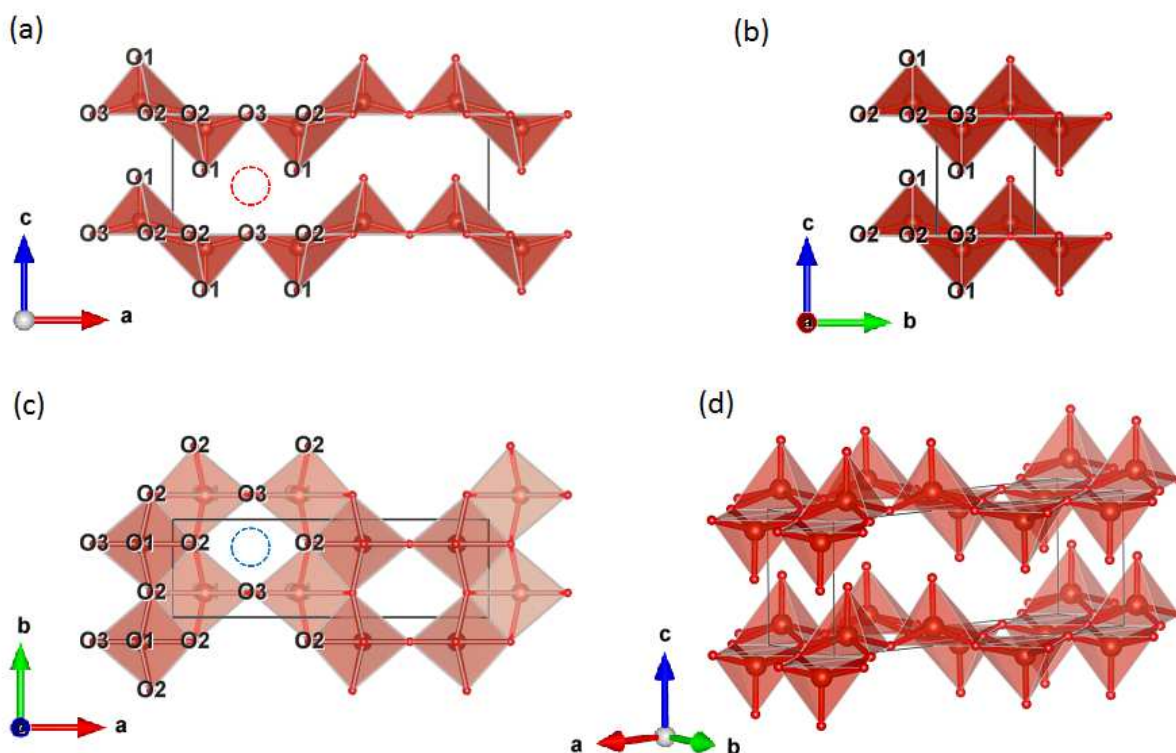


Figure 2.1. Représentation de la structure de V_2O_5 . Projections dans le plan ac (a), plan bc (b), plan ab (c) et représentation en perspective (d). Les cercles en pointillés rouge (a) et bleu (c) représentent les canaux de diffusion selon les axes b et c respectivement.

| Atomes | Position de Wyckoff | x | z | $d_{\text{V-O}}$ des polyèdres |
|----------------|---------------------|-------|-------|---|
| V | $4f$ | 0,101 | 0,892 | - |
| O ₁ | $4f$ | 0,104 | 0,531 | 1,576 Å <i>liaison vanadyle</i> 2,793 Å <i>liaison inter-feuillets</i> |
| O ₂ | $4f$ | 0,931 | 0,003 | 1,877 Å <i>2 liaisons selon l'axe b</i> 2,017 Å <i>liaison selon l'axe c</i> |
| O ₃ | $2a$ | 0,25 | 0,001 | 1,778 Å <i>liaison pontante</i> |

Tableau 2.1. Positions atomiques de la structure de V_2O_5 (groupe d'espace $Pmmn$, $a = 11,512$ Å, $b = 3,564$ Å et $c = 4,368$ Å [26]) et longueurs de liaison V-O_x d'une pyramide à base carrée VO₅.

Comme l'indique la **Figure 2.1**, la structure de V_2O_5 est constituée d'un empilement selon l'axe c de feuillets dont la brique élémentaire est une pyramide à base carrée VO₅. Dans ce polyèdre, les liaisons V-O avec les oxygènes dans le plan ab (base de la pyramide) sont comprises entre 2,017 et 1,778 Å alors que celle entre le vanadium et l'oxygène O₁ du sommet de la pyramide n'est que de 1,576 Å. Ces pyramides sont liées entre elles de deux façons, soit par une arête commune, soit par un sommet. Lorsqu'elles sont liées par une arête commune (formée par les oxygènes O₂), les sommets de ces deux pyramides pointent dans

des directions opposées, c'est-à-dire l'une selon la direction [0 0 1] et l'autre selon la direction [0 0 -1] (**Figure 2.1**). En revanche, lorsque ces polyèdres sont liés par un sommet (oxygène O₃), les sommets de ces pyramides pointent dans la même direction, [0 0 1] ou [0 0 -1]. Enfin, la cohésion entre les feuillets est assurée par les liaisons longues V-O₁ (2,793 Å) de type Van der Waals [27].

L'observation de la structure suggère l'existence de deux canaux différents favorables à l'intercalation d'un cation. Le premier colinéaire à l'axe *b*, est situé dans l'espace inter-feuillets entre les oxygènes O₃ de 2 feuillets adjacents (cercle pointillé rouge de la **Figure 2.1a**) et le second traverse les feuillets par les canaux formés par les oxygènes O₃ et O₂ (cercle pointillé bleu de la **Figure 2.1c**).

II.1.2. Mécanisme structural pendant le fonctionnement électrochimique de V₂O₅

La réaction d'insertion électrochimique du lithium dans V₂O₅ met en jeu le transfert d'électrons et d'ions lithium selon :



La chimie redox du vanadium est très riche, celui-ci possède en effet de nombreux degrés d'oxydation stables (allant de 5+ à 3+). Ainsi, un large éventail de compositions Li_xV₂O₅ (0 < x ≤ 3) peut être obtenu. Nous discuterons ici les phases observées dans la fenêtre de potentiel 4 V – 2,1 V vs. Li⁺/Li (0 < x ≤ 2).

La courbe galvanostatique de réduction-oxydation dans la gamme de tension 4 V – 2,1 V met en évidence plusieurs étapes distinctes (**Figure 2.2**). Un diagramme de phases associées à la réduction de V₂O₅ jusqu'à un potentiel de 2,1 V vs. Li⁺/Li a été proposé par Cocciantelli *et coll.* [9]. Dans la suite de cette section, nous allons décrire les différentes phases obtenues lors de la réduction et la réversibilité des mécanismes structuraux associés.

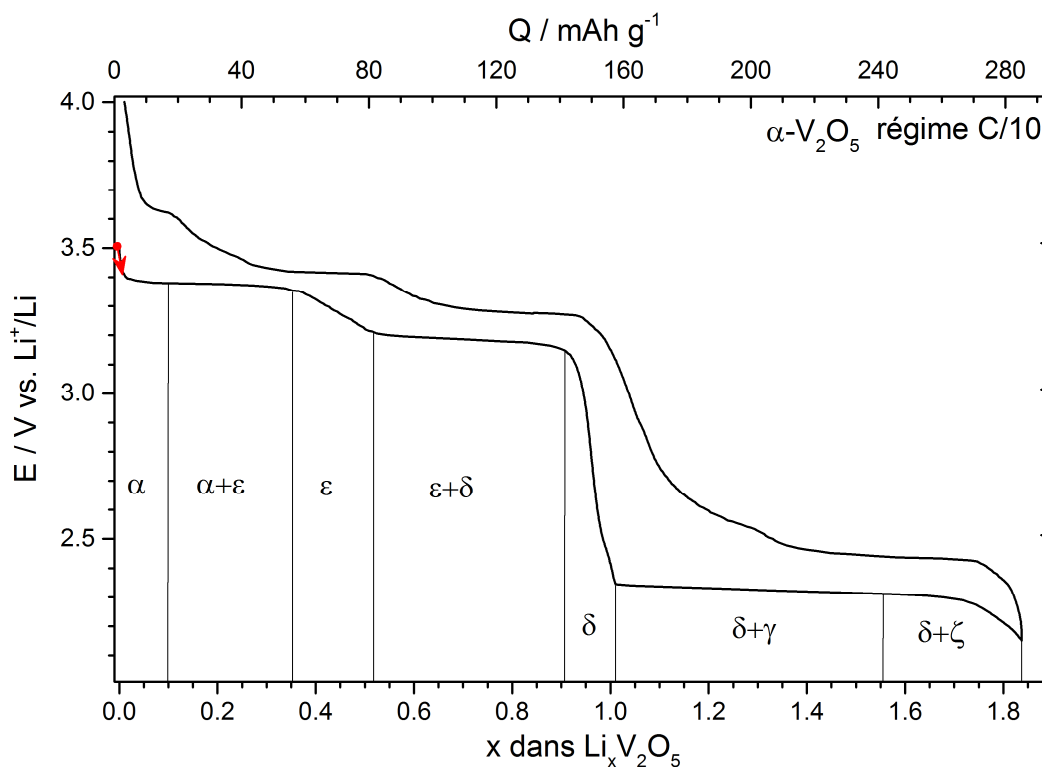


Figure 2.2. Courbe galvanostatique de V_2O_5 enregistrée à température ambiante à régime C/10 dans le domaine de potentiel 2,1-4 V. Les domaines d'existence rapportés sous la courbe sont relatifs au comportement en réduction (adapté de [9]).

A- Phases électrochimiques $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ formées dans le domaine de composition $0 < x \leq 1$

$\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Pour $x < 0,1$, un domaine monophasé est observé et la structure correspondante s'apparente à celle de V_2O_5 présentée en **Figure 2.1**. Ce composé, appelé $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, adopte la même structure que V_2O_5 avec le lithium localisé dans l'espace inter-feuillets.

$\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Pour $0,1 \leq x \leq 0,35$, un processus diphasé se produit lors du plateau de potentiel situé à 3,38 V vs. Li^+/Li . La phase $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ disparaît progressivement au bénéfice de la phase $\epsilon\text{-Li}_{0,35}\text{V}_2\text{O}_5$. Cette phase, dont le domaine d'existence s'étend de $x = 0,35$ à 0,55 [9, 28], est généralement décrite à l'aide d'une structure orthorhombique $Pm\bar{m}n$. Sa structure est représentée dans la **Figure 2.3** et les positions atomiques des atomes des feuillets sont rassemblées dans le **Tableau 2.2**.

| Atomes | Position de Wyckoff | x | z | dv-o des polyèdres | |
|----------------|---------------------|--------|---------|--------------------|---------------------------------|
| V | $4f$ | 0,1006 | 0,8947 | - | |
| O ₁ | $4f$ | 0,1114 | 0,5401 | 1,599 Å | <i>liaison vanadyle</i> |
| | | | | 2,916 Å | <i>liaison inter-feuillets</i> |
| O ₂ | $4f$ | 0,9284 | -0,0091 | 1,907 Å | <i>2 liaisons selon l'axe b</i> |
| | | | | 1,998 Å | <i>liaison selon l'axe c</i> |
| O ₃ | $2a$ | 0,25 | 0,0211 | 1,807 Å | <i>liaison pontante</i> |

Tableau 2.2. Positions atomiques des atomes de vanadium et d'oxygènes dans ϵ - $Li_{0,46}V_2O_5$ selon Cocciantelli *et coll.* [9] (structure orthorhombique de groupe d'espace $Pm\bar{m}n$, $a = 11,417$ Å, $b = 3,565$ Å et $c = 4,508$ Å) et longueurs de liaison V-O_x d'une pyramide à base carrée VO₅.

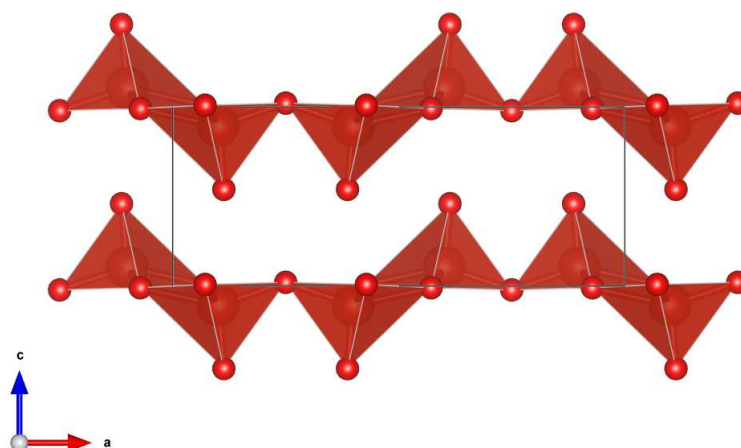


Figure 2.3. Représentation des plans V_2O_5 de ϵ - $Li_xV_2O_5$. (Structure adaptée de J. M. Cocciantelli *et coll.* [9]).

Un léger plissement des feuillets de V_2O_5 est observé sur la **Figure 2.3**. En effet, les atomes d'oxygènes O₁ et O₂ s'écartent légèrement du plan ab selon des directions contraires, conduisant à la déformation du feuillet. La position des sites occupés par le lithium dans l'espace inter-feuillets a fait l'objet de plusieurs études expérimentales [16, 18, 20, 29] et théoriques [28, 30]. En effet, en fonction du taux de lithium dans la structure, une maille huit fois plus grande et de symétrie inférieure (groupe d'espace monoclinique $P2_1/m$) est nécessaire pour décrire l'ordre du lithium dans l'inter-feuillets [18].

$\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Pour $0,55 \leq x \leq 0,9$, un second plateau à un potentiel de 3,2 V vs. Li^+/Li est observé (**Figure 2.2**) correspondant à un nouveau domaine diphasique. La phase $\varepsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ disparaît progressivement au profit de la phase $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. La structure de cette phase, dont le domaine d'existence s'étend de $x = 0,9$ à 1, a été bien caractérisée par Cava *et coll.* à partir d'échantillons obtenus par réduction à température ambiante de V_2O_5 par l'iodure de lithium LiI en milieu acétonitrile [19]. Cette structure, représentée ici dans le groupe d'espace *Amma* (similaire au groupe d'espace *Amam* original après permutation des axes), est représentée sur la **Figure 2.4**. Les positions atomiques correspondantes ainsi que certaines longueurs de liaisons sont rassemblées dans le **Tableau 2.3**.

| Atomes | Position de Wyckoff | x | y | z | dv-o des polyèdres | |
|----------------|---------------------|--------|-----|--------|--------------------|---|
| V | 8f | 0,401 | 0 | 0,206 | - | |
| O ₁ | 8f | 0,1269 | 0 | 0,0464 | 1,612 Å | liaison vanadyle |
| O ₂ | 8f | 0,0729 | 0,5 | 0,2626 | 1,909 Å 1,957 Å | 2 liaisons selon l'axe b liaison selon l'axe c |
| O ₃ | 4c | 0,25 | 0 | 0,2855 | 1,871 Å | liaison pontante |
| Li | 4c | 0,75 | 0 | 0,109 | - | |

Tableau 2.3. Positions atomiques des atomes de vanadium et d'oxygènes de la structure de $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ (structure orthorhombique de groupe d'espace *Amma*, $a = 11,2423$ Å, $b = 3,6018$ Å et $c = 9,9054$ Å, adaptée de R. J. Cava *et coll.* [19]) et longueurs de liaison V-O_x d'une pyramide à base carrée VO₅.

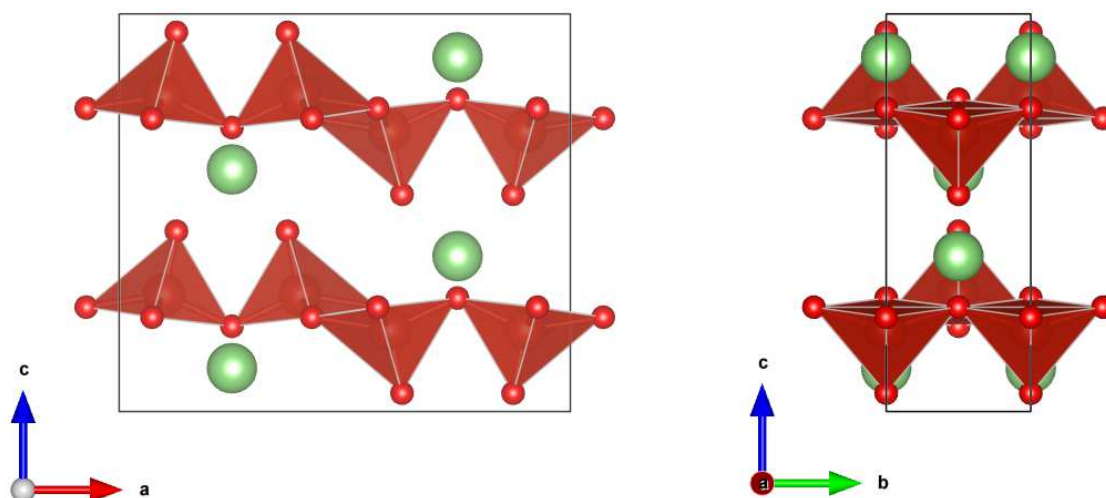


Figure 2.4. Projections de la structure de $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ dans le plan *ac* et le plan *bc* (structure adaptée de R. J. Cava *et coll.* [19]).

Dans cette phase, le plissement des feuillets de V_2O_5 est plus marqué et l'empilement selon l'axe c change également par rapport aux phases décrites précédemment. En effet, deux feuillets successifs notés A et B sont décalés l'un par rapport à l'autre de $b/2$ selon la direction $[0\ 1\ 0]$, conduisant ainsi à une séquence d'empilement de type ABAB. Ainsi, le paramètre de maille c se retrouve doublé par rapport aux structures décrites précédemment.

B- Réversibilité des mécanismes structuraux dans le domaine de composition $0 < x \leq 1$

L'insertion électrochimique d'une mole de lithium par mole de V_2O_5 conduit donc à des déformations successives limitées de la structure initiale conduisant à la formation de phases $Li_xV_2O_5$ [4, 23]. Ces modifications structurales sont parfaitement réversibles lorsque la profondeur de décharge est limitée à $x \approx 1$ (fenêtre de tension 2,8 V – 4 V) puisque la phase α - V_2O_5 est restaurée après un cycle réduction-oxydation complet. La courbe enregistrée en oxydation est similaire à la courbe de réduction (**Figure 2.5**). En effet, les deux plateaux de potentiel, observés à 3,25 et 3,45 V vs. Li^+/Li , correspondent aux domaines diphasés δ - $Li_xV_2O_5/\varepsilon$ - $Li_xV_2O_5$ et ε - $Li_xV_2O_5/\alpha$ - $Li_xV_2O_5$ respectivement.

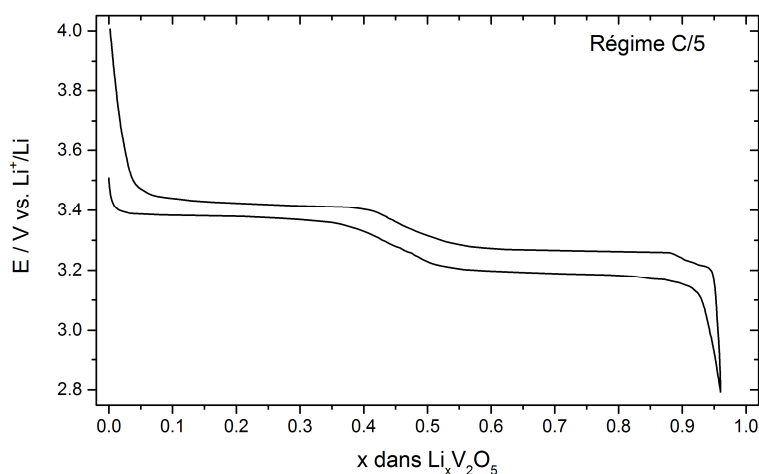


Figure 2.5. Courbe de décharge-charge typique d'une poudre de V_2O_5 commerciale dans la fenêtre de potentiel 2,8-4 V vs. Li^+/Li .

A l'issue des deux transformations successives produites en décharge, le paramètre de maille a se contracte légèrement, d'environ 2,3 % alors que le paramètre de maille b augmente très légèrement, de seulement 1 %. Ces effets limités et antagonistes sont dus d'une part, au léger plissement des feuillets nécessaires pour accommoder les ions lithium dans l'espace inter-feuillets et d'autre part, au rayon ionique plus important du vanadium 4+ par rapport au vanadium 5+. La variation la plus importante a lieu selon l'axe c , en raison du décalage de

$b/2$ dans la direction [0 1 0] induite par l'insertion de lithium dans les espaces de Van der Waals. Celle-ci conduit à une dilatation de 13,4 % selon l'axe c et une variation de volume globale atteignant 11,9 %. Ces variations n'affectant pas la structure même du feuillet, elles autorisent une grande réversibilité des processus de charge-décharge dans le cas du lithium.

C- Phases électrochimiques $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ formées dans le domaine de composition $1 \leq x \leq 2$

γ -Li_xV₂O₅

Lorsque la réduction est poursuivie, un nouveau plateau est enregistré à un potentiel d'environ 2,3 V vs. Li⁺/Li (**Figure 2.2**). Selon les données de la littérature, ce plateau n'est pas associé à un mais à deux domaines diphasés successifs, entre les phases δ -LiV₂O₅ et γ -Li_xV₂O₅ pour $1 \leq x \leq 1,6$, et entre les phases δ -LiV₂O₅ et ζ -Li_xV₂O₅ pour $1,6 \leq x \leq 2$ [12].

La structure de γ -LiV₂O₅ a été entièrement résolue [31, 32]. Cette phase cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ (**Figure 2.6, Tableau 2.4**). Dans cette structure, pour permettre un plissement nettement plus important des feuillets que dans le cas des structures précédentes, une réorganisation s'opère. On retrouve l'entité de base, les pyramides à base carrée, mais leur succession le long de l'axe a est très différent. En effet, en faisant abstraction du plissement de ces feuillets, que ces pyramides soient liées par une arête ou par l'oxygène pontant O₃, le sommet de deux polyèdres successifs pointent systématiquement dans des directions opposées (**Figure 2.6**).

Aussi, contrairement aux structures précédentes, deux environnements distincts du vanadium, conduisant à des longueurs de liaisons et volumes de polyèdres différents, sont observés. L'analyse par la méthode de Valence de Liaison développée par I. D. Brown *et coll.* (Bond Valence Sum ou BVS [33, 34] ; cf. Annexe 3) permet de relier ces différences notables aux degrés d'oxydation des atomes de vanadium au sein de ces polyèdres. Cette méthode empirique, qui relie les longueurs de liaison métal-ligand à une fraction de la valence du métal, conduit à une valence 5+ pour le vanadium V_a et une valence 4+ pour le vanadium V_b. Cette répartition des charges sur les atomes de vanadium diffère des structures précédentes où un seul site du vanadium est observé avec un degré d'oxydation moyen compris entre 4+ et 5+ selon le taux de lithium intercalé dans l'espace inter-feuillets.

| Atomes | Position de Wyckoff | x | z | dv-o des polyèdres | |
|-----------------|---------------------|--------|--------|--------------------|---|
| V _a | 4c | 0,0661 | 0,5995 | - | |
| V _b | 4c | 0,3762 | 0,4991 | - | |
| O _{1a} | 4c | 0,483 | 0,770 | 1,608 Å | liaison vanadyle V _a -O _{1a} |
| O _{1b} | 4c | 0,282 | 0,376 | 1,599 Å | liaison vanadyle V _b -O _{1b} |
| O _{2a} | 4c | 0,440 | 0,046 | 1,892 Å 1,976 Å | 2 liaisons V _a -O _{2a} selon l'axe b liaison V _a -O _{2a} |
| O _{2b} | 4c | 0,574 | 0,451 | 1,941 Å 1,986 Å | 2 liaisons V _b -O _{2b} selon l'axe b liaison V _b -O _{2b} |
| O ₃ | 4c | 0,241 | 0,633 | 1,734 Å 1,939 Å | liaison pontante V _a -O ₃ liaison pontante V _b -O ₃ |
| Li | 4c | 0,163 | 0,225 | - | |

Tableau 2.4. Positions atomiques des atomes de vanadium et d'oxygène de la structure de γ -LiV₂O₅ (structure orthorhombique de groupe d'espace *Pnma*, $a = 9,702$ Å, $b = 3,607$ Å et $c = 10,664$ Å [32]) et longueurs de liaison V-O_x d'une pyramide à base carrée VO₅.

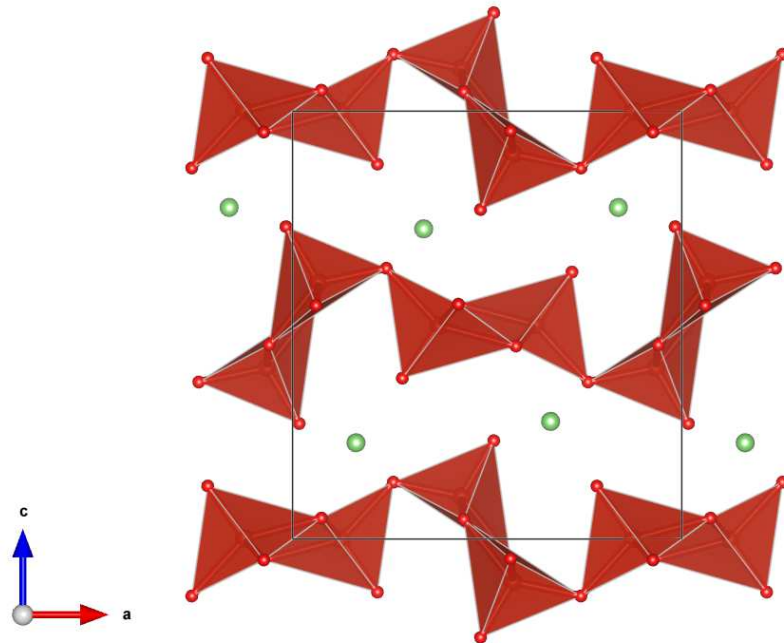


Figure 2.6. Projection dans le plan *ac* de la structure de γ -LiV₂O₅ (Structure adaptée de J. Galy *et coll.* [32]).

Chapitre II : Rappels sur le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans α - V_2O_5

Selon le diagramme de phases $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 1$) proposé par Galy en 1992 [36] à partir des données expérimentales rapportées dans [6, 32], la phase δ subit deux transformations de phase successives avec la température, conduisant aux polymorphes ϵ à $\sim 150^\circ C$ puis γ à $\sim 220^\circ C$ [36]. Le mécanisme structural permettant de passer de la forme δ - LiV_2O_5 à la forme γ - LiV_2O_5 lorsque la température augmente reste encore peu univoque. En effet, il n'y a pas de réorganisation possible vers la phase γ sans rupture de liaisons V-O. Deux hypothèses ont été émises [35]. La première consiste à déplacer un oxygène O_1 par un mécanisme de sauts pour retourner certains polyèdres. Ceci implique de couper une liaison vanadyle forte. La seconde, implique la rupture de liaisons pontantes V- O_3 pour permettre la rotation autour de l'axe a de blocs constitués de deux pyramides jointes par une arête. Cette deuxième hypothèse semble la plus probable car, comme mentionné précédemment, les ions vanadium occupent deux sites cristallographiques distincts avec deux valences distinctes dans la structure de γ - LiV_2O_5 . Il en résulte une importante asymétrie des ponts $V_a-O_3-V_b$ qui n'est pas observée dans la structure de δ - LiV_2O_5 , où les charges sont supposées réparties sur l'ensemble des atomes de vanadium.

ζ - $Li_xV_2O_5$

La phase obtenue dans la seconde partie du plateau de réduction à 2,3 V, ζ - $Li_xV_2O_5$, est souvent présentée comme γ - $Li_xV_2O_5$ avec $x = 2$. Sa structure, qui est supposée très proche de celle de γ - $Li_xV_2O_5$, n'est pas entièrement résolue [4, 12, 28]. Les paramètres de maille associés sont $a = 9,80 \text{ \AA}$, $b = 3,60 \text{ \AA}$ et $c = 10,24 \text{ \AA}$ [12]. De même que la phase δ - LiV_2O_5 , la phase ζ - est vraisemblablement métastable puisqu'elle n'est observée que par synthèse électrochimique.

Il est intéressant de comparer les volumes molaires des différentes phases lithiées $Li_xV_2O_5$ (**Figure 2.7**). On observe que le volume molaire des phases γ - et ζ - $Li_xV_2O_5$ est plus faible que celui de la phase δ . Ceci est vraisemblablement dû à la réorganisation des feuillets qui s'opère lors de la transition $\delta \rightarrow \gamma$. En effet, pour une même composition chimique de LiV_2O_5 , le volume molaire diminue de 9,9 % lors de cette transition. Egalement, de manière surprenante, le volume molaire associé à la phase ζ est inférieur à celui de la phase γ . L'insertion de 2 ions lithium par mole de V_2O_5 conduit alors à une augmentation de volume globale limitée à 0,8 % alors que pour une profondeur de décharge limitée à 1 ion lithium (formation de la phase δ), celle-ci atteint environ 12 %.

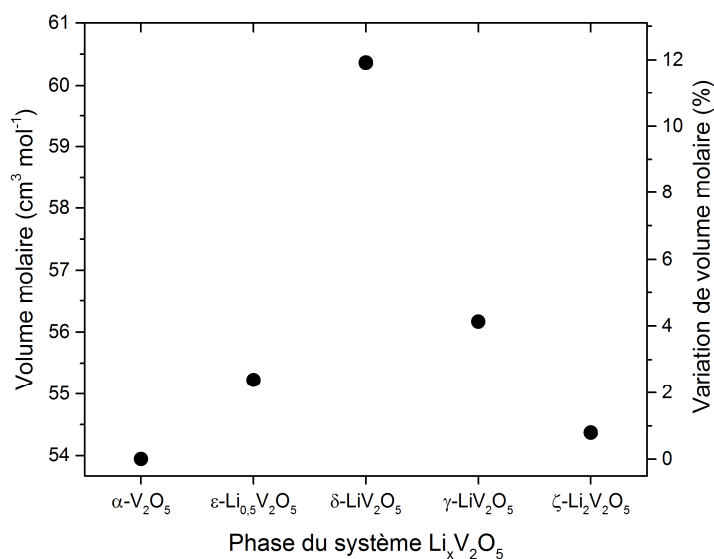


Figure 2.7. Volume molaire et variation de volume molaire par rapport à $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ des différentes phases impliquées dans le processus de lithiation électrochimique de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

D- Réversibilité des mécanismes structuraux dans le domaine de composition $0 < x \leq 2$

La première courbe enregistrée en oxydation dans la fenêtre de tension 2,1 V - 4 V présente un profil différent de la première courbe de réduction (**Figure 2.8**). En plus des étapes attendues correspondant aux transformations observées lors de la décharge, des étapes supplémentaires, indiquées par des flèches noires sur la **Figure 2.8a** apparaissent. Ainsi, on enregistre comme étapes supplémentaires un pseudo-plateau à 2,5 V pour $1 \leq x \leq 1,3$, un nouveau pseudo-plateau à 3,5 V pour $0,15 \leq x \leq 0,35$ et un petit plateau à 3,65 V pour $0,1 \leq x \leq 0,15$. L'allure des décharges suivantes s'en retrouve modifiée (**Figure 2.8b**). Toutefois, deux petits plateaux indiqués sur la **Figure 2.8b**, correspondant aux deux premières étapes de la première décharge, sont encore présents au deuxième cycle (courbe bleue) et s'estompent progressivement aux cycles suivants au profit des nouvelles étapes situées à haut potentiel.

Le suivi structural des 2 premiers cycles réalisé à l'aide de quelques points *ex situ* de J. M. Cocciantelli *et coll.* [12] démontre que ce changement de comportement est dû à la transformation structurale de la forme $\delta\text{-}$ à $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$. Cette transition de phase, lorsqu'elle est réalisée électrochimiquement, n'est alors que partiellement réversible ou bien incomplète [13], permettant ainsi de ne retrouver en fin de charge qu'une fraction de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ en mélange avec $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$. Les étapes supplémentaires observées à plus haut potentiel sont quant à elles

attribuées à l'oxydation d'une fraction de $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ en un nouveau polymorphe de V_2O_5 de structure similaire à la phase $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$: $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ [10, 12].

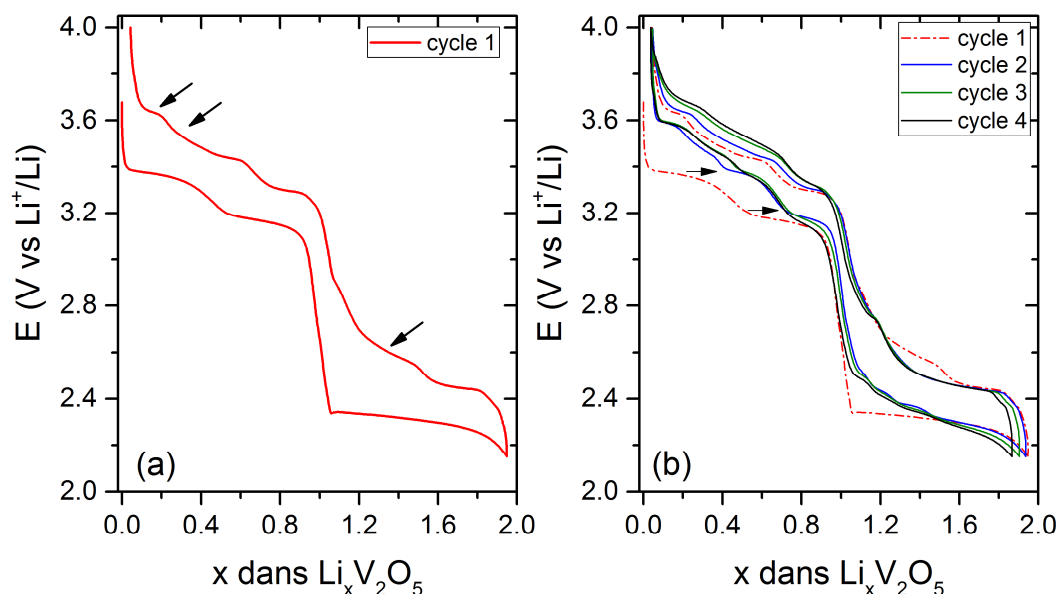


Figure 2.8. (a) Premier cycle de décharge-charge de V_2O_5 (b) Comparaison avec les 3 cycles suivants. Les flèches noires indiquent (a) les étapes supplémentaires observées au cours de l'oxydation et (b) la persistance des 2 premières étapes de la première réduction aux cycles suivants.

II.1.3. Activité électrochimique de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$

Afin d'identifier les mécanismes structuraux impliqués en réduction dans la fenêtre de potentiel étendue 4 - 2,1 V vs. Li^+/Li , une étude du comportement électrochimique de la phase $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et de la réponse structurale associée a été entreprise [12]. Pour cela, des poudres de $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ obtenues par voie solide, ont été oxydées et réduites par voie électrochimique et analysées.

La courbe de réduction de $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ laisse apparaître deux étapes distinctes très proches en potentiel (**Figure 2.9a** [12]). La première étape, dans le domaine de composition $1 \leq x \leq 1,4$, est attribuée à un domaine de solution solide dans $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Pour $x \geq 1,4$, une deuxième étape est observée à 2,39 V vs. Li^+/Li , qui correspond à un domaine diphasique entre les phases $\gamma\text{-Li}_{1,4}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. La courbe de charge indique que ces deux étapes sont réversibles en oxydation.

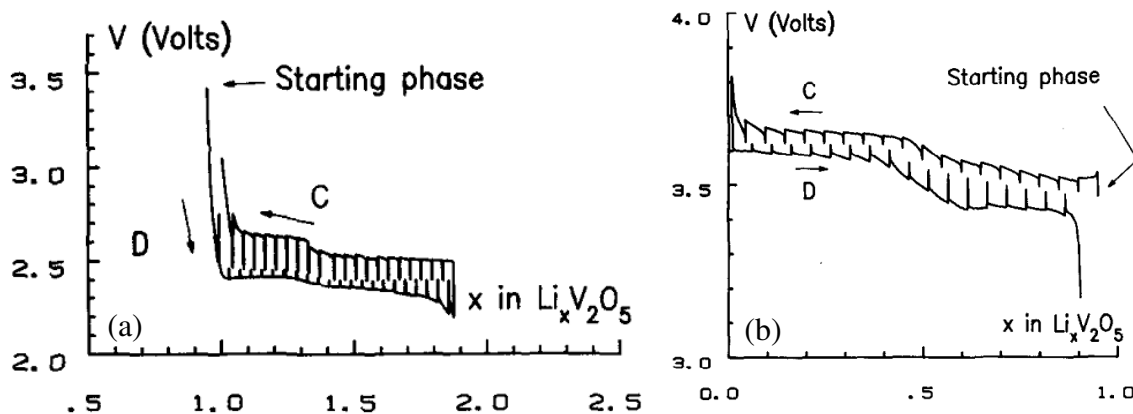


Figure 2.9. Courbes galvanostatiques de $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ réalisées de façon intermittente avec (a) départ en réduction et (b) départ en oxydation [12].

La **Figure 2.9b** rapporte cette fois-ci la courbe galvanostatique réalisée de façon intermittente avec un départ en oxydation de $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$. Une extraction quasi-quantitative du lithium de $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ est obtenue en deux étapes : un premier processus dont le potentiel d'équilibre des différentes compositions augmente progressivement de 3,5 à 3,6 V avec l'appauvrissement en lithium, signe d'un domaine de solution solide, suivie d'une seconde étape à potentiel d'équilibre constant de 3,62 V, associé à un domaine diphasique entre $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et une phase vierge de lithium $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$.

Un nouveau diagramme de phase extrait de la réponse électrochimique de $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ est alors proposé par J. M. Cocciantelli *et coll.* [12] (**Figure 2.10a**) et comparé à celui obtenu par réduction électrochimique de V_2O_5 (**Figure 2.10b**). La **Figure 2.10c** montre les structures types identifiées pour quelques compositions lors de la première oxydation après réduction préalable de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

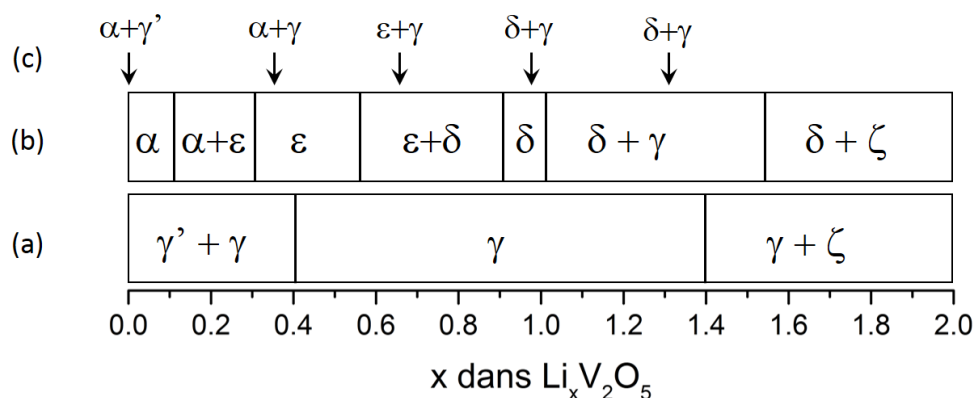


Figure 2.10. Diagrammes de phases schématiques des composés $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ obtenus par voie électrochimique à partir de (a) $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ et (b) $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (première réduction). Les flèches de la ligne (c) indiquent les compositions observées en oxydation après une réduction préalable à 2,1 V de V_2O_5 . Adapté de [9, 12].

La **Figure 2.10a** montre que la phase $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ a un large domaine d'existence ($x = 0,4$ à $1,4$) lorsque sa composition varie par oxydation ou réduction électrochimique. A titre de comparaison, le domaine d'existence de cette phase à 650°C s'étend seulement de $x = 0,9$ à 1 . Aussi, à la différence de la réponse structurale de V_2O_5 en décharge (**Figures 2.10b**) et en charge (**Figure 2.10c**), il n'y a pas de réorganisation sévère des feuillets pour le système γ sur tout le domaine de composition $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 \leq x \leq 2$.

La phase vierge de lithium $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ issue de la désintercalation du lithium du bronze $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ est une nouvelle variété structurale de V_2O_5 qui a été identifiée depuis 1991 [10]. Nous en présentons ci-après une description structurale détaillée.

II.2. La forme polymorphe $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$

II.2.1 Synthèse chimique de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$

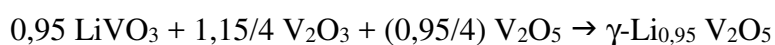
A la différence des phases $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$, la phase $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ est métastable et ne peut être synthétisée directement par réaction à l'état solide. Sa synthèse se fait par oxydation chimique ou électrochimique du bronze lithié $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$, l'oxydation du vanadium $4+$ en vanadium $5+$ s'accompagnant de la désintercalation totale des ions lithium de la structure [10].

L'obtention d'un produit pur impose le recours à une synthèse chimique. La synthèse de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ se fait donc en deux étapes : la première consiste à préparer le précurseur $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ puis de l'oxyder chimiquement dans une seconde étape.

A- Première étape : synthèse du bronze $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$

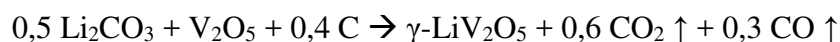
Différentes voies de synthèse ont été proposées pour $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$.

La synthèse originale par réaction à l'état solide à haute température a été décrite par J. Galy [32] et utilisée par la suite par J. M. Cocciantelli *et coll.* [10, 12]. Le mélange des poudres de LiVO_3 , V_2O_3 et V_2O_5 , traité thermiquement à 650° , conduit au bronze $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ selon la réaction :



Plus récemment, une méthode plus adaptée à la production de masse de matériau électroactif, par carboréduction en température (CTR), a été décrite [37]. Cette fois, le mélange de poudres de Li₂CO₃, V₂O₅ et graphite est pastillé et traité thermiquement à 300-850°C sous argon.

Le bronze γ -LiV₂O₅ est obtenu selon la réaction :



D'autres méthodes de synthèse consistent à exploiter le diagramme de phase en température des phases lithiées (**Figure 2.11**) [6, 32, 35]. Ainsi, il est possible d'obtenir γ -LiV₂O₅ par traitement thermique à 350°C de la phase δ -LiV₂O₅ préparée à température ambiante selon un procédé de réduction chimique décrit en 1979 par Murphy *et coll.* [6]. La transition structurale $\delta \rightarrow \gamma$ a été précisément décrite à partir de mesures par diffraction des rayons X sur synchrotron [36]. Elle met en jeu la formation intermédiaire de la phase ϵ -LiV₂O₅, stable dans l'intervalle de température 120-220°C. Ces transitions de phase en température ont également pu être observées par spectroscopie Raman, ce qui a permis d'identifier pour la première fois la signature Raman de la forme métastable δ -LiV₂O₅ [24].

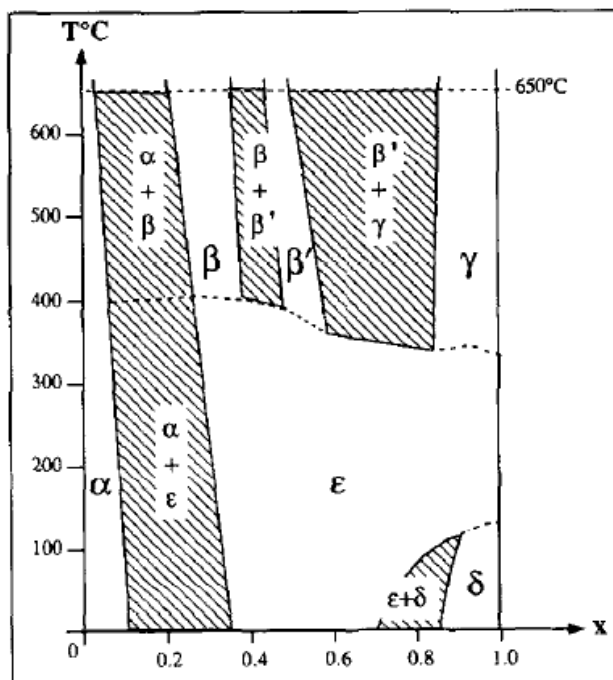


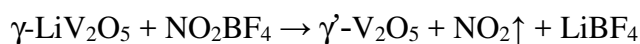
Figure 2.11. Diagramme température-composition montrant les domaines d'existence des différentes phases Li_xV₂O₅ [emprunté de 35].

Enfin, une autre voie de préparation de γ -LiV₂O₅ a été décrite [38], à partir d'un mélange de poudre traité à plus basse température (350°C) que la synthèse tout solide originale.

Les réactifs utilisés sont LiOH, CH₃COOH et NH₄VO₃. Les équations de réaction conjecturées d'après des mesures par analyse thermogravimétrique mettent en jeu un mécanisme complexe en trois étapes menant au bronze γ -LiV₂O₅.

B- Seconde étape : obtention de γ -V₂O₅

La synthèse chimique de γ '-V₂O₅, proposée par J. M. Cocciantelli *et coll.* [10], met en jeu une réaction d'oxydation chimique utilisant un oxydant puissant (brome en solution 10M dans l'acétonitrile). Dans ce travail, nous avons utilisé le tétrafluoroborate de nitronium qui conduit de la même façon à l'extraction totale des ions lithium selon la réaction :



II.2.2 Structures comparées de γ '-V₂O₅ et α -V₂O₅

A- Description structurale par affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X

La structure de γ '-V₂O₅ a été déterminée par J. M. Cocciantelli *et coll.* par diffraction des rayons X, à partir d'un échantillon de γ -LiV₂O₅ oxydé chimiquement [10]. Celle-ci est orthorhombique, de groupe d'espace *Pnma*, à l'image du composé γ -LiV₂O₅. La maille unitaire de γ '-V₂O₅ comporte 4 unités formulaires (Z = 4). Les positions atomiques sont rassemblées dans le **Tableau 2.5**.

La structure de γ '-V₂O₅ est représentée sur les **Figures 2.12 et 2.13c**. De la même façon que α -V₂O₅ (**Figures 2.1 et 2.13a-b**), la structure de γ '-V₂O₅ est constituée de feuillets empilés selon l'axe *c*. Ces feuillets sont constitués de chaînes infinies de V₂O₅ courant le long de la direction *b* et reliées par les contacts inter-chaînes type « barreaux d'échelle » (V-O₂)_{LS} (LS = Ladder Steps), indiqués par des lignes brisées dans les **Figures 2.13**. Dans les deux structures α - et γ '-, Les unités principales des chaînes de V₂O₅ sont les liaisons vanadyle V=O₁ reliées aux « ponts » V-O₃-V. Cependant, la forme des chaînes est différente : les deux liaisons apicales V=O₁ sont parallèles les unes aux autres dans la forme α - alors qu'elles sont antiparallèles dans la forme γ ' (cf. **Figures 2.13b-c**).

Chapitre II : Rappels sur le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅

| Atomes | Position de Wyckoff | x | z | d _{v-o} des polyèdres | |
|-----------------|---------------------|---------|--------|--------------------------------|---|
| V _a | 4c | 0,0699 | 0,6015 | - | |
| V _b | 4c | 0,3758 | 0,5164 | - | |
| O _{1a} | 4c | 0,4997 | 0,7571 | 1,587 Å | <i>liaison vanadyle V_a-O_{1a}</i> |
| O _{1b} | 4c | 0,2934 | 0,3856 | 1,545 Å | <i>liaison vanadyle V_b-O_{1b}</i> |
| O _{2a} | 4c | -0,0675 | 0,460 | 1,894 Å 1,972 Å | <i>2 liaisons V_a-O_{2a} selon l'axe b</i> <i>liaison V_a-O_{2a}</i> |
| O _{2b} | 4c | 0,5676 | 0,4616 | 1,890 Å 1,985 Å | <i>2 liaisons V_b-O_{2b} selon l'axe b</i> <i>liaison V_b-O_{2b}</i> |
| O ₃ | 4c | 0,2521 | 0,6369 | 1,846 Å 1,731 Å | <i>V_a-O₃ liaison pontante</i> <i>V_b-O₃ liaison pontante</i> |

Tableau 2.5. Positions atomiques des atomes de vanadium et d'oxygène de la structure de γ -V₂O₅ (structure orthorhombique de groupe d'espace *Pnma*, $a = 9,9461$ Å, $b = 3,5852$ Å et $c = 10,0423$ Å [10]) et longueurs de liaison V-O_x d'une pyramide à base carrée VO₅.

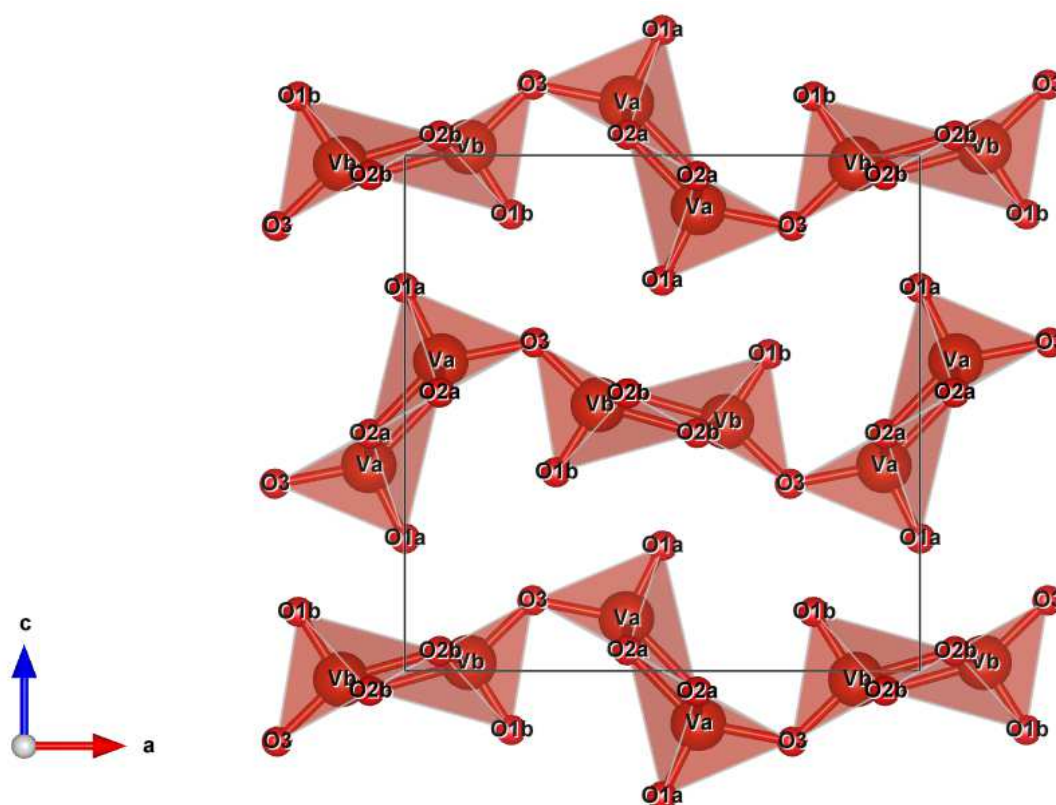


Figure 2.12. Projection dans le plan *ac* de la structure de γ -V₂O₅ (structure orthorhombique de groupe d'espace *Pnma*, $a = 9,9461$ Å, $b = 3,5852$ Å et $c = 10,0423$ Å).

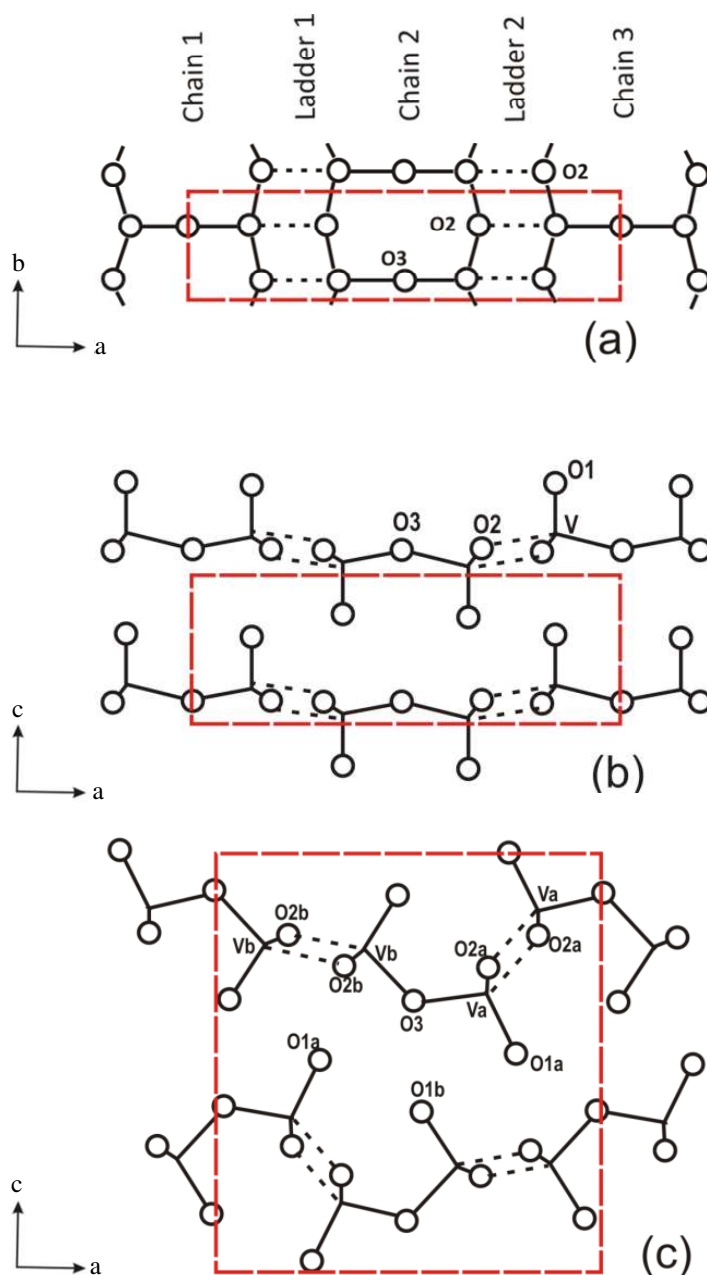


Figure 2.13. Structures cristallines de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (a, b) et $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ (c). La maille unitaire est indiquée par une ligne brisée rouge.

A l'image de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$, le paramètre de maille c de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ est à peu près doublé par rapport à celui de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (10,04 Å contre 4,37 Å). Notons également que si les structures des polymorphes α - et γ ' - présentent ces distinctions, leurs volumes molaires sont quasiment identiques : $53,94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et $53,89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$. J. M. Cocciantelli *et coll.* [10] ont également étudié la stabilité thermique de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ et notent sa transformation en $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ aux environs de 340°C .

B- Description structurale à l'échelle atomique par spectroscopie Raman et calculs DFT

Nous présentons ici les résultats d'une étude récente réalisée par R. Baddour-Hadjean *et coll.*, qui a permis d'interpréter le spectre Raman de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ et d'identifier les vibrations des unités distinctives de sa structure [39]. L'accord remarquable du spectre Raman calculé par DFT avec le spectre Raman expérimental a permis d'en faire une attribution complète. Des relations structure-spectre ont pu être identifiées, qui permettent d'identifier les similarités et distinctions des phases $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ à l'échelle atomique en examinant les caractéristiques de leurs spectres Raman respectifs.

1- Analyse spectroscopique de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$

Comme le montre le **Tableau 2.6**, dans les structures de groupe d'espace $Pnma$, 6 modes actifs en Raman (modes g) et 6 modes actifs en infrarouge (mode u) sont attendus pour un atome situé en site $4c$.

| Position de Wyckoff | A_g | A_u | B_{1g} | B_{1u} | B_{2g} | B_{2u} | B_{3g} | B_{3u} |
|---------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $4c$ | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |

Tableau 2.6. Modes de vibrations actifs en Raman (g) et en infrarouge (u) pour le groupe d'espace $Pnma$ et les positions de Wyckoff $4c$.

La représentation irréductible de symétrie de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$, avec 7 atomes en position de Wyckoff $4c$ (cf. **Tableau 2.5**), s'écrit donc :

$$\Gamma(\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5) = 14A_g + 14B_{2g} + 7B_{1g} + 7B_{3g} + 14B_{1u} + 14B_{3u} + 7A_u + 7B_{2u}$$

42 modes de vibration sont donc attendus dans le spectre Raman de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$, de symétrie A_g , B_{2g} , B_{1g} et B_{3g} . Les atomes de la structure de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ étant situés dans les plans miroirs perpendiculaires à l'axe b , les modes A_g et B_{2g} impliquent des déplacements dans le plan ac . Les modes B_{1g} et B_{3g} contribuent pour leur part aux déplacements selon la direction y . Egalement, les modes A_g et B_{2g} mettent en jeu les vibrations en phase et en antiphase de feuillets voisins, respectivement. Du fait de la faiblesse des interactions inter-feuillets, ces modes A_g et B_{2g} doivent former des paires de modes jumeaux situés à des nombres d'onde très proches. De plus, les modes A_g sont attendus intenses, alors que les modes B_{2g} sont de faible intensité par effet d'annulation. De la même façon, les modes B_{1g} et B_{3g} sont groupés en paires de modes jumeaux à des nombres d'onde proches mettant en jeu des déplacements opposés

selon la direction b . Ainsi, d'après cette analyse spectroscopique, le spectre Raman de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ doit être constitué de 14 paires de pics correspondant aux modes $A_g\text{-}B_{2g}$ et de 7 paires de pics correspondant aux modes $B_{1g}\text{-}B_{3g}$, soit 21 modes observables si on considère les intensités relatives plus importantes attendues pour les modes A_g / B_{2g} et B_{1g} / B_{3g} .

2. Attribution du spectre Raman de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$

Le spectre Raman expérimental de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ est présenté dans la **Figure 2.14b**. Celui de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ est montré en **Figure 2.14c** pour comparaison. Le spectre Raman calculé de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ est présenté dans la **Figure 2.14a**. Les nombres d'onde des bandes Raman expérimentales et calculées par DFT [39] de ces deux composés sont reportés dans le **Tableau 2.7**.

L'accord remarquable obtenu entre le calcul DFT des états vibrationnels de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ et les données Raman expérimentales, au niveau des nombres d'onde mais également des intensités Raman (cf. **Figure 2.14a-b**), a permis aux auteurs de [39] d'établir une correspondance de pic à pic et de proposer le schéma d'attribution indiqué dans le **Tableau 2.7**.

Table 2. Position of peaks in the experimental Raman spectra of $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ and $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ and calculated wavenumbers of Raman-active vibrational modes

| Peak | $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ | | | | $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ | | | |
|------|--|--------------------|--|---|-------------------------------|------------|-----------------|--|
| | Exp. (by Clauws <i>et al.</i> [24]) | DFT (this work) | DFT (by Bhandari and Lambrecht[27]) | Assignment | Peak | Exp. | DFT (this work) | Assignment |
| 1 | 992 | 1051 | 1031 | A_{1g} $\nu(\text{V}-\text{O}_1)$ | 1a | 1023, 1036 | 1085, 1102 | A_g, B_{2g} $\nu(\text{V}_a-\text{O}_{1a})$ |
| | 992 | 1047 | 1029 | B_{2g} $\nu(\text{V}-\text{O}_1)$ | 1b | 1001 | 1052, 1067 | A_g, B_{2g} $\nu(\text{V}_b-\text{O}_{1b})$ |
| 2 | 963 | 968 | 929 | B_{2g} $\nu_{as}(\text{V}-\text{O}_3-\text{V})$ | 2b, 2a | 753 | 778, 860 | A_g, B_{2g} $\nu_{as}(\text{V}_a-\text{O}_3-\text{V}_b)$ |
| | 702 | 742 | 693 | B_{1g} $\nu_{as}(\text{V}-\text{O}_2-\text{V})$ | 3a | 721 | 746, 746 | B_{1g}, B_{3g} $\nu_{as}(\text{V}_a-\text{O}_{2a}-\text{V}_a)$ |
| 3 | 702 | 742 | 693 | B_{3g} | 3b | 694 | 719, 719 | B_{1g}, B_{3g} $\nu_{as}(\text{V}_b-\text{O}_{2b}-\text{V}_b)$ |
| | 483 | 508 | 467 | A_{1g} $\nu_s(\text{V}-\text{O}_3-\text{V})$ | 4 | 602 | 611, 623 | A_g, B_{2g} $\nu_s(\text{V}_a-\text{O}_3-\text{V}_b)$ |
| 5 | 528 | 535 | 518 | A_{1g} $\nu(\text{V}-\text{O}_2)_{LS}$ | 5 | 530 | 548, 549 | A_g, B_{2g} $\nu(\text{V}_a-\text{O}_{2a})_{LS}$ |
| 6 | 507 | 516 | 482 | B_{2g} $\nu(\text{V}-\text{O}_2)_{LS}$ | 6 | 497 | 501, 502 | A_g, B_{2g} $\nu(\text{V}_b-\text{O}_{2b})_{LS}$ |
| 7 | 404 | 382 | 396 | A_{1g} $\delta(\text{V}-\text{O}_3-\text{V})$ | 7 | 388 | 380, 388 | A_g, B_{2g} LM(a) (V_b) |
| 8 | 350 | 357 | 352 | B_{2g} LM(a) | 8 | 349 | 350, 333 | A_g, B_{2g} LM(a) (V_a) |
| | 315 | 289 | 309 | B_{2g} LM(b)-LM(c) | 9 | 297 | 288, 288 | A_g, B_{2g} LM(b) (V_b) |
| 10 | 310 | 282 | 303 | A_{1g} LM(b)-LM(c) | | | 275, 264 | A_g, B_{2g} LM(b) (V_a) |
| | 291 | 276 | 285 | B_{3g} LM(d) | 10a | 282 | 273, 268 | B_{1g}, B_{3g} LM(d) (V_b) |
| 11 | 290 | 273 | 285 | B_{1g} LM(d) | 10b | 266 | 257, 257 | B_{1g}, B_{3g} LM(d) (V_a) |
| | 232 | 217 | 230 | B_{3g} $\gamma(\text{O}_3)$ | 11 | 236 | 218, 223 | B_{1g}, B_{3g} $\gamma(\text{O}_3)$ |
| 12 | 201 | 187 | 192 | B_{2g} LM(a)-LM(c) | 12 | 190 | 185, 205 | A_g, B_{2g} LM(c) (V_b) |
| | 200 | 175 | 186 | A_{1g} LM(b) + LM(c) | | | 163, 165 | A_g, B_{2g} LM(c) (V_a) |
| 13 | 149 | 160 | 148 | B_{3g} LM(e) | 13a | 170 | 167, 168 | B_{1g}, B_{3g} LM(e) (V_a) |
| | 147 | 156 | 147 | B_{1g} LM(e) | 13b | 138 | 149, 151 | B_{1g}, B_{3g} LM(e) (V_b) |
| 14 | 147 | 138 | 145 | B_{2g} LM Rot | 13c | 152 | 121, 153 | A_g, B_{2g} Rot (V_a) |
| | 107 | 100 | 104 | A_{1g} LM Rot | 14 | 91 | 89, 105 | A_g, B_{2g} Rot (V_b) |

The peak labels correspond to those in Fig. 2.
DFT, density functional theory; ν , bond-stretching modes; δ , angle-bending mode; LM(X)(Y), where LM = ladder mode, X = type of the distortion as shown in Fig. 4, and Y = type of V atom in the ladder; Rot, rotation of the ladders around the y-axis; $\gamma(\text{O}_3)$, mode with maximal amplitude of the O_3 atoms in the y-direction.

Tableau 2.7. Positions des pics Raman expérimentaux de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et nombres d'onde correspondants calculés (en cm^{-1}) [39]. Les numéros des pics correspondent à ceux indiqués sur les spectres de la **Figure 2.14**.

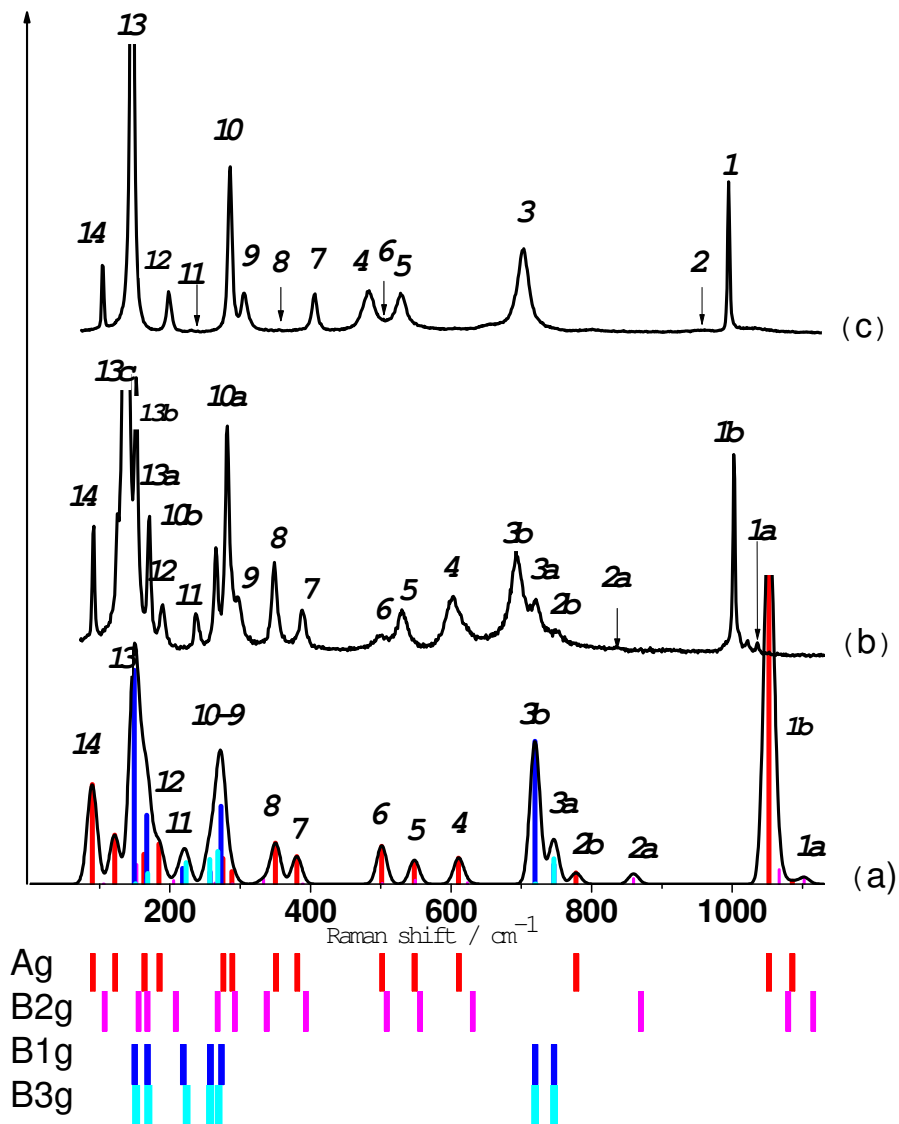


Figure 2.14 Spectre Raman calculé (a) et expérimental (b) de γ - V_2O_5 . Spectre Raman expérimental de α - V_2O_5 (c) [39].

Le spectre Raman de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ comporte 19 pics correspondant aux 21 paires de modes de vibration prévus par l'analyse spectroscopique. Il peut être interprété d'une manière très analogue à celle proposée pour $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ [40-42].

Comme illustré sur la **Figure 2.14**, le spectre Raman de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ contient moitié moins de pics que celui de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$. Cela se comprend si l'on examine la représentation irréductible de symétrie pour $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (groupe d'espace $Pm\bar{m}n$), avec 3 atomes en site de Wyckoff $4f$ et un atome en site $2a$ (**Tableau 2.8**) :

$$\Gamma(\alpha\text{-V}_2\text{O}_5) = 7A_g + 7B_{2g} + 3B_{1g} + 4B_{3g} + 7B_{1u} + 7B_{3u} + 3A_u + 4B_{2u}$$

| Position de Wyckoff | A_g | A_u | B_{1g} | B_{1u} | B_{2g} | B_{2u} | B_{3g} | B_{3u} |
|---------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $4f$ | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| $2a$ | 1 | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tableau 2.8. Modes de vibrations actifs en Raman (g) et en infrarouge (u) pour le groupe d'espace $Pm\bar{m}n$ et les positions de Wyckoff $4f$ et $2a$.

Ainsi, il a été possible d'identifier dans le spectre Raman de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ les vibrations caractéristiques des différentes liaisons V-O_x indiquées dans la **Figure 2.13**, et de relever les distinctions structurales suivantes par rapport à $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$:

- Les pics à plus haute fréquence $1a$ et $1b$ vers 1000 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation des liaisons vanadyles $V_a\text{-O}_{1a}$ et $V_b\text{-O}_{1b}$. Ces liaisons n'étant pas équivalentes dans $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$, les paires jumelles sont légèrement décalées en fréquence. Un mode unique est observé vers 1000 cm^{-1} (pic 1) dans le spectre Raman de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.
- La bande de faible intensité ($2b$) observée à 753 cm^{-1} correspond à la combinaison antisymétrique des vibrations d'élongations des liaisons pontantes $\nu(V_a\text{-O}_3)$ et $\nu(V_b\text{-O}_3)$, dénotée $\nu_{as}(V_a\text{-O}_3\text{-V}_b)$. Le mode analogue $\nu_{as}(V\text{-O}_3\text{-V})$ dans $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (pic 2), qui est calculé à 968 cm^{-1} , est très rarement observé.
- Les pics $3a$ et $3b$ observés à 721 et 694 cm^{-1} correspondent à des vibrations d'élongation localisées dans les ponts V-O₂-V formant les « rails » des échelles (**Figure 2.13a**). Du fait de la non-équivalence des liaisons $V_a\text{-O}_{2a}$ et $V_b\text{-O}_{2b}$ dans $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$, ces deux bandes correspondent aux deux paires jumelles $B_{1g}\text{-}B_{3g}$ et sont attribuées aux vibrations $\nu_{as}(V_a\text{-O}_{2a}\text{-V}_a)$ et $\nu_{as}(V_b\text{-O}_{2b}\text{-V}_b)$.

O_{2b-V_b}). Ces liaisons V-O₂ sont semblables dans α - V_2O_5 , d'où un nombre d'onde très proche vers 700 cm^{-1} observé pour le pic 3 ainsi qu'un profil très analogue.

- La combinaison symétrique des vibrations d'élongations des liaisons pontantes $\nu(V_a-O_3)$ et $\nu(V_b-O_3)$, donne lieu au pic 4 observé à 602 cm^{-1} . Dans α - V_2O_5 , ce mode se trouve à plus faible nombre d'onde (483 cm^{-1}) du fait de l'angle plus important du pont V-O₃-V (148° contre 124° dans γ' - V_2O_5). Il s'agit d'une caractéristique purement cinématique, la masse réduite augmentant quand l'angle augmente de 0° à 180°, la fréquence de la vibration diminue. La position du pic 4 constitue ainsi une distinction notable entre les spectres Raman de α - et γ' - V_2O_5 .

- Les bandes Raman 5 et 6 observées à 530 et 497 cm^{-1} sont dues aux combinaisons des vibrations d'élongation des liaisons « barreaux d'échelle » (V_a-O_{2a})_{LS} et (V_b-O_{2b})_{LS}. Des nombres d'onde très proches sont observés pour ces modes dans le spectre Raman de α - V_2O_5 (507, 528 cm^{-1}) parce que ces liaisons inter-chaines sont similaires dans les deux structures (1,88/1,89 Å, cf. **Tableaux 2.1** et **2.5**).

- Les bandes Raman situées en dessous de 400 cm^{-1} ont été attribuées à des modes de distorsion des échelles V_2O_4 , « ladder modes » LM, décrits dans la **Figure 2.15**.

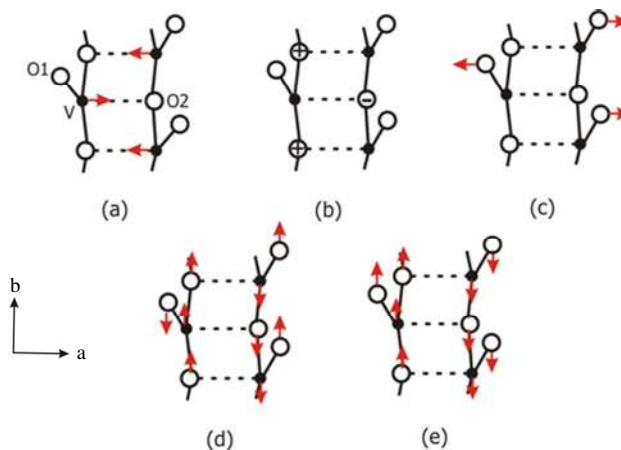


Figure 2.15. Déplacements atomiques impliqués dans les différents « ladder modes » LM(a) à LM(e).

Chapitre II : Rappels sur le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$

Conclusion

Ce chapitre a présenté les principales caractéristiques structurales des phases impliquées dans le fonctionnement électrochimique de V_2O_5 . Les paramètres de maille de ces phases sont rassemblés dans le Tableau ci-dessous :

| | $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ [26] | $\varepsilon\text{-Li}_{0,46}\text{V}_2\text{O}_5$ [9] | $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ [19] | $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ [32] | $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ [12] | $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ [10] |
|----------|---------------------------------------|---|---|---|---|--|
| <i>a</i> | 11,512 | 11,417 | 11,2423 | 9,702 | 9,80 | 9,9461 |
| <i>b</i> | 3,564 | 3,565 | 3,6018 | 3,607 | 3,60 | 3,5852 |
| <i>c</i> | 4,368 | 4,508 | 9,9054 | 10,664 | 10,24 | 10,0423 |

Tableau 2.9. Récapitulatif des valeurs de paramètres de maille (en Å) des différentes phases formées par l'insertion du lithium dans $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et de la phase $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$.

Le système $\gamma'\text{-}\gamma$ « pré-déformé » se révèle particulièrement attractif du point de vue électrochimique. En effet, la désintercalation électrochimique du lithium de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ s'effectue à une tension de fonctionnement supérieure de 200 mV par rapport à $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, d'où un gain en densité d'énergie. Elle conduit à un polymorphe métastable $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ dans lequel l'insertion subséquente de lithium se fait dans un large domaine de composition, sans changement structural notable de la structure du feuillet. En dépit de ces caractéristiques remarquables, les propriétés d'insertion de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ vis-à-vis du lithium et du sodium n'ont jamais été évaluées. C'est ce que nous nous sommes proposés de faire dans ce travail de thèse.

Bibliographie du chapitre II

- 1- M. S. Whittingham, The role of ternary phases in cathode reactions J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 315-320.
- 2- C. R. Walk, J. S. Gore, Li-V₂O₅ secondary cell, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) C68.
- 3- C. R. Walk, N. Margalit, delta-LiV₂O₅ as a positive electrode material for lithium-ion cells, J. Power Sources 68 (1997) 723-725.
- 4- C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J. P. Doumerc, The Li_xV₂O₅ System: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation, Solid State Ion. 69 (1994) 257-264.
- 5- P. G. Dickens, S. J. French, A. T. Hight, M. F. Pye, Phase relationships in the ambient temperature Li_xV₂O₅ System (0.1 < x < 1.0). Mater. Res. Bull. 14 (1979) 1295-1299.
- 6- D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, Lithium incorporation by vanadium pentoxide. Inorg. Chem. 18 (1979) 2800-2803.
- 7- K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes, Solid State Ion. 76 (1995) 15-21.
- 8- J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, C. Piolet, J. Devynck, A thermodynamic study of electrochemical lithium insertion into vanadium pentoxide, Electrochim. Acta 33 (1988) 1003-1008.
- 9- J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, Crystal chemistry of electrochemically inserted Li_xV₂O₅, J. Power Sources 34 (1991) 103-111.
- 10- J. M. Cocciantelli, J. M. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, On the preparation and characterization of a new polymorph of V₂O₅, J. Solid State Chem. 93 (1991) 497-502.
- 11- C. Delmas, S. Brèthes, M. Ménétrier, Omega-Li_xV₂O₅ - A new electrode material for rechargeable lithium batteries, J. Power Sources 34 (1991) 113-118.
- 12- J. M Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the γ -LiV₂O₅ bronze, Solid State Ion. 50 (1992) 99-105.
- 13- J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, On the δ - γ irreversible transformation in Li//V₂O₅ secondary batteries, Solid State Ion. 78 (1995) 143-150.

Chapitre II : Rappels sur le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅

- 14- B. Pecquenard, D. Gourier, N. Baffier, EPR identification of Li_xV₂O₅ phases generated by chemical and electrochemical lithium intercalation in V₂O₅, *Solid State Ion.* 78 (1995) 287-303.
- 15- E. Prouzet, C. Cartier, F. Villain, A. Tranchant, Electrochemical intercalation of lithium into vanadium pentaoxide: an in situ X-ray absorption study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 103-109.
- 16- P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, C. Marichal, J. Horschinger, P. Granger, epsilon-Li_xV₂O₅ bronzes ($0.33 \leq x \leq 0.64$) : a joint study by X-ray powder diffraction and Li-6, Li-7 MAS NMR, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1-13.
- 17- P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, A new interpretation of the Li_xV₂O₅ electrochemical behaviour for $1 < x < 3$, *Solid State Ion.* 98 (1997) 133-144.
- 18- J. M. Savariault, P. Rozier, Evidence of lithium ordering in epsilon-Li_xV₂O₅ phase, *Physica B* 234-236 (1997) 97-99.
- 19- R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy, S. M. Zahurak, R. M. Fleming, P. Marsh, R. S. Roth, The structure of the lithium-inserted metal-oxide delta LiV₂O₅, *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 63-71.
- 20- H. Katzke, M. Czank, W. Depmeier, S. Van Smaalen, On the incommensurately modulated structure of epsilon'-Li_xV₂O₅ at room temperature, *Philos. Mag.* B75 (1997) 757-767.
- 21- B. Garcia, M. Millet, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, D. Bloch, Electrochemical behaviour of chemically lithiated Li_xV₂O₅ phases ($0.9 \leq x \leq 1.6$), *J. Power Sources* 81 (1999) 670-674.
- 22- C. Leger, S. Bach, P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, Structural and electrochemical properties of omega-Li(x)V(2)O(5) ($0.4 \leq x \leq 3$) as rechargeable cathodic material for lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152A (2005) 236-241.
- 23- R. Badour-Hadjean, A. Marzouk, J. P. Pereira-Ramos, Structural modifications of Li_xV₂O₅ in a composite cathode ($0 \leq x \leq 2$) investigated by Raman microspectrometry, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 153-160.
- 24- R. Baddour-Hadjean, E. Raeckelboom, J. P. Pereira-Ramos, New structural characterization of the Li_xV₂O₅ system provided by Raman spectroscopy, *Chem. Mater* 18 (2006) 3548-3556.
- 25- H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, The crystal structure of vanadium pentoxide, *Z. Kristall.* 115 (1961) 110-131.
- 26- R. Enjalbert, J. Galy, A refinement of the structure of V₂O₅, *Acta Cryst.* C42 (1986) 1467-1469.

- 27- L. Fiermans, P. Clauws, W. Laribrecht, L. Vandenbroucke, J. Vennik, Single crystal V₂O₅ and lower oxides. A survey of their electronic, optical, structural, and surface properties, *Phys. Stat. Sol. (a)* 59 (1980) 485-504.
- 28- X. Rocquefelte., F. Boucher, P. Gressier, G. Ouvrard, First-principle study of the intercalation process in the LiV₂O₅ system, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1812-1819.
- 29- H. Katzke, W. Depmeier, The influence of the lithium concentration on the low-temperature phase transition in phases Li_xV₂O₅ with shcherbinaite-structure, *Phase Transitions* 59 (1996) 91-104.
- 30- J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. D. Gale, J. H. Harding, Lithium intercalation into vanadium pentoxide: a theoretical study, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1990-1998.
- 31- D. N. Anderson, R. D. Willett, Refinement of structure of LiV₂O₅, *Acta Cryst. B* 27 (1971) 1476-1477.
- 32- J. Galy, J. Darriet, P. Hagenmuller, Li_xV₂O₅ Bronzes- Structure of Beta'-Phase and Refinement of Gamma-Phase Structure, *Rev. Chim. Miner.* 8 (1971) 509-522.
- 33- I. D. Brown, D. Altermatt, Bond-Valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database, *Acta Cryst. B* 41 (1985) 244-247.
- 34- N. E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst. B* 47 (1991) 192-197.
- 35- J. Galy, Vanadium pentoxide and vanadium oxide bronzes-Structural chemistry of single (S) and double (D) layer M_xV₂O₅ phases, *J. Solid State Chem.* 100 (1992) 229-245.
- 36- C. Satto, P. Sciau, E. Dooryhee, J. Galy, P. Millet, The $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$ LiV₂O₅ "high temperature" phase transitions evidenced by synchrotron X-ray powder diffraction analysis, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 103-109.
- 37- J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, Performance evaluation of the electroactive material γ -LiV₂O₅ made by a carbothermal reduction method, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1267-A1272.
- 38- J. Dai, S. F. Y. Li, Z. Gao, K. S. Siow, Novel method for synthesis of γ -lithium vanadium oxide as cathode materials in lithium ion batteries, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3086-3090.
- 39- R. Baddour-Hadjean, M. B. Smirnov, V. Y. Kazimirov, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, The Raman spectrum of the γ' -V₂O₅ polymorph: a combined experimental and DFT study. *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 406-412.

Chapitre II : Rappels sur le mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅

- 40- L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, Vibrational spectra and valence force field of crystalline V₂O₅, *Spectrochim. Acta A* 39 (1983) 641-651.
- 41- V. Brazdova, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, Periodic density functional study on structural and vibrational properties of vanadium oxide aggregates, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165420.
- 42- Ch. Bhandari, W. R. L. Lambrecht, Phonons and related spectra in bulk and monolayer V₂O₅ *Phys. Rev. B* 89 (2014) 045109.

Chapitre III

Etude de l'insertion électrochimique du lithium dans γ' -V₂O₅

Introduction

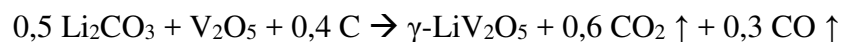
Nous avons présenté dans le chapitre II l'intérêt de la forme polymorphe γ' -V₂O₅, décrite pour la première fois en 1990 par J. M. Cocciantelli *et coll.* [1]. Ses caractéristiques structurales ont été également détaillées sur la base de résultats acquis récemment dans l'équipe par spectroscopie Raman et calculs DFT [2]. Dans ce chapitre, nous présentons l'étude électrochimique et structurale de l'insertion du lithium dans ce composé.

Après une première partie où la synthèse et la caractérisation de γ' -V₂O₅ sont décrites, une deuxième section est consacrée à l'étude fondamentale de la réaction d'insertion du lithium dans γ' -V₂O₅. La caractérisation électrochimique est complétée par une étude des changements structuraux *ex situ* par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman pendant le premier cycle de décharge/charge. La détermination précise du diagramme de phases du système Li/ γ' -V₂O₅ est établie dans la fenêtre de tension 4 V - 2,15 V vs. Li⁺/Li correspondant au domaine de composition étendu allant jusqu'à 2 Li⁺/ γ' -V₂O₅. L'étude cinétique de la réaction d'insertion des ions lithium dans γ' -V₂O₅ par spectroscopie d'impédance complexe est ensuite décrite.

III.1. Synthèse et caractérisation de γ' -V₂O₅

Nous avons vu dans le chapitre II (section II.2.1) que la synthèse chimique de γ' -V₂O₅ se fait par oxydation chimique du bronze lithié γ -LiV₂O₅, l'oxydation du vanadium 4+ en vanadium 5+ s'accompagnant de la désintercalation totale des ions lithium de la structure [1]. La synthèse de γ' -V₂O₅ se fait donc en deux étapes : la première consiste à préparer le précurseur γ -LiV₂O₅ puis à l'oxyder chimiquement dans une seconde étape.

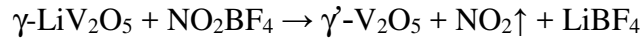
La voie de synthèse choisie pour le bronze γ -LiV₂O₅ est la carboréduction en température (CTR), décrite par Barker *et coll.* [3], qui permet l'obtention de ce composé selon la réaction :



Le mélange de poudres Li₂CO₃, V₂O₅ et graphite est broyé, pastillé et traité thermiquement pendant 1 heure à 600°C sous azote, avec l'application d'une montée en température de 5°C min⁻¹. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante se fait lentement sous gaz inerte.

La pastille est sortie du four et broyée de nouveau pour obtenir une poudre la plus fine possible. On note un changement de couleur de la pastille qui, initialement de couleur orange

passé au noir à l'issue de la carboréduction. Après contrôle de l'obtention du composé γ -LiV₂O₅ par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, l'oxydation chimique de ce bronze lithié est réalisée en utilisant un oxydant puissant, le NO₂BF₄ selon la réaction :



Les deux réactifs sont mélangés dans 50 mL d'acétonitrile et mis sous agitation pendant 24 heures. Après la réaction, l'obtention du composé γ' -V₂O₅ se traduit par un revirement de couleur de la poudre qui repasse du noir (γ -LiV₂O₅) à l'orange, indiquant le passage des ions vanadium du degré d'oxydation 4+ à 5+. La poudre est ensuite rincée trois fois à l'acétonitrile, afin de retirer le LiBF₄ présent en solution, puis séchée sous vide dynamique à 70°C pendant 24h.

1- Détermination par chronopotentiométrie du degré d'oxydation du vanadium

L'oxydation à courant constant de faible intensité (7 mA g⁻¹) d'une électrode composite contenant la poudre oxydée permet de déterminer le degré d'oxydation du vanadium.

La courbe correspondante est montrée sur la **Figure 3.1**. Un bilan en oxydation de 8.10⁻³ F mol⁻¹ est obtenu, indiquant une quantité négligeable d'ions V⁴⁺ dans la poudre, c'est-à-dire l'extraction totale des ions lithium du précurseur. La formule de cette poudre γ' -Li_{0,008}V₂O₅ peut donc être écrite γ' -V₂O₅.

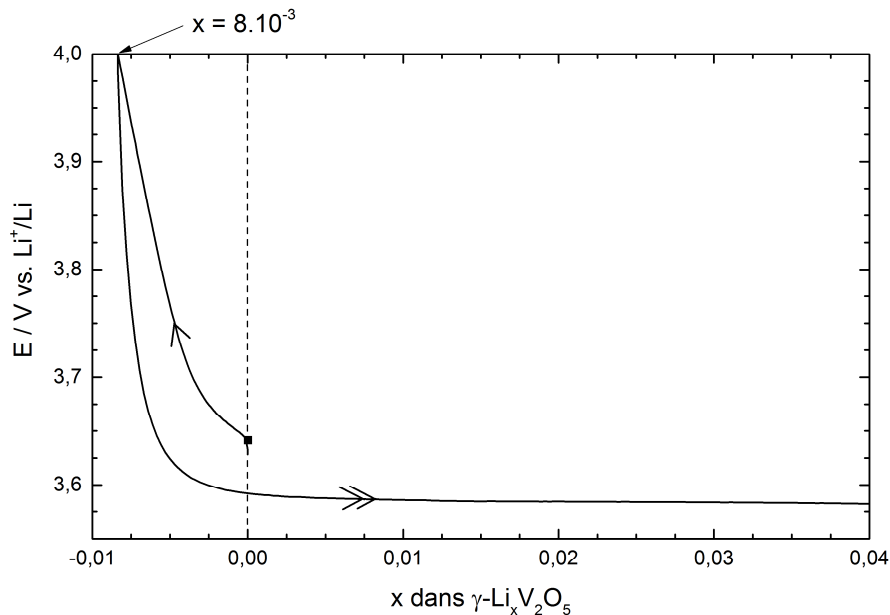


Figure 3.1. Courbe chronopotentiométrique d'oxydation d'une électrode composite contenant la poudre oxydée. Densité de courant 7 mA h g⁻¹ (C/20).

2- Caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage de la poudre obtenue sont présentés en **Figure 3.2**.

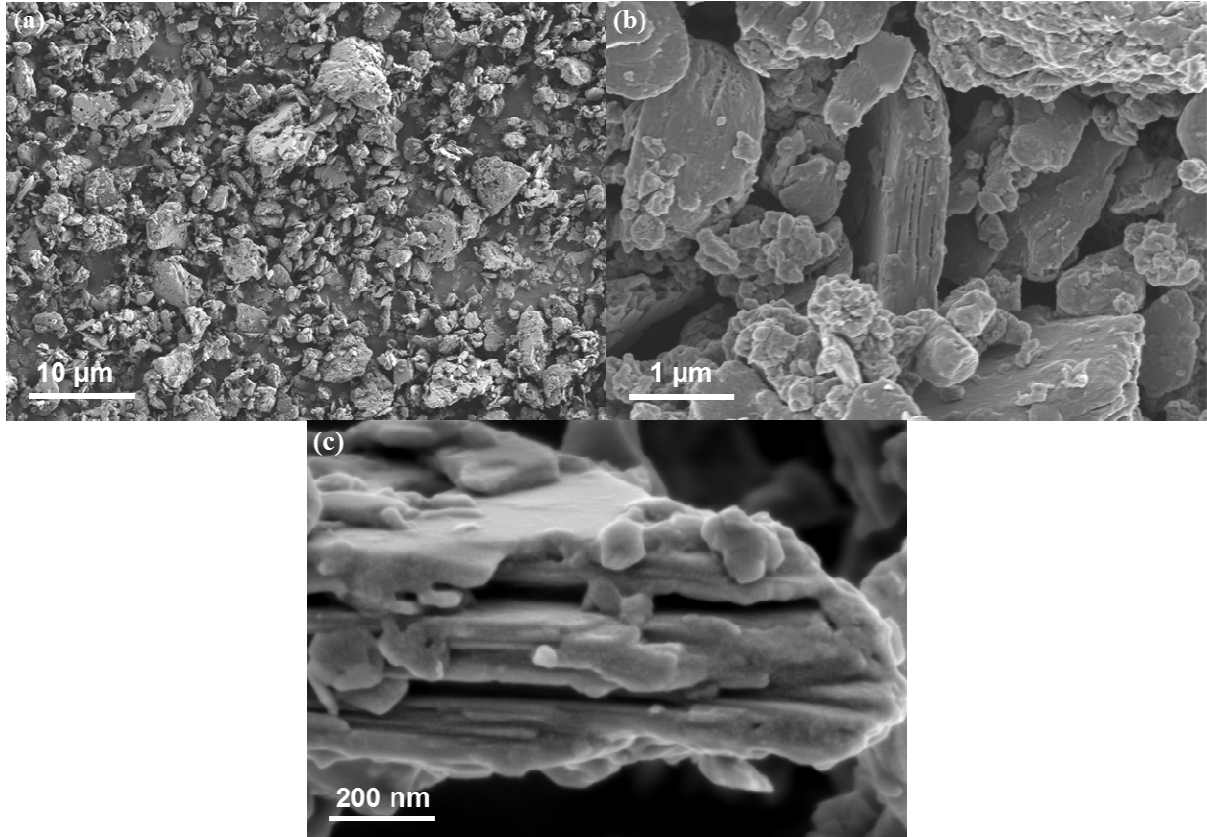


Figure 3.2. Clichés MEB du composé γ' -V₂O₅ obtenu par oxydation chimique de γ -LiV₂O₅.

On y note la présence de particules très fines de quelques centaines de nanomètres, formant des agrégats plus gros. Ces agrégats, visibles sur la photographie (b), sont constitués d'un empilement de feuillets (photographie (c)) et peuvent mesurer de 1 μ m à quelques microns de long pour environ 500 nm d'épaisseur. La petite taille des particules peut s'expliquer par la violence de l'oxydation des particules de γ -LiV₂O₅ par NO₂BF₄.

3- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Une caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée sur les poudres γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅. Les diffractogrammes obtenus à l'issue de la carboréduction et après l'oxydation chimique de la poudre obtenue sont respectivement présentés en bleu et en rouge sur la **Figure 3.3**.

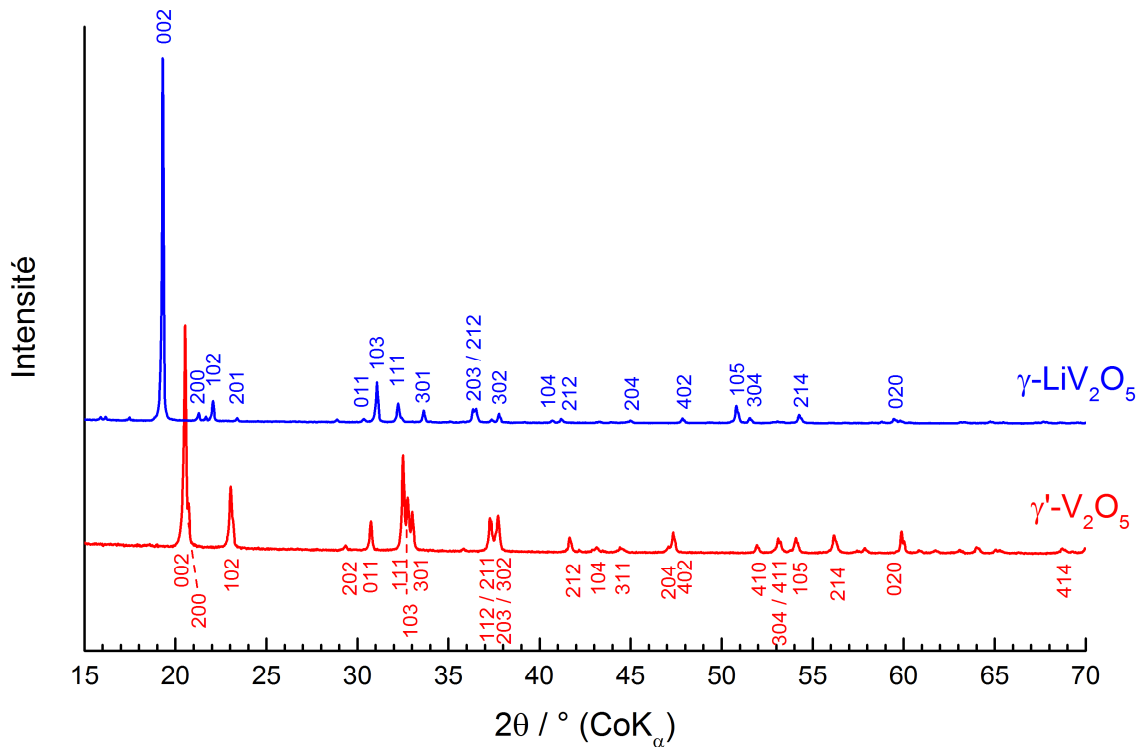


Figure 3.3. Diffractogrammes des poudres de γ -LiV₂O₅ (bleu) et de γ '-V₂O₅ (rouge) obtenues après la première étape et la seconde étape de la synthèse chimique, respectivement.

Le premier constat que l'on peut faire est que les deux poudres obtenues sont pures et bien cristallisées puisqu'on ne détecte aucune raie de phase secondaire sur les diffractogrammes.

Les deux diffractogrammes peuvent être indexés selon une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$, en accord avec les structures attendues pour γ -LiV₂O₅ et γ '-V₂O₅ (cf. Chapitre II). Les paramètres de maille des deux phases, rassemblés dans le **Tableau 3.1**, sont en accord avec la littérature [1,4]. On observe une contraction du paramètre de maille c de 10,67 Å à 10,04 Å, c'est-à-dire une diminution de l'espace inter-feuillets quand on passe de γ -LiV₂O₅ à γ '-V₂O₅. On note également une augmentation du paramètre de maille a , de 9,71 Å à 9,95 Å indiquant un léger dépliement des feuillets quand le lithium est désintercalé.

La taille moyenne des cristallites obtenues à l'issue de cette synthèse peut être estimée à l'aide de la formule de Scherrer pour les raies de diffraction hkl [5] :

$$L = \frac{K \lambda_{K\alpha}}{\beta \cos \theta}$$

K est la constante de Scherrer reliée à la forme de la cristallite, généralement égale à 0,9. β et θ sont la largeur à mi-hauteur et la position angulaire de la raie de diffraction considérée, $\lambda_{K\alpha}$ est la longueur d'onde utilisée. Une taille moyenne de cristallites de l'ordre de 90-100 nm a été évaluée pour la poudre de γ' -V₂O₅ obtenue à l'issue de ce protocole de synthèse.

| | γ -LiV ₂ O ₅ | γ -LiV ₂ O ₅ [4] | γ' -V ₂ O ₅ | γ' -V ₂ O ₅ [1] |
|----------|---|---|--|--|
| <i>a</i> | 9,71 | 9,702 | 9,95 | 9,946 |
| <i>b</i> | 3,61 | 3,607 | 3,59 | 3,585 |
| <i>c</i> | 10,67 | 10,664 | 10,04 | 10,042 |

Tableau 3.1. Paramètres de maille (en Å) des phases γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅ synthétisées dans ce travail, comparés ceux de la littérature.

4- Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

L'équipe GESMAT a réalisé des travaux juste antérieurs à ce travail de thèse qui ont permis l'attribution des spectres Raman des composés γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅ grâce à des calculs DFT des états vibrationnels [2,6]. Les spectres Raman obtenus à l'issue de ces deux étapes de synthèse (**Figure 3.4**) correspondent aux spectres décrits et interprétés dans ces travaux, confirmant ainsi la présence des phases γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅ pures. Les environnements locaux représentés dans la **Figure 3.5** permettent de bien visualiser toutes les liaisons V-O_x dont les vibrations sont identifiées dans les spectres Raman de la **Figure 3.4**.

Le spectre Raman de la poudre γ -LiV₂O₅ met en évidence la présence de 16 modes de vibration dans la région 90-1100 cm⁻¹, situés à 990, 966, 735, 647, 550, 533, 463, 370, 329, 311, 273, 251, 205, 172, 125 et 100 cm⁻¹.

Le spectre Raman de la phase γ' -V₂O₅ présente 21 bandes Raman situées à 1037, 1021, 1003, 752, 722, 694, 603, 532, 500, 390, 349, 299, 282, 266, 238, 190, 171, 153, 138, 126 et 92 cm⁻¹. L'attribution du spectre Raman de γ' -V₂O₅ a été détaillée dans le chapitre II (section II.2.2, partie B). Le **Tableau 3.2** détaille les positions des bandes Raman de γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅ et leurs attributions d'après [6] et [2], respectivement.

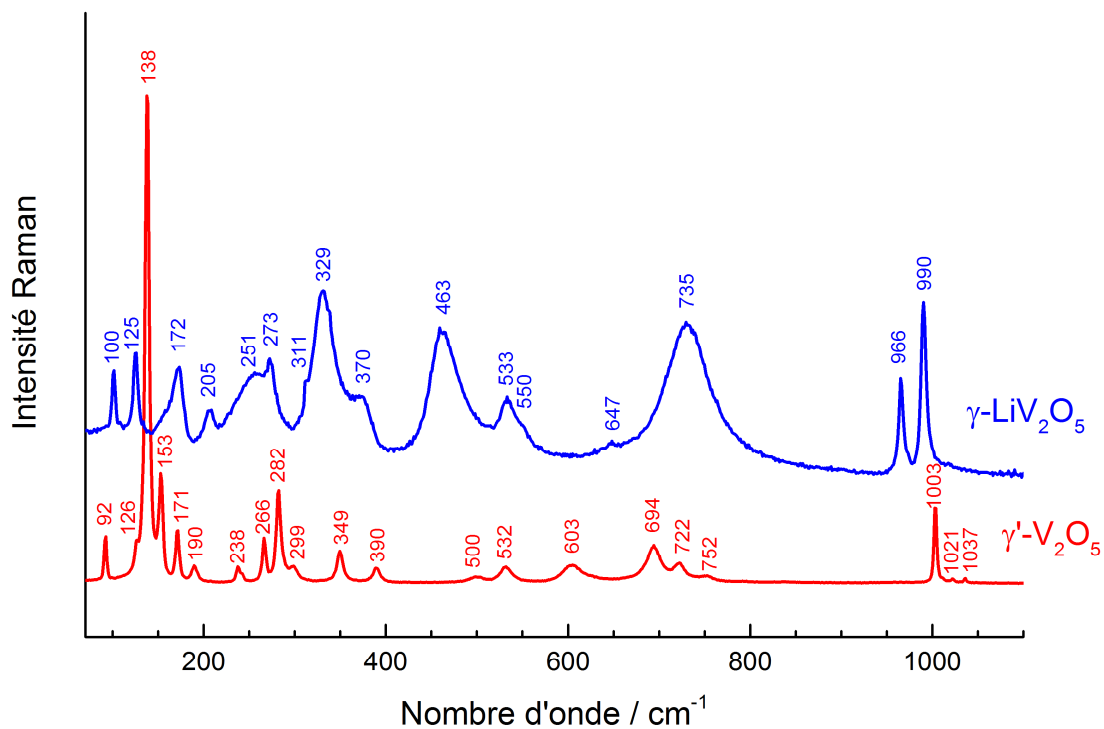


Figure 3.4. Spectres Raman des poudres de γ -LiV₂O₅ (bleu) et de γ' -V₂O₅ (rouge) obtenues aux différentes étapes de la synthèse.

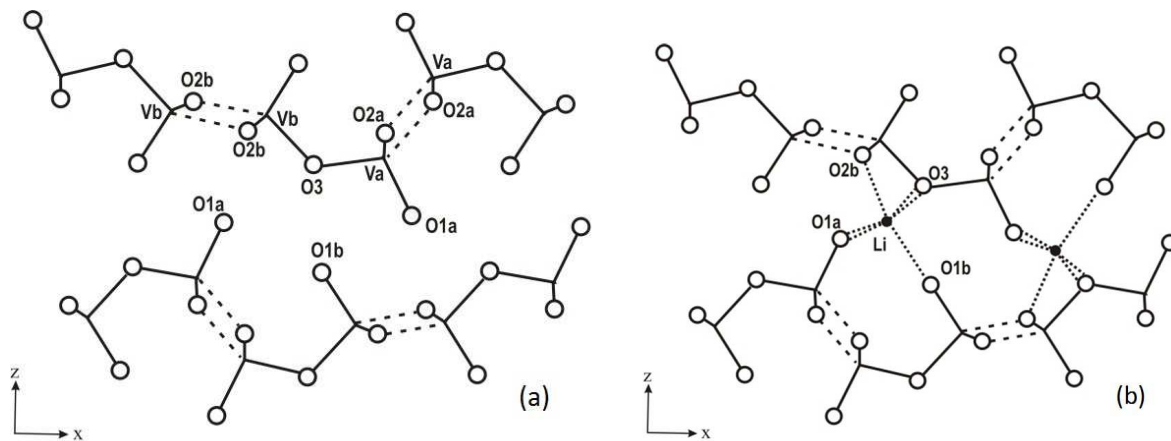


Figure 3.5. Structures cristallines de γ' -V₂O₅ (a) et γ -LiV₂O₅ (b).

| γ -LiV ₂ O ₅ [6] | | | γ' -V ₂ O ₅ [2] | |
|--|-----------------------------------|---|---|---|
| Fréquence et symétrie de la bande de vibration | Attribution | Fréquence | Attribution | |
| 990 | $A_g, (B_{2g})$ | $\nu(V_b-O_{1b})$ | 1021,1037 | $\nu(V_b-O_{1b})$ |
| 966 | $A_g, (B_{2g})$ | $\nu(V_a-O_{1a})$ | 1003 | $\nu(V_a-O_{1a})$ |
| 737 | $B_{1g}, (B_{3g})$ | $\nu(V_a-O_3) + \nu_{as}(V_a-O_{2a}-V_a)$ | 753 721 602 | $\nu_{as}(V_a-O_3-V_b)$ $\nu_{as}(V_a-O_{2a}-V_a)$ $\nu_s(V_a-O_3-V_b)$ |
| 646 | $B_{1g}, (B_{3g})$ | $\nu_{as}(V_b-O_{2b}-V_b)$ | 694 | $\nu_{as}(V_b-O_{2b}-V_b)$ |
| 549 | $A_g, (B_{2g})$ | $\nu(V_a-O_{2a})_{LS}$ | 530 | $\nu(V_a-O_{2a})_{LS}$ |
| 533 | $A_g, (B_{2g})$ | $\nu(V_b-O_{2b})_{LS}$ | 497 | $\nu(V_b-O_{2b})_{LS}$ |
| 462 | $A_g, (B_{2g})$ | $\nu(V_b-O_3)$ | | |
| 369 | $A_g, (B_{2g})$ | LM (V_b) | 388 | LM (V_b) |
| 329 | $A_g, (B_{2g})$ | LM (V_a, V_b) + $O_3(y)$ | 349 | LM (V_a) |
| 310 | $B_{1g}, (B_{3g})$ | $O_{1a}(y)$ | | |
| 272 | $A_g, B_{1g}, (B_{2g}), (B_{3g})$ | LM (V_a, V_b) | 297 | LM (V_a, V_b) |
| 253 | $A_g, (B_{2g})$ | LM (V_a, V_b) | 282 | LM (V_a, V_b) |
| 205 | $A_g, (B_{2g})$ | LM (V_a, V_b) | 266 | LM (V_a, V_b) |
| | | | 236 | $O_3(y)$ |
| 171 | $A_g, B_{1g}, (B_{2g}), (B_{3g})$ | LM (V_a, V_b) | 190, 170, 138 | LM (V_a, V_b) |
| 124 | $A_g, (B_{2g})$ | Rot (y) (V_a) | 152 | Rot (V_a) |
| 100 | $A_g, (B_{2g})$ | Rot (y) (V_b) | 91 | Rot (V_b) |

Tableau 3.2. Positions des bandes de vibration (en cm⁻¹) des spectres Raman expérimentaux de γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅ et leurs attributions selon [6] et [2], respectivement. LM : Ladder Modes = modes de distorsions des chaînes du réseau V₂O₅.

Pour rappel, il est possible de décrire ces spectres Raman en considérant les trois régions de nombre d'ondes suivants :

- A haute fréquence, les bandes intenses observées correspondent aux modes d'élongation des liaisons courtes V_b-O_{1b} et V_a-O_{1a}. Une bande intense est visible pour γ -V₂O₅ à 1003 cm⁻¹ et deux de faible intensité à 1021 et 1037 cm⁻¹, qui correspondent aux modes d'élongation proches pour les deux liaisons vanadyles. De la même façon, dans la phase γ -LiV₂O₅, les deux environnements de vanadiums sont différents et ces modes de vibration des liaisons vanadyles sont observés à 990 et 966 cm⁻¹.

- Les bandes de vibrations situées dans la région 400-800 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons pontantes V-O-V. Il faut noter dans le cas de γ -LiV₂O₅, la présence d'une asymétrie de la liaison V-O₃-V qui est à l'origine de deux modes bien séparés en fréquence pour les vibrations d'élongation ν (V_a-O₃) et ν (V_b-O₃), situés respectivement à 735 et 463 cm⁻¹.

- En dessous de 400 cm⁻¹, les récents calculs de spectres Raman permettent d'attribuer les bandes observées à des modes de distorsions complexes du réseau de chaînes de V₂O₄ (« Ladder modes »), comme des modes de plissements ou encore de cisaillement de ces chaînes [2,6]. Les déplacements atomiques impliqués dans ces modes sont illustrés dans la **Figure 2.15** du chapitre II.

II.2. Etude électrochimique et structurale de l'insertion du lithium dans γ -V₂O₅

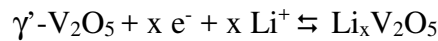
III.2.1. Etude électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante (sauf indication). Le matériau actif γ -V₂O₅ doit être préparé sous forme d'électrode composite. La formulation de cette électrode composite est la suivante : 80% de γ -V₂O₅, 7,5% de noir d'acétylène, 7,5% de graphite et 5% de téflon (proportions massiques). Le mélange de poudres est préalablement broyé dans un mortier en agate. Environ 10 mg de ce mélange sont ensuite prélevés par découpage sous la forme d'un disque de 10 mm de diamètre. Ce disque est pressé pendant 10 minutes sous une pression de 10 tonnes sur une grille en acier inoxydable utilisée comme collecteur de courant. La masse active de l'électrode, qui correspond à la quantité de γ -V₂O₅, est donc d'environ 8 mg soit une charge massique d'environ 16 mg cm⁻².

Un montage de type pile bouton (CR 2032) est ensuite réalisé avec l'électrode positive composite précédemment décrite et un disque de lithium métallique d'un diamètre de 16 mm tenant lieu d'électrode négative. Trois papiers Whatman de 16 mm de diamètre et imbibés de 200 μ L d'électrolyte sont utilisés comme séparateurs entre les deux électrodes (cf Annexe 1). L'électrolyte utilisé est composé de LiClO₄ dissous à une concentration de 1 mol L⁻¹ dans du carbonate de propylène (PC).

A- Fenêtre de tension 2,5 - 4 V

La réaction électrochimique d'insertion du lithium dans γ' -V₂O₅ s'écrit :



La **Figure 3.6** présente la courbe du premier cycle de décharge-charge d'une électrode de γ' -V₂O₅ en milieu lithium dans la gamme de potentiel 2,5 - 4 V vs. Li⁺/Li à un régime C/10 (15 mA g⁻¹) où elle est comparée au premier cycle de décharge-charge d'une électrode de α -V₂O₅.

Au régime C/10, la réduction de γ' -V₂O₅ fait apparaître un plateau de potentiel à 3,58 V suivi d'un quasi-plateau à 3,47 V vs. Li⁺/Li, engageant respectivement un bilan de 0,4 et 0,56 Li⁺, soit un bilan total de 0,98 Li⁺/mole de V₂O₅ (capacité spécifique de 145 mA g⁻¹). Cette première décharge correspond à une densité d'énergie spécifique très intéressante de plus de 500 Wh kg⁻¹.

Si on compare au comportement de α -V₂O₅, on constate que l'insertion de 0,96 Li⁺ (141 mAh g⁻¹) se fait aussi en deux étapes mais à des potentiels inférieurs de 3,4 et 3,2 V. La densité d'énergie spécifique de α -V₂O₅ est de l'ordre de 465 Wh kg⁻¹. Un des intérêts de γ' -V₂O₅ par rapport à α -V₂O₅ concerne donc le gain en tension de fonctionnement de plus de 250 mV qui se répercute directement sur la densité d'énergie du système par une augmentation de 45 Wh kg⁻¹.

Le signal en oxydation est parfaitement symétrique à celui observé en réduction, constitué de deux « plateaux » à 3,52 et 3,65 V vs. Li⁺/Li engageant un bilan quantitatif en charge de 145 mAh g⁻¹. Egalement, la **Figure 3.6** fait apparaître une plus faible polarisation d'environ 50-70 mV pour γ' -V₂O₅ contre 80-100 mV pour α -V₂O₅.

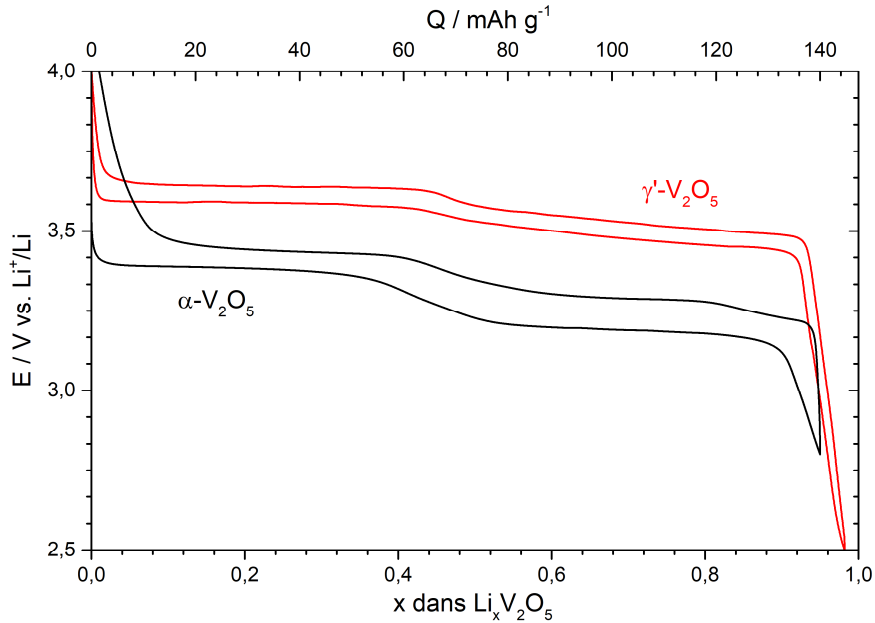


Figure 3.6. Premier cycle de décharge-charge de γ '- V_2O_5 et de α - V_2O_5 au régime C/10 dans la gamme de potentiel 2,5 – 4 V. Température ambiante. Electrolyte 1M $LiClO_4/PC$.

Les **Figures 3.7** et **3.8** illustrent l'influence de la densité de courant. La **Figure 3.7** présente les premiers cycles de décharge-charge de γ '- V_2O_5 en milieu lithium obtenus dans la fenêtre de potentiel 2,5 – 4 V vs. Li^+/Li pour différents régimes de densité de courant, allant de C/100 ($1,5 \text{ mA g}^{-1}$) à 10C ($1,5 \text{ A g}^{-1}$). On constate que la capacité de 147 mAh g^{-1} obtenue lors de la première décharge à C/100 n'est pratiquement pas affectée pour les régimes allant de C/100 à C/5 (30 mA g^{-1}). En effet, une capacité en décharge de 140 mAh g^{-1} est toujours atteinte au régime C/5. En revanche, pour des régimes plus rapides dans la gamme C/2 (74 mA g^{-1}) – 10C ($1,5 \text{ A g}^{-1}$) la capacité obtenue lors de la décharge est rapidement affectée par la densité de courant. En effet, dès le régime C/2, 10% de perte de la capacité est observée, ce qui correspond à une valeur de capacité récupérée de 130 mAh g^{-1} . Pour les régimes plus forts de C (147 mA g^{-1}), 2C (294 mA g^{-1}), 5C (737 mA g^{-1}) et 10C, les capacités atteignent respectivement les valeurs de 100 mAh g^{-1} (32% de perte), 80 mAh g^{-1} (46% de perte), 40 mAh g^{-1} (73% de perte) et 5 mAh g^{-1} (97% de perte).

En ce qui concerne la charge, les capacités obtenues sont réversibles pour la gamme de régimes allant de C/100 à C/2. On obtient donc des capacités en charge de 147 mAh g^{-1} à C/100, 145 mAh g^{-1} à C/10 (15 mA g^{-1}), 140 mAh g^{-1} à C/5 et 130 mAh g^{-1} à C/2. Pour cette gamme de régime, on note une augmentation progressive de l'hystérèse qui passe de 20 mV pour C/100, à 50 mV pour C/10, 75 mV pour C/5, soit une très faible polarisation pour cette gamme de régime de densité de courant. Pour C/2, on note cependant une polarisation plus

importante puisque l'hystérèse mesurée est d'environ 200 mV et les plateaux de potentiel sont moins bien définis. Ceci indique une plus grande difficulté d'insertion du lithium dans γ -V₂O₅ à partir de ce régime de densité de courant C/2. Pour les régimes encore plus soutenus allant de C à 10C on ne distingue plus que difficilement les deux étapes d'insertion et la très forte augmentation de l'hystérèse entraîne une capacité irréversible de plus en plus importante. Ainsi, on note 93% de capacité réversible à C, 81% à 2C, 25% à 5C et une capacité réversible nulle à 10C. Les capacités réversibles obtenues dans cette gamme de régime C – 10C pourraient probablement être améliorées par l'augmentation de la borne de potentiel de 4 V en charge, au risque cependant, d'initier des dégradations de l'électrolyte [8,9]. Une amélioration possible consisterait à réduire l'hétérogénéité des tailles de particules par un tamisage approprié permettant un contrôle de la granulométrie.

La **Figure 3.8** récapitule les valeurs de capacité spécifiques obtenues en décharge et en charge lors du premier cycle pour les différents régimes de densité de courant dans la gamme C/100-10C. On note clairement des capacités en décharge proches voire égales à celle obtenues en charge pour les différents régimes de densité de courant appliquées entre C/100 et C. Ceci indique une cinétique d'insertion des ions lithium équivalente à celle de la désinsertion. Le gain en capacité entre le régime C/10 et le régime extrêmement lent de C/100 n'est pas significatif (moins de 1,5 %). De plus, on commence à noter des pertes de capacité dès le régime C/5, même si ces pertes sont d'un peu moins de 5 %.

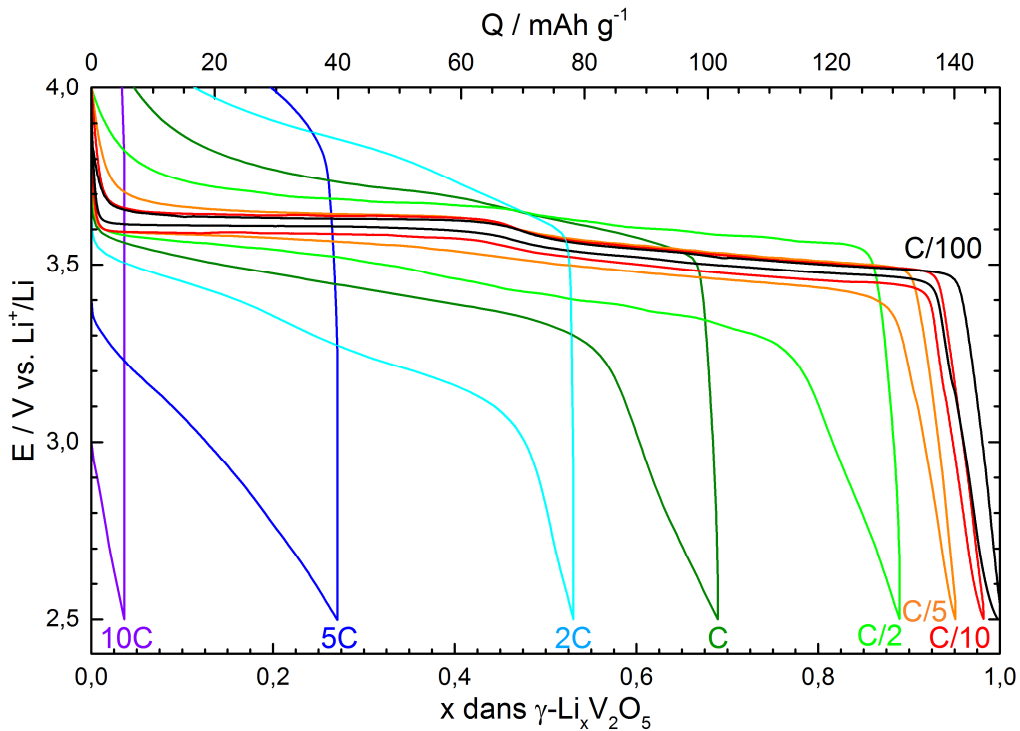


Figure 3.7. Premiers cycles de décharge-charge de γ' -V₂O₅ dans la gamme de potentiel 2,5 – 4 V en fonction de la densité de courant. Température ambiante.

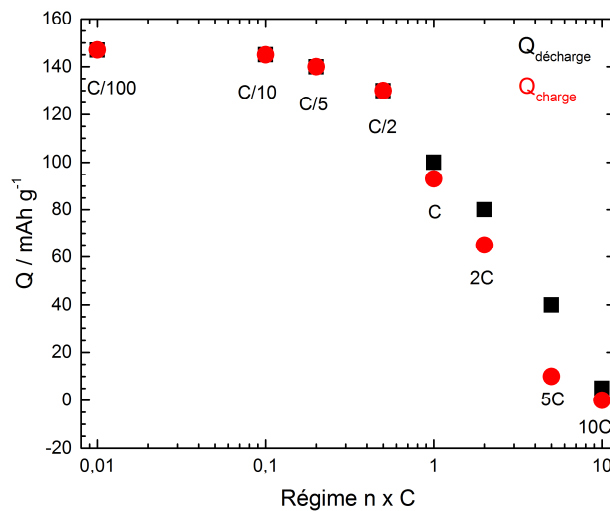


Figure 3.8. Capacités spécifiques en décharge et en charge mesurées pour les premiers cycles de décharge-charge de γ' -V₂O₅ en fonction de la densité de courant dans la gamme de potentiel 2,5 – 4 V.

Le comportement en cyclage de γ' -V₂O₅ a été évalué au régime C/10. La **Figure 3.9** présente les courbes de décharge-charge obtenues dans la gamme de potentiel 2,5 – 4 V. Comme décrit précédemment, la capacité réversible au premier cycle est de 145 mAh g⁻¹, ce qui correspond à l'insertion d'environ 1 Li⁺ en deux étapes. On note sur la courbe une invariance des potentiels de plateaux observés en décharge (3,58 V et 3,47 V) et en charge (3,52 V et 3,65 V)

au cours du cyclage. La rétention de la capacité est également satisfaisante avec une légère perte de capacité d'environ 3% entre le premier et le second cycle. Ensuite on note une décroissance constante mais lente de la capacité jusqu'au 50^{ème} cycle où elle atteint la valeur de 135 mAh g⁻¹, ce qui correspond à une perte de près de 7 % de la capacité sur 50 cycles.

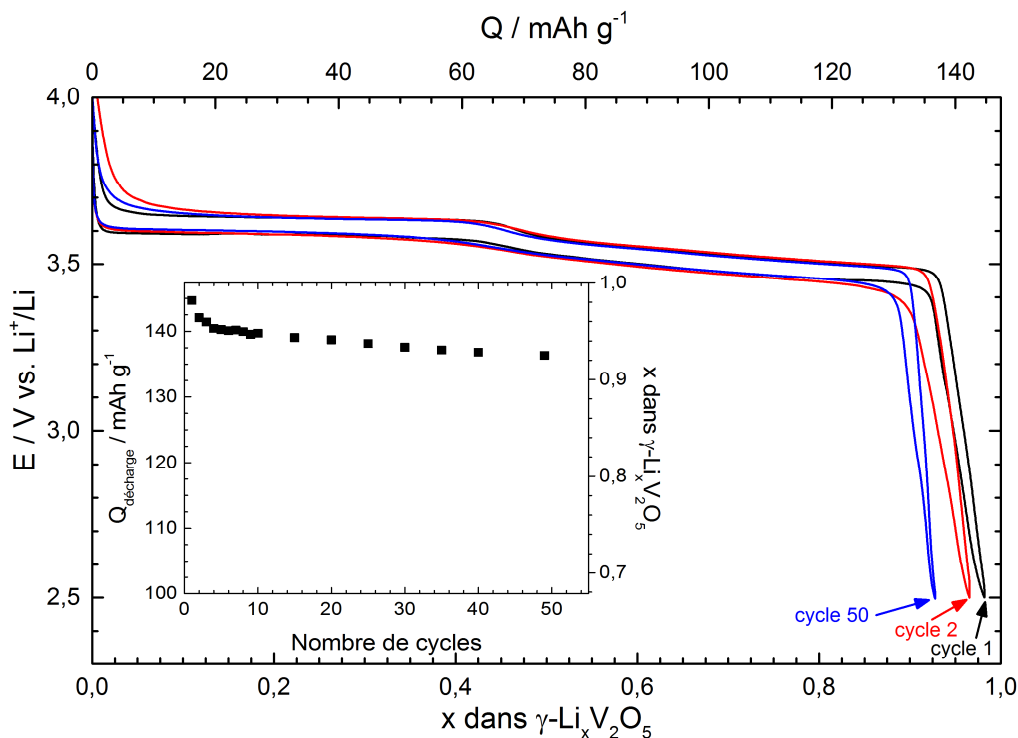


Figure 3.9. Courbes de cyclage galvanostatiques de γ' -V₂O₅ au régime C/10. Fenêtre de tension 2,5 V- 4 V.

B- Fenêtre de tension 2,15 - 4 V

La **Figure 3.10** présente les courbes de décharge-charge obtenues aux régimes C/100 et C/10 et dans la gamme de potentiel 2,15 – 4 V. Dans cette fenêtre de tension, il est possible d'accroître le taux de lithium inséré à 1,94 Li⁺, d'où une augmentation intéressante de la capacité spécifique de 285 mAh g⁻¹ atteinte au régime C/10, identique à celle obtenue au très faible régime C/100. Dans les deux cas, le processus d'insertion du lithium met en jeu quatre étapes situées à 3,58, 3,47, 2,4 et 2,35 V vs. Li⁺/Li. L'extraction est quantitative et le signal électrochimique d'oxydation symétrique à celui obtenu en réduction, constitué de quatre processus successifs situés à 2,44, 2,5, 3,52 et 3,65 V. Une très faible hystérèse est également observée (moins de 100 mV). Ces observations suggèrent un processus électrochimique de lithiation parfaitement réversible dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 1,94$.

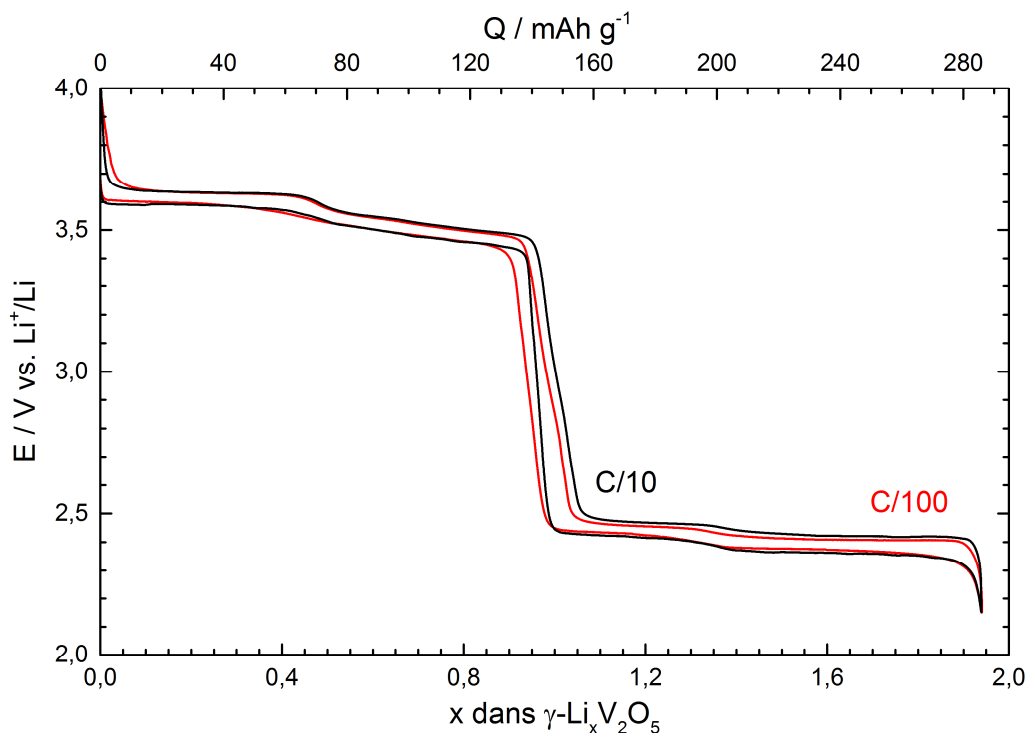


Figure 3.10. Premiers cycles de décharge-charge de γ' - V_2O_5 aux régimes C/100 et C/10 à température ambiante. Fenêtre de tension 2,15 – 4V.

Les courbes de voltampérométrie cyclique réalisées à très faible vitesse de balayage ($5 \mu V s^{-1}$) confirment les observations faites ci-dessus (**Figure 3.11**). Quatre processus cathodiques sont identifiés à 3,58, 3,46, 2,4 et 2,35 V ainsi que quatre pics anodiques à 2,44, 2,5, 3,52 et 3,65 V. Ces quatre processus correspondent aux quatre étapes réversibles observées sur les courbes galvanostatiques de la **Figure 3.10**. Les quantités d'électricité calculées à partir des aires des pics cathodiques et anodiques sont équivalentes pour la décharge et la charge et égales à 287 mAh g^{-1} , en accord avec la valeur de 285 mAh g^{-1} déduite des courbes galvanostatiques.

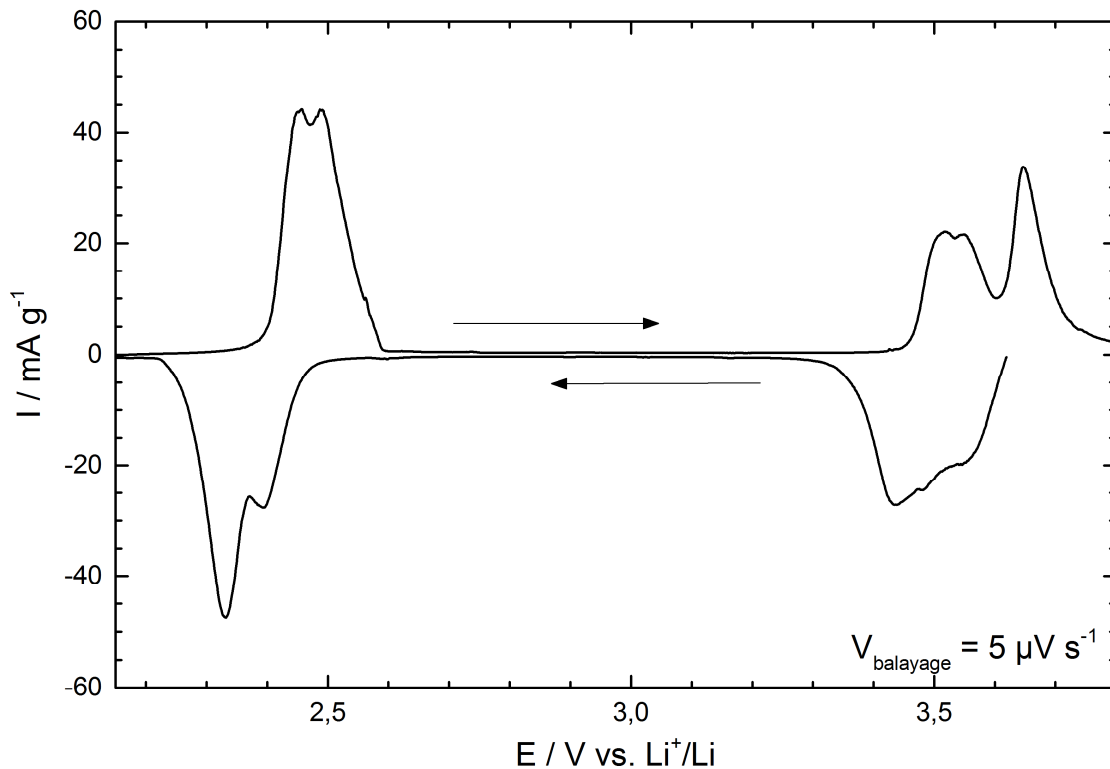


Figure 3.11. Courbe de voltampérométrie cyclique de γ' -V₂O₅ entre 2,15 et 3,8 V vs. Li⁺/Li. Vitesse de balayage 5 μ V s⁻¹.

La **Figure 3.12** présente les courbes de cyclage galvanostatique de γ' -V₂O₅ dans la gamme de potentiel étendue 2,15 – 4 V au régime C/10. Malgré un maintien du profil des courbes en quatre étapes, on note ici une réduction de la taille des plateaux associée à une perte très rapide de la capacité en décharge, de l'ordre de 15 mAh g⁻¹ (5% de perte) dès le second cycle. En comparant les courbes du premier et du second cycle, on peut constater que cette perte de capacité est surtout due à une diminution de la longueur du plateau de potentiel à 2,35 V. La capacité réversible obtenue après le 4^{ème} cycle est de 268 mAh g⁻¹ ce qui correspond à une perte de 6% de la capacité initialement atteinte. Jusqu'ici, seul le plateau de potentiel à 2,35 V semble impacté et les quatre étapes d'insertion sont toujours visibles aux mêmes potentiels que ceux observés pour le premier cycle.

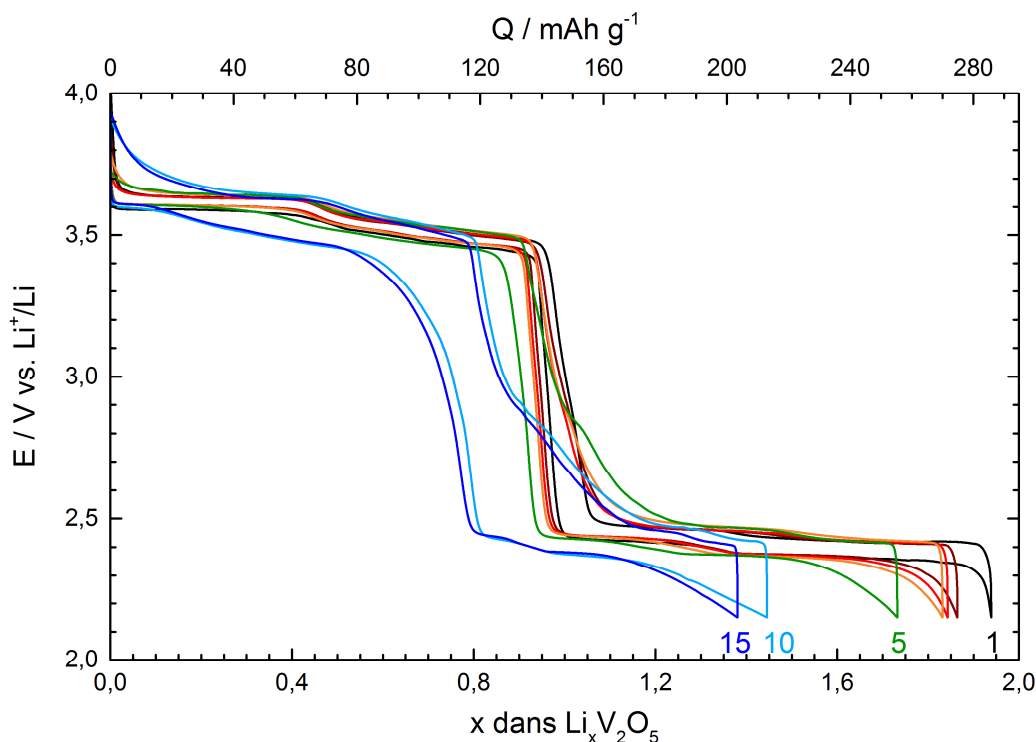


Figure 3.12. Courbes de cyclage galvanostatiques de γ' -V₂O₅ au régime C/10 et à température ambiante. Fenêtre de tension 2,15 V – 4 V.

Au 5^{ème} cycle, on note près de 10% de perte de capacité (158 mAh g⁻¹). A partir de ce cycle, la perte de capacité commence également à impacter le premier plateau de potentiel correspondant au premier domaine diphasé rencontré pour ce système. La perte de capacité s'accroît au cours des cycles suivants et est associée à une déformation globale de la courbe avec une augmentation progressive de la polarisation et une diminution du bilan faradique des quatre processus. Au 15^{ème} cycle, la capacité obtenue n'est plus que de 205 mAh g⁻¹ (environ 30% de perte).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette perte importante et rapide de capacité :

(i) On peut tout d'abord invoquer une dissolution partielle du vanadium 4+ à bas potentiel qui entraîne fatalement une diminution de la matière active de l'électrode associée à une perte importante de la capacité.

(ii) Les deux plateaux à plus haut et plus bas potentiel, correspondant vraisemblablement à deux processus diphasés, sont les premiers impactés lors du cyclage. On peut donc également envisager que les transitions de phase correspondantes provoquent des changements de volume de maille trop importants, impactant ainsi la cohésion des grains au sein de l'électrode.

(iii) Enfin, la formation d'une couche passivante (Solid Electrolyte Interface SEI) sur l'électrode composite de γ' -V₂O₅ par dégradation de l'électrolyte, pourrait entraîner une perte de conductivité de l'électrode [10].

Les pertes de capacités observées au cours des cyclages dans le domaine étendu 2,15 – 4 V peuvent évidemment aussi être dues à une combinaison de ces effets.

Afin d'étudier la piste de la dissolution du vanadium, des expériences en températures ont été réalisées afin d'accélérer une éventuelle cinétique de dissolution. La **Figure 3.13** montre les courbes de cyclage galvanostatique de γ' -V₂O₅ à C/10 à 50°C dans la gamme de potentiel 2,15 – 4 V.

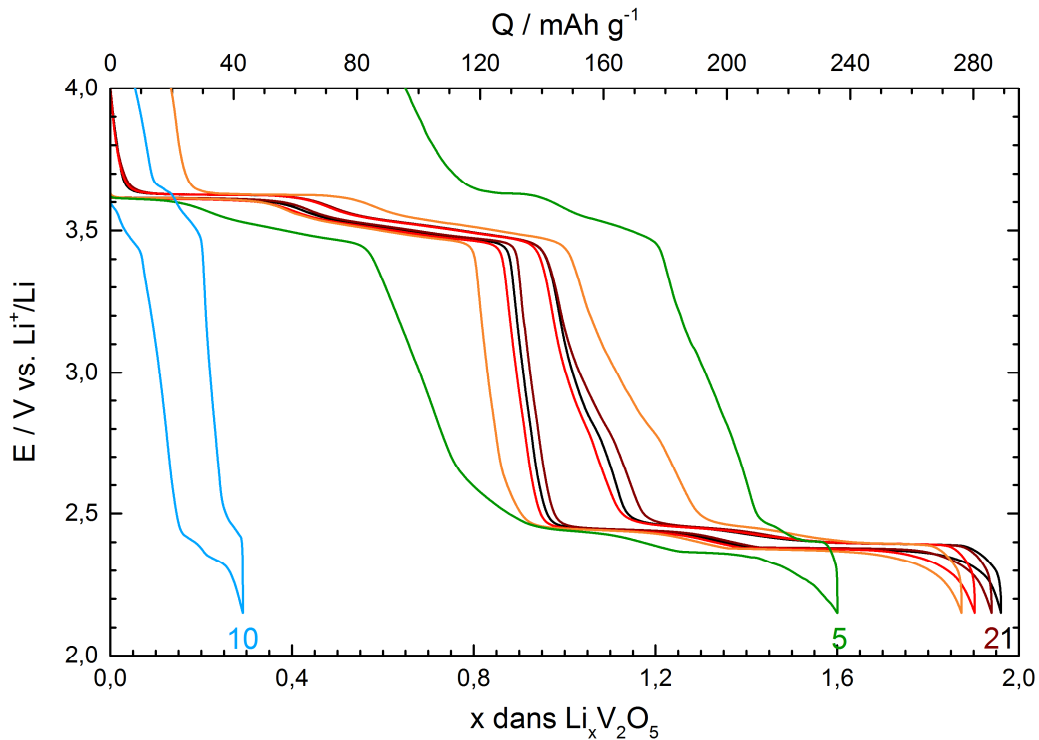


Figure 3.13. Courbes de cyclage galvanostatiques de γ' -V₂O₅ au régime C/10 et à 50°C. Fenêtre de tension 2,15-4 V.

Sur le premier cycle, on ne distingue pas d'influence notable de la température sur la capacité obtenue en décharge puisqu'elle atteint 287 mAh g⁻¹ ce qui correspond à 1,96 Li⁺ inséré. Les quatre étapes visibles à températures ambiante sont également visibles à des potentiels légèrement plus hauts (entre 30 et 40 mV en plus). La première charge est quantitative et les quatre étapes précédemment décrites sont bien présentes à des potentiels un peu plus bas que ceux observés à l'ambient (inférieurs de 30 et 40 mV). De la même façon qu'à température ambiante, on note une diminution de la capacité en décharge uniquement due au

raccourcissement du dernier plateau de potentiel sur les trois premiers cycles. Celle-ci décroît de 287 mAh g⁻¹ à 280 mAh g⁻¹ après trois cycles, ce qui correspond à une perte de capacité plutôt modérée de 2,5%.

Cependant, à partir du 5^{ème} cycle, tous les processus sont impactés, la capacité en décharge diminue d'environ 20% et l'efficacité de la charge chute à 60%. Au 10^{ème} cycle, le signal électrochimique enregistré est très faible avec une valeur de capacité en décharge de seulement 42 mAh g⁻¹. Ainsi, la perte de capacité en cyclages est encore plus rapide à 50°C et s'associe à une déformation encore plus prononcée des cycles électrochimiques.

La **Figure 3.14** montre l'évolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles de décharge charge effectués dans le domaine de potentiel 2,15 – 4 V à température ambiante et à 50°C. A température ambiante, on observe bien la perte de capacité progressive sur les 15 premiers cycles qui correspond d'abord à la diminution du 4^{ème} plateau de potentiel à 2,35 V puis à la déformation globale de la courbe. A partir du 16^{ème} cycle, la valeur de capacité décroche brusquement indiquant probablement une perte de cohésion brutale au sein de l'électrode composite. L'évolution de la capacité en cyclages à 50°C présente le même profil, avec une diminution lente de la capacité sur les quatre premiers cycles, suivie d'un décrochement dès le 5^{ème} cycle. Ainsi, la perte de capacité étant accélérée avec la température, la piste de la dissolution du vanadium ne peut pas être écartée.

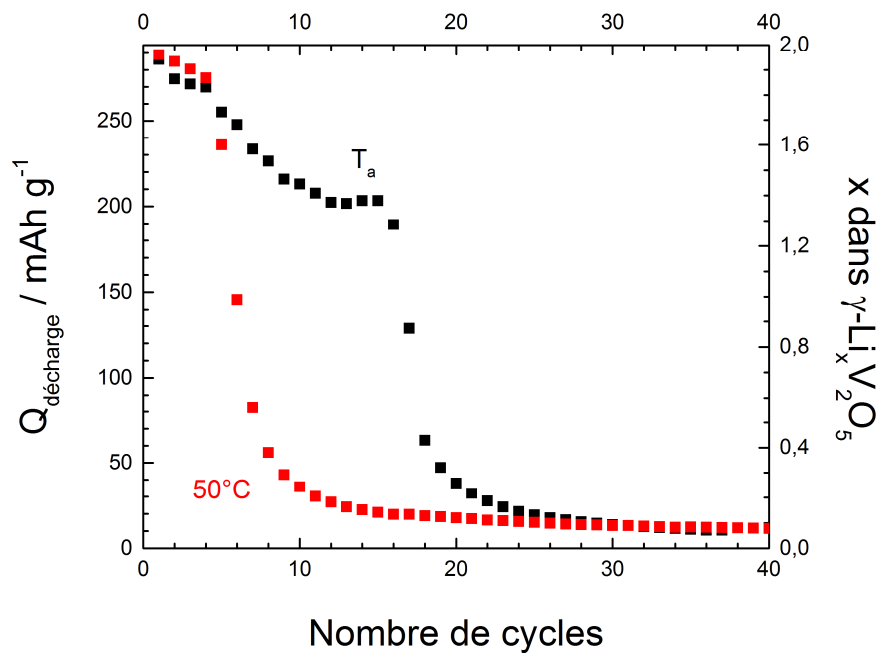


Figure 3.14. Evolution de la capacité en décharge de γ' -V₂O₅ en fonction du nombre de cycles à C/10 dans la gamme de potentiel 4 – 2,15 V à température ambiante (T_a) et à 50°C.

III.2.2. Etude des changements structuraux impliqués pendant le premier cycle de décharge-charge

L'étude électrochimique de γ -Li_xV₂O₅ en milieu LiClO₄/PC a mis en évidence un profil électrochimique constitué de 4 étapes de potentiel dans la fenêtre de tension 4 – 2,15 V et des performances largement dépendantes de la profondeur de décharge et du domaine de composition concerné. On a constaté également une modification importante du profil des courbes de décharge-charge en cyclages dans le domaine de composition étendu $0 \leq x < 2$. Des changements structuraux successifs de différentes natures sont impliqués au cours du cycle galvanostatique et impactent manifestement le comportement électrochimique. Nous les décrivons dans cette partie à partir de l'étude structurale effectuée pendant le premier cycle de décharge-charge. Une approche *ex situ* a été réalisée, qui met en œuvre deux techniques de caractérisation complémentaires : la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman. La diffraction des rayons X permet d'accéder à des paramètres structuraux à longue distance (arrangements des atomes, paramètres de maille...) et fournit également des informations sur la microstructure de l'échantillon (taille et anisotropie des domaines cohérents). La spectroscopie Raman est une sonde atomique qui donne des informations sur la force de la liaison chimique du système via les énergies de vibration.

Le mode opératoire a consisté à réduire (ou oxyder) le matériau par chronopotentiométrie à courant constant au régime C/10 jusqu'aux compositions en lithium indiquées par des points rouges sur la **Figure 3.15**. Une période de relaxation en circuit ouvert est ensuite imposée jusqu'à ce que le potentiel d'équilibre soit atteint (dérive de l'open circuit voltage OCV inférieure à 0,1 mV h⁻¹). Puis, la pile bouton est désassemblée en boîte à gant, l'électrode positive est retirée et rincée avec du carbonate de diméthyle (DMC) et placée dans un porte-échantillon étanche spécialement conçu pour l'analyse par diffraction (bulle) ou la spectroscopie Raman (cellule en verre).

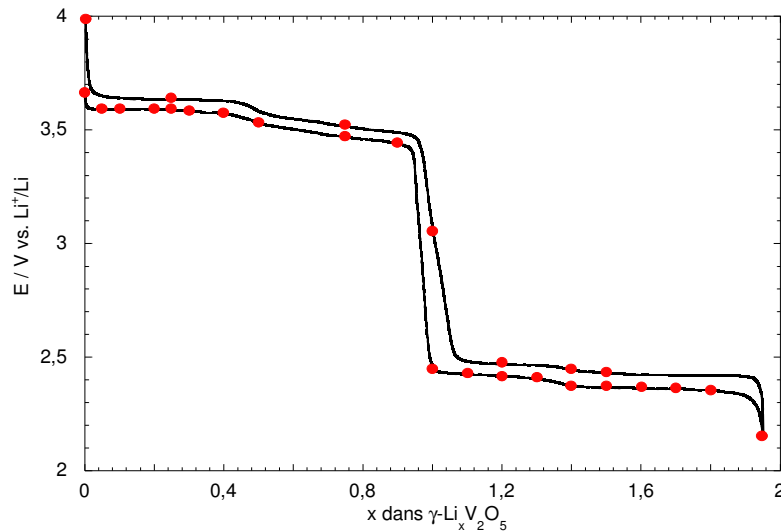


Figure 3.15. Courbe galvanostatique de décharge-charge de γ' -V₂O₅ vs. Li à C/10 montrant les différentes compositions étudiées par DRX et microspectrométrie Raman.

A- Changements structuraux impliqués au cours de la première décharge

A-1. Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des électrodes γ -Li_xV₂O₅ obtenues lors de la première décharge sont présentés sur les **Figures 3.16** ($0 \leq x \leq 1$) et **3.17** ($1 \leq x \leq 1,94$). L'apparition de nouvelles raies *hkl* (repérées par des lignes brisées bleues) est décelée dès les premiers taux en lithium ($x = 0,05$) : avec notamment des pics supplémentaires observés à 20°, 22,5° et 32,5°. Dans l'intervalle $0,05 \leq x < 0,4$, ce nouveau système de raies coexiste avec celui de γ' -V₂O₅ (indiqué en rouge) et peut aussi être indexé dans une symétrie orthorhombique (groupe d'espace *Pnma*). Néanmoins un décalage de la position de ces raies vers les plus bas angles est observé. La **Figure 3.16b** montre en particulier l'évolution des raies *002* des deux phases. La position à 19,8° au lieu de 20,5° de la nouvelle raie *002* est révélatrice d'un paramètre inter-feuillets *c* plus dilaté pour la phase lithiée γ -Li_xV₂O₅, dont la valeur calculée est de 10,3 Å (contre 10,04 Å pour γ' -V₂O₅) pour la composition $x = 0,05$. Le domaine diphasique est donc constitué des deux phases γ' -V₂O₅ et γ -Li_{0,4}V₂O₅ qui coexistent dans le domaine de composition $0,05 \leq x < 0,4$. On constate que les intensités relatives des raies des deux systèmes varient (**Figure 3.16b**) étant donné que la proportion de la phase lithiée γ -Li_{0,4}V₂O₅ augmente au détriment de celle de γ' -V₂O₅ tout au long du domaine diphasique.

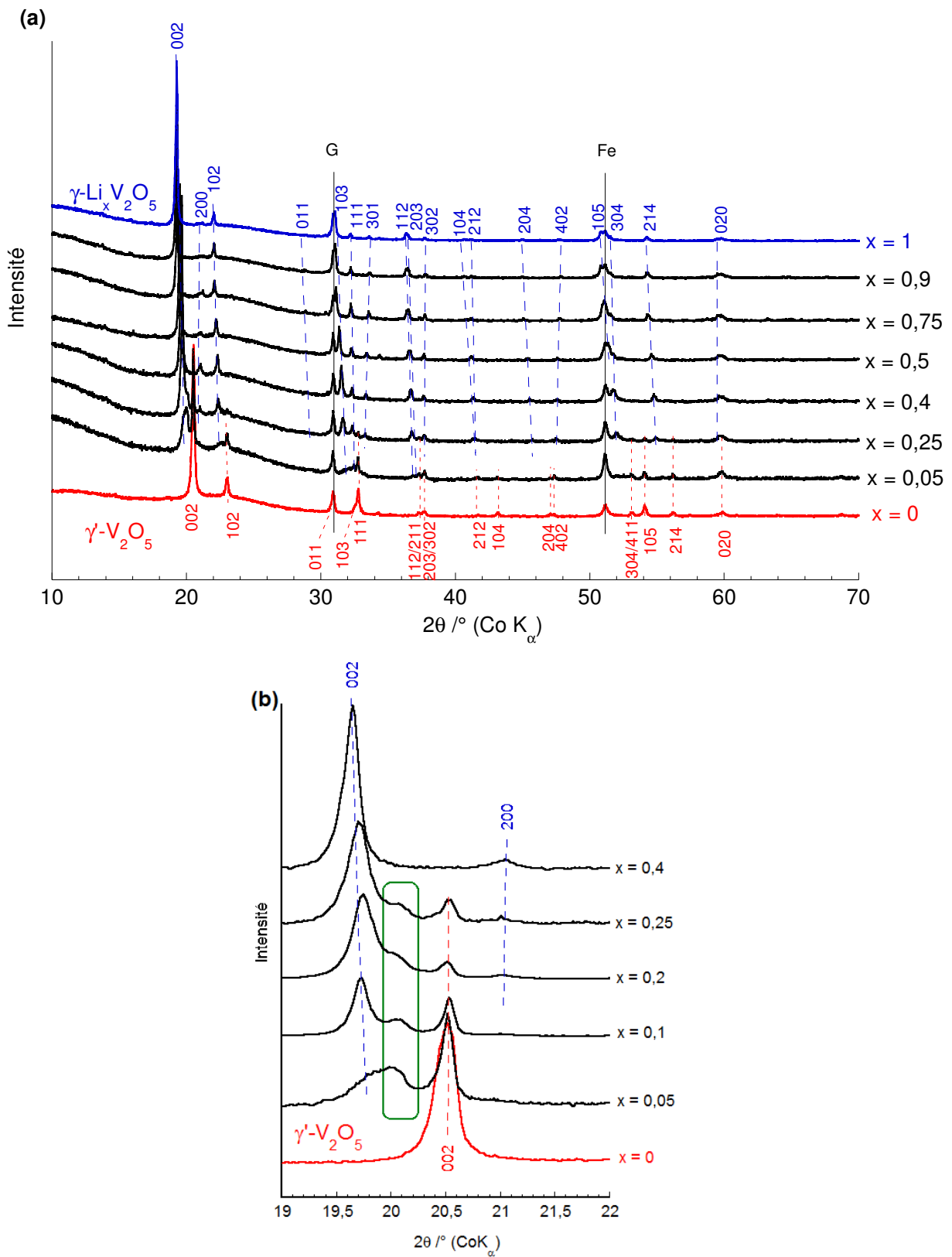


Figure 3.16. Diffractogrammes de rayons X obtenus au cours de la décharge d'une électrode γ' - V_2O_5 pour $0 \leq x \leq 1$ (a) Zoom dans la région 19° et 22° (b). En rouge : raies hkl de la phase γ' - V_2O_5 . En bleu : raies hkl de la phase γ - $Li_xV_2O_5$.

| | γ -LiV ₂ O ₅ Electroformé à partir de γ -V ₂ O ₅ [ce travail] | γ -LiV ₂ O ₅ Carboreduction [ce travail] | γ -LiV ₂ O ₅ Synthèse céramique J. Galy <i>et coll.</i> [4] | γ -LiV ₂ O ₅ Electroformé à partir de α -V ₂ O ₅ A. Marzouk <i>et coll.</i> [11] |
|----------|--|---|--|--|
| <i>a</i> | 9,71 | 9,71 | 9,70 | 9,64 |
| <i>b</i> | 3,61 | 3,61 | 3,61 | 3,60 |
| <i>c</i> | 10,67 | 10,67 | 10,60 | 10,60 |

Tableau 3.3. Paramètres de maille de γ -LiV₂O₅ obtenu par différentes voies de synthèse.

Dans l'intervalle $0,05 \leq x \leq 0,25$, on distingue l'apparition d'un épaulement dans le pied de la raie *002* du nouveau système (**Figure 3.16b**). L'hypothèse d'un remplissage des feuillets par stades peut être avancée bien qu'il soit difficile de l'attester en raison du peu de données relatives à cette phase intermédiaire. Toutefois, avec une distance réticulaire de 5,22 Å, une structure de type deuxième stade (un intervalle rempli sur deux conduit à une distance d_i de 5,175 Å) ou correspondant à un intervalle vide sur trois ($d_i = 5,23$ Å) sont envisageables. Dans l'intervalle $0,4 \leq x \leq 1$, les diagrammes de diffraction montrent uniquement les raies du nouveau système lithié γ -Li_xV₂O₅ de symétrie orthorhombique. On observe cependant un déplacement progressif des raies *hkl* indiquant une variation des paramètres de maille au cours de l'insertion du lithium, typique d'un comportement de solution solide. Pour $x = 1$, les paramètres de maille suivants sont calculés pour la phase lithiée : $a = 9,71$ Å, $b = 3,61$ Å et $c = 10,67$ Å. Comme l'illustre le **Tableau 3.3**, ces paramètres de maille sont identiques à ceux du précurseur γ -LiV₂O₅ synthétisé dans ce travail pour obtenir la phase γ -V₂O₅. Ils sont également en très bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour le bronze lithié γ -LiV₂O₅ obtenu par synthèse céramique [4] ou par lithiation électrochimique de α -V₂O₅ [11].

La **Figure 3.17** montre l'évolution des diffractogrammes obtenus dans l'intervalle de composition $1 \leq x \leq 1,94$. Jusqu'à la composition $x = 1,3$, on ne constate que la présence de pics de diffraction *hkl* assignés à la phase γ -Li_xV₂O₅. Une faible variation de l'angle des pics de diffraction est observée pour cette phase qui indique un comportement de solution solide dans la gamme de compositions $1 \leq x \leq 1,3$. La vue élargie dans la région des bas angles (**Figure 3.17b**) met en évidence un décalage de la raie *002* de la phase γ -Li_xV₂O₅ vers les hauts angles, signe d'une légère contraction du paramètre de maille *c*. A partir de $x = 1,4$, un second jeu de raies de diffraction *hkl* (repérées par des lignes brisées vertes) est identifié et

coexiste avec celui de la phase γ -Li_{1,4}V₂O₅. Ces nouvelles raies, situées à 20°, 22,5° et 30° correspondent respectivement aux raies 002, 102 et 103 d'une phase très riche en lithium ζ -Li_{1,94}V₂O₅. Ces deux phases coexistent dans l'intervalle de composition $1,4 \leq x < 1,94$, et les variations d'intensité relatives des raies indiquent une croissance de ζ -Li_{1,94}V₂O₅ au détriment de γ -Li_{1,4}V₂O₅. Pour $x = 1,94$, seule la phase ζ -Li_{1,94}V₂O₅ est décelée.

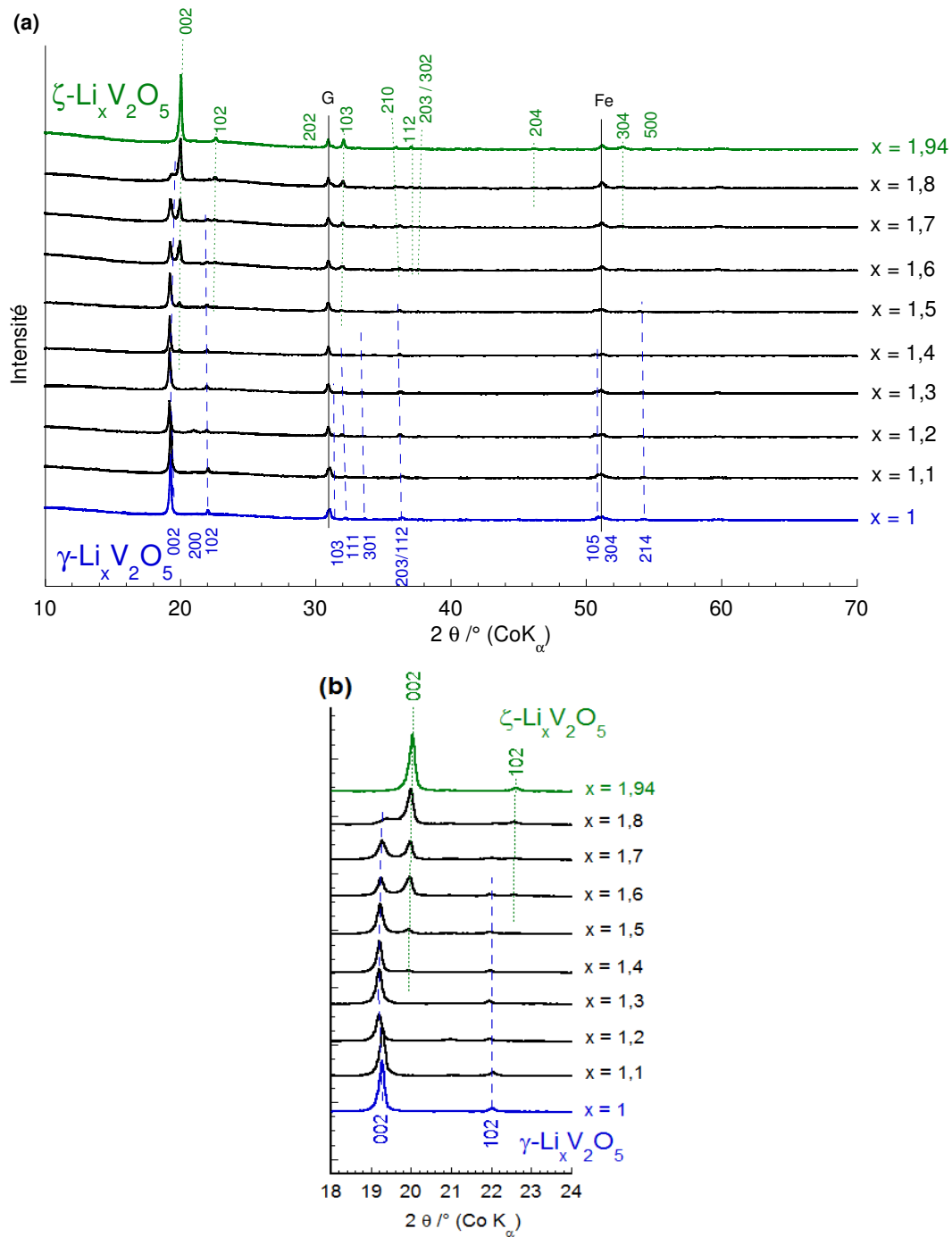


Figure 3.17. Diffractogrammes des rayons X obtenus au cours de la décharge d'une électrode γ -V₂O₅ pour $1 \leq x \leq 1,94$ (a) Zoom dans la région 18°- 24° (b). En vert : raies hkl de la phase ζ -Li_xV₂O₅. En bleu : raies hkl de la phase γ -Li_xV₂O₅.

La **Figure 3.18** regroupe les évolutions des paramètres a , b , c et du volume de maille des différentes phases observées en première décharge en fonction du taux d'avancement de la réaction de lithiation électrochimique. Ces données mettent en évidence trois domaines bien distincts de composition :

- Pour $0 < x < 0,4$: une région diphasique où les phases γ' -V₂O₅ et γ -Li_{0,4}V₂O₅ coexistent ;
- Pour $0,4 \leq x < 1,4$: un large domaine monophasé γ -Li _{x} V₂O₅ ;
- Pour $1,4 \leq x < 1,94$: une seconde région diphasique où les phases γ -Li_{1,4}V₂O₅ et ζ -Li_{1,94}V₂O₅ coexistent.

Dans le premier domaine diphasé $0 \leq x < 0,4$, les paramètres de maille de la phase γ' -V₂O₅ restent inchangés. Les paramètres de maille a et b de γ -Li _{x} V₂O₅ ne varient pas dans cet intervalle de composition alors que le paramètre c augmente légèrement, de 10,3 Å pour $x = 0,05$ à 10,44 Å pour $x = 0,3$ (+ 1,35%). Cette variation du paramètre inter-feuillets se répercute sur le volume de maille de la phase lithiée qui augmente de 364 à 369 Å³ dans ce domaine diphasé.

Dans le domaine de solution solide $0,4 \leq x < 1,4$ de la phase γ -Li _{x} V₂O₅, les paramètres de maille évoluent différemment selon l'intervalle $x \leq 1$ ou $x \geq 1$.

Pour $0,4 \leq x \leq 1$, on note une diminution du paramètre de maille a de 0,1 Å (-1%), sans doute associée à un plissement des feuillets dans le plan ab , tandis que le paramètre de maille c augmente de 0,2 Å (+1,9%) du fait de l'insertion du lithium entre les feuillets. Le paramètre de maille b reste inchangé ce qui est compatible avec une diffusion du lithium selon cet axe b . Pour $1 \leq x < 1,4$, on observe une légère augmentation du paramètre de maille a (+ 0,04 Å soit 0,5%). Le paramètre c se stabilise pour sa part à une valeur moyenne de 10,7 Å. Le paramètre de maille b se dilate aussi légèrement (+ 0,04 Å, soit $\approx 1\%$). Ces évolutions très modérées conduisent à une augmentation de 374 Å³ à 380 Å³ du volume de la maille (moins de 2%). Elles correspondent probablement à un réarrangement minime des ions lithium dans la structure des feuillets.

Au final les évolutions structurales observées dans le domaine de solution solide $0,4 \leq x < 1,4$ de la phase γ -Li _{x} V₂O₅ sont : une contraction du paramètre a de 0,6% (9,8 à 9,74 Å), une augmentation du paramètre b de 1% (3,6 à 3,64 Å) et une dilatation du paramètre inter-feuillets c de 2% (10,48 à 10,7 Å). Ces évolutions sont donc de très faible amplitude.

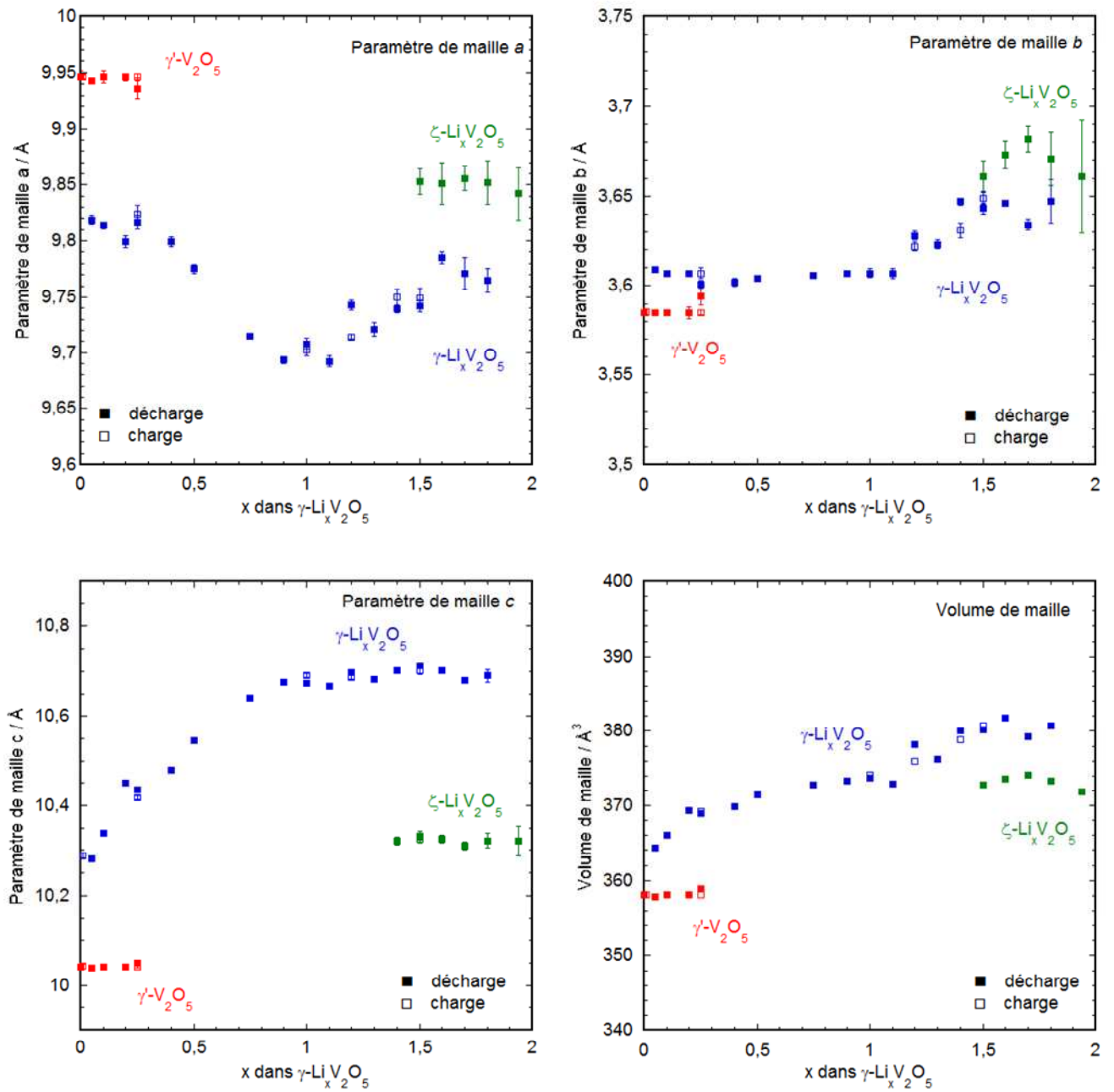


Figure 3.18. Evolution des paramètres de maille a , b et c et du volume de maille des phases formées pendant le premier cycle de décharge-charge de γ' -V₂O₅. Symboles pleins (décharge), symboles ouverts (charge). Milieu LiClO₄/PC.

Dans le second domaine diphasé $1,4 \leq x < 1,94$, les paramètres de maille calculés pour les deux phases en présence, γ -Li_{1,4}V₂O₅ et ζ -Li_{1,94}V₂O₅ ne varient pas. Les paramètres de maille de ζ -Li_{1,94}V₂O₅ sont $a = 9,83 \text{ \AA}$, $b = 3,61 \text{ \AA}$, $c = 10,32 \text{ \AA}$.

Il est intéressant de comparer les paramètres de maille de ζ -Li_{1,94}V₂O₅ à ceux de γ -Li_{1,4}V₂O₅ : pour cette phase riche en lithium, on observe un paramètre a supérieur de $0,09 \text{ \AA}$, un paramètre b inférieur de $0,03 \text{ \AA}$ et surtout un paramètre c inférieur de $0,38 \text{ \AA}$ qui conduisent, de façon inattendue, à un volume de maille inférieur de 2% à celui de la phase moins lithiée γ -Li_{1,4}V₂O₅.

A-2. Etude par microspectrométrie Raman

La **Figure 3.19** présente les spectres Raman obtenus pendant la première décharge de γ' -V₂O₅. Il faut noter que quelle que soit la composition, les spectres Raman collectés en 10 différents points de l'électrode sont identiques, ce qui atteste de l'homogénéité de la réaction de lithiation dans les conditions expérimentales décrites en introduction de la section III.2.2. Lors de l'insertion du lithium dans la phase γ' -V₂O₅, les modifications suivantes apparaissent sur les spectres Raman au cours de la décharge jusqu'à $x = 1$ (**Figure 3.19a**) :

- Pour $x = 0,05$, une nouvelle bande apparaît à 990 cm^{-1} (indexée en bleu). Dès $x = 0,25$, celle-ci s'intensifie et d'autres bandes non associées à la phase γ' -V₂O₅ apparaissent à 272 , 300 , 340 , 462 et 642 cm^{-1} . Jusqu'à $x = 0,4$, ces bandes s'intensifient au détriment des raies de γ' -V₂O₅ situées à 138 , 153 , 171 , 266 , 282 , 349 , 300 , 532 , 694 , 722 et 1003 cm^{-1} .

- Pour $x = 0,4$, une bande de vibration supplémentaire apparaît à 101 cm^{-1} . Seules les bandes à 138 , 153 et 171 cm^{-1} de la phase γ' -V₂O₅ perdurent jusqu'à cette composition.

- A partir de $x = 0,5$, aucune bande de vibration attribuable à la phase γ' -V₂O₅ initiale n'est décelée. Les bandes à 300 et 349 cm^{-1} disparaissent au profit d'une nouvelle bande à 331 cm^{-1} pour $x = 0,75$. La bande à 722 cm^{-1} se déplace à 727 cm^{-1} . On note également pour $x = 0,75$, l'apparition de deux nouvelles bandes de vibrations à 207 et 966 cm^{-1} . Ces deux bandes, ainsi que celles apparues à 101 , 171 , 272 , 462 , 531 , 642 et 990 cm^{-1} n'évoluent plus en fréquence jusqu'à la composition finale $x = 1$.

L'évolution des spectres Raman indique donc l'existence d'un domaine diphasique où la phase γ' -V₂O₅ coexiste avec une phase lithiée dès les premiers taux d'insertion jusqu'à la composition $x = 0,4$.

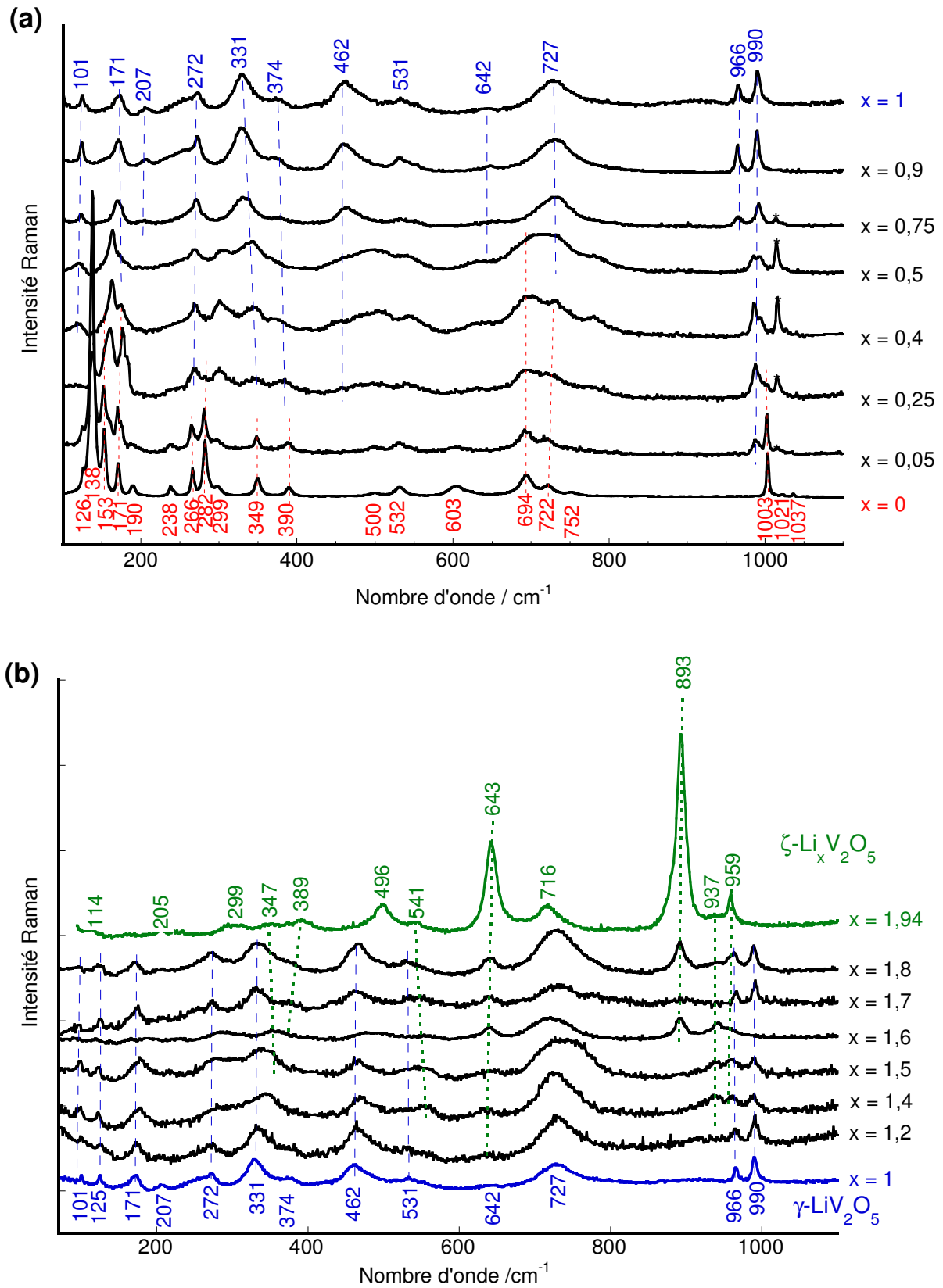


Figure 3.19. Spectres Raman obtenus au cours de la décharge d'une électrode γ' - V_2O_5 pour $0 \leq x \leq 1$ (a) $1 \leq x \leq 1,94$ (b). En rouge : bandes de vibrations de γ' - V_2O_5 . En bleu : bandes de vibrations de γ - $Li_xV_2O_5$. En vert : bandes de vibration de ζ - $Li_xV_2O_5$.

Dans l'intervalle de composition $0,4 \leq x \leq 1$, seule la phase lithiée est observée. La signature Raman de la phase γ -Li_xV₂O₅, identifiée depuis sa formation à $x = 0,05$ jusqu'à la composition $x = 1$, n'est pas figée puisqu'elle présente des déplacements en fréquence. Cette évolution suggère des modifications de la structure des feuillets à l'échelle locale quand le taux de lithium augmente. Ce résultat peut être corrélé à la contraction du paramètre a observée précédemment par diffraction des rayons X, qui correspond à un plissement des feuillets dans le domaine de composition $0,4 \leq x \leq 1$.

Pour $x = 1$, le spectre Raman présente 13 bandes de vibrations à 990, 966, 727, 642, 531, 462, 374, 331, 272, 207, 171, 125 et 101 cm⁻¹, et correspond à celui du composé γ -LiV₂O₅ (**Figure 3.4**) dont la description et l'attribution ont été fournies dans la section III.1 de ce chapitre.

Lorsque l'insertion du lithium est poursuivie au-delà de $x = 1$ et jusque $x = 1,94$, il est possible d'observer les modifications suivantes sur les spectres Raman (**Figure 3.19b**) :

- Jusqu'à $x = 1,5$, le spectre Raman correspond à celui de la phase γ -LiV₂O₅ avec 13 bandes situées à 990, 966, 727, 642, 531, 462, 374, 331, 272, 207, 171, 125 et 101 cm⁻¹.
- Pour $x = 1,6$, on observe l'apparition d'une nouvelle bande à 893 cm⁻¹. Dans le même temps, on observe une baisse d'intensité de la signature de γ -LiV₂O₅. Pour $x = 1,8$, deux bandes supplémentaires émergent à 937 et 959 cm⁻¹ qui coexistent avec celles de la phase γ -Li_xV₂O₅.
- Pour $x = 1,94$, aucune bande de vibration de la phase γ -Li_xV₂O₅ n'est décelée. Une série de nouvelles bandes situées à 299, 496, et 716 cm⁻¹ s'ajoute à celles observées à 893, 937 et 959 cm⁻¹. L'analyse jointe du diffractogramme et du spectre Raman obtenus pour ce taux d'insertion permet d'attribuer cette signature Raman à la phase ζ -Li_{1,94}V₂O₅. Le spectre Raman de ζ -Li_{1,94}V₂O₅ est composé de bandes à 114, 205, 299, 347, 389, 496, 541, 643, 716, 893, 937 et 959 cm⁻¹.

Cette étude par spectroscopie Raman indique donc l'existence d'un domaine diphasique dans l'intervalle de composition $1 \leq x \leq 1,94$: L'empreinte Raman du nouveau système riche en lithium ζ -Li_{1,94}V₂O₅ est décelée à partir de $x = 1,6$, et elle coexiste avec celle de la phase γ -Li_xV₂O₅ jusqu'à la composition ultime $x = 1,94$ où elle est observée pure.

En conclusion, cette étude structurale de la décharge de γ -V₂O₅ en milieu lithié permet de proposer le mécanisme de lithiation illustré dans la **Figure 3.20**, mettant en jeu deux

processus diphasés séparés par un large domaine de solution solide. Ce mécanisme est très analogue à celui observé au cours du second cycle de décharge de γ - $Li_{0,95}V_2O_5$ [7], reporté sur la **Figure 3.21a**.

L'insertion électrochimique du lithium dans la phase γ' - V_2O_5 conduit donc à la formation des phases γ - et ζ -. La phase γ - LiV_2O_5 électroformée présente les mêmes caractéristiques structurales que le bronze γ - LiV_2O_5 synthétisé par voie solide ou carboréduction.

Le bronze ζ - $Li_{1,94}V_2O_5$ est quant à lui une phase métastable qui n'a été obtenue que par réduction électrochimique jusqu'au potentiel de 2,15 V, à partir de γ - $Li_{0,95}V_2O_5$ [7] ou de α - V_2O_5 [12] (**Figure 3.21**). Sa structure, jusqu'ici été supposée très proche de celle de γ - $Li_xV_2O_5$, n'est pas entièrement résolue [7,13]. Elle repose sur une proposition d'indexation d'un diffractogramme des rayons X [7] et une correspondance entre les diagrammes de diffraction des phases réduites γ - LiV_2O_5 et ζ - $Li_{1,94}V_2O_5$, comme le montre la **Figure 3.22a**.

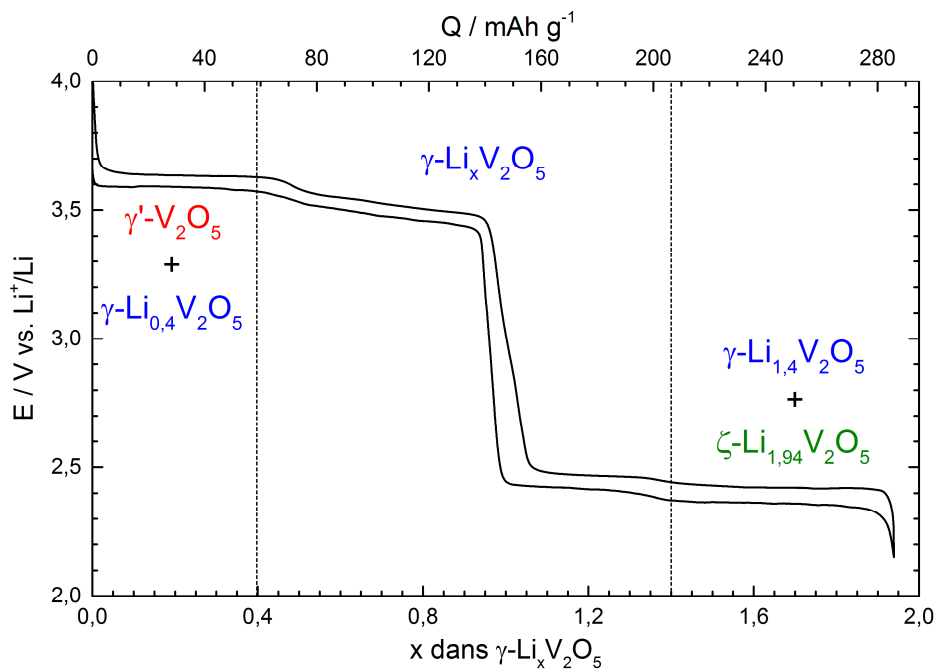


Figure 3.20. Diagramme de phases des composés $Li_xV_2O_5$ obtenus par voie électrochimique à partir de γ' - V_2O_5 .

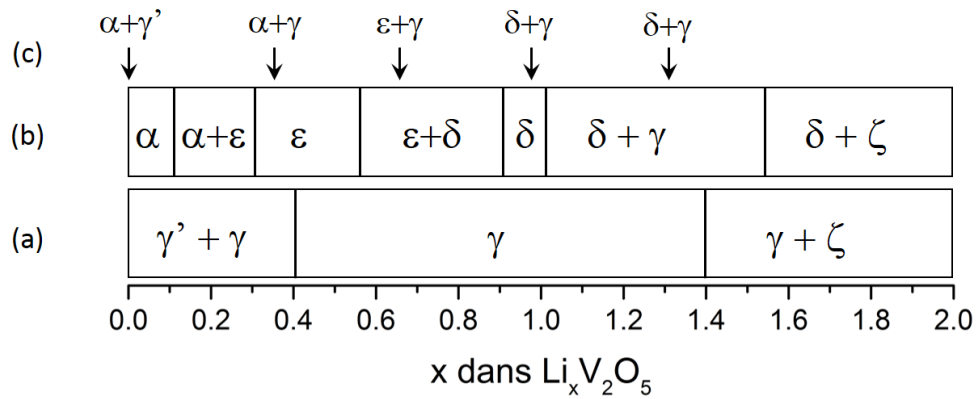


Figure 3.21. Diagrammes de phases schématiques des composés $Li_x V_2 O_5$ obtenus par voie électrochimique à partir de (a) γ - $Li_{0,95} V_2 O_5$ et (b) α - $V_2 O_5$ (première réduction). Les flèches de la ligne (c) indiquent les compositions observées en oxydation après une réduction préalable à 2,1 V de $V_2 O_5$. Adapté de [7, 12].

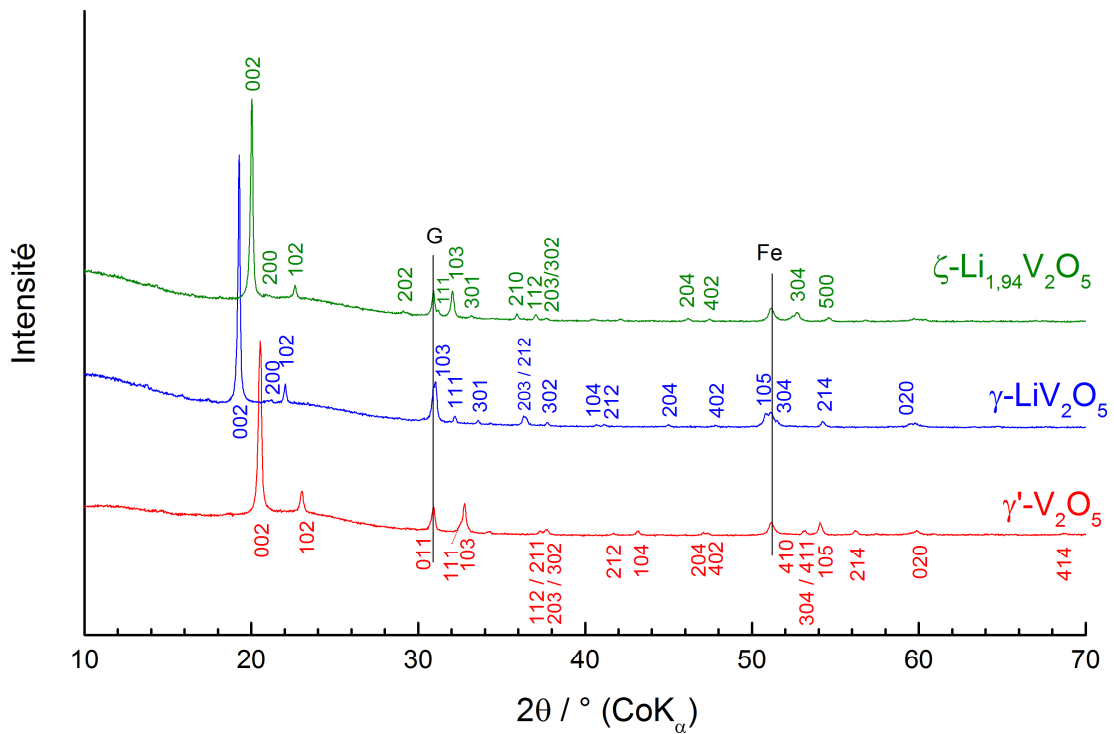


Figure 3.22a. Diffractogrammes des rayons X des phases γ' - $V_2 O_5$, γ - $LiV_2 O_5$ et ζ - $Li_{1,94} V_2 O_5$.

Le spectre Raman de ζ -Li_{1,94}V₂O₅, identifié pour la première fois dans ce travail, constitue une donnée nouvelle de toute importance qui devrait permettre d'avancer sur la résolution structurale de cette phase. La comparaison des spectres Raman des phases γ' -V₂O₅, γ -LiV₂O₅ et ζ -Li_{1,94}V₂O₅ (**Figure 3.22b**) laisse cependant apparaître des environnements locaux très différents pour ζ -Li_{1,94}V₂O₅, notamment dans la région 850-1050 cm⁻¹ des vibrations d'élongation des oxygènes apicaux. Ceci suggère une transformation structurale γ -Li_{1,4}V₂O₅ → ζ -Li_{1,94}V₂O₅ plus importante que celle avancée dans la littérature.

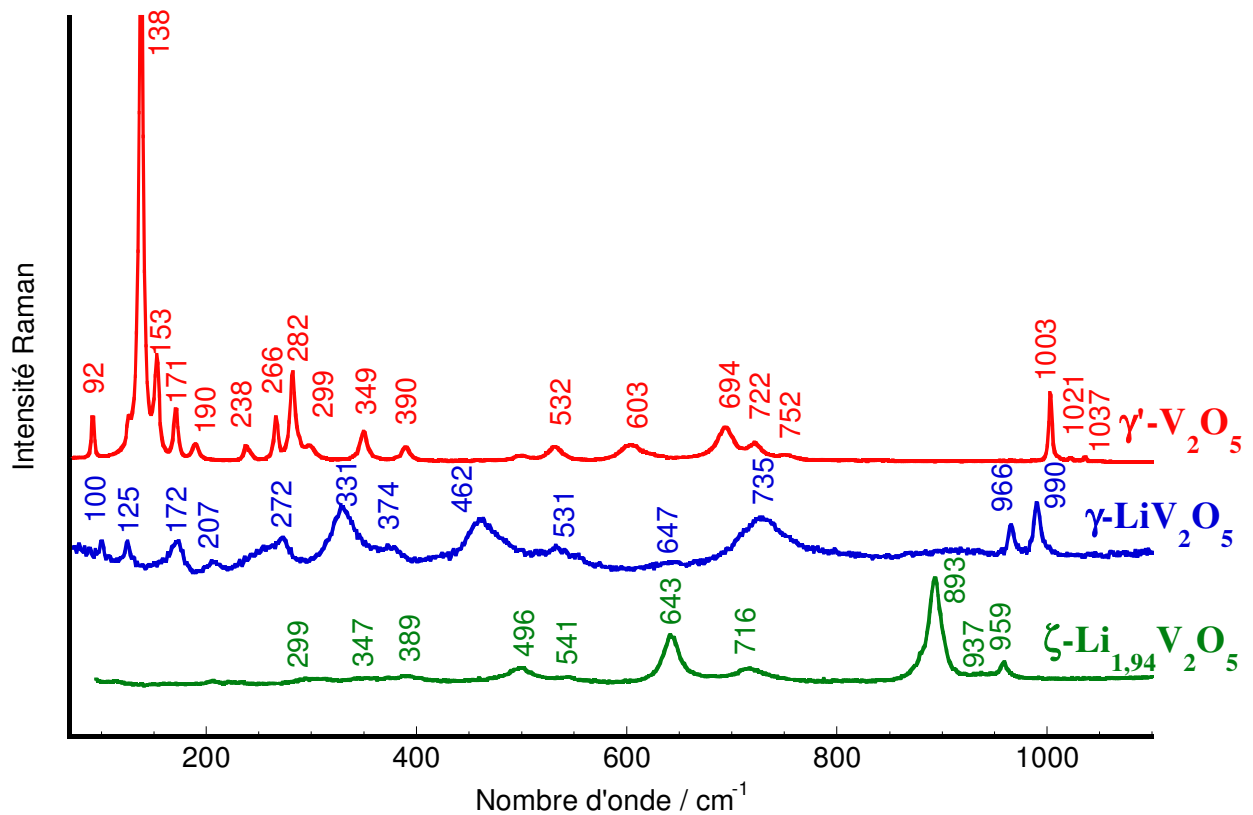


Figure 3.22b. Spectres Raman des phases γ' -V₂O₅, γ -LiV₂O₅ et ζ -Li_{1,94}V₂O₅.

B- Changements structuraux impliqués au cours de la première charge

Les changements structuraux ont également été étudiés au cours de la première charge selon le même protocole que celui décrit pour l'étude structurale en décharge. La **Figure 3.15** indique les compositions analysées par diffraction des rayons X. La **Figure 3.23** rassemble les diffractogrammes des électrodes chargées ($1,94 \geq x \geq 0,01$).

Pour $x = 1,94$, on observe la signature DRX de la phase ζ -Li_{1,94}V₂O₅ précédemment décrite. Pour la composition $x = 1,5$, le seul pic de diffraction encore présent et appartenant à cette phase ζ correspond à la raie 002 visible à 20° qui coexiste au sein du domaine diphasé γ -Li_xV₂O₅ / ζ -Li_xV₂O₅. En effet, la raie 002 de la phase γ -Li_xV₂O₅ située à 19° est de nouveau très intense et on retrouve également les raies 102 , 111 203 et 112 respectivement à 22 , $31,9$, $36,1$ et $36,2^\circ$ de la phase γ -Li_xV₂O₅ dès ce taux d'extraction.

A partir du taux $x = 1,4$ et jusqu'à $x = 1$, seuls les pics de diffraction appartenant à la phase γ -Li_xV₂O₅ sont visibles. La position en angle de ces pics n'évolue quasiment pas durant l'extraction du lithium indiquant une très faible variation des paramètres de maille de la structure. Pour le taux $x = 1$, on retrouve le diffractogramme de la phase γ -LiV₂O₅.

Pour $x = 0,7$, les raies de diffraction de la phase γ -Li_xV₂O₅ sont toujours les seules présentes mais on note cette fois un décalage en angles entre les raies de diffractions obtenues à $x = 1$ et celles visibles à $x = 0,7$ indiquant une variation des paramètres de maille inverse à celle observée dans ce domaine de composition lors de la décharge.

A partir de $x = 0,25$, la raie 002 de la phase γ' -V₂O₅ est visible à $20,5^\circ$. Cette raie coexiste au sein d'un domaine diphasé avec la phase γ -Li_xV₂O₅ pour laquelle on note une variation de l'angle d'apparition des réflexions hkl par rapport à la composition $x = 0,7$ (cf. vue élargie du diffractogramme (**Figure 3.23**)). Cette variation indique donc une évolution des paramètres de maille de cette phase. On peut également noter la présence d'une réflexion supplémentaire à $20,2^\circ$ (indiquée par une étoile), cohérente avec la phase intermédiaire observée en réduction dans l'intervalle de composition $0,05 \leq x \leq 0,25$.

A la fin de la charge, pour $x = 0,01$, on retrouve le diffractogramme caractéristique de la phase γ' -V₂O₅. Une raie de diffraction supplémentaire de faible intensité décelée à $19,8^\circ$ indique la présence résiduelle, soit de la phase lithiée γ -Li_xV₂O₅, soit de la phase intermédiaire.

Les paramètres de maille des trois phases rencontrées au cours de la charge ont été calculés et sont présentés sur la **Figure 3.19**. On peut remarquer qu'ils sont superposés à ceux observés

en décharge, ce qui atteste de la réversibilité des changements structuraux à l'échelle de la diffraction des rayons X.

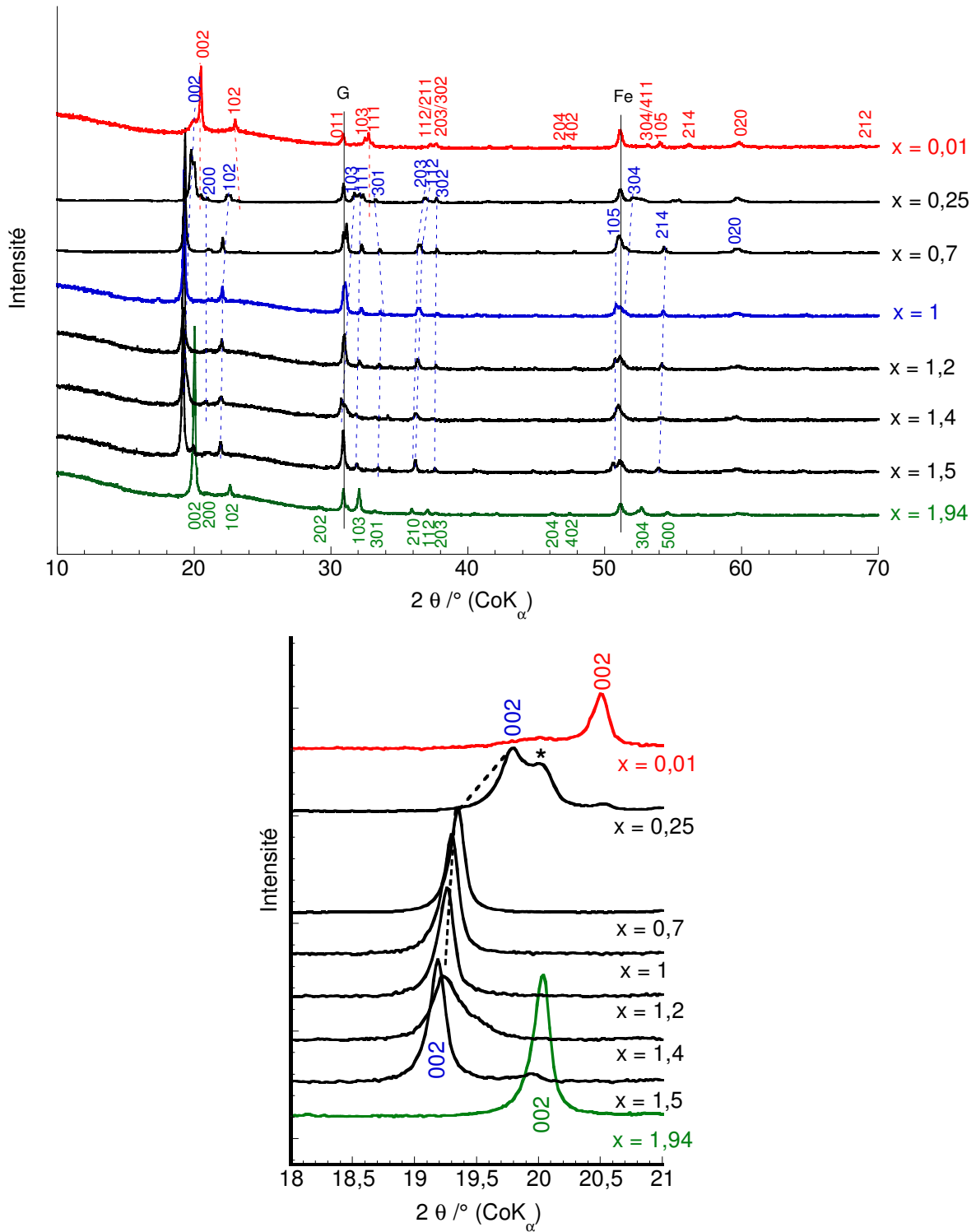


Figure 3.23. Diffractogrammes des rayons X obtenus au cours de la première charge de γ' -V₂O₅ après une décharge jusque $x = 1,94$. En vert : raies hkl de la phase ζ -Li_xV₂O₅. En bleu : raies hkl de la phase γ -Li_xV₂O₅. En rouge : raies hkl de la phase γ' -V₂O₅. * : phase intermédiaire.

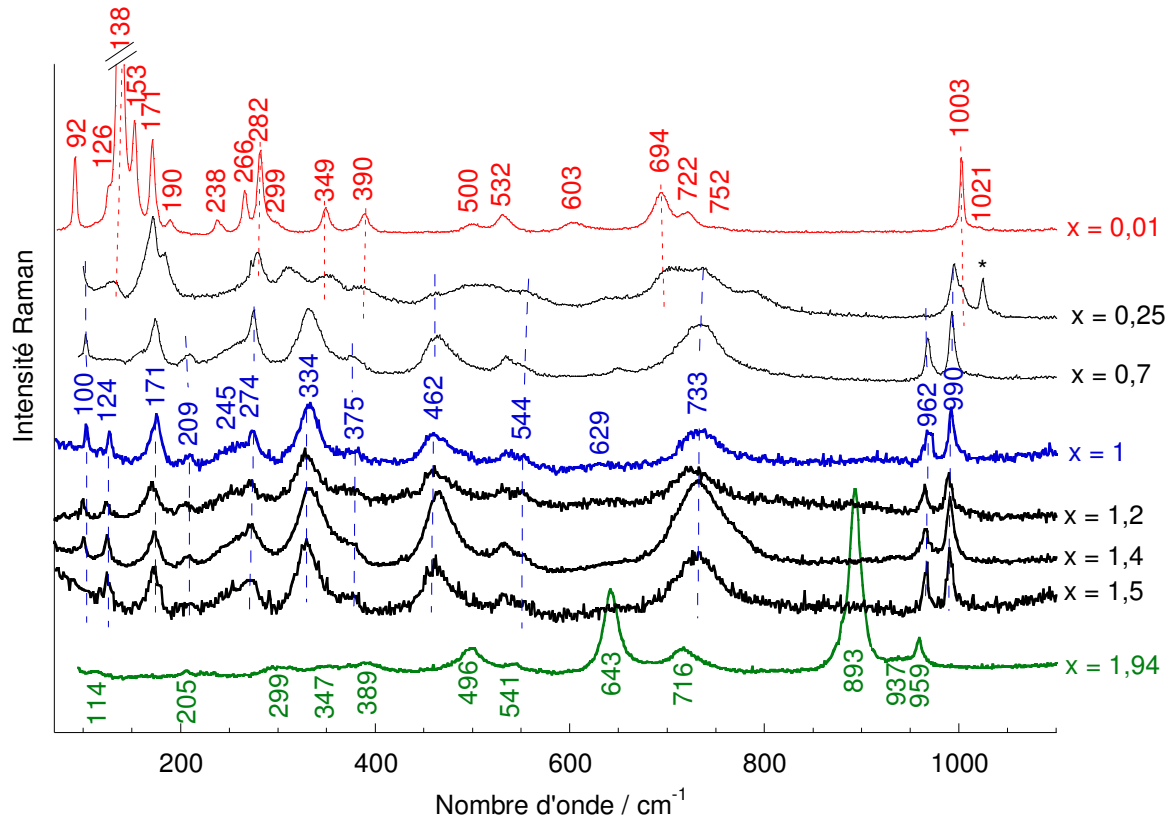


Figure 3.24. Spectres Raman obtenus au cours de la première charge de γ' -V₂O₅ après une décharge jusque $x = 1,94$. En vert : bandes de vibrations de ζ -Li_{1,94}V₂O₅. En bleu : bandes de vibrations de γ -Li_xV₂O₅. En rouge : bandes de vibrations de γ' -V₂O₅.

La **Figure 3.24** présente les spectres Raman obtenus lors de la première charge pour les compositions $1,94 \geq x \geq 0,01$. Dès $x = 1,5$, la signature de la phase ζ -Li_{1,94}V₂O₅ composée de bandes à 114, 205, 299, 347, 389, 496, 541, 643, 716, 893, 937 et 959 cm⁻¹ n'est plus visible. Dans l'intervalle de composition $1,5 \geq x \geq 0,7$, les bandes de vibrations de la phase γ -Li_xV₂O₅ à 990, 962, 733, 629, 544, 462, 375, 334, 274, 245, 209, 171, 124 et 100 cm⁻¹ sont visibles et n'évoluent pas en fréquence dans cette gamme de composition. Pour $x = 0,25$ les bandes de vibrations à 138, 282, 349, 390, 694 et 1003 cm⁻¹ caractéristiques de la phase γ' -V₂O₅ réapparaissent et coexistent avec les bandes à 100, 462, 544, 733 et 962 cm⁻¹ de γ -Li_xV₂O₅ au sein d'un domaine diphasé. A l'issue de la charge, pour $x = 0,01$, on retrouve l'empreinte Raman de la phase γ' -V₂O₅ avec ses bandes caractéristiques présentes à 1021, 1003, 752, 722, 694, 603, 532, 500, 390, 349, 299, 282, 266, 238, 190, 171, 153, 138, 126 et 92 cm⁻¹. L'étude des changements structuraux effectué par microspectrométrie Raman confirme donc également à l'échelle atomique la réversibilité structurale du processus d'insertion du lithium dans γ' -V₂O₅.

C- Cyclages dans des domaines de composition restreints

L'étude électrochimique a mis en évidence des performances médiocres en cyclage dans le domaine élargi 2,15 – 4V, associées à un processus à 2,35 V fortement impacté. Ce résultat s'explique probablement par l'existence de la transition γ -Li_{1,4}V₂O₅ → ζ -Li_{1,94}V₂O₅ le long de ce quasi-plateau de potentiel à 2,35 V, qui induit des déformations structurales irréversibles. L'étude structurale a par ailleurs permis d'identifier un domaine de solution solide de la phase γ -Li_xV₂O₅ dans l'intervalle de composition $0,4 \leq x \leq 1,4$. Afin de tirer parti de ce domaine de solution solide où les déformations structurales sont modérées, nous avons effectué des expériences de cyclage dans la fenêtre de tension restreinte à 2,4 - 3,6 V incluse dans le domaine de composition de la solution solide ($0,5 \leq x \leq 1,3$).

La **Figure 3.25** montre les courbes galvanostatiques obtenues durant les cycles de décharge-charge à partir du second cycle dans le domaine de composition intermédiaire ($0,5 \leq x \leq 1,3$) au régime C/10 et à température ambiante. Le premier cycle, non représenté, a été effectué en limitant la première réduction à 1,3 Li⁺ et en limitant également la charge à l'extraction de 0,8 Li⁺. L'insertion du lithium à partir du second cycle s'effectue donc dans le composé γ -Li_{0,5}V₂O₅. Quand la seconde décharge dans ce composé est limitée à $x = 0,8$ dans Li_{0,5+x}V₂O₅ (**Figure 3.25**), deux étapes sont observées à 3,46 et 2,4 V, mettant en jeu une capacité de 118 mAh g⁻¹. La charge est réversible et son efficacité est de 100%, l'extraction de 0,8 Li⁺ se faisant également selon deux étapes situées à 2,5 et 3,54 V. Ensuite, tous les cycles se superposent quasiment maintenant avec le second cycle avec une tension de fonctionnement stable et une capacité réversible inchangées de 118 mAh g⁻¹ après 40 cycles. Ces performances sont à relier à l'implication unique d'un domaine de solution solide dans cet intervalle de composition.

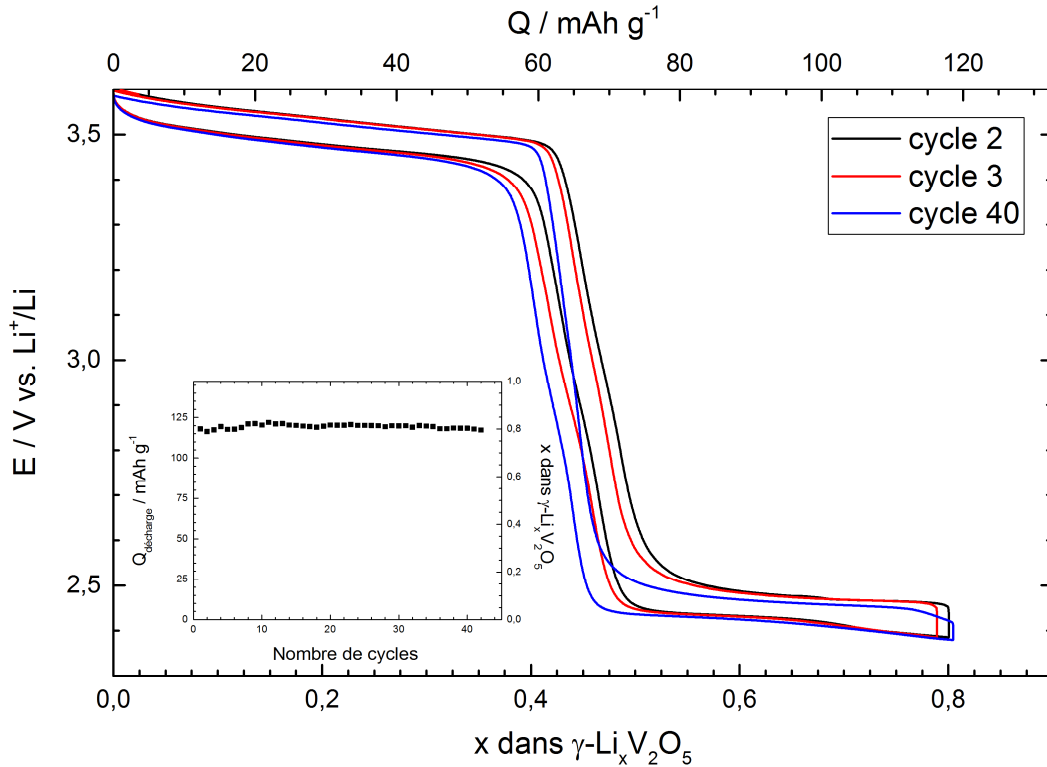


Figure 3.25. Courbes de cyclage à partir du second cycle de γ - $Li_{0,5} + xV_2O_5$ pour $0,5 \leq x \leq 1,3$ au régime C/10. Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles en insert.

Nous avons également considéré l'intérêt d'un cyclage dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 1,3$ afin d'impliquer aussi la transition à haut potentiel γ' - $V_2O_5 \rightarrow \gamma$ - LiV_2O_5 . La **Figure 3.26** montre les courbes de cyclage obtenues. Le premier cycle représenté sur cette figure montre l'insertion en trois étapes, respectivement à 3,58, 3,47 et 2,4 V, de 1,3 Li^+ dans γ' - V_2O_5 , ce qui correspond à une capacité de 192 $mAh\ g^{-1}$. Cette capacité est complètement réversible et la charge met également en évidence trois étapes situées successivement à 2,5, 3,52 et 3,65 V. Les cycles suivants se superposent quasiment, avec une légère perte de capacité en décharge de l'ordre de 2% après 10 cycles et 4% après 40 cycles. L'efficacité en charge est toujours de 100%. On peut donc en conclure que la transition de phase ayant lieu au potentiel de 2,35 V est celle qui entraîne des déformations structurales suffisamment importantes pour avoir un impact non négligeable sur les performances de ce système. En revanche la transition γ' - $V_2O_5 \rightarrow \gamma$ - LiV_2O_5 ne pénalise pas la tenue en cyclage du fait de sa réversibilité.

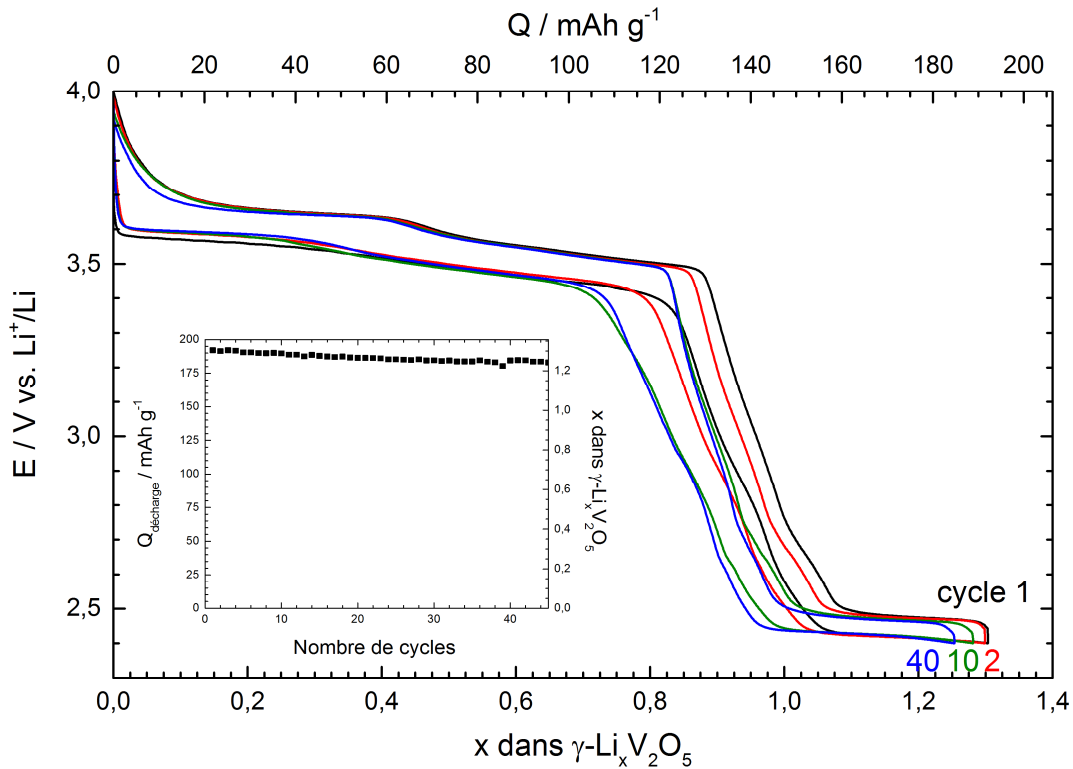


Figure 3.26. Courbes de cyclages galvanostatiques de γ - $Li_xV_2O_5$ pour $0 \leq x \leq 1,3$ au régime C/10. Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles en insert.

III.2.3. Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions lithium dans γ - V_2O_5 par spectroscopie d'impédance complexe

Les mesures d'impédance complexe ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat VMP3 Biologic dans la gamme de fréquence de 10^5 Hz à 2 mHz. L'amplitude de la perturbation en potentiel est de 10 mV crête à crête. Pour chaque analyse effectuée, l'électrode se trouve initialement à l'équilibre (variation de potentiel inférieure à $0,1 \text{ mV h}^{-1}$). La cellule électrochimique employée est une cellule à trois électrodes et contient environ 10 cm^3 d'électrolyte 1M $LiClO_4$ dans du carbonate de propylène. L'électrode de travail est une électrode composite de diamètre 8 mm, pressée sur une grille en inox maintenue par un tortillon en or. L'électrode de référence est constituée d'un morceau de lithium plongeant dans l'électrolyte (le tout dans un fritté pour éviter toute contamination) pour assurer une bonne stabilité du potentiel. Deux contre-électrodes sont employées. La première est identique à l'électrode de référence. Elle est utilisée lors de la réduction (ou oxydation) du matériau pour ajuster le taux x en lithium ; des courants faibles sont utilisés. La seconde est un fil d'or de grande surface plongeant directement dans la cellule. Elle est utilisée lors des mesures

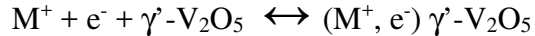
d'impédance, afin de supprimer la contribution de la contre électrode. Toutes les mesures d'impédance sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon.

A- Principe de la spectroscopie d'impédance complexe

La méthode de spectroscopie d'impédance complexe fait appel aux analogies qui existent sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique soumise à une perturbation d'intensité ou de potentiel.

La résolution des équations de diffusion d'une espèce métallique M⁺ (ici M est le lithium) au sein d'une structure hôte telle que γ' -V₂O₅, est souvent réalisée par analogie avec l'approche faite dans le cas de la formation des solutions solides ou des alliages [14, 15].

La réaction de réduction peut être décrite comme une simple réaction de dissolution de la paire (M⁺, e⁻) dans le matériau γ' -V₂O₅ et la réaction d'oxydation comme une simple extraction du lithium sous forme dissociée (M⁺, e⁻) :



Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'intervenir à l'interface électrode/électrolyte siège de la réaction précédente. Ils sont liés à :

- La charge de la double couche
- Le transfert électronique (avec n = 1 pour la réaction $V^{5+} + e^- \leftrightarrow V^{4+}$)
- La diffusion du lithium dans la solution électrolytique
- La diffusion du lithium dans γ' -V₂O₅ (constituant vraisemblablement l'étape limitante).

Chacun de ces processus intervenant à différentes échelles de temps, ils peuvent être découplés grâce aux mesures d'impédance. La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer la réponse de la cellule électrochimique soumise à une perturbation (ici la tension) sinusoïdale de faible amplitude à partir d'une position d'équilibre :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t).$$

L'amplitude de cette excitation doit rester faible (10 mV) afin que la réponse du système en courant soit linéaire :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi)$$

ϕ étant le déphasage entre la tension et le courant pour une pulsation du signal ω .

L'impédance mesurée à chaque fréquence correspond au rapport :

$$Z(\omega) = \Delta E / \Delta I ;$$

La représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) - j \text{Im}(Z)$$

correspond au tracé de sa partie imaginaire en fonction de sa partie réelle $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$, son module étant défini à une fréquence donnée par :

$$|Z(\omega)| = [\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)]^{1/2}$$

Cette représentation dans le plan complexe permet de visualiser les processus électrochimiques s'ils sont bien séparés.

L'exploitation des diagrammes d'impédance se fait par analogie avec des circuits électriques équivalents dans lesquels le système électrochimique est décrit à l'aide d'un ensemble de résistances et de capacités. Le schéma électrique d'une réaction électrochimique (circuit de Randles [16]) a été modifié dans le cas d'une réaction d'insertion électrochimique [17-19]. Il est donné ci-dessous en **Figure 3.27**.

Dans ce circuit équivalent, R_0 est la chute ohmique due à la cellule et à l'électrolyte, C_{dl} est la capacité de double couche, R_{tc} représente la résistance de transfert de charge et Z_w l'impédance de diffusion des ions dans le solide (impédance de Warburg), le processus de diffusion dans l'électrolyte est en général négligeable [17].

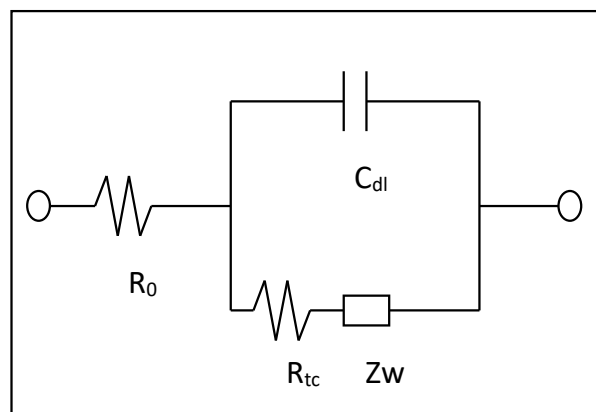


Figure 3.27. Circuit équivalent conventionnel d'un composé d'insertion.

Les spectres d'impédance sont usuellement représentés sous forme de diagrammes de Nyquist soit $-\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$ et le diagramme conventionnel obtenu dans le cas des composés d'insertion est représenté sur la **Figure 3.28**.

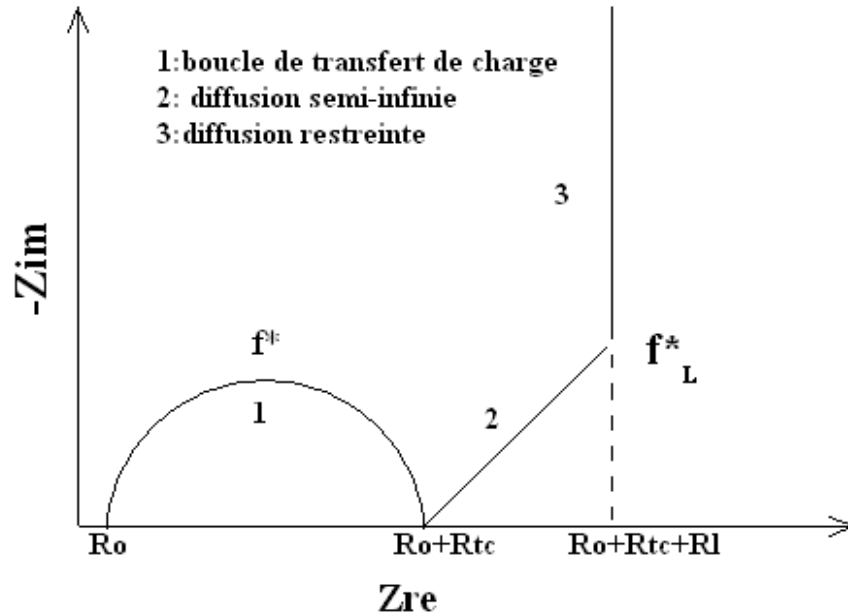


Figure 3.28. Représentation conventionnelle du diagramme de Nyquist d'un composé d'insertion correspondant au schéma électrique de la Figure 4.26.

Sur la **Figure 3.28**, on distingue trois zones de fréquences.

La première région correspond à la boucle de transfert de charge R_{tc} , obtenue aux hautes fréquences qui permet :

- le calcul de la densité de courant d'échange :

$$j^{\circ} = RT/nFR_{tc}S \quad (\text{A cm}^{-2}).$$

$n = 1$;

$RT/F = 0.026\text{V}$ à 25°C ;

S surface en cm^2 ;

- le calcul de la capacité de double couche C_{dl} via la fréquence de relaxation f^* :

$$C_{dl} = 1/2\pi f^* R_{tc} \quad (\text{F cm}^{-2})$$

La partie 2 correspond à la diffusion des espèces dans le matériau hôte dans les conditions de diffusion semi-infinie ($\omega \gg \tilde{D}_{Li}/L^2$) [19] avec L (en cm) la longueur du chemin de diffusion des ions lithium. Dans ces conditions de temps, le lithium n'atteint pas la longueur maximale

L. Dans ce cas le diagramme se caractérise par une droite de pente 45° avec l'axe des réels appelée impédance de Warburg Z_w. Elle permet le calcul du coefficient de diffusion chimique \tilde{D}_{Li} dans le solide. En effet, dans ce domaine l'impédance de Warburg peut être décrite par les deux relations linéaires :

$$\begin{aligned} \text{Re}(Z) &= A_w \omega^{-1/2} \\ -\text{Im}(Z) &= A_w \omega^{-1/2} \end{aligned}$$

Cette constante A_w ($\Omega \text{ s}^{-1/2}$) est une mesure physique de la vitesse de diffusion de l'espèce considérée par la relation :

$$D_{Li} = \frac{1}{2} [V_m (dE/dx)/nFS A_w]^2 \quad (\text{eq.1})$$

L est la longueur maximale du chemin de diffusion (cm) ;

(dE/dx) est la pente de la courbe du potentiel d'équilibre en fonction de la teneur en lithium x (V);

V_m est le volume molaire du matériau hôte pour la composition considérée x;

n est le nombre d'électron échangé par mole d'oxyde (ici n = 1) ;

F= Faraday = 96485 C mol⁻¹ ;

S est la surface géométrique, 1 cm².

La partie 3 représente la remontée capacitive rendant compte de l'accumulation des ions. Dans ce cas le transport de matière dans le solide s'effectue suivant des conditions de diffusion restreinte ($\omega \ll \tilde{D}_{Li}/L^2$), la limite de pénétration des ions est atteinte. La fréquence limite f_L^* est reliée au coefficient de diffusion \tilde{D}_{Li} par la relation suivante [19] :

$$2\pi f_L^* \approx D_{Li} / L^2$$

Cette dernière est d'autant plus élevée que la vitesse de diffusion est rapide et/ou le chemin de diffusion court.

Dans cette partie basse fréquence, on peut également atteindre le coefficient de diffusion et L à partir de l'équation suivante :

$$R_L = (V_m/nFS) (dE/dx) (L/3D_{Li}) \quad (\text{eq 2})$$

En l'absence de domaine de Warburg, en faisant des hypothèses sur la valeur de L, il est possible d'évaluer D_{Li} à partir de R_L la résistance limite d'après l'équation (2).

Si les différents phénomènes cités pour les trois domaines de fréquences se produisent à des vitesses suffisamment proches, ces trois domaines de fréquences ne seront pas bien délimités et l'allure du diagramme de Nyquist sera donc modifiée avec des zones où les différentes contributions se superposeront.

De plus, d'autres phénomènes comme la porosité de l'électrode [21] ou encore l'apparition d'une couche de passivation peuvent entraîner des modifications supplémentaires sur les spectres d'impédance obtenus [22].

B- Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions lithium au cours de la première décharge

La **Figure 3.29** représente la courbe chronopotentiométrique à courant constant d'une électrode de γ' -V₂O₅. Cette courbe réalisée à très faible régime (C/100) peut donc être assimilée à l'évolution du potentiel d'équilibre de cette électrode en fonction du taux d'insertion en lithium x. L'évolution du potentiel d'équilibre va pouvoir se décrire comme une fonction linéaire décroissante en fonction du taux x dans des intervalles donnés de composition. Les différentes valeurs de pente dE/dx typiques de chaque domaine de composition reportées dans le **Tableau 3.4** seront utilisées dans tous les calculs de diffusion comme indiqué dans les équations (1) et (2). Aux points de fin de plateau, la détermination de la pente est plus délicate. Une barre d'erreur relative à cette détermination consiste à considérer les deux valeurs extrêmes indiquées dans ce Tableau. Le **Tableau 3.4** récapitule également les volumes molaires du composé γ -Li_xV₂O₅ pour les différentes compositions étudiées.

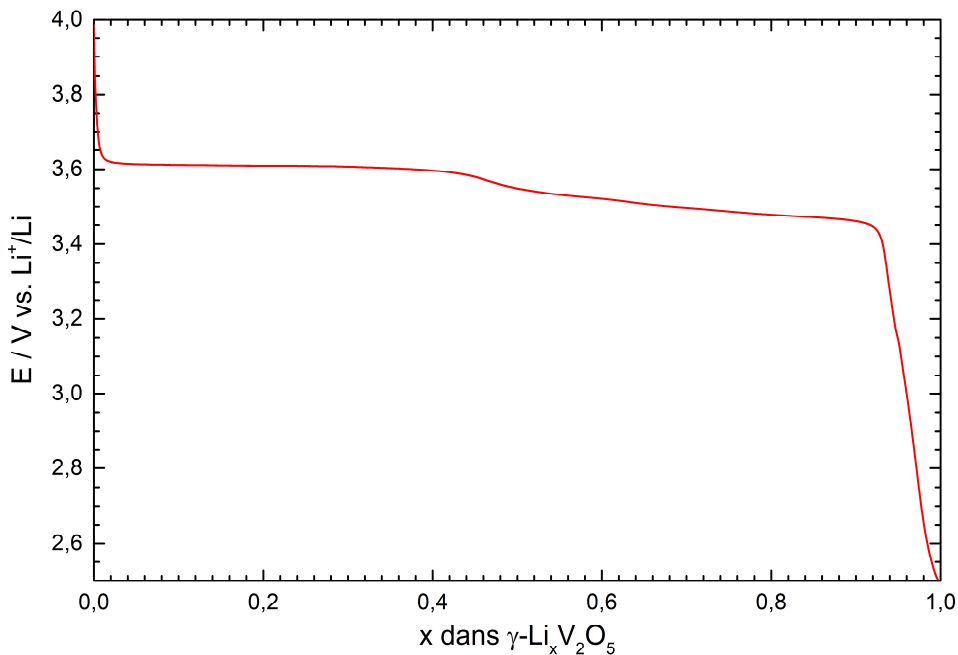


Figure 3.29. Courbe de réduction à C/100 de γ' -V₂O₅ en milieu 1M LiClO₄/PC.

| x | V _m /mol cm ³ | dE/dx / V |
|-----|---|--------------|
| 0,1 | 54,3775 | -0,0191 |
| 0,2 | 54,845 | -0,0191 |
| 0,3 | 55,3125 | -0,0191 |
| 0,4 | 55,78 | -0,1462 |
| | | -0,1678 |
| 0,5 | 55,78 | -0,5676 |
| | | -0,2571 |
| 0,6 | 55,78 | -0,2571 |
| 0,7 | 55,78 | -0,2571 |
| | | -0,1850 |
| 0,8 | 55,78 | -0,1850 |
| 0,9 | 55,78 | -0,1850 |
| | | -0,3530 |

Tableau 3.4 : Valeurs dE/dx et V_m de γ -Li_xV₂O₅.

Les spectres d'impédance correspondant au domaine de composition $0,1 \leq x \leq 1$ sont rassemblés dans la **Figure 3.30**. Deux types de diagrammes de Nyquist sont observés :

i) pour $0,1 \leq x \leq 0,6$ les diagrammes se superposent pratiquement, notamment à haute fréquence, avec une boucle de transfert de charge bien définie, de fréquence caractéristique située vers 150 Hz qui précède un domaine de Warburg très étendu pratiquement jusqu'au mHz ;

ii) pour $0,7 \leq x \leq 1$ la famille de spectres d'impédance obtenue se différencie des précédents par l'absence d'une impédance de diffusion au profit d'une remontée capacitive apparaissant immédiatement après la boucle de transfert de charge de fréquence plus faible, de l'ordre de 100 Hz. Toutefois, pour le taux $x = 0,7$, un domaine de Warburg existe encore sur une décade de fréquences avant la remontée capacitive. Du point de vue qualitatif, nous avons une indication pour l'existence d'une vitesse de diffusion du lithium plus rapide pour $x \geq 0,7$

comparativement aux teneurs plus faibles $x \leq 0,6$. En outre quand on passe de $x = 0,7$ à $x = 1$ on note une élévation significative de la fréquence limite f^*_L qui va doubler, passant de 44 Hz à 90 Hz pour $x = 1$. Ceci démontre une diffusion plus rapide pour les plus forts taux dans ce domaine. D'autre part, pour la composition $x = 1$, la fréquence caractéristique est de 50 Hz, indiquant une forte variation de la capacité de double couche.

Dans la **Figure 3.31** nous avons sélectionné 4 diagrammes d'impédance : les deux premiers appartenant au domaine $0,1 \leq x \leq 0,6$ et les deux autres au domaine $0,7 \leq x \leq 1$.

Pour $x = 0,1$ et $0,6$, les boucles de transfert sont bien définies avec des fréquences caractéristiques variant très peu (160 et 130 Hz) et une valeur de R_{tc} constante de 55 Ω . Des domaines de Warburg définis par la droite à 45° de l'axe des réels révèlent des domaines de diffusion semi-infinis existant sur de larges zones de fréquences d'au moins une décade, par exemple de 1 à 14 mHz pour $x = 0,6$.

En revanche, pour les teneurs en lithium plus élevées $x = 0,7$ et $x = 0,9$, la boucle de transfert voit sa fréquence diminuer de 160 à 100 Hz et la valeur de résistance de transfert de charge R_{tc} augmenter linéairement de 55 Ω pour $x \leq 0,5$ à 75 Ω pour γ -LiV₂O₅.

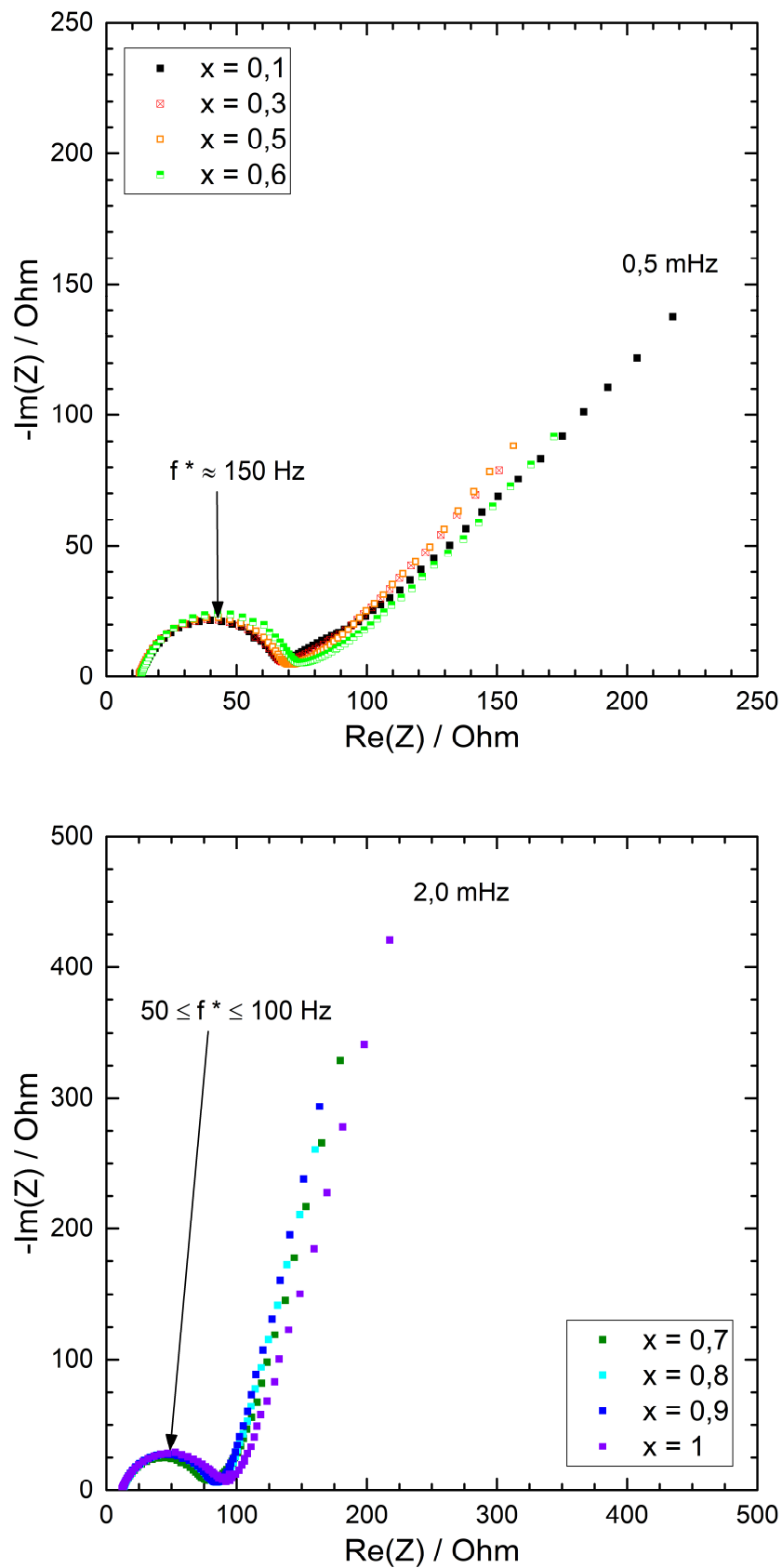


Figure 3.30. Spectres d'impédance de γ -Li_xV₂O₅ pour $0,1 \leq x \leq 0,6$ et pour $0,7 \leq x \leq 1$.

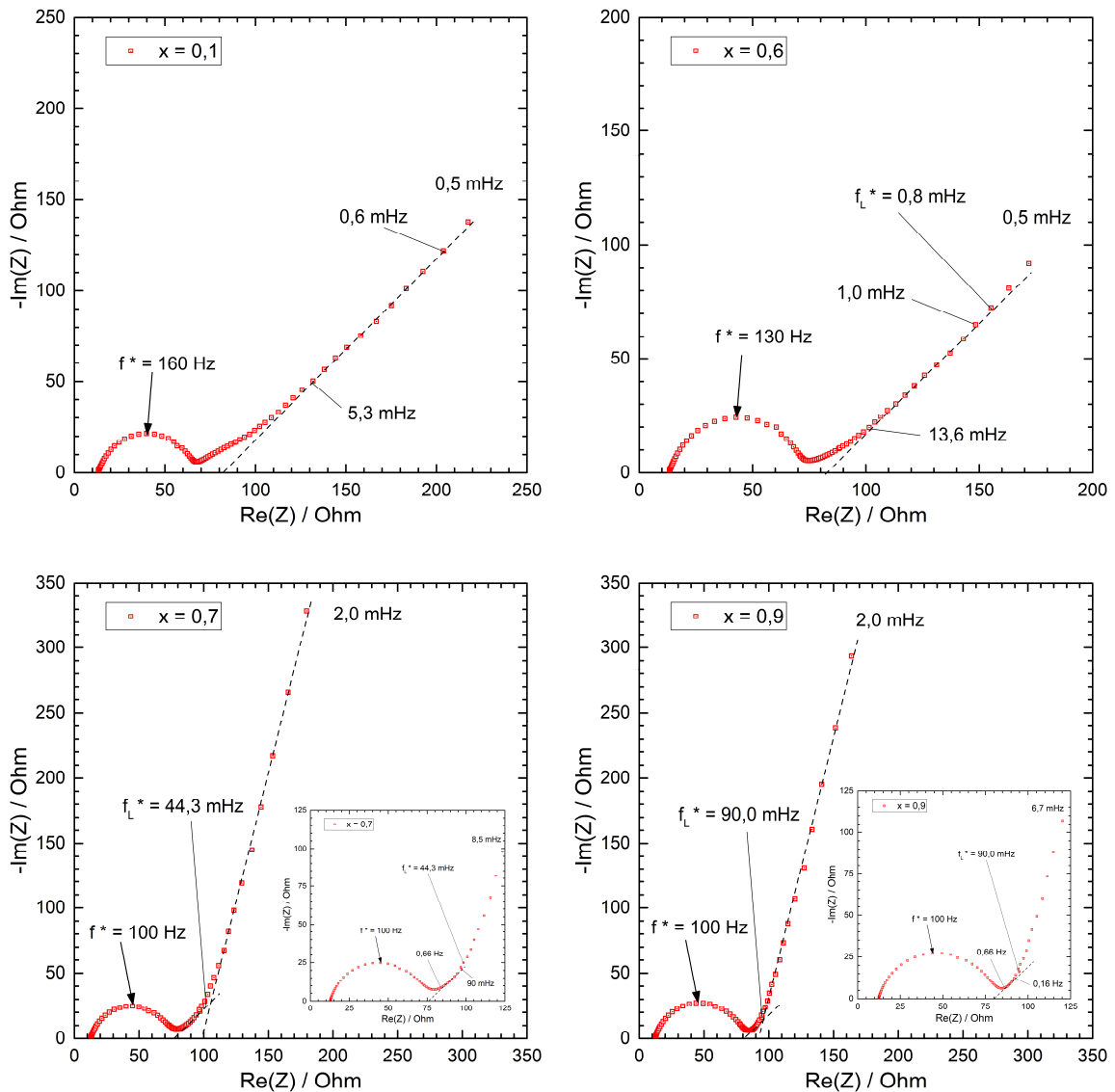


Figure 3.31. Spectres d'impédance de $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ pour $x = 0,1; 0,6; 0,7$ et $0,9$.

La Figure 3.32 rend compte de la variation de R_{tc} sur l'ensemble du domaine $0 < x \leq 1$. Ainsi la cinétique de transfert de charge est légèrement favorisée dans la première partie du processus d'insertion avec une valeur stable du courant d'échange de $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$. Pour $x > 0,5$, j_0 décroît linéairement avec x pour atteindre $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des j_0 reportés pour $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et d'autres oxydes composés d'insertion. La capacité de double couche C_{dl} (Figure 3.33) est constante, aux alentours de $18 \mu\text{F}$ pour $x < 0,5$ et légèrement supérieure ($\approx 24 \mu\text{F}$) dans la seconde moitié du processus. Ce paramètre reflète une surface électrochimique légèrement plus importante au-delà de $x = 0,5$, que l'on peut relier au volume de maille plus important de la phase lithiée (cf. Figure 3.18).

L'examen de la **Figure 3.34** de l'évolution de l'impédance de l'électrode en fonction du taux de lithium indique une impédance qui varie modérément dans la première partie de la réaction $x \leq 0,6$ mais qui double au-delà pour atteindre 350Ω et même 450Ω pour dans γ - LiV_2O_5 . Au final, il semble que dès que l'on évolue dans le domaine de solution solide ($x > 0,5$), la cinétique de transfert de charge du matériau est de plus en plus pénalisée tout comme son impédance.

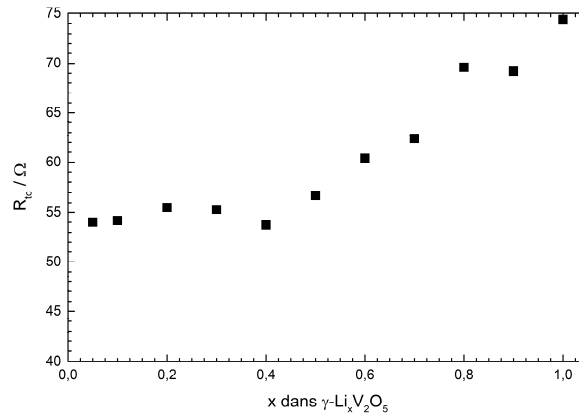


Figure 3.32. Evolution de R_{tc} en fonction de x dans γ - $Li_xV_2O_5$.

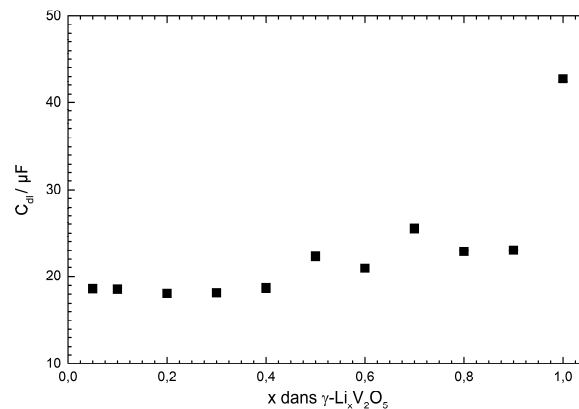


Figure 3.33. Evolution de C_{dl} en fonction de x dans γ - $Li_xV_2O_5$.

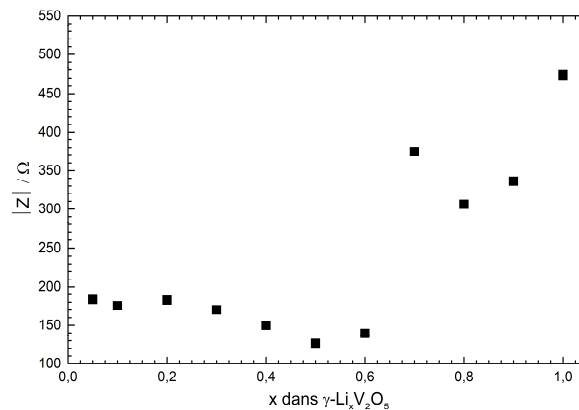


Figure 3.34. Evolution de l'impédance de l'électrode (à 2 mHz) en fonction de x dans γ - $Li_xV_2O_5$.

Enfin concernant la partie basse fréquence des taux $x = 0,7$ et $0,9$, les spectres de la **Figure 3.31** montrent l'existence systématique d'une remontée capacitive, jamais observée pour les taux inférieurs à $0,7$. A moyenne fréquence, un domaine de Warburg est identifié avant la remontée capacitive uniquement dans le cas du point $x = 0,7$.

En résumé, les valeurs de coefficient de diffusion apparent des ions lithium ne pourront être estimées par l'équation (1) que dans le domaine de composition $0,1 \leq x \leq 0,7$ en exploitant les domaines de Warburg de façon pertinente. Au-delà, nous utiliserons les valeurs de résistance limites R_L et l'équation (2) qui fait intervenir le chemin de diffusion pris comme étant égal à la longueur d'une cristallite divisée par deux, soit 45 nm, les particules étant perméables aux ions lithium de tous côtés.

En utilisant les valeurs de pente A_w issues de la dépendance $\text{Re}(Z) = f(\omega^{-1/2})$ montrée en **Figure 3.35** et l'équation (1), il a été possible de calculer les valeurs de coefficient de diffusion chimique apparent du lithium dans $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ pour $0,1 \leq x \leq 0,7$ (**Figure 3.36**).

Le résultat majeur de cette évolution réside en une vitesse de diffusion beaucoup plus rapide à partir de $x = 0,5$. En effet D_{Li} , de l'ordre de $7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $0,1 \leq x \leq 0,4$, augmente ensuite ponctuellement de deux décades pour $x = 0,5$ et $0,6$ et d'une décade pour les taux x compris entre $0,7$ et 1 . Cette tendance pour les points les plus riches en lithium est confirmée par les calculs effectués à partir de la résistance limite R_L (**Figure 3.36**).

Il est remarquable de constater que la diffusion du lithium est significativement plus rapide dans le domaine de solution solide $x > 0,4$ que dans le domaine biphasé, avec des valeurs maximales au début (10^{-9} - $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $x = 0,5$ et $0,6$) puis en décroissance d'une décade avec l'enrichissement du bronze en lithium.

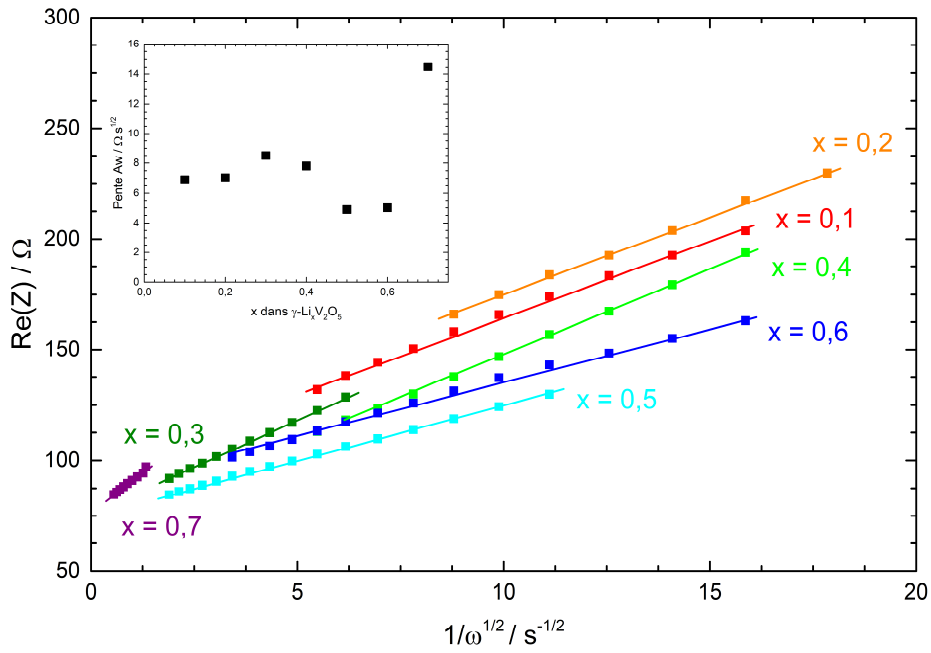


Figure 3.35. Evolution de $\text{Re}(Z) = f(\omega^{-1/2})$ pour différentes valeurs de x dans $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

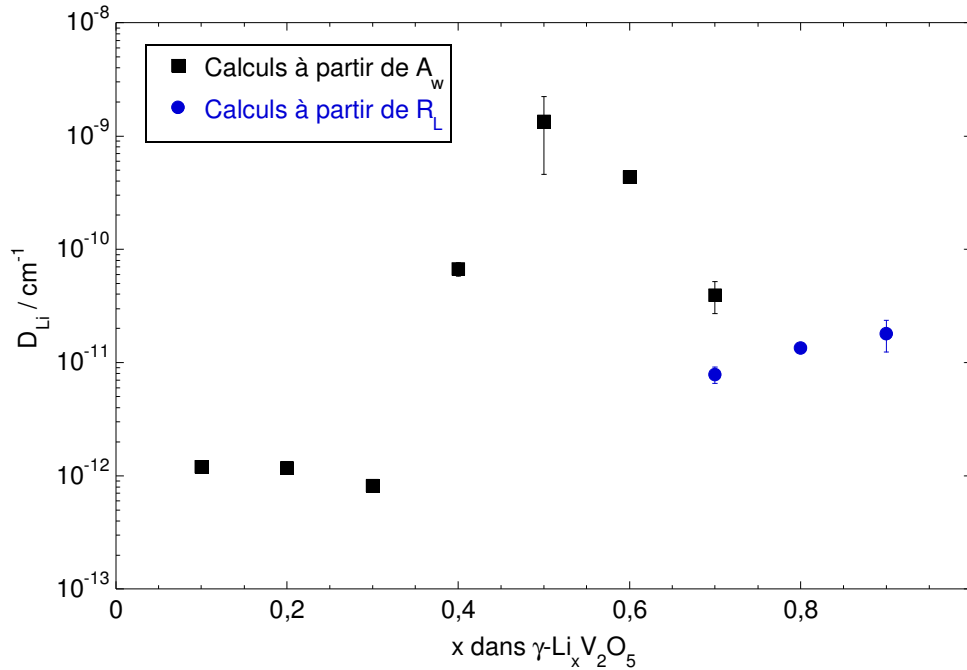


Figure 3.36. Evolution du coefficient de diffusion chimique du lithium en fonction de x dans $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (carrés noirs : à partir de l'équation (1) et le préfacteur A_w ; ronds bleus : à partir de l'équation (2) utilisant R_L).

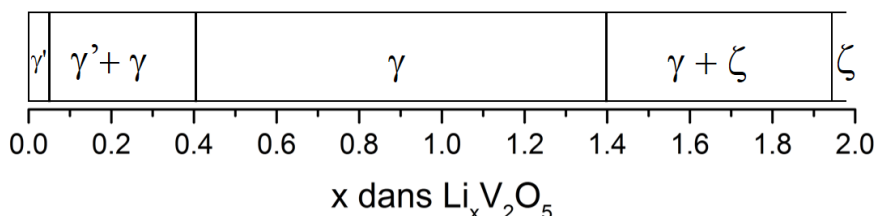
Conclusion

Les résultats de ce chapitre ont permis de compléter les connaissances électrochimiques et structurales du système Li/V₂O₅.

L'insertion électrochimique du lithium dans l'oxyde γ' -V₂O₅ est démontrée pour la première fois : la réaction est totalement réversible. Dans la fenêtre de tension 2,5 V – 4 V, elle s'effectue en deux étapes de même amplitude à haut potentiel (3,6 et 3,5V vs Li/Li⁺) et fait intervenir au total 1 ion lithium par mole d'oxyde, soit une capacité spécifique intéressante de 145 mAh g⁻¹. L'espace inter-feuillets plus important que celui de la forme α -V₂O₅ (environ 5 Å contre 4,37 Å) rend la réaction d'insertion plus facile de 200 mV et permet un gain de densité d'énergie de 45 Wh kg⁻¹. Cependant, la rétention de capacité en cyclages n'est pas encore satisfaisante, avec 135 mAh g⁻¹ disponibles après 50 cycles à C/10. Les performances de γ' -V₂O₅ sont également affectées aux régimes soutenus à partir de C. Des travaux ultérieurs sont requis pour identifier l'origine de ces limitations. Parmi elles, on a souligné la cinétique de transfert de charge plus lente pour le bronze γ -LiV₂O₅ ainsi qu'une impédance d'électrode importante.

Si la tension d'arrêt est abaissée à 2,15V, deux étapes additionnelles d'insertion réversible sont observées à 2,4 et 2,35 V qui autorisent l'insertion supplémentaire de 0,4 et 0,5 ion lithium respectivement, conduisant ainsi à une capacité totale de 285 mAh g⁻¹. En revanche, les performances en cyclage sont médiocres.

Une étude structurale par diffractions des rayons X et spectroscopie Raman a été entreprise dans le domaine de composition étendu $0 < x < 2$ pour Li_xV₂O₅. Les phases lithiées impliquées dans la réaction ont été identifiées et le diagramme de phase ci-dessous les récapitule avec leur domaine d'existence.



De plus, l'évolution de leurs paramètres de maille tout au long de la réaction a été établie. Les changements structuraux observés dans le domaine de solution solide de la phase γ -Li_xV₂O₅ ($0,4 \leq x < 1,4$) sont très modérés et consistent en : une contraction du paramètre *a* de 0,6%

(9,8 à 9,74 Å), une augmentation du paramètre b de 1% (3,6 à 3,64 Å) et une dilatation du paramètre inter-feuillets c de 2% (10,48 à 10,7 Å). Au-delà de $x = 1,4$, on montre la formation de la phase riche en lithium ζ -Li_{1,94}V₂O₅, signalée par une seule équipe dans la littérature. Seule la voie électrochimique permet de l'observer. Elle présente de façon inattendue un paramètre inter-feuillets inférieur de 4% à celui de la phase γ -Li_{1,4}V₂O₅.

Pour la première fois, le spectre Raman de cette phase a été identifié. Sa signature très distincte de celle des phases γ' -V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ suggère des modifications notables de l'agencement au niveau atomique, couplées à un désordre important des feuillets les uns par rapport aux autres. Le calcul des états vibrationnels de cette phase sera très utile pour résoudre la structure encore méconnue de ce composé métastable. La production de cette phase intrinsèquement différente du système γ -Li_xV₂O₅ peut expliquer des performances médiocres en cyclage. En effet, les cyclages sont stables lorsqu'ils sont restreints au domaine de solution solide du système γ -Li_xV₂O₅ ($0,5 < x < 1,4$).

La chute de potentiel importante entre 3,4 V et 2,4 V dans le comportement électrochimique du système α -V₂O₅ correspond à la transition de phase δ -LiV₂O₅ \rightarrow γ -LiV₂O₅. Le même saut de potentiel est observé dans le système électrochimique γ' -V₂O₅ pour la même teneur en lithium. De façon surprenante, il ne correspond à aucune transition de phase mais à une variation de composition au sein de la solution solide de γ -Li_xV₂O₅. Ces observations posent la question du paramètre fondamental qui conditionne l'évolution du potentiel de travail.

Bibliographie du chapitre III

- 1- J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemuller, On the preparation and characterization of a new polymorph of V₂O₅, *J. Solid State Chem.* 93 (1991) 497–502.
- 2- R. Baddour-Hadjean, M. B. Smirnov, V. Y. Kazimirov, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, The Raman spectrum of the γ' -V₂O₅ polymorph: a combined experimental and DFT study. *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 406-412.
- 3- J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, Performance evaluation of the electroactive material γ -LiV₂O₅ made by a carbothermal reduction method, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1267-A1272.
- 4- J. Galy, J. Darriet, P. Hagemuller, Li_xV₂O₅ Bronzes- Structure of Beta'-Phase and Refinement of Gamma-Phase Structure, *Rev. Chim. Miner.* 8 (1971) 509-522.
- 5- P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, Bestimmung Der Größe Und Der Inn Strukt von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. 1918 (1918) 98–100.
- 6- M. B. Smirnov, E. M. Roginskii, V. Yu Kazimirov, K. S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, V. S. Zhandun, Spectroscopic and computational study of structural changes in γ -LiV₂O₅ cathodic material induced by lithium intercalation, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 20801-20809.
- 7- J. M Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemuller, Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the γ -LiV₂O₅ bronze, *Solid State Ion.* 50 (1992) 99-105.
- 8- K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303-4417.
- 9- K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503-11618
- 10- J.P. Zheng, P.L. Moss, R. Fu, Z. Ma, Y. Xin, G. Au, E.J. Plichta, Capacity degradation of lithium rechargeable batteries, *J. Power Sources.* 146 (2005) 753–757.
- 11- R. Baddour-Hadjean, A. Marzouk, J.P. Pereira-Ramos, Structural modifications of Li_xV₂O₅ in a composite cathode (0 ≤ x < 2) investigated by Raman microspectrometry, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 153–160.

- 12- J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, Crystal chemistry of electrochemically inserted Li_xV₂O₅, *J. Power Sources* 34 (1991) 103–111.
- 13- X. Rocquefelte., F. Boucher, P. Gressier, G. Ouvrard, First-principle study of the intercalation process in the LiV₂O₅ system, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1812-1819.
- 14- W. Weppner, R. A. Huggins, Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi, *J. Solid State Chem.* 22 (1977) 297-308.
- 15- A. Honders, E. W. A. Young, A. H. Van Heeren, J. H. W. de Witt, G. H. J. Broers, Several electrochemical methods for the simultaneous measurement of thermodynamic activity and effective kinetic properties of inserted ions in solid solution electrodes *Solid State Ion.* 9-10 (1983) 375-381.
- 16- J. E. B Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11-19.
- 17- A. Honders, G. H. J. Broers, Bounded diffusion in solid solution electrode powder compacts. Part I. The interfacial impedance of a solid solution electrode (M_xSSE) in contact with a m⁺-ion conducting electrolyte, *Solid State Ion.* 15 (1985) 173-183.
- 18- F. Dalard, D. Deroo, A. Sellami, R. Mauger, J. M. Mercier, VSe_{2-x}S_x materials as battery cathode, *Solid State Ion.* 2(1981) 321-329.
- 19- C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 343-350.
- 20- R. Delevie, A. A. Husovsky, On the negative faradaic admittance in the region of the polarographic minimum of In(III) in aqueous NaSCN solution, *J. Electroanal. Chem.*, 22 (1969) 29-48.
- 21- H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, Evaluation of pore structure of porous electrodes using measurements of impedance, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 539-543.
- 22- S. Franger, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrodes positives d'accumulateurs au lithium, Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (2001).
- 23- R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278-1319.

Chapitre IV

Etude de l'insertion électrochimique du sodium dans γ' -V₂O₅

Introduction

L'insertion du sodium dans des oxydes et/ou bronzes de vanadium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux que nous avons présentés dans le chapitre I. Des performances encourageantes ont été obtenues, qui motivent la poursuite du développement des oxydes de vanadium comme cathodes de batteries au sodium. La phase polymorphe γ' -V₂O₅, avec sa structure lamellaire favorable aux réactions d'insertion et la démonstration d'un potentiel de fonctionnement en milieu lithium plus élevé que le composé α -V₂O₅, incite à évaluer ce matériau en milieu sodium.

Dans ce chapitre, l'étude fondamentale de la réaction d'insertion du sodium dans γ' -V₂O₅ est décrite. La caractérisation électrochimique est complétée par une étude des changements structuraux *ex situ* par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman pendant le premier cycle de décharge-charge. La formation électrochimique d'un bronze de vanadium au sodium est révélée, et la résolution structurale complète de cette nouvelle phase est effectuée. Des données structurales préliminaires obtenues pendant la charge à 50°C sont présentées. L'étude cinétique de la réaction d'insertion des ions sodium dans γ' -V₂O₅ par spectroscopie d'impédance complexe est ensuite décrite. La seconde section de ce chapitre est consacrée à l'amélioration des propriétés électrochimiques de γ' -V₂O₅ par diminution de la taille des cristallites (broyage planétaire). Des performances électrochimiques remarquables sont mises en évidence pour le composé mécano-broyé. La description des changements structuraux et l'étude cinétique par spectroscopie d'impédance complexe de ce composé mécano-broyé sont présentées. Le mécanisme structural mis en évidence et les paramètres cinétiques associés à la réaction d'insertion se distinguent de ceux observés dans le cas de la poudre non broyée et permettent de mettre en évidence un effet notable de taille de cristallites à l'origine de la nette amélioration des performances électrochimiques.

Enfin, des résultats préliminaires de spectroscopie Raman en dispositif *in situ/operando* sont rassemblés dans la dernière partie. Ceux-ci renseignent sur les domaines d'existence des différentes phases en conditions de fonctionnement.

IV.1. Etude électrochimique et structurale de l'insertion électrochimique du sodium dans γ' -V₂O₅

IV.1.1 Etude électrochimique

La formulation d'électrode positive est identique à celle utilisée en milieu lithium (chapitre III) : l'électrode composite est constituée de 80% de matériau actif γ' -V₂O₅, 7,5% de noir d'acétylène, 7,5% de graphite et 5% de téflon (proportions massiques). Le mélange de poudres est broyé dans un mortier en agate. Environ 10 mg du latex obtenu sont prélevés par découpage et pressés pendant 10 minutes sous une pression de 10 tonnes sur une grille de 0,5 cm² en acier inoxydable servant de collecteur de courant. La masse active de l'électrode est de l'ordre de 8 mg, soit environ 16 mg cm⁻².

Un montage de type pile bouton (CR 2032) est réalisé avec l'électrode positive précédemment décrite et une électrode négative constituée d'un disque de sodium métallique de 16 mm. L'électrode positive et l'électrode négative sont séparées par 3 papiers Whatman de 16 mm de diamètre imbibés d'électrolyte. Ce dernier est composé d'un sel de perchlorate de sodium NaClO₄ (1M) dissous dans du carbonate de propylène (PC) contenant l'additif carbonate de fluoroéthylène (FEC) à une concentration de 2% en volume. Le rôle de cet additif est de passiver le sodium métallique afin de limiter sa corrosion [1]. En effet, l'électrolyte PC/NaClO₄ se décompose à l'électrode négative de sodium métal, entraînant la formation de carbonate de propyl sodium durant les cycles successifs de décharge-charge. Le rôle démontré de l'additif FEC est de permettre la formation d'une couche de passivation protectrice à la surface du sodium métallique qui limite les réactions parasites entre l'électrolyte et le sodium métallique [1].

La **Figure 4.1** montre les deux premiers cycles de décharge-charge d'une électrode de γ' -V₂O₅ en milieu sodium, dans la fenêtre de potentiel 1,75 - 4 V vs. Na⁺/Na à un régime C/10 (15 mA g⁻¹). On constate que le processus de réduction se fait en une seule étape dans cette fenêtre de tension, au potentiel remarquablement élevé de 3,25 V vs. Na⁺/Na (**Figure 4.1**). Le bilan de la première décharge est de 0,97 Na⁺/V₂O₅, soit une capacité spécifique de 143 mAh g⁻¹ et une densité d'énergie spécifique très intéressante de l'ordre de 485 Wh kg⁻¹. Un bilan moindre de l'ordre de 75 mAh g⁻¹ est néanmoins observé en charge, suggérant qu'une partie importante des ions sodium insérés (48 %) ne peut être extraite de la structure

dans ces conditions expérimentales. Le profil de la première courbe de charge semble indiquer un processus d'oxydation en deux étapes, un point d'inflexion étant observé au taux de 0,7 sodium (**Figure 4.2**). Le potentiel moyen en première charge est de 3,4 V, soit une hystérèse de l'ordre de 150 mV. Si l'on observe le second cycle de décharge-charge représenté sur la **Figure 4.1**, on constate cette fois un bilan quantitatif, avec une capacité réversible de 80 mAh g⁻¹ mise en jeu. Le potentiel moyen augmente légèrement à partir de la seconde décharge (3,3 V) tandis que celui observé en charge est toujours à la valeur de 3,4 V, soit une hystérèse entre charge et décharge abaissée d'un tiers (100 mV) pour le second cycle. Le fait que la seconde décharge s'effectue plus facilement que la première est en accord avec une insertion du sodium plus facile dans une phase pré-déformée par les ions restant piégés dans la structure que dans la structure vierge d'ions alcalins γ' -V₂O₅.

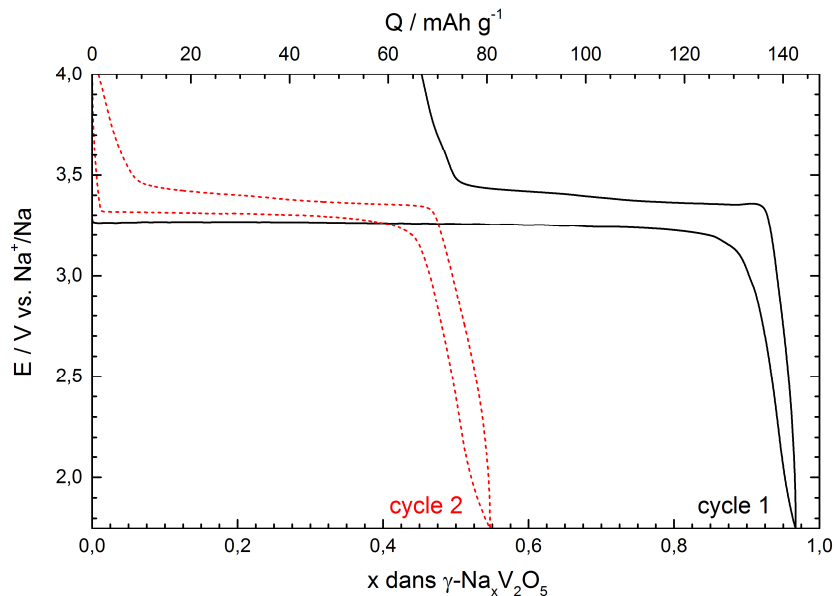


Figure 4.1. Deux premiers cycles de décharge-charge de γ' -V₂O₅ au régime C/10 à température ambiante.

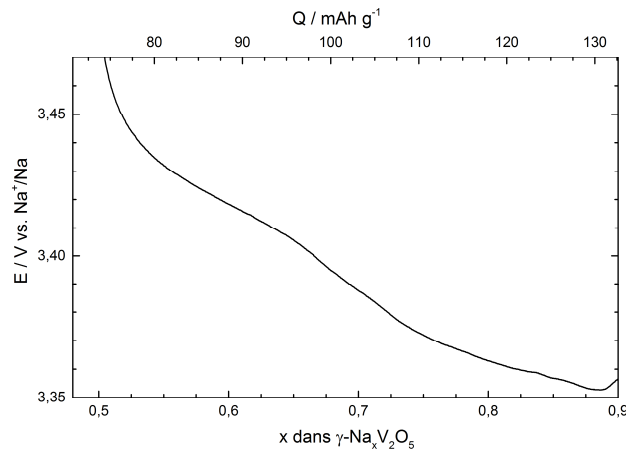


Figure 4.2. Zoom sur la première charge de γ' -V₂O₅ au régime C/10 à température ambiante.

Les courbes de voltampérométrie cyclique réalisées à très faible vitesse de balayage ($5 \mu\text{V s}^{-1}$), montrées sur la **Figure 4.3**, confirment les observations ci-dessus. Un seul processus cathodique est observé aux potentiels de pic de 3,2 et 3,3 V pour les premiers et seconds cycles, respectivement. En revanche, deux pics anodiques situés à 3,38 et 3,41 V sont clairement déconvolués, qui ne varient pas en position entre le premier cycle et le second. Les quantités d'électricité calculées à partir de l'aire des pics anodiques et cathodiques conduisent à des valeurs de capacité très comparables à celles déduites des mesures en chronopotentiométrie, soit 143 mAh g^{-1} au cours de la première réduction et 88 mAh g^{-1} pour la première oxydation et le second cycle.

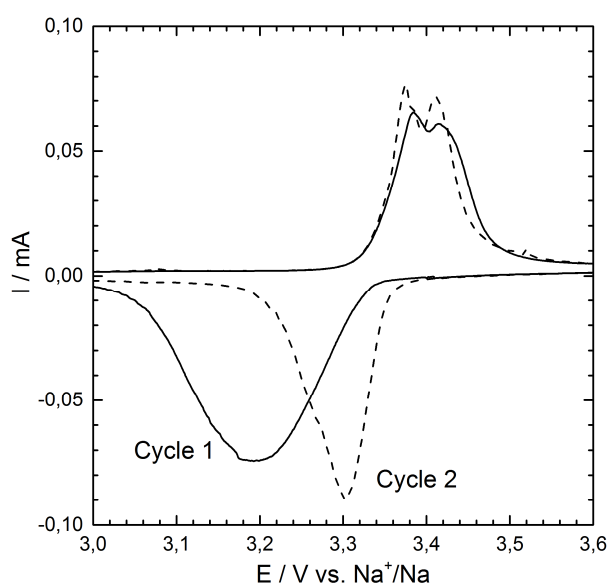


Figure 4.3. Courbes de voltampérométrie cyclique de γ' -V₂O₅ entre 3,0 et 3,6 V vs. Na⁺/Na obtenues à température ambiante (vitesse de balayage $5 \mu\text{V s}^{-1}$).

La tension moyenne de décharge de 3,3 V vs. Na⁺/Na relative au processus d'insertion du sodium dans γ' -V₂O₅ peut être comparée avec celle observée dans le cas de l'insertion du lithium dans la même phase. Une valeur de 3,55 V vs. Li⁺/Li a été rapportée lors de la désinsertion du lithium de la phase γ -LiV₂O₅ [2, 3], en bon accord avec les valeurs de 3,6 et 3,5 V vs. Li⁺/Li observées dans ce travail et correspondant aux deux étapes d'insertion du lithium dans γ' -V₂O₅ (cf. chapitre III). Si l'on prend en compte la différence de potentiel de 0,3 V entre les électrodes de référence Na⁺/Na et Li⁺/Li, on en déduit que l'insertion du sodium dans γ' -V₂O₅ s'effectue au même potentiel que celle du lithium.

La **Figure 4.4** illustre l'influence de la densité de courant sur le premier cycle de décharge-charge de γ' -V₂O₅ dans la gamme C/60 ($2,5 \text{ mA g}^{-1}$) - C (147 mA g^{-1}), à température

ambiante. On constate que la capacité de première décharge, de l'ordre de 147 mA g⁻¹ à C/60, n'est pas affectée dans la gamme de régime C/60-C/2. En effet, un bilan en décharge de 140 mAh g⁻¹ est encore atteint à C/2 (74 mA g⁻¹). Au régime C (147 mA g⁻¹), une diminution de 20 % est néanmoins observée, avec une capacité en décharge de 115 mAh g⁻¹. En revanche, l'efficacité du processus de charge est fortement dépendante de la densité de courant. Un rendement en oxydation de 76 % est obtenu au plus faible régime de C/60 (110 mA g⁻¹), qui décroît à 60 % à C/20, 52% à C/10, 42% à C/2 et seulement 35% au régime C.

Ce comportement suggère des effets cinétiques importants que nous avons voulu confirmer en effectuant des mesures à plus haute température de 50°C. **La Figure 4.5** présente le premier cycle de décharge-charge de γ -V₂O₅ à différentes densités de courant, dans la gamme C/60 (2,5 mA g⁻¹) - 2C (294 mA g⁻¹) à 50°C. On observe que la capacité en décharge de 147 mAh g⁻¹ reste disponible jusqu'au régime C mais surtout que le processus de charge est impacté dans une bien moindre mesure par la densité de courant : un bilan quasi quantitatif (97%) est obtenu au régime C/60, qui atteint 90% à C/20, 70 % à C/10 (soit environ 100 mAh g⁻¹) et encore 52% à C. Au régime élevé de 2C, la capacité disponible après oxydation chute néanmoins à 40 mAh g⁻¹. Ces résultats reflètent une forte disparité entre la cinétique des réactions d'insertion et d'extraction du sodium.

Un résultat remarquable réside dans le fait qu'un premier cycle réversible et quantitatif peut être obtenu en combinant à la fois un faible régime (C/60) et une température plus élevée de 50°C.

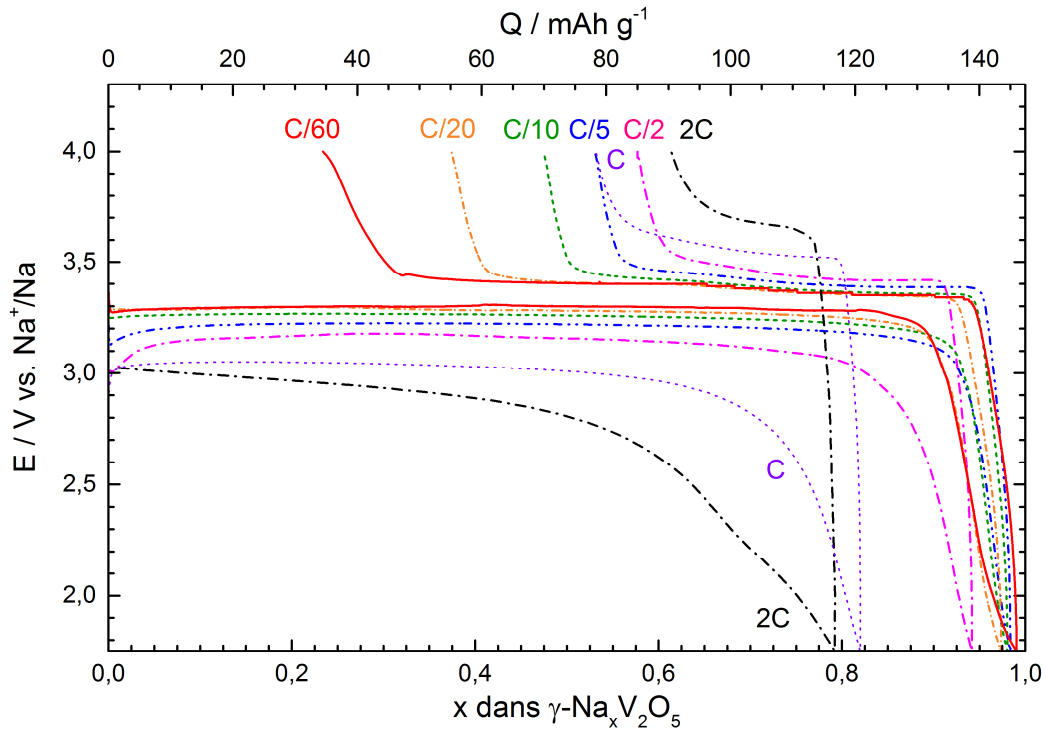


Figure 4.4. Premier cycle de décharge-charge de γ -V₂O₅ à température ambiante en fonction de la densité de courant.

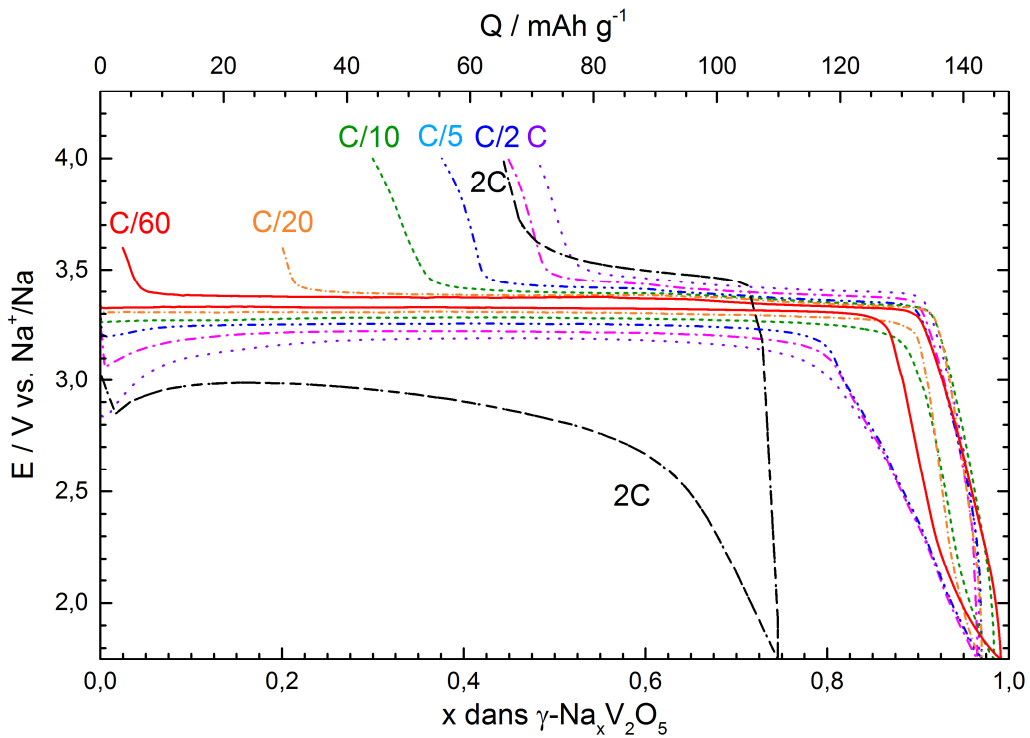


Figure 4.5. Premier cycle de décharge-charge de γ -V₂O₅ à 50°C en fonction de la densité de courant.

Cet effet combiné est illustré sur la **Figure 4.6** qui présente le ratio de la capacité en charge sur la capacité en décharge en fonction du régime de densité de courant appliqué, à température ambiante et à 50°C. On observe bien que l'efficacité de la charge augmente avec la température et la diminution de la densité de courant.

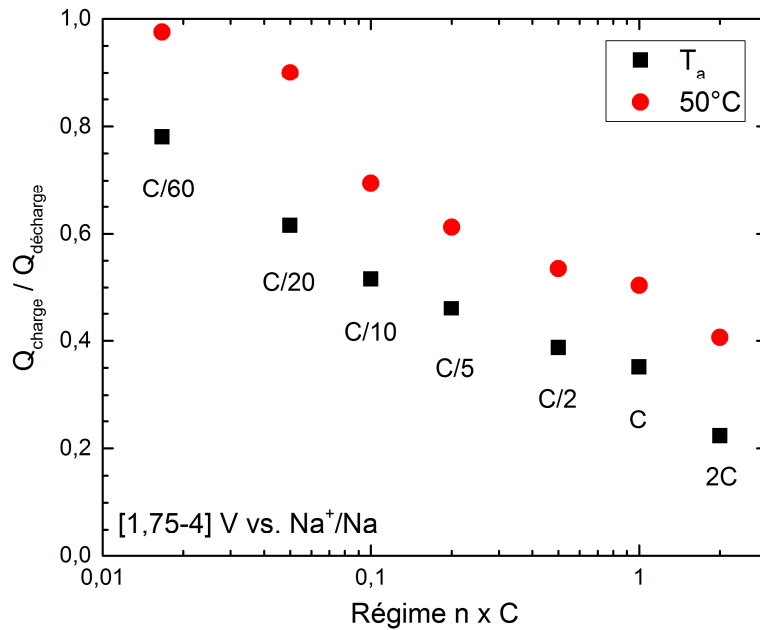


Figure 4.6. Ratios $Q_{\text{charge}}/Q_{\text{décharge}}$ du premier cycle calculés en fonction de la densité de courant et la température (T_a = température ambiante).

Il est bien sûr important d'évaluer le comportement de γ' -V₂O₅ au cours des cycles successifs de décharge-charge. La **Figure 4.7** présente les courbes galvanostatiques obtenues à température ambiante au régime C/10 (15 mA g⁻¹) à partir du second cycle. Une excellente stabilité des tensions moyennes de décharge (3,3 V) et de charge (3,4 V) est observée au cours des cycles. La rétention de capacité est également très intéressante : après une décroissance durant les dix premiers cycles (perte de 10 %), la capacité en décharge ne décroît plus que de 4 % entre le 10^{ème} et le 50^{ème} cycle, puis reste stable à une valeur de 70 mAh g⁻¹ entre le 50^{ème} et le 70^{ème} cycle.

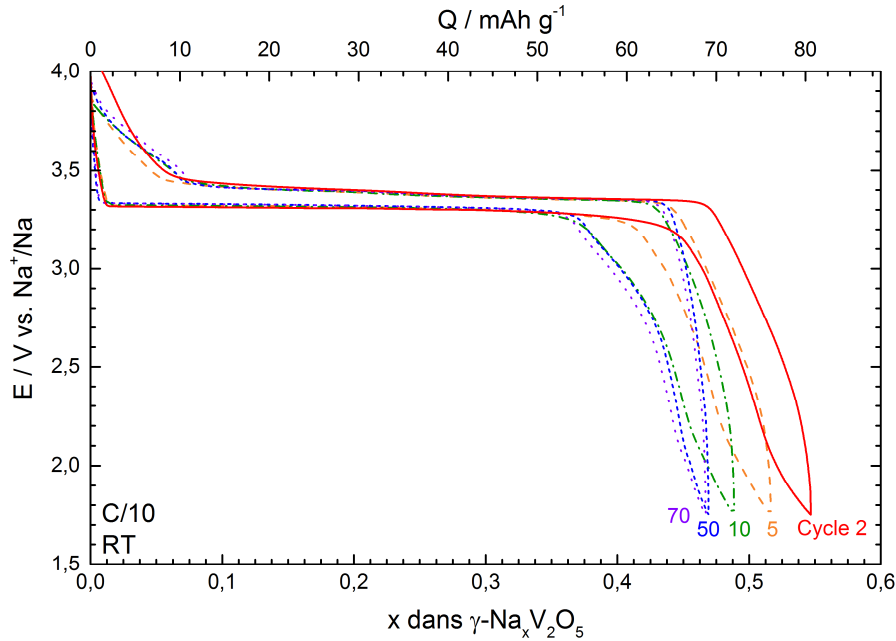


Figure 4.7. Courbes de cyclages galvanostatiques à partir du second cycle de γ -V₂O₅. Régime C/10. Température ambiante.

Les performances en cyclage ont également été étudiées à différentes densités de courant dans la gamme C/20 (7,5 mA g⁻¹) - C (147 mA g⁻¹), à température ambiante et à 50°C. L'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles est représentée sur la **Figure 4.8**. On note un comportement stable en cyclage à partir du second cycle, quelle que soit la densité de courant appliquée à l'exception du test effectué à C/20, 50°C pour lequel un déclin de la capacité est observé à partir du 15^{ème} cycle, avec 120 mAh g⁻¹ et 110 mAh g⁻¹ obtenus respectivement après 30 et 50 cycles (perte de 0,5 mAh g⁻¹/cycle). Cette perte de capacité est attribuée à des réactions parasites, typiquement la décomposition de l'électrolyte qui est favorisée à régime faible et température élevée [5, 6]. Néanmoins, aux régimes plus élevés, une excellente rétention de la capacité est observée à 50°C avec 95 mAh g⁻¹ au régime C/10 et 70 mAh g⁻¹ à C après 70 cycles. A température ambiante, des capacités stables sont systématiquement observées : des valeurs de 80, 70, 55 et 40 mAh g⁻¹ sont atteintes après 40 cycles à C/20 et 70 cycles à C/10, C/5 et C, respectivement.

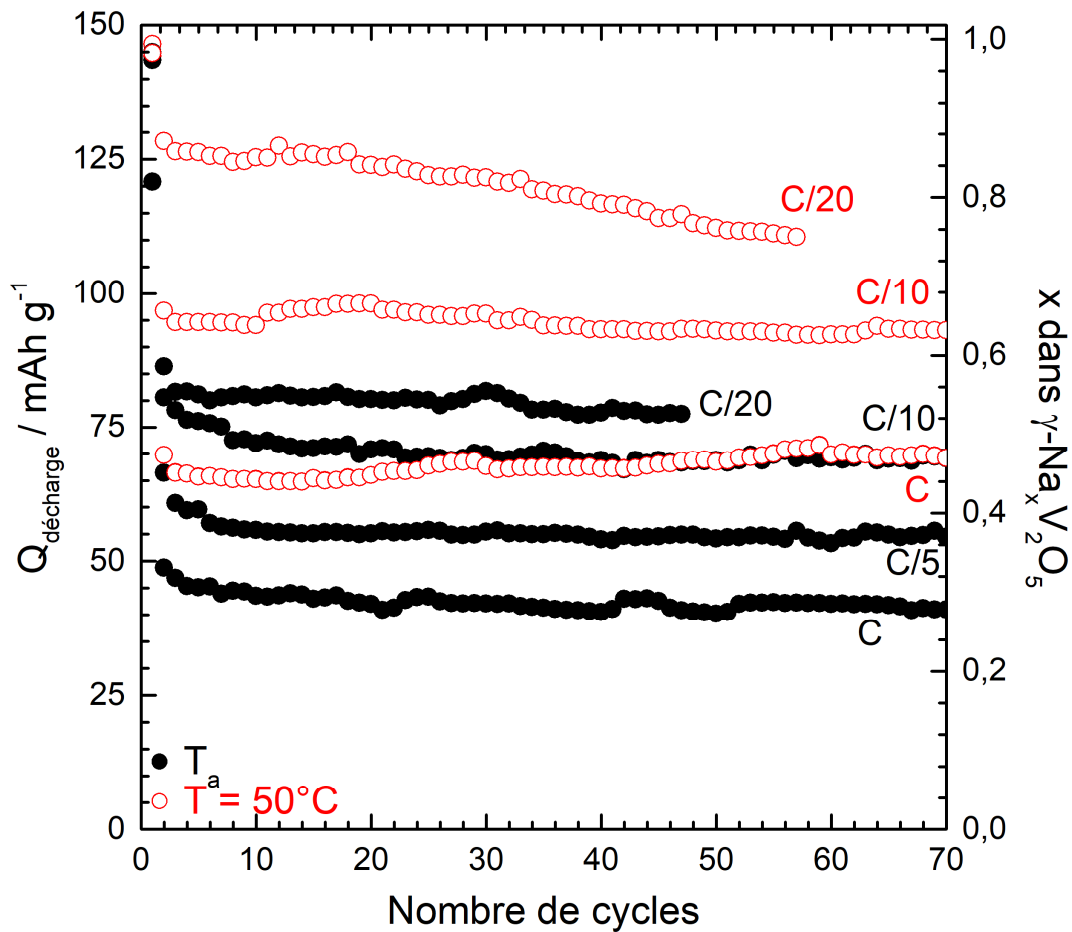


Figure 4.8. Evolution de la capacité spécifique de γ' - V_2O_5 en fonction du nombre de cycles à différentes densités de courant, à température ambiante (T_a) et 50°C .

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux de la littérature, obtenus sur d'autres oxydes ou bronzes de vanadium. Notons dans un premier temps la mise en évidence d'un comportement très différent de celui observé pour α - V_2O_5 . L'insertion électrochimique du sodium dans α - V_2O_5 a été très récemment décrite [4]. Un processus irréversible de formation du bronze NaV_2O_5 a été démontré, à un potentiel très inférieur de 1,8 V (**Figure 4.9**). Par la suite, ce bronze électroformé est capable de cycliser réversiblement en mettant en jeu une capacité spécifique de 120 mAh g⁻¹ (au régime C/10) à une tension de 1,6 V [4], c'est-à-dire inférieure de 2 V à celle observée ici pour la forme polymorphe γ' - V_2O_5 . De plus, à la différence du bronze NaV_2O_5 pour lequel l'insertion du sodium se produit 0,3 V plus bas que celle du lithium (cf. chapitre 1), l'insertion des deux alcalins se produit à la même tension dans γ' - V_2O_5 , suggérant l'absence d'effet de taille de l'alcalin sur le potentiel de travail.

Dans le cas de Na_{1,5+x}VO₃ [7], une capacité du même ordre de grandeur est disponible à 1,8 V, mais au régime très faible de C/50 et la tenue en cyclage n'est pas étudiée au-delà de 8 cycles. Enfin, les phases Na_xVO₂ présentent plus de 50% de la capacité centrée autour de 1,6/ 1,7 V [8, 9]. Le profil de décharge-charge est très complexe, mettant en jeu plusieurs étapes qui contrastent avec le plateau de potentiel bien défini observé dans le cas de γ' -V₂O₅. Cette comparaison permet de situer γ' -V₂O₅ parmi les cathodes de batterie au sodium de type vanadate les plus performantes.

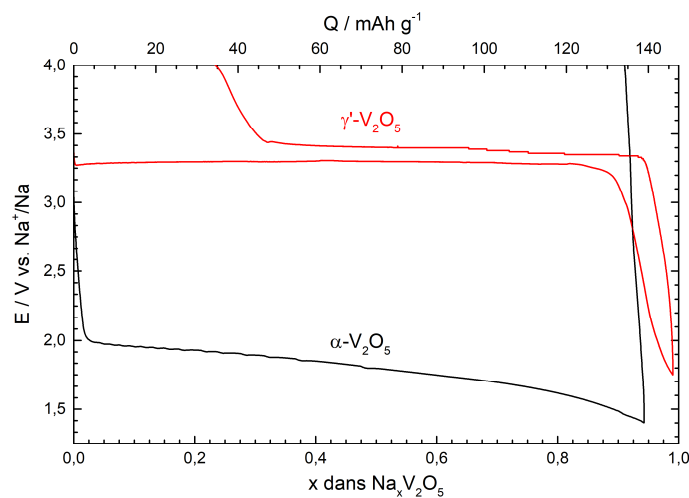


Figure 4.9. Comparaison du premier cycle de décharge-charge dans une batterie au sodium d'une électrode de γ' -V₂O₅ et de α -V₂O₅.

Comme évoqué dans le chapitre I, des densités d'énergie supérieures ont été rapportées pour des oxydes lamellaires multi substitués. Ainsi le composé quaternaire lamellaire Na(Mn_{0,25}Fe_{0,25}Co_{0,25}Ni_{0,25})O₂ présente une capacité spécifique de 180 mA g⁻¹ disponible à 3,2 V au premier cycle [10]. Cependant, ce matériau n'est pas stable en cyclages. La phase lamellaire NaNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3} (Na-NMC) permet d'accéder à une capacité de 120 mAh g⁻¹ entre 3,75 V et 2 V avec une succession de transitions de phases (zones mono et diphasées) faisant intervenir une transition hexagonale-monoclinique réversible [11]. La tenue en cyclage à C/10 est très bonne sur une trentaine de cycles. De plus, ce matériau présente une bonne tenue aux régimes puisqu'une capacité de 80 mAh g⁻¹ est encore disponible au régime C.

Un résultat marquant obtenu dans ce travail réside dans le fait que γ' -V₂O₅ présente aussi une capacité stable et réversible de 80 mAh g⁻¹, disponible à une tension élevée de 3,3 V, ce qui correspond à une densité d'énergie maximale de l'ordre de 265 Wh kg⁻¹. Cependant, cette capacité est disponible au régime modéré de C/10, l'application de densités de courant plus

élevées impactant fortement l'efficacité de la première charge. Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre comment il est possible, en réduisant la taille des particules du matériau actif, de réduire considérablement cette dépendance à la densité de courant au cours du premier cycle, avec à la clé une nette amélioration des performances électrochimiques.

IV.1.2. Etude des changements structuraux pendant le fonctionnement à température ambiante.

Dans cette section, on s'intéresse aux changements structuraux induits dans l'électrode positive γ' -V₂O₅ à température ambiante, au cours du premier cycle de décharge-charge en milieu 1M NaClO₄/PC. Cette étude a été réalisée de la même manière que décrit précédemment dans le chapitre III, en mettant en œuvre la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman. La partie A décrit le mécanisme structural observé pendant la décharge, la partie B s'intéresse au processus de charge ainsi qu'à la caractérisation de l'électrode après 70 cycles.

Le mode opératoire a consisté à réduire (ou oxyder) le matériau par chronopotentiométrie à courant constant à régime C/10 jusqu'aux compositions indiquées en rouge sur la **Figure 4.10**. Une période de relaxation en circuit ouvert (variant de 1h à 16h suivant le taux d'insertion) est ensuite imposée jusqu'à ce que le potentiel d'équilibre soit atteint (dérive de l'open circuit voltage OCV inférieure à 0,1 mV h⁻¹). Puis, la pile bouton est désassemblée en boîte à gant, l'électrode positive est retirée et rincée avec du carbonate de diméthyle (DMC) et placée dans un porte-échantillon étanche spécialement conçu pour l'analyse par diffraction (bulle) ou la spectroscopie Raman (cellule en verre).

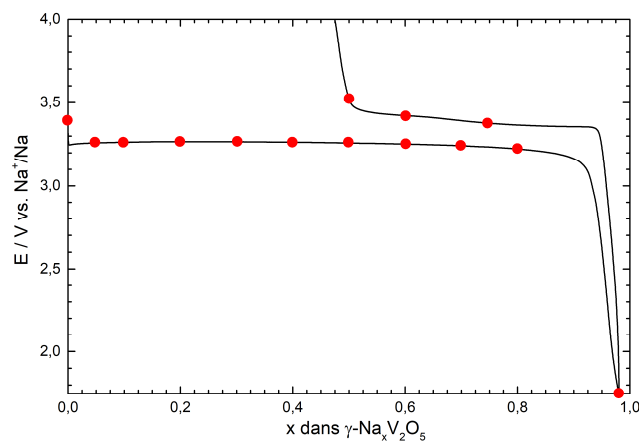


Figure 4.10. Cycle galvanostatique de décharge-charge de γ' -V₂O₅ à C/10 montrant les différentes compositions ayant fait l'objet de l'étude structurale. Température ambiante.

A- Changements structuraux impliqués au cours de la première décharge

A-1. Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus pendant la première décharge de γ' -V₂O₅ sont présentés dans la **Figure 4.11**. L'apparition de nouvelles raies *hkl* (repérées par des lignes brisées bleues) est décelée dès les premiers taux en sodium ($x = 0,05$). Ce nouveau système de raies coexiste avec celui de γ' -V₂O₅ (indiqué en rouge) et peut être aussi indexé dans une symétrie orthorhombique (groupe d'espace *Pnma*). Néanmoins un décalage de la position des raies vers les plus bas angles est observé pour ce nouveau jeu de raies : L'insert de la **Figure 4.11** montre en particulier l'évolution des raies *002* et *102* des deux phases en présence. Les raies *002*, *200* et *102* de γ' -V₂O₅ se trouvent respectivement à 20,5°, 20,7° et 23°.

Dès $x = 0,05$, trois nouvelles raies de diffraction apparaissent à 17,3°, 20,3° et 21° qui correspondent respectivement aux raies *002*, *102* et *200* de la nouvelle phase. La position à 17,3° au lieu de 20,6° de la nouvelle raie *002* est révélatrice d'un paramètre inter-feuillets *c* très dilaté pour la phase sodiée, dont la valeur calculée est de 11,94 Å (contre 10,04 Å pour γ' -V₂O₅).

Les raies des deux systèmes sont observées jusqu'au taux $x = 0,7$, sans aucune variation de position décelée. Le domaine diphasique est donc constitué des deux phases γ' -V₂O₅ et γ -Na_{0,7}V₂O₅ qui coexistent dans le domaine de composition $0,05 \leq x \leq 0,7$. En revanche, on constate que les intensités relatives des raies des deux systèmes varient (voir notamment dans l'insert de la **Figure 4.11**), la proportion de la phase sodiée γ -Na_{0,7}V₂O₅ augmentant au détriment de celle de γ' -V₂O₅ tout au long du domaine diphasique.

Dans le domaine de composition $0,8 \leq x \leq 0,97$, les diagrammes de diffraction montrent uniquement les raies du nouveau système de symétrie orthorhombique.

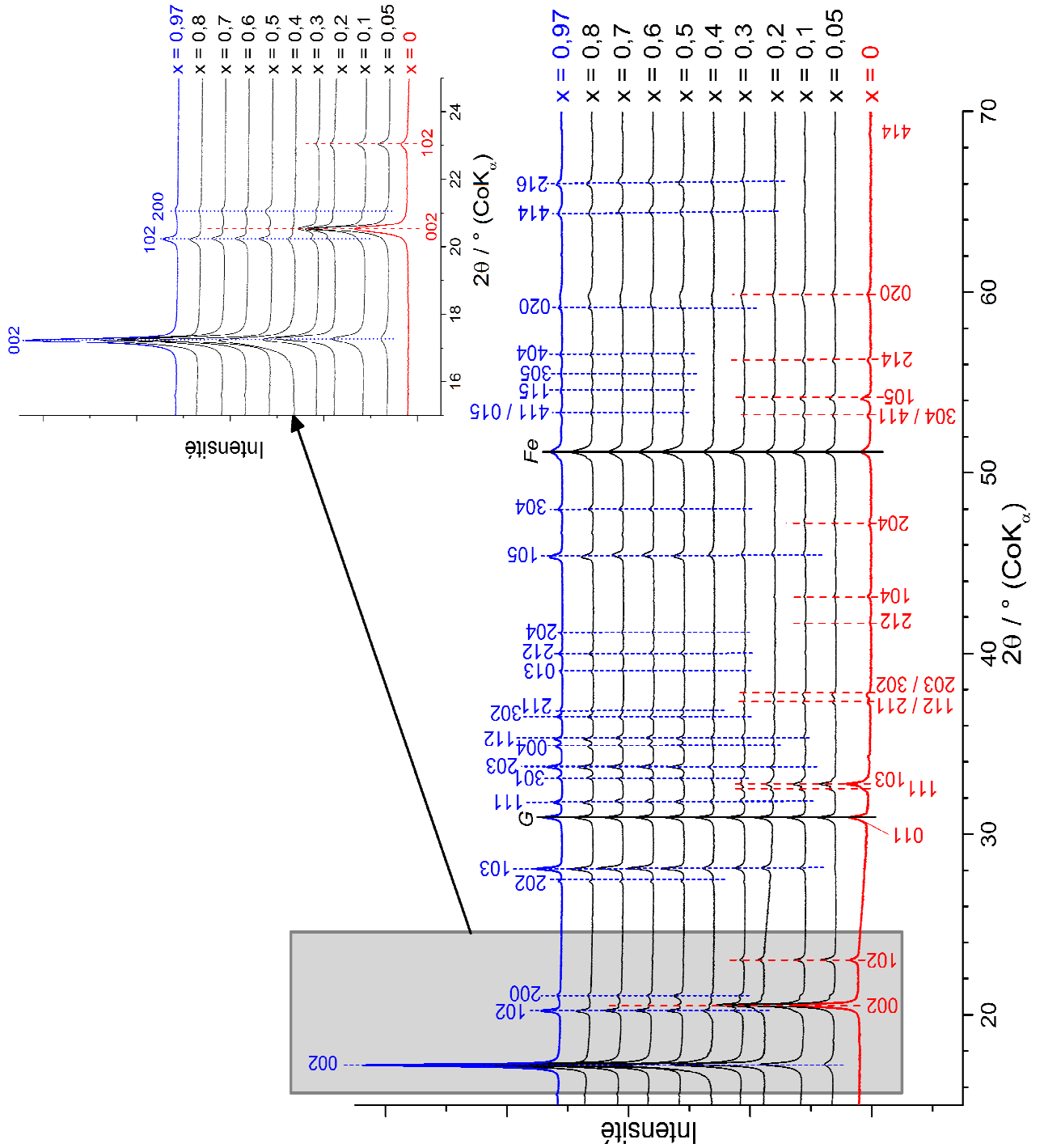


Figure 4.11. Diffractogrammes des rayons X obtenus au cours de la décharge d'une électrode γ -Na_xV₂O₅ ($0 \leq x \leq 0,97$). En insert : Zoom dans la région 15°- 25°. En rouge : raies *hkl* de γ' -V₂O₅. En bleu : raies *hkl* de la phase sodiée.

Les évolutions des paramètres de maille et des volumes de maille des deux phases avec le taux d'avancement de la réaction de sodiation sont rassemblées dans la **Figure 4.12**. La phase sodiée γ -Na_xV₂O₅ produite dès le début de la décharge est caractérisée par des paramètres de maille qui varient très peu dans tout son domaine d'existence ($0,05 \leq x \leq 0,97$). Dans le domaine diphasique ($0,05 \leq x \leq 0,7$), c'est γ -Na_{0,7}V₂O₅ qui coexiste avec l'oxyde vierge. Elle est caractérisée par les paramètres de maille : $a = 9,78 \text{ \AA}$; $b = 3,61 \text{ \AA}$; $c = 11,94 \text{ \AA}$. Le domaine monophasé $0,7 < x \leq 0,97$ correspond à un domaine de solution solide où le sodium s'insère dans les sites encore disponibles de la phase sodiée γ -Na_xV₂O₅ jusqu'à la composition γ -Na_{0,97}V₂O₅. Dans cette région, on ne décèle que des variations structurales minimales : une très légère contraction du paramètre a et une augmentation infime du paramètre b pour conduire aux valeurs suivantes pour la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅ : $a = 9,76 \text{ \AA}$; $b = 3,63 \text{ \AA}$; $c = 11,94 \text{ \AA}$.

Le système sodié est donc caractérisé par un paramètre inter-feuillets c supérieur de $1,9 \text{ \AA}$ à celui observé pour γ -V₂O₅ (+19%). On note en revanche une contraction du paramètre a ($-0,2 \text{ \AA} / \gamma$ -V₂O₅) et une faible dilatation du paramètre b ($+0,06 \text{ \AA} / \gamma$ -V₂O₅). Ceci conduit à une augmentation significative du volume de la maille, de 357 à 420 \AA^3 , soit une variation de volume de 17% par rapport à γ -V₂O₅. Cet espace inter-feuillets particulièrement dilaté dès les premiers taux de sodium est probablement à l'origine d'une insertion qui ne va pas provoquer de variations notables de paramètres de maille jusqu'à la composition $x = 0,97$, étant donné qu'elle se produit dans une structure déjà « ouverte ». L'insertion plus facile de 100 mV en seconde décharge (**Figure 4.1**) peut s'expliquer par ce phénomène, puisqu'elle s'effectue dans une structure sodiée.

La contraction du paramètre de maille a dans la phase sodiée révèle un plissement supplémentaire des feuillets, conséquence du raccourcissement des distances vanadium-vanadium quand celui-ci est réduit du degré 5+ au degré 4+. Un effet comparable a déjà été décrit dans le cas de l'insertion du sodium dans la forme α -V₂O₅ [4].

La phase sodiée γ -Na_{0,97}V₂O₅ présente des analogies intéressantes avec le bronze lithié γ -LiV₂O₅ issu de l'insertion électrochimique du lithium dans α -V₂O₅ [2, 3] et γ -V₂O₅ (cf. chapitre III) mais également préparé par voie solide à haute température [12, 13].

γ -Na_{0,97}V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ cristallisent dans le même groupe d'espace *Pnma* et il est intéressant d'examiner les paramètres de maille rapportés pour le bronze lithié : $a = 9,70$ Å ; $b = 3,61$ Å ; $c = 10,66$ Å. On note dans le cas de γ -LiV₂O₅ une expansion du paramètre c de 6% par rapport à l'oxyde γ' -V₂O₅ (+ 0,6 Å). L'expansion beaucoup plus marquée de 19% (+ 1,9 Å / γ' -V₂O₅) observée pour la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅ est probablement due à un effet de taille, le rayon ionique du sodium étant plus élevé que celui du lithium (1,02 Å contre 0,76 Å [14]).

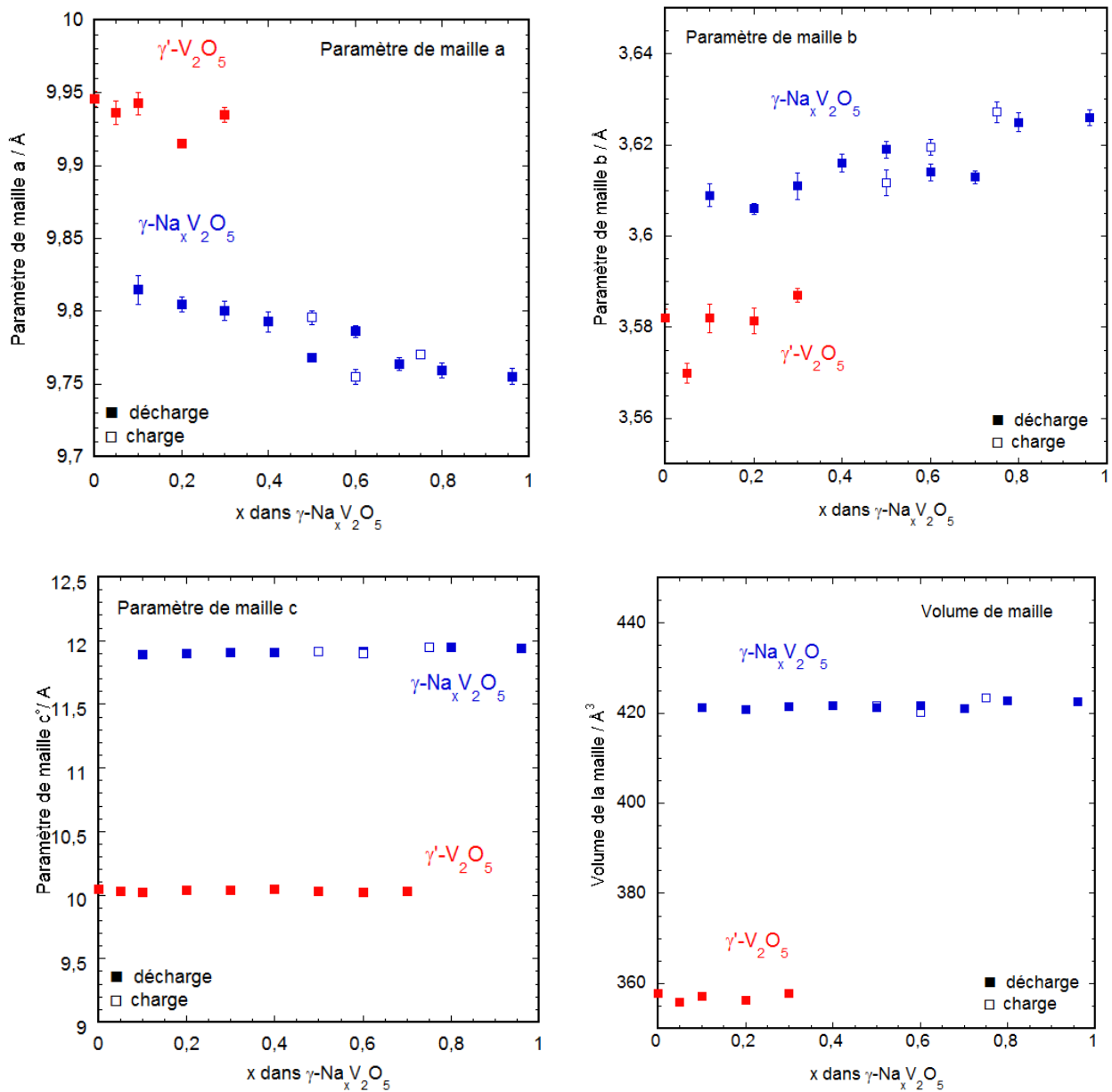


Figure 4.12. Evolution des paramètres de maille a , b et c et du volume de maille des phases formées pendant le premier cycle de décharge-charge de γ' -V₂O₅. Symboles pleins (décharge), symboles ouverts (charge). Milieu NaClO₄/PC.

A-2. Etude par microspectrométrie Raman

Les spectres Raman obtenus pendant la première décharge de γ' -V₂O₅ sont présentés sur la **Figure 4.13**. Il faut noter que quelle que soit la composition, les spectres Raman collectés en 10 différents points de la surface de l'électrode sont identiques, ce qui atteste de l'homogénéité de la réaction de sodiation dans les conditions expérimentales décrites en introduction de la section IV.1.2.

L'insertion du sodium dans γ' -V₂O₅ conduit aux modifications spectrales suivantes (indiquées en bleu sur la **Figure 4.13** :

- Pour $x = 0,1$, deux bandes émergent du bruit de fond à 469 et 960 cm⁻¹. Pour $x = 0,2$, ces bandes sont bien visibles, et deux modes supplémentaires sont observés à 84 et 322 cm⁻¹. Dans le domaine de composition $0,1 \leq x \leq 0,7$, les intensités relatives de ces 4 nouvelles bandes augmentent au détriment des bandes principales de γ' -V₂O₅ (indiquées en rouge) et situées à 138, 170, 190, 236, 266, 282, 349 et 602 cm⁻¹.

- Pour $x = 0,7$, deux modes de vibration de γ' -V₂O₅ sont encore décelables à 138 cm⁻¹ et 1022 cm⁻¹, puis disparaissent au-delà de la composition $x = 0,7$, signant la fin du domaine diphasique.

- Pour $x = 0,8$ et $x = 0,97$, une signature Raman exempte de celle de γ' -V₂O₅ est observée, qui peut être raisonnablement attribuée à la phase sodiée γ -Na_xV₂O₅. Egalement, il est à noter que cette empreinte vibrationnelle ne varie pas avec le taux de sodium compris entre 0,7 et 0,97.

Le spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ est ainsi constitué de 13 modes situés à 84, 110, 153, 224, 246, 295, 322, 389, 469, 543, 707, 960 et 1004 cm⁻¹ (indiqués en bleu sur la **Figure 4.13**). Ce spectre présente de fortes similarités avec celui du bronze lithié γ -LiV₂O₅ (cf. chapitre III) [15]. Ceci suggère que ces deux structures sont probablement isomorphes à l'échelle atomique.

Cette étude Raman révèle donc l'émergence d'une phase sodiée à partir de $x = 0,1$, qui coexiste avec γ' -V₂O₅ dans le domaine de composition $0,1 \leq x \leq 0,7$ et qui est pure au-delà. Ce résultat, cohérent avec l'étude par diffraction des rayons X, confirme que le mécanisme d'insertion électrochimique du sodium dans γ' -V₂O₅ fait intervenir un domaine diphasique dans l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 0,7$, suivi d'un domaine monophasé dans la région $0,7 < x \leq 0,97$.

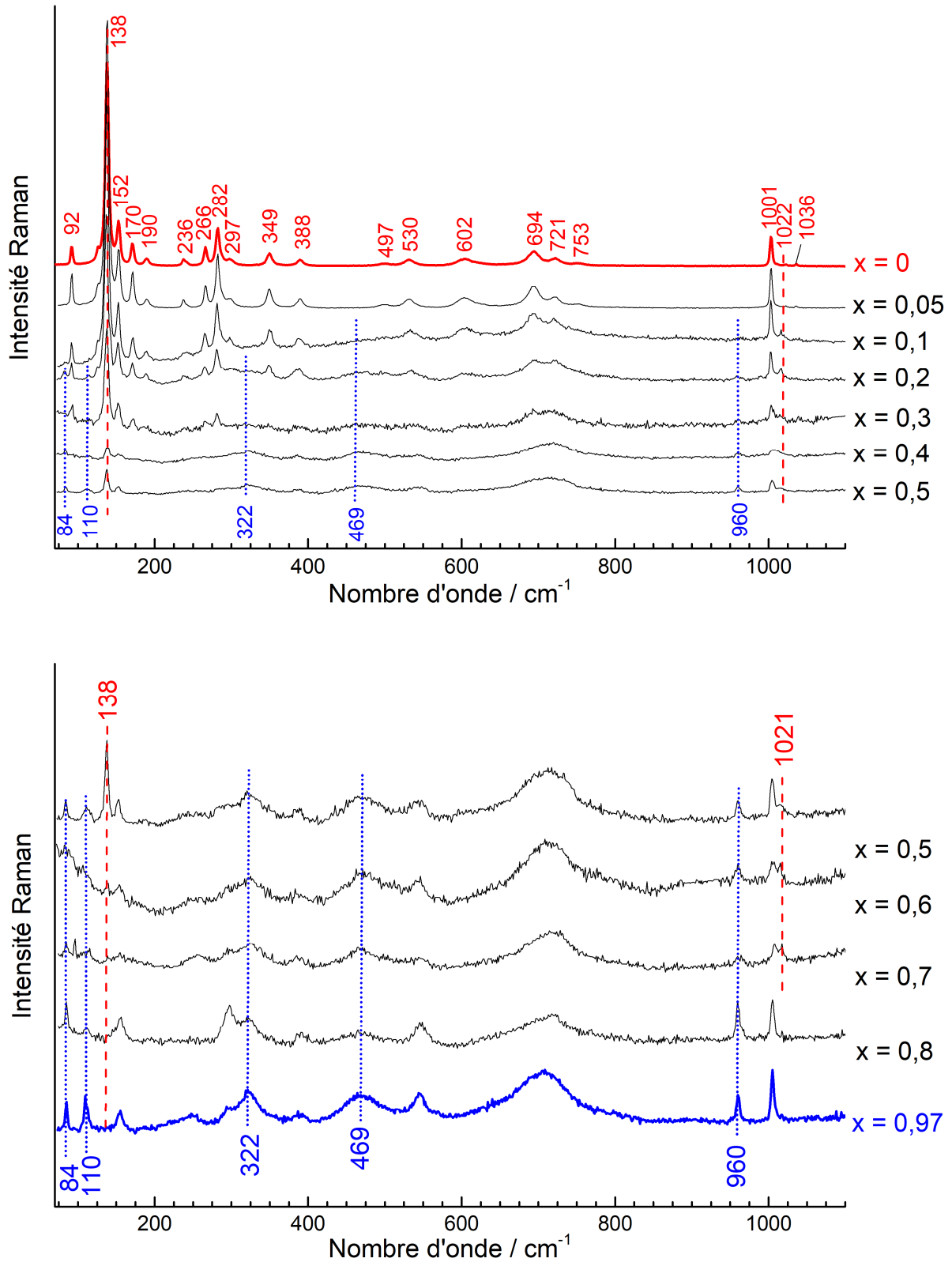


Figure 4.13. Spectres Raman obtenus au cours de la décharge d'une électrode γ -Na_xV₂O₅ (0 ≤ x ≤ 0,97). En rouge : bandes Raman de γ -V₂O₅. En bleu : bandes Raman de la phase sodiée.

B- Changements structuraux impliqués au cours de la première charge et caractérisation de l'électrode après 70 cycles

Les changements structuraux ont été également étudiés au cours de la première charge réalisée au régime C/10 à température ambiante. La **Figure 4.10** indique les trois compositions analysées par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman : $x = 0,75$; $x = 0,6$ et $x = 0,5$. Le point $x = 0,5$ correspond à la stœchiométrie de l'électrode rechargée jusqu'à 4 V pour laquelle le bilan en oxydation est de 52%.

Les diagrammes RX des électrodes chargées sont présentés dans la **Figure 4.14**, ainsi que celui de l'électrode de fin de décharge de composition $x = 0,97$ (en bleu). Les spectres Raman de ces mêmes échantillons sont présentés dans la **Figure 4.15**.

Tous les diffractogrammes et les spectres Raman observés pendant la charge correspondent sans ambiguïté à la phase sodiée. Les valeurs des paramètres de maille de cette phase, représentés dans la **Figure 4.12** par des symboles évidés, restent dans la fourchette de ceux obtenus en décharge. Pour la composition $x = 0,5$, on note la présence de bandes Raman à 138 et 722 cm⁻¹ attribués à γ '-V₂O₅, qui s'expliquent par la présence d'une petite quantité de grains désodiés à la surface de l'électrode à la fin de la charge.

Ainsi, la charge à température ambiante ne conduit pas à la restauration de l'oxyde mais à une phase de formule γ -Na_xV₂O₅ ($0,5 \leq x \leq 0,97$). Le cyclage ultérieur va donc impliquer un processus d'insertion-extraction du sodium au sein du réseau γ -Na_xV₂O₅ ($0,5 \leq x \leq 0,97$). Ce mécanisme mettant en jeu une phase unique est probablement à l'origine de la stabilité remarquable en cyclage observée à partir du second cycle. Il explique aussi le potentiel de décharge plus élevé à partir du second cycle.

Cette invariance structurale est avérée par les analyses DRX et Raman effectuées sur l'électrode ayant subi 70 cycles de décharge-charge au régime C (**Figures 4.16c** et **4.17c**), qui correspondent encore une fois au composé sodié. Le spectre Raman de l'électrode cyclée (**Figure 4.17c**) n'indique même plus la présence de grains de l'oxyde en surface. Les paramètres de maille de l'électrode après 70 cycles sont inchangés par rapport à ceux du composé obtenu en fin de première décharge.

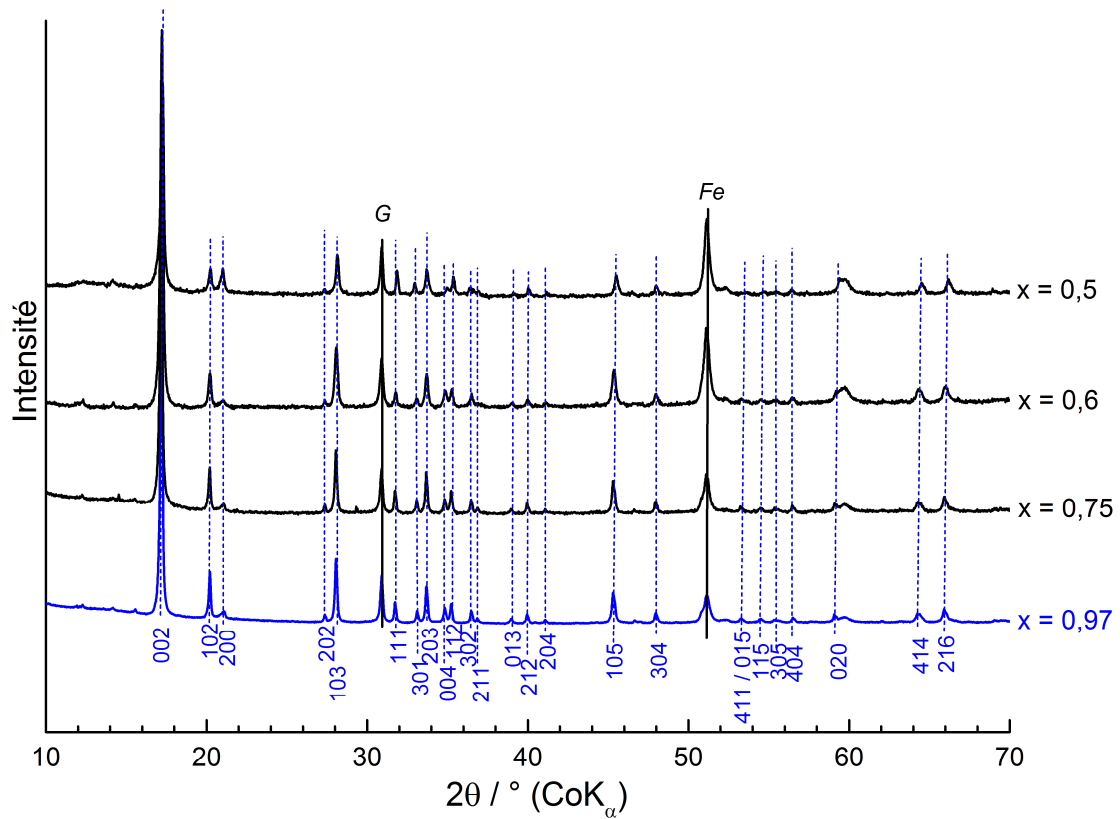


Figure 4.14. Diffractogrammes des rayons X obtenus au cours de la charge à C/10 à température ambiante d'une électrode γ -Na_xV₂O₅ ($0,97 \geq x \geq 0,5$). En bleu : raies *hkl* de la phase sodiée.

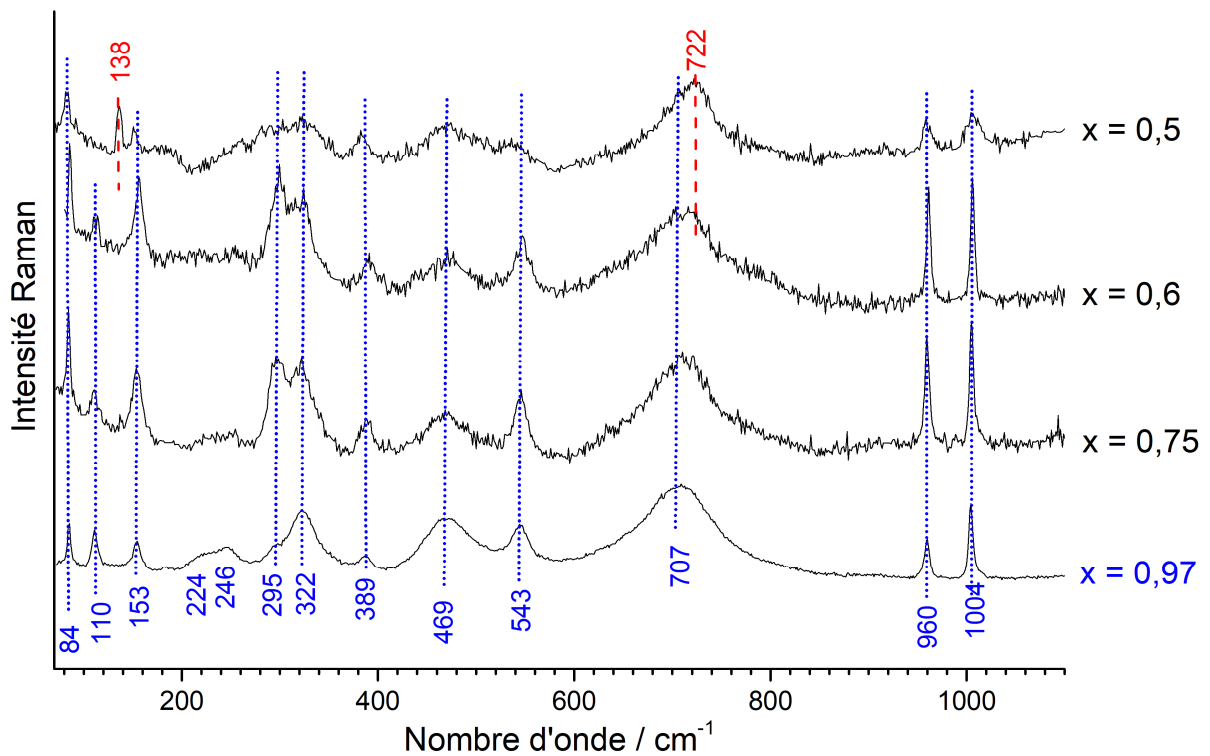


Figure 4.15. Spectres Raman obtenus au cours de la charge à C/10 à température ambiante d'une électrode γ -Na_xV₂O₅ ($0,97 \geq x \geq 0,5$). En rouge : bandes Raman de γ -V₂O₅. En bleu : bandes Raman de la phase sodiée.

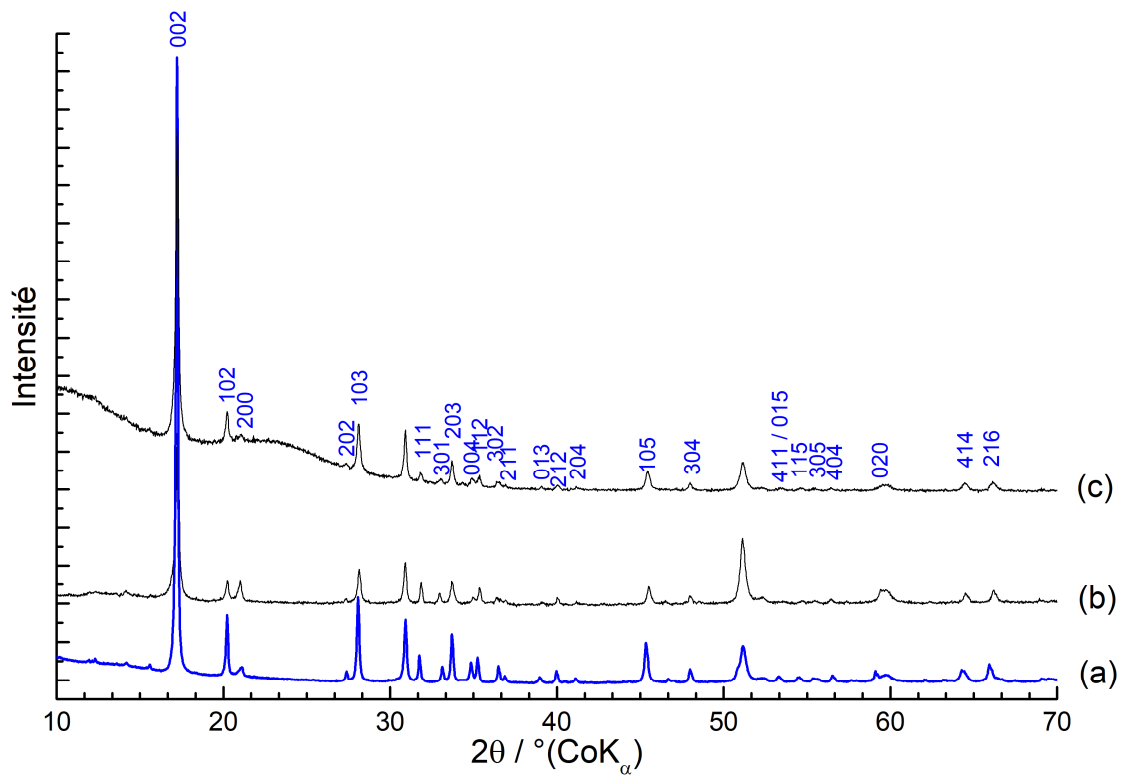


Figure 4.16. Diffractogrammes de γ -Na_xV₂O₅ x = 0,97 (a), après 1 cycle de décharge-charge à 4 V correspondant à x = 0,5 (b) après 70 cycles de décharge-charge (c). Régime C/10.

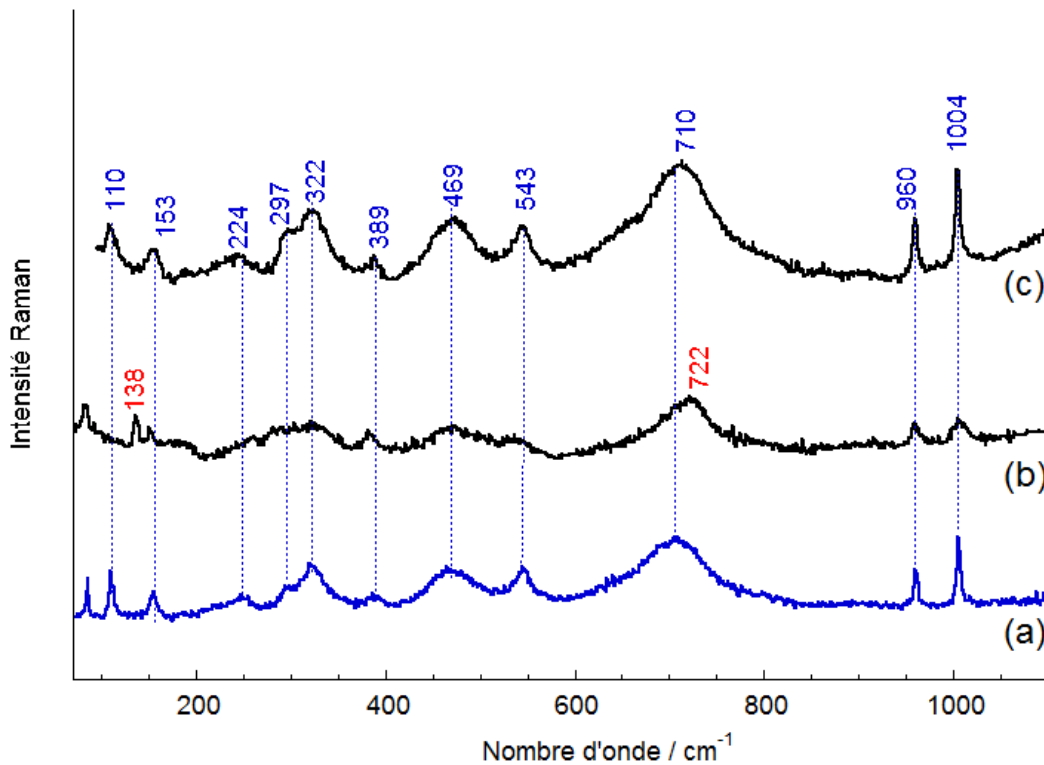


Figure 4.17. Spectres Raman de γ -Na_xV₂O₅ x = 0,97 (a), après 1 cycle de décharge-charge à 4 V correspondant à x = 0,5 (b) après 70 cycles de décharge-charge (c) Régime C/10.

On note cependant un élargissement des raies de diffraction après le premier cycle (**Figure 4.16b**). La taille moyenne des cristallites (L) peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer [16]. Les calculs de Scherrer indiquent ainsi une diminution de la taille des cristallites de 90 nm pour le composé initial à 60 nm pour l'électrode ayant subi un cycle de décharge-charge et une valeur inchangée de 60 nm pour l'électrode après 70 cycles. Un phénomène de décrépitation modéré des grains au cours du premier cycle de sodiation, dû à la variation de volume de la maille de 17%, explique probablement ce résultat.

L'observation de la surface des électrodes par microscopie électronique à balayage (**Figure 4.18**) met effectivement en évidence une diminution de la taille des particules de l'ordre de 10 μ m à 2-3 μ m après le premier cycle de décharge-charge. Après 70 cycles, une surface plus homogène est observée, probablement due à la présence d'une couche de passivation.

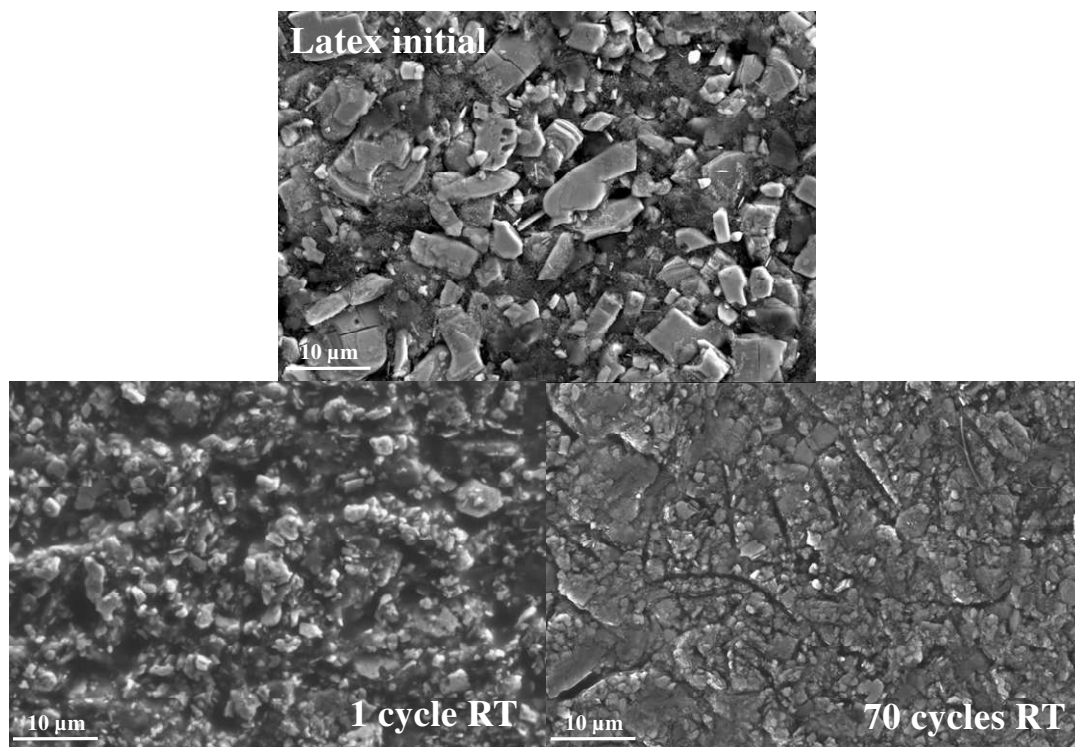


Figure 4.18. Clichés MEB obtenus sur un latex de γ -V₂O₅ et une électrode ayant subi un cycle de décharge-charge correspondant à $x = 0,5$ et 70 cycles de décharge-charge. Régime C/10.

IV.1.3. Résolution structurale de la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅.

L'étude des changements structuraux pendant l'insertion électrochimique du sodium dans γ -V₂O₅ a montré la formation d'une phase sodiée γ -Na_{0,97}V₂O₅ en fin de décharge à 1,75 V vs. Na⁺/Na. Ce bronze de sodium cristallise dans une structure orthorhombique, comme le bronze lithié γ -LiV₂O₅. Contrairement à γ -LiV₂O₅, qui a aussi été préparé par voie solide à haute température [12, 13], nos recherches dans la littérature révèlent que le bronze au sodium γ -Na_{0,97}V₂O₅ n'a jamais été synthétisé par une quelconque voie de synthèse. Nous avons donc entrepris une étude poussée afin d'en résoudre la structure en exploitant au mieux les données expérimentales issues de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman. Nous nous sommes également appuyés, au vu des similitudes observées, sur les données structurales connues pour le bronze γ -LiV₂O₅.

A- Analyse qualitative à partir du diagramme des rayons X et du spectre Raman

La préparation de la forme électrochimique γ -Na_{0,97}V₂O₅ a été adaptée afin d'augmenter la qualité des données expérimentales DRX et Raman. Une électrode contenant une grande quantité de matière active (environ 18 mg au lieu de 8) a été réduite jusqu'à 1,75V vs. Na⁺/Na en appliquant une densité de courant très faible, d'environ 1,5 mA g⁻¹ (régime C/100). Dans de telles conditions, la réduction de l'électrode s'effectue de façon très homogène, limitant ainsi les gradients de composition au sein de cette électrode épaisse. Le diffractogramme et le spectre Raman de cette électrode réduite sont présentés respectivement sur les **Figures 4.19** et **4.20**. Les diffractogrammes et les spectres Raman d'électrodes de γ -V₂O₅ et de γ -LiV₂O₅ sont également reportés pour comparaison.

Notons que le diffractogramme de l'électrode réduite en milieu sodié ne contient pas de réflexion attribuable à la phase vierge γ -V₂O₅, confirmant une insertion homogène dans le réseau hôte dans les conditions expérimentales choisies. De même, l'absence de bandes caractéristiques de γ -V₂O₅ dans le spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ confirme également la bonne homogénéité de l'insertion du sodium. Les diagrammes de diffraction des électrodes γ -Na_{0,97}V₂O₅, γ -LiV₂O₅ et γ -V₂O₅ (**Figure 4.19**) présentent d'importantes similitudes.

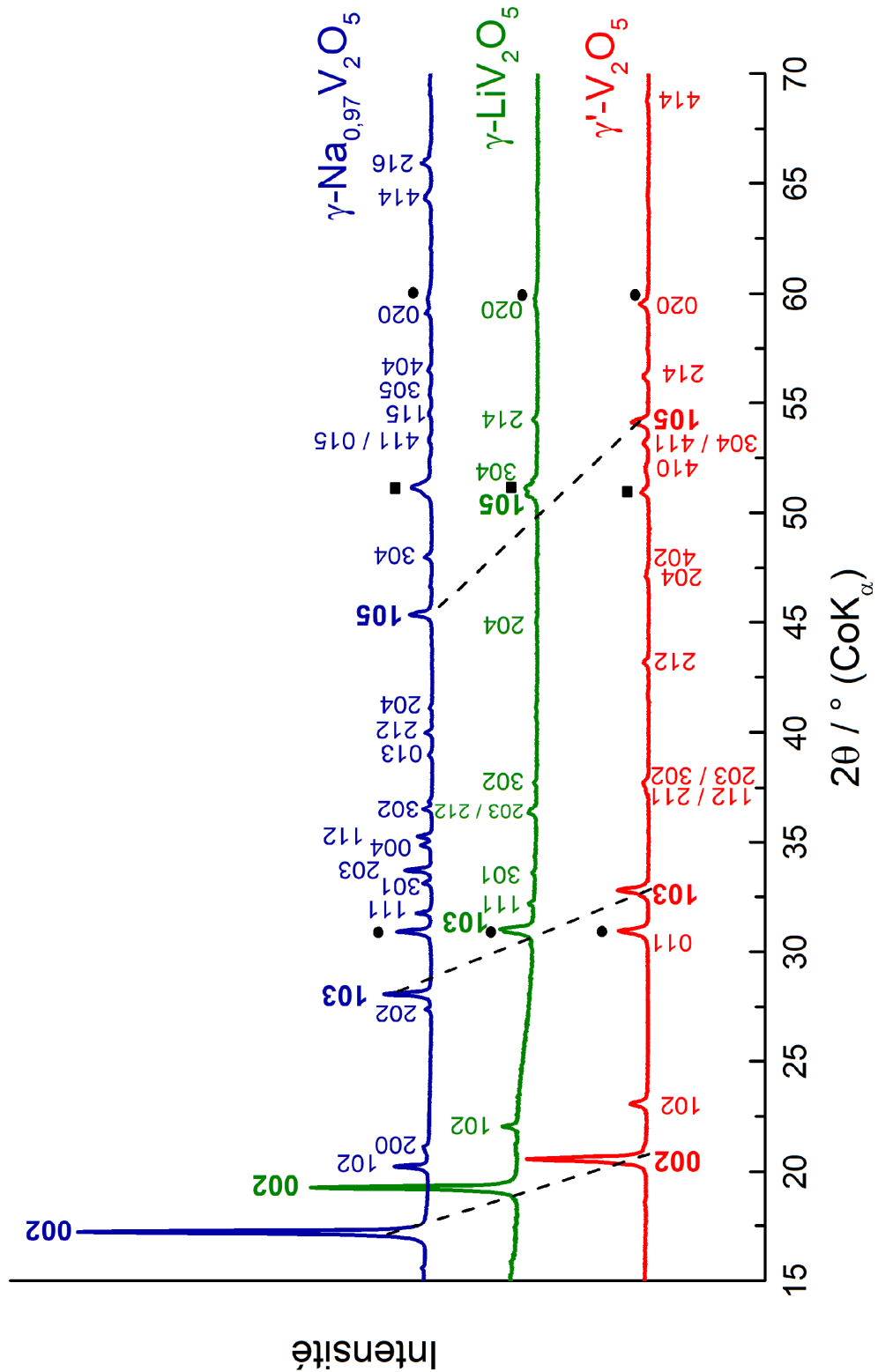


Figure 4.19. Diffractogrammes des rayons X d'électrodes γ' - V_2O_5 , γ - LiV_2O_5 et γ - $Na_{0.97}V_2O_5$. ● : raies du graphite. ■ : raie du fer.

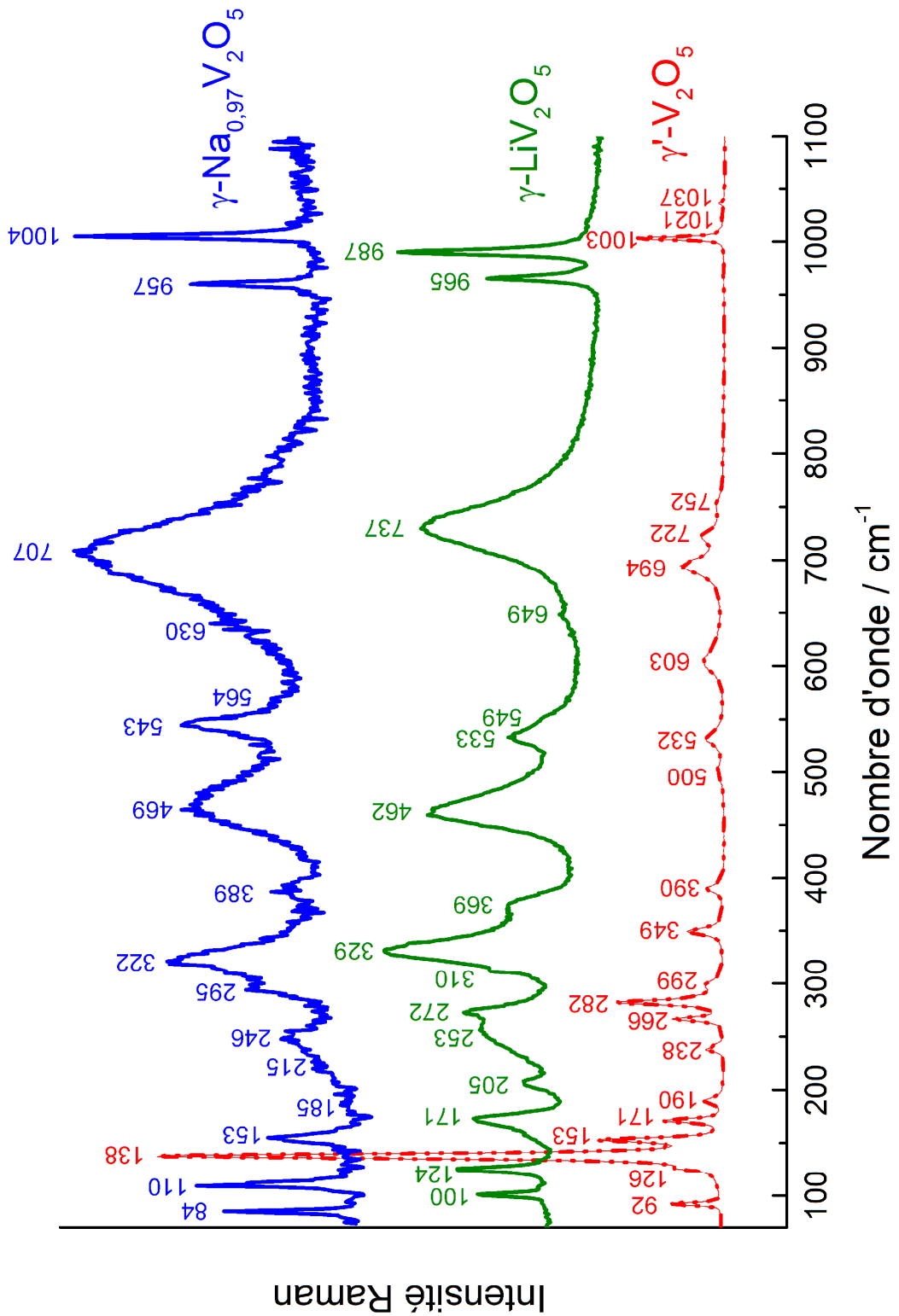


Figure 4.20. Spectres Raman d'électrodes γ -V₂O₅, γ -LiV₂O₅ et γ -Na_{0.97}V₂O₅.

De façon analogue, les spectres Raman de Na_{0,97}V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ (**Figure 4.20**) mettent en évidence une signature très comparable, composée d'un nombre identique de bandes seulement décalées en fréquences, ce qui suggère des environnements locaux extrêmement proches pour les phases lithiées et sodiées.

Comme évoqué dans la section IV.1.2, le diffractogramme de γ -Na_{0,97}V₂O₅ a été indexé par analogie avec celui de γ -LiV₂O₅, en utilisant une maille orthorhombique de groupe d'espace *Pnma*. Les valeurs de paramètres de maille ainsi déterminées sont : $a = 9,76 \text{ \AA}$, $b = 3,63 \text{ \AA}$ et $c = 11,94 \text{ \AA}$. D'importants décalages en positions angulaires des raies *hkl* (par exemple les raies *002*, *103* et *105*) sont néanmoins observés (**Figure 4.19**), qui traduisent des valeurs de paramètres de maille différents pour Na_{0,97}V₂O₅, γ -LiV₂O₅ et γ' -V₂O₅. La différence la plus notable concerne l'évolution vers les bas angles de la réflexion *002*, située à 20,3° pour γ' -V₂O₅, 19,4° pour γ -LiV₂O₅ et 17,2° pour γ -Na_{0,97}V₂O₅. Ceci traduit probablement que la dilation du paramètre de maille *c* induite par l'insertion d'un alcalin étant d'autant plus importante que son rayon ionique est gros ($r_{\text{Li}} = 0,76 \text{ \AA}$; $r_{\text{Na}} = 1,02 \text{ \AA}$). Le paramètre *c* de la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅ présente ainsi une expansion de 19% par rapport à γ' -V₂O₅ (+1,91 \AA), bien plus marquée que celle observée dans le cas de γ -LiV₂O₅ (+0,6 \AA , soit 6%).

Du fait de la forte similitude des spectres Raman (**Figure 4.20**), nous avons considéré que la structure des feuillets n'était pas ou peu perturbée par l'insertion du lithium et du sodium dans γ' -V₂O₅. Nous avons choisi d'utiliser, comme modèle initial, la structure de γ -LiV₂O₅ déterminée par Anderson *et coll.* [13]. Cependant, du fait du paramètre de maille *c* très expansé de γ -Na_{0,97}V₂O₅, l'utilisation directe des positions atomiques de γ -LiV₂O₅ avec les paramètres de maille de γ -Na_{0,97}V₂O₅ n'est pas raisonnable. Comme l'illustre la **Figure 4.21a**, cette approche conduit à une importante déformation des polyèdres VO₅, notamment à un allongement exagéré des liaisons apicales V-O₁ (1,799 et 1,754 \AA) qui n'est pas cohérent avec les données Raman expérimentales. En effet, les fréquences d'élongation de ces liaisons sont très sensibles à la longueur de liaison V-O₁. La **Figure 4.20** montre que des valeurs très proches sont observées pour γ -LiV₂O₅ (965 cm⁻¹ et 987 cm⁻¹) et γ -Na_{0,97}V₂O₅ (957 cm⁻¹ et 1004 cm⁻¹). On s'attend donc pour γ -Na_{0,97}V₂O₅ à des longueurs de liaisons apicales de l'ordre de 1,55-1,7 \AA , sensiblement inférieures à celles obtenues ici en utilisant directement les positions atomiques de γ -LiV₂O₅ (**Figure 4.21a**).

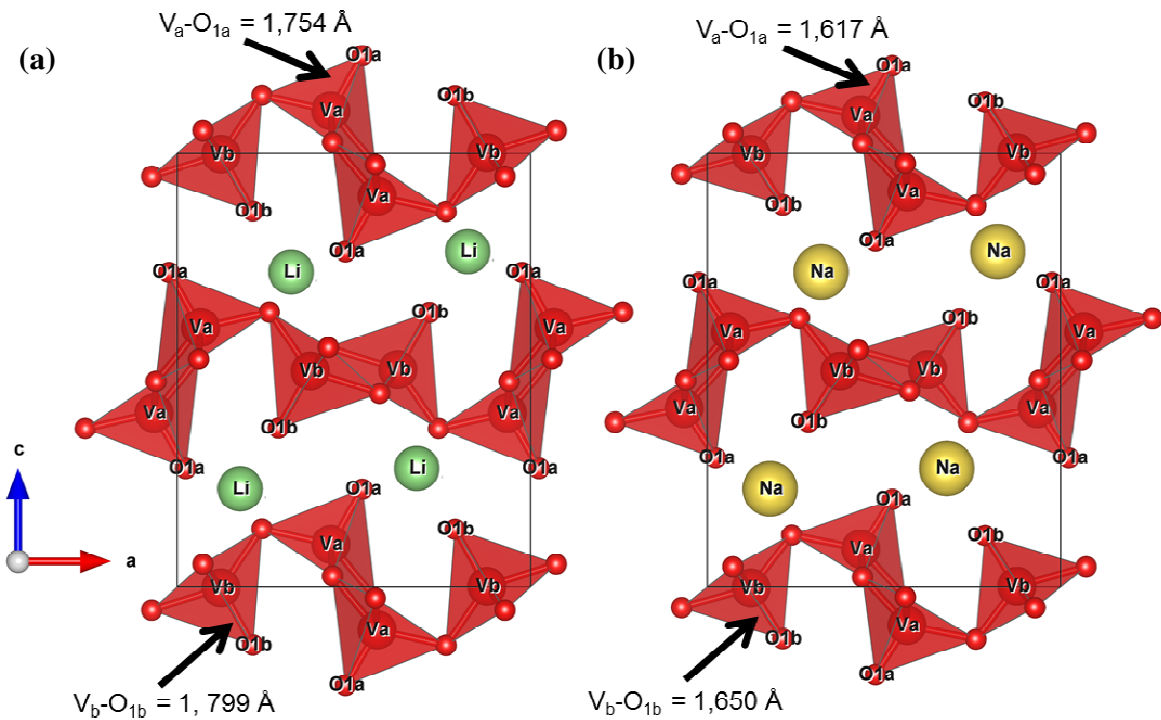


Figure 4.21. Structure de la phase γ - LiV_2O_5 dilatée (a) et de la phase γ - $Na_{0,97}V_2O_5$ (b) avec adaptation des positions atomiques. La maille orthorhombique est délimitée par les lignes noires.

Afin de prendre en compte la forte expansion du paramètre de maille c sans introduire une importante déformation des feuillets selon l'axe c , la position atomique z de chaque atome de la maille a été adaptée de sorte que l'écart de paramètre de maille c entre les 2 phases soit distribué sur l'espace inter-feuillets et non sur les feuillets eux-mêmes. Les paramètres de maille a et b sont ainsi peu impactés, et les coordonnées atomiques (x, y) peuvent être utilisées sans modification en première approximation. La structure de la phase obtenue (**Figure 4.21b**) fait apparaître des longueurs de liaisons apicales plus raisonnables (1,617 et 1,650 Å). Les positions atomiques ainsi adaptées sont présentées dans le **Tableau 4.1**.

| | x | y | z γ -LiV ₂ O ₅ [13] | z Adapté pour γ -Na _{0,97} V ₂ O ₅ |
|-----------------|--------|------|--|--|
| Li/Na | 0,1778 | 0,25 | 0,2263 | 0,226 |
| V _a | 0,0657 | 0,25 | 0,5987 | 0,588 |
| V _b | 0,3762 | 0,25 | 0,4982 | 0,498 |
| O _{1a} | 0,4763 | 0,25 | 0,7739 | 0,798 |
| O _{1b} | 0,2863 | 0,25 | 0,3667 | 0,381 |
| O _{2a} | 0,4395 | 0,25 | 0,0256 | 0,023 |
| O _{2b} | 0,5725 | 0,25 | 0,4470 | 0,453 |
| O ₃ | 0,2406 | 0,25 | 0,6341 | 0,620 |

Tableau 4.1. Positions atomiques de γ -Na_{0,97}V₂O₅ et de γ -LiV₂O₅ avec ajustement de la position en z pour éviter une forte déformation des feuillets.

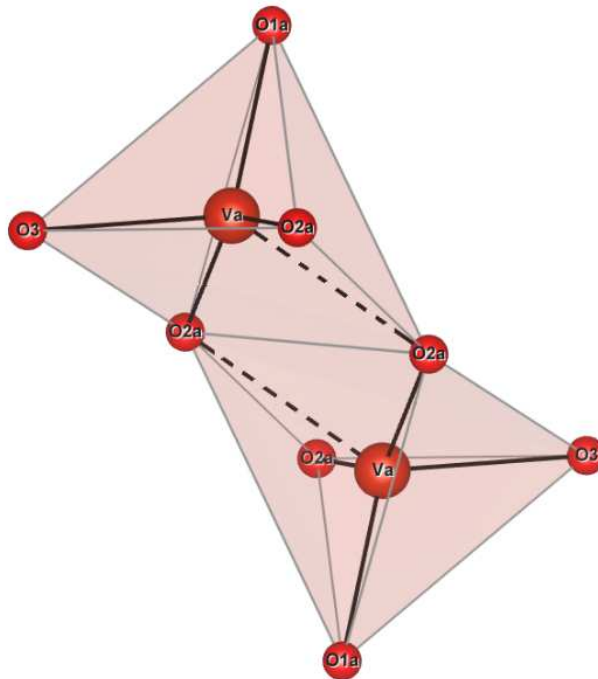


Figure 4.22. Unité principale des chaînes de V₂O₅ dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ montrant les différentes liaisons (V-O). Les contacts inter-catéennes ("ladder steps") sont indiqués par des lignes brisées.

L'hypothèse structurale retenue pour la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅ se compose donc de feuillets distordus empilés selon l'axe c . Ces feuillets sont constitués de chaînes infinies de V₂O₅ courant le long de la direction b . Les unités principales des chaînes sont des polyèdres VO₅ de deux types (V_aO₅ et V_bO₅) possédant une liaison apicale V = O₁ et liées entre eux par des ponts V-O₃-V (**Figure 4.22**). Les liaisons à l'intérieur des chaînes et entre les chaînes sont assurées respectivement par les liaisons V-O₂ et V-O_{2LS} (« ladder steps »). Les ions sodium sont situés dans les sites octaédriques de l'espace inter-feuillets, comme dans le cas du lithium dans γ -LiV₂O₅. En raison de toutes ces similitudes, la structure cristalline de γ -LiV₂O₅ a pu être utilisée comme première approximation afin de réaliser l'affinement Rietveld de la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅.

B- Affinement Rietveld de la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅

1. Problème de l'orientation préférentielle – approche de March-Dollase

Dans le cas idéal, un matériau analysé en diffraction des rayons X sur poudre devrait posséder des grains très nombreux orientés de façon aléatoire. Cependant, la mise en forme par pressage de l'électrode composite induit une orientation préférentielle plus ou moins importante. Ce phénomène, qui rend compte de l'organisation des grains constituant l'échantillon selon une direction privilégiée, est d'autant plus marqué que le matériau adopte une structure lamellaire.

On remarque aisément l'effet de la mise en forme sur les diffractogrammes de γ -V₂O₅ sous forme de poudre et d'une électrode (**Figure 4.23**) : une très forte intensité relative de la réflexion 002 est observée dans le cas de l'électrode par rapport aux autres raies de diffraction. Ceci a pour effet de réduire le reste du signal, en accord avec une forte orientation préférentielle suivant l'axe c , c'est-à-dire suivant l'empilement des feuillets constituant le matériau. Pour tenter de corriger les erreurs induites par ce phénomène lors des cycles d'affinement de la structure, une correction des intensités de type March-Dollase [17, 18] a été appliquée. Cette correction s'avère généralement efficace lorsque les grains de la poudre analysée sont organisés en feuillets ou à l'inverse, sous forme d'aiguilles.

L'expression du facteur correctif s'écrit [18] :

$$P_j = \left(r^2 \cos^2 \alpha_j + \frac{\sin^2 \alpha_j}{r} \right)^{-3/2}$$

avec α_j l'angle entre le vecteur de diffusion de la réflexion j et l'axe de l'orientation préférentielle.

Une distribution uniforme des cristallites se traduit par paramètre de March r de 1 et donc un facteur correctif $P_j = 1$. Un des avantages de cette correction est qu'un unique paramètre permet de tenir compte de l'orientation préférentielle des grains.

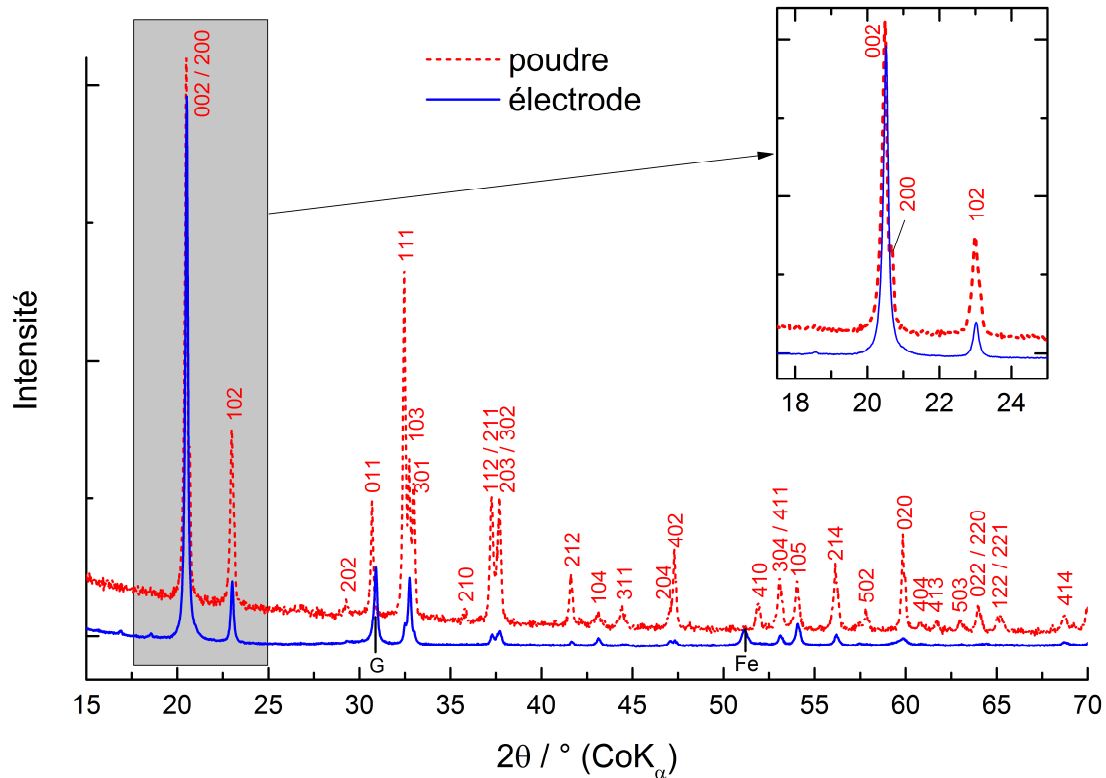


Figure 4.23. Diffractogrammes des rayons X d'une électrode de γ -V₂O₅ poudre et électrode. Les deux diagrammes sont normalisés par rapport à l'intensité de la raie 002.

Le premier affinement structural selon la méthode de Rietveld a donc été effectué en utilisant la correction de l'orientation préférentielle de March-Dollase. La **Figure 4.24** suggère un bon accord entre le diagramme expérimental et celui calculé par la procédure d'affinement. Les données structurales ainsi obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 4.2**. Cependant, la lecture de ce tableau indique que cette proposition de structure n'est pas acceptable. En effet, le paramètre d'agitation thermique de l'oxygène O_{1b} est trop élevé pour être réaliste. En observant la structure obtenue sur la **Figure 4.25**, on constate que cet oxygène apical est le premier voisin du sodium dans le plan bc . En raison de l'encombrement stérique provoqué par cette proximité, l'oxygène O_{1b} est susceptible d'être décalé selon l'axe b . Ce décalage conduirait au dédoublement de son site cristallographique.

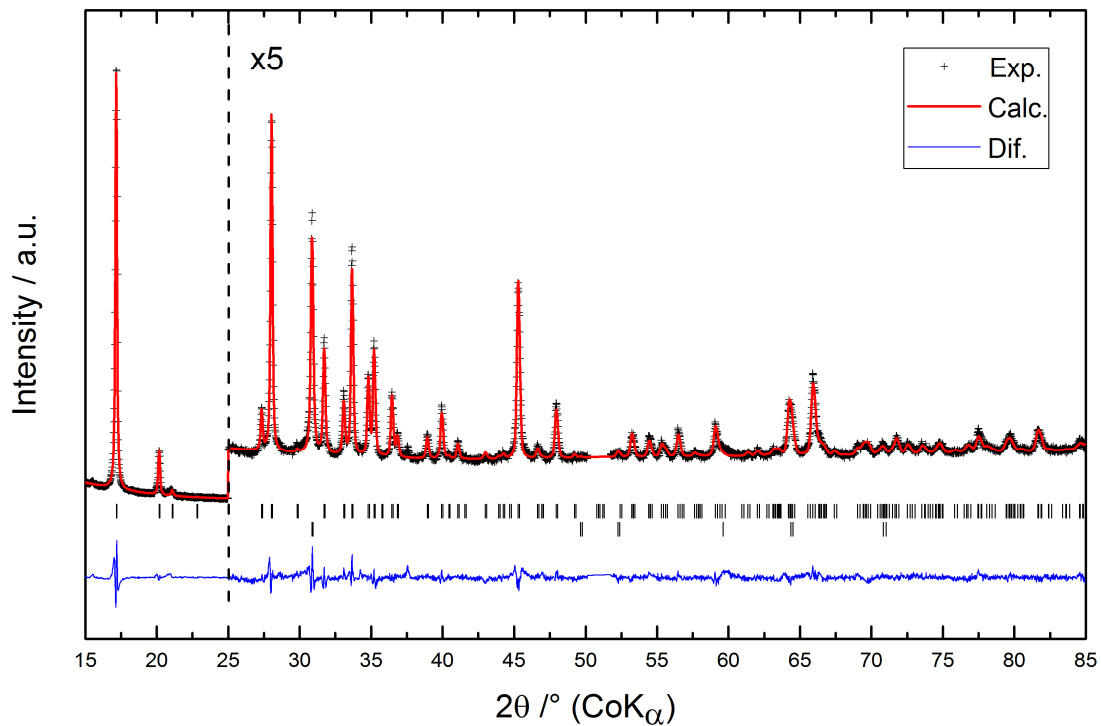


Figure 4.24. Affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de γ -Na_{0,97}V₂O₅ utilisant le modèle d'orientation préférentielle de March-Dollase.

| Atome | Site de Wyckoff | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | Biso |
|-------------------|-----------------|----------|----------|----------|-------------|
| V _a | 4 <i>c</i> | 0,0706 | 1/4 | 0,5898 | 0,61 |
| V _b | 4 <i>c</i> | 0,3829 | 1/4 | 0,5014 | 0,98 |
| O _{1a} | 4 <i>c</i> | 0,4686 | 1/4 | 0,7990 | 1,56 |
| O _{1b} | 4 <i>c</i> | 0,2903 | 1/4 | 0,3902 | 8,70 |
| O _{2b} | 4 <i>c</i> | 0,5788 | 1/4 | 0,4642 | 0,93 |
| O _{2a} | 4 <i>c</i> | 0,4365 | 1/4 | 0,0420 | 1,45 |
| O ₃ | 4 <i>c</i> | 0,2428 | 1/4 | 0,6234 | 3,88 |
| Na (Occ. 0.97) | 4 <i>c</i> | 0,1500 | 1/4 | 0,2298 | -1,18 |

Groupe d'espace : *Pnma*, *Z* = 4

a = 9,7558 Å, *b* = 3,6263 Å, *c* = 11,9496 Å, *V* = 422,746 Å³

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$\chi^2 = 4,267$; *wRp* = 0,0487 ; *wRpb* = 0,0740 ; *Rpr* = 0,0349 ; 52 paramètres affinés

Tableau 4.2. Positions atomiques, agitations thermiques et paramètres de maille obtenus à l'issue de l'affinement Rietveld du DRX de γ -Na_{0,97}V₂O₅ utilisant le modèle d'orientation préférentielle de March-Dollase.

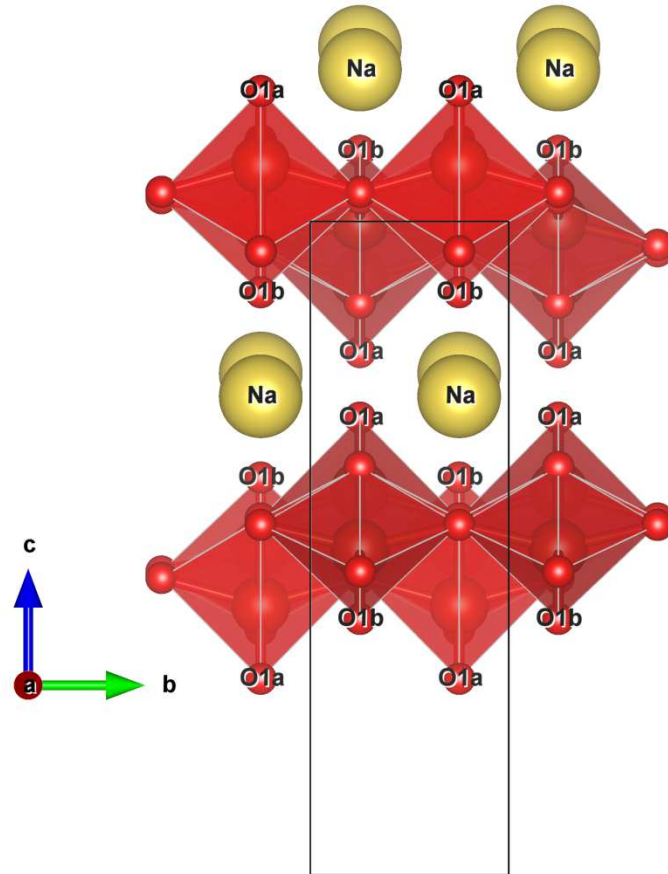


Figure 4.25. Structure de γ -Na_{0.97}V₂O₅ obtenue en utilisant le modèle d'orientation préférentielle de March-Dollase. La maille est représentée par le rectangle noir.

2. Hypothèse du dédoublement du site O_{1b}

L'hypothèse d'un dédoublement de l'oxygène O_{1b}, obtenu en le décalant selon l'axe *b* (passage d'un site de Wyckoff *4c* à un site *8d*), a été testée pour remédier au problème d'agitation thermique. Dans ce cas, le site *8d* de l'oxygène O_{1b} est occupé à hauteur de 50% seulement afin de respecter la stœchiométrie du feuillet. Les résultats obtenus lors de ce deuxième affinement sont présentés dans le **Tableau 4.3** et la **Figure 4.26**. Avec cette hypothèse, de bons facteurs d'accord sont également obtenus ($\chi^2 = 4,20$; $wR_p = 0,0483$; $wR_{pb} = 0,0735$) et le problème d'agitation thermique semble résolu. La structure correspondante avec le dédoublement de l'oxygène apical O_{1b} est représentée sur la **Figure 4.27**.

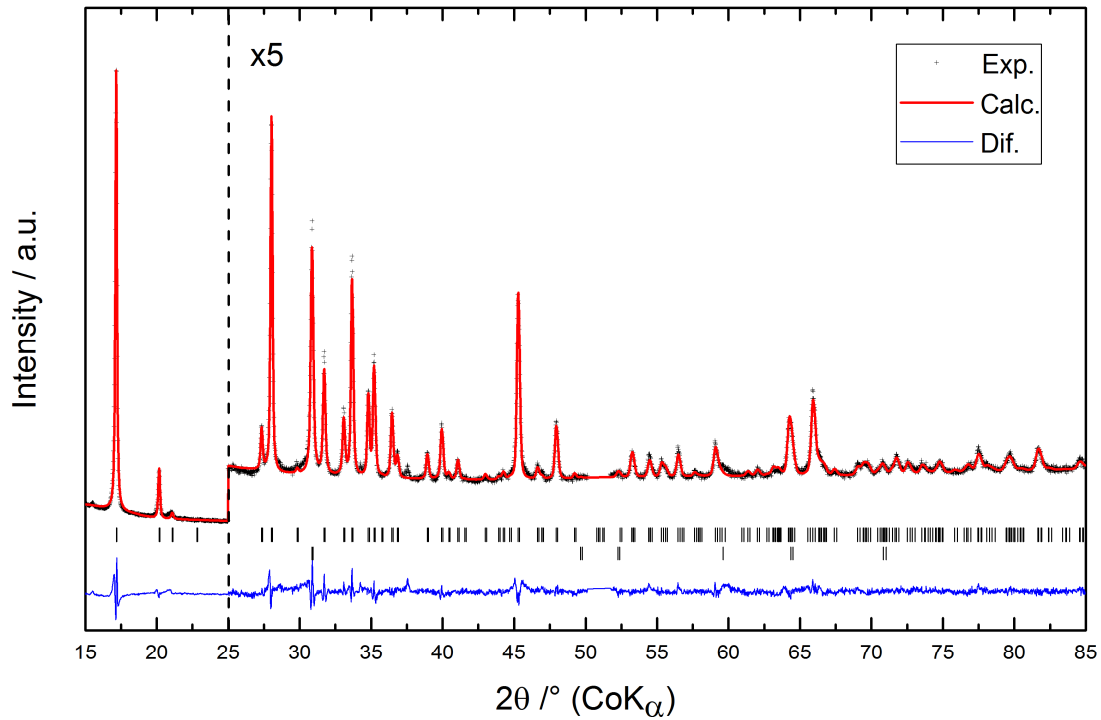


Figure 4.26. Affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X d'une électrode de γ -Na_{0,97}V₂O₅ utilisant le modèle d'orientation préférentielle de March-Dollase et en simulant deux positions pour l'oxygène apical O_{1b}.

| Atome | Site Wyckoff | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | B_{iso} |
|-------------------------------|--------------|----------|----------|----------|------------------------|
| V _a | 4 <i>c</i> | 0,0711 | 1/4 | 0,5900 | 0,70 |
| V _b | 4 <i>c</i> | 0,3822 | 1/4 | 0,5016 | 0,59 |
| O _{1a} | 4 <i>c</i> | 0,4727 | 1/4 | 0,7949 | 2,14 |
| O _{1b} (Occ. 0,5) | 8 <i>d</i> | 0,2883 | 0,1149 | 0,3932 | 4,02 |
| O _{2b} | 4 <i>c</i> | 0,5743 | 1/4 | 0,4627 | 0,18 |
| O _{2a} | 4 <i>c</i> | 0,4382 | 1/4 | 0,0425 | 2,38 |
| O ₃ | 4 <i>c</i> | 0,2413 | 1/4 | 0,6222 | 5,27 |
| Na (Occ. 0,97) | 4 <i>c</i> | 0,1535 | 1/4 | 0,2292 | -0,88 |

Groupe d'espace : *Pnma*, *Z* = 4
 $a = 9,7558 \text{ \AA}$, $b = 3,6264 \text{ \AA}$, $c = 11,9498 \text{ \AA}$, $V = 422,775 \text{ \AA}^3$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 $\chi^2 = 4,20$; $wRp = 0,0483$; $wRpb = 0,0735$; $Rp = 0,0345$; 53 paramètres affinés

Tableau 4.3. Positions atomiques, agitations thermiques et paramètres de maille obtenus à l'issue de l'affinement Rietveld du diffractogramme de γ -Na_{0,97}V₂O₅ utilisant le modèle d'orientation préférentielle de March-Dollase et en introduisant un dédoublement de l'atome O_{1b}.

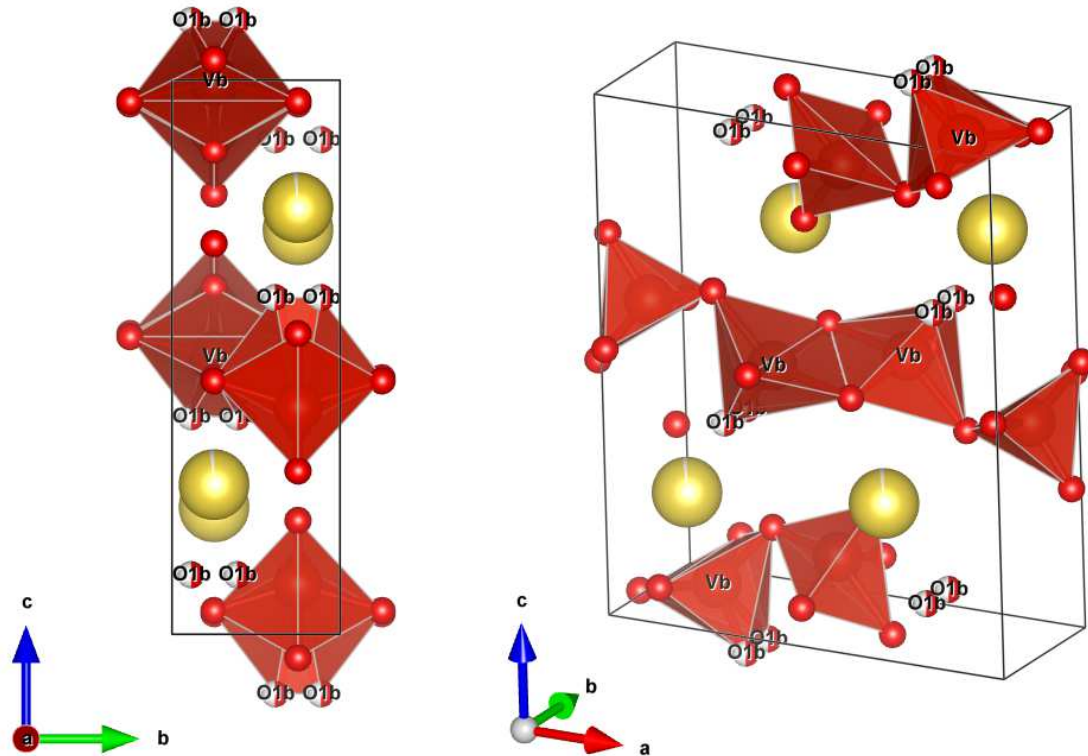


Figure 4.27. Représentation schématique de la structure de γ -Na_{0,97}V₂O₅ obtenu en utilisant le modèle d'orientation préférentielle de March-Dollase et l'hypothèse de deux positions pour l'oxygène apical O_{1b}.

Les résultats obtenus à l'issue de ce deuxième affinement semblent cohérents mais l'introduction d'un dédoublement de l'oxygène O_{1b} doit être examiné au regard des modifications attendues sur le spectre Raman. Le **Tableau 4.4** rappelle que dans les structures de groupe d'espace *Pnma* ou D¹⁶_{2h}, 6 modes actifs en Raman (modes *g*) et 6 modes actifs en infrarouge (mode *u*) sont attendus pour un atome situé en site *4c*, c'est-à-dire en position $(x, \frac{1}{4}, z)$.

| Position de Wyckoff | <i>A_g</i> | <i>A_u</i> | <i>B_{1g}</i> | <i>B_{1u}</i> | <i>B_{2g}</i> | <i>B_{2u}</i> | <i>B_{3g}</i> | <i>B_{3u}</i> |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <i>4c</i> | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| <i>8d</i> | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

Tableau 4.4. Modes de vibrations actifs en Raman (*g*) et en infrarouge (*u*) pour le groupe d'espace *Pnma* et les positions de Wyckoff *4c* et *8d*.

Ainsi, de la même façon que pour γ -LiV₂O₅, la représentation irréductible de symétrie de γ -Na_{0,97}V₂O₅ pour 8 atomes en position de Wyckoff *4c* s'écrit :

$$\Gamma = 16A_g + 16B_{2g} + 8B_{1g} + 8B_{3g} + 8A_u + 8B_{2u} + 16B_{1u} + 16B_{3u}$$

48 modes de vibration sont donc attendus dans le spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅.

Notons que le nombre de bandes Raman observées sur les spectres Raman expérimentaux est souvent inférieur au nombre de modes prévus en raison d'intensités relatives très faibles (notamment les modes en anti-phase B_{2g} , B_{3g}) ou de recouvrements possibles entre plusieurs modes très proches en fréquence.

Le passage de la position Wyckoff $4c$ à $8d$ de l'atome O_{1b} induit la présence de vibrations permises supplémentaires (**Tableau 4.4**), portant à 12 le nombre de modes actifs en Raman et 12 actifs en infrarouge. La représentation irréductible de cette nouvelle structure devient alors :

$$\Gamma = 17A_g + 17B_{2g} + 10B_{1g} + 10B_{3g} + 10A_u + 10B_{2u} + 17B_{1u} + 17B_{3u}$$

Il en résulte que 54 modes de vibrations sont maintenant attendus dans le spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅, soit 6 de plus qu'avec l'oxygène O_{1b} en site $4c$.

L'examen des spectres Raman sur la **Figure 4.20** met en évidence le même nombre de bandes Raman pour γ -Na_{0,97}V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ (pour lequel la position de l'oxygène apical n'est pas dédoublée). Notamment, la région haute fréquence correspondant aux modes de vibrations d'élongation des oxygènes apicaux (cf. chapitre III) est composée de deux bandes pour les deux environnements des deux composés. Cette observation expérimentale nous conduit à rejeter l'hypothèse d'un dédoublement de l'oxygène O_{1b}.

Etant donnée la forte orientation préférentielle des données de diffraction de l'électrode γ -Na_{0,97}V₂O₅, un second modèle de correction a été utilisé pour tenir compte de ces variations d'intensité : le modèle des Harmoniques Sphériques Généralisées, également appelé « Fonction de Distribution des Orientations » (Orientation Distribution Function 'ODF' en anglais).

3. Correction de l'orientation préférentielle à l'aide des Harmoniques Sphériques Généralisées

Comme indiqué dans la section précédente, l'utilisation de la correction d'orientation préférentielle de type March-Dollase avec des facteurs d'agitation thermique libres n'a pas conduit à une description satisfaisante de nos données de diffraction X.

Une autre approche consiste à décrire l'orientation préférentielle par une distribution d'orientations qui dépend d'une part de la maille cristalline de l'échantillon, ici une structure orthorhombique, et d'autre part, de sa mise en forme [19-21]. L'expression générale du

facteur correctif $A(h,y)$ d'une réflexion h en fonction de l'orientation y de l'échantillon s'écrit :

$$A(h,y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y)$$

Où $k_l^m(h)$ et $k_l^n(y)$ sont les termes harmoniques qui prennent différentes valeurs en fonction de la symétrie du cristal et de celle de l'échantillon respectivement [19, 21].

Dans le cas d'une symétrie cylindrique de l'échantillon, ce qui est notre cas (contrainte uni-axiale selon la normale au plan de l'échantillon), seuls les termes $k_l^0(y)$ sont non nuls. Ainsi, seul un jeu de coefficients C_l^{m0} sera nécessaire pour corriger l'orientation préférentielle.

Selon Von Dreele [21], la première somme, qui devrait être calculée pour un nombre d'harmoniques $L = \infty$, se limite en pratique à une valeur maximale déterminée par la complexité de la texture et la qualité des données de diffraction. Aussi, le nombre d'harmoniques étant pair [20], nous avons testé et comparé dans cette étude les résultats d'affinements obtenus avec des harmoniques d'ordre 2 à 8.

4. Choix de contraintes sur les paramètres d'agitation thermique

Les deux affinements présentés précédemment conduisent à une forte dispersion des paramètres d'agitation thermique, notamment pour les atomes d'oxygène (cf. **Tableaux 4.2 et 4.3**). La pertinence de laisser libre la totalité de ces paramètres d'agitation se pose et des contraintes en fonction de la nature des atomes ont été introduites et évaluées.

Deux schémas de contraintes distincts ont été testés : le premier consiste à rassembler les paramètres d'agitation thermique par type d'atomes. Ainsi, seuls 3 paramètres sont affinés au lieu de 8 pour le cas sans contraintes : un pour les atomes de sodium, un pour les atomes de vanadiums et un dernier pour les atomes d'oxygène. Le deuxième schéma regroupe les atomes en fonction de leurs environnements. Les atomes de vanadium restent contraints à la même valeur de B_{iso} , les atomes d'oxygène sont répartis en trois types, les oxygènes apicaux (O_{1a} et O_{1b}), les oxygènes des plans (O_{2a} et O_{2b}) et enfin, l'oxygène pontant O₃, soit 5 paramètres d'agitation thermique.

5. Indicateurs statistiques et synthèse des affinements réalisés

Pour comparer les différents modèles, nous avons principalement employé trois facteurs d'accord, χ^2 , wR_p et wR_{pb} , dont les définitions sont [22] :

$$\chi^2 = \frac{\sum w(I_{obs} - I_{calc})^2}{N_{obs} - N_{var}}$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(I_{obs} - I_{calc})^2}{\sum wI_{obs}^2}}$$

$$wR_{pb} = \sqrt{\frac{\sum w \left(\frac{(I_{obs} - I_{calc})(I_{obs} - I_{bkg})}{I_{obs}} \right)^2}{\sum w(I_{obs} - I_{bkg})^2}}$$

Où I_{obs} , I_{calc} et I_{bkg} sont les intensités observées, calculées et celles du bruit de fond respectivement. w , N_{obs} et N_{var} sont l'inverse de la variance, le nombre d'observables (ici, le nombre de réflexions) et le nombre de variables affinées.

L'emploi de l'indice wR_{pb} se justifie par le montage expérimental que nous avons utilisé. En effet, notre diffractomètre est équipé d'un détecteur rapide et ne dispose pas de monochromateur arrière. De ce fait, comme le montre la **Figure 4.28**, le bruit de fond devient alors une contribution non négligeable du diffractogramme enregistré et réduit fortement la valeur de wR_p .

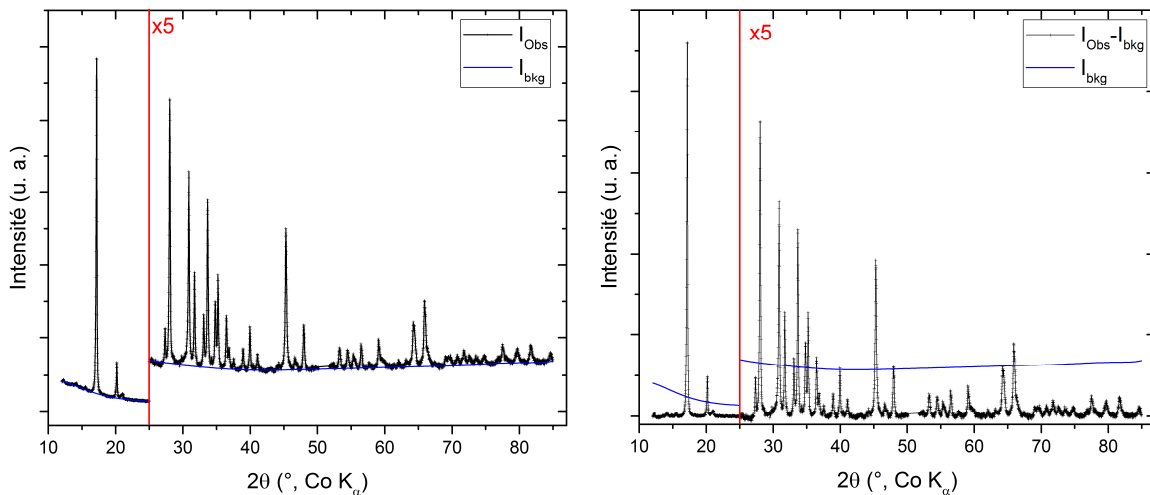


Figure 4.28. Intensité du bruit de fond par rapport à l'intensité des raies de diffraction lors de l'affinement Rietveld.

A ce stade de l'étude, un grand nombre d'affinements a été réalisé avec des facteurs d'accord visiblement satisfaisants. Les valeurs des indices χ^2 , wR_p et wR_{pb} ont été tracées en fonction du nombre de paramètres affinés (**Figure 4.29**). Pour chaque modèle utilisé, les trois valeurs représentées correspondent aux hypothèses des agitations thermiques contraintes, partiellement contraintes et non contraintes, soit un nombre croissant de paramètres affinés.

On remarque aisément que d'une manière générale, plus le nombre de paramètres affinés est important, plus ces facteurs d'accord sont faibles.

Comme illustré sur la **Figure 4.29**, la correction de l'orientation préférentielle par un modèle d'harmoniques sphériques d'ordre 2 (ODF2) n'améliore pas ces indices statistiques par rapport aux affinements réalisés avec la correction de March-Dollase. En revanche, augmenter l'ordre des harmoniques à 4 semble améliorer significativement les affinements. A partir de la **Figure 4.29**, il est difficile de dire si l'amélioration des indices statistiques est significative ou non pour les ordres 6 ou 8. Enfin, excepté pour ODF2, relâcher les contraintes appliquées sur les facteurs d'agitation thermique ne semble pas améliorer de façon significative la description de nos données de diffraction.

Des informations intéressantes peuvent également être obtenues si on considère les longueurs des liaisons apicales V_a-O_{1a} et V_b-O_{1b} ainsi que le ratio des longueurs de liaisons pontantes V_b-O_3/V_a-O_3 extraits de ces affinements. Une certaine dispersion de ces valeurs est mise en évidence dans la **Figure 4.30**. Notamment, les valeurs issues des affinements réalisés avec le modèle des ODF 2 conduit à une liaison V_a-O_{1a} très courte (inférieure à 1,5 Å) et une liaison V_b-O_{1b} comparativement très longue. Hormis ce modèle, les longueurs de liaison apicales obtenues en utilisant les modèles des ODF 4, 6 et 8 sont cette fois réalistes, situées dans l'intervalle 1,57-1,65 Å et comparables à celles de γ -V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ reportées pour comparaison. Une plus grande dispersion est observée pour le ratio V_b-O_3/V_a-O_3 , qui varie dans une fourchette étendue allant de 0,8 à 1,3. Il est à noter que seul le modèle ODF 4 conduit à un ratio compris entre celui de la liaison totalement symétrique de γ -V₂O₅ (1,013) [23] et la liaison asymétrique de γ -LiV₂O₅ (1,126) [15].

Il est donc nécessaire de déterminer la solution la plus probable parmi les ODF 4, 6 et 8. Pour ce faire, nous avons appliqué un test statistique permettant de comparer deux hypothèses proches appelé « test de Hamilton ».

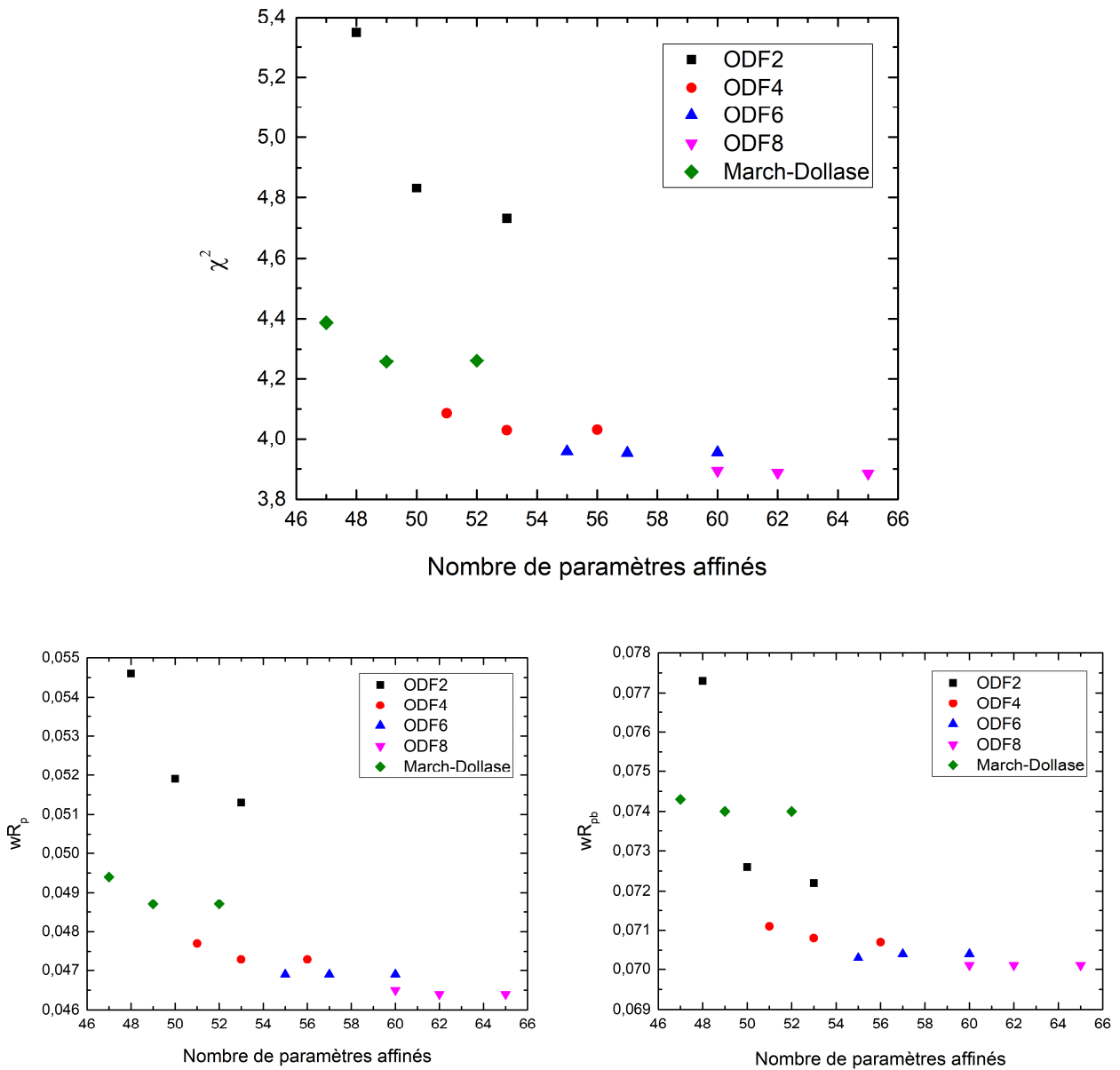


Figure 4.29. Facteurs d'accord χ^2 , wR_p et wR_{pb} obtenus pour les affinements réalisés avec March-Dollase et des harmoniques d'ordre 2 à 8 (ODF 2, 4, 6 et 8) en fonction du nombre de paramètres affinés. Pour chaque modèle utilisé, les trois valeurs représentées aux hypothèses des agitations thermiques contraintes, partiellement contraintes et non contraintes.

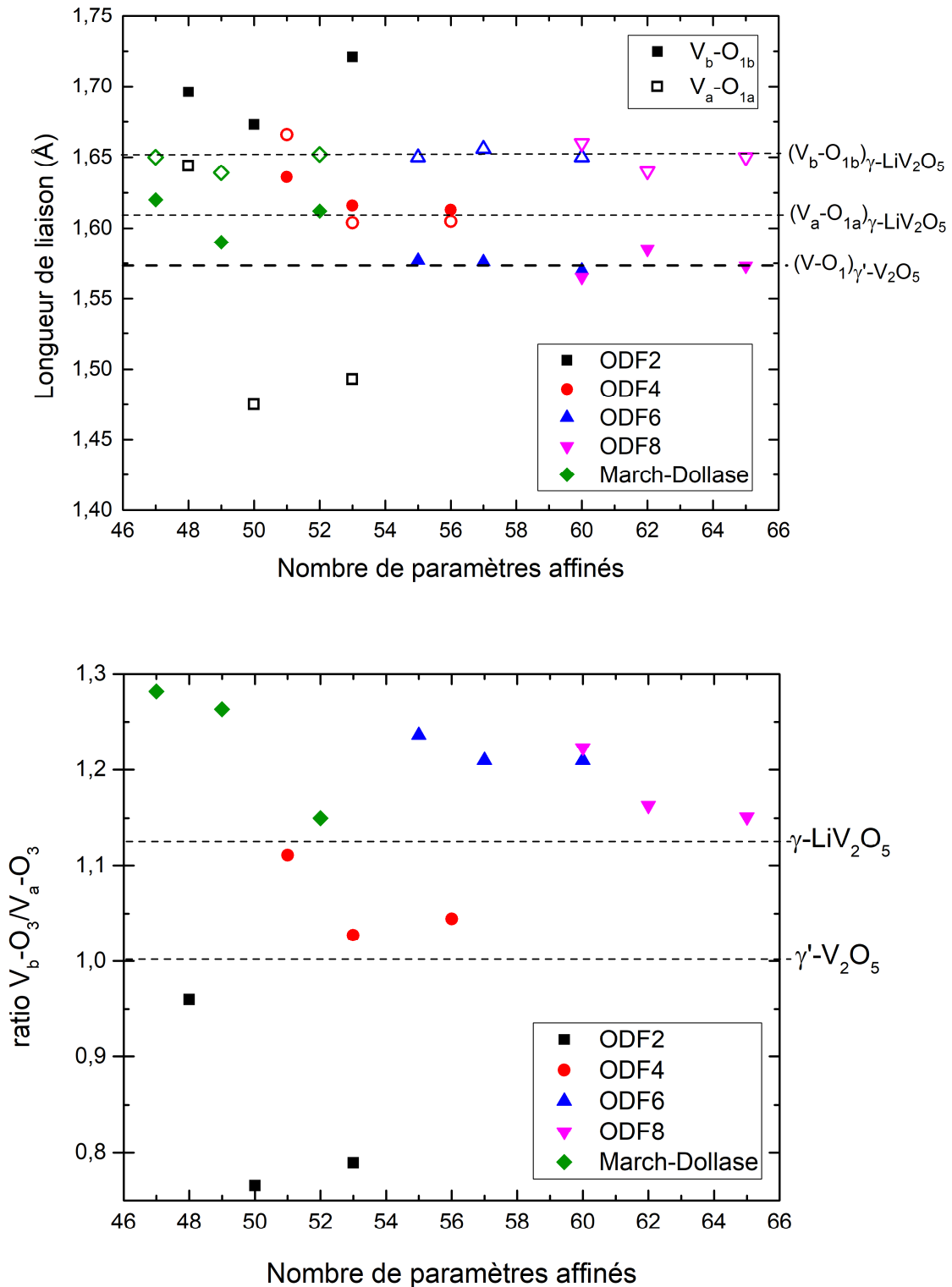


Figure 4.30. Longueurs de liaisons V_a-O_{1a} (symboles ouverts) et V_b-O_{1b} (symboles pleins) et du ratio V_b-O_3/V_a-O_3 obtenus pour les affinements réalisés avec March-Dollase et ODF 2, 4, 6 et 8. Pour chaque modèle utilisé les trois valeurs représentées correspondent aux hypothèses des agitations thermiques contraintes, partiellement contraintes et non contraintes. Les longueurs de liaisons apicales et le ratio V_b-O_3/V_a-O_3 des composés $\gamma'-V_2O_5$ [23] et $\gamma-LiV_2O_5$ [15] sont indiqués par une ligne brisée.

6. Sélection de la solution la plus probable par le « test de Hamilton »

Comme indiqué précédemment, les modèles d'orientation préférentielle ODF4, 6 et 8 ne semblent pas conduire à des différences significatives en termes de facteurs d'accord mais conduisent à une forte dispersion des longueurs de liaisons V_x-O_{1x} et V_x-O₃. Parmi tous ces résultats qui semblent convenables, il est nécessaire de pouvoir déterminer quelle solution est la plus pertinente. Pour résoudre cette question, le test statistique d'Hamilton [24] a été employé. Ce test permet de comparer deux hypothèses issues de deux affinements Rietveld effectués avec un même jeu de données. Cette comparaison est valable uniquement si ces deux hypothèses sont assez proches, c'est-à-dire si elles ont des contraintes qui diffèrent seulement de quelques paramètres affinés. Par exemple, cette méthode est valable si on passe d'un affinement avec ODF2 à un autre avec ODF4 ou d'un affinement où les agitations thermiques des atomes sont partiellement contraintes à un affinement où elles sont laissées libres.

Pour réaliser ce test statistique, on calcule le rapport :

$$R = \frac{wRp(1)}{wRp(0)}$$

Où les wRp des deux hypothèses comparées sont notées :

- wRp(0) pour l'hypothèse la moins contrainte (plus de variables)
- wRp(1) pour l'hypothèse la plus contrainte

Ce rapport doit nécessairement être supérieur à 1. En effet, s'il est inférieur à 1 cela signifie que l'augmentation du nombre de variables n'apporte aucune amélioration à l'affinement (pas de diminution des facteurs d'accord), il n'y a aucune raison de tenir compte de l'hypothèse 0.

Pour effectuer ce test, il est d'autant plus préférable d'utiliser les wR_{pb} de chaque hypothèse (qui correspondent aux wR_p sans fond continu) à la place des wR_p en raison de l'important bruit de fond enregistré de nos données.

La valeur du rapport R est ensuite comparée aux valeurs R_{b,n-m,α} tabulées par W. C. Hamilton [24] où b représente le nombre de variables affinées supplémentaires de l'hypothèse 0 par rapport à l'hypothèse 1 et n-m correspond aux degrés de liberté de l'hypothèse 0 (n est le nombre d'observable et m, le nombre de paramètres affinés). α est la probabilité de commettre une erreur en écartant l'hypothèse 1.

L'idée est de trouver la plus petite valeur de α pour laquelle R > R_{b,n-m,α} et, selon W. C. Hamilton, si α ≥ 5%, on rejette l'hypothèse 1.

Par exemple, on veut vérifier que l'emploi de la correction ODF4 est plus cohérent que la correction ODF2 avec les agitations thermiques contraintes par familles d'atomes dans les deux cas, comme le suggère la **Figure 4.29**.

Les résultats de ce test sont présentés dans le **Tableau 4.5**.

| | ODF2 Hypothèse 1 | ODF4 Hypothèse 0 | ODF2 vs. ODF4 | |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------|
| wRp | 0,0546 | 0,0477 | Rapport R wRp(1)/wRp(0) | 1,145 |
| wRpb | 0,0773 | 0,0711 | Rapport R wRpb(1)/wRpb(0) | 1,087 |
| χ^2 | 5,348 | 4,075 | b | 3 |
| Nombre réflexions | 292 | 292 | m-n | 241 |
| Nombre variables | 48 | 51 | R_{b,n-m,0.5} | 1,005 |
| | | | R_{b,n-m,0.25} | 1,008 |
| | | | R_{b,n-m,0.1} | 1,013 |
| | | | R_{b,n-m,0.05} | 1,016 |
| | | | R_{b,n-m,0.025} | 1,020 |
| | | | R_{b,n-m,0.01} | 1,024 |
| | | | R_{b,n-m,0.005} | 1,027 |

Tableau 4.5. Exemple de résultats du test d'Hamilton pour la comparaison ODF2/ODF4 avec les agitations thermiques contraintes par familles d'atomes.

On calcule d'abord le ratio $wR_{pb}(0)$ de l'hypothèse la plus contrainte (ODF2) sur $wR_{pb}(1)$ de l'hypothèse la moins contrainte (ODF4). Ce rapport, égal à 1,087 est donc supérieur à 1. Les valeurs $R_{b,n-m-\alpha}$ extraites des tables de Hamilton pour $b = 3$ et $n-m = 241$ des différentes probabilités α sont rassemblées dans le **Tableau 4.5**.

Dans cet exemple, la plus petite valeur de α pour laquelle $R > R_{b,n-m-\alpha}$ est de 0,005. Cela signifie qu'on a moins de 0,5% de chance de se tromper en écartant l'hypothèse ODF2. Cette valeur étant inférieure au 5% recommandé par W. C. Hamilton, l'hypothèse ODF4 est donc conservée.

Dans un second exemple, on comparera les hypothèses ODF4 avec les agitations thermiques contraintes par familles d'atomes et avec celles non contraintes. Les résultats obtenus lors de ce deuxième exemple sont présentés dans le **Tableau 4.6**.

| | Agitations contraintes Hypothèse 1 | Agitations non contraintes Hypothèse 0 | Agitations contraintes vs. Agitations non contraintes | |
|--------------------------|---|---|--|-------|
| wRp | 0,0477 | 0,0473 | Rapport R wRp(1)/wRp(0) | 1,008 |
| wRpb | 0,0711 | 0,0707 | Rapport R wRpb(1)/wRp(0) | 1,006 |
| χ^2 | 4,075 | 4,032 | b | 5 |
| Nombre réflexions | 292 | 292 | m-n | 236 |
| Nombre variables | 51 | 56 | R_{b,n-m,0.5} | 1,009 |
| | | | R_{b,n-m,0.25} | 1,014 |
| | | | R_{b,n-m,0.1} | 1,020 |
| | | | R_{b,n-m,0.05} | 1,024 |
| | | | R_{b,n-m,0.025} | 1,027 |
| | | | R_{b,n-m,0.01} | 1,033 |
| | | | R_{b,n-m,0.005} | 1,040 |

Tableau 4.6. Exemple de résultats du test d'Hamilton pour la comparaison ODF4 avec les agitations thermiques contraintes par familles d'atomes ou avec les agitations thermiques non contraintes.

En considérant les résultats de cette seconde comparaison présentés dans le **Tableau 4.6**, on peut tout d'abord constater que le rapport $wRp(1)/wRp(0)$ est quasiment égal à 1 ce qui signifie que l'introduction de degrés de libertés supplémentaires lors de l'affinement n'améliore pas celui-ci de façon importante. D'autre part, le ratio obtenu $R < R_{b,n-m,0.5}$ signifie qu'on a donc plus de 50% de chance de faire une erreur en retenant l'hypothèse des agitations thermiques non contraintes avec une correction d'orientation préférentielle ODF4. Cette hypothèse est donc rejetée.

Tous les résultats de ce test d'Hamilton sont résumés en annexe et permettent d'isoler un résultat d'affinement en particulier. D'un point de vue statistique, l'affinement effectué avec les harmoniques d'ordre 4 et où les agitations thermiques sont contraintes par familles

d'atomes semble le plus cohérent. Les résultats de cet affinement sont tracés sur la **Figure 4.31** et résumés dans le **Tableau 4.7**.

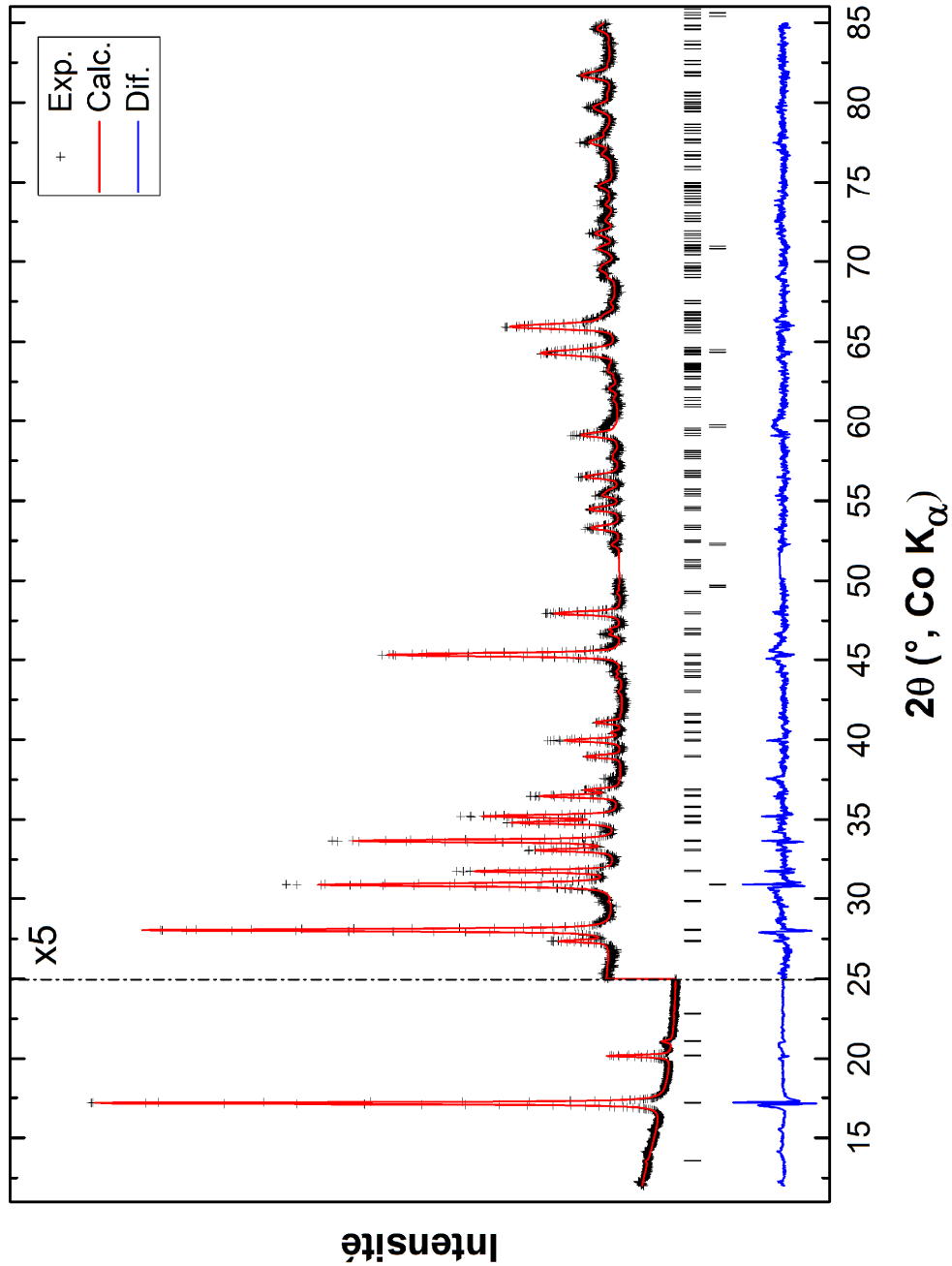


Figure 4.31. Affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X d'une électrode de γ -Na_{0,97}V₂O₅ utilisant le modèle d'orientation préférentielle des harmoniques sphériques d'ordre 4 et les agitations thermiques contraintes par familles d'atomes.

| Atome | Sites de Wyckoff | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | B _{iso} |
|--------------------|------------------|----------|----------|----------|------------------|
| V _a | 4 <i>c</i> | 0,0599 | 1/4 | 0,5867 | 1,43 |
| V _b | 4 <i>c</i> | 0,3814 | 1/4 | 0,5017 | 1,43 |
| O _{1a} | 4 <i>c</i> | 0,4749 | 1/4 | 0,7918 | 4,08 |
| O _{1b} | 4 <i>c</i> | 0,2769 | 1/4 | 0,3950 | 4,08 |
| O _{2b} | 4 <i>c</i> | 0,5724 | 1/4 | 0,4627 | 4,08 |
| O _{2a} | 4 <i>c</i> | 0,4303 | 1/4 | 0,0418 | 4,08 |
| O ₃ | 4 <i>c</i> | 0,2353 | 1/4 | 0,6130 | 4,08 |
| Na (Occ : 0,97) | 4 <i>c</i> | 0,1577 | 1/4 | 0,2302 | 0,82 |

$a = 9,7567(5) \text{ \AA}, b = 3,6264(2) \text{ \AA}, c = 11,9498(4) \text{ \AA}, V = 422,807(32) \text{ \AA}^3$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 $\chi^2 = 4,075, wRp = 0,0476 ; 51 \text{ paramètres affinés}$

Tableau 4.7. Positions atomiques, agitations thermiques et paramètres de maille obtenus à l'issue de l'affinement Rietveld du diffractogramme de γ -Na_{0,97}V₂O₅ utilisant le modèle d'orientation préférentielle des harmoniques sphériques d'ordre 4 et les agitations thermiques contraintes par familles d'atomes.

En parallèle, des calculs DFT des paramètres structuraux des phases M_xV₂O₅ utilisant le code VASP ont été réalisés par Dr. E. M. Roginskii (Ioffe Physical Institute, St Petersburg, Russia) [25]. Le **Tableau 4.8** compare les résultats DFT obtenus par E. M. Roginskii et ceux issus de notre dernier affinement. Les paramètres structuraux expérimentaux des phases γ -LiV₂O₅ [15] et γ -V₂O₅ [23] sont également reportés pour comparaison.

On observe un bon accord entre la solution sélectionnée à l'aide du test statistique d'Hamilton et les calculs DFT (notamment en ce qui concerne les longueurs de liaison). Cet accord permet de valider la structure extraite de l'affinement utilisant le modèle d'orientation préférentielle des harmoniques sphériques d'ordre 4 et les agitations thermiques contraintes par famille d'atomes. La structure de γ -Na_{0,97}V₂O₅ est présentée sur la **Figure 4.32**.

| | γ -Na _{0,97} V ₂ O ₅ ODF4 + B _{iso} contraints) | γ -Na _{0,97} V ₂ O ₅ DFT [25] | γ -LiV ₂ O ₅ [15] | γ' -V ₂ O ₅ [23] |
|--|--|---|---|--|
| <i>a</i> | 9,7567 | 9,902 | 9,702 | 9,9439 |
| <i>b</i> | 3,6264 | 3,625 | 3,607 | 3,5835 |
| <i>c</i> | 11,9498 | 12,028 | 10,664 | 10,0376 |
| Volume polyèdre | 4,885 | | 4,591 | 4,527 |
| (V _a)O ₅ | | - | | |
| BVS | +4,66 | | +5,02 | +5,11 |
| V_a-O₃ | 1,740 | 1,76 | 1,738 | 1,790 |
| V_a-O_{1a} | 1,672 | 1,642 | 1,612 | 1,572 |
| V_a-O_{2a} (x2) | 1,893 | 1,911 | 1,805 | 1,897 |
| V_a-O_{2a} (LS) | 1,989 | 2,018 | 1,966 | 1,978 |
| Volume polyèdre | 4,976 | | 5,489 | 4,649 |
| (V _b)O ₅ | | - | | |
| BVS | +4,35 | | +3,99 | +5,02 |
| V_b-O₃ | 1,949 | 1,955 | 1,957 | 1,814 |
| V_b-O_{1b} | 1,633 | 1,638 | 1,651 | 1,569 |
| V_b-O_{2b} (x2) | 1,919 | 1,965 | 1,960 | 1,866 |
| V_b-O_{2b} (LS) | 1,921 | 1,986 | 1,981 | 2,068 |
| Na-O_{1b} /Li-O_{1b} | 2,287 | | 1,830 | |
| Na-O_{2b} /Li-O_{2b} | 2,452 | | 2,112 | |
| Na-O₃ /Li-O₃ (x2) | 2,518 | | 2,201 | |
| Na-O_{1a}/Li-O_{1a} (x2) | 2,346 | | 2,397 | |
| angle V_a-O₃-V_b | 126,6 | | 119,7 | 121,6 |
| V_b-O₃/V_a-O₃ | 1,120 | 1,111 | 1,126 | 1,013 |

Tableau 4.8. Paramètres de maille (en Å), longueurs de liaisons V-O (en Å), volumes des polyèdres (V_a)O₅ et (V_b)O₅ (en Å³) et angle V_a-O-V_b (en °) de γ -Na_{0,97}V₂O₅ issus de l'affinement Rietveld ODF4 et des calculs DFT [26]. Les paramètres structuraux expérimentaux des phases γ -LiV₂O₅ [15] et γ' -V₂O₅ [23] sont reportés pour comparaison.

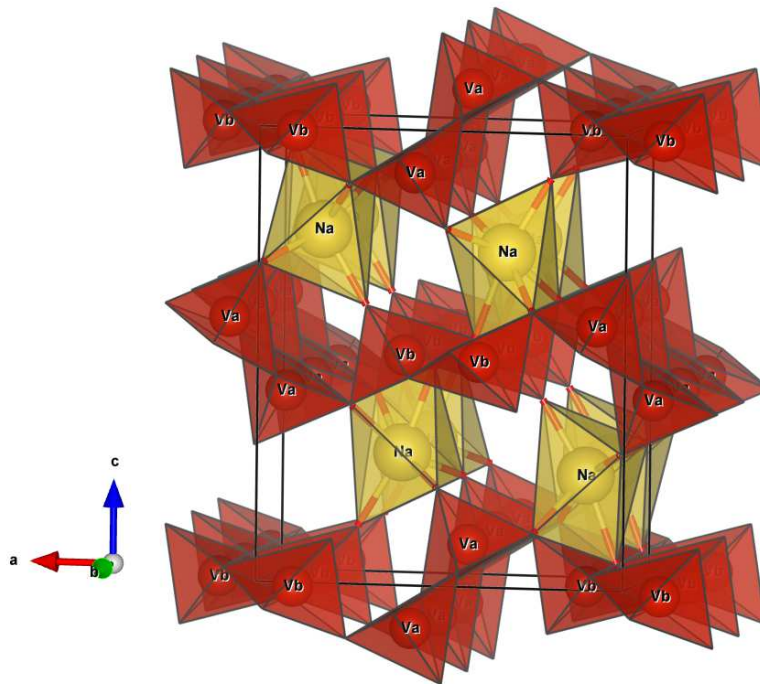


Figure 4.32. Représentation structurale de γ -Na_{0,97}V₂O₅. La maille orthorhombique est représentée par des traits pleins noirs.

Il est intéressant de comparer les caractéristiques structurales de γ -Na_{0,97}V₂O₅ avec celles de γ -LiV₂O₅ et γ '-V₂O₅. Les valeurs des paramètres de maille ont déjà été commentées dans la partie A de cette section. Les volumes des pyramides VO₅ méritent une attention particulière : on constate en effet que les volumes des polyèdres (V_a)O₅ et (V_b)O₅ sont très proches dans le cas de la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅ avec une différence de volume de seulement 0,09 Å³. Ce résultat contraste avec celui observé pour γ -LiV₂O₅, qui présente deux tailles de polyèdres nettement différentes pour les deux environnements du vanadium (différence de volume de 0,90 Å³). Cette disparité de volume a pu être expliquée par une forte localisation électronique conduisant à deux sites très distincts, le plus volumineux correspondant au polyèdre (V_b)⁴⁺O₅ et l'autre au polyèdre (V_a)⁵⁺O₅ [14]. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que les volumes des deux types de polyèdres soient équivalents dans le cas de la phase vierge γ '-V₂O₅ (vanadium au degré d'oxydation 5+ dans les deux pyramides V⁵⁺O₅). Les volumes très proches obtenus pour les deux polyèdres de γ -Na_{0,97}V₂O₅ suggèrent donc une distribution électronique plus délocalisée entre les deux environnements de vanadium dans la phase sodiée avec des valeurs de degrés d'oxydation intermédiaires comprises entre 4+ et 5+.

L'approche par somme des liaisons de valence (Bond Valence Sum en anglais BVS) [26-28] confirme le caractère plus délocalisé de la distribution électronique entre les deux atomes de vanadium dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ comparativement à γ -LiV₂O₅. Les valeurs de BVS indiquées dans le **Tableau 4.8** mettent en effet une localisation très claire pour γ -LiV₂O₅ (V_a et V_b présentent des valences de +5,02 and +3,99, respectivement) alors que les charges apparaissent plus distribuées sur les deux sites cristallographiques du vanadium dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ (valences de +4,66 pour V_a et +4,35 pour V_b).

C- Description structurale à l'échelle atomique par spectroscopie Raman

L'interprétation du spectre Raman de la phase γ -Na_{0,97}V₂O₅ a pu être réalisée grâce aux travaux effectués très récemment dans l'équipe sur les autres phases du système γ : l'oxyde γ' -V₂O₅ [23] et le bronze γ -LiV₂O₅ [15], présentés de façon détaillée dans les chapitres II et III, respectivement.

La mise en œuvre combinée d'une approche expérimentale et théorique effectuée dans l'équipe en collaboration avec une équipe de théoriciens a dans un premier temps permis d'interpréter le spectre Raman de γ' -V₂O₅. Les calculs *ab initio* fondés sur des méthodes DFT utilisant le code VASP ont permis de simuler avec un haut degré de concordance les nombres d'onde et les intensités des modes de vibration actifs en Raman dans γ' -V₂O₅ [23]. Il en a découlé une attribution complète du spectre Raman expérimental et l'établissement de corrélations structure-spectre rarement proposées, puisque chaque bande Raman a pu être attribuée à la vibration d'une unité structurale spécifique [23].

Dans un second temps, l'étude vibrationnelle de la phase γ -LiV₂O₅ a été réalisée en adoptant la même démarche [15]. Après une étape d'optimisation géométrique où les calculs DFT ont correctement reproduit la structure connue de la phase lithiée, le spectre Raman de γ -LiV₂O₅ a été calculé et une attribution complète a pu être proposée. L'étude comparée des spectres Raman de γ' -V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ a permis en outre d'identifier de façon pertinente les modifications structurales induites par l'insertion du lithium grâce aux corrélations structure-spectre précédemment établies.

Nous avons démontré dans la section précédente que les phases γ -Na_{0,97}V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ sont des variétés structurales isomorphes. On a également déjà noté la forte similarité de leurs spectres Raman (**Figure 4.33**). Cette observation établit le caractère iso-structural de ces deux

composés à l'échelle atomique, notamment au niveau des chaînes de V₂O₅ composant les feuillets. L'attribution du spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ s'est donc naturellement faite par analogie avec celle de γ -LiV₂O₅. Les corrélations structure-spectres étant précédemment établies, les différences spectrales observées pour les deux composés ont permis d'identifier les modifications de la liaison chimique du système induites par la présence du sodium dans l'espace inter-feuillets.

De la même façon que pour γ -LiV₂O₅, la représentation irréductible de symétrie de γ -Na_{0,97}V₂O₅ pour 8 atomes en position de Wyckoff 4c s'écrit :

$$\Gamma = 16A_g + 16B_{2g} + 8B_{1g} + 8B_{3g} + 8A_u + 8B_{2u} + 16B_{1u} + 16B_{3u}$$

Les nombres d'onde des bandes Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ sont listées dans le **Tableau 4.9**, ainsi que les positions des bandes et leurs attributions déterminées pour γ -LiV₂O₅ [15] et γ -V₂O₅ [23].

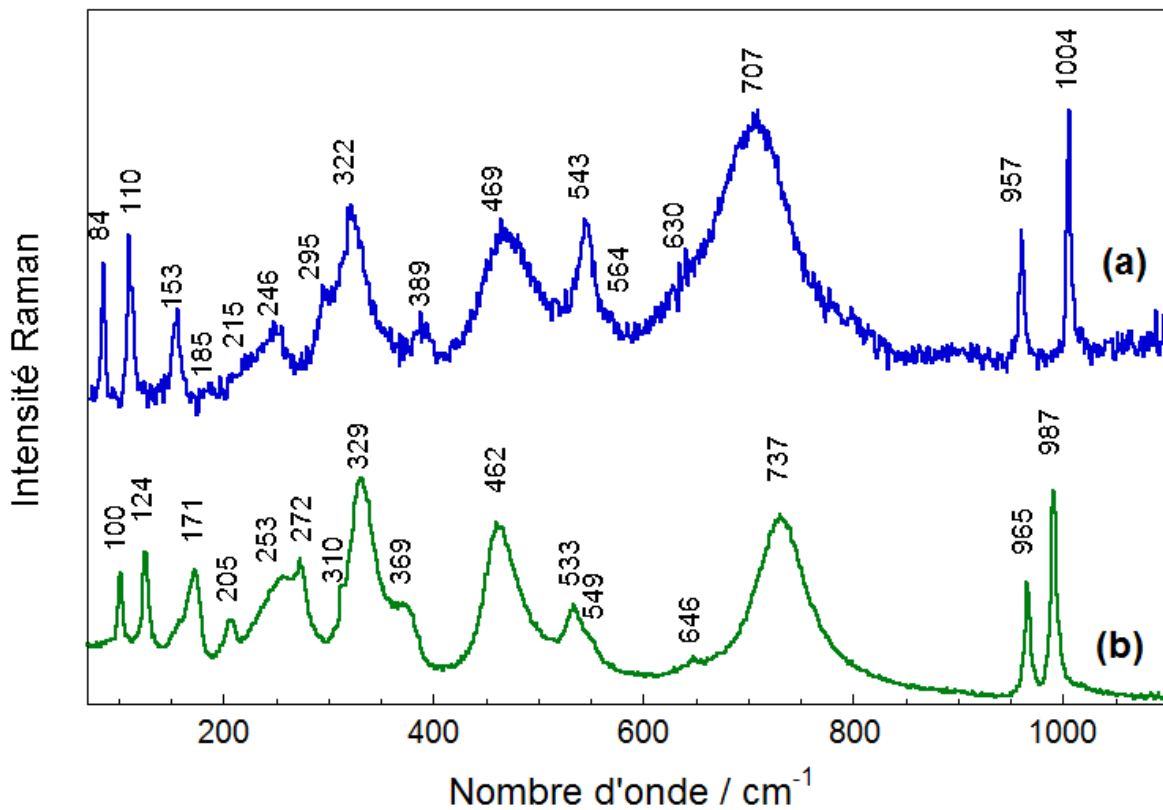


Figure 4.33. Spectres Raman expérimentaux de γ -Na_{0,97}V₂O₅ (a) et γ -LiV₂O₅ (b).

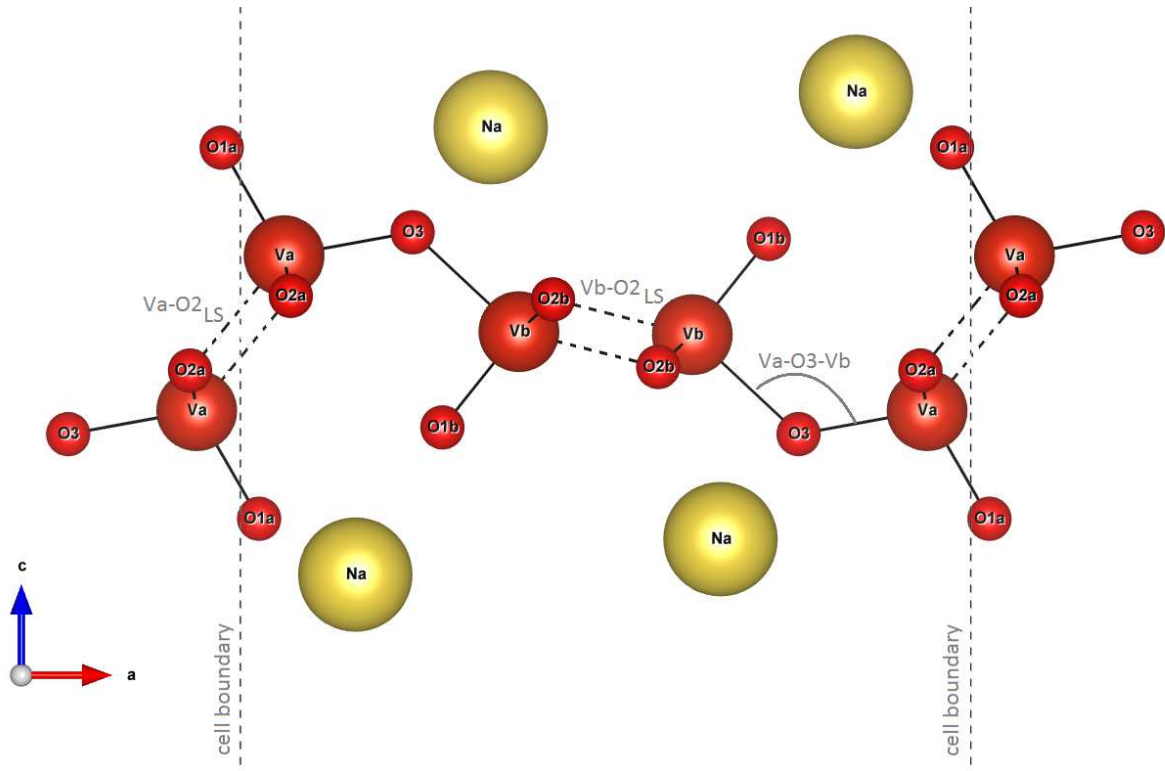


Figure 4.34. Projection de la structure de γ -Na_{0,97}V₂O₅ le long de l'axe b montrant tous les contacts V-O. Les contacts V-O inter-chaînes sont représentés par des lignes brisées.

La **Figure 4.34** représente une projection de la structure de γ -Na_{0,97}V₂O₅ selon l'axe cristallographique b qui permet de visualiser toutes les liaisons V-O dans les deux environnements non équivalents (V_a , V_b).

On remarque que toutes les bandes Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ présentent des déplacements en nombre d'onde par rapport à celles de γ -LiV₂O₅. Rappelons que dans le modèle de l'oscillateur harmonique, le nombre d'onde associé à la vibration d'une liaison dépend de la masse des deux atomes liés (qui ne varie pas ici) et de la constante de force de la liaison. Ces décalages en nombre d'onde traduisent donc des disparités entre les structures des phases lithiées et sodiées que nous allons discuter en nous appuyant sur les longueurs de liaisons V-O regroupées dans le **Tableau 4.8**, (obtenues à partir de l'affinement Rietveld présenté dans la **Figure 4.31**).

| γ -LiV ₂ O ₅ [15] | | γ -Na _{0,97} V ₂ O ₅ | γ' -V ₂ O ₅ [23] | | |
|---|--|--|--|------------------|---|
| Attribution et symétrie de la bande de vibration | | Fréquence | Fréquence | Fréquence | Attribution |
| $\nu(\text{V}_b\text{-O}_{1b})$ | $A_g, (B_{2g})$ | 987 | 1004 | 1021,1037 | $\nu(\text{V}_b\text{-O}_{1b})$ |
| $\nu(\text{V}_a\text{-O}_{1a})$ | $A_g, (B_{2g})$ | 965 | 957 | 1003 | $\nu(\text{V}_a\text{-O}_{1a})$ |
| $\nu(\text{V}_a\text{-O}_3) +$ $\nu_{as}(\text{V}_a\text{-O}_{2a}\text{-V}_a)$ | $B_{1g}, (B_{3g})$ | 737 | 707 | 752 | $\nu_{as}(\text{V}_a\text{-O}_3\text{-V}_b)$ |
| | | | | 722 | $\nu_{as}(\text{V}_a\text{-O}_{2a}\text{-V}_a)$ |
| | | | | 603 | $\nu_s(\text{V}_a\text{-O}_3\text{-V}_b)$ |
| $\nu_{as}(\text{V}_b\text{-O}_{2b}\text{-V}_b)$ | $B_{1g}, (B_{3g})$ | 646 | 630 | 694 | $\nu_{as}(\text{V}_b\text{-O}_{2b}\text{-V}_b)$ |
| $\nu(\text{V}_a\text{-O}_{2a})_{LS}$ | $A_g, (B_{2g})$ | 549 | 564 | 5302 | $\nu(\text{V}_a\text{-O}_{2a})_{LS}$ |
| $\nu(\text{V}_b\text{-O}_{2b})_{LS}$ | $A_g, (B_{2g})$ | 533 | 543 | 500 | $\nu(\text{V}_b\text{-O}_{2b})_{LS}$ |
| $\nu(\text{V}_b\text{-O}_3)$ | $A_g, (B_{2g})$ | 462 | 469 | | |
| LM (V _b) | $A_g, (B_{2g})$ | 369 | 389 | 390 | LM (V _b) |
| LM (V _a , V _b) + O ₃ (y) | $A_g, (B_{2g})$ | 329 | 322 | 349 | LM (V _a) |
| O _{1a} (y) | $B_{1g}, (B_{3g})$ | 310 | 295 | | |
| LM (V _a , V _b) | $A_g, B_{1g}, (B_{2g}),$ (B_{3g}) | 272 | 246 | 299 | LM (V _a , V _b) |
| LM (V _a , V _b) | $A_g, (B_{2g})$ | 253 | 215 | 282 | LM (V _a , V _b) |
| LM (V _a , V _b) | $A_g, (B_{2g})$ | 205 | 185 | 266 | LM (V _a , V _b) |
| | | | | 238 | O ₃ (y) |
| LM (V _a , V _b) | $A_g, B_{1g}, (B_{2g}),$ (B_{3g}) | 171 | 153 | 190, 171, 138 | LM (V _a , V _b) |
| Rot (y) (V _a) | $A_g, (B_{2g})$ | 124 | 110 | 153 | Rot (V _a) |
| Rot (y) (V _b) | $A_g, (B_{2g})$ | 100 | 84 | 92 | Rot (V _b) |

Tableau 4.9. Positions des bandes de vibration (en cm⁻¹) des spectres Raman expérimentaux de γ -Na_{0,97}V₂O₅, γ -LiV₂O₅ [15] et γ' -V₂O₅ [23] et leurs attributions. LM : Ladder Modes = modes de distorsions des chaînes du réseau V₂O₅.

La différence la plus importante concerne les deux pics à 987 cm⁻¹ et 965 cm⁻¹ attribués aux combinaisons « anti-phase » et « en-phase » des liaisons apicales V_a-O_{1a} et V_b-O_{1b}. L'analyse des déplacements atomiques de ces modes montre cependant que le pic à 987 cm⁻¹ est majoritairement dû à la vibration $\nu(V_b-O_{1b})$ tandis que celui à 965 cm⁻¹ correspond à la vibration $\nu(V_a-O_{1a})$. Le mode $\nu(V_b-O_{1b})$ se trouve à fréquence plus élevée dans le spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ (à 1004 cm⁻¹) tandis que la vibration $\nu(V_a-O_{1a})$ se trouve à plus basse fréquence (957 cm⁻¹). Ces différences se comprennent bien si l'on examine la longueur de la liaison V_b-O_{1b}, plus courte dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ (1,633 Å contre 1,651 Å dans γ -LiV₂O₅) et celle de la liaison V_a-O_{1a}, plus longue dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ (1,672 contre 1,612 Å dans γ -LiV₂O₅).

Les autres distinctions entre les spectres Raman de ces deux composés ont les mêmes origines. Des différences plus marquées au niveau des liaisons V_a-O₃ et V_b-O₃ sont observées pour les phases intercalées γ -Na_{0,97}V₂O₅ et γ -LiV₂O₅ comparativement au composé vierge γ -V₂O₅. Cette caractéristique est bien illustrée par le rapport des longueurs de liaison V_b-O₃/V_a-O₃ reporté dans la dernière ligne du **Tableau 4.8**. L'écart à 1 de ce rapport traduit une asymétrie de la liaison pontante qui impose, de la même façon que cela avait été fait dans le cas de γ -LiV₂O₅, que les vibrations d'élongation V-O dans les ponts V_a-O₃-V_b dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ soient considérées comme des modes d'élongation distincts $\nu(V_a-O_3)$ et $\nu(V_b-O_3)$.

Ainsi, par analogie avec γ -LiV₂O₅, il est possible d'attribuer la bande large et intense située à 707 cm⁻¹ dans le spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ à la vibration d'élongation de la liaison V_a-O₃. Notons que cette bande contient aussi la combinaison antisymétrique $\nu_{as}(V_a-O_{2a}-V_a)$ de la vibration d'élongation V_a-O_{2a} des chaînes de V₂O₅. L'autre bande intense à 469 cm⁻¹ coïncide avec celle située à 462 cm⁻¹ pour γ -LiV₂O₅. On en déduit qu'il s'agit d'un mode de symétrie A_g correspondant à la vibration d'élongation $\nu(V_b-O_3)$. Cette liaison est légèrement plus courte dans γ -Na_{0,97}V₂O₅ (1,949 Å contre 1,957 Å dans γ -LiV₂O₅, **Tableau 4.8**), ce qui explique son léger déplacement vers les nombre d'onde plus élevés. La liaison V_a-O₃ présente quant à elle une longueur identique dans les deux composés (1,74 Å). Le déplacement en nombre d'onde de 737 cm⁻¹ (pour γ -LiV₂O₅) à 707 cm⁻¹ (pour γ -Na_{0,97}V₂O₅) s'explique probablement par le couplage avec le mode antisymétrique de vibration des chaînes $\nu_{as}(V_a-O_{2a}-V_a)$. Le mode jumeau localisé dans l'environnement V_b correspond à la vibration

$\nu_{as}(V_b-O_{2b}-V_b)$. Identifiée à 646 cm⁻¹ dans γ -LiV₂O₅, on la distingue dans l'épaule à 630 cm⁻¹ du spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅.

Les bandes Raman situées à 564 cm⁻¹ et 543 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations inter-chaines $\nu(V-O_2)_{LS}$ (représentées par des lignes brisées dans la **Figure 4.34**), observées à des nombres d'onde très voisins de 549 et 533 cm⁻¹ dans γ -LiV₂O₅.

Le schéma d'attribution relatif au domaine spectral supérieur à 400 cm⁻¹ est illustré dans la **Figure 4.35**.

En dessous de 400 cm⁻¹, il est difficile de faire des attributions de manière univoque. Néanmoins, l'analyse des vecteurs propres calculés pour la phase vierge γ -V₂O₅ [23] a montré qu'il était possible d'attribuer les bandes dans la région 80-400 cm⁻¹ à des distorsions des chaînes de V₂O₅. La description de ces modes a déjà été détaillée dans le cas de γ -V₂O₅ (cf. chapitre II). Des nombres d'onde très comparables sont observés pour γ -Na_{0,97}V₂O₅ et γ -LiV₂O₅, ce qui confirme bien que la structure des feuillet est similaire dans les deux composés.

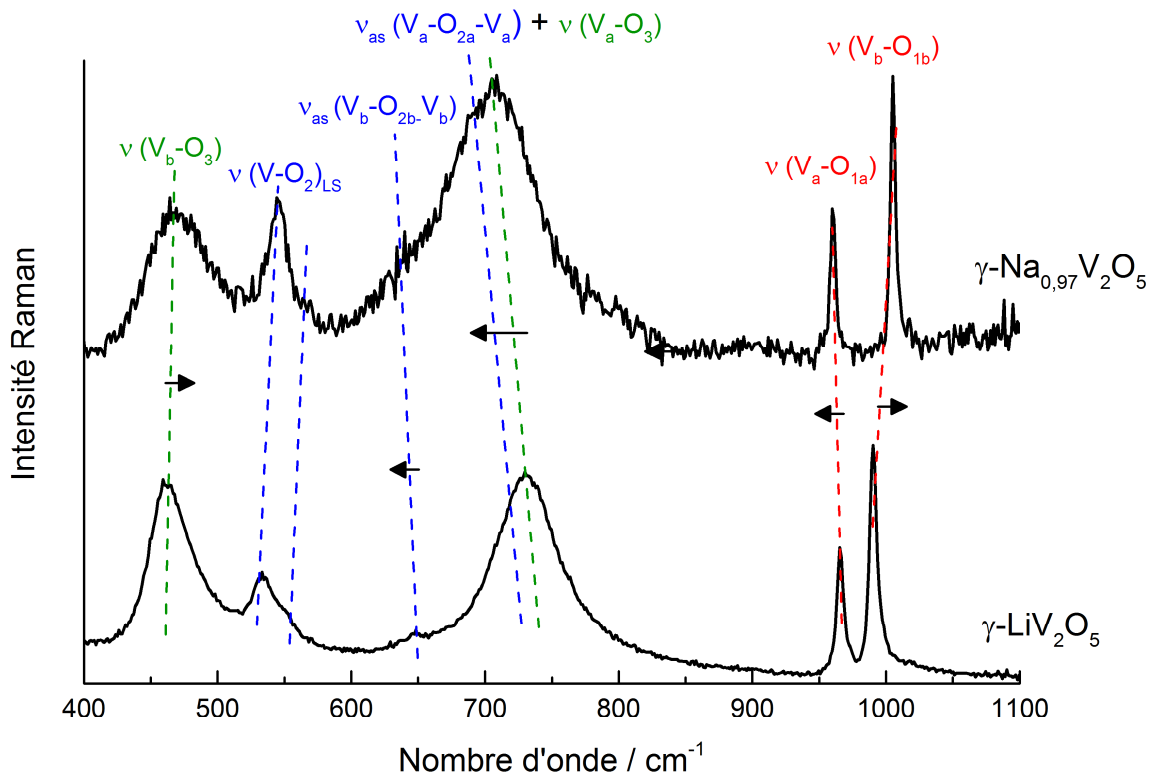


Figure 4.35. Schéma d'attribution du spectre Raman de γ -Na_{0,97}V₂O₅ dans la région 400-1100 cm⁻¹.

IV.1. 4. Etude de la cinétique de la réaction d'insertion des ions sodium dans γ' -V₂O₅ par spectroscopie d'impédance complexe.

Le principe de la spectroscopie d'impédance complexe a été décrit dans le chapitre III (section III.2.3). Les mesures d'impédance complexe ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat VMP3 Biologic dans la gamme de fréquence de 10⁵ Hz à 2 mHz. L'amplitude de la perturbation en potentiel est de 10 mV crête à crête. Pour chaque analyse effectuée, l'électrode se trouve initialement à l'équilibre (variation de potentiel inférieure à 0,1 mV h⁻¹). La cellule électrochimique employée est une cellule à trois électrodes et contient environ 10 cm³ d'électrolyte 1M NaClO₄ dans le carbonate de propylène. L'électrode de travail est une électrode composite de diamètre 8 mm, pressée sur une grille en inox maintenue par un tortillon en or, l'électrode de référence est constituée d'un morceau de lithium plongeant dans l'électrolyte (le tout dans un fritté pour éviter toute contamination) pour assurer une bonne stabilité du potentiel. Deux contre-électrodes sont employées. La première est identique à l'électrode de référence. Elle est utilisée lors de la réduction (ou oxydation) du matériau pour ajuster le taux x en sodium ; des courants faibles sont utilisés. La seconde est un fil d'or de grande surface plongeant directement dans la cellule. Elle est utilisée lors des mesures d'impédance, afin de supprimer la contribution de la contre-électrode. Toutes les mesures d'impédance sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon.

On rappelle les équations permettant d'accéder au coefficient de diffusion chimique du sodium dans le solide et à la longueur maximale du chemin de diffusion :

$$D_{Na} = \frac{1}{2} \left(\frac{V_m}{nFS} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{1}{A_w} \right)^2 \quad (\text{eq.1})$$

$$R_L = \left(\frac{V_m}{nFS} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{L}{3D_{Na}} \right) \quad (\text{eq.2})$$

L'équation (1) sera utilisée dans les conditions de diffusion semi infinies ($\omega \gg \tilde{D}_{Li}/L^2$). L'équation (2) sera utilisée dans les conditions d'observation d'une remontée capacitive (Conditions de diffusion restreinte $\omega \ll \tilde{D}_{Li}/L^2$).

D_{Na} est le coefficient de diffusion chimique du sodium dans le solide ; L est la longueur maximale du chemin de diffusion (cm) ; (dE/dx) est la pente de la courbe du potentiel d'équilibre pour la teneur en sodium x (V) ; V_m est le volume molaire du matériau hôte pour la

composition considérée x ; n est le nombre d'électrons échangés par mole d'oxyde (ici $n = 1$) ; $F = \text{Faraday} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; S est la surface géométrique de l'électrode (1 cm^2).

A- Etude cinétique de la première décharge

Les valeurs de la pente de variation du potentiel d'équilibre en fonction de x , à chaque point de fonctionnement du système, $(dE/dx)_x$ sont déterminées à partir de la courbe de réduction chronopotentiométrique effectuée à très faible régime ($C/100$). Cette courbe (**Figure 4.36**) présente une faible variation de potentiel sous forme d'un quasi-plateau situé à 3,3 V pour $0,02 \leq x \leq 0,5$ puis le potentiel baisse un peu plus rapidement jusqu'à $x = 0,8$ avant d'amorcer une chute importante pour les valeurs les plus fortes $x = 0,9$ et $0,97$ (zoom de la **Figure 4.36**). Les valeurs de pente dE/dx obtenues à partir de cette courbe de référence à $C/100$, sont récapitulées dans le **Tableau 4.10**. Aux points de fin de plateau, la détermination de la pente est plus délicate. Une barre d'erreur relative à cette détermination consiste à considérer les deux valeurs extrêmes indiquées dans le **Tableau 4.10**.

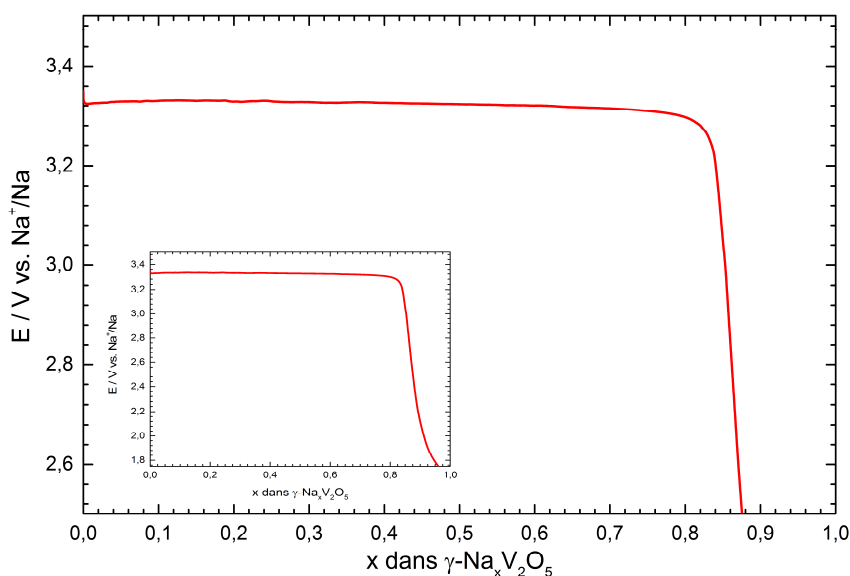


Figure 4.36. Courbe de réduction chronopotentiométrique de γ -V₂O₅ à C/100 en milieu 1M NaClO₄/PC.

| | | | | | | |
|---------|------------------------|-------------------|-------------------|---------------|---------|--------|
| x | $0,02 \leq x \leq 0,5$ | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,97 |
| dE/dx | -0,0241 | -0,034 -0,0241 | -0,0612 -0,083 | -0,51 -0,7 | -8,9636 | -3,455 |

Tableau 4.10. Valeurs dE/dx calculées à partir de la courbe potentiel-composition de γ -Na_xV₂O₅ réalisée au régime C/100.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour différents taux d'insertion du sodium dans γ -V₂O₅ dans le domaine de fréquence 10⁵ Hz - 2 mHz sont présentés dans les **Figures 4.37** et **4.38**. Pour $0 \leq x \leq 0,7$ (**Figure 4.37**), les diagrammes présentent tous une allure classique avec une boucle de transfert de charge caractérisée par une fréquence variant de 400 à 160 Hz, suivie par un domaine de Warburg plus ou moins étendu et enfin un début de remontée capacitive ou une absence selon la valeur de x. La résistance d'électrolyte vaut 10 Ω . Un zoom de ces diagrammes dans le domaine 10⁵ Hz -10 mHz permet d'observer une augmentation progressive de l'amplitude de la boucle de transfert. La résistance R_{tc} augmente de 22 Ω à 38 Ω pour $0 \leq x \leq 0,7$ et en même temps la fréquence caractéristique f* diminue de 400 Hz à 160 Hz. Enfin, pour les teneurs x = 0,3 ; 0,4 et 0,7 on obtient les plus faibles valeurs d'impédance.

Pour les taux les plus forts en sodium $0,7 < x \leq 0,97$ (**Figure 4.38**), un profil différent est observé, avec une boucle de transfert de charge (fréquence de relaxation de 80 Hz) mal définie qui ne reboucle pas sur l'axe des réels. Ceci indique une superposition entre les constantes de temps du transfert de charge et de la diffusion. Aux moyennes fréquences on distingue cependant une zone de Warburg précédant la remontée capacitive. Pour ces taux importants de sodiation, il est clair que les valeurs d'impédance de l'électrode sont importantes.

La **Figure 4.39** récapitule les variations d'impédance de l'électrode en fonction de x. Elle indique une valeur moyenne de 300-400 Ω sur le processus mais une impédance 4 fois plus faible, environ 100 Ω , voire moins, pour les points x = 0,3 ; 0,4 et 0,7. Enfin des valeurs doubles ($\approx 700 \Omega$) de celles obtenues pour le composé vierge de sodium ou peu sodié sont observées pour les taux les plus forts x = 0,9 et 0,97. Cette valeur d'impédance très élevée est à mettre en relation avec la difficulté à extraire électrochimiquement le sodium lors de la charge.

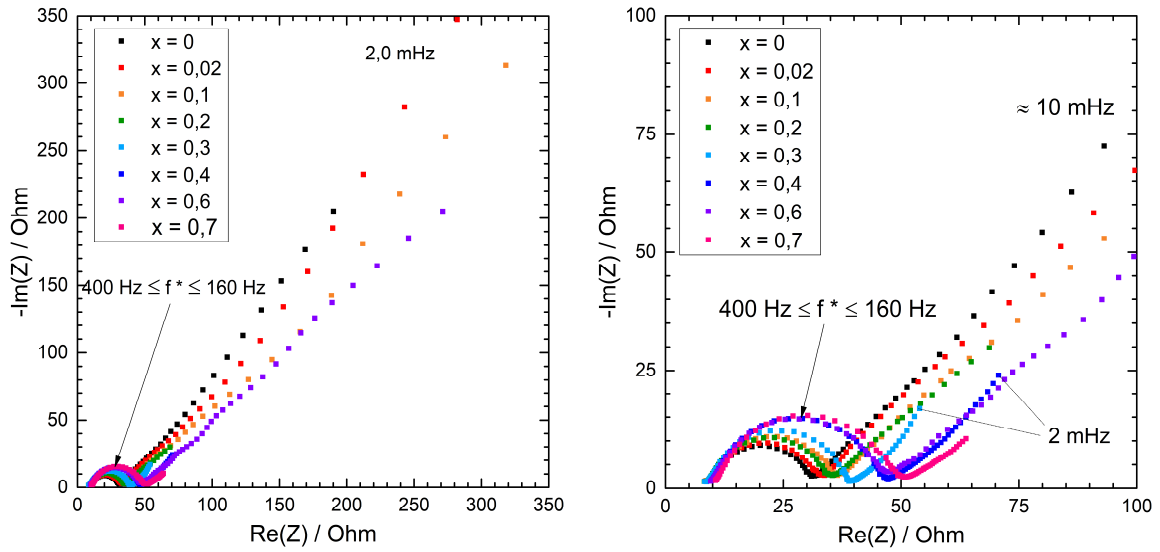


Figure 4.37. Diagrammes d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ mesurés en réduction pour $0 \leq x \leq 0,7$.

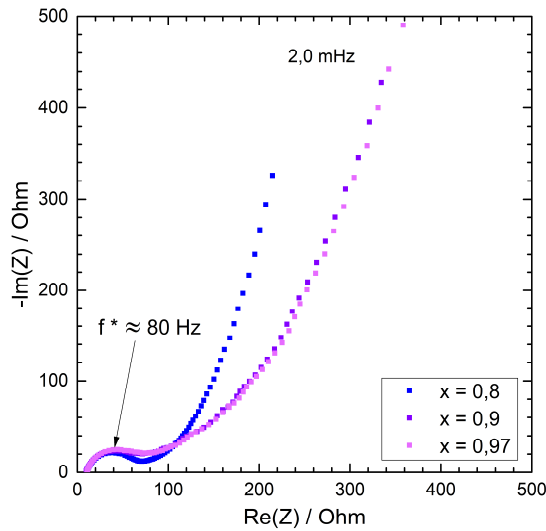


Figure 4.38 Diagrammes d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ mesurés pour $0,7 < x \leq 0,97$.

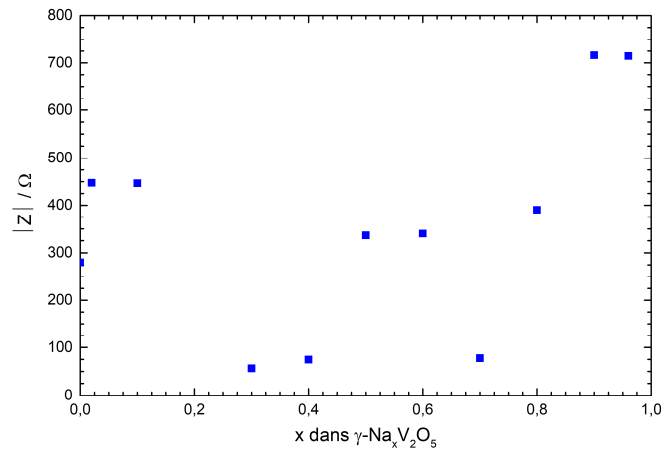


Figure 4.39. Evolution de l'impédance de l'électrode γ -Na_xV₂O₅ pour $0 \leq x \leq 0,97$ (à 2 mHz).

En outre, l'augmentation régulière de R_{tc} de 22 Ω à 38 Ω en fonction de la proportion de phase sodiée pour $0 \leq x \leq 0,7$ indique un transfert de charge globalement de plus en plus lent en cours de décharge (**Figure 4.40**). Dans le domaine de solution solide $0,7 < x \leq 0,97$ ce paramètre va augmenter encore mais de 50% passant de 38 à 66 Ω . Les bronzes γ -Na_{0,7}V₂O₅ et γ -Na_{0,97}V₂O₅ présentent donc une cinétique de transfert de charge plus défavorable que l'oxyde hôte γ -V₂O₅. Par conséquent les rendements coulombiques très modestes obtenus en charge à température ambiante entre 76% à C/60 et 35% à C (**Figures 4.4 et 4.6**) peuvent s'expliquer en partie par cette caractéristique cinétique.

De façon corrélée, la densité de courant d'échange ($j_0 = RT/nFR_{tc}S$) diminue pratiquement linéairement avec x , de 1,1 mA cm⁻² pour γ -V₂O₅ à 0,4 mA cm⁻² pour γ -Na_{0,97}V₂O₅ (**Figure 4.41**). La localisation électronique légèrement plus marquée dans γ -Na_{0,97}V₂O₅, déduite de la dissymétrie des volumes des polyèdres V_aO₅ et V_bO₅ (4,885 et 4,976 Å³, cf. **Tableau 4.8**), peut expliquer une conductivité électronique difficile et par conséquent les valeurs élevées de R_{tc} et d'impédance par rapport au composé vierge.

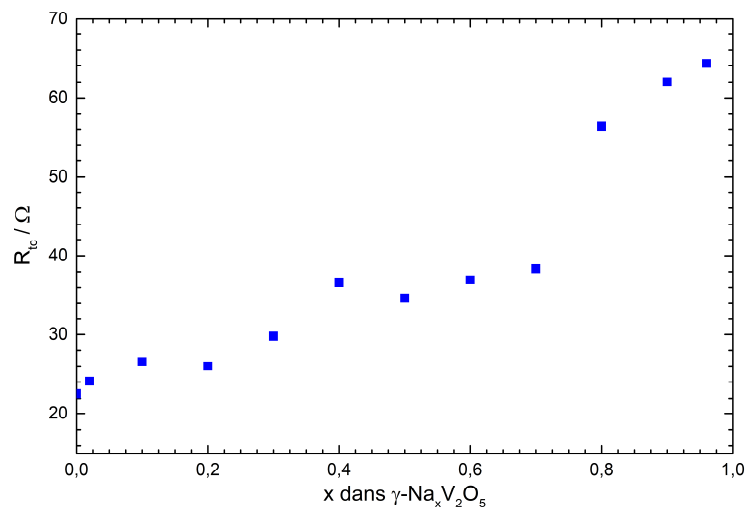


Figure 4. 40. Evolution de R_{tc} en fonction du taux d'insertion de sodium dans γ -Na_xV₂O₅.

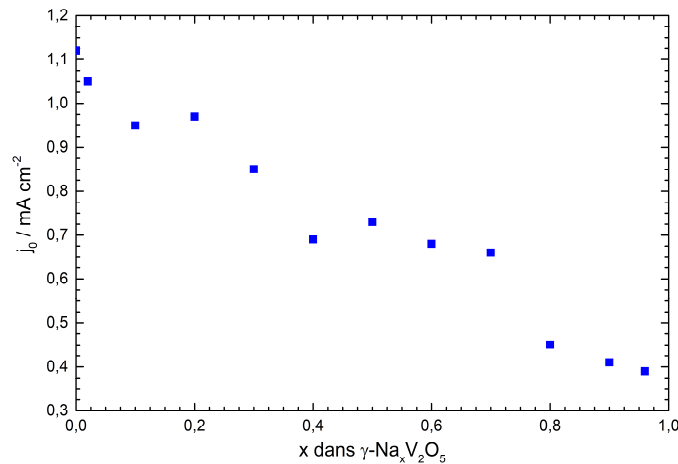


Figure 4.41. Evolution de la densité de courant d'échange j_0 en fonction du taux d'insertion de sodium dans γ -Na_xV₂O₅.

Une donnée caractéristique très riche d'information est portée par la capacité de double couche C_{dl} qui est directement proportionnelle à la surface électrochimique active. Le calcul de ce paramètre issu de la connaissance de R_{tc} et de la fréquence de relaxation (f^*) du processus de transfert de charge ($C_{dl} = 1/2\pi f^* R_{tc}$) est reporté en fonction de x (**Figure 4.42**). Une augmentation avec le taux d'insertion est observée : C_{dl} passe progressivement de 18 μ F à 30 μ F ce qui traduit une augmentation de surface significative de moitié entre l'électrode de γ' V₂O₅ et celle de γ -Na_{0,97}V₂O₅.

Ce comportement électrochimique peut être interprété comme une conséquence de l'augmentation très importante du volume de la maille, de l'ordre de 17%, par rapport à la phase vierge de sodium γ' -V₂O₅ démontrée lors de l'analyse de la réponse structurale de l'oxyde. Aucune donnée relative à ce type de relation entre variation de C_{dl} et de volume de maille n'est discutée dans la littérature sur aucun composé d'insertion. Par contre dans le cas de l'insertion du lithium dans des composés parents comme la forme α -V₂O₅, on dispose seulement de quelques données issues des travaux de l'équipe GESMAT. Dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 1$ qui permet de conduire à la phase δ -LiV₂O₅ pour $x = 1$, la différence de volume de maille est de 11,9% (cf. chapitre II) et la variation de C_{dl} est du même ordre, d'environ +10% [29]. Dans le cas de l'oxyde mixte Cr_{0,11}V₂O_{5,16}, la variation de volume de maille est de 3,5% et C_{dl} est invariant [30]. Pour V₂O₅ nanométrique, la réaction entraîne une variation du volume de maille limitée à 5% selon un processus de solution solide avec une augmentation modérée de C_{dl} de 10% [31]. Au vu de ces observations, l'augmentation significative de la surface électrochimique reflétée par une C_{dl} supérieure de 50% à sa valeur

initiale peut être attribuée à la différence importante de volume de maille entre les phases γ' -V₂O₅ et celle de γ -Na_{0,97}V₂O₅.

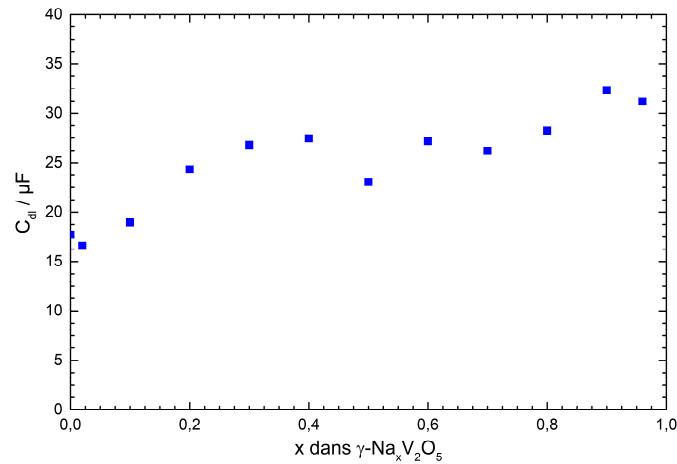


Figure 4.42. Evolution de C_{dl} en fonction du taux d'insertion de sodium dans γ -Na_xV₂O₅.

Nous allons maintenant examiner en détail les domaines de moyennes et basses fréquences des diagrammes d'impédance. La **Figure 4.43** rassemble quelques exemples de diagrammes de Nyquist pour différents taux d'insertion représentatifs de certains domaines de composition : faible et fort taux ($x = 0,02$ et $x = 0,9$), et taux intermédiaires ($x = 0,3$ et $x = 0,6$). Pour tous ces diagrammes on note une représentation tout à fait conventionnelle pour un composé d'insertion, d'où l'on peut extraire un domaine d'existence pour l'impédance de Warburg matérialisé par une droite à 45° sur l'axe des réels. Ce domaine de fréquence est plus ou moins étendu et suivi ou non d'une remontée capacitive. Du fait de la présence d'un diphasage sur un grand domaine de composition $0,05 < x \leq 0,7$, il est délicat de comparer les domaines de fréquence pour une analyse qualitative de la diffusion des ions sodium dans le solide. Cependant on peut prédire une diffusion plus rapide pour les taux élevés en solution solide ($x = 0,9$) par rapport à la composition $x = 0,6$ qui est majoritairement sodiée. En effet le diagramme obtenu pour $x = 0,6$ présente un domaine de Warburg étendu aux très basses fréquences, jusqu'à 2 mHz, alors que pour $x = 0,9$ on observe une remontée capacitive ($f^*_L = 2 \cdot 10^{-2}$ Hz) signalant que la longueur maximale du chemin de diffusion est atteinte. D'autre part la fréquence limite f^*_L ($\approx D/L^2$) pour $x = 0,9$ est de 21 mHz c'est-à-dire 2 à 3 fois supérieure à celle des diagrammes obtenus pour $x = 0,02$ et $x = 0,3$. Enfin, le domaine de Warburg très étendu pour $x = 0,6$, sans remontée capacitive, signe une diffusion attendue comme très faible comparativement aux autres points.

La relation linéaire $\text{Re}(Z) = A_w \omega^{-1/2}$ est vérifiée sur au moins une décade de fréquences pour chaque taux de réduction (**Figure 4.44**). Les pentes A_w issues de ces droites permettent le calcul de diffusion chimique D_{Na} des ions sodium en fonction de x grâce à l'équation (1).

Les valeurs du volume molaire V_m pour les phases γ' -V₂O₅ et γ -Na_{0,97}V₂O₅ sont de 53,91 cm³ mol⁻¹ et 63,62 cm³ mol⁻¹. Dans le cas des points se trouvant en zones diphasés, un V_m moyen est calculé en prenant $0,05 < x < 0,75$ comme limites du domaine diphasé. La surface de l'électrode S est égale à 1 cm². Les valeurs dE/dx issues de la courbe d'équilibre de la **Figure 4.36** sont rassemblées dans le **Tableau 4.10**.

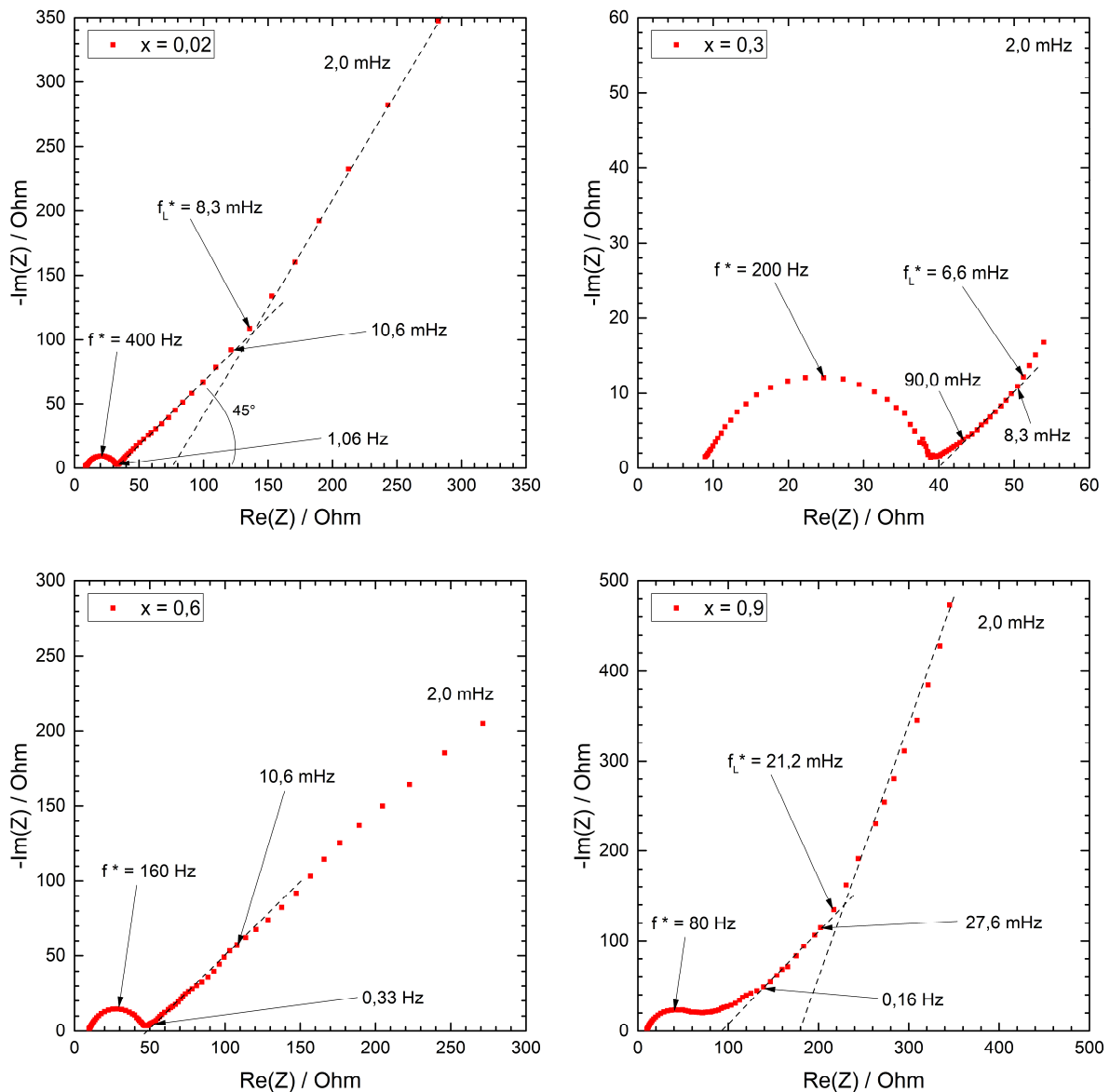


Figure 4.43. Diagrammes d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ mesurés en réduction pour des taux d'insertion de sodium de $x = 0,02$, $x = 0,3$, $x = 0,6$ et $x = 0,9$.

La **Figure 4.45** présente les variations du coefficient de diffusion chimique apparent des ions sodium dans γ -Na_xV₂O₅. Pour $x < 0,6$, D_{Na} varie peu sauf ponctuellement avec des maximas aux alentours de 10^{-11} cm² s⁻¹ pour $x = 0,3$ et $0,4$. Le fait le plus remarquable réside dans un ensemble de valeurs encore plus élevées d'au moins un ordre de grandeur ($4 \cdot 10^{-10}$ cm² s⁻¹ à 10^{-9} cm² s⁻¹) pour les compositions de solution solide pure entre $0,8$ et $0,97$.

Au vu de l'ensemble de ces résultats cinétiques, le problème d'efficacité de la charge semble plutôt imputable à la cinétique de transfert de charge du composé γ -Na_xV₂O₅ plutôt qu'à des problèmes de diffusion des ions sodium.

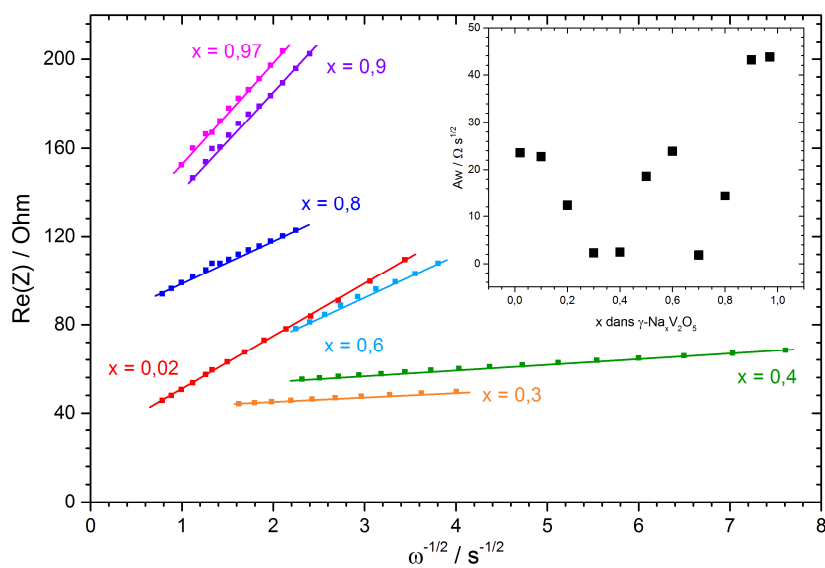


Figure 4.44. Représentation des domaines de fréquences de Warburg en fonction du taux d'insertion de sodium dans γ -Na_xV₂O₅.

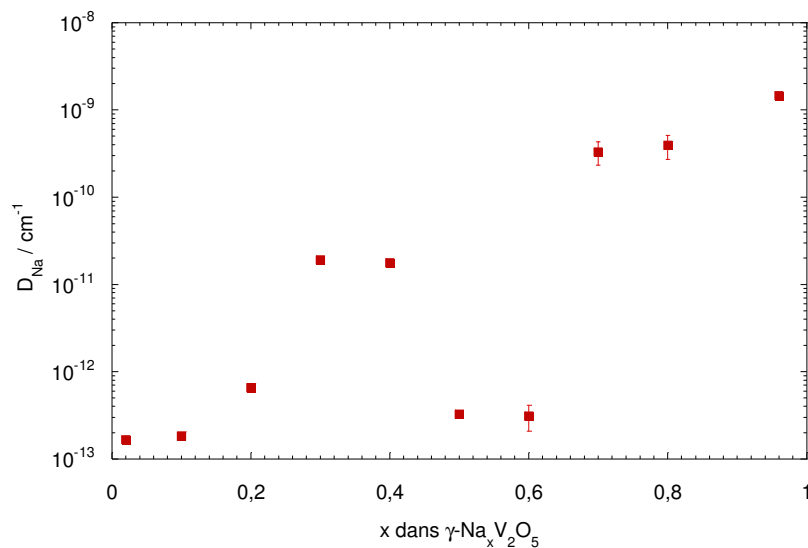


Figure 4.45. Evolution de D_{Na} calculé à partir des domaines de Warburg en fonction du taux d'insertion de sodium dans γ -Na_xV₂O₅.

B- Etude cinétique de la première charge

Des mesures d'impédance effectuées pour des électrodes réoxydées ont également été réalisées. La **Figure 4.46** illustre un profil très différent des spectres obtenus en réduction. En effet, hormis le point $x = 0,5$, on n'observe ni domaine de Warburg ni remontée capacitive. Après une boucle de transfert très déformée et centrée sur 30 Hz, le signal semble dessiner l'amorce d'un second dipôle, peut-être dû à un film de passivation. Ce qui est remarquable en outre c'est l'augmentation rapide de l'impédance qui croît énormément au cours de l'extraction du sodium (**Figures 4.46 et 4.47**). La valeur maximale d'impédance (courbe en rouge) obtenue pour $x = 0,5$ démontre bien la difficulté à extraire les ions sodium au-delà de ce taux.

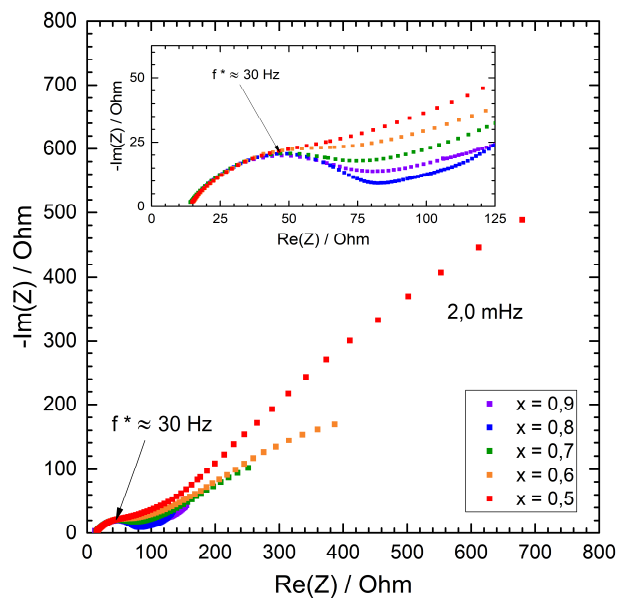


Figure 4.46. Diagrammes d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ mesurés en oxydation pour $0,9 \geq x \geq 0,5$.

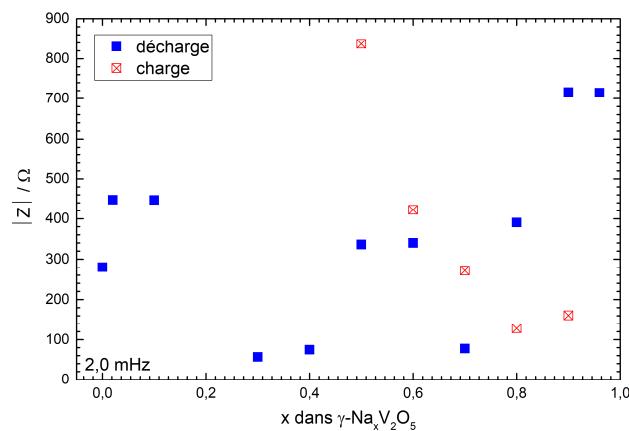


Figure 4.47. Evolution de l'impédance de l'électrode γ -Na_xV₂O₅ en charge pour $0,9 \geq x \geq 0,5$.

La comparaison des diagrammes en réduction et oxydation pour les points $x = 0,6$ et $0,9$ (**Figure 4.48**) indique une impédance plus faible en charge qu'en décharge pour $x = 0,9$ mais pour $0,6$ les valeurs se rapprochent pour conduire en fin de charge à une augmentation considérable de l'impédance d'électrode par rapport à la réduction pour $x = 0,5$. Les caractéristiques de transfert de charge restent très proches de celle de l'électrode complètement sodiée avec R_{ic} de 70Ω , j_0 proche de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Ceci démontre que le transfert de charge est une nouvelle fois pénalisant. La valeur de C_{dl} d'environ $70 \mu\text{F cm}^{-2}$ double par rapport à la fin de réduction, ce qui pourrait traduire une augmentation de surface importante en charge. Cet effet semble cohérent avec la diminution de taille des particules de l'électrode visualisée en microscopie électronique à balayage (**Figure 4.18**) tout comme la taille des cristallites déterminée par diffraction des rayons X, qui passait de 90 nm à 60 nm . L'impédance forte en fin de charge peut résulter d'une perte de contact entre particules. Enfin, pour le point $x = 0,5$, un calcul de coefficient de diffusion utilisant la pente de Warburg donne une valeur très faible de $6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

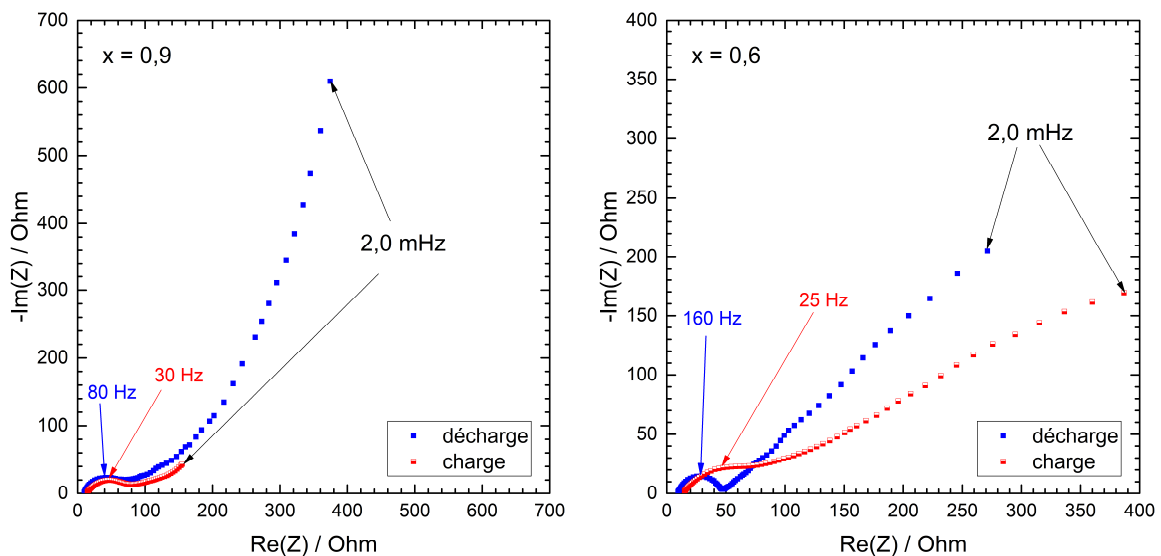


Figure 4.48. Comparaison des spectres d'impédance d'électrodes $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ obtenus en réduction et en oxydation pour deux taux d'insertion : $x = 0,9$ et $x = 0,6$.

IV.1. 5. Mécanisme structural pendant la charge à 50°C : Résultats préliminaires.

L'étude des changements structuraux à température ambiante (section IV.1.2) a mis en évidence, dès les premiers taux de sodium insérés, une transition structurale de la phase γ -V₂O₅ vers une phase sodiée γ -Na_{0,7}V₂O₅ suivie d'un domaine monophasé de solution solide jusqu'à la composition γ -Na_{0,97}V₂O₅. Cette transition n'est pas réversible à température ambiante, l'étude structurale pendant la réoxydation ayant révélé la présence unique de la phase sodiée en fin de charge. Ce constat explique une efficacité électrochimique en charge de seulement 52% au premier cycle à C/10 (**Figure 4.1**) et une cyclabilité remarquable impliquant uniquement la phase sodiée.

Nous avons vu également dans la section IV. 1. 1 que l'efficacité du processus de charge était très dépendante des conditions de densité de courant et de température. Ainsi, à 50°C, le processus d'oxydation semble quantitatif dès le premier cycle au régime C/60 (**Figure 4.49**).

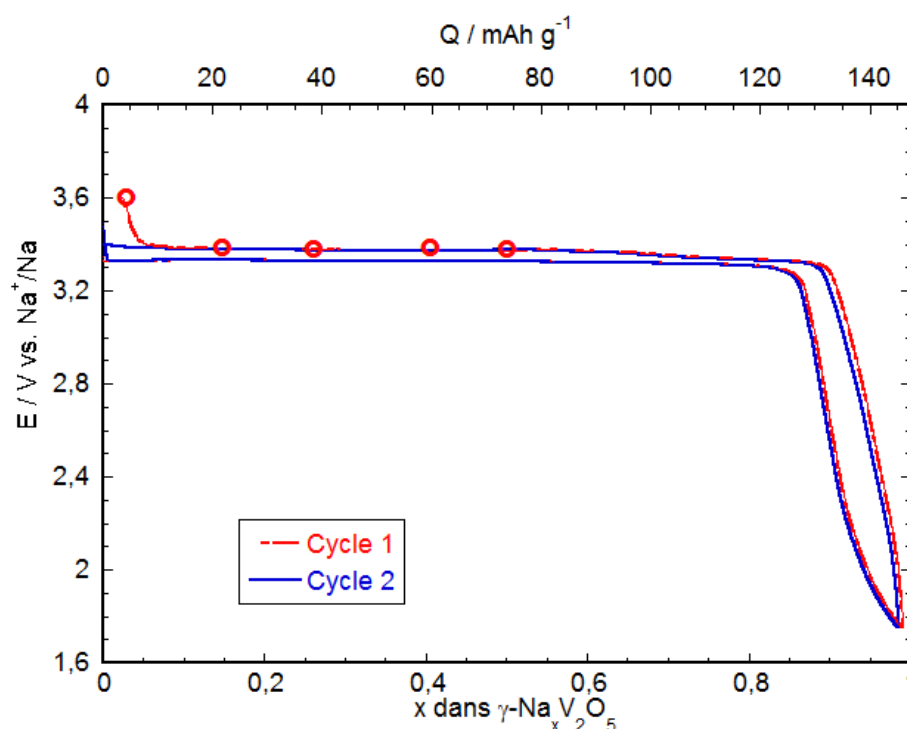


Figure 4.49. Deux premiers cycles de de réduction-oxydation de γ -V₂O₅ à C/60, 50°C. Les différentes compositions ayant fait l'objet de l'étude structurale en charge sont indiquées par des cercles rouges.

La seconde décharge, également reportée sur la **Figure 4.49**, présente un bilan identique à la première charge. Ce résultat suggère qu'une réaction parasite du type décomposition de l'électrolyte pendant la première charge apparaît peu probable.

Nous avons voulu obtenir des informations sur la nature des changements structuraux impliqués dans la dernière partie de la charge, c'est-à-dire pour les taux d'électrode chargées compris entre 0,02 (charge complète à 50°C) et 0,5. Les compositions des électrodes γ -Na_xV₂O₅ (0,02 ≤ x ≤ 0,5) étudiées par diffraction des RX et spectroscopie Raman pendant la charge à 50°C sont indiquées par des cercles rouges dans la **Figure 4.49**. Elles ont été préparées en effectuant une réduction complète à 50°C au régime C/60 et une charge dans les mêmes conditions jusqu'à la composition désirée.

Les diffractogrammes des électrodes chargées γ -Na_xV₂O₅ sont présentés dans la **Figure 4.50**.

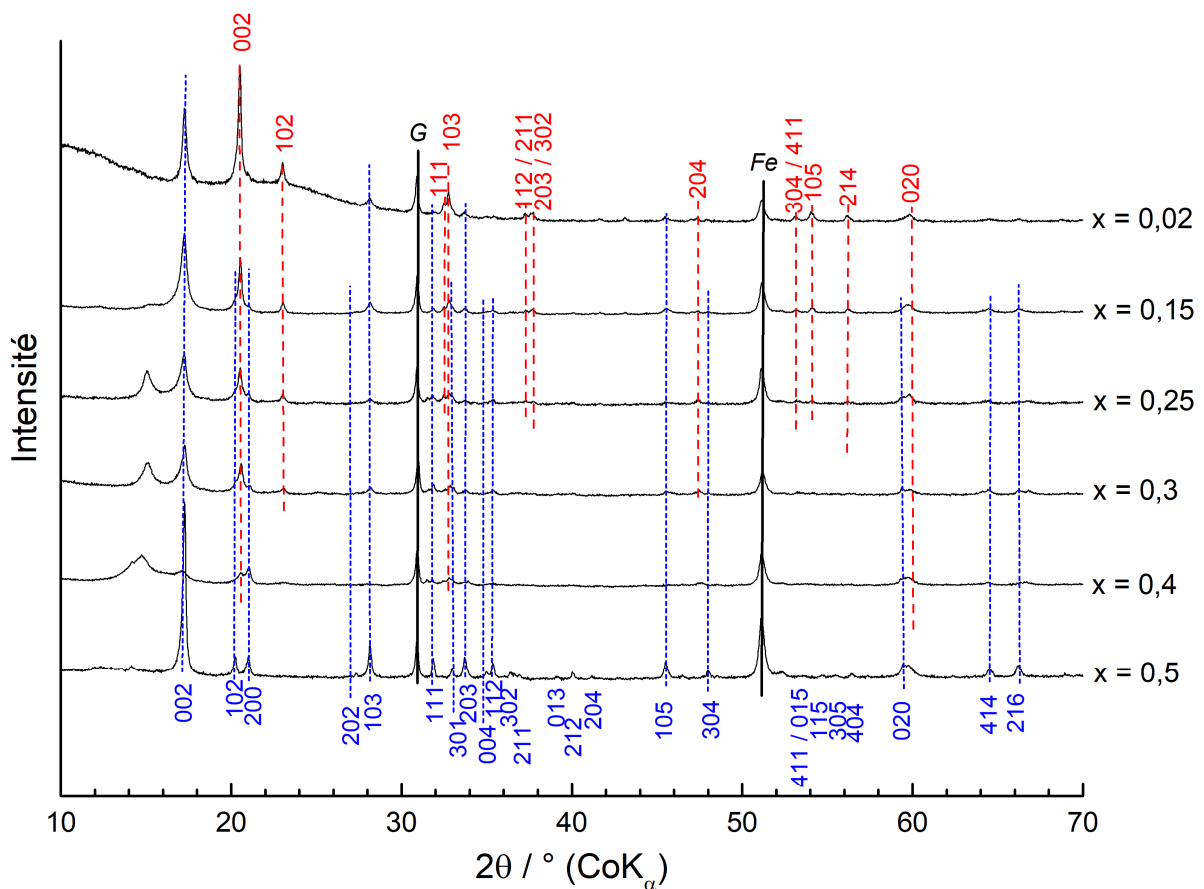


Figure 4.50. Diffractogrammes des rayons X de γ -Na_xV₂O₅ pendant la charge à 50°C (0,5 ≥ x ≥ 0,02).

En rouge : raies de γ' -V₂O₅, en bleu : raies de γ -Na_xV₂O₅.

On observe la résurgence progressive des raies de diffraction de γ' -V₂O₅ (indiquées en rouge) qui coexistent avec celle de la phase sodiée jusqu'à la fin de la charge. L'électrode la plus oxydée ($x = 0,02$) est ainsi caractérisée par les deux systèmes de raies de γ' -V₂O₅ et γ -Na_xV₂O₅, même si le rapport I_{002} (oxyde)/ I_{002} (Na_xV₂O₅) s'inverse au profit de l'oxyde pour ce dernier point en charge.

Les spectres Raman des électrodes chargées γ -Na_xV₂O₅, présentés dans la **Figure 4.51**, montrent la restauration de γ' -V₂O₅ dès la composition 0,4, en mélange diphasé avec la phase sodiée, dont l'empreinte vibrationnelle diminue progressivement dans l'intervalle $0,4 \leq x \leq 0,15$ pour disparaître complètement pour l'électrode la plus oxydée ($x = 0,02$).

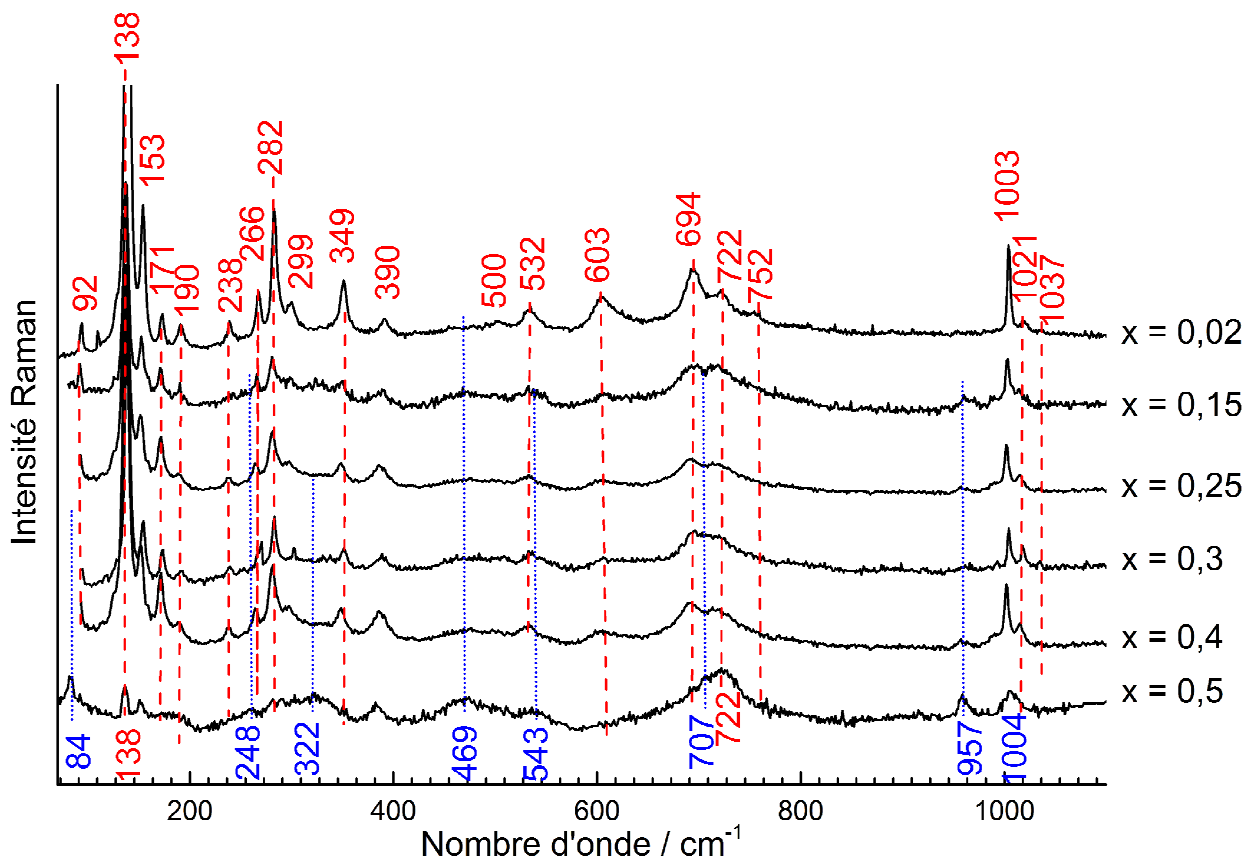


Figure 4.51. Spectres Raman de γ -Na_xV₂O₅ pendant la charge à 50°C ($0,5 \geq x \geq 0,02$). En rouge : raies de γ' -V₂O₅, en bleu : raies de γ -Na_xV₂O₅.

Ces résultats indiquent que la charge à 50°C au régime C/60 permet d'accéder au domaine diphasé γ' -V₂O₅/Na_xV₂O₅ observé pendant la décharge dès les premiers taux de sodium insérés, jusqu'au taux $x = 0,7$. Au cours de la charge à 50°C, la proportion d'oxyde augmente au détriment de celle de la phase sodiée dans le domaine diphasé $0,5 < x < 0,02$. Le bilan obtenu en fin de charge ($x=0,02$) suggère que la proportion de phase sodiée doit être très

faible dans l'électrode correspondante, ce qui est corroboré par le spectre Raman de cette électrode qui ne permet pas de déceler de trace du composé sodié.

Cependant, l'observation de réflexions encore intenses attribuée à la phase sodiée dans le diagramme X de l'électrode en fin de charge appelle plusieurs hypothèses :

1- Ces raies DRX proviennent de la présence résiduelle de la phase sodiée : cela indiquerait un retard à la formation de γ' -V₂O₅ au cœur de l'échantillon vu par les rayons X (quelques micromètres) par rapport à la surface sondée par la spectroscopie Raman (200 à 500 nm). Les diagrammes X de l'électrode pendant la décharge révèlent que la phase sodiée présente très tôt des réflexions importantes, sans que sa proportion ne soit encore notable dans l'électrode (dès $x = 0,05/0,1$, voir **Figure 4.11**).

2- Ces raies DRX proviennent de la présence de domaines inter-feuillets dilatés vides de sodium. Cette seconde hypothèse suggère un mécanisme d'extraction qu'il est possible de préciser en observant de façon détaillée les diffractogrammes obtenus pour les compositions intermédiaires $0,4 \leq x \leq 0,15$ (**Figure 4.37**). Ces diagrammes présentent en effet un système de raies supplémentaires n'appartenant ni à γ' -V₂O₅, ni à γ -Na_xV₂O₅ : un pic très large à 15° et des raies d'intensité plus faible situées à 25, 26, 29, 31, 34,5 et 39°. Ces réflexions supplémentaires sont bien visibles sur le diagramme X de la composition $x = 0,3$, isolé dans la **Figure 4.52**.

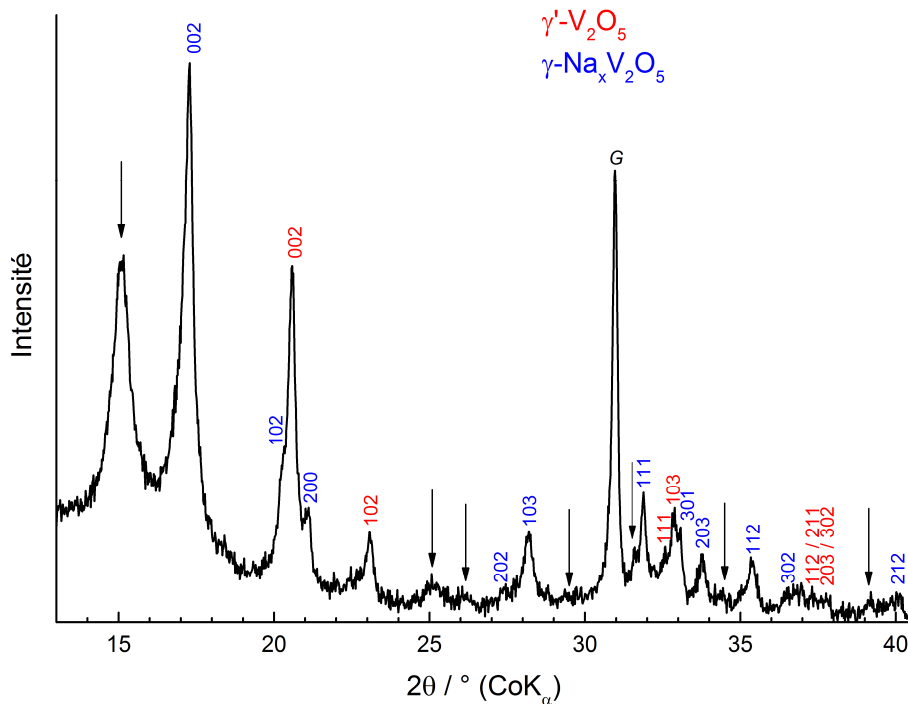


Figure 4.52. Diffractogramme RX de l'électrode γ -Na_{0,3}V₂O₅ obtenue en charge. En rouge : raies de γ' -V₂O₅, en bleu : raies de γ -Na_xV₂O₅. Les flèches indiquent la présence d'une phase intermédiaire.

Elles correspondent à l'existence d'une phase intermédiaire dont on peut indexer le diffractogramme dans une symétrie orthorhombique avec les paramètres de maille suivant : $a = 9,80 \text{ \AA}$; $b = 3,62 \text{ \AA}$; $c = 13,64 \text{ \AA}$.

Au vu de ces premiers résultats, il semblerait donc que le mécanisme d'extraction du sodium à 50°C se fasse de façon organisée, possiblement avec un stade intermédiaire, occasionnant un motif d'alternance d'espaces inter-feuillets pleins et vides de sodium discernables par diffraction. En revanche, une séquence d'empilement selon l'axe c compatible avec le paramètre de maille de la phase intermédiaire n'a pu être identifiée.

La résolution de ce mécanisme nécessite des investigations structurales supplémentaires. La mise en œuvre de mesures de diffraction des rayons X *in situ*, éventuellement avec rayonnement synchrotron permettraient de collecter des données plus précises sur la structure et le domaine d'existence de cette (ou ces) phases intermédiaires.

D'autre part, un suivi *operando* par spectroscopie d'absorption X permettrait de renseigner sur l'évolution des degrés d'oxydation des atomes de vanadium et la modification de leurs environnements locaux. L'emploi de méthodes chimométriques appropriées permettrait d'isoler les spectres relatifs à chaque environnement et de quantifier leur contribution au spectre global [32].

IV.2. Etude du composé γ' -V₂O₅ broyé : Effet de la taille des cristallites

L'étude électrochimique de la section IV.1 a mis en évidence un problème d'efficacité de la première charge de γ' -V₂O₅ en milieu sodié, qui dépend fortement de la densité de courant et la température. Nous allons montrer dans cette partie comment il est possible, en réduisant la taille des cristallites du matériau actif, de réduire considérablement cette dépendance à la densité de courant au cours du premier cycle, avec à la clé une nette amélioration des performances électrochimiques.

IV.2.1. Protocole de mécano-broyage et caractérisation des poudres mécano-broyées

Le mécano-broyage a été réalisé sur environ 1 g de γ' -V₂O₅ dans une jarre avec des billes d'acier inoxydable de 7 mm de diamètre pesant 1g avec un ratio masse des billes/masse de la poudre de 39. Une vitesse de rotation de 400 tr/min est imposée pendant 10 minutes suivie

d'une pause de 10 minutes pour éviter les échauffements du matériau. Cette séquence est répétée trois fois.

Dans le cas de cette formulation, les électrodes composites sont réalisées avec les mêmes proportions que pour la formulation classique : 80% de matériau actif, 7,5% de noir d'acétylène, 7,5% de graphite et 5% de PTFE. Différents temps de broyage ont été appliqués : 30 minutes (BM-30), 40 minutes (BM-40) et 60 minutes (BM-60).

Les clichés MEB de ces trois poudres sont présentées en **Figure 1** où elles sont comparées au cliché MEB de la poudre initiale non broyée.

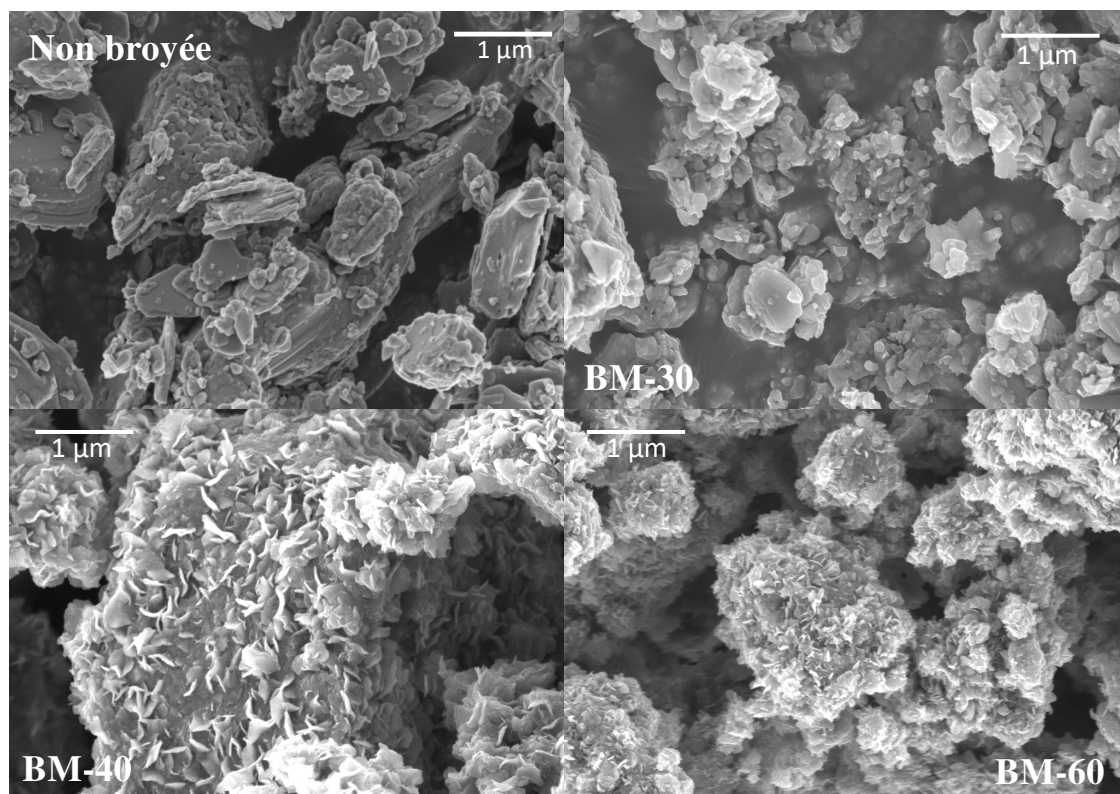


Figure 4.53. Clichés MEB de la poudre γ '-V₂O₅ initiale non broyée (a), mécano-broyée 30 minutes (b), 40 minutes (c) et 60 minutes (d).

On note sur la **Figure 4.53** une différence en termes d'aspect de la poudre entre la formulation initiale (composé non broyé) et le composé broyé 30 minutes (BM-30).

En effet, les gros agglomérats mesurant quelques microns de la formulation non broyée ne sont plus visibles pour le composé BM-30.

On constate plutôt la présence d'agglomérats plus petits, d'une taille d'environ 1 μ m de diamètre. De plus, il semblerait que le cliché MEB de BM-30 présente plus de petites

particules de moins de 100 nm que le cliché de la formulation non broyée. Une diminution de la taille des particules a donc bien été effectuée à l'aide du broyage planétaire.

Dans le cas des broyages de 40 minutes et 60 minutes, on constate l'apparition de petites particules en forme de copeaux en surface des plus gros grains de γ' -V₂O₅. Ces particules pourraient appartenir à un autre composé que le matériau γ' -V₂O₅.

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses DRX ont été faites sur les poudres ayant subi différents temps de broyage. Les diffractogrammes obtenus sont représentés en **Figure 2**.

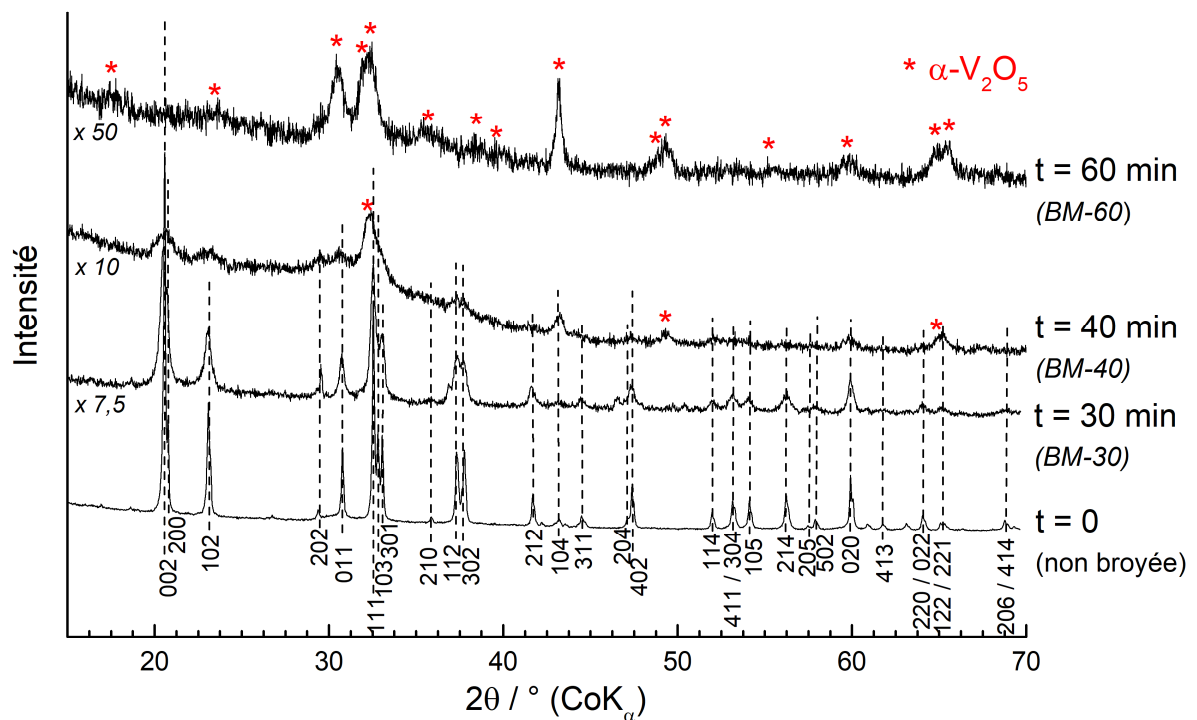


Figure 4.54. Diffractogrammes RX des poudres γ' -V₂O₅ obtenues après différents temps de mécano-broyage.

Sur la **Figure 4.54** les pics de diffraction appartenant à la phase γ' -V₂O₅ sont indexés en noir. De nouvelles bandes de diffraction apparaissent dès 40 minute de broyage et correspondent à un début de transition de phase vers α -V₂O₅ indiquées par des étoiles rouges. Cette dégradation du composé γ' -V₂O₅ est sans doute due à des conditions de broyage trop sévères entraînant des échauffements du matériau.

Pour le composé broyé 30 minutes en revanche, les raies de diffraction de γ' -V₂O₅ sont conservées et on note des paramètres de maille : $a = 9,92 \text{ \AA}$, $b = 3,62 \text{ \AA}$ et $c = 10,06 \text{ \AA}$. Un net

élargissement des pics de diffraction est également visible sur la **Figure 4.54** dès 30 minutes de broyage ce qui indique une diminution de la taille des cristallites.

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille de ces cristallites à environ 35 nm pour le composé BM-30 ce qui correspond à une division par 3 de la taille des cristallites par rapport à la poudre γ' -V₂O₅ non broyée (90-100 nm).

Les spectres Raman de ces poudres obtenues après différents temps de mécano-broyage sont présentés en **Figure 4.55**.

Figure

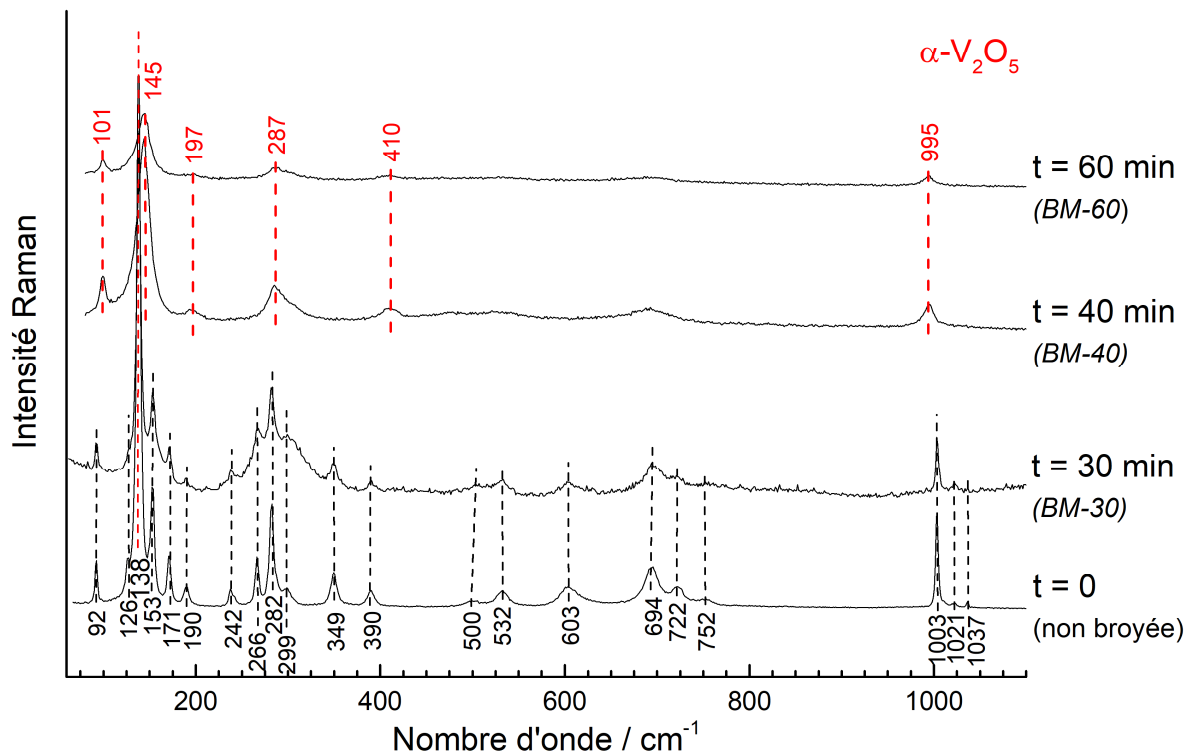


Figure 4.55. Spectres Raman des poudres γ' -V₂O₅ obtenues après différents temps de broyage par mécano-broyage.

Dès 30 minutes de broyages, on constate un élargissement des bandes de vibration caractéristique d'une diminution de la taille des cristallites. Les bandes de vibration observées après 30 minutes de broyage correspondent aux bandes caractéristiques du composé γ' -V₂O₅ et sont situées à 92, 126, 138, 153, 171, 190, 242, 266, 282, 299, 349, 390, 500, 532, 603, 694, 722, 752, 1003, 1021 et 1037 cm⁻¹.

D'autre part, pour 40 et 60 minutes de broyage, les spectres Raman montrent des bandes de vibrations différentes de celles obtenues pour la poudre non broyée et pour la poudre broyée

30 minutes de broyage. Celles-ci apparaissent à 101, 145, 197, 287, 410 et 995 cm⁻¹ et indiquent un changement dans la nature du matériau observé. Les nouvelles bandes sont indiquées en rouge sur la **Figure 4.55** et correspondent à la phase α -V₂O₅. Cela indique bien une transition de phase probablement due à des échauffements lors d'un broyage trop long.

Nous nous sommes donc uniquement intéressés au composé BM-30 dans ce travail de thèse c'est à dire à celui qui présente encore sa forme γ' -V₂O₅.

IV.2.2. Effet du broyage sur les performances électrochimiques

La formulation d'électrode positive est inchangée par rapport à la section IV.1 : l'électrode composite est constituée de 80% de poudre mécano-broyée γ' -V₂O₅ BM-30, 7,5% de noir d'acétylène, 7,5% de graphite et 5% de téflon (proportions massiques). Par la suite, on notera BM-30 l'électrode préparée à partir de la poudre mécano-broyée 30 mn.

La **Figure 4.56** compare la signature électrochimique du premier cycle de décharge-charge de l'électrode préparée à partir de la poudre γ' -V₂O₅ non broyée et de l'électrode γ' -V₂O₅ BM-30. On note tout d'abord une modification importante du profil de la courbe tension-composition pour l'électrode γ' -V₂O₅ BM-30 : au lieu du large plateau de potentiel observé à 3,3 V dès les premiers taux de sodium insérés dans la poudre de γ' -V₂O₅ non broyée et s'étendant jusqu'au taux d'insertion $x = 0,7$, la courbe de décharge de l'électrode γ' -V₂O₅ BM-30 présente deux domaines de pente importante dans les régions $0 < x < 0,1$ et $0,35 < x < 0,95$, séparés par un plateau de potentiel situé à 3,15 V dans l'intervalle étroit de composition $0,1 < x < 0,35$. La courbe de charge de l'électrode γ' -V₂O₅ BM-30 montre un profil très similaire à la décharge, avec un pseudo-plateau situé à un potentiel plus élevé de 3,5 V. Le bilan de la première décharge est de 0,95 Na⁺/V₂O₅, soit une capacité spécifique de 140 mAh g⁻¹ comparable à celle de la poudre de γ' -V₂O₅ non broyée (143 mAh g⁻¹). Un résultat remarquable concerne l'efficacité de la charge, qui est fortement augmentée dans le cas de l'électrode γ' -V₂O₅ BM-30 : une capacité en charge de 127 mAh g⁻¹ est atteinte (soit un bilan $Q_{ox}/Q_{red} = 90\%$) contre 75 mAh g⁻¹ (bilan de 48%) pour le composé non broyé.

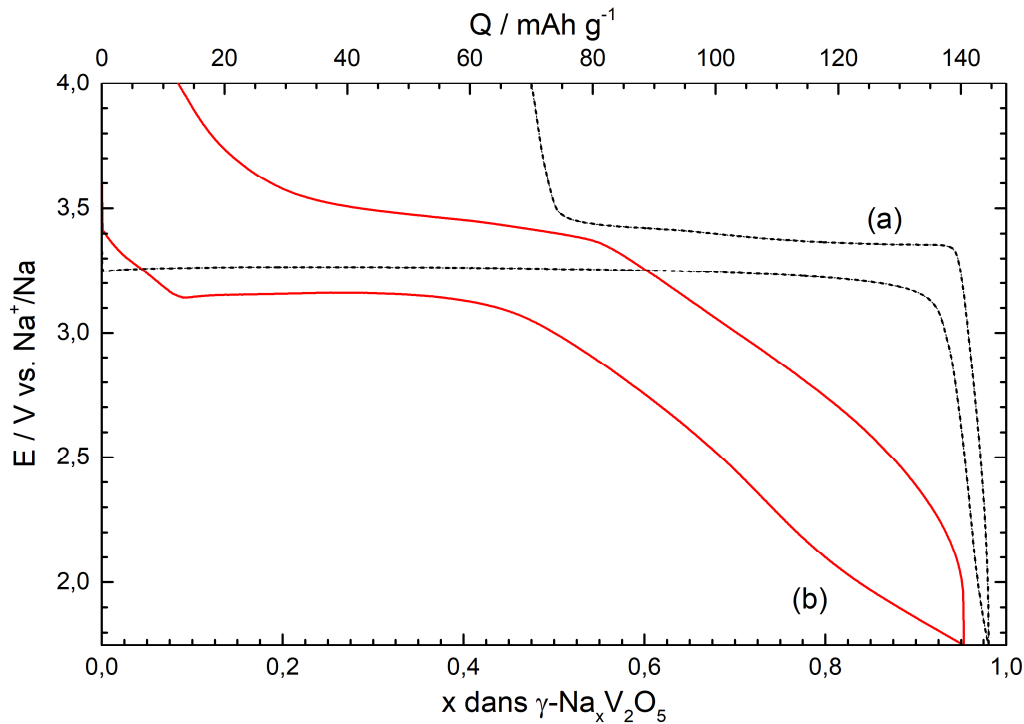


Figure 4.56. Premier cycle de décharge-charge d'une électrode de γ' -V₂O₅ préparée à partir de (a) la poudre non broyée (b) la poudre mécano-broyée BM-30. Régime C/10. Température ambiante.

La **Figure 4.57** illustre l'influence de la densité de courant sur le premier cycle de décharge-charge de l'électrode γ' -V₂O₅ BM-30 dans la gamme C/20 (7,5 mA g⁻¹) - 2C (294 mA g⁻¹), à température ambiante. On constate que la capacité de première décharge décroît légèrement à partir du régime C/2. Un bilan en décharge de 132 mAh g⁻¹ reste néanmoins atteint à C/2. Au régime C, une capacité en décharge de 125 mAh g⁻¹ est encore disponible (contre 115 mAh g⁻¹ pour le composé non broyé, cf. **Figure 4.4**) et encore 103 mAh g⁻¹ au régime 2C. L'efficacité du processus de charge est cette fois beaucoup moins affectée par l'augmentation de la densité de courant. L'évolution de la capacité en charge en fonction du régime, illustrée sur la **Figure 4.58**, montre qu'un rendement en oxydation de 93 % est obtenu au régime de C/20 (130 mAh g⁻¹), qui décroît légèrement à 90 % aux régimes C/5 et C/2 (bilans en oxydation de 125 et 120 mAh g⁻¹, respectivement). Au régime soutenu de 2C, une capacité très intéressante de 85 mAh g⁻¹ est encore disponible, soit trois fois supérieure à celle obtenue pour le composé non broyé.

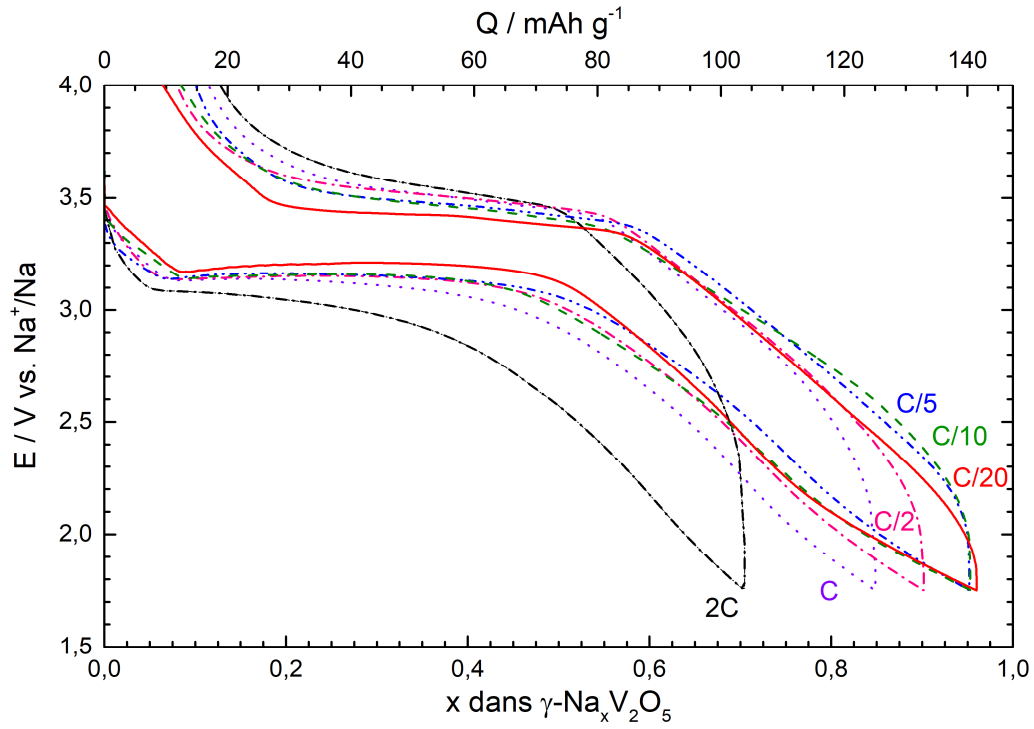


Figure 4.57. Premier cycle de décharge-charge de γ' -V₂O₅ BM-30 à température ambiante en fonction de la densité de courant.

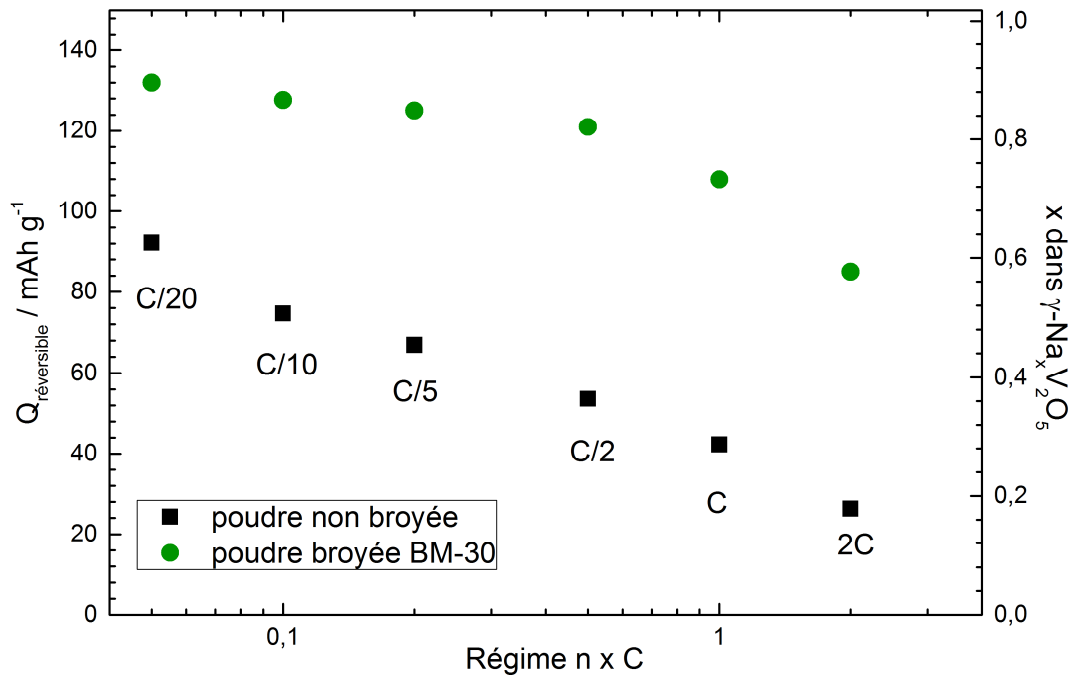


Figure 4.58. Evolution de la capacité réversible obtenue en première charge en fonction du régime pour une électrode de γ' -V₂O₅ et γ' -V₂O₅ BM-30.

Nous avons évalué le comportement en cyclage du composé γ' -V₂O₅ BM-30. La **Figure 4.59** présente les courbes galvanostatiques au régime C/10 (15 mA g⁻¹). On observe une réduction de l'hystérèse décharge-charge de 350 mV pour le premier cycle à 100 mV les cycles suivants, suggérant un premier cycle de mise en forme. L'amélioration de l'efficacité de la première charge obtenue pour γ' -V₂O₅ BM-30 a une répercussion très appréciable sur le bilan obtenu au second cycle : une capacité de 120 mAh g⁻¹ peut être atteinte, qui présente une rétention très satisfaisante puisqu'elle est stable entre le second et le 20^{ème} cycle. Entre le 20^{ème} et le 50^{ème} cycle, on note une perte de 8%, puis à nouveau une stabilisation jusqu'au 60^{ème} cycle.

L'amélioration des performances permise par la réduction de la taille des cristallites de 90 nm pour la poudre de γ' -V₂O₅ à 35 nm pour le composé mécano-broyé γ' -V₂O₅ BM-30 est bien illustrée sur la **Figure 4.59b** L'évolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles met en évidence un gain de 50 mAh g⁻¹ sur la capacité stabilisée, qui passe de 70 mAh g⁻¹ disponible après 60 cycles à C/10 pour γ' -V₂O₅ à 120 mAh g⁻¹ pour γ' -V₂O₅ BM-30, soit une amélioration de 70%.

Un résultat remarquable réside dans le fait qu'une capacité spécifique du même ordre peut aussi être obtenue au régime C/2 (**Figure 4.60**), stable sur près de 50 cycles.

Ainsi, le composé γ' -V₂O₅ BM-30 présente une capacité stable et réversible de 120 mAh g⁻¹ au régime C/2, disponible à une tension élevée de 3,3 V, ce qui correspond à une densité d'énergie envisageable de l'ordre de 400 Wh kg⁻¹. L'utilisation de densités de courant élevées jusqu'au régime C sans perte notable de capacité est également envisageable pour le composé mécano-broyé γ' -V₂O₅ BM-30.

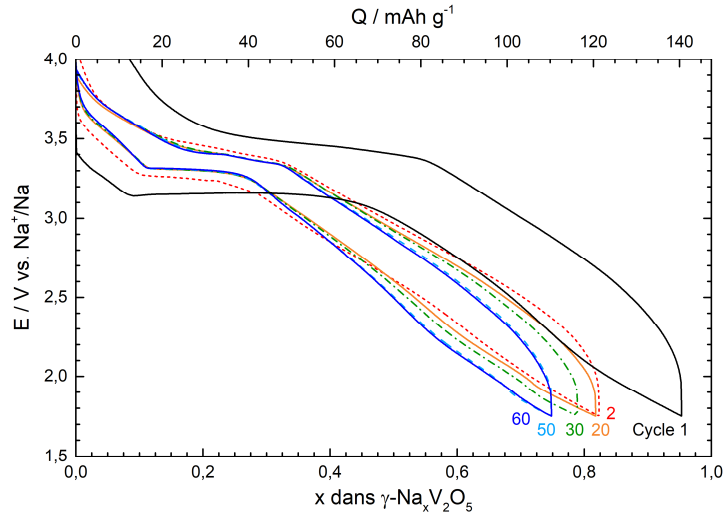


Figure 4.59a. Courbes de cyclage galvanostatique d'une électrode de γ' -V₂O₅ BM-30. Régime C/10. Température ambiante.

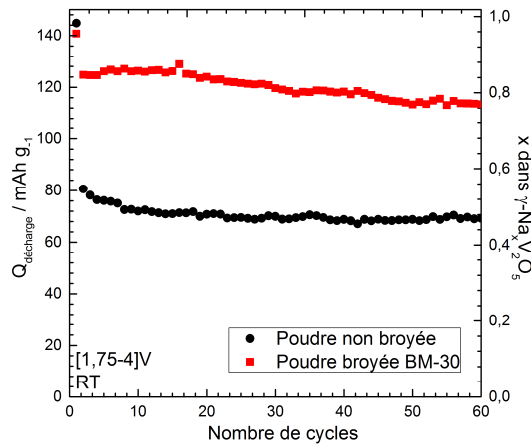


Figure 4.59b. Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles d'une électrode de γ' -V₂O₅ et γ' -V₂O₅ BM-30. Régime C/10. Température ambiante.

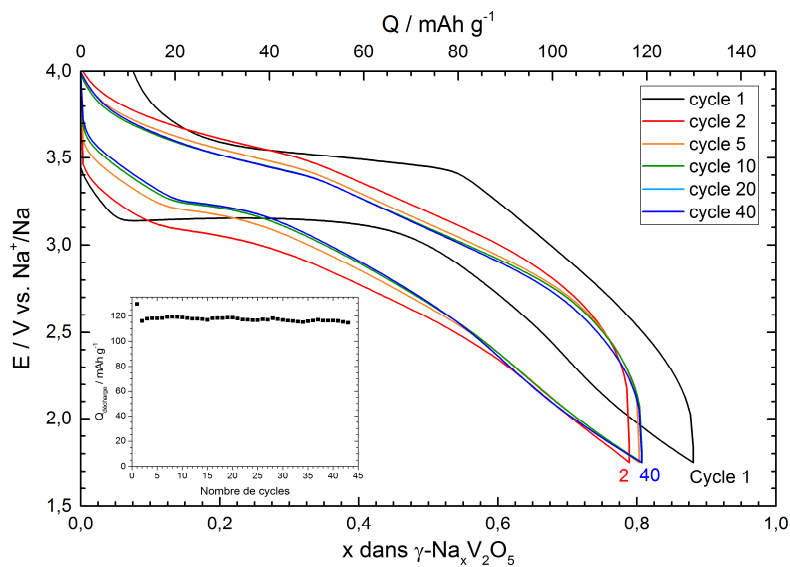


Figure 4.60. Courbes de cyclage galvanostatique d'une électrode de γ' -V₂O₅ BM-30. Régime C/2. Température ambiante. En insert : Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.

IV.2.3. Etude des changements structuraux pour le composé broyé

Nous avons vu que la réduction de la taille des cristallites de 90 nm pour la poudre de γ' -V₂O₅ non broyée à 35 nm pour la poudre broyée γ' -V₂O₅ BM-30 impactait fortement le profil des courbes tension-composition (**Figure 4.56**).

Ce constat soulève une question d'ordre fondamental, à savoir quelle est la nature du mécanisme structural mis en jeu dans le composé γ' -V₂O₅ BM-30 et comment ce mécanisme se distingue de celui précédemment décrit pour la poudre de γ' -V₂O₅ non broyée. En effet, les domaines pentus observés suggèrent des domaines de solution solide plus étendus et à contrario un domaine diphasique plus restreint.

Une étude structurale par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman a donc été conduite pendant le premier cycle de décharge-charge de l'électrode de γ' -V₂O₅ BM-30.

Les différents taux d'insertion étudiés lors de ce suivi sont indiqués par des points rouges sur la courbe électrochimique présentée en **Figure 4.61**.

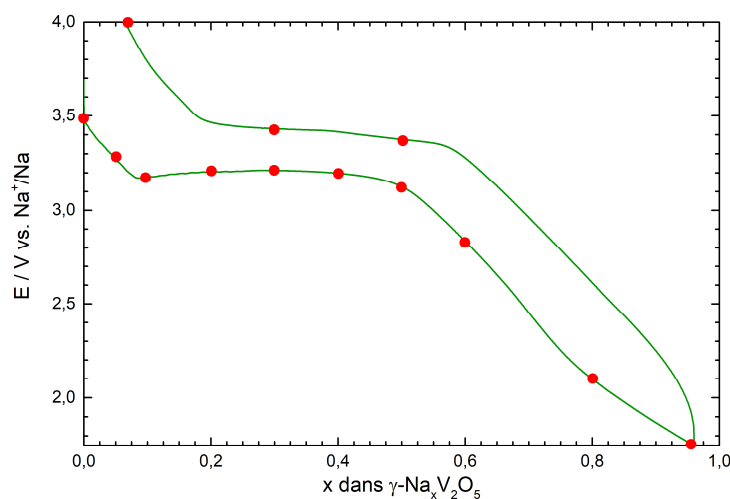


Figure 4.61. Cycle galvanostatique de réduction-oxydation à C/10 d'une électrode γ' -V₂O₅ (BM-30) montrant les différentes compositions faisant l'objet de l'étude structurale.

Les diffractogrammes obtenus pendant la première décharge et la première charge de γ' -V₂O₅ BM-30 sont présentés dans les **Figure 4.62** et **4.63**, respectivement. En décharge, un système unique de raies (indiquées en rouge) appartenant à γ' -V₂O₅ est observé pour x = 0,05 et 0,1. Un second système de raies *hkl* (repéré en bleu) appartenant à γ -Na_xV₂O₅ est décelé à partir du taux d'insertion x = 0,2, notamment par l'apparition de la raie 002 de la phase sodiée située à 17°.

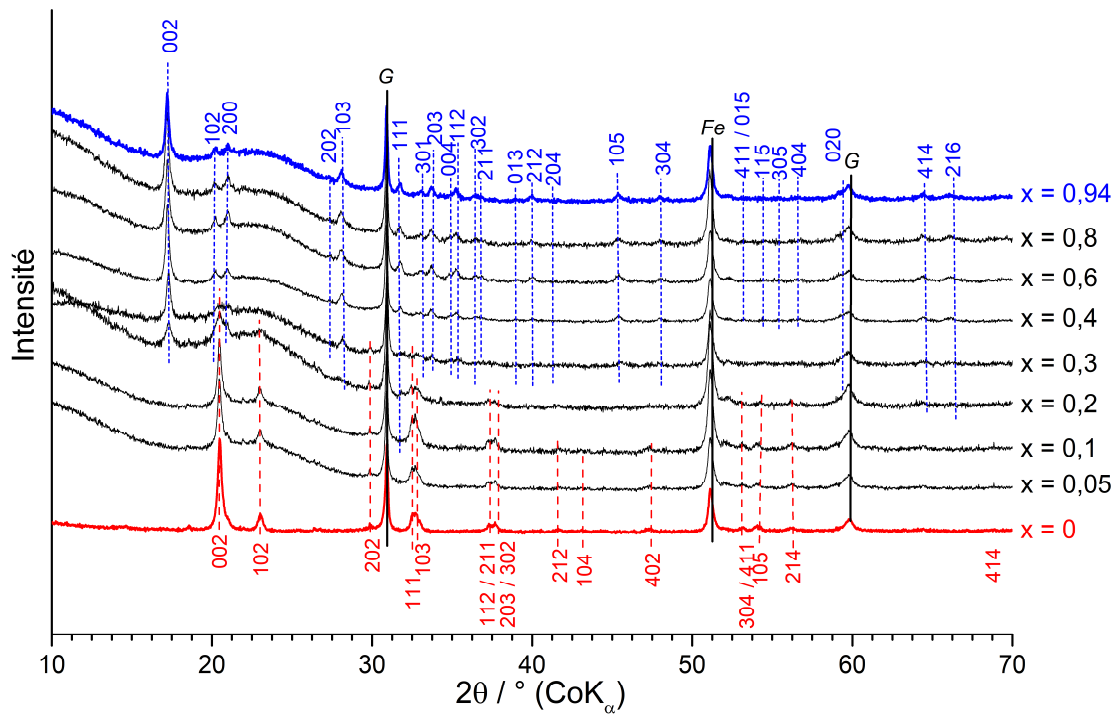


Figure 4.62. Diffractogrammes des rayons X de γ -Na_xV₂O₅ BM-30 obtenus au cours de la première décharge à C/10 ($0 \leq x \leq 0,94$). En rouge : raies *hkl* de γ -V₂O₅. En bleu : raies *hkl* de la phase sodiée.

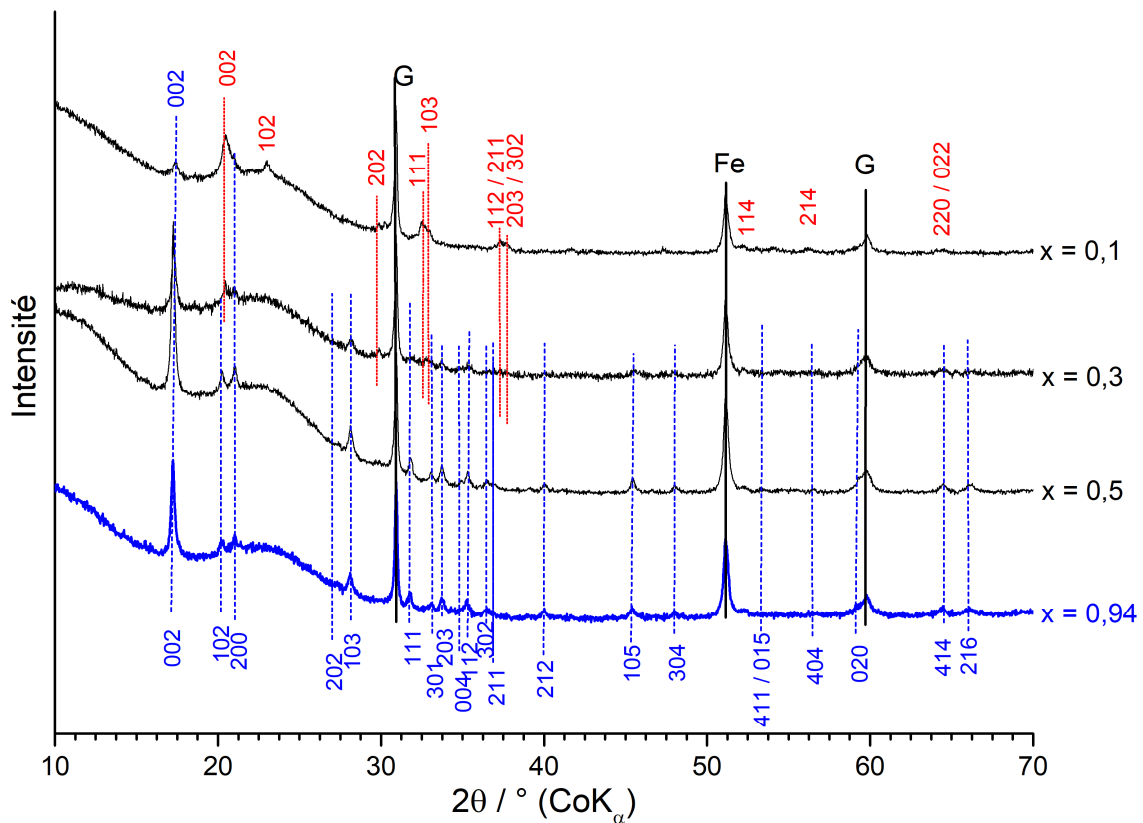


Figure 4.63. Diffractogrammes des rayons X de γ -Na_xV₂O₅ BM-30 obtenus au cours de la première charge à C/10 ($0,1 \leq x \leq 0,94$). En rouge : raies *hkl* de γ -V₂O₅. En bleu : raies *hkl* de la phase sodiée.

Ces deux systèmes de raies sont observés dans le domaine de composition $0,2 \leq x < 0,4$. Dans toute la suite de la décharge ($0,4 \leq x \leq 0,94$), les diffractogrammes sont composés d'un système unique de raies correspondant au système sodié.

En charge, une unique phase sodiée est observée pour le taux $x = 0,5$. Pour le taux $x = 0,3$, la phase sodiée coexiste avec une phase type- γ' -V₂O₅. Enfin, pour la composition la plus oxydée $x = 0,1$, la signature de γ' -V₂O₅ domine le diffractogramme. La présence résiduelle de la raie 002 (à 17°) de la phase sodiée peut s'expliquer par une fraction de grains encore sodiés au cœur de l'électrode. Contrairement à la fin d'oxydation du composé non broyé à 50°C (même domaine de composition), la participation éventuelle d'une phase intermédiaire n'est pas décelée pour le composé mécano-broyé. Ceci suggère une facilité de la structure à accommoder les contraintes induites par l'extraction du sodium.

Les évolutions des paramètres de maille et des volumes de maille des deux phases pendant le premier cycle de décharge-charge sont rassemblées dans la **Figure 4.64**. Dans l'intervalle de composition $0 \leq x < 0,2$, on observe un domaine de solution solide où l'insertion du sodium procède dans γ' -V₂O₅ en induisant une faible dilatation du paramètre a de 9,92 à 9,98 Å (+0,6%) et dans une moindre mesure du paramètre b (+3%). En revanche le paramètre inter-feuillets c reste inchangé. Une variation minimale du volume de la maille en résulte, de 358 à 360 Å³, soit moins de 6% dans ce premier domaine de solution solide. Dans la région $0,2 \leq x < 0,4$, un domaine diphasique est identifié où coexistent une phase type γ' - et une phase type γ -Na_xV₂O₅ caractérisée par un paramètre de maille c dilaté de l'ordre de 11,9 Å qui varie très peu dans tout son domaine d'existence ($0,2 \leq x \leq 0,94$). Les autres paramètres de maille de la phase sodiée sont également quasi invariants (contraction du paramètre a de moins de 1% et augmentation du paramètre b de 0,5%). Enfin, la région $0,4 \leq x \leq 0,94$ correspond à un domaine monophasé de solution solide où le sodium s'insère dans les sites encore disponibles de la phase sodiée jusqu'à la composition γ -Na_{0,94}V₂O₅ pour conduire aux valeurs suivantes de paramètres de maille pour la phase γ -Na_{0,94}V₂O₅: $a = 9,76$ Å; $b = 3,62$ Å; $c = 11,92$ Å.

Les spectres Raman obtenus pendant la première décharge et la première charge de γ' -V₂O₅ BM-30 sont présentés dans les **Figure 4.65** et **4.66**, respectivement. En bon accord avec les mesures par diffraction des rayons X, l'apparition de la phase sodiée pendant la décharge (**Figure 4.65**) s'observe pour le taux $x = 0,2$ (bandes à 469 et 960 cm⁻¹) tandis que la signature

de γ' -V₂O₅ (discernable grâce aux bandes à 138 et 1021 cm⁻¹) disparaît complètement pour le taux $x = 0,4$. Les deux phases sont bien visibles pour le taux de 0,3 appartenant au domaine diphasique déterminé à partir de l'analyse par diffraction.

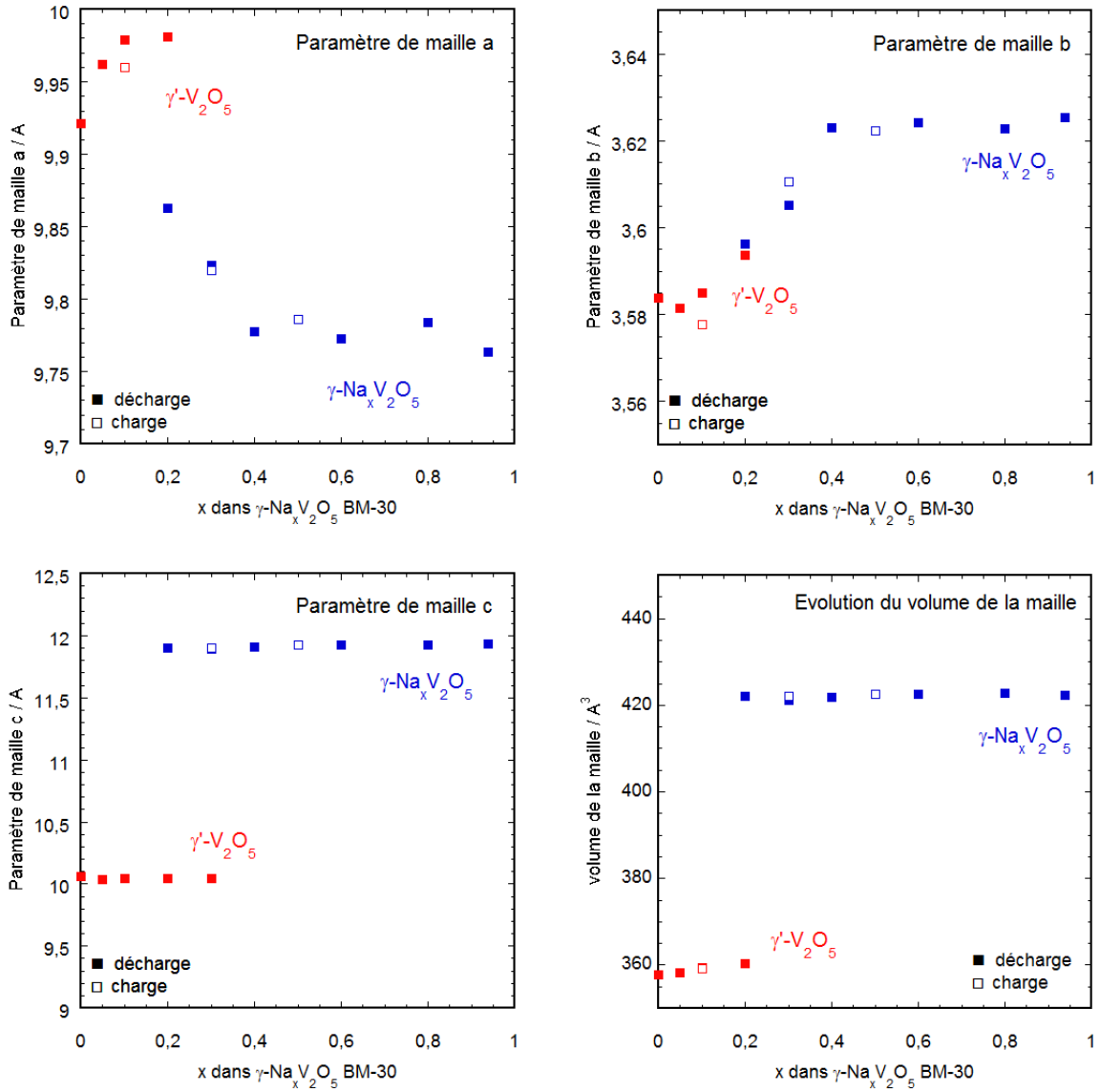


Figure 4.64. Evolution des paramètres de maille a , b et c et du volume de maille pendant le premier cycle de décharge-charge d'une électrode de γ' -V₂O₅ BM-30. Symboles pleins (décharge), symboles ouverts (charge).

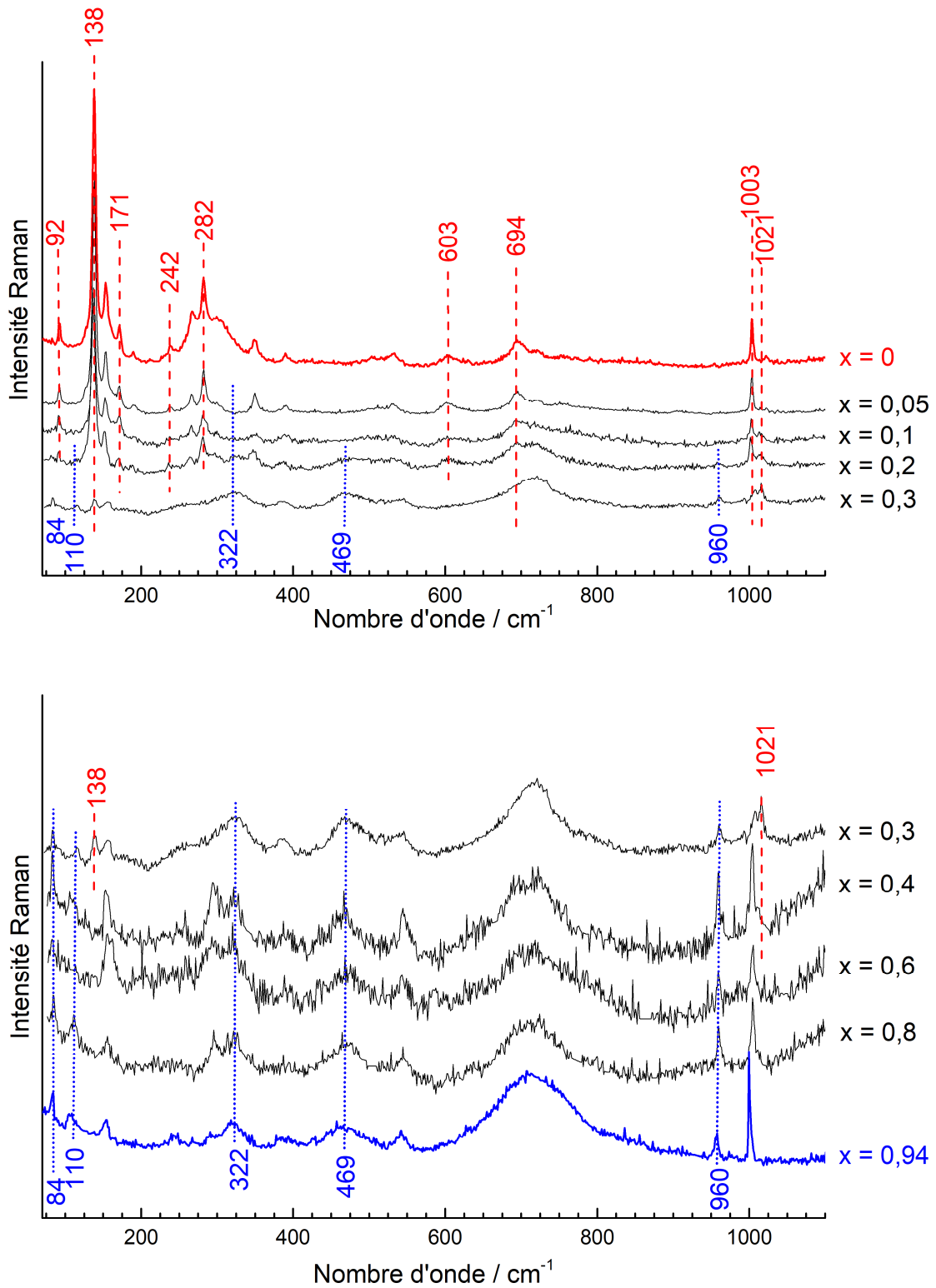


Figure 4.65. Spectres Raman de γ -Na_xV₂O₅ BM-30 obtenus au cours de la première décharge à C/10 (0 ≤ x ≤ 0,94). En rouge : bandes Raman de γ' -V₂O₅. En bleu : bandes Raman de la phase sodiée.

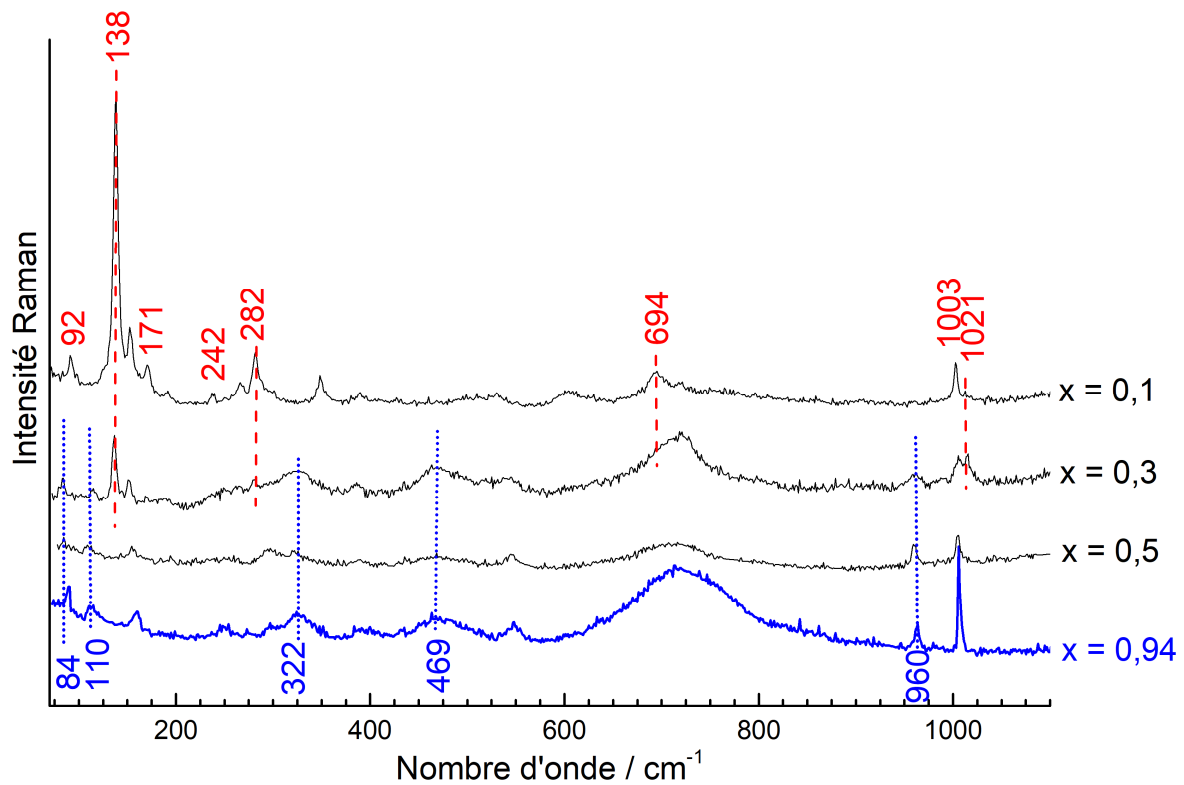


Figure 4.66. Spectres Raman de γ -Na_xV₂O₅ BM-30 obtenus au cours de la première charge à C/10 ($0,94 \geq x \geq 0,1$). En rouge : bandes Raman de γ' -V₂O₅. En bleu : bandes Raman de la phase sodiée.

L'évolution des spectres Raman pendant la charge (**Figure 4.66**) montre la présence unique de la phase sodiée pour $x = 0,5$, la coexistence des deux phases pour $x = 0,3$ et la présence unique de γ' -V₂O₅ pour le point le plus réoxydé $x = 0,1$.

Le mécanisme structural mis en évidence pour le composé γ' -V₂O₅ BM-30 à partir des mesures par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman permet de comprendre le profil de la courbe de décharge-charge du composé broyé : Le domaine de pente négative observé en début de décharge correspond à l'insertion du sodium en solution solide dans γ' -V₂O₅. Le plateau de potentiel dans l'intervalle de composition situé à 3,15 V est clairement attribué au domaine diphasique de coexistence des deux phases γ' -Na_{0,2}V₂O₅ et γ' -Na_{0,4}V₂O₅. Au-delà de $x = 0,4$, l'analyse structurale identifie un second domaine de solution solide correspondant à l'insertion du sodium dans γ -Na_{0,4}V₂O₅, qui rend très bien compte de la pente négative de la courbe tension-composition dans la région $0,4 \leq x \leq 0,94$. Ces changements structuraux sont réversibles, le mécanisme identifié pendant la charge étant de même nature.

Rappelons que pour le composé non broyé, une phase sodiée de composition γ -Na_{0,7}V₂O₅ était discernée dès les premiers taux en sodium ($x = 0,05$) et coexistait avec γ -V₂O₅ dans le domaine de composition plus large $0,05 \leq x \leq 0,7$. Au-delà, une solution solide était observée dans la région $0,7 < x \leq 0,97$.

Les résultats obtenus dans le cas du composé BM-30 démontrent qu'une diminution de la taille des cristallites conduit à un élargissement des domaines de solution solide au détriment des régions diphasiques. B. Laïk *et coll.* [31] ont très récemment décrit un effet de taille inaccoutumé au cours de la lithiation électrochimique dans le composé nanométrique α -V₂O₅. Une modification majeure du diagramme de phase a été observée pour la forme nanométrique pour laquelle un domaine étendu de solution solide remplace les régions diphasiques habituellement décrites pour le composé micrométrique. Ces changements structuraux modérés expliquaient l'amélioration des performances électrochimiques observées pour la forme nanométrique α -V₂O₅.

Nous démontrons donc dans ce travail pour la première fois en ce qui concerne l'insertion du sodium un effet de taille des cristallites sur les limites des domaines de composition des phases formées pendant l'insertion électrochimique. La réaction d'insertion du sodium, plus homogène dans la forme broyée, limite les contraintes structurales et réduit donc le domaine d'existence du diphasage. Cet effet est responsable d'une véritable réversibilité électrochimique.

IV.2.4. Etude de la cinétique de la réaction des ions sodium dans le composé broyé γ -V₂O₅ BM-30 par spectroscopie d'impédance complexe

Compte tenu du comportement électrochimique amélioré constaté sur la forme broyée de γ -V₂O₅, nommée BM-30, nous avons entrepris l'étude cinétique de la réaction d'insertion électrochimique du sodium dans γ -V₂O₅ BM-30. Pour cette étude, une cellule électrochimique à 3 électrodes identique à celle utilisée pour les mesures d'impédance précédentes a été utilisée. Les conditions expérimentales sont rigoureusement les mêmes en termes de perturbation sinusoïdale, de critère d'équilibre potentiométrique, de masse de matériau actif (8 mg) et de surface géométrique ($S = 1 \text{ cm}^2$).

A- Etude cinétique de la première décharge

La **Figure 4.67** reporte l'évolution du potentiel d'équilibre d'une électrode de γ' -V₂O₅ BM-30 en fonction du taux de sodium pour aboutir au composé γ -NaV₂O₅ BM-30 (points en bleu). On distingue très nettement plusieurs types de variation du potentiel d'équilibre selon le domaine de composition considéré : pour $x < 0,1$, et $x > 0,4$ on observe des variations notables du potentiel ce qui suggère des domaines de solution solide plus étendus que pour le composé non broyé, comme démontré dans les parties dédiées à l'étude structurale de γ -Na_xV₂O₅ et γ -Na_xV₂O₅ BM-30. Le domaine $0,1 \leq x \leq 0,4$ correspondant à un plateau de potentiel situé à 3,2V. Les potentiels d'équilibre lors de l'extraction du sodium figurent également (en rouge). On note des pentes dE/dx similaires pour l'insertion et l'extraction même si certaines valeurs absolues diffèrent au-delà de $x = 0,5$. D'autre part, comme reporté précédemment, l'extraction n'est pas quantitative et 0,1 ion sodium reste piégé dans la structure du réseau hôte.

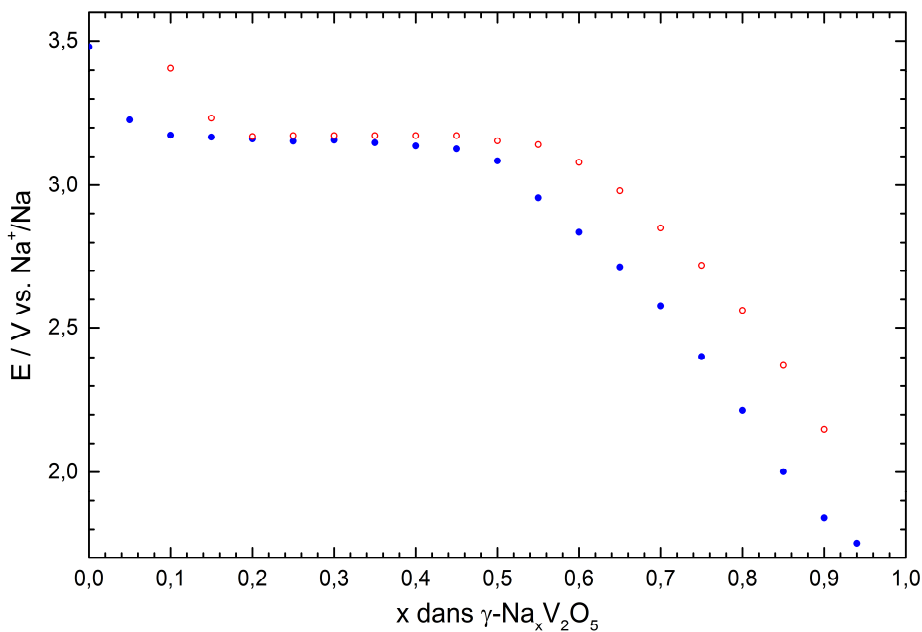


Figure 4.67. Evolution du potentiel d'équilibre de γ -Na_xV₂O₅ BM-30 en fonction de x (en bleu : insertion ; en rouge extraction).

Les spectres d'impédance obtenus en fonction du taux de sodium dans γ -Na_xV₂O₅ BM30 sont présentés dans la **Figure 4.68**. L'observation globale permet déjà d'entrevoir deux phénomènes :

- 1- une variation de l'impédance, élevée aux alentours de 300 Ω pour le plus faible taux de 0,02 puis un groupe de valeurs moins élevées vers 200 Ω pour les taux allant de 0,1 à 0,6,

enfin une augmentation au-delà de $x = 0,6$. L'impédance double pour $x = 0,7/0,8$ et triple (760 Ω) pour la composition γ -Na_{0,9}V₂O₅ BM30. La **Figure 4.69** résume cette évolution confirmée par des mesures effectuées sur les mêmes compositions obtenues à partir de l'oxydation du composé γ -Na_{0,9}V₂O₅ BM30. Il s'agit là d'un indice de réversibilité très important puisque l'impédance prend en compte l'ensemble des propriétés de l'électrode.

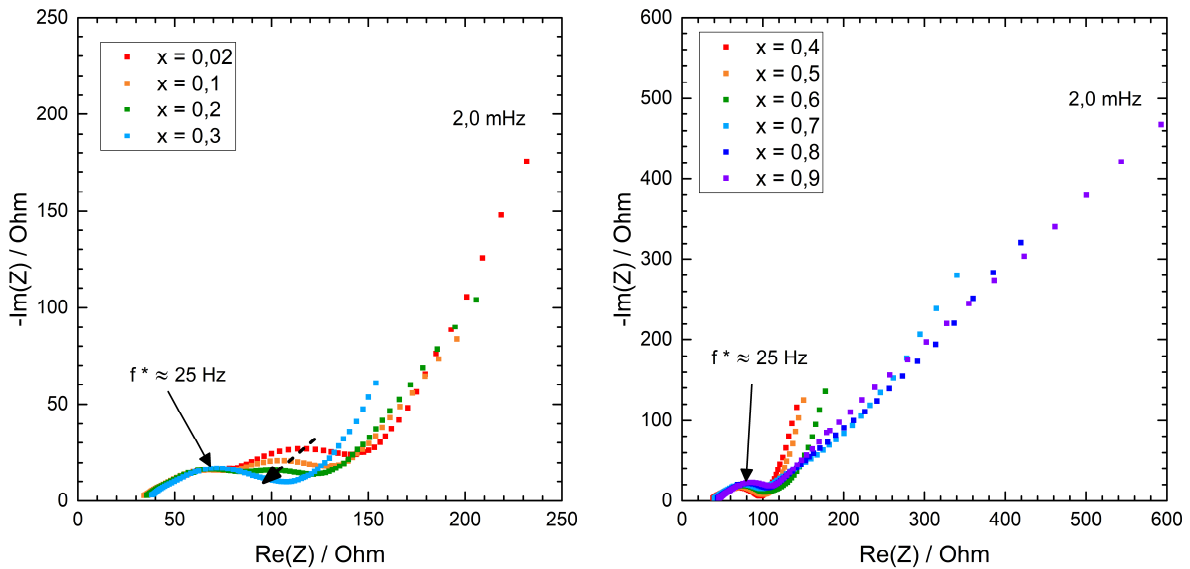


Figure 4.68. Spectres d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ BM-30 pour $0 \leq x \leq 0,9$.

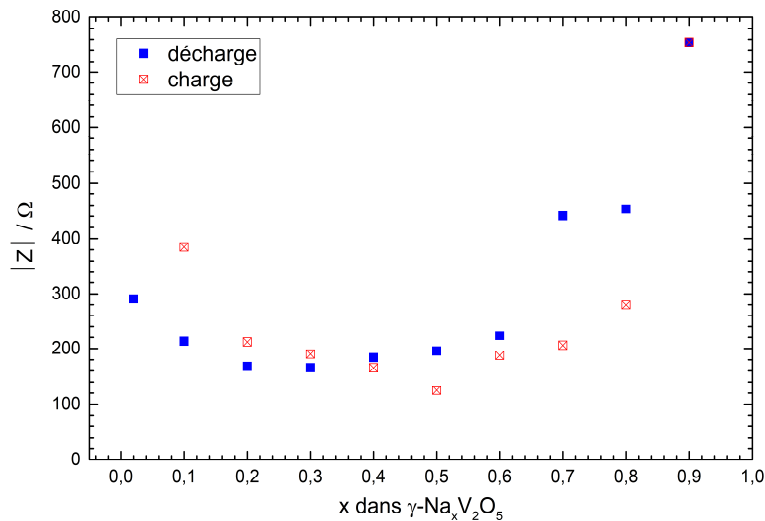


Figure 4.69. Evolution de l'impédance de l'électrode γ -Na_xV₂O₅ BM30 en fonction du taux de sodium. Les mesures sont effectuées après réduction (en bleu) et après oxydation (en rouge).

2- L'examen des diagrammes pour les compositions $0,02 < x < 0,3$ indique la présence de deux contributions à hautes fréquences. Outre la composante du transfert de charge avec une fréquence caractéristique de 20 Hz un second demi-cercle est visible à plus basse fréquence (1 Hz). Ce comportement s'atténue dès que le taux d'insertion croît et disparaît pour $x = 0,3$.

Il pourrait être dû à un film passivant soit formé lors du broyage puis éliminé par passage du courant soit une couche de passivation résultat d'une réaction chimique entre la surface développée de l'oxyde broyé et l'électrolyte. Des contributions de ce type ont été observées dans le cas de V₂O₅ nanométrique sur le matériau initial et pour les faibles taux d'insertion [29] alors que ce phénomène n'est pas observé pour les oxydes de surface électrochimique moindre, V₂O₅ micrométrique et γ -V₂O₅.

Quelques diagrammes d'impédance typiques des composés γ -Na_xV₂O₅ BM-30 sont analysés dans la **Figure 4.70** pour $x = 0,02$, $x = 0,3$, $x = 0,6$ et $x = 0,9$.

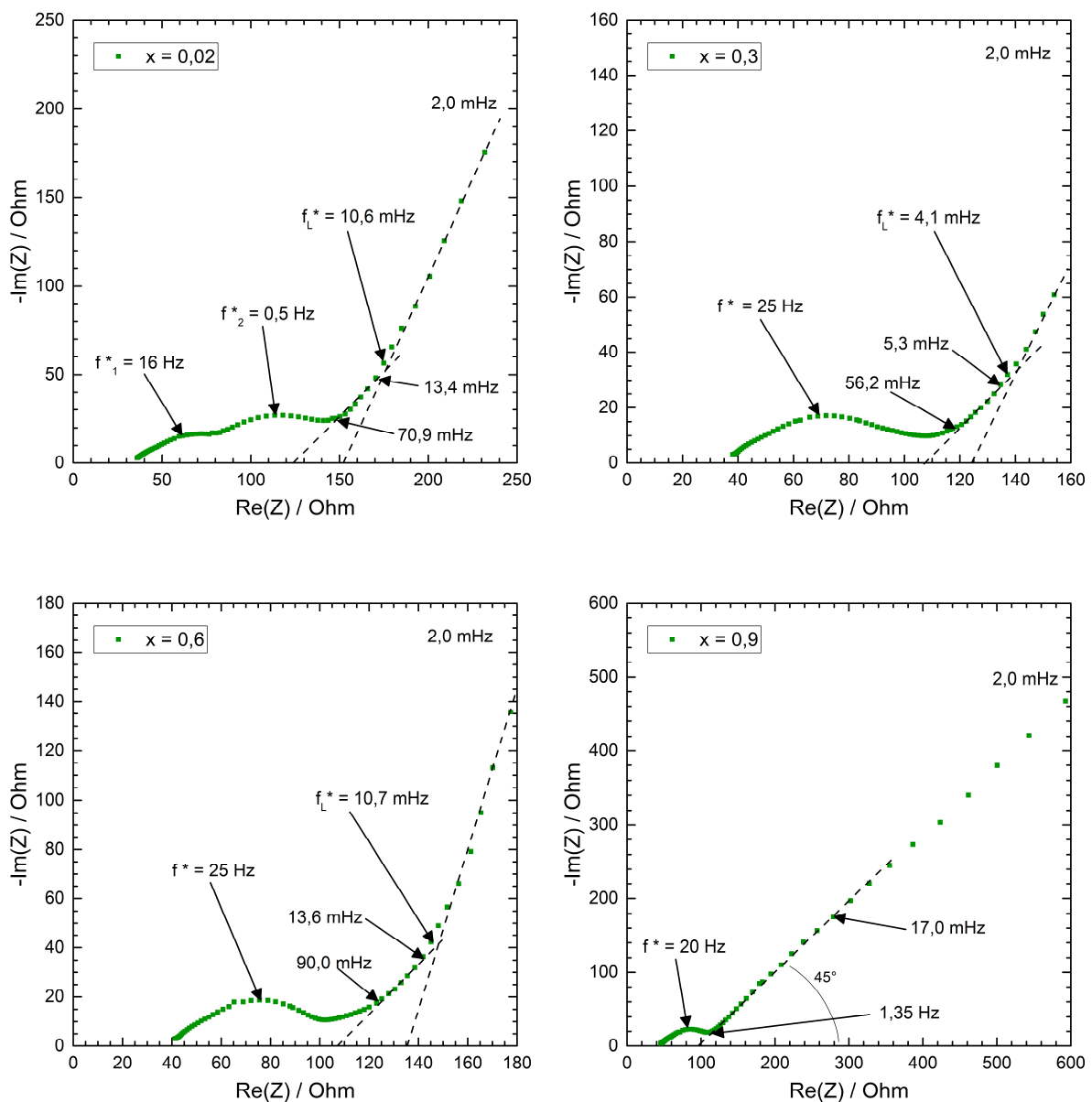


Figure 4.70. Représentation de Nyquist des spectres d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ BM-30 mesurés en réduction pour des taux d'insertion de sodium de $x = 0,02$, $x = 0,3$, $x = 0,6$ et $x = 0,9$.

Un domaine de Warburg peut être observé pour tous les taux d'insertion étudiés. D'autre part, on note la présence d'une remontée capacitive pour un grand domaine de composition $0,02 \leq x \leq 0,8$ et seule la composition $x = 0,9$ donne lieu à l'absence de la remontée capacitive, ce qui indique plutôt une diffusion plus faible pour ce point.

Pour le spectre d'impédance obtenu à $x = 0,02$, on observe bien la présence de deux demi-cercles, (le premier situé à 16 Hz correspondant à la résistance de transfert de charge) signalée en début d'étude et absente à partir de $x = 0,3$.

Effectivement pour les taux d'insertion $0,3 \leq x \leq 0,6$, on note la disparition de la seconde contribution à 0,5 Hz au profit d'une représentation conventionnelle avec un seul demi-cercle correspondant au transfert de charge centré sur environ 25 Hz, un domaine de Warburg et une remontée capacitive quel que soit le taux d'insertion dans ce domaine de composition.

Pour les taux $x \geq 0,7$, on remarque une disparition progressive de la remontée capacitive au profit d'un domaine de Warburg plus expansé qui indique probablement une diminution de la vitesse de diffusion des ions Na⁺ pour ces compositions riches en sodium.

Enfin, on remarque que la fréquence caractéristique du demi-cercle associé au transfert de charge reste constante (≈ 25 Hz) tout au long du processus d'insertion. Les variations de R_{tc} en fonction de x sont très limitées au cours de la réaction avec une valeur moyenne de 60/65 Ω pour $0 < x < 0,6$ puis au-delà une croissance jusqu'à 80 Ω pour $x = 0,9$ (**Figure 4.71**). Par conséquent, la densité de courant d'échange j_0 est quasi constante sur l'ensemble du processus avec $j_0 = 0,4/0,3$ mA cm⁻². L'élément le plus important dans l'analyse de la partie transfert de charge se trouve dans les valeurs de C_{dl} résumées dans la **Figure 4.72**. Des valeurs très élevées, 130-100 μ F sont obtenues pour $x \leq 0,2$, puis la capacité de double couche reste à peu près constante tout au long du processus d'insertion avec une valeur moyenne de 80–90 μ F. Il est difficile de relier cette baisse soudaine de C_{dl} au domaine monophasé mis en évidence pour BM-30 car la variation de volume de maille est infime et d'autre part la précision sur la détermination de la fréquence caractéristique du transfert de charge est entachée par la présence du second système vers 1 Hz. Cependant, dès l'apparition de la phase sodiée, C_{dl} se stabilise vers 80-90 μ F aussi bien en zone diphasée $0,2 \leq x \leq 0,4$ qu'en solution solide $0,4 < x \leq 0,95$. D'autre part, la valeur quasi constante de C_{dl} signe l'absence de variation significative de surface électrochimique lors de la réaction alors qu'une augmentation de 50% a été observée dans le cas du composé non broyé. La plus faible taille des cristallites de l'oxyde BM-30, 35 nm contre 90 nm permet sans doute de mieux accommoder les contraintes structurales liées à l'apparition de la phase sodiée, ici γ -Na_{0,4}V₂O₅.

La réduction de la taille des cristallites a été rapportée comme favorisant l'étendue des domaines de solution solide au détriment des domaines diphasés. C'est le cas du composé V₂O₅ nanométrique [31] mais aussi de composés comme LiMn₂O₄ [33] ou LiFePO₄ [34]. Les valeurs de C_{dl} sont ici très supérieures à celles du composé non broyé, variant de 18 μ F sans sodium intercalé à 32 μ F pour γ -Na_{0,94}V₂O₅. Cet écart important démontre que le composé broyé développe pour la même surface apparente de 1 cm² et la même masse de matière active (8 mg) une surface électroactive au moins 4 à 5 fois plus importante que son homologue non broyé.

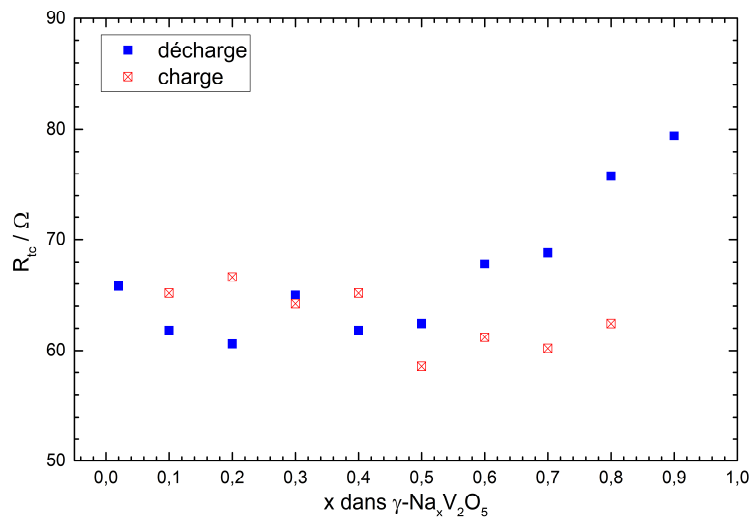


Figure 4.71. Evolution de R_{tc} en fonction de x dans γ -Na_xV₂O₅ BM-30.

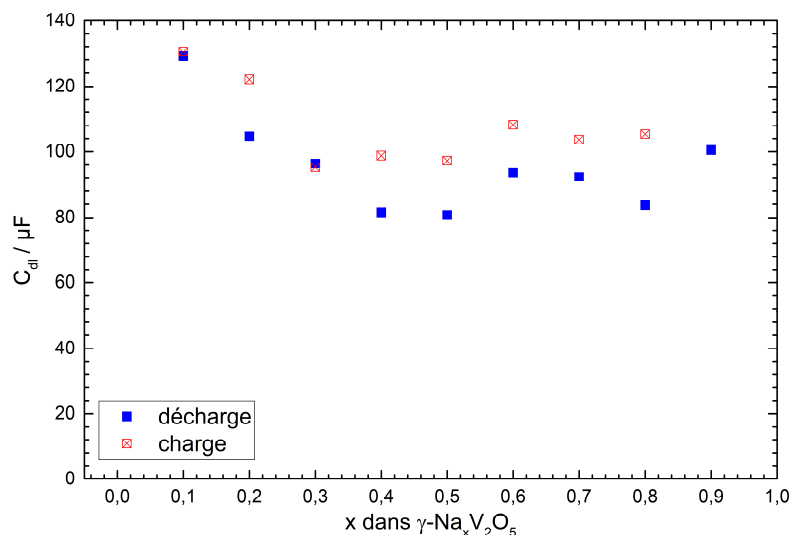


Figure 4.72. Evolution de C_{dl} en fonction de x dans γ -Na_xV₂O₅ BM-30.

Le coefficient de diffusion chimique apparent du sodium est déterminé en utilisant l'équation (1). L'évolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de $\omega^{-1/2}$ issue des domaines de Warburg obtenus pour chaque taux d'insertion et servant à l'extraction des pentes A_w est représentée dans la **Figure 4.73**. En tenant compte du diphase connu pour $0,1 < x < 0,4$, des volumes molaires moyens V_m sont recalculés. Les calculs de coefficients de diffusion chimique D_{Na} en fonction de x ont été effectués en prenant une surface de 1 cm^2 . Les résultats sont présentés dans la **Figure 4.74**.

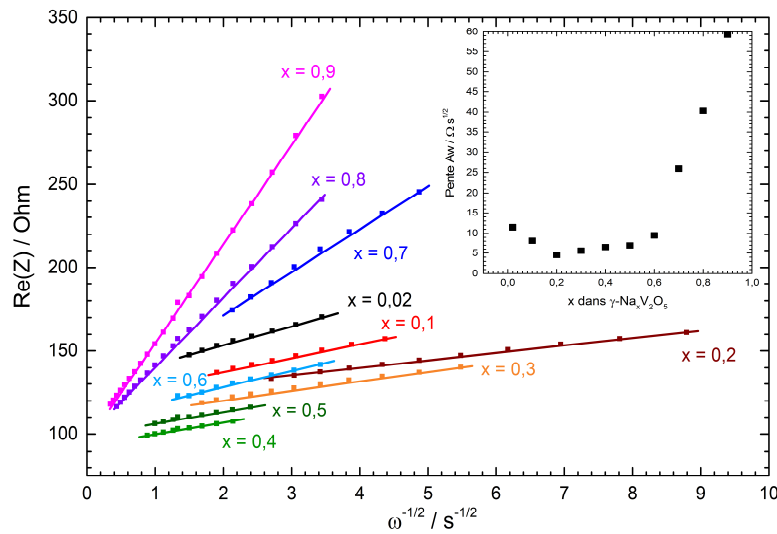


Figure 4.73. Evolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de l'inverse de la racine carrée de la fréquence dans chaque domaine de Warburg pour γ -Na_xV₂O₅ BM-30.

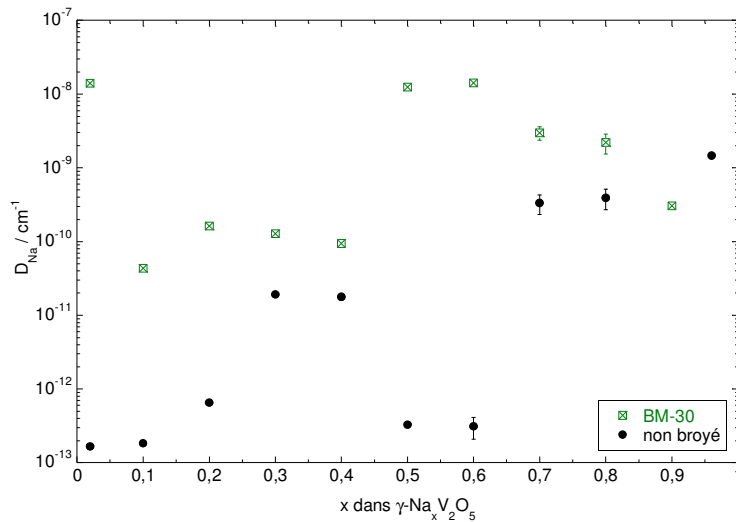


Figure 4.74. Evolution du coefficient de diffusion chimique D_{Na} en fonction de x dans γ -Na_xV₂O₅. Symboles noirs : composé non broyé, symboles verts : BM-30.

La conclusion essentielle de cette étude est la mise en évidence d'une diffusion plus lente dans le domaine de diphase $0,1 \leq x \leq 0,4$. En solution solide, c'est-à-dire d'une part pour

$x = 0,02$ et d'autre part pour $x \geq 0,5$ la diffusion est beaucoup plus rapide d'abord de deux ordres de grandeur pour $x = 0,5$ et $0,6$ puis d'une décade et demi pour $x = 0,7$ et $0,8$ et enfin seulement deux fois plus rapide pour $x = 0,9$.

L'autre enseignement de ce résultat est que la diffusion du sodium est plus rapide de façon significative dans le composé broyé quel que soit le taux d'insertion x par rapport au composé non broyé. Si l'on prend en compte l'écart de surface électrochimique évalué aux alentours d'un facteur 4 à 5 d'après les valeurs de C_{dl} , la **Figure 4.75** indique des écarts réduits mais des valeurs de D_{Na} encore supérieures dans le cas du composé broyé ou proches. Ces mesures expliquent la meilleure réponse à l'augmentation de la densité de courant mise en évidence précédemment. Tous les paramètres électrochimiques que sont l'impédance (**Figure 4.69**), la résistance de transfert de charge (**Figure 4.71**) et la capacité de double couche (**Figure 4.72**) présentent des évolutions modérées et surtout complètement réversibles comme indiqué par leurs mesures en oxydation. Ceci est en accord avec la réversibilité de la réponse structurale du matériau γ -Na_xV₂O₅ BM-30.

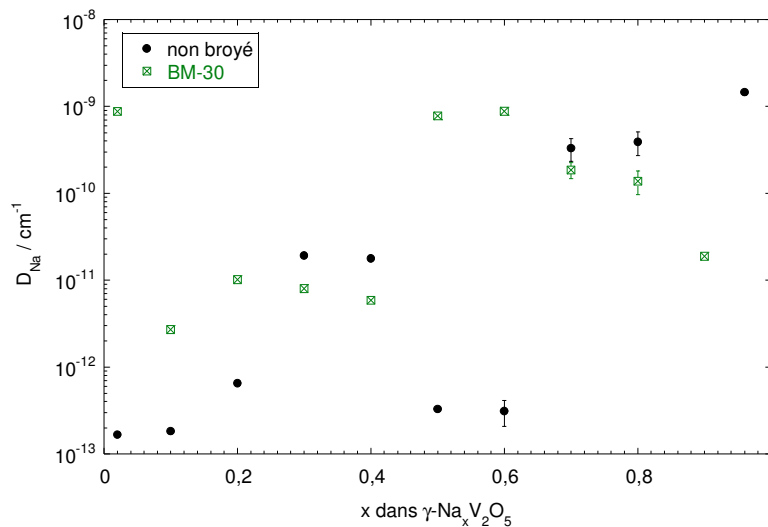


Figure 4.75. Evolution du coefficient de diffusion chimique D_{Na} en fonction de x dans γ -Na_xV₂O₅ en prenant une surface 4 fois plus grande pour le composé broyé (symboles verts).

B- Etude cinétique de la première charge

Les spectres d'impédances mesurés pendant la charge pour le composé BM-30 sont représentés dans la **Figure 4.76**.

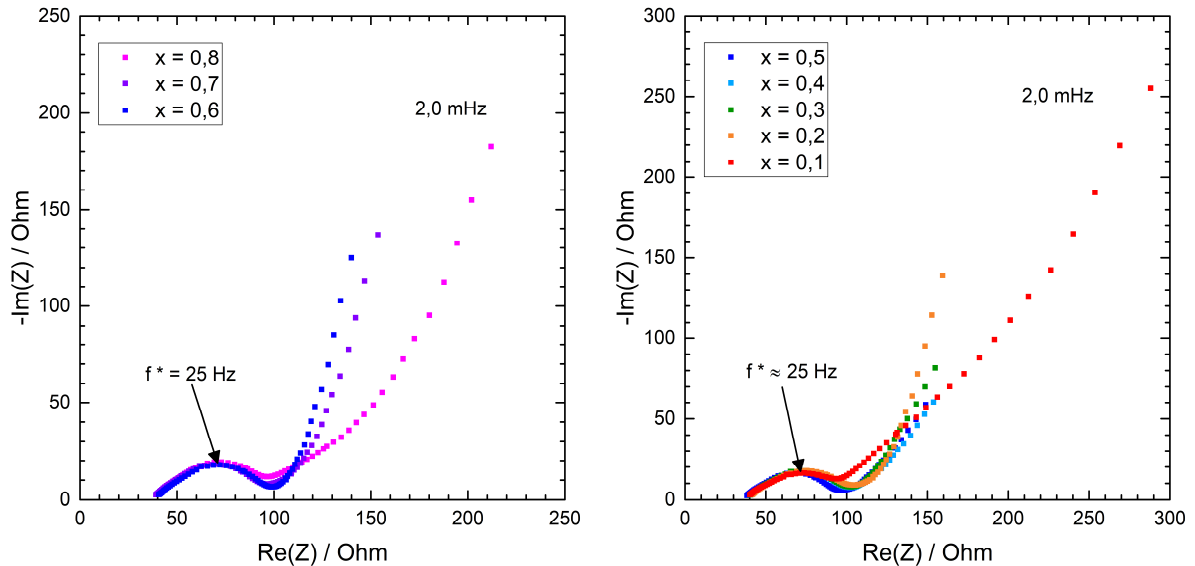


Figure 4.76. Représentation de Nyquist des spectres d'impédance d'électrodes γ -Na_xV₂O₅ BM-30 mesurés en oxydation pour $0,9 \geq x \geq 0,5$.

Comme dans le cas de la décharge, on note ici la présence, sur tous les spectres enregistrés, d'un domaine de Warburg et d'une remontée capacitive. On peut d'ores et déjà en déduire que la diffusion des ions sodium est plus rapide lors de leur extraction du composé BM-30 que dans le cas de la formulation non broyée où on ne détectait ni Warburg, ni remontée capacitive.

De la même façon que pour le composé non broyé, une comparaison des spectres d'impédance obtenus pour un même taux d'insertion en décharge et en charge a été réalisée afin d'avoir une idée de la réversibilité des phénomènes électrochimiques mis en jeu. Une comparaison des spectres d'impédance obtenus pour $x = 0,6$, $x = 0,3$ et $x = 0,1$ en réduction et en oxydation est présentée dans la **Figure 4.77**. On constate que les spectres obtenus en décharge et en charge pour $x = 0,6$ et $x = 0,3$ présentent des allures très proches avec des valeurs d'impédance équivalentes et des domaines de Warburg suivis de remontées capacitives. Le système semble donc se comporter de la même façon en décharge et en charge. Le diagramme d'impédance obtenu pour $x = 0,1$ présente cependant une différence notable puisque la seconde contribution (représentée par le second demi-cercle vers 1 Hz) observée en réduction ne réapparaît pas à l'issue de la charge.

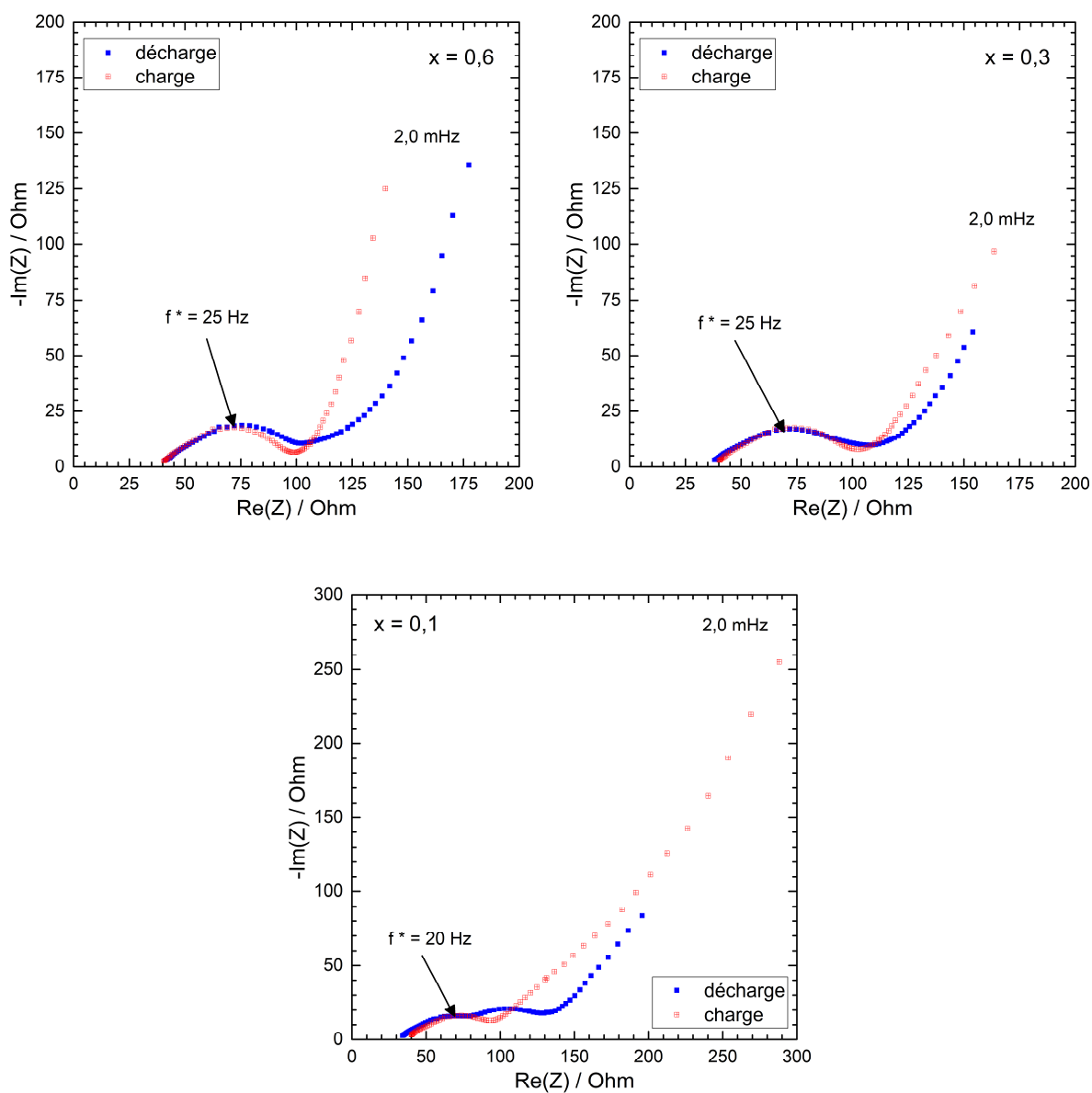


Figure 4.77. Comparaison des représentations de Nyquist des spectres d'impédance d'électrodes $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ mesurés en réduction et en oxydation pour les taux d'insertion : $x = 0,6$; $x = 0,3$ et $x = 0,1$.

IV. 3. Mise en place de mesures par spectroscopie Raman *in situ* / *operando* : Premiers résultats

Comme nous l'avons détaillé précédemment, les mesures *ex-situ* sont réalisées lorsque le matériau d'électrode est chargé/déchargé ou partiellement chargé/déchargé. Cela signifie que plusieurs expériences doivent être réalisées de façon à pouvoir effectuer une mesure à plusieurs taux de décharge et/ou de charge. Cette approche *ex-situ*, bien que riche de renseignements présente les inconvénients suivants :

- Elle expose le matériau à un environnement extérieur lors de son transfert pour d'autres expériences ;
- Elle favorise les contaminations par l'opérateur lors du désassemblage ;
- Elle ne permet pas le suivi sur le même échantillon, l'électrode étant difficilement utilisable une fois démontée de la pile bouton ;
- Elle requiert par conséquent un grand nombre d'expériences et un grand volume de temps.

Une solution pour parer à tous ces inconvénients, tout en améliorant la précision et la fiabilité des données, est de réaliser un suivi dans la cellule électrochimique (*in situ*) en fonctionnement (*operando*). La spectroscopie Raman est très bien adaptée à ce type d'étude, et l'équipe a déjà mis en œuvre la spectroscopie Raman *operando* sur des films minces de α -V₂O₅ [35]. Le suivi *in situ/operando* pour l'étude des matériaux de batteries lithium-ion a été développé [36] et adapté à plusieurs techniques de caractérisations structurales. Citons par exemple la diffraction des rayons X et des neutrons [37-39], la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [40], la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) [32], la spectroscopie Mössbauer [41,42].

Notre objectif est donc de réaliser une cellule électrochimique adaptée à une étude *in situ/operando* par spectroscopie Raman d'électrodes composite de γ' -V₂O₅ en milieu sodié. Cette cellule doit être adaptée sur le microscope Raman confocal HR800 Horiba Jobin Yvon du laboratoire (cf. description du spectromètre en Annexe 2). L'échantillon placé sous l'objectif longue distance (*50 LWD) est excité par le laser à travers l'objectif du microscope et la lumière diffusée est collectée en rétrodiffusion à 180°.

IV.3.1. Dispositif expérimental

Contraintes liées au suivi *operando*

Le suivi *in situ/operando* par spectroscopie Raman consiste à réaliser des scans réguliers du matériau en fonctionnement. Dans le cas d'une batterie au sodium, cela nécessite, l'élaboration d'une cellule électrochimique qui répond aux critères suivants :

- La cellule doit être étanche à l'air.
- Elle doit être suffisamment spacieuse pour contenir les électrodes.
- Elle doit être fabriquée dans un matériau non susceptible de réagir en présence de l'électrolyte.
- Les contacts électriques reliés aux électrodes doivent être accessibles et isolés les uns des autres.
- Elle doit intégrer une fenêtre en verre (quartz), transparente au rayonnement laser, étanche et de dimensions adaptées.
- L'électrode de travail doit être placée derrière la fenêtre en quartz. L'utilisation d'un objectif longue distance (LWD 50) autorise une distance maximale entre l'objectif et la surface de l'électrode de 17 mm.
- La veine d'électrolyte entre l'échantillon et la fenêtre doit être la plus mince possible afin de minimiser l'atténuation du signal Raman par absorption.
- Le signal Raman de l'électrolyte ne doit pas masquer celui du matériau à étudier.

Choix de l'électrolyte

Le carbonate de propylène (ainsi que les autres esters de carbonates communément utilisés comme électrolytes tels que DMC, EC) présentent des modes de vibration intenses vers 710, 850, et 960 cm⁻¹ et ne sont donc pas adaptés à une étude *in situ* de γ' -V₂O₅. L'anion perchlorate ClO₄⁻ présente un mode de vibration intense à 934 cm⁻¹ qui n'interfère pas avec ceux de γ' -V₂O₅.

D'après notre banque de données de spectres Raman obtenus au laboratoire, l'acétonitrile est le solvant le moins pénalisant, puisqu'il ne présente que deux modes de vibration intenses dans la région 50-1000 cm⁻¹, situés vers 380 et 920 cm⁻¹. Ainsi, le spectre Raman mesuré dans le cas d'un électrolyte composé de NaClO₄ dissous dans du CH₃CN (1M) (**Figure 4.78**) fait apparaître trois bandes de vibration principales à 381, 920 et 934 cm⁻¹ et deux bandes de

moindre intensité à 626 et 750 cm⁻¹. Cet électrolyte a été sélectionné pour effectuer nos mesures *in situ*.

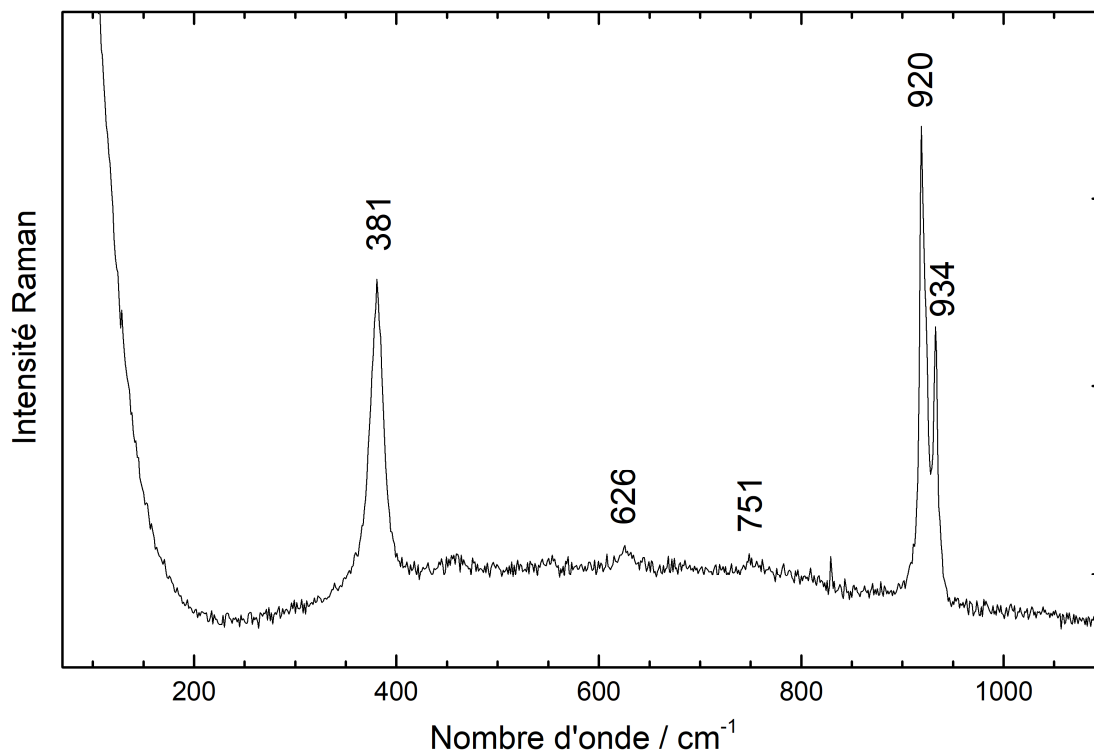


Figure 4.78. Spectre Raman de l'électrolyte 1M NaClO₄ / CH₃CN.

Conception du prototype de cellule électrochimique in situ

La cellule électrochimique a été conçue au laboratoire, il s'agit d'une cellule en verre à trois électrodes présentant une face en quartz derrière laquelle l'électrode de travail est positionnée au plus près (**Figures 4.79 et 4.80**). Cette électrode de travail est une électrode composite de γ -V₂O₅ de diamètre 8 mm, pressée sur une grille en inox maintenue par un tortillon en or. L'électrolyte, composé de NaClO₄ dissous dans du CH₃CN (1 mol L⁻¹), assure la conduction ionique et fournit les ions sodium nécessaires à la décharge. La contre-électrode peut donc être constituée d'un tortillon de grande surface en aluminium au lieu de sodium métallique. Un fil d'or sert de pseudo-référence.

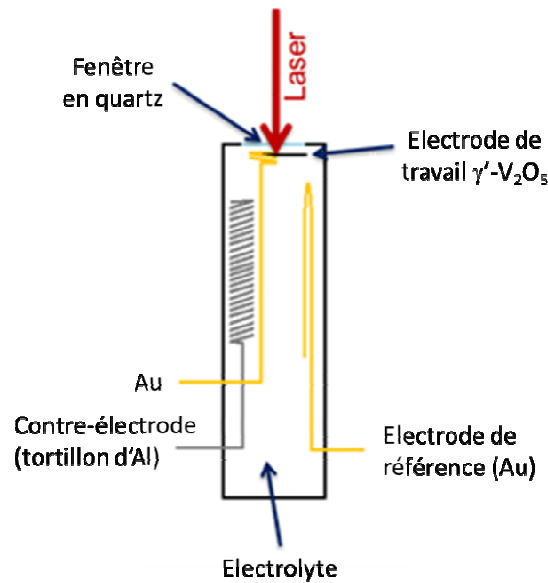


Figure 4.79. Schéma de la cellule électrochimique *in situ operando*.

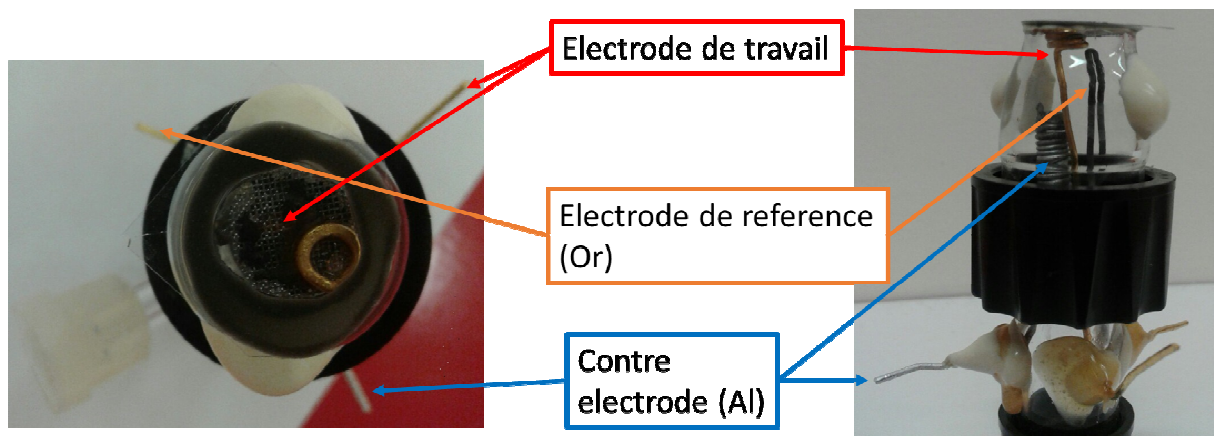


Figure 4.80. Photo vue du dessus (à gauche) et de profil (à droite) de la cellule électrochimique *in situ operando*.

Les conditions d'acquisition en fonctionnement ont été les suivantes : Un régime de C/5 est appliqué lors de la décharge et une acquisition Raman est effectuée tous les pas $\Delta x = 0,02$ jusqu'à la composition $x = 0,7$. Pour $0,7 < x < 0,97$, un pas un peu plus grand $\Delta x = 0,05$ a été choisi. Dans cette étude préliminaire, nous avons opté pour des conditions d'acquisition en régime de « pseudo équilibre », à savoir que les enregistrements de spectres Raman ont été réalisés à courant nul, après un temps de relaxation de 10 mn pour chaque pas de composition. Cette procédure a été adoptée afin d'être compatible avec le temps d'acquisition des spectres allant jusqu'à 20 minutes.

IV.3.2. Suivi *in situ/operando* de la première décharge

La courbe galvanostatique obtenue lors du suivi *in situ operando* de la première décharge de γ' -V₂O₅ à C/5 est présentée en **Figure 4.81**.

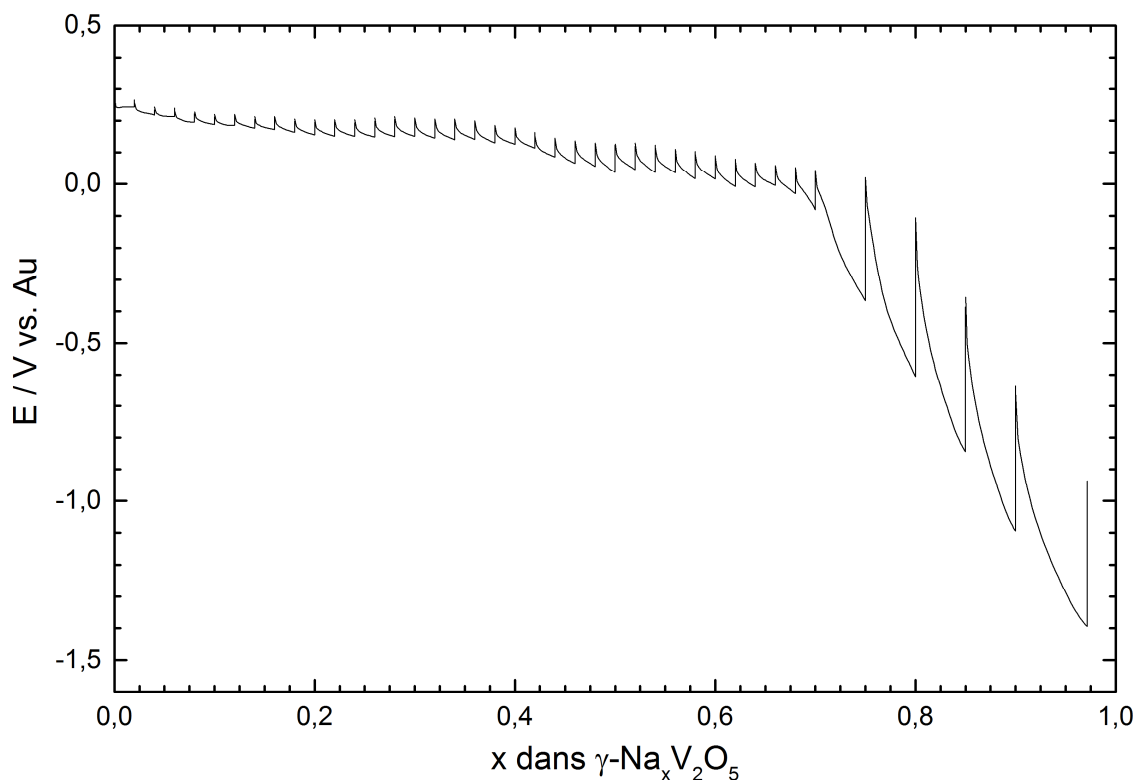


Figure 4.81. Courbe galvanostatique de première décharge de γ' -V₂O₅ dans la cellule électrochimique *in situ*. Régime C/5. Milieu 1M NaClO₄ / CH₃CN.

Sur cette Figure, on constate la présence d'un quasi plateau de potentiel autour de 0,15 V vs. Au, suivie d'une chute de potentiel se produisant à partir de $x = 0,7$.

Le potentiel à circuit ouvert (E_{OCV}) mesuré pour γ' -V₂O₅ est de 0,28 V vs. Au (il est de 3,5 V vs. Na⁺/Na). On retrouve ici le profil de décharge de γ' -V₂O₅ vis-à-vis de l'insertion du sodium malgré une légère dérive du potentiel. Cette dérive est imputée à l'utilisation d'un fil d'or en tant que pseudo référence dans la cellule Raman *in situ*.

Le continuum de spectres Raman obtenus dans les conditions décrites ci-dessus pendant la première décharge d'une électrode de γ' -V₂O₅ est présenté dans la **Figure 4.82**.

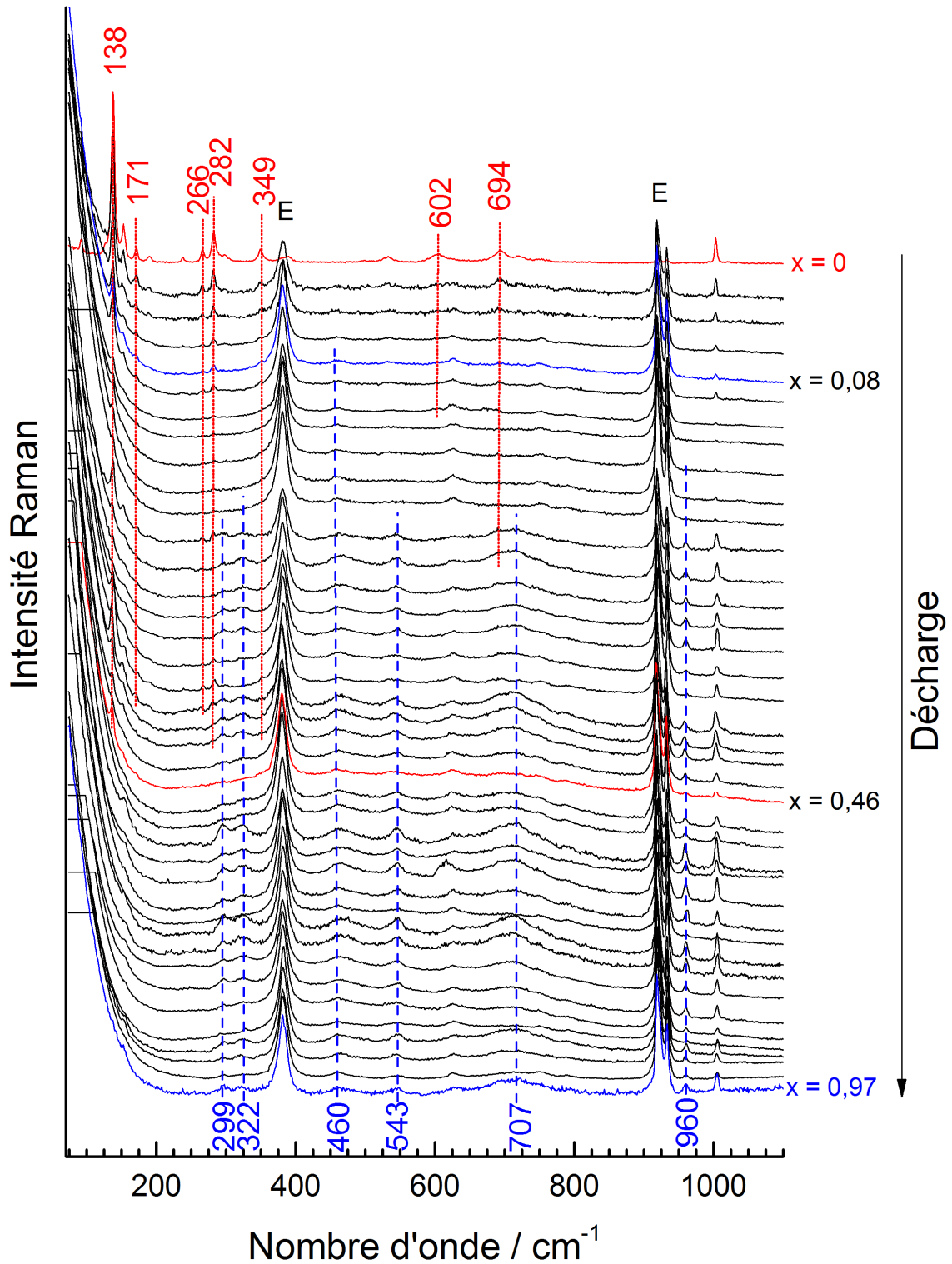


Figure 4.82. Continuum de spectres Raman *in situ operando* obtenus pendant la première décharge d'une électrode de γ' -V₂O₅ en milieu 1M NaClO₄/CH₃CN. Régime C/5. E : bandes Raman de l'électrolyte. En rouge : bandes Raman de γ' -V₂O₅. En bleu : bandes Raman de la phase sodiée.

L'examen des spectres Raman en décharge fait apparaître les tendances suivantes : la disparition des modes à 138, 171, 266, 282, 349, 602 et 694 cm⁻¹, indicateurs de la présence de γ -V₂O₅ au profit des modes à 299, 322, 460, 543, 707 et 960 cm⁻¹ caractéristiques de la phase sodiée. Néanmoins, en mode *in situ*, on observe très rapidement l'apparition d'un bruit de fond assez important qui s'intensifie au cours de la décharge. Par exemple, la **Figure 4.83** montre les spectres bruts obtenus pour deux taux d'insertion : $x = 0$ et $x = 0,4$. L'augmentation de l'intensité du bruit de fond dû à l'électrolyte est bien visible pour le taux $x = 0,4$ par rapport au composé initial à $x = 0$. Ce bruit de fond est caractérisé par une intensité très forte aux basses fréquences et un soulèvement de la ligne de base entre 300 et 800 cm⁻¹. Afin de rendre compte de la totalité du signal et surtout des bandes de vibrations présentes à basses fréquences, nous avons procédé à un traitement des spectres afin de soustraire ce bruit de fond.

Le continuum de spectres Raman *in situ operando* traités est présenté dans la **Figure 4.84**.

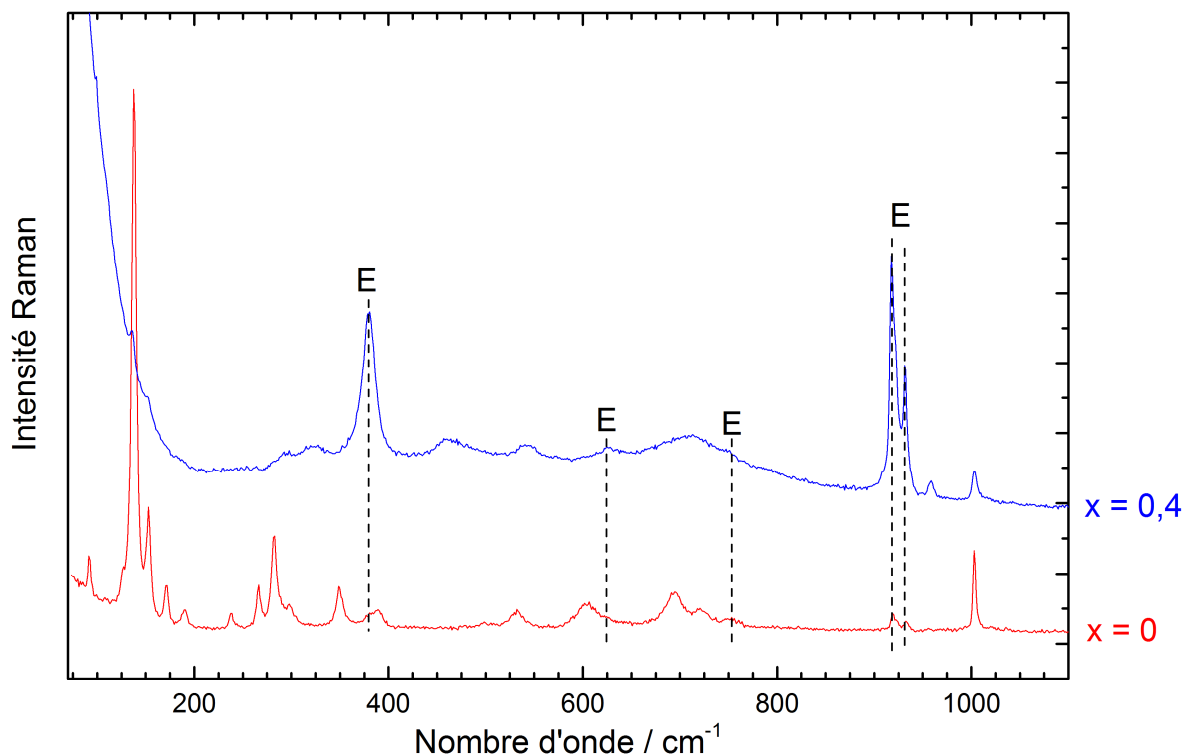
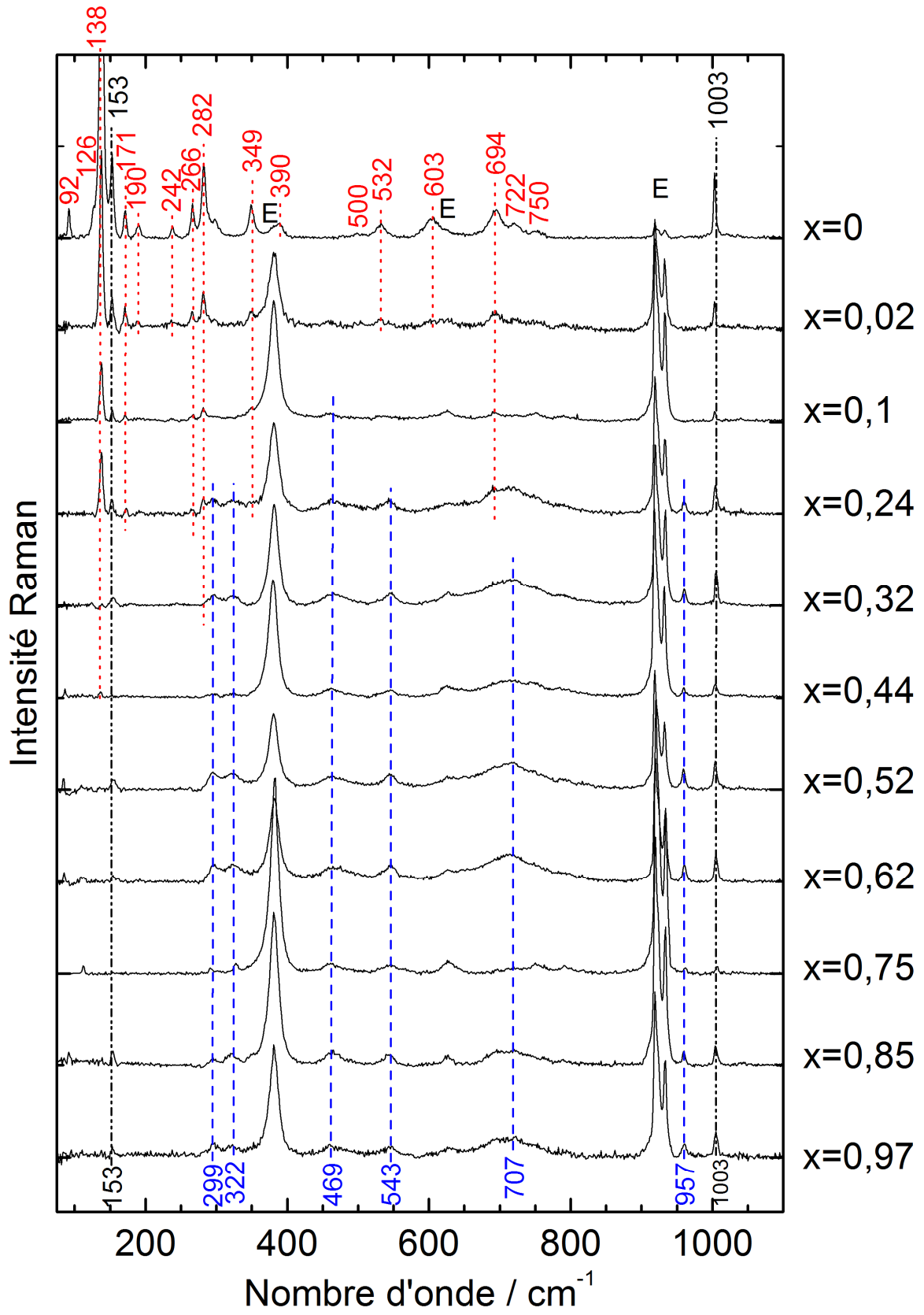
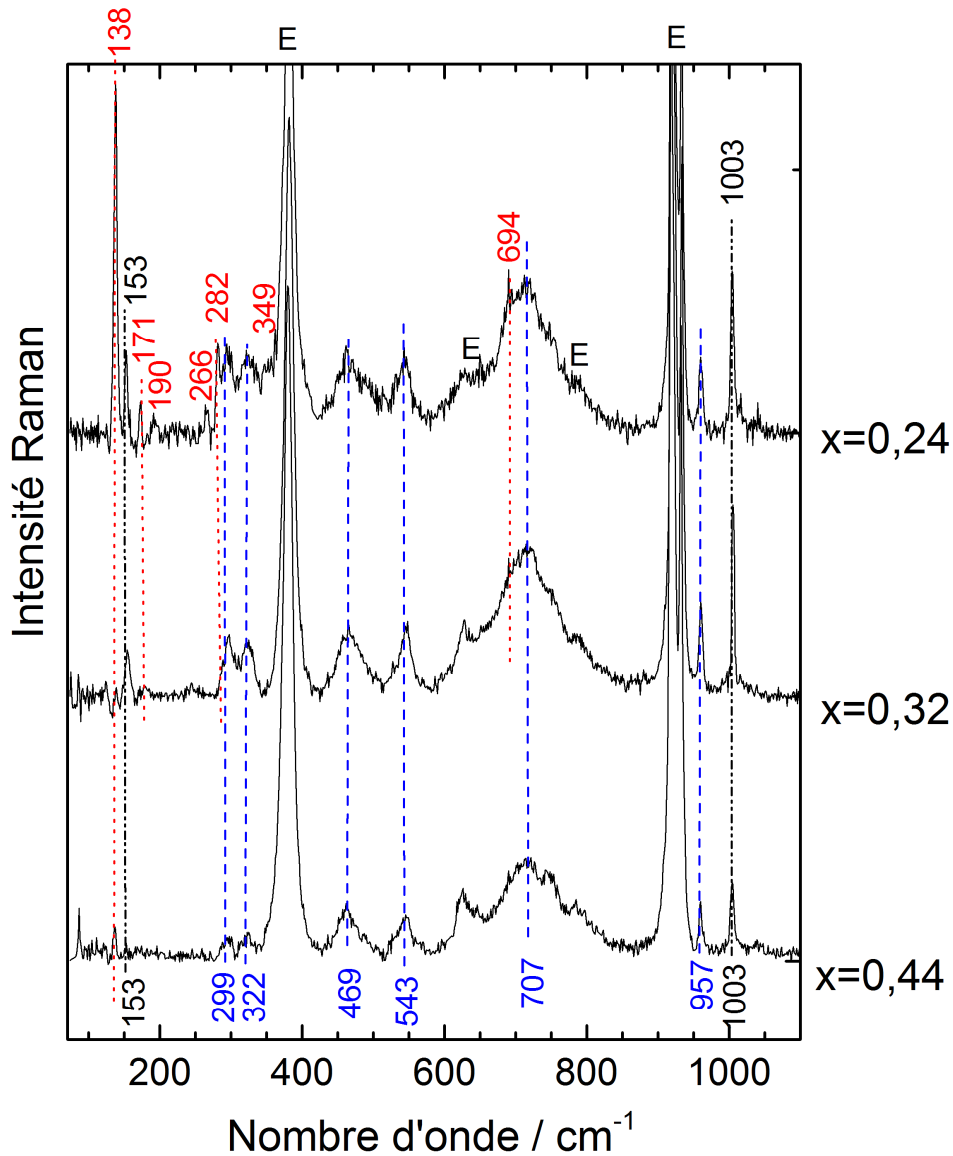


Figure 4.83. Spectres Raman bruts obtenus lors de la première décharge de l'électrode de γ -NaV₂O₅ pour $x = 0$ et $x = 0,4$ en analyse Raman *in situ operando*. E : bandes Raman de l'électrolyte.



(a)



(b)

Figure 4.84. Spectres Raman *in situ operando* après traitement lors de la première décharge de l'électrode de γ' -V₂O₅ pour $0 \leq x \leq 0,97$. En rouge : bandes Raman de γ' -V₂O₅. En bleu : bandes Raman de la phase sodiée. En noir : bandes communes aux deux phases. E : bandes de l'électrolyte.

Sur la **Figure 4.84a**, une sélection de spectres Raman obtenus lors de la première décharge est présentée. Le spectre obtenu pour $x = 0$ correspond à l'empreinte Raman de γ' -V₂O₅ avec ses bandes de vibration caractéristiques situées à 92, 126, 138, 153, 171, 190, 242, 266, 282, 349, 390, 500, 532, 603, 694, 722, 750 et 1003 cm⁻¹.

A partir de $x = 0,02$, on note la diminution progressive de l'intensité de ces raies puis leur disparition progressive. Pour $x = 0,24$, seules les bandes à 138, 171, 266, 282, 349 et 694 cm⁻¹ sont encore présentes et disparaissent ensuite. Pour $x = 0,44$, on ne discerne plus que la raie de la phase γ' -V₂O₅ située à 138 cm⁻¹. A l'inverse, on note l'apparition progressive de nouvelles bandes de vibration indiquées en bleu : à 469 cm⁻¹ pour $x = 0,1$, à 299, 322, 469, 543, 707 et

957 cm⁻¹ pour $x = 0,32$. Ces bandes, qui appartiennent à la phase sodiée γ -Na_xV₂O₅ persistent jusqu'à la fin de la décharge ($x = 0,97$).

Au-delà de $x = 0,44$, seule l'empreinte Raman de la phase γ -Na_xV₂O₅ est présente avec ses 6 bandes de vibration caractéristiques situées à 299, 322, 469, 543, 707 et 957 cm⁻¹.

Le domaine de coexistence des phases γ' -V₂O₅ et γ -Na_xV₂O₅ déterminé dans des conditions de mesures *operando* correspond ainsi à l'intervalle de composition $0,1 \leq x \leq 0,44$.

Il est à noter que les deux bandes à 153 et 1003 cm⁻¹ (indiquées en noir) sont communes à γ' -V₂O₅ et γ -Na_xV₂O₅ et ne peuvent donc pas servir de sonde de la présence de l'une ou l'autre des deux phases pour déterminer les limites du domaine diphasé.

L'agrandissement présenté en **Figure 4.84b** permet de mieux se rendre compte de la présence des deux phases dans l'intervalle de composition $0,24 \leq x \leq 0,44$.

On observe en effet la disparition progressive des bandes de vibration de γ' -V₂O₅ qui sont au nombre de 7 pour $x = 0,24$ (à 138, 171, 190, 266, 282, 349 et 694 cm⁻¹) mais qui ne sont plus que 3 pour $x = 0,32$ (à 138, 171 et 649 cm⁻¹) tandis qu'une seule bande à 138 cm⁻¹ subsiste pour $x = 0,44$. Dans cet intervalle de composition, les six bandes caractéristiques de la phase sodiée sont visibles, indiquant la présence d'un diphasage.

La **Figure 4.85** présente les positions des bandes de vibration observées sur les spectres Raman en fonction du taux de sodium. Les bandes de vibrations de la phase γ' -V₂O₅ sont indiquées en rouge, celles de la phase sodiée γ -Na_xV₂O₅ en bleu. Les bandes indiquées par des points noirs correspondent aux bandes communes aux deux phases.

Ce graphique permet bien de distinguer trois zones :

- Pour $x < 0,1$: une zone où seule la phase γ' -V₂O₅ existe avec 18 bandes présentes à 92, 126, 138, 153, 171, 190, 242, 266, 282, 349, 390, 500, 532, 603, 694, 722, 750 et 1003 cm⁻¹ ;
- Pour $0,1 \leq x \leq 0,44$: une zone diphasée où coexistent les deux phases γ' -V₂O₅ (bandes de vibration présentes à 138, 171, 190, 266, 282, 349 et 694 cm⁻¹) et γ -Na_{0,44}V₂O₅ (299, 322, 469, 543, 707 et 957 cm⁻¹) ;
- Pour $x \geq 0,44$: un domaine de solution solide correspondant à la présence unique de la phase sodiée γ -Na_xV₂O₅ avec ses bandes de vibration à 153, 299, 322, 469, 543, 707, 957 et 1003 cm⁻¹.

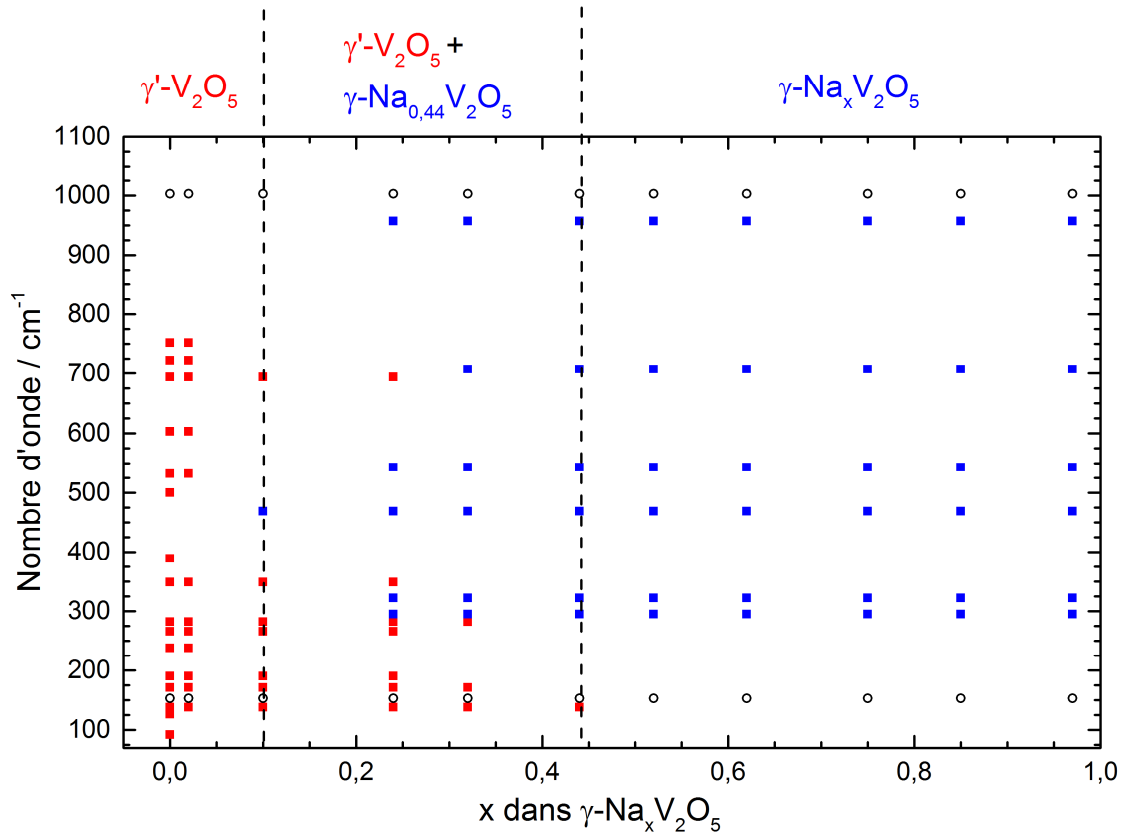


Figure 4.85. Suivi des bandes de vibrations observées en fonction du taux d'insertion lors de la première décharge de l'électrode de γ' -V₂O₅ pour $0 \leq x \leq 0,97$ en analyse Raman *in situ operando*. Phase γ' -V₂O₅ : carrés rouges. Phase γ -Na_xV₂O₅ : carrés bleus. Bandes communes aux deux phases : cercles noirs.

Il est intéressant de comparer ces résultats obtenus en dispositif Raman *operando* à ceux décrits précédemment en mode *ex situ* (section IV.1.2.A). La **Figure 4.86** illustre les diagrammes de phases obtenus pour le système γ' -V₂O₅ vs. Na dans les deux configurations de mesures. On note une disparité en ce qui concerne les limites des compositions relatives au domaine diphasé. En effet, le domaine diphasé qui s'étendait de $x = 0,05$ à $x = 0,7$ en mode *ex situ* est observé entre $x = 0,1$ et $x = 0,44$ en mode *operando*.

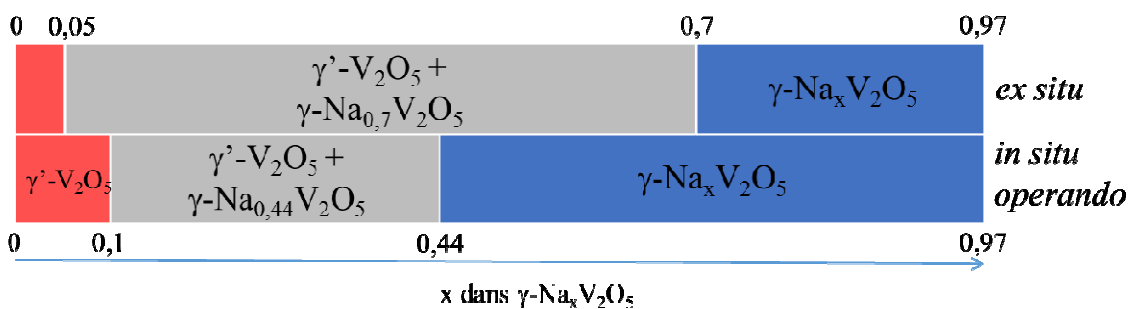


Figure 4.86. Diagrammes de phase déterminés lors de la première décharge de γ' -V₂O₅ par analyse Raman *ex situ* et *in situ operando*

La raison suivante peut être invoquée afin d'expliquer cette différence : le suivi Raman de la décharge a nécessité ici des périodes de relaxation. Cependant, ces temps de relaxation sont insuffisants comparés à ceux nécessaires pour atteindre l'équilibre (jusqu'à 16 heures). On est donc plus proche de mesures en mode dynamique « *operando* ».

Il est clair que pour les taux de sodium supérieurs à $x = 0,44$, la relaxation de dix minutes ne permet pas une homogénéisation du sodium dans le cœur de l'électrode. Une vision en dynamique d'une surface plus sodiée est ainsi atteinte par spectroscopie Raman.

En conclusion, cette étude préliminaire a permis d'une part de valider le prototype de cellule électrochimique Raman *in situ* conçu pour l'étude de γ' -V₂O₅. Elle permet également de confirmer la nature des changements structuraux intervenant pendant la première décharge de γ' -V₂O₅ : un processus diphasé conduisant à la formation de la phase sodiée γ -Na_xV₂O₅ a été clairement identifié dans des conditions de mesures *in situ operando*.

Il est intéressant de constater que les limites du domaine diphasé déduites du suivi Raman *operando* se distinguent de celles observées dans le cas de l'analyse Raman *ex situ* sur des électrodes « équilibrées ». Ceci s'explique naturellement par les conditions de mesures *operando* plus éloignées de l'équilibre, à l'origine d'un effet cœur-coquille, la « coquille » plus riche en sodium étant plus spécifiquement sondée par la spectroscopie Raman.

Pour poursuivre cette étude, l'utilisation d'un régime plus faible (C/50 par exemple) est envisagée, qui permettra l'acquisition de spectres Raman *in situ* réellement en *operando*, c'est-à-dire sous courant et sans temps de relaxation.

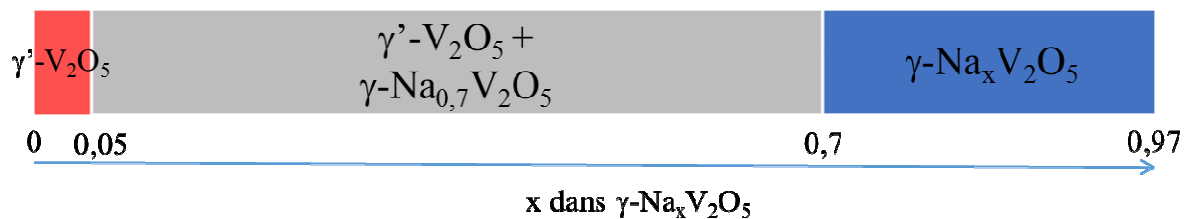
Conclusion

Les travaux de ce chapitre démontrent l'intérêt du concept de réseau hôte pré-déformé avec l'application du polymorphe γ' -V₂O₅ comme composé d'intercalation du sodium. Sa structure en feuillets fortement plissés ($a = 9,95 \text{ \AA}$ contre $11,52 \text{ \AA}$ pour la forme α -V₂O₅) et de distance inter-feuillets élevée ($c = 5,02 \text{ \AA}$ contre $4,37 \text{ \AA}$ pour la forme α -V₂O₅) rend l'insertion électrochimique du sodium facile ($3,3\text{V vs Na/Na}^+$), au même niveau de potentiel que celui de la réaction d'insertion du lithium et ce, malgré la différence de taille entre ces cations.

Sa synthèse est aisée via l'oxydation chimique de la forme lithiée γ -LiV₂O₅ préparée par carboréduction. Ses caractéristiques électrochimiques sont attractives avec une capacité spécifique de 147 mAh/g disponible en une étape à $3,3 \text{ V vs Na/Na}^+$ en première décharge correspondant à l'insertion de $0,97$ ion sodium par mole d'oxyde. La capacité rechargeable est limitée cependant à 70 mAh/g mais reste très stable en cyclage à régime modéré de $C/10$.

Des mesures d'impédance complexe ont pu établir que la diffusion ionique était très élevée dans le composé sodié et nullement pénalisée par la concentration élevée en sodium. On démontre que l'extraction de sodium est rendue difficile par la cinétique lente de transfert de charge du produit de réaction γ -Na_{0,7-0,97}V₂O₅. En outre l'augmentation importante de la distance inter-feuillets, de près de 2 \AA par rapport à celui de γ' V₂O₅ ainsi que la forte augmentation de volume molaire (+17%) se traduisent par une augmentation significative de la surface électrochimique (+50%). Une décohésion des grains de l'électrode composite est observée, suggérant un processus de charge pénalisé et effectivement peu quantitatif.

La réponse structurale du matériau étudiée en détail par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman a révélé un mécanisme diphasé qui peut être résumé par le diagramme de phase suivant :



La structure du bronze γ -Na_{0,7-0,97}V₂O₅ jamais synthétisé auparavant a été résolue via un affinement Rietveld des données de diffraction RX (Symétrie orthorhombique, Groupe d'espace *Pnma* $Z = 4$; $a = 9,756 \text{ \AA}$, $b = 3,626 \text{ \AA}$, $c = 11,949 \text{ \AA}$). Son spectre Raman a été identifié pour la première fois et une description complète à l'échelle atomique a pu être réalisée en s'appuyant sur les travaux récents de l'équipe effectués sur les composés vierge γ -V₂O₅ et lithié γ -LiV₂O₅.

Nous avons pu résoudre l'efficacité médiocre du processus de charge en réduisant la taille des cristallites d'un facteur 3, de 90 nm à 35 nm, par mécano-broyage du composé γ -V₂O₅ appelé BM-30. Ainsi l'efficacité de la charge passe de 50 à 90% au régime C/10. Le profil des courbes de décharge-charge est modifié pour donner lieu à un plateau de potentiel plus court et, pour $x > 0,4$, à une courbe de pente importante. Un bilan faradique identique de $x = 0,97$ est obtenu pour une tension d'arrêt de 1,75 V. L'étude par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman atteste de la formation du même composé sodié final γ -Na_{0,97}V₂O₅. Un diagramme de phase modifié est cependant obtenu, avec une réduction significative du domaine diphasé au profit d'un vaste domaine de composition de solution solide $0,4 < x \leq 0,97$ pour le composé broyé contre seulement $0,7 < x \leq 0,97$ pour le composé non broyé. Les paramètres de transfert de charge évoluent peu en cours de réduction et d'oxydation et présentent surtout des valeurs pratiquement identiques en charge et décharge ce qui constitue un critère de réversibilité électrochimique. Le coefficient de diffusion chimique du sodium dans le composé mécano-broyé BM-30 est identique ou supérieur à celui observé dans le composé non broyé selon le taux de sodium considéré. Le composé broyé développe une surface électrochimique 4 à 5 fois supérieure grâce à des cristallites de plus faible taille, ce qui permet une réaction de sodiation plus homogène. Ainsi, ce composé accommode plus facilement les contraintes structurales induites pendant l'insertion, donnant lieu à un domaine de solution solide plus étendu.

En conséquence, le comportement électrochimique du composé BM-30 présente un fort intérêt car il permet de conserver une capacité spécifique importante de 120 mAh g⁻¹ sur 70 cycles au régime C/10, disponible à un potentiel élevé de 3,2 V, soit une amélioration de 70% par rapport à son homologue non broyé. Un résultat remarquable réside dans le fait qu'une capacité spécifique du même ordre, stable sur près de 50 cycles, peut aussi être obtenue au régime C/2. Enfin, l'augmentation de surface et la diminution de la taille de cristallites sont responsables d'une diffusion plus homogène et d'un temps de réponse plus court pour le

transport du sodium dans le matériau. On dispose ainsi d'un matériau cathodique de capacité élevée, entre 130 et 100 mAh g⁻¹ dans une grande gamme de régimes allant de C/20 à C, avec encore 90 mAh g⁻¹ disponibles au régime 2C. Ces chiffres font du polymorphe γ -V₂O₅ le meilleur matériau d'électrode pour batteries au sodium parmi les oxydes et bronzes de vanadium. Ses performances rivalisent avec celles du composé de référence, l'oxyde NaNMC.

Bibliographie du chapitre IV

- 1- S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa, Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 4165–4168.
- 2- J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the γ -LiV₂O₅ Bronze, *Solid State Ion.* 50 (1992) 99-105.
- 3- J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, Crystal chemistry of electrochemically inserted Li_xV₂O₅, *J. Power Sources* 34 (1991) 103-111.
- 4- D. Muller-Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L. T. N. Huynh, L. M. P. Le, J. P. Pereira-Ramos, Electrochemically formed α' -NaV₂O₅: a new sodium intercalation compound, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 586-593.
- 5- K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303-4417.
- 6- K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503-11618
- 7- G. Venkatesh, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau, Amorphous sodium vanadate Na_{1.5+y}VO₃, a promising matrix for reversible sodium intercalation, *Electrochem. Comm.* 40 (2014) 100-102.
- 8- M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaim, C. Delmas, P2-Na_xVO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials, *Nat. Mater.* 12 (2013) 74-80.
- 9- D. Hamani, M. Ati, J. M. Tarascon, P. Rozier, Na_xVO₂ as possible electrode for Na-ion batteries, *Electrochem. Comm.* 13 (2011) 938-941.
- 10- X. Li, D. Wu, Y. N. Zhou, L. Liu, X. Q. Yang, G. Ceder, O3-type Na(Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25})O₂: A quaternary layered cathode compound for rechargeable Na ion batteries, *Electrochem. Com.* 49 (2014) 51-54.
- 11- M. Sathiya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. S. Prakash, Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, *Chem. Mater.* 24 (2012), 1846-1853.
- 12- J. Galy, J. Darriet, P. Hagenmuller, Li_xV₂O₅ Bronzes- Structure of Beta'-Phase and Refinement of Gamma-Phase Structure, *Rev. Chim. Miner.* 8 (1971) 509-522.

- 13- D. N. Anderson, R. D. Willett, Refinement of structure of LiV₂O₅, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 1476-1477.
- 14- R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925-946.
- 15- M. B. Smirnov, E. M. Roginskii, V. Yu Kazimirov, K. S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, V. S. Zhandun, Spectroscopic and computational study of structural changes in γ -LiV₂O₅ cathodic material induced by lithium intercalation, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 20801-20809.
- 16- P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, Bestimmung Der Größe Und Der Inn Strukt von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. 1918 (1918) 98–100.
- 17- A. March, Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestah bei affiner Deformation. *Z. Kristal.* 81 (1932) 285-297.
- 18- W. A. Dollase, Correction of intensities for preferred orientation in power diffractometry: Application of the March Model. *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 267-272.
- 19- H. Sitepu, Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy. *Powder Diffraction* 24 (2009) 315-326.
- 20- H. J. Bunge, *Texture analysis in material science: Mathematical methods* (1982).
- 21- R. B. Von Dreele, Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. *J. Appl. Crystallogr.* 30, 1997, 517-525.
- 22- A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*. Alamos National Laboratory Report. (2004) 86-748.
- 23- R. Baddour-Hadjean, M. B. Smirnov, V. Y. Kazimirov, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, The Raman spectrum of the γ -V₂O₅ polymorph: a combined experimental and DFT study. *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 406-412.
- 24- W. C. Hamilton, Significance tests on the crystallographic R factor. *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 502-510.
- 25- E. M. Roginskii, Density functional Hubbard corrections influence on atomic positions and phonon spectra of alkali metal intercalated γ -V₂O₅, en préparation.
- 26- I. D. Brown, D. Altermatt, Bond-Valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database, *Acta Cryst. B* 41 (1985) 244-247.

- 27- N. E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* B47 (1991)192–197.
- 28- F. Bosi, Bond valence at mixed occupancy sites. I. Regular polyhedra, *Acta Cryst.* B 70 (2014) 864-870.
- 29- D. Huo, communication privée.
- 30- J. P. Pereira-Ramos, P. Soudan, R. Baddour-Hadjean, S. Bach, A kinetic study of lithium transport in the sol-gel Cr_{0,11}V₂O_{5,16} mixed oxide, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1381-1386.
- 31- D. Huo, A. Contreras, B. Laïk, P. Bonnet, K. Guérin, D. Bouvet, C. Cenac-Morthe, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, Evidence for a nanosize effect on the structural and high performance electrochemical properties of V₂O₅ obtained via fluorine chemistry, *Electrochim. Acta* 245 (2017) 350-360.
- 32- D. Bouvet-Muller, N. Emery, N. Tassali, E. Panabiere, S. Bach, O. Crosnier, T. Brousse, C. Cenac-Morthe, A. Michalowicz, J.-P. Pereira-Ramos, Unravelling redox processes of Li₇MnN₄ upon electrochemical Li extraction-insertion using operando XAS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017 doi: 10.1039/C7CP05207C.
- 33- M. Okubo, Y. Mizuno, H. Yamada, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Fast Li-Ion Insertion into Nanosized LiMn₂O₄ without Domain Boundaries, *ACS Nano.* 4 (2010) 741–752.
- 34- M. Wagemaker, D.P. Singh, W.J.H. Borghols, U. Lafont, L. Haverkate, V.K. Peterson, F.M. Mulder, Dynamic Solubility Limits in Nanosized Olivine LiFePO₄, *J Am Chem Soc.* 133 (2011) 10222–10228.
- 35- R. Baddour-Hadjean, C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, In situ Raman microspectrometry investigation of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline V₂O₅ thin films, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6674-6679.
- 36- P. P. R. M. L. Harks, F. M. Mulder, P. H. L. Notten, In situ methods for Li-ion battery research : a review of recent developments, *J. Power Sources* 288 (2015) 92–105.
- 37- M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J. M. Tarascon, In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3137-3149.
- 38- C. Masquelier, Synchrotron X-rays and neutrons as essential tools in Li battery research: examples of oxide, phosphate and silicate-based positive electrodes. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 213 (2012) 213-224.

- 39- N. Emery, E. Panabière, O. Crosnier, S. Bach, T. Brousse, P. Willmann, J. P. Pereira-Ramos, In operando X-ray diffraction study of Li₇MnN₄ upon electrochemical Li extraction-insertion : a reversible three-phase mechanism, *J. Power Sources* 247 (2014) 402-405.
- 40- B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J. M. Tarascon, C. P. Grey, Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9239–9249.
- 41- J. C. Jumas, M. T. Sougrati, A. Perea, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, Combined operando studies of new electrode materials for Li-ion batteries, *Hyperfine Interact.* 217 (2012) 107-115.
- 42- N. Emery, M. T. Sougrati, E. Panabière, S. Bach, B. Fraisse, J. C. Jumas, J. P. Pereira-Ramos, P. Willmann, Unidimensional unit cell variation and Fe⁺³/Fe⁺⁴ redox activity of Li₃FeN₂ in Li-ion batteries, *J. Alloys and Comp.* 696 (2017) 971-979.

Conclusion générale et perspectives

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse montrent que l'exploitation de réseaux hôtes pré-déformés s'avère une approche intéressante pour la sélection de nouveaux candidats d'électrode positive. Ainsi, la phase γ' -V₂O₅ a été étudiée vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium et du sodium. Les caractéristiques électrochimiques des réactions d'insertion ont été déterminées (potentiel de travail, capacité spécifique, réversibilité, résistance à la densité de courant, durée de vie, cinétique de transfert de charge, cinétique de diffusion du lithium ou du sodium). On montre que dans la structure lamellaire pré-déformée de γ' -V₂O₅, les réactions d'insertion se produisent à un potentiel plus élevé que dans le composé α -V₂O₅: 0,25 V dans le cas du lithium et 2 V dans celui du sodium, d'où un gain en densité d'énergie à la clé.

De façon remarquable, alors que l'insertion du sodium dans la phase α -V₂O₅ est beaucoup plus difficile que celle du lithium ($\Delta E = 1$ V, cf. **Figure 1**), ces deux alcalins s'insèrent au même potentiel élevé de 3,6 V vs. Li⁺/Li dans γ' -V₂O₅ (**Figure 2**). La raison provient de l'espace inter-feuillets plus large du composé γ' -V₂O₅ (5,05 Å contre 4,37 Å). Si l'on considère la fenêtre haute de potentiel 2 - 4 V (**Figure 2**), la capacité engagée en première décharge correspond à 1 ion alcalin/ γ' -V₂O₅, soit une capacité spécifique intéressante de l'ordre de 145 mAh g⁻¹. Néanmoins, un comportement bien différent est observé en charge : l'oxydation est quantitative dans le cas du lithium alors que l'efficacité de la charge en milieu sodié n'est que partielle, indiquant un processus d'extraction du sodium plus difficile. Des changements structuraux d'une plus grande amplitude dans le cas du sodium ($\Delta c = 2$ Å contre 0,6 pour le lithium) impactent la réversibilité électrochimique. En outre, l'étude cinétique révèle un transfert de charge pénalisé dans les électrodes déchargées et une impédance augmentée, qui expliquent une résistance aux densités de courant peu satisfaisante quel que soit l'ion inséré. La nature résistive des bronzes de lithium et sodium électroformés, induite par le caractère plus localisé de la distribution électronique par rapport au composé vierge explique probablement ces résultats.

L'abaissement de la tension de coupure en réduction permet d'accroître la capacité spécifique disponible. En effet, l'insertion supplémentaire de 0,9 ions lithium est possible à 2,35 V et nos travaux préliminaires montrent qu'il est également possible d'insérer 0,7 ions sodium additionnels entre 1,9 V et 1,3 V vs. Li⁺/Li (**Figure 3**). Des capacités spécifiques de l'ordre de

Conclusion générale et perspectives

250/290 mAh g⁻¹ sont ainsi atteintes. Cependant, les performances en cyclage dans ces domaines de composition étendus à près de 2 ions alcalins sont médiocres dans les deux cas.

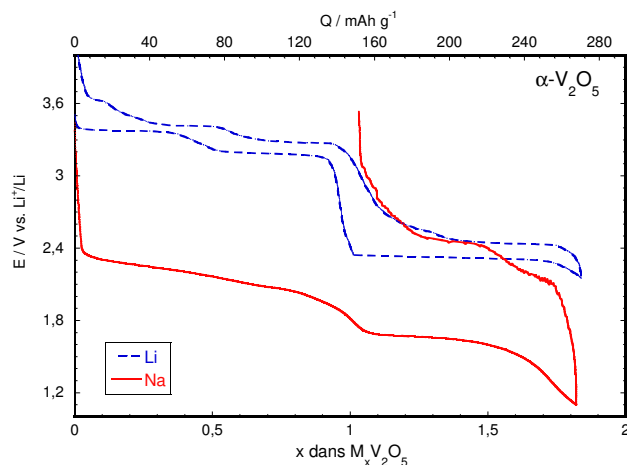


Figure 1. Comparaison du premier cycle de décharge-charge d'une électrode de α -V₂O₅ dans la fenêtre de potentiel 1 V / 4 V en milieu NaClO₄/PC (en rouge) et LiClO₄/PC (en bleu). Régime C/20. Température ambiante. Les potentiels sont rapportés par rapport à une électrode de référence au lithium.

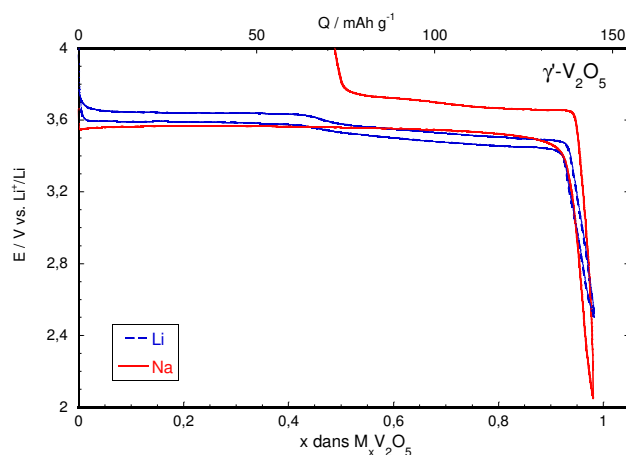


Figure 2. Comparaison du premier cycle de décharge-charge d'une électrode de γ' -V₂O₅ dans la fenêtre de potentiel 2 V / 4 V en milieu NaClO₄/PC (en rouge) et LiClO₄/PC (en bleu). Régime C/10. Température ambiante. Les potentiels sont rapportés par rapport à une électrode de référence au lithium.

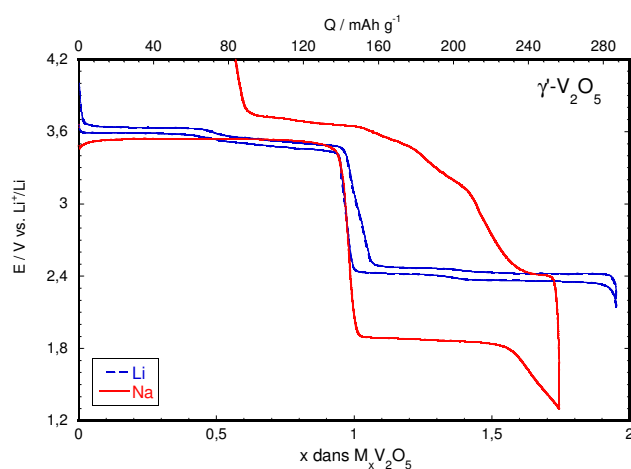


Figure 3. Comparaison du premier cycle de décharge-charge d'une électrode de γ' -V₂O₅ dans la fenêtre de potentiel 1,3 V / 4 V en milieu NaClO₄/PC (en rouge) et LiClO₄/PC (en bleu). Régime C/10. Température ambiante. Les potentiels sont rapportés par rapport à une électrode de référence au lithium.

Grâce à la mise en œuvre de deux techniques de caractérisations complémentaires, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman, les mécanismes structuraux mis en jeu pendant l'insertion électrochimique du lithium et du sodium dans γ -V₂O₅ ont été élucidés. Dans les deux cas, un bronze γ -M_xV₂O₅ (M = Li, Na) est formé, qui coexiste tout d'abord avec l'oxyde vierge γ -V₂O₅ au sein d'un domaine diphasé, pour être l'unique phase en présence dans un domaine de solution solide plus ou moins large. Le bronze γ -Li_xV₂O₅ présente un domaine de solution solide remarquablement étendu ($0,4 \leq x \leq 1,4$) dans lequel les variations structurales mesurées sont de faible amplitude. Au-delà de $x = 1,4$, la formation d'une nouvelle phase riche en lithium, ζ -Li_{1,94}V₂O₅, est observée, qui coexiste avec γ -Li_{1,4}V₂O₅. Bien que sa structure à longue distance révélée par diffraction des rayons X paraisse semblable à celle de γ -Li_{1,4}V₂O₅, le spectre Raman de ζ -Li_{1,94}V₂O₅ est très différent, ce qui suggère de fortes dissimilarités entre ces deux phases à l'échelle de la liaison chimique. Ce résultat est probablement à l'origine de la détérioration des performances en cyclages dès lors que la phase ζ -Li_{1,94}V₂O₅ est mise en jeu.

Dans le cas du sodium, le domaine de solution solide observé pour γ -Na_xV₂O₅ est plus étroit ($0,7 < x < 0,97$). La phase sodiée est caractérisée par une distance inter-feuillets accrue de près de 2 Å par rapport à celle de γ -V₂O₅, d'où une augmentation significative du volume molaire de 17%, bien supérieure à celle de 4% observée lors de l'insertion de 1 ion lithium dans ce même oxyde. Cette particularité est probablement à l'origine de l'invariance des paramètres structuraux de γ -Na_xV₂O₅ dans le domaine de composition $0,7 \leq x \leq 0,97$. La phase électroformée γ -Na_{0,97}V₂O₅ obtenue en fin de décharge à 1,75 V vs. Na⁺/Na est un nouveau bronze de vanadium qui ne possède pas d'équivalent par synthèse chimique. Sa structure a été entièrement résolue, à longue distance par affinement du diagramme des rayons X et à l'échelle de la liaison atomique par spectroscopie Raman. Elle présente de fortes similitudes structurales avec son homologue au lithium γ -LiV₂O₅.

Une amélioration du comportement électrochimique a pu être proposée. Ainsi, l'insertion du lithium restreinte au domaine de composition $0 \leq x \leq 1,3$ conduit à des cyclages stables, permettant de disposer d'une capacité de 180 mAh g⁻¹ après plus de 40 cycles à C/10.

Dans le cas du sodium, une réduction de la taille des particules par mécano-broyage (de 90 nm à 35 nm) conduit à une extension du domaine de solution solide ($0,4 \leq x \leq 0,97$) et au développement de la surface électrochimique, avec à la clé une nette amélioration des

performances électrochimiques, tant du point de vue de la résistance aux densités de courant que de la rétention de capacité en cyclages.

Les caractéristiques électrochimiques du composé mécano-broyé γ' -V₂O₅ BM-30 en milieu sodium sont remarquables (**Figure 4**). Il présente une capacité élevée, entre 130 et 100 mAh g⁻¹ dans une gamme de régimes allant jusqu'à C, avec encore 90 mAh g⁻¹ disponibles au régime 2C. Une capacité stable et réversible de 120 mAh g⁻¹ est obtenue après 40 cycles au régime C/2, à une tension élevée de 3,3 V, ce qui correspond à une densité d'énergie maximale de l'ordre de 400 Wh kg⁻¹. Ces performances sont supérieures à celles décrites récemment dans le cas de α -V₂O₅ pour lequel une capacité spécifique de 120 mAh g⁻¹ est obtenue à un régime plus lent de C/10, et surtout à une tension de 1,6 V, c'est-à-dire inférieure de 2 V à celle observée ici pour la forme polymorphe γ' -V₂O₅. Si l'on compare avec d'autres vanadates cités dans la littérature, une capacité du même ordre de grandeur est citée dans le cas de Na_{1,5+x}VO₃, mais à une tension inférieure de 1,8 V, et au régime très faible de C/50. De plus, la tenue en cyclage n'est pas étudiée au-delà de 8 cycles. De la même façon, les phases Na_xVO₂ présentent plus de 50% de la capacité centrée autour de 1,6/ 1,7 V. Une capacité spécifique supérieure de 180 mA g⁻¹ disponible à 3,2 V a été rapportée pour le composé quaternaire lamellaire Na(Mn_{0,25}Fe_{0,25}Co_{0,25}Ni_{0,25})O₂. Cependant, ce matériau n'est pas stable en cyclage. La phase lamellaire NaNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3} (Na-NMC) permet d'accéder à une capacité de 120 mAh g⁻¹ entre 3,75 V et 2 V. La tenue en cyclage à C/10 est très bonne sur une trentaine de cycles et ce matériau présente une bonne tenue aux régimes avec 80 mAh g⁻¹ disponible au régime C. Cette comparaison démontre tout l'intérêt du polymorphe γ' -V₂O₅ comme matériau d'électrode pour batterie au sodium, puisque ses performances rivalisent avec celles du composé de référence Na-NMC.

Une perspective immédiate va consister à proposer une synthèse chimique permettant le contrôle de la taille des particules du nouveau bronze au sodium γ -Na_{0,97}V₂O₅ afin de disposer d'une cathode directement applicable dans la batterie Na-ion face à du carbone dur à la négative par exemple.

D'un point de vue électrochimique, le composé BM-30 a été testé de façon préliminaire en milieu lithié dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 1,55$. Des résultats encourageants ont été obtenus, avec une capacité spécifique de 230 mAh g⁻¹ disponible entre 2,15 V et 4 V vs Li⁺/Li et 200 mAh g⁻¹ récupérés après 70 cycles. Ces performances motivent une étude approfondie de ce composé en milieu lithium.

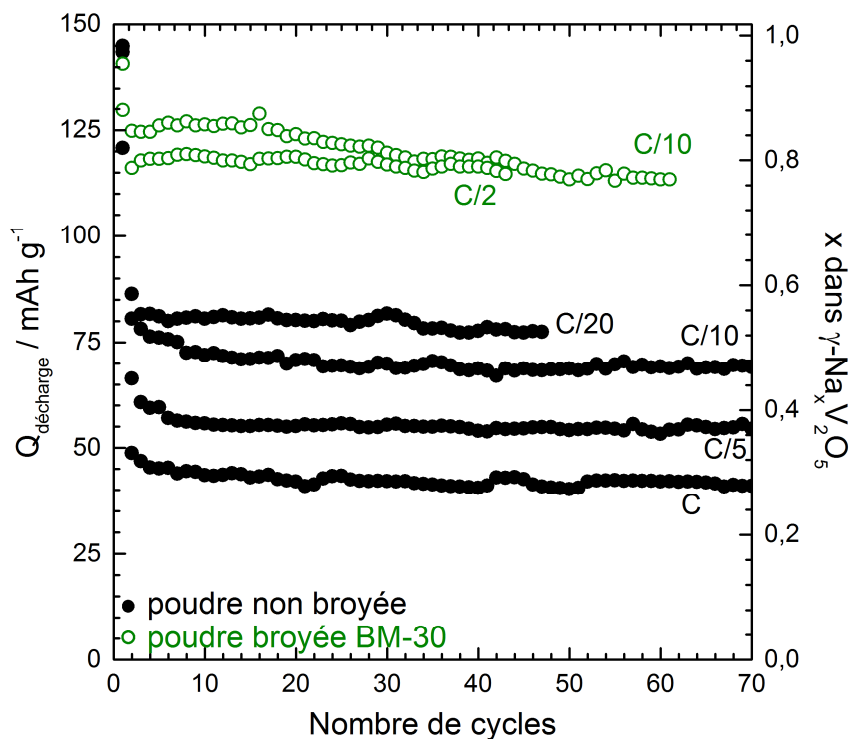


Figure 4. Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de $\gamma\text{'-V}_2\text{O}_5$ et $\gamma\text{'-V}_2\text{O}_5$ - BM30. Température ambiante. Fenêtre de potentiel 1,75 - 4 V. Electrolyte 1M NaClO_4/PC .

D'un point de vue structural, plusieurs études complémentaires doivent être effectuées, comme la confirmation d'un mécanisme d'extraction du sodium par stades en fin de charge et la résolution de la structure de la phase riche en lithium $\zeta\text{-Li}_{1,94}\text{V}_2\text{O}_5$.

Du point de vue mécanistique, il serait nécessaire de déterminer les paramètres fondamentaux qui gouvernent le potentiel de travail de l'oxyde en fonctionnement puisque la même chute de potentiel à 3 V correspond à un changement de phase δ/γ pour le système $\text{Li}/\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et à un domaine de solution solide pour les systèmes $\text{Li}/\gamma\text{'-V}_2\text{O}_5$ ou $\text{Na}/\gamma\text{'-V}_2\text{O}_5$. Une étude thermodynamique détaillée en relation avec les mécanismes de transformation structurale est requise.

La richesse des oxydes et bronzes du vanadium doit permettre d'étendre cette approche à d'autres exemples de réseaux hôtes comme les structures lamellaires à double feuillets telles que les bronzes au potassium ou au cuivre ($\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{eCu}_{0,9}\text{V}_2\text{O}_5$), ou les structures « tunnel » ($\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_{0,35}\text{V}_2\text{O}_5$). Des études en cours dans l'équipe montrent qu'il s'agit d'un axe prometteur.

Enfin, il sera intéressant de tester les potentialités du réseau $\gamma\text{'-V}_2\text{O}_5$ vis-à-vis de l'insertion d'autres cations d'intérêt pour les nouvelles générations de batteries, c'est-à-dire vis-à-vis de l'insertion des ions K^+ et Mg^{2+} .

Annexes

Annexe 1

Aspects expérimentaux en électrochimie

I. Montage de la cellule électrochimique type pile bouton (CR 2032)

Pour la caractérisation électrochimique du composé γ - V_2O_5 les cellules utilisées (excepté dans le cas des mesures cinétiques par spectroscopie d'impédance complexe) correspondent à des demi accumulateurs, autrement appelés cellules à deux électrodes, de type pile bouton.

Comme le montre la **Figure 1** la pile bouton est réalisée à partir d'un assemblage de divers éléments dans l'ordre suivant :

Un grand capot dans lequel un joint en téflon est inséré

Une électrode négative de 16 mm de diamètre de lithium ou sodium métal insérée au fond du grand capot

Trois séparateurs Whatman de 16 mm de diamètre imbibés avec 200 μ L d'électrolyte

Une électrode de travail composite

Une cale

Un ressort

Un petit capot

Le tout est placé sous une presse adaptée permettant de sceller la pile.

Le montage est réalisé en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter les réactions entre les métaux alcalins et l'humidité ambiante.

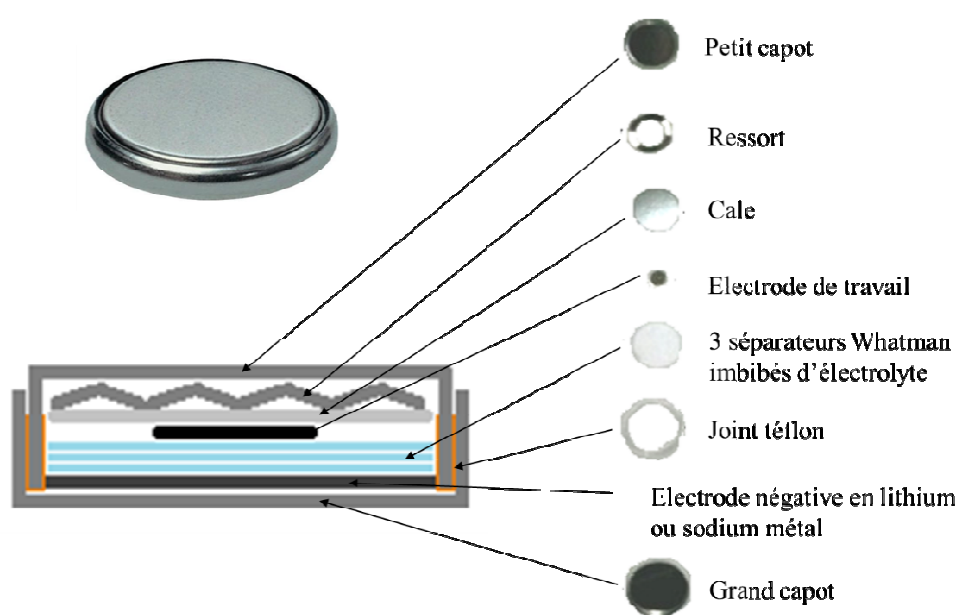


Figure 1. Schéma de montage de la cellule à deux électrodes type pile bouton.

II. Bancs de mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur deux types de potentiostats-galvanostats :

Deux potentiostats galvanostats de type VMP3 (32 voies, dont 7 voies d'impédance) sur lesquels les acquisitions des mesures effectuées sont pilotées par le logiciel Ec-Lab.

Un potentiostat-galvanostat Solartron 1470 "Battery Test System" (**Figure 2**) (16 voies optimisées pour l'étude des batteries) combiné au logiciels d'exploitation polyvalents Corrware/Corrview.



Figure 2. Potentiostat-galvanostat Solartron utilisé pour la caractérisation électrochimique de γ -V₂O₅.

III. Techniques de caractérisation utilisées

III.1. Cyclages galvanostatiques

Les cyclages galvanostatiques consistent en l'application d'un courant constant, négatif pour la décharge et positif pour la charge, et la mesure d'une réponse en potentiel en fonction du temps (ou du taux de lithium/sodium inséré/désinséré).

Cette méthode permet d'accéder au potentiel de travail du matériau, à la valeur de capacité atteinte en fin de décharge/charge et donc à la rechargeabilité du matériau d'électrode qui correspond au rapport de la capacité en charge sur la capacité en décharge.

III.2. Voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste en l'application d'un potentiel variant de manière contrôlée entre deux bornes à une certaine vitesse de balayage et à la mesure d'une réponse en courant. La **Figure 3** présente l'évolution du potentiel appliqué en fonction du temps lors d'une mesure de voltampérométrie et l'allure classique du voltampérogramme obtenu.

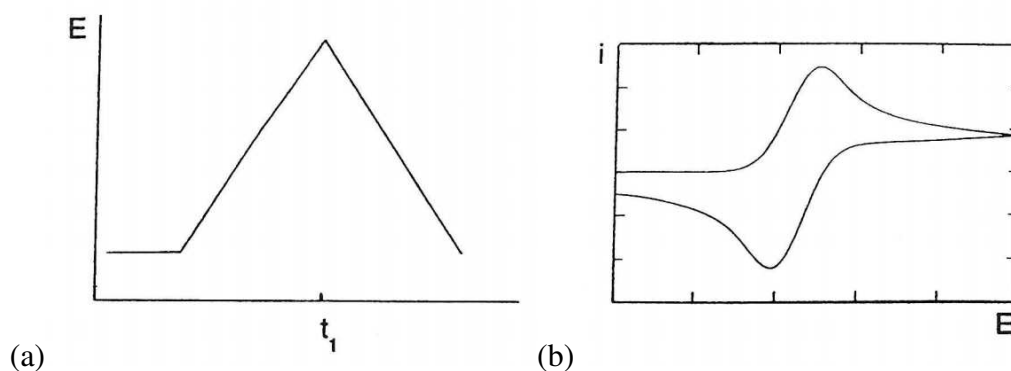


Figure 3. Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique (a) et allure d'un voltampérogramme classique (b).

Les pics obtenus lors du balayage aller-retour en potentiel correspondent aux réactions d'oxydo-réduction se déroulant au sein du système.

La forme des voltampérogrammes aller-retour nous renseigne notamment sur le nombre d'étapes d'insertion/désinsertion se produisant à l'électrode et sur la réversibilité des phénomènes électrochimiques mis en jeu.

III.3. Technique de Titration Galvanostatique Intermittente (GITT)

Consiste en l'application successives de pulses de courant suivis de périodes de relaxation. L'application du courant pendant un court laps de temps permet l'insertion ou la désinsertion d'une petite quantité de lithium/sodium. Cette étape est suivie d'une relaxation (OCV : Open Circuit Voltage) durant laquelle le système s'homogénéise par diffusion des ions et lors de laquelle on observe donc une variation de potentiel en fonction du temps.

Cette technique permet l'apport d'informations concernant la diffusion des ions dans le matériau et permet d'obtenir la courbe d'équilibre thermodynamique du système en fonction du taux d'avancement de la réaction.

IV. Grandeurs caractéristiques

Dans ce manuscrit plusieurs grandeurs sont discutées notamment :

La capacité

Elle est habituellement exprimée en A h et calculée à partir de la formule :

$$Q = I \times t = \frac{F \times x \times m}{3600 \times M}$$

avec I le courant traversant le système (en A), t la durée de passage du courant (en h), F la constante de Faraday (96500 C), x le nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif

(= nombre de Li^+ ou Na^+ échangés), m la masse de matériau électrochimiquement actif de l'électrode de travail (en g) et M la masse molaire du matériau actif (en g mol^{-1}).

Dans le cadre de cette thèse, la capacité est exprimée par rapport à la masse de matériau électrochimiquement actif de l'électrode de travail et donc en mAh g^{-1} .

Régime de densité de courant

Le régime de densité de courant est noté C/N et correspond à l'échange d'un ion Li^+ ou Na^+ (et donc d'un électron) en N heures.

Par exemple, un cyclage à $C/10$ signifie que 10h sont nécessaires pour permettre l'échange d'un électron par mole de matériau actif.

Annexe 2

Techniques de caractérisation utilisées

I. Spectroscopie Raman

I.1. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement, de façon inélastique, la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence appelé effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon électromagnétique incident et le milieu étudié. Ce décalage en fréquence étant directement lié à l'énergie de vibration de la structure à l'origine de la diffusion, le spectre Raman obtenu est donc caractéristique de l'échantillon analysé.

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu est focalisé sur l'échantillon analysé, il possède une énergie $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$

Où h est la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s), ν_0 la fréquence du rayonnement incident (en Hz) ; c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m s⁻¹) et λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident (en m).

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés par l'échantillon. Cependant, une très faible proportion de ces photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Cette diffusion est à l'origine de l'effet Raman.

La majeure partie de ces photons diffusés le sera cependant à la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident. Cette diffusion est donc élastique et est appelée diffusion Rayleigh.

Une infime partie des photons est donc au contraire diffusé avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique). Elle représente environ 1 photon pour 10^8 photons incidents seulement.

Une transition Raman peut donc être décrite comme une transition à deux photons via un état virtuel (non stationnaire) et la différence d'énergie mesurée entre le photon incident et le photon diffusé est égale à l'énergie du mode de vibration. On appelle ν_d , la fréquence des photons ainsi diffusés et ν la différence de fréquence entre la fréquence des photons diffusés et ceux incidents.

La **Figure 1** montre deux cas possible de diffusion inélastique :

- Si $\nu_d < \nu_0$ on a $\nu_d = \nu_0 - \nu$: il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon). On parle alors de diffusion Raman Stokes ;
- Si $\nu_d > \nu_0$ on a $\nu_d = \nu_0 + \nu$: il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon). On parle dans ce cas de diffusion Raman anti-Stokes.

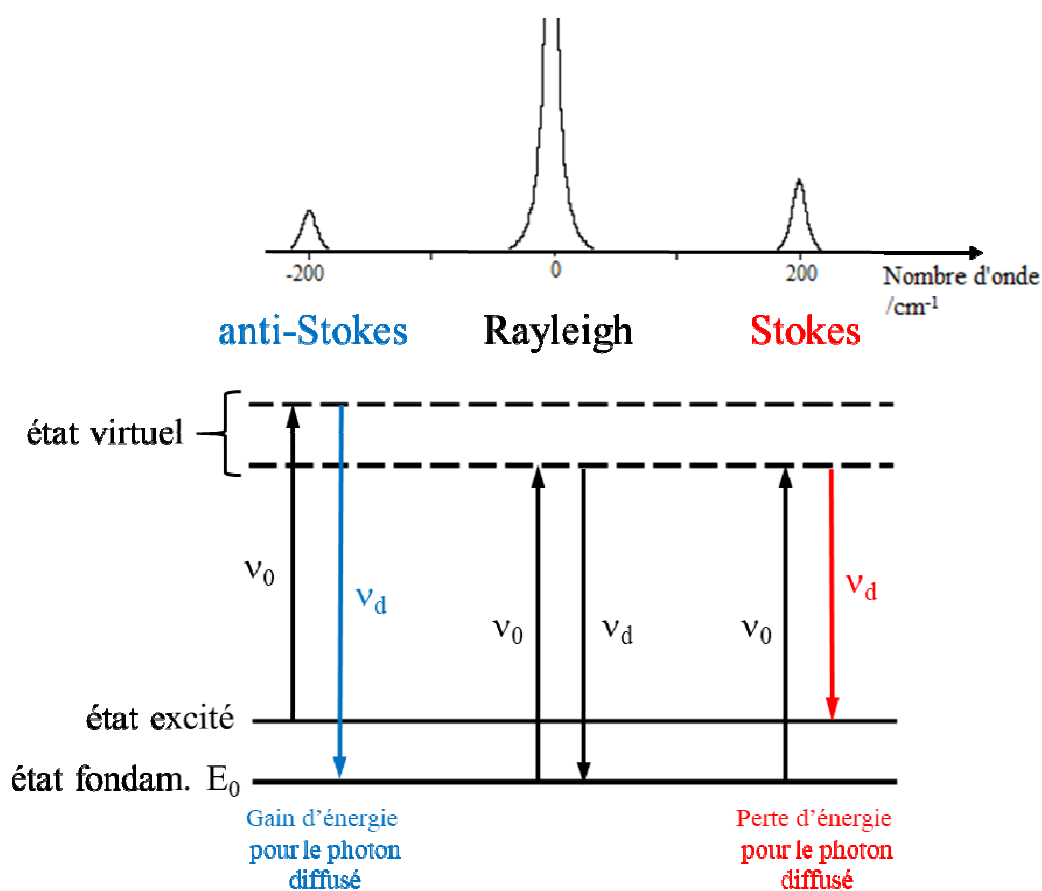


Figure 1 : Positions des bandes Raman correspondant aux raies anti-Stokes, Rayleigh et Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions.

Etant donné que la probabilité d'observer des transitions anti-Stokes est moins importante, l'étude Raman classique se fait le plus souvent à travers l'observation des transitions Stokes.

Dans un spectre Raman, il est d'usage d'utiliser le nombre d'onde, exprimé en cm^{-1} qui est une grandeur proportionnelle à la fréquence. Ce nombre d'onde est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Afin de repérer les raies Raman par un nombre d'onde indépendant de la fréquence de la radiation excitatrice (ν_0) on utilise un nombre d'onde relatif qui représente l'écart entre la raie Raman observée et la raie Rayleigh de fréquence ν_0 . La correspondance entre les

représentations des spectres Raman en fonction de la fréquence et en fonction du nombre d'onde relatif est représentée en **Figure 2**.

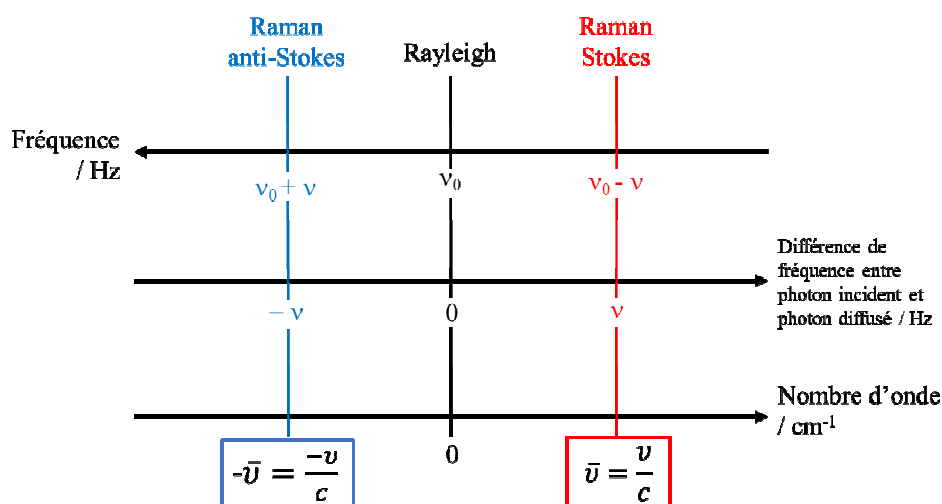


Figure 2. Correspondances entre fréquence et nombre d'onde dans la représentation des spectres Raman.

Un spectre Raman représente l'intensité du rayonnement diffusé (soit le nombre de photons comptés à une fréquence donnée) en fonction de la fréquence de vibration des photons diffusés. Ils se présentent donc comme une succession de bandes correspondant chacune à un mode de vibration spécifique ou à une combinaison de modes au sein de la structure.

En connaissant le groupe ponctuel de symétrie de la molécule ou du cristal étudié, la théorie des groupes permet de dénombrer les modes attendus et de déterminer à l'avance si une vibration est active ou non.

On distingue différents types de vibrations de la molécule ou du cristal :

Des vibrations d'élongation (« stretching modes ») qui consistent en une variation périodique d'une liaison diatomique autour de sa longueur d'équilibre. Lorsque plusieurs liaisons équivalentes et différentes sont impliquées dans la vibration, on distingue divers types de vibrations d'élongation, suivant que les liaisons s'allongent en même temps ou en opposition de phase.

La **Figure 3** montre par exemple deux types de vibrations d'élongations pour une molécule plan carré : une vibration d'élongation symétrique qui conduit à un agrandissement sans déformation du carré et une vibration d'élongation antisymétrique qui correspond à une déformation de la molécule.

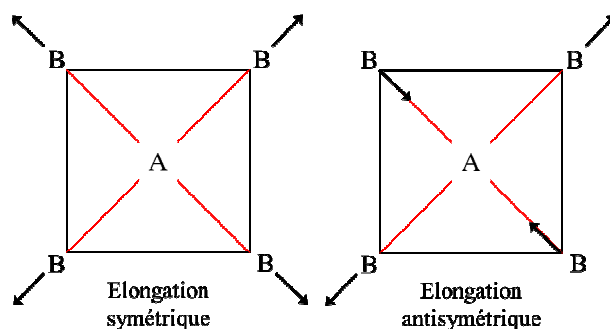


Figure 3. Vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique dans une molécule plan carré.

Des vibrations de déformation angulaire (« bending modes »). Parmi ces déformations on note les modes « dans le plan » (« in plane ») si les trois atomes qui forment l'angle sont dans le même plan. C'est le cas pour les déformations « scissor » et « rocking ». Si les trois atomes sortent du plan, on parle de déformation « hors du plan » (« out of plane ») comme dans le cas des « wagging » et « twisting ». Ces quatre types de déformations sont représentés sur la Figure 4.

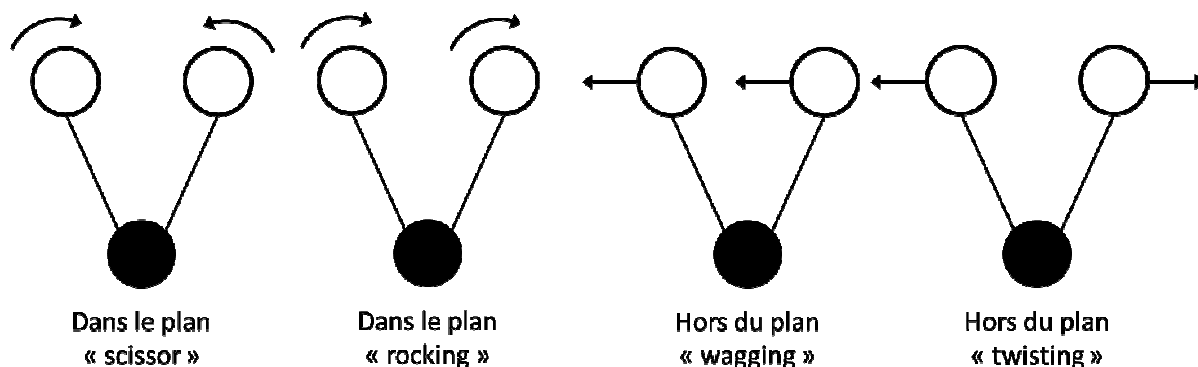


Figure 4. Vibrations de déformations angulaires dans le plan de type « scissor » et « rocking » et hors plan de type « wagging » et « twisting ».

Certains modes, généralement localisés à basse fréquence, impliquent le déplacement d'un grand nombre d'atomes. Dans les cristaux, ces modes sont dits « de réseau » ou « modes externes » car ils mettent en jeu des interactions entre de grands ensembles moléculaires. Dans certains cristaux, des unités moléculaires ou quasi-moléculaires de plus petite taille sont toutefois observables. Dans ce cas de figure, les modes impliquant la rotation ou la translation de ces unités sont également considérés comme des modes de réseau, car très sensibles à l'organisation générale du cristal.

A plus haute fréquence, on observera les modes représentatifs des vibrations locales à l'intérieur de ces unités quasi-moléculaires (« modes internes »).

I.2. Dispositif expérimental

La **Figure 5** représente le schéma du dispositif de microspectrométrie Raman utilisé dans ce travail. Il s'agit d'un LabRam HR 800, appareil à haute résolution spectrale ($0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ à 633 nm avec un réseau de $1800 \text{ traits}/\text{mm}$) grâce à sa grande focale de 800 mm , équipé d'un microscope confocal et d'un spectrographe simple étage très lumineux conçu pour assurer une collection optimale du signal Raman.

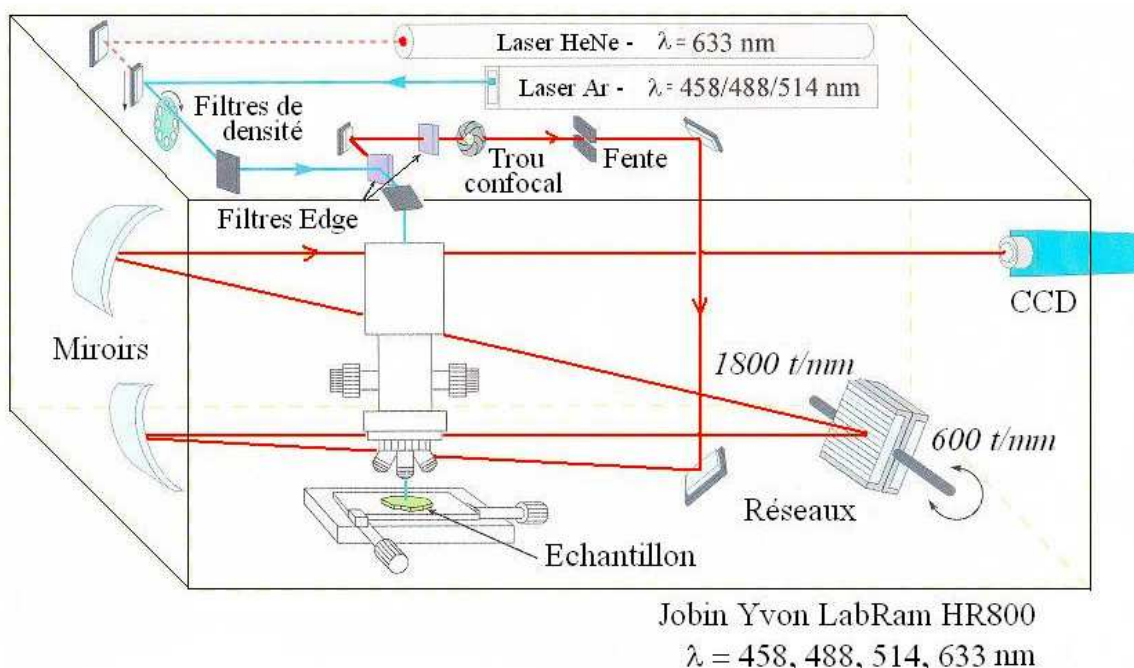


Figure 5. Représentation schématique du spectromètre Raman HR800.

Ce spectromètre est un appareil de haute résolution spectrale acquis dont voici les principaux éléments :

La source laser, qui délivre une radiation monochromatique et de fréquence stable et connue. Un laser interne He-Ne refroidi par air permet de disposer d'une radiation à $632,8 \text{ nm}$. Ce spectromètre est également équipé d'un laser Argon accordable, également refroidi par air et émettant toutes les raies entre 457 et 514 nm . Ces sources peuvent être commutées très facilement permettant ainsi l'étude d'échantillons au même point de mesure à différentes longueurs d'onde. Un filtrage soigné grâce à un filtre interférentiel adapté à chaque longueur d'onde débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou autres raies parasites.

Le microscope confocal ouvert BX41, permettant de placer sous l'objectif des objets de grandes tailles : Couplé au spectromètre, il permet de réduire avantageusement la dimension de la zone analysée à des dimensions micrométriques, et de se placer ainsi dans des conditions de « microanalyse » (microspectrométrie Raman), et de bénéficier d'une résolution spatiale de

l'ordre du μm , très utile pour la caractérisation d'échantillons hétérogènes. Ce microscope est équipé de différents objectifs chargés de l'illumination optimale de l'échantillon mais aussi de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que son transfert vers l'entrée du spectromètre.

Une platine micrométrique XY motorisée permet la réalisation de cartographies Raman en surface (pas de $0,1 \mu\text{m}$). Un dispositif micrométrique motorisé en Z permet de réaliser des analyses en volume.

Le processus Raman étant peu intense, un filtre de type « Edge » diélectrique utilisé en mode injection/réjection, permet de séparer avec efficacité le signal diffusé du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

Un trou confocal continûment variable de quelques microns à $1,2 \text{ mm}$ permet de sélectionner précisément le volume d'analyse. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur le système dispersif permettant de séparer les photons selon leur longueur d'onde. Il s'agit d'un monochromateur achromatique à champ plan (de type Czerny-Turner) de 800 nm de focale équipé de deux réseaux (réseau 600 tr/mn et 1800 tr/mn) et de miroirs (optiques réfléchives). Ces réseaux sont aisément interchangeables et permettent au système d'être très lumineux et d'ajuster la résolution spectrale et la taille de la fenêtre spectrale enregistrée sur le CCD au type d'études à effectuer.

Chaque radiation est ensuite focalisée sur un détecteur multicanal CCD refroidi par air (-70°C).

Enfin, un système d'acquisition électronique assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le logiciel LabSpec assure le pilotage et les acquisitions des spectres.

II. Diffraction des Rayons X

II.. Principe de la diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'une poudre.

Dans un cristal, les atomes forment un réseau tridimensionnel périodique. Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les nœuds du réseau diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Il y a diffraction des rayons X quand la relation de Bragg est vérifiée : $2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$

Avec n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde d'émission des rayons X, d_{hkl} est la distance réticulaire entre deux plans d'une famille (hkl) et θ l'angle d'incidence du rayonnement.

L'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ et le diagramme obtenu est formé des pics correspondant aux réflexions (hkl). A chaque pic de position en angle 2θ correspond à une distance réticulaire d et l'aire mesurée sous un pic est proportionnelle à l'intensité diffractée.

II.2. Dispositif expérimental

Les caractérisations effectuées par diffraction des Rayons X a été réalisées sur un diffractomètre de poudres X'Pert PRO MPD (PANalytical) en configuration Bragg-Brentano avec un tube au cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} \text{Co} = 1,789 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur semi-conducteur ultrarapide à technologie RTMS (Real Time Multi Strip - X'Celerator).

Les diffractogrammes obtenus sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) éditée par l'International Center for Diffraction Data à l'aide du programme Eva (Suite de programmes Diffrac Plus Evaluation). Les calculs de paramètres de maille et les affinements Rietveld ont été réalisés respectivement grâce aux logiciels CELREF et GSAS/EXPGUI.

III. Microscopie électronique à balayage

III.1. Principe de la microscopie électronique à balayage

L'échantillon est balayé par une sonde électronique, qui est produite par un système comprenant un canon à électrons, une tension accélératrice et un jeu de lentilles pour focaliser le faisceau. L'interaction électron matière donne naissance à divers rayonnement (électrons secondaires ou rétrodiffusés et électron Auger, électron transmis, émission de photon X et lumineux). Le signal des électrons secondaires et rétrodiffusés est détecté puis analysé par différents détecteurs qui amplifient le signal et permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

III.2. Dispositif expérimental

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans ce travail est montré sur la photographie en Figure 6.



Figure 6. Photographie de l'appareillage MEB utilisé.

Ce microscope est un MEB MERLIN, fourni par la société Carl Zeiss.

Il possède un canon à effet de champ (FEG) permettant d'obtenir une sonde électronique de très faible diamètre (de l'ordre du nanomètre au niveau de l'échantillon) transportant

néanmoins un courant important (de l'ordre du nanoampère). Ce courant est constant (variation plus faibles que 0,5 % par heure), ce qui permet des analyses plus aisées et plus fiables. Une conception particulière de la colonne et surtout de la lentille-objectif de ce microscope tire pleinement parti de ce faisceau en réduisant de façon importante les aberrations du système optique électromagnétique, même aux faibles tensions d'accélération des électrons. Ceci, associé à un détecteur d'électrons secondaires annulaire et situé au-dessus de la lentille objectif, permet d'obtenir des observations avec une excellente résolution à toute tension d'accélération : les résolutions garanties sont de 0,8 nm à 15 kV et de 1,4 nm à 1 kV sur l'or.

Un second détecteur annulaire permet la détection des électrons rétrodiffusés à faible tension d'accélération, ceci afin d'obtenir des images en contraste chimique avec une très bonne résolution spatiale.

Enfin des détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés disposés cette fois-ci dans la chambre objet, viennent parfaire les capacités d'observation du microscope.

L'appareil est piloté par un logiciel sous le système d'exploitation Windows 7.

Annexe 3

**Approche par somme des liaisons de
valence (Bond Valence Sum)**

I. Méthode de valence de liaison

La méthode de valence de liaison développée par I. D. Brown¹ est une approche empirique permettant de corréler la structure chimique à la liaison. Elle autorise notamment la définition de la coordinence d'un métal afin qu'il possède une valence en accord avec son degré d'oxydation attendu.

L'équation utilisée est la suivante :

$$S = \exp \left[\frac{-(R - R_0)}{B} \right]$$

avec R la longueur de liaison observée et R_0 la longueur d'une liaison de « valence unité ». B est le paramètre définissant la pente de la courbe de corrélation « valence de liaison » en fonction de la longueur de liaison). R_0 et B sont des constantes tabulées².

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé les paramètres correspondant au lithium et au sodium, soit : $R_{0\text{Li}} = 1,466 \text{ \AA}$ / $R_{0\text{Na}} = 1,800 \text{ \AA}$ et $B = 0,37$.

¹ I. D. Brown, Predicting Bond Lengths in Inorganic Crystals, Acta Crystallogr., B33, (1977), 1305-1310.

² N. E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-Valence Parameters for Solids, Acta Crystallogr., B47, (1991) 192-197.

Annexe 4

Sélection de la solution la plus probable à l'aide du test de Hamilton³

³ W. C. Hamilton, Significance tests on the crystallographic R factor. Acta Crystallogr., 18 (1965) 502-510.

Annexes

Les **Tableaux 1, 2 et 3** suivants rassemblent les indices statistiques wRp , $wRpb$ et χ^2 présentés sur la **Figure 4.29**, le nombre d'observables et de variables affinées pour chaque modèle de contraintes et de prise en compte de l'orientation préférentielle employés dans la section IV.1.3.B. Les longueurs caractéristiques et rapports de longueurs $Vb-O_3/Va-O_3$ de la **Figure 4.30** sont également présentés.

| Modèle d'orientation préférentielle | ODF2 | ODF4 | ODF6 | ODF8 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| wRp | 0,0546 | 0,0477 | 0,0469 | 0,0465 |
| wRpb | 0,0773 | 0,0711 | 0,0703 | 0,0701 |
| χ^2 | 5,348 | 4,086 | 3,957 | 3,894 |
| N observables | 292 | 292 | 292 | 292 |
| N variables | 48 | 51 | 55 | 60 |
| O3-Vb (Å) | 1,776 | 1,944 | 2,04 | 2,03 |
| O3-Va (Å) | 1,85 | 1,75 | 1,65 | 1,66 |
| Ratio | 0,960 | 1,111 | 1,236 | 1,223 |
| Vb-O1b (Å) | 1,696 | 1,636 | 1,577 | 1,565 |
| Va-O1a (Å) | 1,644 | 1,666 | 1,65 | 1,66 |

Tableau 1. Indices statistiques wRp , $wRpb$ et c^2 , nombre d'observables et de variables affinées obtenus pour chaque modèle d'orientation préférentielle (ODF2 à 8) avec les facteurs d'agitation thermique contraints par famille d'atomes (V ensemble et O ensemble, Hypothèse A).

| Modèle d'orientation préférentielle | ODF2 | ODF4 | ODF6 | ODF8 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| wRp | 0,0519 | 0,0473 | 0,0469 | 0,0464 |
| wRpb | 0,0726 | 0,0708 | 0,0704 | 0,0701 |
| χ^2 | 4,832 | 4,03 | 3,952 | 3,888 |
| N observables | 292 | 292 | 292 | 292 |
| N variables | 50 | 53 | 57 | 62 |
| O3-Vb (Å) | 1,723 | 1,87 | 2,02 | 2 |
| O3-Va (Å) | 2,25 | 1,82 | 1,67 | 1,72 |
| Ratio | 0,766 | 1,027 | 1,210 | 1,163 |
| Vb-O1b (Å) | 1,673 | 1,616 | 1,576 | 1,585 |
| Va-O1a (Å) | 1,475 | 1,604 | 1,656 | 1,64 |

Tableau 2. Indices statistiques wRp , $wRpb$ et c^2 , nombre d'observables et de variables affinées obtenus pour chaque modèle d'orientation préférentielle (ODF2 à 8) avec les facteurs d'agitation thermique contraints comme suit : V ensemble, oxygène par famille (O_{1x} , O_{2x} , O_3 , Hypothèse B).

Annexes

| Modèle d'orientation préférentielle | ODF2 | ODF4 | ODF6 | ODF8 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| wRp | 0,0513 | 0,0473 | 0,0469 | 0,0464 |
| wRpb | 0,0722 | 0,0707 | 0,0704 | 0,0701 |
| χ^2 | 4,731 | 4,032 | 3,954 | 3,885 |
| N observables | 292 | 292 | 292 | 292 |
| N variables | 53 | 56 | 60 | 65 |
| O3-Vb (Å) | 1,721 | 1,88 | 2,02 | 1,98 |
| O3-Va (Å) | 2,18 | 1,8 | 1,67 | 1,72 |
| Ratio | 0,789 | 1,044 | 1,210 | 1,151 |
| Vb-O1b (Å) | 1,721 | 1,613 | 1,57 | 1,573 |
| Va-O1a (Å) | 1,493 | 1,605 | 1,65 | 1,65 |

Tableau 3. Indices statistiques wRp, wRpb et χ^2 , nombre d'observables et de variables affinées obtenus pour chaque modèle d'orientation préférentielle (ODF2 à 8) avec les facteurs d'agitation libres (Hypothèse C).

Les résultats de ces différents affinements ont ensuite été testés selon la méthode de Hamilton. Les résultats des ratios wRp et des ratios wRpb sont rassemblés dans les tableaux suivants avec les rapports R tabulés en fonction des probabilités de faire une erreur en écartant la solution avec le plus de paramètres affinés.

Le **Tableau 4** indique passer d'un ordre 2 à l'ordre 4 améliore significativement l'affinement (moins de 0,5% de chance de se tromper en écartant l'hypothèse ODF2). En revanche, conserver l'hypothèse ODF6 par rapport à ODF4 conduit à au moins 10% de chance de faire une erreur en considérant le ratio de wRp, et entre 25 et 50% de chance de commettre une erreur en considérant le ratio de wRpb. L'hypothèse ODF6 est donc rejetée. Les **Tableaux 5, 6 et 7** rassemblent les tests des différentes hypothèses envisagées conduisant à la solution ODF4 avec facteurs d'agitation thermique contraints par famille d'atomes.

| HypA | ODF2vsODF4 | ODF4vsODF6 | ODF6vsODF8 |
|---------------------|------------|------------|------------|
| Ratio wRp | 1,145 | 1,017 | 1,009 |
| Ratio wRpb | 1,087 | 1,011 | 1,003 |
| b | 3 | 4 | 5 |
| n-m | 241 | 237 | 232 |
| Rb,n-m,0.5 | 1,005 | 1,007 | 1,009 |
| Rb,n-m,0.25 | 1,008 | 1,012 | 1,014 |
| Rb,n-m,0.1 | 1,013 | 1,017 | 1,020 |
| Rb,n-m,0.05 | 1,016 | 1,020 | 1,024 |
| Rb,n-m,0.025 | 1,020 | 1,024 | 1,028 |
| Rb,n-m,0.01 | 1,024 | 1,028 | 1,033 |
| Rb,n-m,0.005 | 1,027 | 1,032 | 1,041 |

Tableau 4. Ratio des wRp et wRpb entre les différents ordres d'harmonique sphériques obtenus avec les agitations thermiques contraintes par famille d'atomes (Hypothèse A).

| HypB | ODF2vsODF4 | ODF4vsODF6 | ODF6vsODF8 |
|-------------------|------------|------------|------------|
| Ratio exp wRp | 1,097 | 1,009 | 1,011 |
| Ratio exp wRp-bkg | 1,025 | 1,006 | 1,004 |
| b | 3 | 4 | 5 |
| n-m | 239 | 235 | 230 |
| Rb,n-m,0.5 | 1,005 | 1,007 | 1,009 |
| Rb,n-m,0.25 | 1,008 | 1,012 | 1,014 |
| Rb,n-m,0.1 | 1,013 | 1,017 | 1,020 |
| Rb,n-m,0.05 | 1,016 | 1,020 | 1,024 |
| Rb,n-m,0.025 | 1,020 | 1,024 | 1,028 |
| Rb,n-m,0.01 | 1,024 | 1,028 | 1,033 |
| Rb,n-m,0.005 | 1,027 | 1,032 | 1,041 |

Tableau 5. Ratio des wRp et wRpb entre les différents ordres d'harmonique sphériques obtenus avec les agitations thermiques comme suit : V ensemble, oxygène par famille (O_{1x}, O_{2x}, O₃, Hypothèse B).

| HypB | ODF2vsODF4 | ODF4vsODF6 | ODF6vsODF8 |
|-------------------|------------|------------|------------|
| Ratio exp wRp | 1,085 | 1,009 | 1,011 |
| Ratio exp wRp-bkg | 1,021 | 1,004 | 1,004 |
| b | 3 | 4 | 5 |
| n-m | 236 | 232 | 227 |
| Rb,n-m,0.5 | 1,005 | 1,007 | 1,009 |
| Rb,n-m,0.25 | 1,008 | 1,012 | 1,014 |
| Rb,n-m,0.1 | 1,013 | 1,017 | 1,020 |
| Rb,n-m,0.05 | 1,016 | 1,020 | 1,024 |
| Rb,n-m,0.025 | 1,020 | 1,024 | 1,028 |
| Rb,n-m,0.01 | 1,024 | 1,028 | 1,033 |
| Rb,n-m,0.005 | 1,027 | 1,032 | 1,041 |

Tableau 6. Ratio des wRp et wRpb entre les différents ordres d'harmonique sphériques obtenus avec les agitations thermiques libres (Hypothèse C).

| ODF4 | HypAvsHypB | HypBvsHypC |
|-------------------|------------|------------|
| Ratio exp wRp | 1,008 | 1,000 |
| Ratio exp wRp-bkg | 1,004 | 1,001 |
| b | 2 | 3 |
| n-m | 239 | 236 |
| Rb,n-m,0.5 | 1,003 | 1,005 |
| Rb,n-m,0.25 | 1,006 | 1,009 |
| Rb,n-m,0.1 | 1,010 | 1,013 |
| Rb,n-m,0.05 | 1,013 | 1,017 |
| Rb,n-m,0.025 | 1,016 | 1,020 |
| Rb,n-m,0.01 | 1,020 | 1,024 |
| Rb,n-m,0.005 | 1,023 | 1,028 |

Tableau 7. Ratio des wRp et wRpb entre les différentes hypothèses d'agitation thermique (Hypothèses A, B ou C) pour le modèle d'orientation préférentielle ODF4.

Annexe 5

Fiches ASTM et indexation des composés étudiés

Annexes

α -V₂O₅

| Pattern : 01-077-2418 | | Radiation = 1.788960 | | Quality : Calculated | | |
|---|--|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|----------|
| V ₂ O ₅ | | 2th | i | h | k | l |
| Vanadium Oxide | | 17.880 | 448 | 2 | 0 | 0 |
| | | 23.633 | 999 | 0 | 0 | 1 |
| | | 25.304 | 312 | 1 | 0 | 1 |
| | | 29.792 | 44 | 2 | 0 | 1 |
| | | 30.464 | 734 | 1 | 1 | 0 |
| | | 36.215 | 491 | 3 | 0 | 1 |
| | | *36.215 | 491 | 4 | 0 | 0 |
| | | 37.800 | 263 | 0 | 1 | 1 |
| | | 38.915 | 90 | 1 | 1 | 1 |
| | | 40.062 | 272 | 3 | 1 | 0 |
| | | 42.110 | 31 | 2 | 1 | 1 |
| | | 43.702 | 26 | 4 | 0 | 1 |
| | | 47.041 | 5 | 3 | 1 | 1 |
| | | 48.354 | 114 | 0 | 0 | 2 |
| | | 49.274 | 60 | 1 | 0 | 2 |
| | | 51.959 | 6 | 2 | 0 | 2 |
| | | 52.101 | 4 | 5 | 0 | 1 |
| | | 53.348 | 119 | 4 | 1 | 1 |
| | | 55.099 | 7 | 5 | 1 | 0 |
| | | 55.576 | 157 | 6 | 0 | 0 |
| | | 56.231 | 102 | 3 | 0 | 2 |
| | | 57.416 | 101 | 0 | 1 | 2 |
| | | 58.233 | 26 | 1 | 1 | 2 |
| | | 60.259 | 183 | 0 | 2 | 0 |
| | | 60.643 | 21 | 2 | 1 | 2 |
| | | 60.772 | 13 | 5 | 1 | 1 |
| | | 61.220 | 74 | 6 | 0 | 1 |
| | | 61.880 | 11 | 4 | 0 | 2 |
| | | 63.398 | 18 | 2 | 2 | 0 |
| | | 64.540 | 1 | 3 | 1 | 2 |
| | | 65.656 | 80 | 0 | 2 | 1 |
| | | 66.413 | 29 | 1 | 2 | 1 |
| | | 68.659 | 7 | 2 | 2 | 1 |
| | | *68.659 | 7 | 5 | 0 | 2 |
| | | 69.178 | 41 | 6 | 1 | 1 |
| | | 69.797 | 71 | 4 | 1 | 2 |
| | | 71.066 | 28 | 7 | 0 | 1 |
| | | 72.369 | 99 | 3 | 2 | 1 |
| | | *72.369 | 99 | 4 | 2 | 0 |
| | | 73.598 | 112 | 7 | 1 | 0 |
| | | 75.808 | 2 | 0 | 0 | 3 |
| | | 76.309 | 3 | 5 | 1 | 2 |
| | | 76.521 | 20 | 1 | 0 | 3 |
| | | 76.713 | 30 | 6 | 0 | 2 |
| | | 76.866 | 14 | 8 | 0 | 0 |
| | | 77.348 | 13 | 4 | 2 | 1 |
| | | 78.551 | 42 | 7 | 1 | 1 |
| | | 80.758 | 28 | 0 | 2 | 2 |
| | | 81.458 | 22 | 1 | 2 | 2 |
| | | 81.758 | 12 | 8 | 0 | 1 |
| | | 82.155 | 34 | 3 | 0 | 3 |
| | | 83.155 | 35 | 0 | 1 | 3 |
| | | 83.851 | 13 | 1 | 1 | 3 |
| | | 84.039 | 36 | 6 | 1 | 2 |
| | | 85.821 | 23 | 7 | 0 | 2 |
| | | 86.479 | 56 | 6 | 2 | 0 |
| | | 87.023 | 57 | 4 | 0 | 3 |
| | | *87.023 | 57 | 3 | 2 | 2 |
| | | 89.004 | 5 | 8 | 1 | 1 |
| | | 89.397 | 49 | 3 | 1 | 3 |
| | | 91.287 | 34 | 6 | 2 | 1 |
| | | 91.867 | 5 | 4 | 2 | 2 |
| | | 93.044 | 16 | 7 | 1 | 2 |
| | | 93.549 | 4 | 9 | 0 | 1 |
| | | 94.244 | 32 | 4 | 1 | 3 |
| | | 95.971 | 2 | 9 | 1 | 0 |
| | | 96.214 | 1 | 8 | 0 | 2 |
| | | 98.389 | 12 | 1 | 3 | 0 |
| | | 100.337 | 17 | 7 | 2 | 1 |
| | | 101.973 | 9 | 10 | 0 | 0 |
| | | 102.572 | 9 | 0 | 3 | 1 |
| | | 103.282 | 5 | 1 | 3 | 1 |
| | | 103.547 | 5 | 8 | 1 | 2 |
| | | 104.032 | 12 | 3 | 3 | 0 |
| | | 104.996 | 2 | 0 | 2 | 3 |
| | | 105.424 | 3 | 2 | 3 | 1 |
| | | 105.713 | 13 | 1 | 2 | 3 |
| | | 105.906 | 15 | 6 | 2 | 2 |
| | | 106.063 | 10 | 8 | 2 | 0 |
| | | 106.937 | 2 | 10 | 0 | 1 |
| | | 107.882 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| | | 108.391 | 18 | 6 | 1 | 3 |
| | | 109.047 | 3 | 3 | 3 | 1 |
| | | 109.994 | 2 | 0 | 0 | 4 |
| | | 110.272 | 13 | 7 | 0 | 3 |
| Lattice : Orthorhombic | | Mol. weight = 181.88 | | | | |
| S.G. : Pmmn (59) | | Volume [CD] = 179.21 | | | | |
| a = 11.51200 | | Dx = 3.370 | | | | |
| b = 3.56400 | | | | | | |
| c = 4.36800 | | | | | | |
| a/b = 3.23008 | | Z = 2 | | | | |
| c/b = 1.22559 | | l/cor = 2.06 | | | | |
| ICSD collection code : 060767 | | | | | | |
| Temperature factor : ATF | | | | | | |
| Temperature of data collection : REM TEM 19 C. | | | | | | |
| Additional pattern : See PDF 00-041-1426, PDF 01-072-0433 and PDF 01-085-0601. | | | | | | |
| Cancel : | | | | | | |
| Data collection flag: Ambient. | | | | | | |
| Enjalbert, R., Galy, J., Acta Crystallogr., Sec. C., volume 42, page 1467 (1986) | | | | | | |
| Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) | | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | |
| SS/FOM : F30=555(0.0017,31) | | | | | | |

Annexes

 ϵ -Li_{0.46}V₂O₅

| Pattern : 01-089-8317 | | Radiation = 1.788960 | | | | | Quality : Calculated | | | | |
|---|--|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|----------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| LiV ₂ O ₅ | | 2th | i | h | k | l | 2th | i | h | k | l |
| Lithium Vanadium Oxide | | 18.129 | 196 | 2 | 0 | 0 | 104.093 | 18 | 6 | 2 | 2 |
| Also called: Lithium vanadium(IV) vanadium oxide - ϵ | | 22.158 | 999 | 0 | 0 | 1 | 104.565 | 6 | 2 | 3 | 1 |
| | | 23.973 | 202 | 1 | 0 | 1 | 105.829 | 11 | 7 | 0 | 3 |
| | | 28.776 | 75 | 2 | 0 | 1 | 106.122 | 23 | 3 | 2 | 3 |
| | | 30.429 | 533 | 1 | 1 | 0 | 107.192 | 2 | 3 | 0 | 4 |
| | | 35.467 | 261 | 3 | 0 | 1 | *107.192 | 2 | 8 | 2 | 0 |
| | | 36.792 | 459 | 4 | 0 | 0 | 107.496 | 5 | 9 | 0 | 2 |
| | | *36.792 | 459 | 0 | 1 | 1 | 107.877 | 4 | 0 | 1 | 4 |
| | | 37.963 | 71 | 1 | 1 | 1 | 108.354 | 5 | 3 | 3 | 1 |
| | | 40.273 | 204 | 3 | 1 | 0 | *108.354 | 5 | 10 | 0 | 1 |
| | | 41.308 | 36 | 2 | 1 | 1 | 108.627 | 7 | 1 | 1 | 4 |
| | | 43.316 | 24 | 4 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 45.204 | 98 | 0 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 46.197 | 34 | 1 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 46.439 | 8 | 3 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 49.084 | 6 | 2 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 51.983 | 3 | 5 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 52.969 | 107 | 4 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 53.637 | 83 | 3 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 54.602 | 92 | 0 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 55.469 | 29 | 1 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 55.639 | 24 | 5 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 56.411 | 105 | 6 | 0 | 0 | | | | | |
| | | 58.020 | 39 | 2 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 59.601 | 14 | 4 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 60.087 | 147 | 0 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 60.623 | 3 | 5 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 61.355 | 88 | 6 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 62.124 | 2 | 3 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 63.318 | 9 | 2 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 64.860 | 68 | 0 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 65.643 | 16 | 1 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 67.623 | 64 | 4 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 67.964 | 13 | 2 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 69.265 | 34 | 6 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 70.408 | 1 | 0 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 71.161 | 18 | 1 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 71.455 | 23 | 7 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 71.752 | 46 | 3 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 72.536 | 43 | 4 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 73.400 | 3 | 2 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 74.540 | 67 | 7 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 75.060 | 15 | 6 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 76.923 | 14 | 4 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 77.078 | 36 | 3 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 77.878 | 42 | 0 | 1 | 3 | | | | | |
| | | 78.127 | 27 | 8 | 0 | 0 | | | | | |
| | | 78.272 | 23 | 0 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 78.605 | 13 | 1 | 1 | 3 | | | | | |
| | | 78.889 | 35 | 7 | 1 | 1 | | | | | |
| | | *78.889 | 35 | 1 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 80.773 | 13 | 2 | 1 | 3 | | | | | |
| | | 81.163 | 3 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 82.140 | 10 | 4 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 82.387 | 39 | 6 | 1 | 2 | | | | | |
| | | *82.387 | 39 | 8 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 83.421 | 1 | 5 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 84.359 | 39 | 3 | 1 | 3 | | | | | |
| | | *84.359 | 39 | 7 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 84.746 | 43 | 3 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 87.025 | 37 | 6 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 88.564 | 2 | 5 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 89.345 | 42 | 4 | 1 | 3 | | | | | |
| | | 89.731 | 24 | 8 | 1 | 1 | | | | | |
| | | *89.731 | 24 | 4 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 91.257 | 37 | 6 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 91.653 | 21 | 7 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 94.536 | 2 | 9 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 95.145 | 1 | 8 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 95.755 | 1 | 5 | 1 | 3 | | | | | |
| | | 96.142 | 1 | 5 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 96.399 | 1 | 6 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 97.502 | 1 | 9 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 98.070 | 8 | 1 | 3 | 0 | | | | | |
| | | 99.556 | 1 | 0 | 2 | 3 | | | | | |
| | | 100.277 | 10 | 1 | 2 | 3 | | | | | |
| | | 100.561 | 15 | 0 | 0 | 4 | | | | | |
| | | *100.561 | 15 | 7 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 101.190 | 1 | 1 | 0 | 4 | | | | | |
| | | 101.644 | 8 | 0 | 3 | 1 | | | | | |
| | | 102.371 | 5 | 1 | 3 | 1 | | | | | |
| | | *102.371 | 5 | 2 | 2 | 3 | | | | | |
| | | 103.373 | 2 | 2 | 0 | 4 | | | | | |
| | | 103.696 | 18 | 6 | 1 | 3 | | | | | |
| | | 103.867 | 13 | 3 | 3 | 0 | | | | | |
| | | *103.867 | 13 | 10 | 0 | 0 | | | | | |
| Lattice : Orthorhombic | | Mol. weight = 188.82 | | | | | | | | | |
| S.G. : P21mn (31) | | Volume [CD] = 188.87 | | | | | | | | | |
| a = 11.35520 | | Dx = 3.320 | | | | | | | | | |
| b = 3.57320 | | | | | | | | | | | |
| c = 4.65480 | | | | | | | | | | | |
| a/b = 3.17788 | | Z = 2 | | l/ cor = 2.28 | | | | | | | |
| c/b = 1.30270 | | | | | | | | | | | |
| ICSD collection code: 088640 | | | | | | | | | | | |
| Temperature of data collection: REM TEM 140 C. | | | | | | | | | | | |
| Cancel: | | | | | | | | | | | |
| Data collection flag: Non ambient temperature. | | | | | | | | | | | |
| Satto, C., Sciau, P., Dooryhee, E., Galy, J., Millet, P., J. Solid State Chem., volume 146, page 103 (1999) | | | | | | | | | | | |
| Calculated from ICSD using POWD-12++ | | | | | | | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | | | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | | | | | | |
| SS/FOM : F30=600(0.0016,31) | | | | | | | | | | | |

Annexes

γ -LiV₂O₅

| Pattern : 01-074-0055 | | Radiation = 1.788960 | | | | | Quality : Calculated | | | | |
|---|--|-----------------------------------|-----|---|---|---|----------------------|----|---|---|---|
| γ -LiV ₂ O ₅ | | 2th | i | h | k | l | 2th | i | h | k | l |
| Lithium Vanadium Oxide | | 14.320 | 4 | 1 | 0 | 1 | 80.627 | 12 | 6 | 0 | 4 |
| Also called: Lithium vanadium oxide - γ | | 19.315 | 999 | 0 | 0 | 2 | 80.938 | 7 | 3 | 0 | 7 |
| | | 21.251 | 231 | 2 | 0 | 0 | 81.203 | 17 | 7 | 0 | 1 |
| | | 22.072 | 218 | 1 | 0 | 2 | 81.996 | 44 | 1 | 2 | 5 |
| | | 23.375 | 85 | 2 | 0 | 1 | *81.996 | 44 | 6 | 1 | 3 |
| | | 28.870 | 40 | 2 | 0 | 2 | 82.537 | 22 | 3 | 2 | 4 |
| | | 30.352 | 113 | 0 | 1 | 1 | 83.136 | 23 | 2 | 1 | 7 |
| | | 31.090 | 278 | 1 | 0 | 3 | 83.720 | 12 | 7 | 0 | 2 |
| | | 32.228 | 678 | 1 | 1 | 1 | *83.720 | 12 | 4 | 2 | 3 |
| | | 33.599 | 285 | 3 | 0 | 1 | 84.248 | 63 | 5 | 1 | 5 |
| | | 36.001 | 19 | 2 | 1 | 0 | *84.248 | 63 | 0 | 0 | 8 |
| | | 36.355 | 166 | 2 | 0 | 3 | 84.937 | 2 | 2 | 2 | 5 |
| | | 36.513 | 385 | 1 | 1 | 2 | 85.271 | 1 | 1 | 0 | 8 |
| | | 37.351 | 107 | 2 | 1 | 1 | 86.045 | 3 | 5 | 2 | 1 |
| | | 37.748 | 195 | 3 | 0 | 2 | *86.045 | 3 | 5 | 0 | 6 |
| | | 39.208 | 2 | 0 | 0 | 4 | 87.715 | 6 | 7 | 0 | 3 |
| | | 40.724 | 16 | 1 | 0 | 4 | *87.715 | 6 | 6 | 1 | 4 |
| | | 41.173 | 126 | 2 | 1 | 2 | 87.793 | 6 | 4 | 0 | 7 |
| | | 42.831 | 1 | 1 | 1 | 3 | 88.022 | 6 | 3 | 1 | 7 |
| | | 43.281 | 8 | 4 | 0 | 0 | 88.284 | 13 | 7 | 1 | 1 |
| | | 43.916 | 16 | 3 | 0 | 3 | 88.467 | 20 | 5 | 2 | 2 |
| | | 44.444 | 10 | 4 | 0 | 1 | 89.376 | 19 | 4 | 2 | 4 |
| | | 44.770 | 47 | 3 | 1 | 1 | 89.813 | 5 | 3 | 2 | 5 |
| | | 45.020 | 21 | 2 | 0 | 4 | 90.704 | 18 | 7 | 1 | 2 |
| | | 46.971 | 1 | 2 | 1 | 3 | 92.324 | 15 | 1 | 1 | 8 |
| | | 47.800 | 118 | 4 | 0 | 2 | 92.500 | 13 | 5 | 2 | 3 |
| | | 50.590 | 20 | 1 | 1 | 4 | 93.070 | 3 | 3 | 0 | 8 |
| | | 50.860 | 111 | 1 | 0 | 5 | *93.070 | 3 | 5 | 1 | 6 |
| | | 51.548 | 74 | 3 | 0 | 4 | 93.333 | 2 | 7 | 0 | 4 |
| | | 52.771 | 40 | 4 | 1 | 0 | 93.815 | 7 | 2 | 2 | 6 |
| | | 53.033 | 34 | 4 | 0 | 3 | 94.740 | 4 | 7 | 1 | 3 |
| | | 53.318 | 29 | 3 | 1 | 3 | 94.978 | 5 | 6 | 1 | 5 |
| | | 53.776 | 15 | 4 | 1 | 1 | *94.978 | 5 | 8 | 0 | 0 |
| | | 54.277 | 193 | 2 | 1 | 4 | 95.252 | 10 | 2 | 1 | 8 |
| | | 55.880 | 5 | 5 | 0 | 1 | 95.967 | 9 | 6 | 2 | 0 |
| | | 56.721 | 17 | 4 | 1 | 2 | 96.574 | 3 | 5 | 0 | 7 |
| | | 58.317 | 9 | 0 | 1 | 5 | *96.574 | 3 | 4 | 2 | 5 |
| | | 58.754 | 46 | 5 | 0 | 2 | 96.779 | 4 | 6 | 2 | 1 |
| | | 59.467 | 195 | 1 | 1 | 5 | *96.779 | 4 | 6 | 0 | 6 |
| | | *59.467 | 195 | 0 | 2 | 0 | 96.950 | 3 | 0 | 3 | 1 |
| | | 59.811 | 55 | 4 | 0 | 4 | 97.932 | 13 | 1 | 3 | 1 |
| | | 60.316 | 10 | 3 | 0 | 5 | 98.170 | 12 | 5 | 2 | 4 |
| | | 60.433 | 5 | 0 | 0 | 6 | 99.222 | 7 | 6 | 2 | 2 |
| | | 61.421 | 4 | 4 | 1 | 3 | 99.937 | 2 | 4 | 0 | 8 |
| | | 61.547 | 3 | 1 | 0 | 6 | 100.169 | 3 | 3 | 1 | 8 |
| | | 63.144 | 49 | 0 | 2 | 2 | 100.382 | 13 | 1 | 3 | 2 |
| | | 63.361 | 42 | 5 | 0 | 3 | *100.382 | 13 | 7 | 1 | 4 |
| | | 63.894 | 14 | 2 | 2 | 0 | 100.649 | 7 | 7 | 0 | 5 |
| | | 64.028 | 9 | 5 | 1 | 1 | 101.447 | 11 | 1 | 2 | 7 |
| | | 64.231 | 15 | 1 | 2 | 2 | 102.180 | 1 | 8 | 1 | 0 |
| | | 64.822 | 22 | 2 | 2 | 1 | 102.394 | 1 | 8 | 0 | 3 |
| | | *64.822 | 22 | 2 | 0 | 6 | 103.333 | 11 | 6 | 2 | 3 |
| | | 66.689 | 2 | 5 | 1 | 2 | *103.333 | 11 | 2 | 3 | 2 |
| | | 67.170 | 18 | 6 | 0 | 0 | 103.737 | 8 | 5 | 1 | 7 |
| | | 67.434 | 12 | 2 | 2 | 2 | 103.978 | 4 | 6 | 1 | 6 |
| | | 67.675 | 51 | 4 | 1 | 4 | 104.446 | 5 | 2 | 2 | 7 |
| | | 67.900 | 27 | 4 | 0 | 5 | *104.446 | 5 | 1 | 3 | 3 |
| | | 68.042 | 7 | 6 | 0 | 1 | 105.233 | 3 | 0 | 1 | 9 |
| | | 68.630 | 38 | 1 | 2 | 3 | 105.589 | 18 | 5 | 2 | 5 |
| | | 69.302 | 6 | 1 | 1 | 6 | *105.589 | 18 | 4 | 2 | 6 |
| | | 69.521 | 21 | 5 | 0 | 4 | 105.902 | 12 | 3 | 3 | 1 |
| | | 70.065 | 43 | 3 | 2 | 1 | 106.245 | 16 | 1 | 1 | 9 |
| | | *70.065 | 43 | 3 | 0 | 6 | 107.023 | 6 | 3 | 0 | 9 |
| | | 70.627 | 16 | 6 | 0 | 2 | 107.547 | 3 | 6 | 0 | 7 |
| | | 71.012 | 75 | 5 | 1 | 3 | *107.547 | 3 | 2 | 3 | 3 |
| | | 71.736 | 26 | 2 | 2 | 3 | 107.926 | 8 | 7 | 1 | 5 |
| | | 72.396 | 81 | 2 | 1 | 6 | 108.249 | 10 | 8 | 0 | 4 |
| | | 72.618 | 76 | 3 | 2 | 2 | 109.215 | 8 | 6 | 2 | 4 |
| | | 72.932 | 24 | 1 | 0 | 7 | *109.215 | 8 | 2 | 1 | 9 |
| | | 73.567 | 1 | 0 | 2 | 4 | 109.819 | 14 | 7 | 2 | 1 |
| | | 74.632 | 21 | 1 | 2 | 4 | *109.819 | 14 | 7 | 0 | 6 |
| | | *74.632 | 21 | 6 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 74.849 | 23 | 6 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 75.332 | 2 | 4 | 1 | 5 | | | | | |
| | | 75.467 | 4 | 6 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 75.965 | 6 | 2 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 76.348 | 4 | 4 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 76.687 | 10 | 3 | 2 | 3 | | | | | |
| | | *76.687 | 10 | 5 | 1 | 4 | | | | | |
| | | 77.102 | 31 | 5 | 0 | 5 | | | | | |
| | | *77.102 | 31 | 4 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 77.591 | 4 | 2 | 2 | 4 | | | | | |
| | | 77.953 | 34 | 6 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 79.192 | 23 | 0 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 79.645 | 33 | 4 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 80.182 | 28 | 1 | 1 | 7 | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | | | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | | | | | | |
| SS/FOM : F30=1000(0.0000,32) | | | | | | | | | | | |

Annexes

 γ -V₂O₅

| Pattern : 01-085-2422 | | Radiation = 1.788960 | | | | | Quality : Calculated | | | | |
|---|--|-----------------------------------|-----|---|---|---|----------------------|----|---|---|---|
| V ₂ O ₅ | | 2th | i | h | k | l | 2th | i | h | k | l |
| Vanadium Oxide | | 14.544 | 4 | 1 | 0 | 1 | 84.113 | 26 | 3 | 2 | 4 |
| Also called: Vanadium oxide - γ | | 20.523 | 999 | 0 | 0 | 2 | 84.237 | 14 | 4 | 2 | 3 |
| | | 20.724 | 326 | 2 | 0 | 0 | 84.375 | 20 | 0 | 1 | 7 |
| | | 23.022 | 315 | 1 | 0 | 2 | 84.884 | 30 | 1 | 2 | 5 |
| | | 23.157 | 175 | 2 | 0 | 1 | 85.306 | 10 | 1 | 1 | 7 |
| | | 29.328 | 21 | 2 | 0 | 2 | *85.306 | 10 | 5 | 2 | 1 |
| | | 30.724 | 224 | 0 | 1 | 1 | 85.732 | 37 | 5 | 1 | 5 |
| | | 32.492 | 673 | 1 | 1 | 1 | 86.157 | 12 | 7 | 1 | 1 |
| | | 32.752 | 247 | 1 | 0 | 3 | 87.394 | 9 | 4 | 1 | 6 |
| | | 33.013 | 269 | 3 | 0 | 1 | 87.748 | 12 | 2 | 2 | 5 |
| | | 35.825 | 27 | 2 | 1 | 0 | *87.748 | 12 | 6 | 1 | 4 |
| | | 37.263 | 220 | 1 | 1 | 2 | 88.092 | 28 | 5 | 2 | 2 |
| | | 37.351 | 211 | 2 | 1 | 1 | *88.092 | 28 | 2 | 1 | 7 |
| | | 37.581 | 70 | 2 | 0 | 3 | 88.603 | 4 | 5 | 0 | 6 |
| | | 37.726 | 240 | 3 | 0 | 2 | 88.887 | 19 | 6 | 0 | 5 |
| | | 41.640 | 121 | 2 | 1 | 2 | *88.887 | 19 | 7 | 1 | 2 |
| | | 41.744 | 73 | 0 | 0 | 4 | 90.610 | 8 | 4 | 2 | 4 |
| | | 42.167 | 14 | 4 | 0 | 0 | 90.889 | 9 | 0 | 0 | 8 |
| | | 42.887 | 19 | 0 | 1 | 3 | 91.816 | 2 | 1 | 0 | 8 |
| | | 43.118 | 32 | 1 | 0 | 4 | 92.082 | 5 | 8 | 0 | 0 |
| | | 43.504 | 17 | 4 | 0 | 1 | *92.082 | 5 | 4 | 0 | 7 |
| | | 44.434 | 58 | 3 | 1 | 1 | 92.306 | 3 | 3 | 2 | 5 |
| | | 44.634 | 36 | 3 | 0 | 3 | 92.589 | 10 | 5 | 2 | 3 |
| | | 47.045 | 23 | 2 | 0 | 4 | *92.589 | 10 | 7 | 0 | 4 |
| | | 47.334 | 143 | 4 | 0 | 2 | 92.930 | 5 | 8 | 0 | 1 |
| | | 48.206 | 8 | 3 | 1 | 2 | 93.435 | 4 | 7 | 1 | 3 |
| | | 51.925 | 72 | 4 | 1 | 0 | 94.606 | 7 | 2 | 0 | 8 |
| | | 52.739 | 6 | 1 | 1 | 4 | *94.606 | 7 | 6 | 2 | 0 |
| | | 53.091 | 97 | 4 | 1 | 1 | 94.897 | 4 | 1 | 2 | 6 |
| | | *53.091 | 97 | 3 | 0 | 4 | 95.519 | 2 | 6 | 2 | 1 |
| | | 53.246 | 75 | 4 | 0 | 3 | 95.746 | 5 | 8 | 0 | 2 |
| | | 54.046 | 91 | 1 | 0 | 5 | *95.746 | 5 | 5 | 1 | 6 |
| | | *54.046 | 91 | 3 | 1 | 3 | 95.941 | 7 | 6 | 1 | 5 |
| | | 56.157 | 144 | 2 | 1 | 4 | 97.695 | 5 | 2 | 2 | 6 |
| | | 57.411 | 13 | 2 | 0 | 5 | 97.834 | 4 | 0 | 3 | 1 |
| | | 57.850 | 37 | 5 | 0 | 2 | 98.266 | 6 | 6 | 2 | 2 |
| | | 59.866 | 160 | 0 | 2 | 0 | 98.770 | 11 | 1 | 3 | 1 |
| | | 60.836 | 21 | 4 | 0 | 4 | *98.770 | 11 | 6 | 0 | 6 |
| | | 61.572 | 8 | 3 | 1 | 4 | 98.985 | 19 | 1 | 1 | 8 |
| | | 61.713 | 26 | 4 | 1 | 3 | *98.985 | 19 | 5 | 2 | 4 |
| | | 61.967 | 13 | 1 | 2 | 1 | 99.254 | 11 | 4 | 1 | 7 |
| | | 62.442 | 2 | 1 | 1 | 5 | *99.254 | 11 | 3 | 0 | 8 |
| | | 62.759 | 3 | 3 | 0 | 5 | 99.845 | 7 | 7 | 1 | 4 |
| | | 62.919 | 7 | 5 | 1 | 1 | 100.257 | 4 | 8 | 1 | 1 |
| | | 63.077 | 26 | 5 | 0 | 3 | *100.257 | 4 | 8 | 0 | 3 |
| | | 63.988 | 51 | 0 | 2 | 2 | 100.480 | 2 | 5 | 0 | 7 |
| | | *63.988 | 51 | 2 | 2 | 0 | 100.912 | 1 | 7 | 0 | 5 |
| | | 64.610 | 1 | 0 | 0 | 6 | 101.542 | 6 | 1 | 3 | 2 |
| | | 65.015 | 23 | 1 | 2 | 2 | *101.542 | 6 | 2 | 3 | 1 |
| | | *65.015 | 23 | 2 | 2 | 1 | 101.812 | 4 | 2 | 1 | 8 |
| | | 65.312 | 20 | 6 | 0 | 0 | 102.403 | 1 | 3 | 2 | 6 |
| | | 65.536 | 10 | 2 | 1 | 5 | 102.891 | 5 | 6 | 2 | 3 |
| | | 65.632 | 4 | 1 | 0 | 6 | *102.891 | 5 | 8 | 1 | 2 |
| | | 65.943 | 2 | 5 | 1 | 2 | 104.395 | 4 | 2 | 3 | 2 |
| | | 66.309 | 5 | 6 | 0 | 1 | 105.263 | 2 | 0 | 3 | 3 |
| | | 68.046 | 2 | 2 | 2 | 2 | 105.921 | 1 | 4 | 0 | 8 |
| | | 68.727 | 36 | 2 | 0 | 6 | 106.144 | 2 | 6 | 1 | 6 |
| | | *68.727 | 36 | 4 | 1 | 4 | *106.144 | 2 | 1 | 3 | 3 |
| | | 69.255 | 14 | 6 | 0 | 2 | 106.372 | 6 | 3 | 3 | 1 |
| | | 69.937 | 36 | 1 | 2 | 3 | 106.806 | 11 | 8 | 0 | 4 |
| | | *69.937 | 36 | 5 | 0 | 4 | 106.956 | 7 | 1 | 2 | 7 |
| | | 70.088 | 45 | 3 | 2 | 1 | 107.401 | 14 | 5 | 2 | 5 |
| | | 70.534 | 5 | 3 | 1 | 5 | *107.401 | 14 | 1 | 0 | 9 |
| | | 70.834 | 65 | 5 | 1 | 3 | 107.846 | 16 | 5 | 1 | 7 |
| | | 72.964 | 61 | 6 | 1 | 0 | *107.846 | 16 | 7 | 2 | 1 |
| | | *72.964 | 61 | 3 | 2 | 2 | 108.287 | 8 | 7 | 1 | 5 |
| | | 73.256 | 38 | 1 | 1 | 6 | 109.033 | 7 | 9 | 0 | 1 |
| | | 73.549 | 13 | 3 | 0 | 6 | 109.149 | 7 | 4 | 2 | 6 |
| | | 73.900 | 4 | 6 | 1 | 1 | *109.149 | 7 | 3 | 3 | 2 |
| | | 74.046 | 11 | 6 | 0 | 3 | 109.523 | 8 | 6 | 2 | 4 |
| | | 75.632 | 1 | 0 | 2 | 4 | 109.888 | 14 | 2 | 2 | 7 |
| | | 75.923 | 8 | 4 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 76.138 | 44 | 2 | 1 | 6 | | | | | |
| | | 76.720 | 30 | 6 | 1 | 2 | | | | | |
| | | 77.291 | 3 | 4 | 1 | 5 | | | | | |
| | | 77.453 | 2 | 5 | 1 | 4 | | | | | |
| | | 77.664 | 5 | 3 | 2 | 3 | | | | | |
| | | 78.093 | 8 | 1 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 78.526 | 21 | 5 | 0 | 5 | | | | | |
| | | 78.959 | 16 | 7 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 79.645 | 36 | 4 | 2 | 2 | | | | | |
| | | 80.214 | 8 | 4 | 0 | 6 | | | | | |
| | | 80.573 | 9 | 6 | 0 | 4 | | | | | |
| | | 80.921 | 23 | 3 | 1 | 6 | | | | | |
| | | *80.921 | 23 | 2 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 81.352 | 16 | 6 | 1 | 3 | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | | | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | | | | | | |
| SS/FOM : F30=1000(0.0005,33) | | | | | | | | | | | |

Annexes

Graphite

| Pattern : 03-065-6212 | | Radiation = 1.788960 | | Quality : Calculated | | |
|---|--|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|----------|
| C | | 2th | i | h | k | l |
| Graphite | | 30.921 | 999 | 0 | 0 | 2 |
| | | 49.565 | 36 | 1 | 0 | 0 |
| | | 52.190 | 171 | 1 | 0 | 1 |
| | | 59.572 | 30 | 1 | 0 | 2 |
| | | 64.436 | 39 | 0 | 0 | 4 |
| | | 70.804 | 37 | 1 | 0 | 3 |
| | | 85.406 | 5 | 1 | 0 | 4 |
| | | 93.111 | 48 | 1 | 1 | 0 |
| | | 101.326 | 67 | 1 | 1 | 2 |
| | | 103.867 | 6 | 1 | 0 | 5 |
| | | 106.206 | 4 | 0 | 0 | 6 |
| | | 113.935 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | | 116.181 | 10 | 2 | 0 | 1 |
| | | 123.217 | 3 | 2 | 0 | 2 |
| | | 128.517 | 28 | 1 | 1 | 4 |
| | | 129.088 | 15 | 1 | 0 | 6 |
| | | 136.507 | 6 | 2 | 0 | 3 |
| | | 166.949 | 2 | 2 | 0 | 4 |
| | | | 1 | 1 | 0 | 7 |
| | | | 1 | 0 | 0 | 8 |
| | | | 3 | 2 | 0 | 5 |
| | | | 13 | 1 | 1 | 6 |
| | | | 3 | 2 | 1 | 0 |
| | | | 15 | 2 | 1 | 1 |
| Lattice : Hexagonal | | Mol. weight = 12.01 | | | | |
| S.G. : P63/mmc (194) | | Volume [CD] = 35.29 | | | | |
| a = 2.46400 | | Dx = 2.261 | | | | |
| c = 6.71100 | | l/cor = 2.13 | | | | |
| Z = 4 | | | | | | |
| <p>NIST M&A collection code: L 51002 ST1378 0 Temperature factor: TF Anisotropic TF given by author Common name: graphite Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | | |
| <p>Trucano, P., Chen, R., Nature (London), volume 258, page 136 (1975) Calculated from NIST using POWD-12++</p> | | | | | | |
| Radiation : CuKα1 | | Filter : Not specified | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | |
| SS/FOM : F24=1000(0.0004,24) | | | | | | |

Indexation de γ -LiV₂O₅ obtenu par carboréduction

$$\lambda_{K\alpha Co} = 1,78896 \text{ \AA}$$

Structure orthorhombique ; groupe d'espace *Pnma* ; $a = 9,71 \text{ \AA}$, $b = 3,61 \text{ \AA}$ et $c = 10,67 \text{ \AA}$.

| Nb | h k l | d _{hkl} | 2 θ /° |
|----|-------|------------------|---------------|
| 1 | 1 0 1 | 7.1815 | 14.310 |
| 2 | 0 0 2 | 5.3350 | 19.304 |
| 3 | 2 0 0 | 4.8550 | 21.234 |
| 4 | 1 0 2 | 4.6757 | 22.058 |
| 5 | 2 0 1 | 4.4190 | 23.356 |
| 6 | 2 0 2 | 3.5907 | 28.849 |
| 7 | 0 1 1 | 3.4196 | 30.327 |
| 8 | 1 0 3 | 3.3397 | 31.071 |
| 9 | 1 1 1 | 3.2254 | 32.201 |
| 10 | 3 0 1 | 3.0973 | 33.571 |
| 11 | 2 1 0 | 2.8969 | 35.970 |
| 12 | 2 0 3 | 2.8691 | 36.330 |
| 13 | 1 1 2 | 2.8574 | 36.484 |
| 14 | 2 1 1 | 2.7957 | 37.319 |
| 15 | 3 0 2 | 2.7672 | 37.718 |
| 16 | 0 0 4 | 2.6675 | 39.185 |
| 17 | 1 0 4 | 2.5722 | 40.699 |
| 18 | 2 1 2 | 2.5458 | 41.140 |
| 19 | 0 1 3 | 2.5336 | 41.348 |
| 20 | 1 1 3 | 2.4515 | 42.799 |
| 21 | 4 0 0 | 2.4275 | 43.244 |
| 22 | 3 0 3 | 2.3938 | 43.883 |
| 23 | 4 0 1 | 2.3670 | 44.407 |
| 24 | 3 1 1 | 2.3507 | 44.732 |
| 25 | 2 0 4 | 2.3379 | 44.990 |
| 26 | 2 1 3 | 2.2461 | 46.935 |
| 27 | 4 0 2 | 2.2095 | 47.761 |
| 28 | 3 1 2 | 2.1962 | 48.068 |
| 29 | 1 1 4 | 2.0948 | 50.554 |
| 30 | 1 0 5 | 2.0843 | 50.829 |
| 31 | 3 0 4 | 2.0585 | 51.511 |
| 32 | 4 1 0 | 2.0144 | 52.724 |
| 33 | 4 0 3 | 2.0050 | 52.990 |
| 34 | 3 1 3 | 1.9951 | 53.276 |
| 35 | 4 1 1 | 1.9795 | 53.729 |
| 36 | 2 1 4 | 1.9623 | 54.237 |
| 37 | 2 0 5 | 1.9536 | 54.498 |
| 38 | 5 0 1 | 1.9106 | 55.830 |

| | | | |
|----|-------|--------|--------|
| 39 | 4 1 2 | 1.8846 | 56.672 |
| 40 | 0 1 5 | 1.8370 | 58.276 |
| 41 | 5 0 2 | 1.8249 | 58.703 |
| 42 | 1 1 5 | 1.8050 | 59.412 |
| 43 | 0 2 0 | 1.8050 | 59.413 |
| 44 | 4 0 4 | 1.7954 | 59.764 |
| 45 | 3 1 4 | 1.7882 | 60.028 |
| 46 | 3 0 5 | 1.7816 | 60.273 |
| 47 | 0 0 6 | 1.7783 | 60.396 |
| 48 | 4 1 3 | 1.7528 | 61.369 |
| 49 | 1 2 1 | 1.7506 | 61.457 |
| 50 | 1 0 6 | 1.7492 | 61.508 |
| 51 | 2 1 5 | 1.7182 | 62.746 |
| 52 | 0 2 2 | 1.7098 | 63.088 |
| 53 | 5 0 3 | 1.7045 | 63.308 |
| 54 | 2 2 0 | 1.6919 | 63.835 |
| 55 | 5 1 1 | 1.6887 | 63.969 |
| 56 | 1 2 2 | 1.6839 | 64.173 |
| 57 | 2 2 1 | 1.6710 | 64.729 |
| 58 | 2 0 6 | 1.6698 | 64.779 |
| 59 | 5 1 2 | 1.6286 | 66.629 |
| 60 | 6 0 0 | 1.6183 | 67.107 |
| 61 | 2 2 2 | 1.6127 | 67.373 |
| 62 | 4 1 4 | 1.6075 | 67.618 |
| 63 | 4 0 5 | 1.6027 | 67.848 |
| 64 | 6 0 1 | 1.6000 | 67.979 |
| 65 | 3 1 5 | 1.5976 | 68.094 |
| 66 | 1 2 3 | 1.5879 | 68.569 |
| 67 | 1 1 6 | 1.5742 | 69.253 |
| 68 | 5 0 4 | 1.5700 | 69.463 |
| 69 | 3 2 1 | 1.5595 | 69.999 |
| 70 | 3 0 6 | 1.5586 | 70.046 |
| 71 | 6 0 2 | 1.5487 | 70.562 |
| 72 | 5 1 3 | 1.5413 | 70.949 |
| 73 | 2 2 3 | 1.5278 | 71.672 |
| 74 | 2 1 6 | 1.5156 | 72.342 |
| 75 | 3 2 2 | 1.5118 | 72.550 |
| 76 | 1 0 7 | 1.5058 | 72.884 |
| 77 | 0 2 4 | 1.4949 | 73.503 |

Annexes

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 78 | 1 2 4 | 1.4775 | 74.515 |
| 79 | 6 1 0 | 1.4767 | 74.561 |
| 80 | 6 0 3 | 1.4730 | 74.781 |
| 81 | 4 1 5 | 1.4649 | 75.269 |
| 82 | 6 1 1 | 1.4628 | 75.394 |
| 83 | 2 0 7 | 1.4543 | 75.913 |
| 84 | 4 2 0 | 1.4485 | 76.273 |
| 85 | 3 2 3 | 1.4412 | 76.726 |
| 86 | 5 1 4 | 1.4397 | 76.819 |
| 87 | 5 0 5 | 1.4363 | 77.037 |
| 88 | 4 2 1 | 1.4353 | 77.101 |
| 89 | 4 0 6 | 1.4346 | 77.147 |
| 90 | 3 1 6 | 1.4309 | 77.381 |
| 91 | 2 2 4 | 1.4287 | 77.522 |
| 92 | 6 1 2 | 1.4232 | 77.878 |
| 93 | 0 1 7 | 1.4042 | 79.135 |
| 94 | 4 2 2 | 1.3979 | 79.568 |
| 95 | 1 1 7 | 1.3898 | 80.123 |
| 96 | 6 0 4 | 1.3836 | 80.554 |
| 97 | 3 0 7 | 1.3790 | 80.878 |
| 98 | 7 0 1 | 1.3756 | 81.123 |
| 99 | 1 2 5 | 1.3645 | 81.924 |
| 100 | 6 1 3 | 1.3638 | 81.968 |
| 101 | 3 2 4 | 1.3572 | 82.460 |
| 102 | 2 1 7 | 1.3489 | 83.073 |
| 103 | 7 0 2 | 1.3425 | 83.561 |
| 104 | 4 2 3 | 1.3415 | 83.639 |
| 105 | 5 1 5 | 1.3345 | 84.173 |
| 106 | 0 0 8 | 1.3337 | 84.235 |
| 107 | 4 1 6 | 1.3332 | 84.280 |
| 108 | 2 2 5 | 1.3258 | 84.861 |
| 109 | 1 0 8 | 1.3213 | 85.211 |
| 110 | 5 2 1 | 1.3121 | 85.958 |
| 111 | 5 0 6 | 1.3115 | 86.003 |
| 112 | 7 0 3 | 1.2923 | 87.600 |
| 113 | 6 1 4 | 1.2920 | 87.631 |
| 114 | 4 0 7 | 1.2909 | 87.723 |

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 115 | 6 0 5 | 1.2895 | 87.844 |
| 116 | 3 1 7 | 1.2882 | 87.951 |
| 117 | 2 0 8 | 1.2861 | 88.134 |
| 118 | 7 1 1 | 1.2854 | 88.193 |
| 119 | 5 2 2 | 1.2833 | 88.377 |
| 120 | 4 2 4 | 1.2729 | 89.289 |
| 121 | 3 2 5 | 1.2680 | 89.730 |
| 122 | 0 2 6 | 1.2668 | 89.837 |
| 123 | 7 1 2 | 1.2583 | 90.610 |
| 124 | 1 2 6 | 1.2561 | 90.809 |
| 125 | 1 1 8 | 1.2408 | 92.253 |
| 126 | 5 2 3 | 1.2393 | 92.404 |
| 127 | 3 0 8 | 1.2332 | 92.997 |
| 128 | 5 1 6 | 1.2327 | 93.043 |
| 129 | 7 0 4 | 1.2307 | 93.240 |
| 130 | 2 2 6 | 1.2258 | 93.729 |
| 131 | 7 1 3 | 1.2167 | 94.641 |
| 132 | 4 1 7 | 1.2155 | 94.764 |
| 133 | 6 1 5 | 1.2143 | 94.885 |
| 134 | 8 0 0 | 1.2138 | 94.945 |
| 135 | 2 1 8 | 1.2115 | 95.176 |
| 136 | 8 0 1 | 1.2060 | 95.754 |
| 137 | 6 2 0 | 1.2049 | 95.863 |
| 138 | 5 0 7 | 1.1990 | 96.489 |
| 139 | 4 2 5 | 1.1985 | 96.551 |
| 140 | 6 2 1 | 1.1973 | 96.673 |
| 141 | 6 0 6 | 1.1969 | 96.718 |
| 142 | 0 3 1 | 1.1958 | 96.843 |
| 143 | 1 3 1 | 1.1868 | 97.824 |
| 144 | 5 2 4 | 1.1846 | 98.067 |
| 145 | 8 0 2 | 1.1835 | 98.188 |
| 146 | 3 2 6 | 1.1797 | 98.621 |
| 147 | 1 0 9 | 1.1768 | 98.943 |
| 148 | 6 2 2 | 1.1753 | 99.112 |
| 149 | 4 0 8 | 1.1689 | 99.852 |
| 150 | 2 3 0 | 1.1680 | 99.961 |

Indexation de γ' -V₂O₅ obtenu après oxydation chimique de γ -LiV₂O₅

$$\lambda_{K\alpha Co} = 1,78896 \text{ \AA}$$

Structure orthorhombique ; groupe d'espace *Pnma* ; $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 3,59 \text{ \AA}$ et $c = 10,04 \text{ \AA}$.

| Nb | h k l | d _{hkl} | 2 θ /° |
|----|-------|------------------|---------------|
| 1 | 1 0 1 | 7.0673 | 14.542 |
| 2 | 0 0 2 | 5.0200 | 20.528 |
| 3 | 2 0 0 | 4.9750 | 20.716 |
| 4 | 1 0 2 | 4.4819 | 23.024 |
| 5 | 2 0 1 | 4.4577 | 23.151 |
| 6 | 2 0 2 | 3.5337 | 29.326 |
| 7 | 0 1 1 | 3.3804 | 30.687 |
| 8 | 1 1 1 | 3.2007 | 32.456 |
| 9 | 1 0 3 | 3.1720 | 32.758 |
| 10 | 3 0 1 | 3.1493 | 33.001 |
| 11 | 2 1 0 | 2.9112 | 35.788 |
| 12 | 1 1 2 | 2.8019 | 37.233 |
| 13 | 2 1 1 | 2.7960 | 37.315 |
| 14 | 2 0 3 | 2.7768 | 37.583 |
| 15 | 3 0 2 | 2.7672 | 37.718 |
| 16 | 2 1 2 | 2.5184 | 41.609 |
| 17 | 0 0 4 | 2.5100 | 41.754 |
| 18 | 4 0 0 | 2.4875 | 42.150 |
| 19 | 0 1 3 | 2.4480 | 42.864 |
| 20 | 1 0 4 | 2.4338 | 43.127 |
| 21 | 4 0 1 | 2.4145 | 43.488 |
| 22 | 1 1 3 | 2.3771 | 44.209 |
| 23 | 3 1 1 | 2.3674 | 44.398 |
| 24 | 3 0 3 | 2.3558 | 44.630 |
| 25 | 2 0 4 | 2.2409 | 47.051 |
| 26 | 4 0 2 | 2.2289 | 47.321 |
| 27 | 2 1 3 | 2.1965 | 48.063 |
| 28 | 3 1 2 | 2.1917 | 48.174 |
| 29 | 4 1 0 | 2.0446 | 51.886 |
| 30 | 1 1 4 | 2.0145 | 52.722 |
| 31 | 4 1 1 | 2.0035 | 53.033 |
| 32 | 3 0 4 | 2.0015 | 53.092 |
| 33 | 4 0 3 | 1.9964 | 53.236 |
| 34 | 3 1 3 | 1.9696 | 54.020 |
| 35 | 1 0 5 | 1.9683 | 54.058 |

| | | | |
|----|-------|--------|--------|
| 36 | 5 0 1 | 1.9520 | 54.546 |
| 37 | 2 1 4 | 1.9010 | 56.138 |
| 38 | 4 1 2 | 1.8936 | 56.377 |
| 39 | 2 0 5 | 1.8620 | 57.420 |
| 40 | 5 0 2 | 1.8499 | 57.831 |
| 41 | 0 2 0 | 1.7950 | 59.778 |
| 42 | 4 0 4 | 1.7668 | 60.830 |
| 43 | 0 1 5 | 1.7525 | 61.382 |
| 44 | 3 1 4 | 1.7481 | 61.551 |
| 45 | 4 1 3 | 1.7448 | 61.682 |
| 46 | 1 2 1 | 1.7398 | 61.880 |
| 47 | 1 1 5 | 1.7259 | 62.431 |
| 48 | 3 0 5 | 1.7177 | 62.763 |
| 49 | 5 1 1 | 1.7149 | 62.878 |
| 50 | 5 0 3 | 1.7105 | 63.060 |
| 51 | 0 2 2 | 1.6902 | 63.905 |
| 52 | 2 2 0 | 1.6885 | 63.979 |
| 53 | 0 0 6 | 1.6733 | 64.627 |
| 54 | 1 2 2 | 1.6663 | 64.932 |
| 55 | 2 2 1 | 1.6651 | 64.986 |
| 56 | 6 0 0 | 1.6583 | 65.284 |
| 57 | 2 1 5 | 1.6529 | 65.523 |
| 58 | 1 0 6 | 1.6502 | 65.647 |
| 59 | 5 1 2 | 1.6445 | 65.904 |
| 60 | 6 0 1 | 1.6362 | 66.281 |
| 61 | 2 2 2 | 1.6004 | 67.963 |
| 62 | 2 0 6 | 1.5860 | 68.663 |
| 63 | 4 1 4 | 1.5852 | 68.701 |
| 64 | 6 0 2 | 1.5746 | 69.229 |
| 65 | 4 0 5 | 1.5625 | 69.847 |
| 66 | 1 2 3 | 1.5622 | 69.859 |
| 67 | 3 2 1 | 1.5595 | 70.000 |
| 68 | 5 0 4 | 1.5594 | 70.006 |
| 69 | 3 1 5 | 1.5495 | 70.518 |
| 70 | 5 1 3 | 1.5441 | 70.799 |
| 71 | 2 2 3 | 1.5075 | 72.792 |

Annexes

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 72 | 3 2 2 | 1.5059 | 72.879 |
| 73 | 6 1 0 | 1.5055 | 72.904 |
| 74 | 1 1 6 | 1.4994 | 73.250 |
| 75 | 3 0 6 | 1.4940 | 73.558 |
| 76 | 6 1 1 | 1.4888 | 73.854 |
| 77 | 6 0 3 | 1.4859 | 74.023 |
| 78 | 0 2 4 | 1.4601 | 75.560 |
| 79 | 4 2 0 | 1.4556 | 75.833 |
| 80 | 2 1 6 | 1.4508 | 76.131 |
| 81 | 1 2 4 | 1.4446 | 76.514 |
| 82 | 6 1 2 | 1.4420 | 76.675 |
| 83 | 4 2 1 | 1.4405 | 76.769 |
| 84 | 4 1 5 | 1.4326 | 77.270 |
| 85 | 5 1 4 | 1.4303 | 77.422 |
| 86 | 3 2 3 | 1.4278 | 77.583 |
| 87 | 1 0 7 | 1.4196 | 78.113 |
| 88 | 5 0 5 | 1.4135 | 78.518 |
| 89 | 7 0 1 | 1.4074 | 78.923 |
| 90 | 2 2 4 | 1.4010 | 79.356 |
| 91 | 4 2 2 | 1.3980 | 79.557 |
| 92 | 4 0 6 | 1.3884 | 80.218 |
| 93 | 6 0 4 | 1.3836 | 80.553 |
| 94 | 3 1 6 | 1.3793 | 80.858 |
| 95 | 2 0 7 | 1.3782 | 80.939 |
| 96 | 6 1 3 | 1.3730 | 81.310 |
| 97 | 7 0 2 | 1.3677 | 81.691 |
| 98 | 3 2 4 | 1.3363 | 84.036 |
| 99 | 4 2 3 | 1.3348 | 84.153 |
| 100 | 0 1 7 | 1.3319 | 84.377 |
| 101 | 1 2 5 | 1.3263 | 84.817 |
| 102 | 5 2 1 | 1.3213 | 85.216 |
| 103 | 1 1 7 | 1.3201 | 85.307 |
| 104 | 3 0 7 | 1.3165 | 85.603 |
| 105 | 5 1 5 | 1.3152 | 85.705 |
| 106 | 7 1 1 | 1.3103 | 86.102 |
| 107 | 7 0 3 | 1.3083 | 86.265 |
| 108 | 4 1 6 | 1.2949 | 87.378 |
| 109 | 2 2 5 | 1.2923 | 87.602 |

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 110 | 6 1 4 | 1.2911 | 87.709 |
| 111 | 5 2 2 | 1.2882 | 87.949 |
| 112 | 2 1 7 | 1.2866 | 88.090 |
| 113 | 5 0 6 | 1.2807 | 88.600 |
| 114 | 6 0 5 | 1.2787 | 88.782 |
| 115 | 7 1 2 | 1.2781 | 88.834 |
| 116 | 4 2 4 | 1.2592 | 90.530 |
| 117 | 0 0 8 | 1.2550 | 90.915 |
| 118 | 1 0 8 | 1.2451 | 91.842 |
| 119 | 8 0 0 | 1.2437 | 91.974 |
| 120 | 4 0 7 | 1.2425 | 92.090 |
| 121 | 3 2 5 | 1.2410 | 92.234 |
| 122 | 5 2 3 | 1.2383 | 92.498 |
| 123 | 7 0 4 | 1.2369 | 92.636 |
| 124 | 3 1 7 | 1.2360 | 92.722 |
| 125 | 8 0 1 | 1.2343 | 92.884 |
| 126 | 7 1 3 | 1.2292 | 93.384 |
| 127 | 0 2 6 | 1.2240 | 93.906 |
| 128 | 6 2 0 | 1.2181 | 94.503 |
| 129 | 2 0 8 | 1.2169 | 94.625 |
| 130 | 1 2 6 | 1.2148 | 94.835 |
| 131 | 6 2 1 | 1.2092 | 95.416 |
| 132 | 8 0 2 | 1.2072 | 95.620 |
| 133 | 5 1 6 | 1.2063 | 95.723 |
| 134 | 6 1 5 | 1.2045 | 95.906 |
| 135 | 2 2 6 | 1.1885 | 97.630 |
| 136 | 0 3 1 | 1.1883 | 97.661 |
| 137 | 6 2 2 | 1.1837 | 98.164 |
| 138 | 1 3 1 | 1.1799 | 98.597 |
| 139 | 4 2 5 | 1.1785 | 98.750 |
| 140 | 6 0 6 | 1.1779 | 98.822 |
| 141 | 5 2 4 | 1.1772 | 98.900 |
| 142 | 1 1 8 | 1.1764 | 98.992 |
| 143 | 8 1 0 | 1.1752 | 99.126 |
| 144 | 4 1 7 | 1.1742 | 99.243 |
| 145 | 3 0 8 | 1.1738 | 99.291 |
| 146 | 7 1 4 | 1.1694 | 99.796 |

Indexation de $\gamma\text{-Na}_{0,97}\text{V}_2\text{O}_5$

$$\lambda_{\text{K}\alpha\text{Co}} = 1,78896 \text{ \AA}$$

Structure orthorhombique ; groupe d'espace *Pnma* ; $a = 9,7567 \text{ \AA}$, $b = 3,6264 \text{ \AA}$ et $c = 11,9498 \text{ \AA}$.

| Nb | h k l | d_{hkl} | $2\theta / ^\circ$ |
|----|-------|------------------|--------------------|
| 1 | 1 0 1 | 7.5576 | 13.594 |
| 2 | 0 0 2 | 5.9749 | 17.220 |
| 3 | 1 0 2 | 5.0954 | 20.221 |
| 4 | 2 0 0 | 4.8783 | 21.131 |
| 5 | 2 0 1 | 4.5165 | 22.846 |
| 6 | 2 0 2 | 3.7788 | 27.385 |
| 7 | 1 0 3 | 3.6878 | 28.075 |
| 8 | 0 1 1 | 3.4701 | 29.875 |
| 9 | 1 1 1 | 3.2695 | 31.755 |
| 10 | 3 0 1 | 3.1381 | 33.122 |
| 11 | 2 0 3 | 3.0854 | 33.705 |
| 12 | 0 0 4 | 2.9875 | 34.845 |
| 13 | 1 1 2 | 2.9545 | 35.246 |
| 14 | 2 1 0 | 2.9104 | 35.798 |
| 15 | 1 0 4 | 2.8565 | 36.496 |
| 16 | 3 0 2 | 2.8565 | 36.497 |
| 17 | 2 1 1 | 2.8277 | 36.882 |
| 18 | 0 1 3 | 2.6816 | 38.971 |
| 19 | 2 1 2 | 2.6165 | 39.981 |
| 20 | 1 1 3 | 2.5857 | 40.478 |
| 21 | 2 0 4 | 2.5477 | 41.109 |
| 22 | 3 0 3 | 2.5192 | 41.595 |
| 23 | 4 0 0 | 2.4392 | 43.026 |
| 24 | 4 0 1 | 2.3899 | 43.959 |
| 25 | 3 1 1 | 2.3730 | 44.289 |
| 26 | 2 1 3 | 2.3499 | 44.747 |
| 27 | 1 0 5 | 2.3213 | 45.329 |
| 28 | 4 0 2 | 2.2582 | 46.669 |
| 29 | 1 1 4 | 2.2440 | 46.983 |
| 30 | 3 1 2 | 2.2440 | 46.984 |
| 31 | 3 0 4 | 2.2001 | 47.978 |
| 32 | 2 0 5 | 2.1462 | 49.261 |
| 33 | 2 1 4 | 2.0847 | 50.818 |
| 34 | 4 0 3 | 2.0802 | 50.936 |
| 35 | 3 1 3 | 2.0690 | 51.231 |
| 36 | 4 1 0 | 2.0239 | 52.457 |

| | | | |
|----|-------|--------|--------|
| 37 | 0 1 5 | 1.9956 | 53.261 |
| 38 | 4 1 1 | 1.9955 | 53.262 |
| 39 | 0 0 6 | 1.9916 | 53.374 |
| 40 | 1 1 5 | 1.9551 | 54.454 |
| 41 | 1 0 6 | 1.9514 | 54.565 |
| 42 | 3 0 5 | 1.9259 | 55.350 |
| 43 | 5 0 1 | 1.9258 | 55.351 |
| 44 | 4 1 2 | 1.9169 | 55.630 |
| 45 | 4 0 4 | 1.8894 | 56.513 |
| 46 | 3 1 4 | 1.8810 | 56.788 |
| 47 | 5 0 2 | 1.8549 | 57.661 |
| 48 | 2 1 5 | 1.8470 | 57.932 |
| 49 | 2 0 6 | 1.8439 | 58.039 |
| 50 | 0 2 0 | 1.8132 | 59.118 |
| 51 | 4 1 3 | 1.8044 | 59.436 |
| 52 | 1 2 1 | 1.7632 | 60.970 |
| 53 | 5 0 3 | 1.7524 | 61.387 |
| 54 | 0 2 2 | 1.7351 | 62.066 |
| 55 | 1 1 6 | 1.7184 | 62.736 |
| 56 | 1 2 2 | 1.7083 | 63.151 |
| 57 | 4 0 5 | 1.7071 | 63.199 |
| 58 | 3 1 5 | 1.7009 | 63.456 |
| 59 | 5 1 1 | 1.7009 | 63.457 |
| 60 | 2 2 0 | 1.6996 | 63.510 |
| 61 | 3 0 6 | 1.6985 | 63.558 |
| 62 | 2 2 1 | 1.6827 | 64.225 |
| 63 | 1 0 7 | 1.6816 | 64.272 |
| 64 | 4 1 4 | 1.6756 | 64.528 |
| 65 | 5 1 2 | 1.6514 | 65.591 |
| 66 | 2 1 6 | 1.6436 | 65.942 |
| 67 | 2 2 2 | 1.6347 | 66.346 |
| 68 | 5 0 4 | 1.6337 | 66.393 |
| 69 | 1 2 3 | 1.6272 | 66.696 |
| 70 | 6 0 0 | 1.6261 | 66.744 |
| 71 | 2 0 7 | 1.6113 | 67.439 |
| 72 | 6 0 1 | 1.6113 | 67.441 |
| 73 | 5 1 3 | 1.5778 | 69.071 |

Annexes

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 74 | 3 2 1 | 1.5700 | 69.465 |
| 75 | 6 0 2 | 1.5690 | 69.512 |
| 76 | 2 2 3 | 1.5632 | 69.807 |
| 77 | 0 2 4 | 1.5500 | 70.489 |
| 78 | 0 1 7 | 1.5445 | 70.778 |
| 79 | 4 1 5 | 1.5445 | 70.779 |
| 80 | 4 0 6 | 1.5427 | 70.875 |
| 81 | 3 1 6 | 1.5381 | 71.118 |
| 82 | 1 2 4 | 1.5308 | 71.508 |
| 83 | 3 2 2 | 1.5308 | 71.508 |
| 84 | 1 1 7 | 1.5255 | 71.795 |
| 85 | 3 0 7 | 1.5115 | 72.565 |
| 86 | 5 0 5 | 1.5115 | 72.566 |
| 87 | 6 0 3 | 1.5055 | 72.903 |
| 88 | 0 0 8 | 1.4937 | 73.572 |
| 89 | 5 1 4 | 1.4895 | 73.813 |
| 90 | 6 1 0 | 1.4838 | 74.147 |
| 91 | 2 2 4 | 1.4773 | 74.529 |
| 92 | 1 0 8 | 1.4765 | 74.573 |
| 93 | 2 1 7 | 1.4725 | 74.812 |
| 94 | 6 1 1 | 1.4725 | 74.814 |
| 95 | 3 2 3 | 1.4716 | 74.863 |
| 96 | 4 2 0 | 1.4552 | 75.858 |
| 97 | 4 2 1 | 1.4445 | 76.520 |
| 98 | 6 1 2 | 1.4400 | 76.801 |
| 99 | 1 2 5 | 1.4289 | 77.507 |
| 100 | 2 0 8 | 1.4283 | 77.551 |
| 101 | 6 0 4 | 1.4282 | 77.552 |
| 102 | 4 1 6 | 1.4196 | 78.115 |
| 103 | 4 2 2 | 1.4139 | 78.492 |
| 104 | 3 2 4 | 1.3992 | 79.473 |
| 105 | 4 0 7 | 1.3986 | 79.517 |
| 106 | 3 1 7 | 1.3952 | 79.750 |
| 107 | 5 1 5 | 1.3952 | 79.751 |
| 108 | 5 0 6 | 1.3938 | 79.844 |
| 109 | 6 1 3 | 1.3904 | 80.078 |
| 110 | 2 2 5 | 1.3851 | 80.451 |
| 111 | 7 0 1 | 1.3844 | 80.496 |
| 112 | 1 1 8 | 1.3675 | 81.702 |

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 113 | 4 2 3 | 1.3668 | 81.752 |
| 114 | 3 0 8 | 1.3574 | 82.442 |
| 115 | 7 0 2 | 1.3574 | 82.444 |
| 116 | 6 0 5 | 1.3444 | 83.414 |
| 117 | 0 2 6 | 1.3408 | 83.693 |
| 118 | 2 1 8 | 1.3289 | 84.612 |
| 119 | 6 1 4 | 1.3289 | 84.614 |
| 120 | 1 2 6 | 1.3283 | 84.661 |
| 121 | 3 2 5 | 1.3202 | 85.306 |
| 122 | 5 2 1 | 1.3201 | 85.307 |
| 123 | 1 0 9 | 1.3156 | 85.670 |
| 124 | 7 0 3 | 1.3156 | 85.672 |
| 125 | 4 2 4 | 1.3082 | 86.272 |
| 126 | 4 1 7 | 1.3049 | 86.545 |
| 127 | 5 1 6 | 1.3010 | 86.867 |
| 128 | 5 2 2 | 1.2966 | 87.237 |
| 129 | 7 1 1 | 1.2934 | 87.511 |
| 130 | 2 2 6 | 1.2928 | 87.557 |
| 131 | 5 0 7 | 1.2848 | 88.243 |
| 132 | 2 0 9 | 1.2812 | 88.563 |
| 133 | 4 0 8 | 1.2738 | 89.206 |
| 134 | 3 1 8 | 1.2713 | 89.436 |
| 135 | 7 1 2 | 1.2712 | 89.438 |
| 136 | 7 0 4 | 1.2631 | 90.171 |
| 137 | 6 1 5 | 1.2606 | 90.400 |
| 138 | 5 2 3 | 1.2601 | 90.448 |
| 139 | 6 0 6 | 1.2596 | 90.491 |
| 140 | 0 1 9 | 1.2468 | 91.683 |
| 141 | 4 2 5 | 1.2429 | 92.053 |
| 142 | 3 2 6 | 1.2396 | 92.374 |
| 143 | 1 1 9 | 1.2368 | 92.647 |
| 144 | 7 1 3 | 1.2367 | 92.649 |
| 145 | 1 2 7 | 1.2330 | 93.017 |
| 146 | 3 0 9 | 1.2293 | 93.381 |
| 147 | 8 0 0 | 1.2196 | 94.349 |
| 148 | 5 2 4 | 1.2137 | 94.949 |
| 149 | 8 0 1 | 1.2133 | 94.993 |
| 150 | 5 1 7 | 1.2111 | 95.222 |

Indexation de γ' -V₂O₅ mécano-broyé (BM-30)

$$\lambda_{K\alpha Co} = 1,78896 \text{ \AA}$$

Structure orthorhombique ; groupe d'espace *Pnma* ; $a = 9,92 \text{ \AA}$, $b = 3,62 \text{ \AA}$ et $c = 10,06 \text{ \AA}$.

| Nb | h k l | d _{hkl} | 2 θ /° |
|----|-------|------------------|---------------|
| 1 | 1 0 1 | 7.0646 | 14.548 |
| 2 | 0 0 2 | 5.0310 | 20.483 |
| 3 | 2 0 0 | 4.9606 | 20.776 |
| 4 | 1 0 2 | 4.4871 | 22.998 |
| 5 | 2 0 1 | 4.4493 | 23.195 |
| 6 | 2 0 | 3.5323 | 29.337 |
| 7 | 0 1 1 | 3.3761 | 30.728 |
| 8 | 1 1 1 | 3.1961 | 32.505 |
| 9 | 1 0 3 | 3.1773 | 32.702 |
| 10 | 3 0 1 | 3.1417 | 33.083 |
| 11 | 2 1 0 | 2.9050 | 35.867 |
| 12 | 1 1 2 | 2.8003 | 37.257 |
| 13 | 2 1 1 | 2.7910 | 37.385 |
| 14 | 2 0 3 | 2.7785 | 37.559 |
| 15 | 3 0 2 | 2.7635 | 37.771 |
| 16 | 2 1 2 | 2.5157 | 41.655 |
| 17 | 0 0 4 | 2.5155 | 41.659 |
| 18 | 4 0 0 | 2.4803 | 42.278 |
| 19 | 0 1 3 | 2.4488 | 42.848 |
| 20 | 1 0 4 | 2.4383 | 43.042 |
| 21 | 4 0 1 | 2.4082 | 43.608 |
| 22 | 1 1 3 | 2.3775 | 44.200 |
| 23 | 3 1 1 | 2.3625 | 44.497 |
| 24 | 3 0 3 | 2.3549 | 44.648 |
| 25 | 2 0 4 | 2.2435 | 46.993 |
| 26 | 4 0 2 | 2.2246 | 47.416 |
| 27 | 2 1 3 | 2.1959 | 48.077 |
| 28 | 3 1 2 | 2.1884 | 48.251 |
| 29 | 4 1 0 | 2.0395 | 52.027 |
| 30 | 1 1 4 | 2.0160 | 52.680 |
| 31 | 3 0 4 | 2.0021 | 53.073 |
| 32 | 4 1 1 | 1.9988 | 53.167 |
| 33 | 4 0 3 | 1.9942 | 53.299 |
| 34 | 1 0 5 | 1.9722 | 53.942 |
| 35 | 3 1 3 | 1.9680 | 54.066 |
| 36 | 5 0 1 | 1.9467 | 54.706 |
| 37 | 2 1 4 | 1.9016 | 56.117 |
| 38 | 4 1 2 | 1.8901 | 56.491 |
| 39 | 2 0 5 | 1.8648 | 57.327 |

| | | | |
|----|-------|--------|--------|
| 40 | 5 0 2 | 1.8459 | 57.971 |
| 41 | 0 2 0 | 1.7919 | 59.891 |
| 42 | 4 0 4 | 1.7662 | 60.856 |
| 43 | 0 1 5 | 1.7547 | 61.296 |
| 44 | 3 1 4 | 1.7479 | 61.562 |
| 45 | 4 1 3 | 1.7426 | 61.768 |
| 46 | 1 2 1 | 1.7369 | 61.993 |
| 47 | 1 1 5 | 1.7279 | 62.353 |
| 48 | 3 0 5 | 1.7191 | 62.706 |
| 49 | 5 1 1 | 1.7107 | 63.052 |
| 50 | 5 0 3 | 1.7078 | 63.171 |
| 51 | 0 2 2 | 1.6880 | 63.997 |
| 52 | 2 2 0 | 1.6853 | 64.112 |
| 53 | 0 0 6 | 1.6770 | 64.468 |
| 54 | 1 2 2 | 1.6641 | 65.029 |
| 55 | 2 2 1 | 1.6622 | 65.115 |
| 56 | 2 1 5 | 1.6542 | 65.465 |
| 57 | 1 0 6 | 1.6535 | 65.496 |
| 58 | 6 0 0 | 1.6535 | 65.497 |
| 59 | 5 1 2 | 1.6410 | 66.061 |
| 60 | 6 0 1 | 1.6316 | 66.488 |
| 61 | 2 2 2 | 1.5980 | 68.075 |
| 62 | 2 0 6 | 1.5887 | 68.532 |
| 63 | 4 1 4 | 1.5842 | 68.752 |
| 64 | 6 0 2 | 1.5709 | 69.419 |
| 65 | 4 0 5 | 1.5627 | 69.833 |
| 66 | 1 2 3 | 1.5608 | 69.932 |
| 67 | 5 0 4 | 1.5579 | 70.081 |
| 68 | 3 2 1 | 1.5565 | 70.152 |
| 69 | 3 1 5 | 1.5500 | 70.490 |
| 70 | 5 1 3 | 1.5417 | 70.929 |
| 71 | 2 2 3 | 1.5059 | 72.881 |
| 72 | 3 2 2 | 1.5035 | 73.016 |
| 73 | 1 1 6 | 1.5014 | 73.132 |
| 74 | 6 1 0 | 1.5014 | 73.133 |
| 75 | 3 0 6 | 1.4957 | 73.459 |
| 76 | 6 1 1 | 1.4850 | 74.077 |
| 77 | 6 0 3 | 1.4831 | 74.187 |
| 78 | 0 2 4 | 1.4595 | 75.596 |
| 79 | 4 2 0 | 1.4525 | 76.023 |

Annexes

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 80 | 2 1 6 | 1.4524 | 76.031 |
| 81 | 1 2 4 | 1.4439 | 76.556 |
| 82 | 6 1 2 | 1.4387 | 76.883 |
| 83 | 4 2 1 | 1.4376 | 76.955 |
| 84 | 4 1 5 | 1.4325 | 77.281 |
| 85 | 5 1 4 | 1.4287 | 77.520 |
| 86 | 3 2 3 | 1.4260 | 77.697 |
| 87 | 1 0 7 | 1.4226 | 77.920 |
| 88 | 5 0 5 | 1.4129 | 78.554 |
| 89 | 7 0 1 | 1.4035 | 79.187 |
| 90 | 2 2 4 | 1.4001 | 79.413 |
| 91 | 4 2 2 | 1.3955 | 79.729 |
| 92 | 4 0 6 | 1.3893 | 80.160 |
| 93 | 6 0 4 | 1.3817 | 80.685 |
| 94 | 2 0 7 | 1.3806 | 80.763 |
| 95 | 3 1 6 | 1.3803 | 80.787 |
| 96 | 6 1 3 | 1.3704 | 81.494 |
| 97 | 7 0 2 | 1.3642 | 81.942 |
| 98 | 3 2 4 | 1.3352 | 84.120 |
| 99 | 0 1 7 | 1.3341 | 84.206 |
| 100 | 4 2 3 | 1.3329 | 84.302 |
| 101 | 1 2 5 | 1.3262 | 84.822 |
| 102 | 1 1 7 | 1.3222 | 85.142 |
| 103 | 5 2 1 | 1.3184 | 85.446 |
| 104 | 3 0 7 | 1.3183 | 85.456 |
| 105 | 5 1 5 | 1.3145 | 85.765 |
| 106 | 7 1 1 | 1.3068 | 86.388 |
| 107 | 7 0 3 | 1.3055 | 86.494 |
| 108 | 4 1 6 | 1.2953 | 87.346 |
| 109 | 2 2 5 | 1.2921 | 87.623 |
| 110 | 6 1 4 | 1.2892 | 87.864 |
| 111 | 2 1 7 | 1.2883 | 87.941 |
| 112 | 5 2 2 | 1.2857 | 88.167 |
| 113 | 5 0 6 | 1.2808 | 88.591 |

| | | | |
|-----|-------|--------|--------|
| 114 | 6 0 5 | 1.2776 | 88.876 |
| 115 | 7 1 2 | 1.2750 | 89.107 |
| 116 | 4 2 4 | 1.2579 | 90.651 |
| 117 | 0 0 8 | 1.2577 | 90.661 |
| 118 | 1 0 8 | 1.2478 | 91.593 |
| 119 | 4 0 7 | 1.2437 | 91.981 |
| 120 | 3 2 5 | 1.2405 | 92.281 |
| 121 | 8 0 0 | 1.2401 | 92.318 |
| 122 | 3 1 7 | 1.2372 | 92.600 |
| 123 | 5 2 3 | 1.2362 | 92.696 |
| 124 | 7 0 4 | 1.2348 | 92.836 |
| 125 | 8 0 1 | 1.2308 | 93.225 |
| 126 | 7 1 3 | 1.2267 | 93.637 |
| 127 | 0 2 6 | 1.2244 | 93.862 |
| 128 | 2 0 8 | 1.2192 | 94.391 |
| 129 | 1 2 6 | 1.2152 | 94.796 |
| 130 | 6 2 0 | 1.2152 | 94.796 |
| 131 | 6 2 1 | 1.2064 | 95.706 |
| 132 | 5 1 6 | 1.2061 | 95.740 |
| 133 | 8 0 2 | 1.2041 | 95.951 |
| 134 | 6 1 5 | 1.2034 | 96.026 |
| 135 | 2 2 6 | 1.1887 | 97.607 |
| 136 | 0 3 1 | 1.1863 | 97.881 |
| 137 | 6 2 2 | 1.1812 | 98.444 |
| 138 | 1 1 8 | 1.1784 | 98.765 |
| 139 | 1 3 1 | 1.1779 | 98.823 |
| 140 | 4 2 5 | 1.1778 | 98.836 |
| 141 | 6 0 6 | 1.1774 | 98.873 |
| 142 | 5 2 4 | 1.1757 | 99.072 |
| 143 | 3 0 8 | 1.1756 | 99.082 |
| 144 | 4 1 7 | 1.1749 | 99.158 |
| 145 | 8 1 0 | 1.1720 | 99.500 |

Indexation de ζ -Li₂V₂O₅

$$\lambda_{K\alpha Co} = 1,78896 \text{ \AA}$$

Structure orthorhombique ; groupe d'espace *Pnma* ; $a = 9,80 \text{ \AA}$, $b = 3,60 \text{ \AA}$ et $c = 10,24 \text{ \AA}$.

| Nb | h k l | d _{hkl} | 2 θ /° |
|----|-------|------------------|---------------|
| 1 | 0 0 2 | 5,12 | 20,131 |
| 2 | 1 0 2 | 4,538 | 22,745 |
| 3 | 2 0 2 | 3,54 | 29,284 |
| 4 | 1 0 3 | 3,2234 | 32,235 |
| 5 | 3 0 1 | 3,1122 | 33,419 |
| 6 | 2 1 0 | 2,9012 | 35,930 |
| 7 | 1 1 2 | 2,8203 | 36,997 |
| 8 | 2 0 3 | 2,8008 | 37,264 |
| 9 | 3 0 2 | 2,7539 | 37,923 |
| 10 | 0 0 4 | 2,56 | 40,919 |
| 11 | 2 1 2 | 2,5241 | 41,527 |
| 12 | 0 1 3 | 2,477 | 42,355 |
| 13 | 1 0 4 | 2,4769 | 42,356 |
| 14 | 2 0 4 | 2,269 | 46,454 |
| 15 | 4 0 2 | 2,21 | 47,770 |
| 16 | 3 0 4 | 2,015 | 52,730 |
| 17 | 1 0 5 | 2,0047 | 53,022 |
| 18 | 5 0 0 | 1,96 | 54,329 |
| 19 | 4 1 2 | 1,8834 | 56,734 |
| 20 | 5 0 2 | 1,8305 | 58,529 |
| 21 | 0 1 5 | 1,7728 | 60,630 |
| 22 | 4 0 4 | 1,77 | 60,736 |
| 23 | 0 0 6 | 1,7067 | 63,243 |
| 24 | 3 1 5 | 1,5631 | 69,845 |
| 25 | 6 1 0 | 1,4874 | 73,970 |
| 26 | 1 2 4 | 1,4561 | 75,837 |
| 27 | 2 2 4 | 1,4101 | 78,779 |
| 28 | 4 2 2 | 1,3956 | 79,760 |
| 29 | 6 0 4 | 1,3735 | 81,309 |
| 30 | 4 2 3 | 1,3338 | 84,271 |

La question du stockage de l'énergie est actuellement au cœur de nombreuses problématiques internationales. Le développement de systèmes de stockage tels que les batteries lithium ion (LIB) et sodium ion (SIB) fait donc l'objet aujourd'hui de nombreuses recherches. Dans ce contexte, les matériaux lamellaires présentant un espace inter-feuillets permettant une insertion d'espèces cationiques semblent idéals dans le cadre d'une utilisation comme matériau d'électrode positive pour ces systèmes LIB et SIB. Parmi ces structures le pentoxyde de vanadium, sous sa forme α , est un composé modèle présentant de nombreux intérêts pour les batteries au lithium. Ce matériau présente en outre de nombreux polymorphes stables autorisant un large champ d'étude de ce composé.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au polymorphe γ - V_2O_5 présentant une structure lamellaire à très large inter-feuillets laissant présager une insertion d'espèces cationiques facilitée et donc des performances électrochimiques accrues. Le but de cette thèse a consisté à étudier les propriétés électrochimiques et la réponse structurale de ce composé vis-à-vis de l'insertion des ions lithium et sodium.

La première partie de cette thèse propose une analyse bibliographique de l'état de l'art sur les accumulateurs lithium-ion et sodium.

Dans une seconde partie les données concernant l'insertion du lithium et du sodium dans le composé α - V_2O_5 sont présentées. Les propriétés électrochimiques et structurales de ce matériau d'insertion permettront de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation du polymorphe γ - V_2O_5 comme matériau d'électrode positive pour les systèmes LIB et SIB.

Une troisième partie de ce mémoire présente la synthèse et la caractérisation du polymorphe γ - V_2O_5 . L'étude complète de ce système est présentée dans le cas de l'insertion du lithium avec une étude des performances électrochimiques, une étude cinétique de la réaction d'insertion réalisée par spectroscopie d'impédance complexe et la description des changements structuraux étudiés par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman.

Dans une quatrième partie, l'insertion électrochimique du sodium dans le polymorphe γ - V_2O_5 est étudiée en suivant la même démarche. Le mécanisme structural impliqué dans le fonctionnement électrochimique est résolu. La formation d'un bronze de vanadium au sodium jamais encore décrit, γ - $Na_{0,97}V_2O_5$, est révélée et la détermination de sa structure est réalisée. Les caractéristiques électrochimiques remarquables de γ - V_2O_5 , et notamment sa tension élevée de 3,3V et son excellente stabilité en cyclages, permettent de situer ce composé parmi les cathodes les plus performantes pour batterie au sodium.

Mots Clés : γ - V_2O_5 , batteries, lithium, sodium, bronzes de vanadium, spectroscopie Raman

Electrochemical properties and structural response of the γ - V_2O_5 polymorph toward lithium and sodium insertion

The question of energy storage is currently at the heart of many international issues. The development of storage systems such as lithium ion (LIB) and sodium ion (SIB) batteries is therefore today the subject of many researches.

In this context, layered materials having an interlayer space allowing insertion of cationic species seem ideal in the context of use as a positive electrode material for these LIB and SIB systems. Among these structures, vanadium pentoxide, in its α form, is a model compound with many advantages as an attractive cathode material for lithium batteries. This material also has numerous stable polymorphs allowing a wide field of study of this compound.

In this thesis we were interested in the γ - V_2O_5 polymorph, which exhibits a layered structure with very large interlayer space allowing an easier insertion. Therefore, increased electrochemical performances are expected for this compound. The aim of this thesis was to study the electrochemical properties and the structural response of this compound toward the insertion of lithium and sodium ions.

The first part of this thesis proposes a review of the current literature studies devoted to lithium-ion and sodium batteries.

In a second part, a thorough study of the electrochemical lithium and sodium insertion in the α - V_2O_5 phase are depicted. The electrochemical and structural properties of α - V_2O_5 will make it possible to highlight the advantage of using the polymorph γ - V_2O_5 as a positive electrode material for LIB and SIB.

The third part of this thesis presents the synthesis and characterization of the γ - V_2O_5 polymorph. The complete study of this system is presented in the case of the insertion of lithium with a study of electrochemical performances, a kinetic study of the insertion reaction carried out by complex impedance spectroscopy and a description of the structural changes studied by X-ray diffraction and by Raman spectroscopy.

In the fourth chapter, the insertion of sodium into the polymorph γ - V_2O_5 is studied, using the same approach than that adopted in the case of lithium. The structural mechanism involved during the electrochemical process is solved. The formation of a new sodium vanadium bronze, γ - $Na_{0,97}V_2O_5$, is revealed and its structural determination is carried out. Due to its remarkable electrochemical characteristics, especially its high voltage of 3,3V and excellent cycling stability, the γ - V_2O_5 oxide ranks among the most performing cathode materials for sodium batteries.

Keywords: γ - V_2O_5 , batteries, lithium, sodium, vanadium bronzes, Raman spectroscopy