

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

Pour obtenir le grade

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Adrien SOARES

Le 22 Octobre 2012

***Batteries lithium-ion innovantes, spécifiques
pour le stockage de l'énergie photovoltaïque***

JURY

F. Alloin	Directrice de recherche, CNRS – LEPMI Grenoble	Rapporteur
S. Astier	Professeur des Universités, INP - ENSEEIHT Toulouse	Rapporteur
T. Djenizian	Professeur des Universités, Université de Provence	Examineur
S. Patoux	Ingénieur-Docteur, CEA Grenoble	Examineur
C. Glaize	Professeur des Universités, Université Montpellier II	Co-directeur de thèse
L. Monconduit	Directrice de recherche, CNRS	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

Pour obtenir le grade

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Adrien SOARES

Le 22 Octobre 2012

***Batteries Lithium-ion, spécifiques pour le
stockage de l'énergie photovoltaïque***

JURY

F. Alloin	Directrice de recherche, CNRS – LEPMI Grenoble	Rapporteur
S. Astier	Professeur des Universités, INP - ENSEEIHT Toulouse	Rapporteur
T. Djenizian	Professeur des Universités, Université de Provence	Examineur
S. Patoux	Ingénieur-Docteur, CEA Grenoble	Examineur
C. Glaize	Professeur des Universités, Université Montpellier II	Co-directeur de thèse
L. Monconduit	Directrice de recherche, CNRS	Co-directeur de thèse

A mon épouse, Maguelone

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein des laboratoires AIME (Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'énergie) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et GEM (Groupe Energie et Matériaux) de l'Institut d'Electronique du Sud (IES), situés à l'université Montpellier II. Je remercie les responsables respectifs de ces groupes, Madame Deborah Jones et Monsieur Serge Agnel, pour leur accueil et les moyens mis à ma disposition pour mener à bien mes recherches.

Je remercie Madame Fannie Alloin, Directrice de Recherche au CNRS à Grenoble, et Monsieur Stéphan Astier, Professeur à l'Université de Toulouse d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je suis également reconnaissant envers Monsieur Thierry Djenizian, Professeur à l'Université de Provence, et Monsieur Sébastien Patoux, Ingénieur-Docteur au CEA de Grenoble, pour leur participation au jury.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Madame Laure Monconduit, Directrice de Recherche au CNRS à Montpellier, et à Monsieur Christian Glaize, Professeur à l'Université Montpellier II, qui ont dirigé ce travail de thèse. Les discussions fructueuses lors des réunions de travail, leurs conseils, leurs compétences scientifiques et leur enthousiasme m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Josette Olivier-Fourcade et Monsieur Jean-Claude Jumas, tous deux Directeur de Recherche au CNRS à Montpellier, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et pour m'avoir fait profiter de leurs compétences et de leurs conseils. Je les remercie de m'avoir donné l'occasion de participer à des congrès nationaux et internationaux.

Je remercie Monsieur Laurent Aldon, Maître de Conférences à l'Université Montpellier II, et Monsieur Lorenzo Stievano, Professeur à l'Université Montpellier II, pour m'avoir fait partager leur grande culture scientifique et générale et je garde un très bon souvenir du run au synchrotron de Trieste (Italie).

Je souhaite remercier tout particulièrement Costana Bousquet, qui m'a formé à mes débuts et m'a appris énormément de choses. Tes compétences scientifiques et ta grande générosité font de toi quelqu'un de merveilleux. Je te souhaite le meilleur ainsi qu'à ta petite famille, Laurent et la petite Emma, et j'espère que nous resterons en contact.

Je remercie également Moulay Tahar Sougrati qui est une personne exceptionnelle et qui peut être considéré comme une référence pour les jeunes. Ta motivation et ta détermination sans faille, ainsi que ta disponibilité et ton altruisme m'ont apporté un grand soutien durant ces trois années. Je n'oublierai pas tout ce que tu as fait pour moi (alors on danse ?) et j'espère également que nous resterons en contact.

Un grand merci à José Marie Ruiz (tonton José ou José les bons tuyaux) pour sa bonne humeur permanente et ces anecdotes très instructives. Ton soutien, tes théories et tes projets alter mondialistes, nous ont permis de relativiser les difficultés et de décompresser, surtout au moment des repas. Je resterai toujours admiratif de tes combines en tout genre et je te souhaite à toi aussi le meilleur pour la suite.

Je remercie les autres « camarades » (non syndiqués) qui m'ont accompagné et qui ont embellies ces trois années de thèse et à qui je souhaite une bonne continuation dans la recherche. Tout d'abord, Monsieur Alexis Perea, mon voisin direct de bureau et qui compte aujourd'hui parmi mes plus grand amis. Ta richesse d'esprit et ta culture m'a permis d'évoluer et d'envisager l'idée que les chercheurs peuvent avoir une vie normale en dehors du labo tout en restant compétent et accessible. Je pense également à Monsieur Mohammed El Khalifi. Tes imitations et ta façon bien à toi de voir la vie nous ont souvent permis de relativiser les situations difficiles. Et enfin, je tiens à saluer Monsieur Mohamad Chamas à qui je souhaite bon courage pour la suite et j'espère que nous te reverrons bientôt.

Je me dois de remercier également Madame Françoise Morato pour les manip ATD/TG et son expertise scientifique mais surtout pour son grand soutien moral et psychologique. Tes conseils avisés et ton recul sur le monde académique et le travail en équipe m'ont permis d'ouvrir mon esprit au-delà des difficultés présentes et d'envisager la suite avec plus de sérénité. Je n'en serais peut-être pas là aujourd'hui si tu n'avais pas été là et je t'en suis vraiment reconnaissant.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Bernard Fraisse, Ingénieur de Recherche au CNRS à Montpellier, et Monsieur Julien Fullenwarth, Ingénieur d'étude à l'Université Montpellier II, pour leur soutien technique, leur dévouement et leur incroyable efficacité. J'ai beaucoup appris à vos côtés notamment tout ce qui concerne les synthèses et l'étude des matériaux par diffraction des rayons X. Je pense qu'on ne vous le dira jamais assez : merci pour tout !

Je tiens à remercier les électroniciens de l'Institut d'électronique du Sud, l'équipe GEM. Un grand merci à Yaëlle Thiaux, ainsi qu'à Loïc Goemaere pour la conception des nombreux prototypes et les différents échanges concernant le joyeux monde de l'électrotechnique.

Je remercie également les personnes appartenant à la plateforme technique de l'ICGM qui ont contribué directement à ces résultats, Monsieur Didier Cot, Ingénieur d'études à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier pour ces clichés de microscopie électronique à haute résolution, et Monsieur David Bourgogne, de l'Université Montpellier II, pour les mesures de spectroscopie Raman.

Je tiens aussi à remercier tous mes autres collègues et j'espère n'oublier personne : Abdelfattah, Cyril, Claire, Sylvain, Anne-Marie, N'dry et Mathurin, Donato, Momo, Wanjie, Marcus, David...

J'adresse également des remerciements affectueux à mes parents pour leur soutien et leur patience dans mes démarches académiques qui finalement n'aboutiront peut être pas à un emploi durable dans le milieu scientifique.

Je réserve une pensée toute particulière pour Maguelone qui m'a toujours soutenu depuis le début et à qui j'adresse toute mon affection ainsi qu'à Yoda pour son impassibilité devant les situations de rédaction extrême.

Sommaire

Liste des abréviations	15
Introduction générale	19
Partie I : Généralités	25
Chapitre 1 : Le contexte énergétique actuel	27
I. Les limites du modèle actuel	27
1. Le bilan énergétique mondial	27
2. La fin des ressources abondantes et bon marché	29
3. Une catastrophe écologique	32
II. Vers une transition énergétique	33
1. Les gisements d'économie d'énergie	34
2. Les énergies renouvelables	36
2.1. La production d'énergie à partir des ressources renouvelables	36
2.2. Le solaire photovoltaïque	37
3. La gestion de l'énergie électrique renouvelable	41
3.1. Un réseau plus intelligent	41
3.2. Le stockage de l'énergie électrique d'origine photovoltaïque	43
Chapitre 2 : Les accumulateurs lithium-ion	46
I. Généralités sur les accumulateurs Lithium –ion	46
1. Les accumulateurs électrochimiques	46
2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion	48
II. Les matériaux d'électrode	50
1. Les différentes familles de matériaux d'électrode	50
2. Les oxydes de titane	51
2.1. Le système binaire $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	52
2.2. Le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	54
2.3. Les composés ramsdellite	57
a. La ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R)	57
b. La ramsdellite TiO_2 (R)	62
3. NiP_3 : Un matériau de conversion	65
3.1. Le diagramme binaire Ni-P et les voies de synthèse de NiP_3	65
3.2. Propriétés structurales de NiP_3	66
3.3. Comportement électrochimique	67
4. TiSnSb	70

Partie II : Synthèse et optimisation de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion 71

Chapitre 1 : Synthèse et optimisation d'électrodes négatives $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	73
I. Synthèse et caractérisation	73
1. Synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	73
2. Caractérisation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	74
2.1. Analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)	74
2.2. Analyse texturale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	75
II. Mise en forme de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	75
1. Etude texturale des films	76
2. Performances électrochimiques	77
III. Conclusions	78
Chapitre 2 : Synthèse et optimisation d'électrode négative $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	79
I. Synthèse et caractérisation	79
1. Synthèse des composites ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	79
2. Influence du débit de gaz réducteur	81
2.1. Taux de carbone résiduel obtenu par combustion	81
2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X	82
2.3. Analyse texturale par microscopie électronique à balayage	84
2.4. Propriétés électrochimiques	85
a. Mécanismes électrochimiques	85
b. Performances électrochimiques	87
II. Synthèse de composites ramsdellite	88
1. Composite ramsdellite obtenu à 980 °C	88
1.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	88
1.2. Etude texturale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	91
1.3. Analyse structurale par spectroscopie Raman	93
1.4. Etude structurale par Analyse Thermique Différentielle (ATD)	97
1.5. Etude structurale par diffractions des rayons X en température	98
a. Composite ramsdellite sans sucre	98
b. Composite ramsdellite avec 15% de sucre	100
c. Composite ramsdellite avec 40% de sucre	101
1.6. Evolution des propriétés électrochimiques en fonction du taux de sucre	103
a. Etude galvanostatique	103
b. Relation composition-performance	106
c. Cyclage à régime variable	107
1.7. Etude des mécanismes électrochimiques par DRX in situ	108
a. Composite ramsdellite sans sucre	109

b.	Composite ramsdellite à 15% de sucre	111
c.	Composite ramsdellite à 40% de sucre	113
2.	Composite ramsdellite obtenu à 1100 °C	115
2.1.	Quantification du carbone résiduel	115
2.2.	Etude structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)	116
2.3.	Etude texturale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	118
2.4.	Evolution des propriétés électrochimiques en fonction du taux de sucre	120
3.	Etude des mécanismes de synthèse par DRX en température	122
III.	Conclusions	125
Chapitre 3 : Synthèse et optimisation de NiP₃		127
I.	Synthèse de NiP ₃	127
1.	Synthèse par voie céramique	127
2.	Mécanosynthèse	127
II.	Caractérisation de NiP ₃	128
1.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	128
1.1.	Synthèse par voie céramique	128
1.2.	Mécanosynthèse	129
1.3.	Recuit après mécanosynthèse	130
2.	Caractérisation texturale	131
2.1.	Matériau obtenu par voie céramique	131
2.2.	Matériau obtenu par mécanosynthèse et l'effet du recuit	132
3.	Propriétés électrochimiques	133
3.1.	Etudes des mécanismes électrochimiques	133
3.2.	Performances électrochimiques	135
4.	Elaboration d'électrode composite NiP ₃	135
4.1.	Les différentes mises en forme	136
4.2.	Influence sur les propriétés texturales	137
a.	L'électrode Latex	137
b.	L'électrode PVDF	137
c.	Les électrodes CMC	138
4.3.	Influence sur les performances électrochimiques	139
4.4.	Evolution des mécanismes électrochimiques	141
III.	Conclusions	143

<i>Partie III : Simulation du stockage de l'énergie photovoltaïque</i>	<i>145</i>
Chapitre 1 : Conception et validation du banc de test	147
I. La simulation de la production d'énergie photovoltaïque	147
1. Le principe de fonctionnement du banc de tests	147
2. Les profils simulés	148
3. Les paramètres clé	151
II. Validation par des accumulateurs de référence	152
1. Présentation des accumulateurs de référence	152
2. Résultats des tests de validation	152
Chapitre 2 : Études des matériaux	156
I. Présentation des accumulateurs expérimentaux	156
II. Les électrodes $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (L2TO-980 et L2TO-1100)	158
1. Capacités spécifiques	158
2. Courbes électrochimiques	159
3. Polarisation moyenne	162
4. Potentiel en fin de cycle	163
III. Les électrodes TiSnSb (TSS)	164
1. Capacités spécifiques	164
2. Courbes électrochimiques calculées	165
3. Polarisation moyenne	168
4. Potentiel en fin de cycle	169
IV. Les électrodes NiP_3 (NP3)	170
1. Capacités spécifiques	170
2. Courbes électrochimiques calculées	172
3. Polarisation moyenne	175
4. Potentiel en fin de cycle	176
Conclusion	177
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>179</i>
<i>Annexes</i>	<i>187</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>205</i>

Liste des abréviations

Abréviation	Définition
AH	Argon hydrogéné (Ar/H ₂)
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CMC	Carboxymethylcellulose sodique
DMC	Carbonate de diméthyle
DRX	Diffraction des Rayons X
EC	Carbonate d'éthylène
ICP	Inductively Coupled plasma atomic emission spectroscopy (Spéctrométrie par torche plasma)
MA	Matière active
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MS ou BM	Mécanosynthèse ou Ball Milling
NH	Azote hydrogéné (N ₂ /H ₂)
PC	Polycarbonate
PV	Photovoltaïque
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
(R)	Phase ramsdellite
(r)	Phase rutile
(s)	Phase spinelle
VC	Vinylene carbonate

Introduction générale

L'augmentation du niveau de vie global des pays industrialisés et l'augmentation de la population ont conduit à une consommation de plus en plus importante en énergie au cours des dernières décennies. Actuellement, l'économie énergétique mondiale repose sur l'utilisation d'énergies fossiles et non renouvelables qui se sont imposées grâce à leur faible coût, leur abondance ainsi que leur facilité de stockage. Ce dernier atout a permis la conception de systèmes fixes et/ou mobiles avec la garantie de toujours disposer d'une énergie suffisante pour accomplir la tâche prévue.

Aujourd'hui, ce modèle est en péril du fait de l'augmentation continue de la demande alors que les ressources disponibles diminuent et sont le plus souvent situées sur des zones politiquement instables. Ces tensions se répercutent directement sur les coûts. Un autre aspect négatif de l'exploitation de ce type de ressources et qu'elle s'accompagne d'une production massive de polluants et de gaz à effet de serre (GES) impliquant des modifications majeures du climat par l'augmentation globale de la température de l'atmosphère terrestre. Leur exploitation est aussi à l'origine de graves problèmes sanitaires (comme par exemple les émissions de microparticules émises lors de la combustion) et de catastrophes environnementales qui peuvent être majeures (marée noires).

La gravité de la situation oblige donc à rechercher et à exploiter d'autres moyens de production et d'optimiser la consommation afin d'assurer la pérennité de la société telle que nous la connaissons. C'est dans ce sens, que des accords internationaux qui engagent les États signataires sur la maîtrise de l'énergie et sur la réduction des nuisances induites ont été engagés. Ainsi, de nombreuses campagnes sont en cours pour sensibiliser les populations sur les moyens permettant d'éviter les gaspillages. D'importants programmes techniques visent également à améliorer l'efficacité énergétique globale des activités humaines.

L'énergie électrique est depuis plus d'un siècle un vecteur énergétique très utilisé grâce à sa souplesse et ses multiples possibilités d'utilisation. En outre, elle peut être produite par de nombreux moyens pouvant passer par l'utilisation de ressources renouvelables et non polluantes. En effet, il devient de plus en plus intéressant d'obtenir de l'électricité à partir de ressources dispensées continuellement par la nature grâce :

- au rayonnement solaire (directement ou indirectement) : photovoltaïque, solaire thermique, hydraulique, éolien, courants marins, houle
- au cycle végétal : biomasse (cas particulier néanmoins lié au rayonnement solaire)
- à l'interaction gravitationnelle de la lune et du soleil avec les océans : énergie marémotrice
- rayonnement du noyau terrestre : géothermie,...

Cependant, les énergies renouvelables (hors biomasse et géothermie), sont fluctuantes, intermittentes et, le plus souvent, décalées par rapport à la demande. En ajoutant le caractère aléatoire au-delà du court terme de ces systèmes de production à leur forte dépendance géographique et météorologique, deux problématiques doivent être prises en compte, la limitation du transport (en essayant par exemple de produire au plus près du consommateur) et la gestion de la production de l'électricité. Si la part de production d'électricité à partir de ressources renouvelables augmente, elle ne peut plus être gérée par le réseau actuellement basé sur une production centralisée et à flux tendu. Un recours au stockage dans un système de distribution plus intelligent deviendra donc nécessaire.

Malheureusement, à cette échelle, l'électricité ne se stocke pas sans passer par sa conversion en d'autres formes d'énergie elles-mêmes stockables (potentielle, cinétique, électrochimique, thermique,...). Certaines formes d'énergie renouvelables ont déjà cette fonction intégrée. Par exemple, en stockant de l'eau, les barrages constituent un stockage d'énergie intersaisonnier pour la production hydroélectrique. Les STEP (Stations de Transfert d'Energie par Pompage) y ajoutent une fonction de stockage de l'électricité à court terme (quelques jours). En ce qui concerne les systèmes de stockage électrochimique, c'est aujourd'hui la technologie plomb acide qui est la plus utilisée car elle est bon marché au niveau du coût du kWh restitué, industriellement mature et disponible. Cependant, les récentes améliorations des accumulateurs lithium-ion ont confirmé qu'ils présentent des performances très supérieures en termes de densité d'énergie, de durée de vie et de moindre impact sur l'environnement. Démocratisées grâce aux applications nomades, les batteries lithium-ion sont en passe de s'imposer dans le domaine du stockage stationnaire.

Il existe de nombreux matériaux qui peuvent être utilisés en tant qu'électrode pour batterie lithium-ion et qui suivent des mécanismes électrochimiques vis-à-vis du lithium complètement différents les uns des autres. Pourtant, les effets des conditions drastiques qu'impose le stockage de l'électricité produite à partir de ressources renouvelables sur le comportement de ces matériaux restent encore peu explorés et les outils d'analyse commerciaux pour ce type d'étude sont très peu répandus.

Ce travail de thèse est construit autour d'une collaboration pluridisciplinaire de l'Université Montpellier II entre l'Équipe Agrégats Interface et Matériaux pour l'Energie (AIME) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et le Groupe Énergie et Matériaux (GEM) de l'Institut Électronique du Sud (IES).

Il porte sur deux objectifs principaux menés en parallèle :

- 1) la conception d'un banc de simulation permettant l'étude de matériaux d'électrode à l'échelle du laboratoire en injectant des profils de production/consommation représentatifs obtenus à partir d'enregistrements dans des conditions réelles et ii) sa validation par un matériau de référence largement exploré dans la littérature ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
- 2) la synthèse, caractérisation et optimisation d'un panel de matériaux d'électrode représentatifs de différentes familles de matériaux d'électrodes mettant en jeu des mécanismes vis-à-vis du lithium très différents les uns des autres et l'étude du comportement électrochimique vis-à-vis du Li de ces différentes électrodes en condition de stockage de l'énergie photovoltaïque à l'aide du banc de simulation.

Ces deux aspects complémentaires font appel à la chimie des matériaux pour l'énergie et à l'électronique, seront déclinées dans la thèse en trois grandes parties.

La première partie met d'abord en lumière, à travers l'exploration de la littérature, le contexte énergétique actuel ainsi que le fonctionnement et la mise en place de moyens de production d'électricité à partir d'énergie renouvelable et plus particulièrement l'énergie photovoltaïque ainsi que sa gestion et les moyens de stockage qui peuvent être mis en œuvre. Puis, dans un deuxième temps, il sera vu le fonctionnement d'un accumulateur lithium ion et plus précisément la description des familles de matériaux qui composent les électrodes des accumulateurs qui seront testés ensuite.

La deuxième partie concerne exclusivement l'aspect chimie de ce travail de thèse, et plus particulièrement la synthèse, la caractérisation et l'optimisation de trois matériaux d'électrodes ayant chacun un mécanisme réactionnel vis-à-vis du lithium qui lui est propre en vue de leur étude en condition de stockage de l'énergie photovoltaïque.

Le premier, le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, est un matériau largement étudié dans la littérature qui suit un mécanisme d'insertion de lithium de type biphasé (le lithium s'insère dans la structure en provoquant un changement de phase). Il est facile à synthétiser et à mettre en forme et possède une excellente réversibilité de réaction vis-à-vis du Li, ce qui en fait le candidat idéal pour valider les simulations à partir du banc de test.

Le second matériau étudié est $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de structure ramsdellite qui suit un mécanisme d'insertion monophasé. Il a été récemment montré qu'avec des conditions particulières de synthèse, l'ajout d'un agent carboné lors du traitement thermique améliore considérablement ses performances électrochimiques vis-à-vis du Li. En partant des conditions de synthèse mises au point au préalable dans la thèse de C. Villevieille, le rôle des différents paramètres de synthèse (débit de gaz réducteur, température, taux d'agent carboné) sur le type de ramsdellites obtenues et les performances associées en tant qu'électrode vis-à-vis du lithium seront déterminés à travers différentes méthodes d'analyse. Le choix du troisième type de matériaux s'est porté sur les phases intermétalliques NiP_3 , et TiSnSb matériaux dits de conversion. Ce type de matériaux implique un mécanisme électrochimique vis-à-vis du Li très différent des précédents avec une réelle réaction du matériau avec le lithium pour former un composite selon l'équation générale (donnée dans le cas d'un phosphore) :



Dans le cas de NiP_3 , le travail présenté dans ce mémoire portera essentiellement sur son optimisation par la formulation d'électrodes, c'est-à-dire la préparation spécifique d'électrode en mélangeant le matériau actif à un additif carboné et à un liant, dans le but d'améliorer la conduction électronique et ionique. En effet, les très récentes avancées concernant la formulation des électrodes permettent désormais d'envisager l'utilisation de ce type de matériaux qui ne présentaient jusqu'à présent que des durées de vie très limitées. L'étude portera également sur des électrodes développées au sein de l'équipe AIME à base d'alliage TiSnSb et qui présentent une excellente tenue en cyclage et une bonne capacité spécifique.

La troisième et dernière partie fait apparaître, après la description du fonctionnement du banc de simulation et des profils utilisés, l'étude de la réponse électrochimique des matériaux précédemment cités lors des différents tests de stockage de l'énergie d'origine photovoltaïque. L'objectif poursuivi est de suivre le comportement de ces différentes électrodes, formées à partir de matériaux réagissant très différemment vis-à-vis du Li, lors de cyclages spécifiques de type stockage d'énergie d'origine photovoltaïque. L'impact des variations de régime de charge et des intermittences (entraînant la relaxation des matériaux) sur leur mécanisme et leur performance seront évalués. La question au cœur de cette partie est « y a-t-il des matériaux d'électrodes mieux adaptés que d'autres pour ce type de stockage photovoltaïque ? ».

Partie I : Généralités

Chapitre 1 : Le contexte énergétique actuel

La forte dépendance aux combustibles fossiles de l'économie mondiale la rend vulnérable notamment par rapport au risque de rupture de l'approvisionnement et de catastrophes environnementales liées émissions de polluants et de gaz à effet de serre (GES), ainsi que sanitaires. Ce chapitre montrera les limites du modèle énergétique actuel et les solutions qui devront être apportées afin d'assurer le développement énergétique et économique, notamment pour le pays les plus pauvres, sans pour autant hypothéquer les conditions de vie des prochaines générations. Ces solutions devront passer par des énergies neutre vis-à-vis de l'environnement, ce qui implique une production d'énergie le plus souvent décentralisée et fluctuante et nécessite en conséquence un stockage. Dans le cadre de cette étude, il sera principalement étudié l'énergie électrique d'origine photovoltaïque et l'intérêt de la stocker sous forme électrochimique par des batteries lithium ion.

I. Les limites du modèle actuel

Après des décennies d'insouciance et le manque d'anticipation des pays développés, la planète se retrouve face à la nécessité de changer de production et de consommation d'énergie. Après avoir fait l'état des lieux du contexte énergétique mondial et ses limites, cette partie est destinée à mettre en avant les solutions d'avenir qui pourront être apportées pour envisager un modèle durable et plus intelligent.

1. Le bilan énergétique mondial

Entraînée par les pays en développement la demande mondiale en énergie s'envole. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la consommation en énergie primaire (c'est-à-dire l'énergie disponible dans la nature avant toute transformation) est passée de 7 GTep en 1980 à 12 GTep en 2008 avec une croissance continue de 2,4 % par an dans cette période (figure 1). L'AIE prévoit par ailleurs que si rien ne change, cette croissance va se maintenir à une valeur annuelle moyenne de 1,5 % jusqu'en 2030 , ce qui représente une augmentation de 35 % en 20 ans.

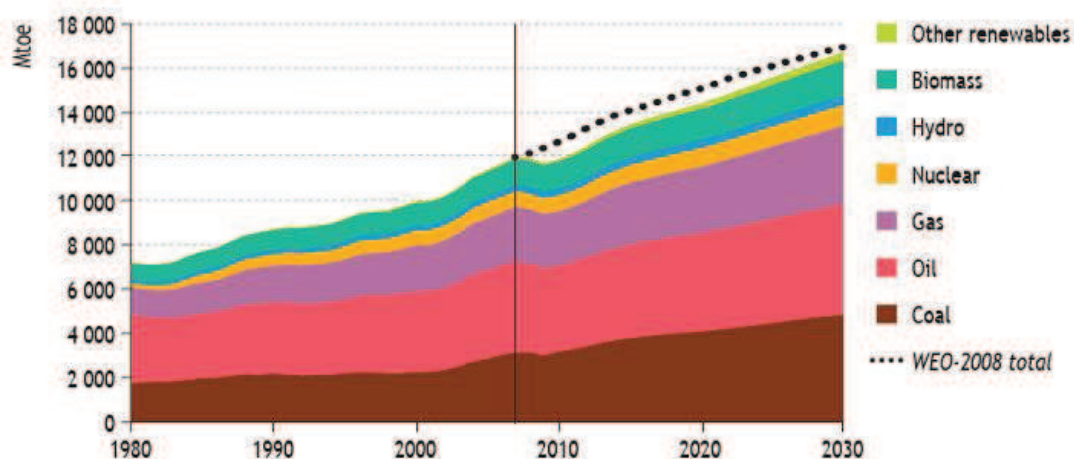


Figure 1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire entre 1980 et 2030

Toujours selon l'AIE, en 2009 les ressources non renouvelables fossiles (pétrole, charbon et gaz) et fissile (nucléaire) fournissaient près de 87 % du bouquet énergétique mondial (figure 2 (A)). Cette même année, la France pesait 2 % de la consommation en énergie primaire mondiale. Après une légère diminution due à la crise économique, le scénario tendanciel fourni par l'association négaWatt prévoit une reprise de la consommation d'énergie primaire s'il n'y a aucun changement de politique énergétique (figure 2 (B)). Le bouquet énergétique français présente la particularité d'avoir comme source principale l'uranium (nucléaire), suivi par le pétrole et le gaz naturel.

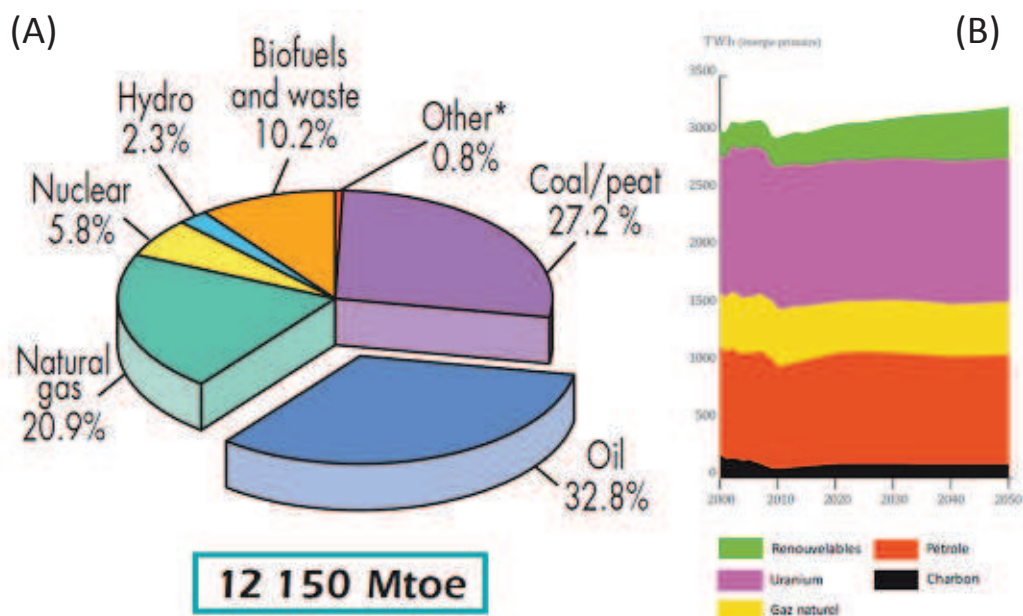


Figure 2 : Répartition des ressources primaires (A) dans la consommation en énergie primaire mondiale en 2009 et (B) dans l'évolution tendancielle de la consommation d'énergie primaire en France

Il est important de noter que les chiffres précédents ne tiennent pas compte de l'impact du coût énergétique de la production et du transport des produits échangés (hors produits énergétiques). Par exemple, un produit fabriqué en Chine et importé en France peut être comptabilisé dans la production chinoise ou inversement. L'impact de ces produits est d'autant plus significatif que la balance commerciale entre deux pays est déséquilibrée.

2. La fin des ressources abondantes et bon marché

Il faut bien faire la différence entre ressources et réserves, en particulier lorsque l'on parle d'hydrocarbures. Les réserves représentent la quantité restante à extraire d'un gisement avec les moyens techniques avec un coût compatible avec les prix du marché. C'est pour cette raison que les réserves peuvent augmenter lorsque les prix augmentent. Quant à elles, les ressources sont la quantité restante dans le sol. Les réserves sont donc inférieures aux ressources qui représentent la limite.

Les énergies fossiles sont des énergies qui par définition ne se reconstituent pas. Le charbon, est une ressource qui reste pour l'instant la plus abondante avec des réserves qui assureraient la demande actuelle pendant 170 ans. Cependant, elle est très sollicitée par les économies émergentes qui ont besoin de charbon cokéfiab le pour la sidérurgie et pour la fabrication du ciment et de charbon vapeur pour la production d'électricité. Ce combustible est très attirant pour un grand nombre de pays car il est encore bon marché et facilement transportable sur de longues distances. D'après la courbe prévisionnelle réalisée par l'AIE en 2007 et sa répartition en fonction des différentes régions du monde (figure 3), la production de charbon devrait arriver à un plateau de production à partir de 2020. Ce n'est qu'à partir de 2050 qu'une diminution sera constatée.

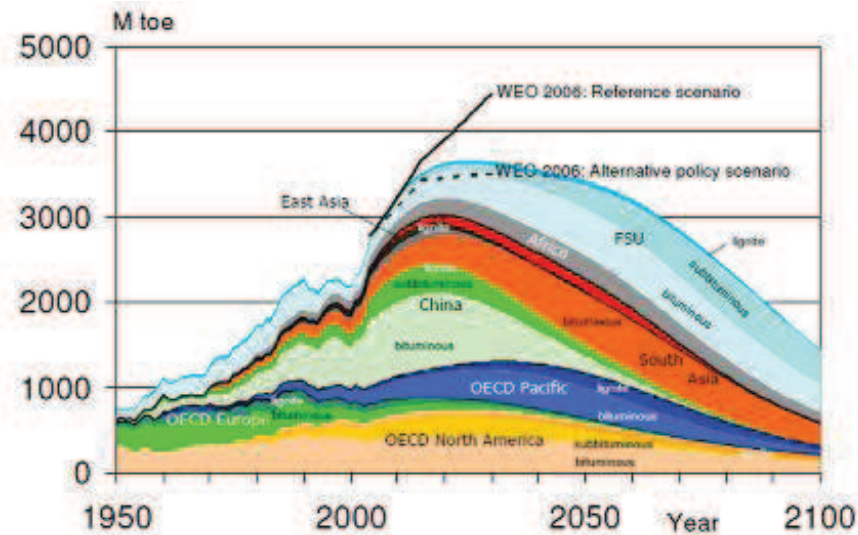


Figure 3 : Évolution de la production mondiale de charbon

En ce qui concerne le gaz naturel, les réserves conventionnelles pourraient s'épuiser d'ici 60 à 70 ans. D'après les prévisions réalisées par l'Institut Français du Pétrole (IFP), le pic de production « peak gas » devrait se situer entre 2020 et 2030 (figure 4) selon les hypothèses envisagées concernant de futures découvertes de gisements et les améliorations technologiques d'exploitation. C'est notamment le cas de la découverte récente de gisements de gaz de schiste qui suscite de grands espoirs, en dépit de la complexité de leur exploitation. En effet, la fracturation de la roche poreuse dans laquelle le méthane est enfermé nécessite l'utilisation de produits chimiques dont certains sont accusés de polluer fortement les nappes phréatiques. La France, dont le sol regorge de cette ressource est dans une position provisoire accordant des permis d'exploration sous la pression des compagnies pétrolières avançant les avantages d'une source d'énergie locale, puis en les annulant lorsque la population locale exprime sa forte opposition.

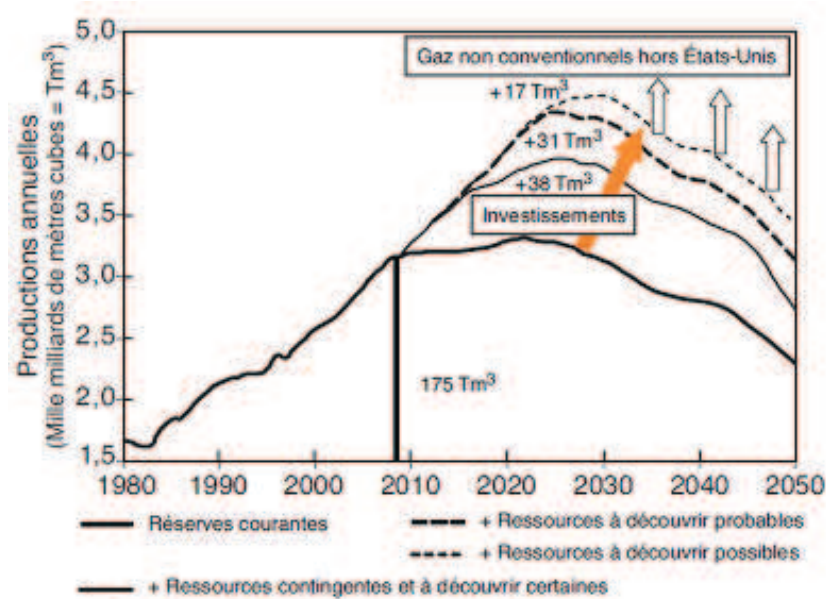


Figure 4 : Évolution de la production mondiale de gaz naturel

La fin des réserves de pétrole conventionnel, le plus facile à extraire, pourrait survenir d'ici 40 ans. D'après les estimations de l'ASPO (Association for the Study of Peak Oil and peak gas), le « Peak Oil » de la production mondiale, qui avait déjà été imaginé en 1956 par le géophysicien Marion King Hubbert, aurait déjà été franchi en 2010 (figure 5). Cependant, la fin du pétrole n'est peut-être pas encore arrivée et le comportement de la production dans les prochaines années pourrait plutôt ressembler à un plateau de forme ondulée en fonction des nombreux facteurs intervenant dans l'équilibre entre l'offre et la demande. Les prévisions sur le sujet sont très incertaines et se heurtent à plusieurs variables :

- les réserves de pétrole brut conventionnel ;
- le potentiel de production de pétrole non conventionnel ;
- les investissements dans la prospection et les forages de nouveaux gisements
- la consommation mondiale ;
- les événements imprévus (ex : révolutions en orient, l'incident de Fukushima, etc.) ;
- le cours du baril ;

Tout est lié et le cours du baril joue un rôle central car il est sensible à la demande et à la spéculation et influence les décisions d'investissement. L'augmentation de la demande en pétrole entre 2010 et 2035 devrait être due exclusivement à la croissance du secteur du transport dans les économies émergentes. Pour éviter une pénurie, il faudra miser sur la

découverte de nouvelles réserves et sur l'exploitation des pétroles non conventionnels (sables et schistes bitumeux, puits en eaux profondes, bruts extra-lourds, etc.).

Au regard de la volonté des pays industrialisés de réduire leurs émissions de CO₂ et du fait que la croissance économique de la Chine et de l'Inde (principaux moteurs de la consommation de pétrole dans les prochaines décennies) ne soit pas forcément basée sur le modèle occidental, il n'est pas certain que la demande soit suffisamment soutenue pour justifier des investissements de plus en plus importants pour maintenir l'offre.

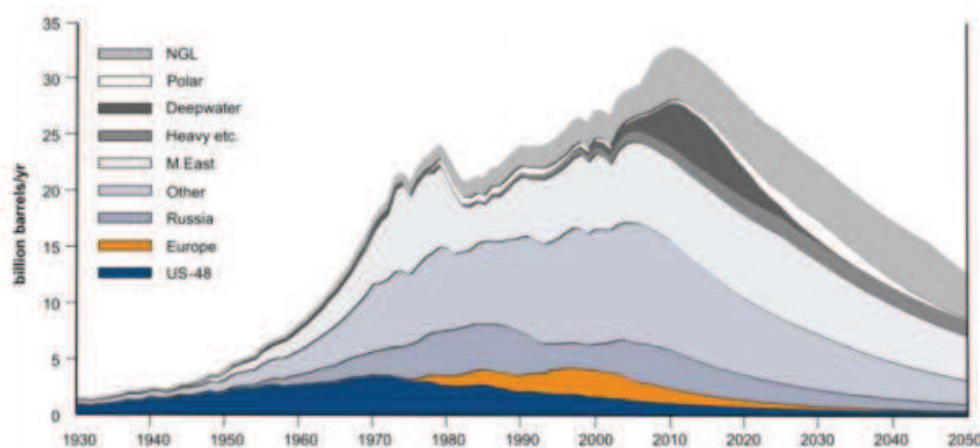


Figure 5 : Evolution de la production mondiale de pétrole

Dans ce contexte incertain, une chose est sûre : les énergies fossiles ne pourront plus satisfaire les besoins de la planète sur le long terme. Aujourd'hui, la moitié des réserves planétaires a été consommée.

Les réserves fissiles sont elles aussi limitées et il ne resterait qu'une quantité proche de 50 GTep , encore plus faible que pour les énergies fossiles.

3. Une catastrophe écologique

L'exploitation des énergies fossiles entraîne la pollution de l'atmosphère, des mers et des sols, ce qui peut avoir de graves conséquences sur la santé, la qualité de l'eau et la production agricole. Aujourd'hui, le risque doit être limité dès à présent est l'accumulation de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère causée par ces activités anthropiques pouvant entraîner un réchauffement climatique global. Les émissions de CO₂ (principal GES), liées à la combustion des énergies fossiles, n'ont cessé d'augmenter depuis les débuts de la révolution industrielle vers 1850 (figure 6).

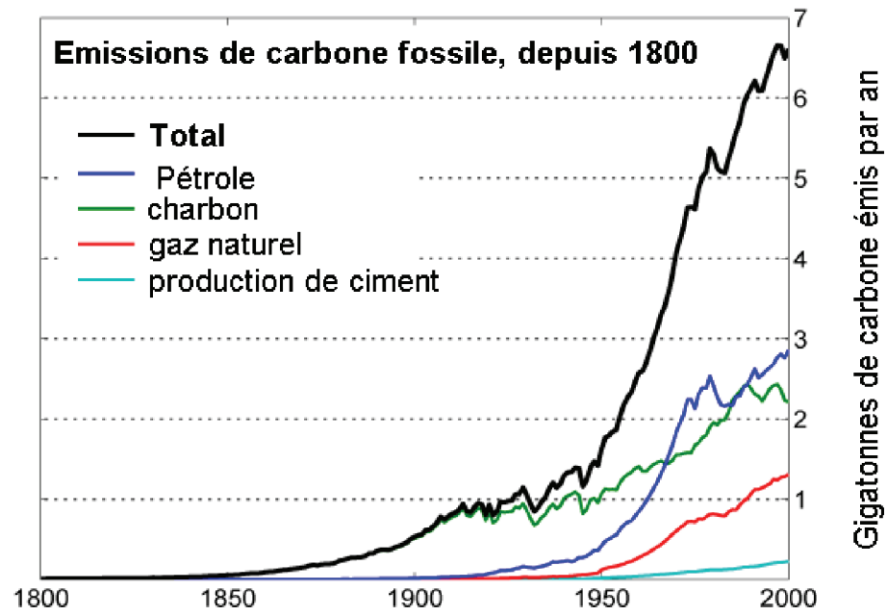


Figure 6 : Emissions de carbone dues à l'exploitation des énergies fossiles

En 2011, la teneur atmosphérique en CO_2 était de 390 ppm, avec une croissance annuelle de 2 ppm entre 2006 et 2011, et la température moyenne à la surface du globe a augmenté de 1 °C depuis 1850, avec les conséquences que cela entraîne (montée des eaux océaniques, émigration de populations, disparition d'espèces animales et végétales, etc.).

Si rien n'est fait, le rythme devrait s'accélérer et une hausse de la température moyenne de 3 °C supplémentaires est attendue d'ici la fin du siècle. Le point de non-retour, c'est-à-dire la limite qu'il ne faut pas dépasser pour éviter une catastrophe écologique, est fixée à +2 °C et cela équivaldrait à une quantité de 450 ppm de CO_2 dans l'atmosphère. Malheureusement, après le protocole de Kyoto se terminant en 2012, des accords internationaux peinent à se mettre en place pour limiter les émissions de GES. Lors de la conférence internationale sur le climat de Durban en décembre 2011, les 194 pays présents ont pris le seul engagement de préparer un accord qui devrait être signé en 2015 pour entrer en vigueur en 2020. La limite des 450 ppm est donc de moins en moins envisageable dans l'état actuel des choses car les infrastructures existantes en 2017 émettront une quantité de CO_2 suffisante pour dépasser ce seuil.

II. Vers une transition énergétique

Pour écarter les menaces dues à l'utilisation d'énergie fossile, il est nécessaire d'engager une véritable transition énergétique, sans pour autant pénaliser le développement économique des pays émergents et surtout des pays les plus pauvres. Les efforts doivent se concentrer sur la réduction de la consommation énergétique et l'intégration d'énergies renouvelables émettant peu de carbone dans la production. L'Union Européenne s'est par exemple engagée, dans son plan « 3 x 20 », sur une réduction de 20 % sa consommation d'énergie, d'augmenter la part des énergies renouvelables à 20 % dans son bouquet énergétique et de réduire ses émissions de GES à l'horizon 2020. La gestion et surtout le stockage de ses énergies jouera un rôle essentiel pour atteindre un tel objectif.

1. Les gisements d'économie d'énergie

À l'instar de tous les pays industrialisés et des économies émergentes, le rendement global du système énergétique de la France est très mauvais . En 2008, pour satisfaire les besoins en énergie finale des français s'élevant à de 168 Mtep, 262 Mtep d'énergie primaire ont été nécessaires, ce qui correspond à un rendement de 63 %. Ensuite, 27 % de cette énergie a été perdue en transformation pour la rendre commercialisable (raffinage, production électrique, etc.). Cette perte en transformation associées aux mauvais usages de l'énergie finale (mauvaise isolation des bâtiments, faible rendement des moteurs thermiques des automobiles, etc.) constitue le premier poste de dépense d'énergie et est la cause la plus importante d'émission de CO₂.

C'est le secteur résidentiel et tertiaire qui représente la part de consommation d'énergie finale la plus importante avec 43 % de la consommation totale en France, suivi par celui des transports avec 32 % puis de l'industrie avec 23% (figure 7). En 2010, l'énergie finale consommée dans le secteur du bâtiment, 68 Mtep, provenait à 38 % de l'énergie électrique, à 32 % du gaz et à 16 % du pétrole et à 14 % des énergies renouvelables (principalement par la biomasse) . Cet usage est aujourd'hui principalement consommé pour le chauffage, notamment dans les bâtiments anciens (60 % sont âgés de plus de 35 ans) .

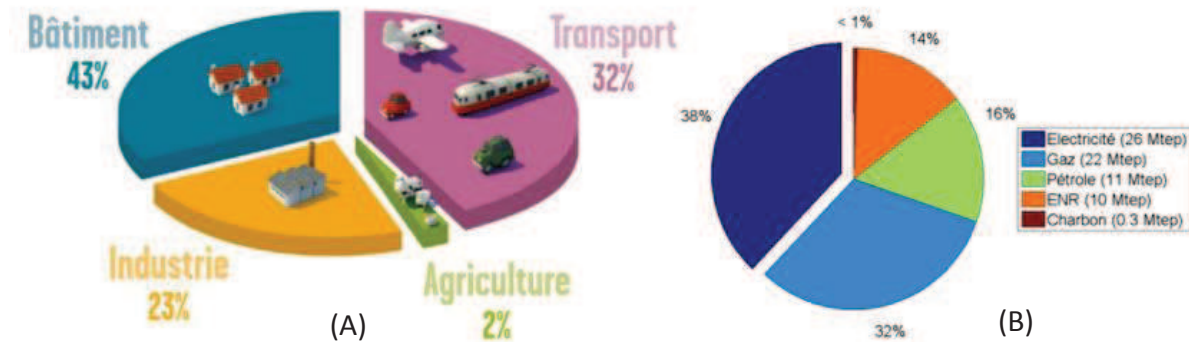


Figure 7 : Répartition de la consommation en énergie finale des différents secteurs en France (A) et répartition des différentes sources d'énergie dans la consommation en énergie finale du secteur résidentiel et tertiaire

Dans un premier effort d'économie, des incitations gouvernementales (déductions fiscales pour les travaux de rénovations, bâtiments basse consommation (BBC), bâtiments à énergie positive (BEPOS), etc.), encourageant le renforcement de l'isolation et l'optimisation des systèmes de chauffage, ont été décidées. En ajoutant l'augmentation inévitable du coût de l'énergie dans les années à venir, le nombre de bâtiments plus sobres en consommation d'énergie pour le chauffage devrait augmenter.

Ces bâtiments utiliseront majoritairement de l'énergie électrique, qui reste nécessaire pour répondre aux besoins spécifiques (Hi-Fi, électroménager, etc.). Ce sera d'autant plus vrai pour les bâtiments tertiaires dans lesquels l'énergie pour la production d'eau chaude sanitaire (ECS) et pour la cuisson, pouvant être fournie par d'autres sources, n'aura pas un rôle prépondérant. Malheureusement, l'énergie électrique domestique est elle aussi très gourmande en énergie primaire. En France, il faut 3,6 kWh d'énergie primaire pour produire 1 kWh d'électricité basse tension (BT) (3,4 kWh pour 1 kWh pour le nucléaire) .

La distribution de l'électricité au sein des bâtiments peut être également être améliorée et il doit être aussi envisagé l'utilisation d'un réseau de distribution globale plus intelligent intégrant des moyens de production neutre vis-à-vis de l'environnement pour améliorer les rendements énergétiques globaux .

2. Les énergies renouvelables

Même si un travail doit être effectué sur la réduction de la consommation d'énergie primaire sans pour autant nuire au confort de vie des utilisateurs, il faut aussi envisager des moyens de production et de distribution d'énergie plus efficaces et moins polluants. La transition énergétique doit aussi passer par le recours aux énergies renouvelables, peu émettrices de carbone.

2.1. La production d'énergie à partir des ressources renouvelables

La Terre reçoit une énergie provenant du Soleil de 92000 Gtep, de quoi satisfaire plusieurs milliers de fois la consommation de la planète en énergie primaire. Cette énergie peut être exploitée directement sous forme de chaleur ou par conversion directe en électricité grâce à l'effet photovoltaïque ou encore par conversion indirects grâce aux déplacements d'air (ressource éolienne). Le rayonnement de la terre fournit quant à lui de l'énergie dite géothermique. Il est aussi possible de stocker ou de produire de l'énergie à partir de la gravité terrestre, l'hydraulique, ou des interactions de la lune et du soleil sur les océans, en exploitant les marées. Les énergies issues de la biomasse, sous réserve que la ressource soit exploitée durablement, peuvent fournir des biocombustibles généralement sous forme solide et des biocarburants généralement sous forme liquide .

À l'échelle mondiale, la production d'énergie primaire à partir de ressources renouvelables ne représentait que 13,3 % de la production totale en 2009 avec 1609 Mtep, largement dominée par la biomasse. Par exemple, dans l'Union Européenne (tableau 1), elle représentait 66,6 % de la production d'énergie primaire, loin devant l'hydraulique avec 19,7 %, l'éolien avec 7,2 % et la géothermie avec 4,8 % et 1,7 % pour le solaire. Par contre pour la production d'électricité, ce sont les énergies hydrauliques qui sont le plus exploitées avec plus de la moitié de la production totale, suivi de l'éolien avec 22,4 %, de la biomasse avec 18,3 %, le solaire avec 2,5 % et la géothermie avec 1 %.

Ressources	(A)	(B)
Biomasse	66,6 %	18,3 %
Hydraulique	19,7 %	55,8 %
Eolien	7,2 %	22,4 %
Géothermie	4,8 %	1 %
Solaire	1,7 %	2,5 %

Tableau 1 : Contribution des énergies renouvelables dans la production d'énergie primaire (A) et dans la production d'électricité (B) dans l'Union Européenne en 2009

Le solaire photovoltaïque n'est pas encore bien représenté dans l'utilisation des énergies renouvelables dans l'Union Européenne (et dans le monde) pour la production d'électricité. Les principaux freins à son utilisation étaient, jusqu'à maintenant, le manque de compétitivité économique (hors sites isolés où il est déjà rentable), d'une part, et l'intermittence de production qui contraint au stockage de l'électricité pour les applications autonomes ou à l'utilisation de sources énergétiques complémentaires, d'autre part. Il sera vu, par la suite, que cette énergie est aujourd'hui une des sources d'énergie propres et durables les plus prometteuses et que le développement de son stockage est nécessaire.

2.2. Le solaire photovoltaïque

Le solaire photovoltaïque est la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique. L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 et les premières cellules, à oxyde cuivreux puis au sélénium apparaissent en 1930. Ce n'est qu'en 1954, que la possibilité de produire de l'énergie est envisagée avec la réalisation des premières cellules photovoltaïques au silicium dans les laboratoires de la compagnie Bell Telephone Company. Leur développement a été motivé par la conquête de l'espace et elles ont été rapidement utilisées dans l'alimentation d'engins spatiaux (satellites en 1958) . Depuis la technologie photovoltaïque a progressé régulièrement, atteignant des records de rendements en laboratoire de plus en plus importants avec un panel de technologies de plus en plus large (figure 8).

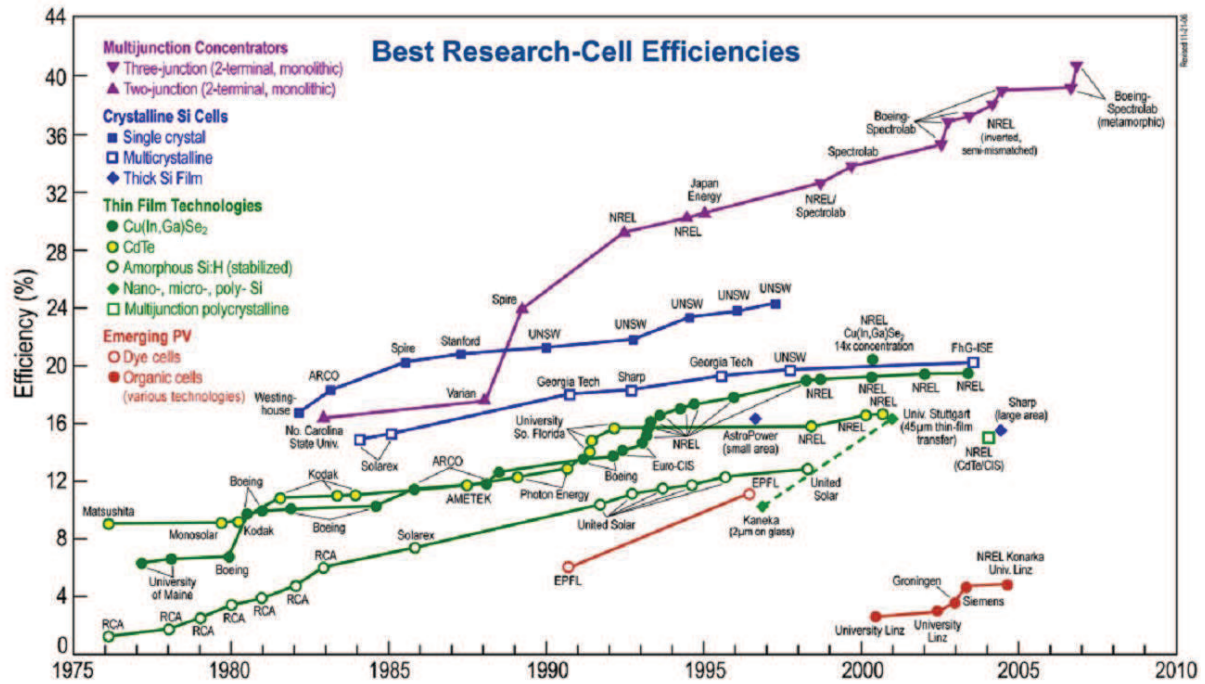


Figure 8 : Records de rendement photovoltaïque obtenus en laboratoire

Aujourd'hui, la production des cellules est dominée par les technologies à base de silicium avec près de 88 % de production totale en 2011 (figure 9). Jusqu'à présent l'utilisation de silicium très pur et donc assez cher et le coût énergétique de fabrication très élevé pénalisaient le développement du secteur photovoltaïque. Depuis peu, des procédés d'élaboration de qualité de silicium adaptée au photovoltaïque énergétiquement moins coûteux ainsi que des investissements importants dans l'industrie ont permis de réduire ces coûts. Il existe aussi d'autres technologies à base de Tellure de Cadmium (CdTe), de cuivre-indium-silicium (CIS) ou d'autres couches minces.

Deux autres familles sont en cours de développement, les cellules multijonctions et les cellules organiques. Les premières sont composées de différentes couches sensibles aux différentes longueurs du spectre lumineux et peuvent atteindre un rendement proche de 40% et sont déjà utilisées dans l'industrie spatiale. Les cellules organiques sont composées quant à elles de matériaux plastiques semi-conducteurs. Elles ont l'avantage d'être bon marché mais ont encore des rendements très faibles et leur durée de vie en environnement extérieur doivent être encore très nettement améliorées.

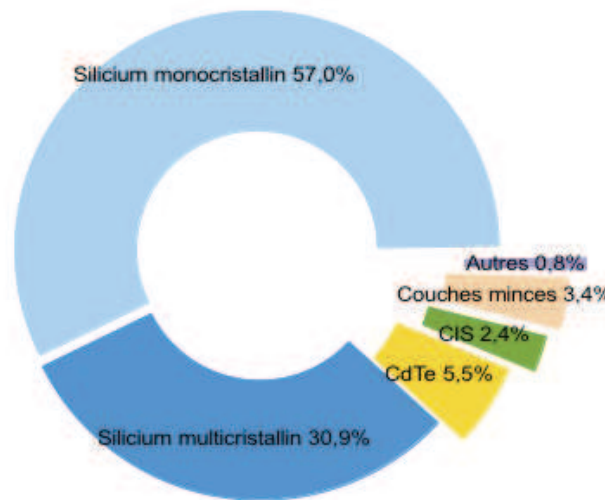


Figure 9 : Répartition de la production des cellules photovoltaïque dans le monde en 2011

La production d'électricité photovoltaïque dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- l'ensoleillement et, dans une moindre mesure, la température du lieu (coordonnées géographiques) ;
- la saison et l'heure de la journée ;
- l'orientation et l'inclinaison des capteurs photovoltaïques ainsi que leur positionnement par rapport à leur environnement (phénomènes d'ombrage) ;
- les conditions météorologiques et notamment les passages nuageux.

La combinaison de tous ces paramètres produit la variabilité dans l'espace et le temps de l'irradiation journalière reçue (figure 10). À noter que la lumière diffuse est aussi convertie en électricité par les générateurs photovoltaïques (seul éclairage en début et fin de journée ou encore pendant des passages nuageux).

A noter que la lumière diffuse est aussi convertie en électricité par les générateurs photovoltaïques, ce qui se traduit par des épaulements en début et fin de journée.

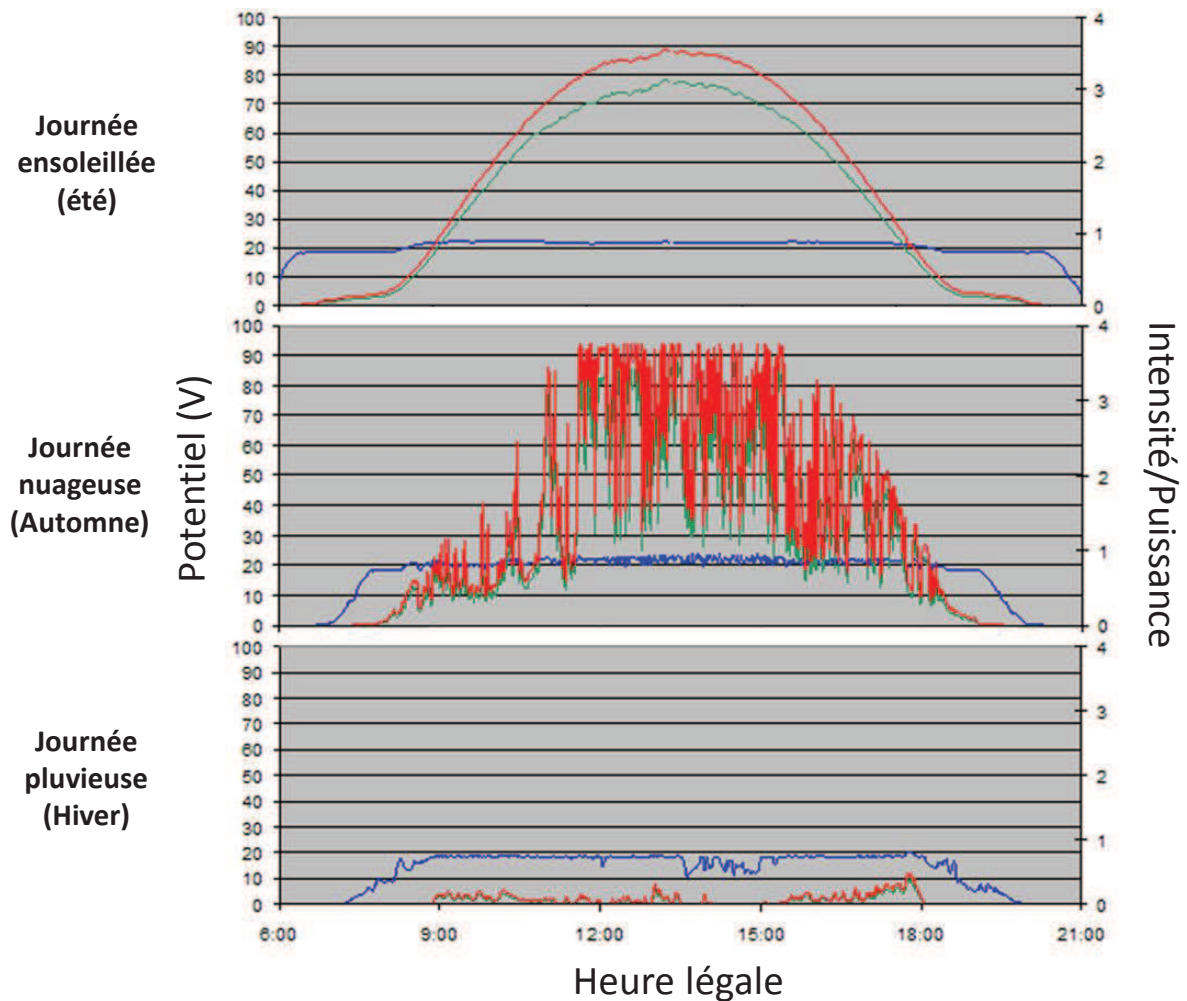


Figure 10 : Exemples de profils enregistrés sur le site du GEM de l'Université Montpellier 2

L'un des principaux avantages de l'énergie solaire, toujours en ce qui concerne la production stationnaire, est la répartition équitable des ressources à la surface du globe (figure 11), ce qui permet à tous les pays d'envisager une production locale d'énergie. Les régions les plus ensoleillées étant le plus souvent désertiques, les surfaces utilisées ne sont pas en concurrence avec les villes ou les surfaces agricoles.

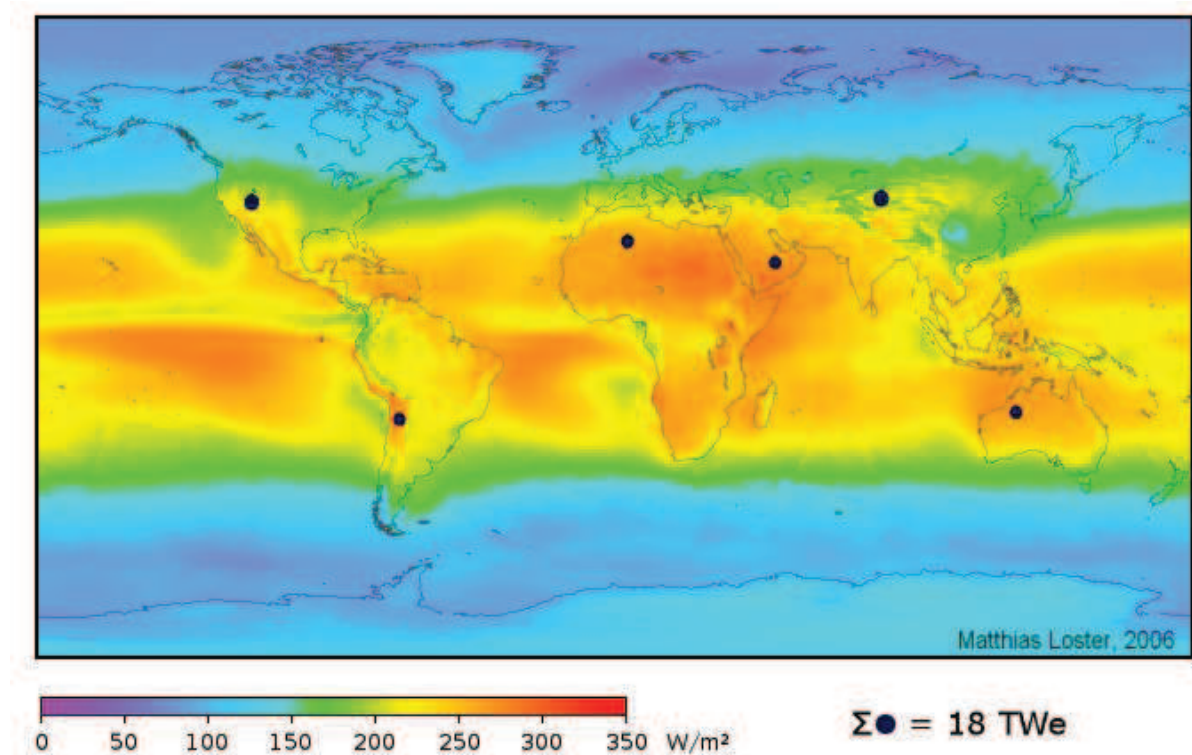


Figure 11 : Répartition de l'ensoleillement moyen du globe de 1991 à 1993

3. La gestion de l'énergie électrique renouvelable

L'exploitation des sources d'énergie renouvelables devient de plus en plus économique donc compétitive par rapport aux moyens de production historiques. Cependant, ces nouveaux modes de production d'énergie intermittente et généralement imprévisible sur le long terme demandent une gestion particulière pour qu'à chaque instant la consommation globale du réseau puisse être satisfaite.

3.1. Un réseau plus intelligent

Jusqu'à maintenant les réseaux électriques ont été conçus de façon nationale et monopolistique, pour des raisons sociales et économiques. Les entreprises de production et de distribution ont été intégrées de façon à ce que l'électricité suive un sens unique en partant de systèmes de production centralisés et aboutissant chez les consommateurs .

Le nouveau schéma énergétique devrait tendre vers la création d'un réseau de production et de distribution plus décentralisé. Il sera favorisé par l'intégration des énergies renouvelables et par l'ouverture des marchés de l'électricité (notamment en Europe)

permettant l'émergence de producteurs indépendants. Le système devra donc devenir plus intelligent pour prendre en compte les nouvelles variables qu'imposent ces nouvelles structures et proposer les tarifs les plus intéressants aux clients (figure 12). Il faudra par exemple qu'il tienne compte des intermittences de production des énergies renouvelables et favoriser la production la plus proche du consommateur pour limiter les distances de transport de l'électricité.

Dans un premier temps, ces intermittences de production et les aléas de la consommation pourront être gérés par le réseau. Cependant, avec la part grandissante des énergies renouvelables dans le bouquet énergétique, il faudra envisager un recours important au stockage afin de maintenir l'équilibre le plus précis possible entre l'offre et la demande sans faire intervenir de centrales d'appoint qui sont le plus souvent alimentées par des énergies fossiles .

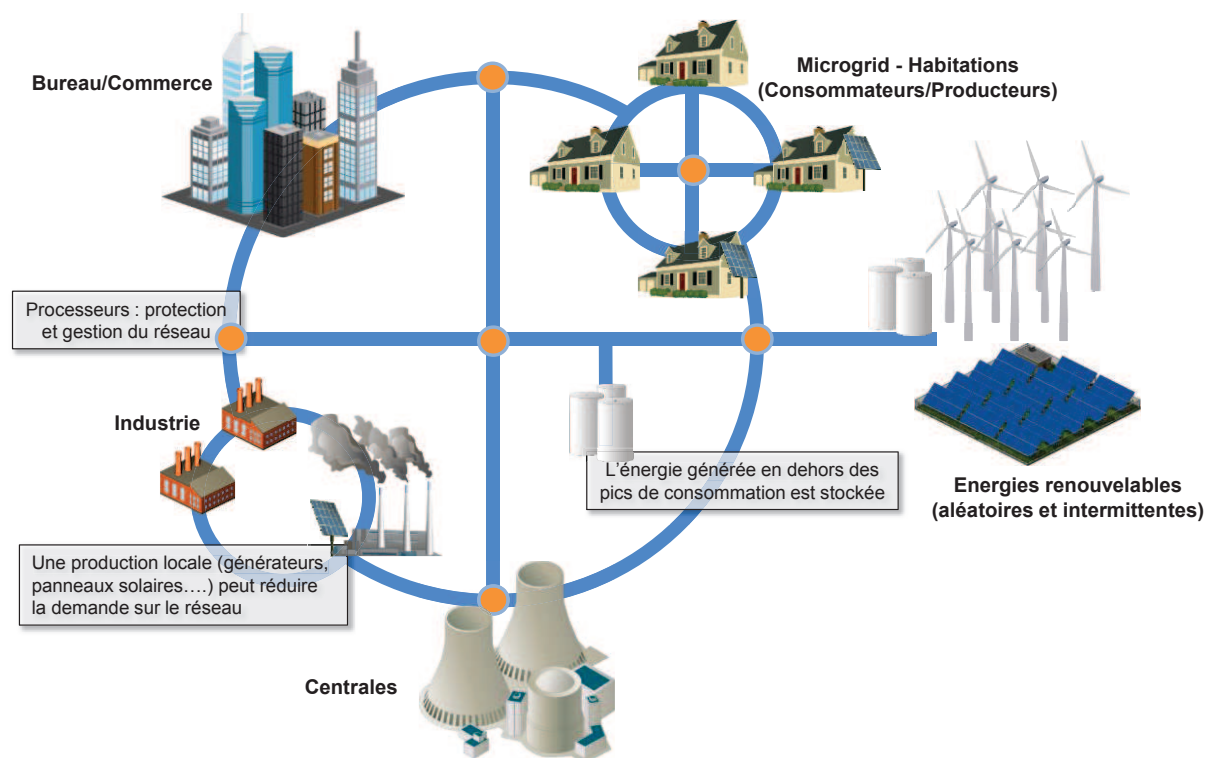


Figure 12 : Représentation schématique d'un réseau dit « smart grid »

3.2. Le stockage de l'énergie électrique d'origine photovoltaïque

La figure 13 représente l'évolution de la production journalière en France pour deux journées type (début d'hiver et début d'été) selon les données du Réseau de Transport d'Electricité (RTE) . La forte consommation en journée est liée principalement aux activités industrielles et le pic de consommation en soirée est lié principalement à la consommation des ménages.

Dans de bonnes conditions météorologiques, la production photovoltaïque permettrait de compenser le surplus de consommation industrielle en journée. Cependant, pour le pic de consommation en soirée, une solution de stockage doit être envisagée pour limiter l'intervention de centrale conventionnelle. C'est d'autant plus vrai à l'échelle d'un quartier (micro-grid) où les pics de consommation journaliers sont moins prévisibles et d'amplitude plus importante, nécessitant des moyens de stockage temporaires localisés.

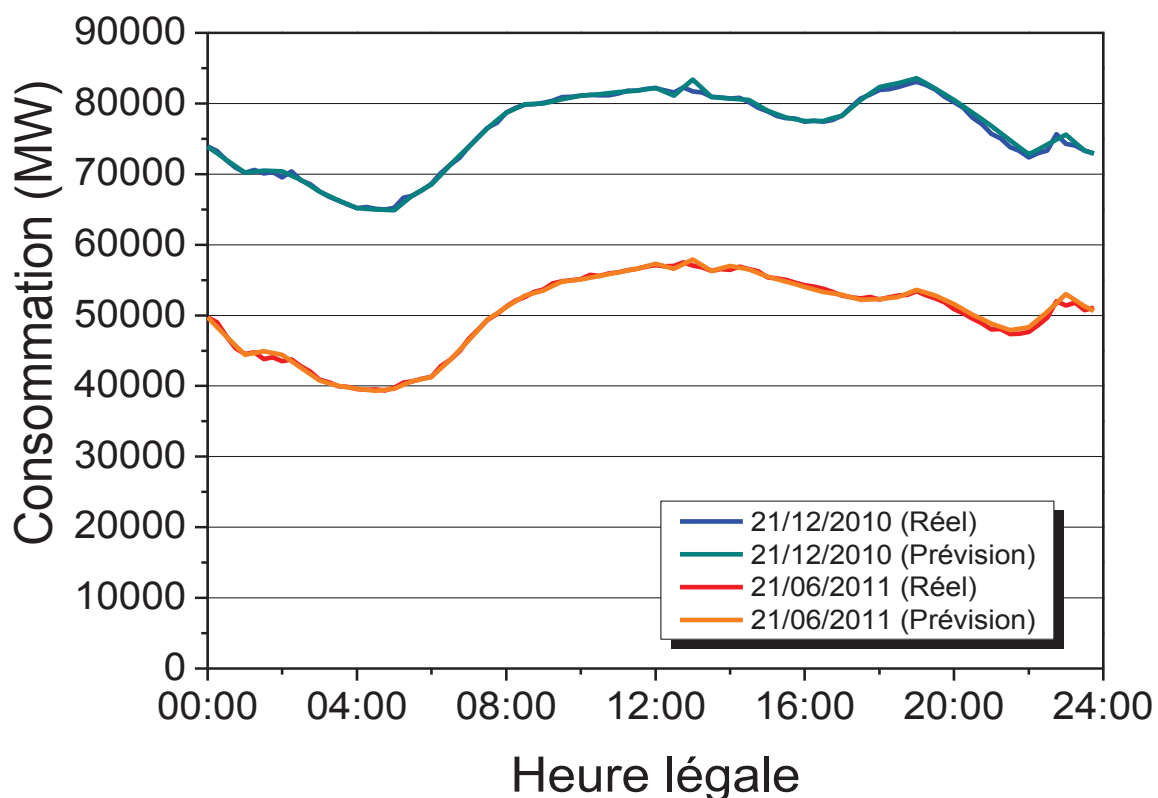


Figure 13 : Exemples de consommation journalière en France

Le stockage intermittent de l'énergie photovoltaïque est très contraignant car peu de moyens de stockage acceptent des régimes de charge variable au cours du temps et des périodes d'absence de courant plus ou moins longues qu'impose ce type de production.

Actuellement, le stockage de l'électricité est principalement réalisé par des accumulateurs électrochimiques de technologie plomb-acide pour des raisons de coût et de disponibilité industrielle. Mais, dans le cadre des systèmes de production dont la durée de vie dépasse les vingt ans, elles présentent plusieurs limites :

- durée de vie autour de 5 ans ;
- Rendement de stockage et de restitution de l'ordre de 80 % ;

La durée de vie faible en regard de la durée de vie des panneaux photovoltaïques nécessite d'envisager de nouveaux moyens de stockage

Parmi les technologies de stockage les plus prometteuses, les batteries au lithium, déjà majoritairement présentes dans le domaine du nomade, possèdent des caractéristiques et un potentiel d'amélioration important pouvant servir au développement des nouveaux systèmes de production. Ceci est appuyé par l'étude du réseau européen INVESTIRE qui, à travers ses conclusions, le désigne comme un des meilleurs systèmes de stockage des énergies intermittentes . De nombreux paramètres comme le coût, la durée de vie, la valorisation en fin de vie ou la facilité de détermination de l'état de santé ont été les principaux critères retenus (Annexe 1). Les rendements énergétiques de chaque technologie ont également été évalués (figure 14).

Le choix d'un système de stockage va, en fait, surtout dépendre de l'application visée et l'échelle de temps de fonctionnement. Depuis, d'autres projets ont été initiés afin d'explorer davantage les premières conclusions et tenir compte du changement très rapide des technologies de stockage et de production.

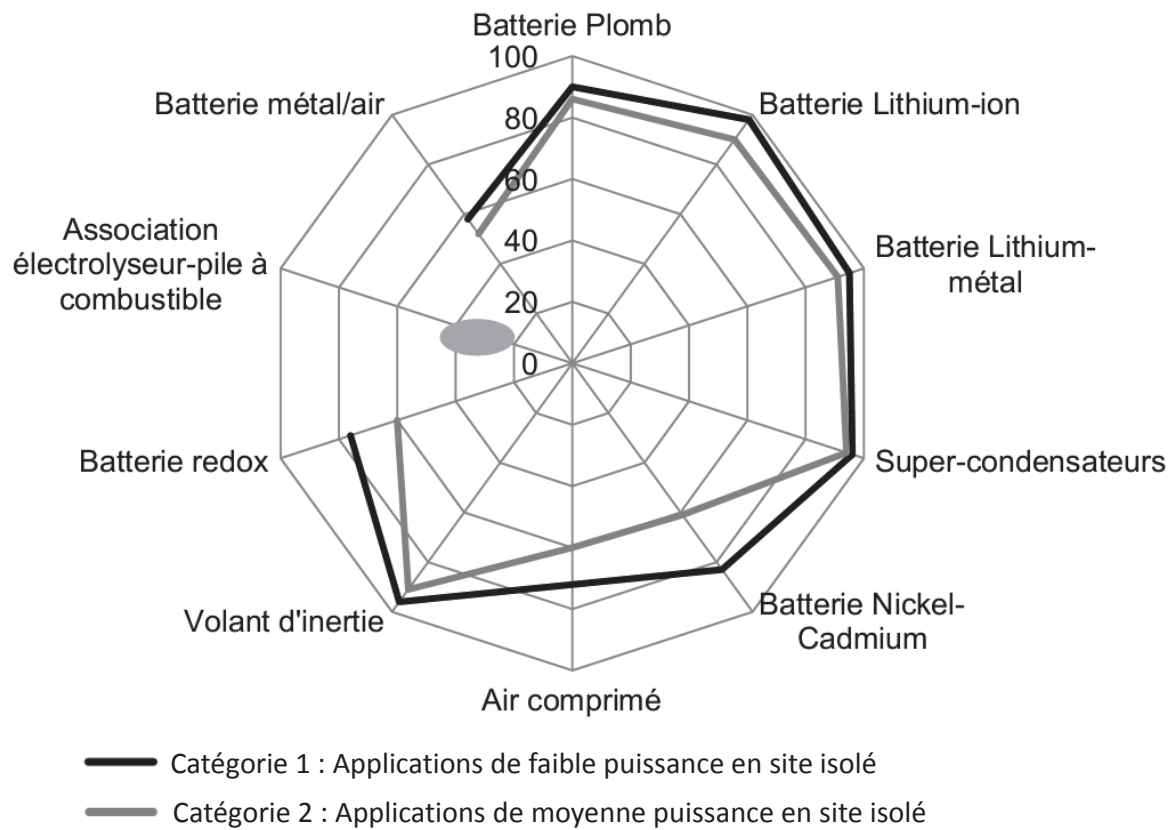


Figure 14 : Diagramme comparatif selon le rendement énergétique (%) de plusieurs technologies de stockage

Chapitre 2 : Les accumulateurs lithium-ion

Les batteries lithium ion ont montré leur capacité à stocker les énergies intermittentes d'origine solaire photovoltaïque. Néanmoins, l'impact des conditions drastiques qu'impose ce type de production d'énergie sur les mécanismes électrochimiques des matériaux d'électrode est totalement méconnu, aucune étude spécifique n'y ayant été consacrée.

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description du fonctionnement général d'un accumulateur électrochimique et plus particulièrement de celui de l'accumulateur lithium-ion. Dans une deuxième partie, les principales familles d'électrodes négatives de mécanismes différents seront présentées et plus particulièrement les oxydes de titane de structure spinelle ou ramsdellite présentant un mécanisme électrochimique d'insertion vis-à-vis du lithium et NiP_3 , un matériau présentant un mécanisme de conversion.

I. Généralités sur les accumulateurs Lithium –ion

1. Les accumulateurs électrochimiques

Connu depuis les travaux d'Alessandro Volta, il y a plus de deux siècles, le principe d'une pile et d'un accumulateur électrochimique repose sur la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Dans des conditions appropriées, une réaction d'oxydoréduction spontanée est susceptible de donner naissance à un courant électrique. La réaction globale se décompose en deux réactions partielles, simultanées, distinctes dans l'espace, dont l'une donne lieu à la consommation et l'autre à la libération d'électrons.

Ces électrons, dont la circulation exige un circuit fermé, sont échangés entre les deux sites réactionnels (les électrodes) à travers un élément extérieur. L'échange interne est assuré par un transfert ionique entre les deux électrodes par l'intermédiaire d'un électrolyte, qui peut être liquide ou solide. Les électrolytes liquides sont généralement constitués d'un sel dissout dans un solvant organique. Ce système impose donc un transfert de charge entre les deux sites réactionnels, ce qui entraîne la présence d'un champ électrique. Celui-ci résulte de l'existence d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. La puissance électrique générée au niveau du circuit électrique est égale au produit de cette tension et du courant.

Par ailleurs, un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est définie essentiellement par cinq grandes valeurs :

- sa tension (V), paramètre lié au potentiel d'oxydoréduction du couple redox utilisé ;
- sa densité d'énergie massique ou volumique (Wh.kg^{-1} et Wh.L^{-1}) : quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume ;
- sa densité de puissance massique ou volumique (W.kg^{-1} et W.L^{-1}) : puissance que peut délivrer l'unité de masse ou de volume de l'accumulateur ;
- sa cyclabilité ou tenue en cyclage : le nombre de cycles charge/décharge que peut effectuer l'accumulateur (limite généralement fixée à un niveau d'énergie supérieur à 60 % - applications grand public – ou 80 % - applications professionnelles - de son énergie nominale) ;
- sa capacité spécifique (mAh.g^{-1} ou Ah.kg^{-1}), la quantité d'électricité échangée au cours de la réaction chimique par unité de masse de matériau (actif ou inerte).

Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus (batteries Pb/acide, NiCd, Ni-MH, lithium) , ce sont les batteries au lithium qui offrent des densités d'énergie massique et volumique les plus intéressantes (figure 15).

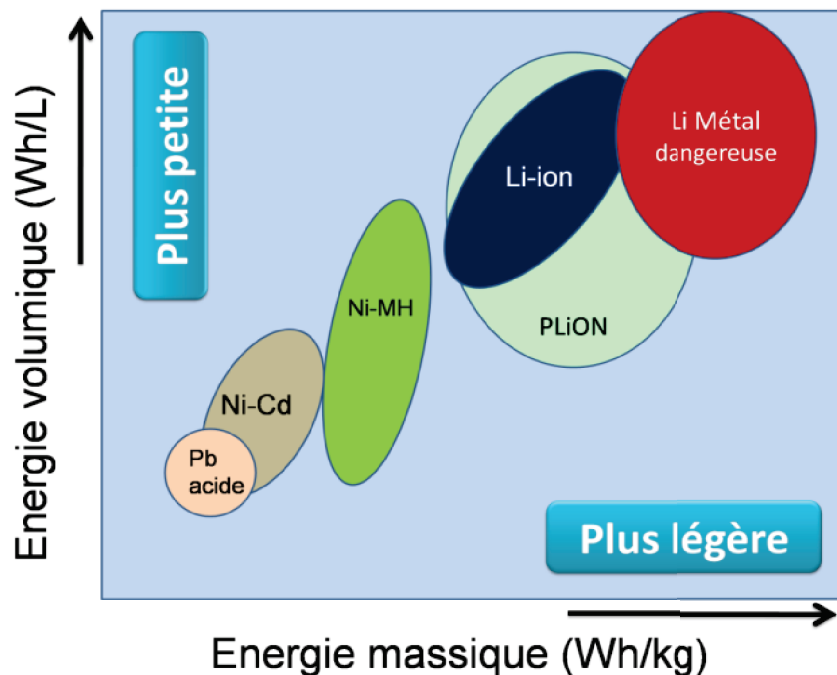


Figure 15 : Comparaison des densités d'énergie de différentes technologies d'accumulateur

Le lithium est un élément très léger dont la configuration électronique ($1s^2 2s^1$) permet de céder son électron célibataire facilement. Il présente un potentiel électrochimique très bas de -3 V par rapport à H_2 ce qui fait de lui un excellent candidat comme matériau d'électrode négative. Les premiers modèles de systèmes électrochimiques rechargeables ont été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique et une électrode positive pouvant accepter les ions Li^+ de façon réversible. Ce système s'est très vite heurté à d'importants problèmes de sécurité dus à la croissance de dendrites de lithium formées lors de la décharge provoquant des court-circuits et conduisant à la fin de vie de la batterie. Depuis le début des années 1990, les efforts de recherche sont portés sur les batteries de type lithium-ion dont les deux électrodes sont constituées de matériaux capables d'intercaler des ions lithium de façon réversible.

2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

Même si l'idée d'une insertion/extraction réversible d'ions lithium dans un matériau date des années 1970, la technologie lithium-ion n'a été commercialisée pour la première fois qu'en 1991 par Sony Energitech avec un accumulateur baptisé « rocking chair ». Cet accumulateur est constitué d'une électrode négative de graphite et d'une électrode positive de $LiCoO_2$. Le fonctionnement schématisé d'une batterie de ce type est représenté sur la figure 16.

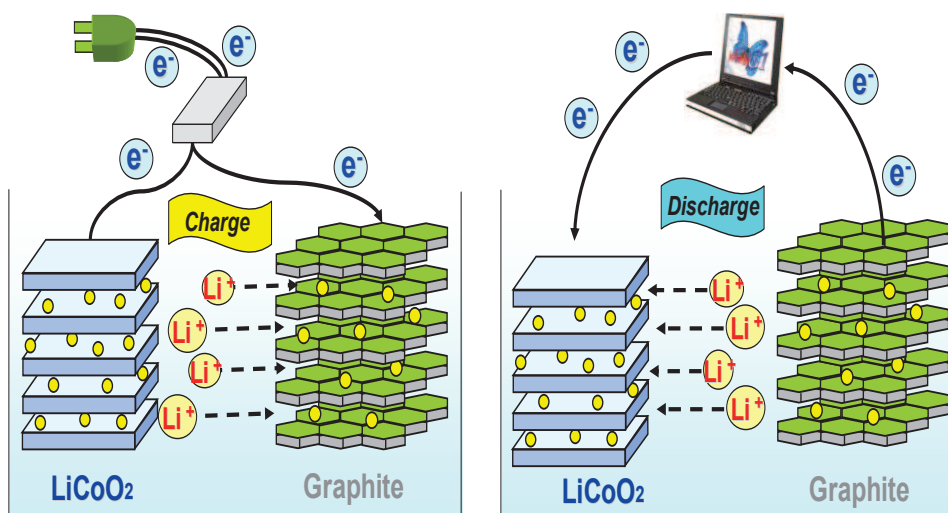


Figure 16 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium-ion

Lors de la décharge de l'accumulateur, les ions lithium partent de l'électrode négative, transitent à travers l'électrolyte conducteur ionique et s'intercalent dans le réseau lamellaire de LiCoO_2 . De manière à maintenir la neutralité électrique dans chacune des électrodes, le mouvement des électrons est toujours simultané à celui des cations. Au cours du cyclage, les ions lithium font des aller-retour d'une électrode à une autre.

La densité d'énergie massique libérée par les réactions est proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et la quantité de lithium qui sera intercalée dans le matériau d'insertion et est inversement proportionnelle à la masse du système.

De nombreuses voies sont en permanence explorées, tant au niveau académique qu'au niveau industriel, afin d'améliorer les performances des batteries lithium-ion, notamment sur deux axes de recherche importants :

- le remplacement du graphite et de LiCoO_2 par des matériaux ayant une meilleure capacité et moins coûteux ;
- le travail sur la stabilité de l'électrolyte sur un domaine de potentiel permettant l'utilisation de nombreux matériaux d'électrodes, et l'étude de l'interface électrode/électrolyte afin de rendre les systèmes plus performants et plus fiables.

Depuis le lancement des premières batteries par SONY, une trentaine de couples d'électrodes a été commercialisée. Par exemple, dans la période de 1992 à 2004, les améliorations successives ont permis de doubler la densité d'énergie massique des batteries.

En ce qui concerne le deuxième axe de recherche, il s'agit de trouver des solutions aux problèmes de stabilité de l'électrolyte à la limite des potentiels du fonctionnement de la batterie. En effet, à la première décharge, l'électrolyte se décompose pour former un film protecteur nommé SEI (Solid Electrolyte Interphase) à la surface de l'électrode négative ce qui assure la continuité de la charge et de la décharge en empêchant la dégradation continue de l'électrolyte. Cependant, il peut y avoir une forte dégradation des performances et des problèmes de sécurité si la batterie fonctionne en surrégime.

Actuellement, des études se poursuivent sur la mise en forme des électrodes et sur la conception de la batterie en elle-même. Les batteries lithium-ion polymère par exemple peuvent adopter toutes les formes géométriques et s'intégrer à toutes les contraintes de conception. Leur électrolyte est stabilisé dans une matrice polymère solide ce qui limite les problèmes de réactions parasites. Ces batteries sont plus résistantes à la surcharge et ont une plus longue durée de vie. Cependant, à température équivalente, leur conductivité ionique est inférieure aux batteries lithium-ion classiques.

II. Les matériaux d'électrode

Les matériaux d'électrode pour batteries lithium ion font l'objet de nombreuses recherches afin de comprendre leurs mécanismes électrochimiques et de tenter d'améliorer leurs performances. Les aspects écologiques et économiques de leur utilisation doivent être aussi pris en compte.

1. Les différentes familles de matériaux d'électrode

Beaucoup de matériaux peuvent réagir électrochimiquement avec du lithium (figure 17) en suivant des mécanismes réactionnels qui leur sont propres. En fonction de l'utilisation envisagée, un matériau sera choisi en prenant en compte la capacité massique ou volumique, la densité de courant, la sécurité et le coût de production de la batterie. Ainsi, deux grandes familles de matériaux peuvent être distinguées en fonction de leur application, celle des matériaux de puissance et celle des matériaux d'énergie.

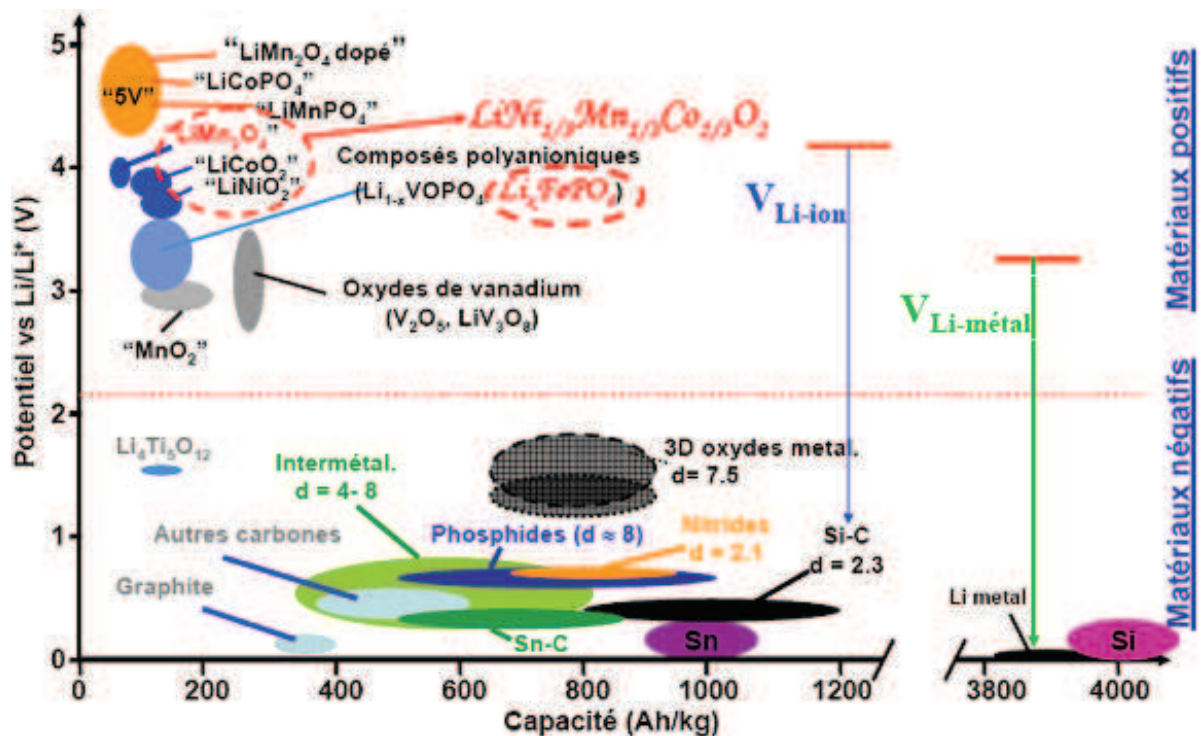


Figure 17 : Matériaux d'électrodes en fonction de leur potentiel de fonctionnement vs. Li et de leur capacité

La première partie présentera les matériaux d'électrodes qui ont été choisis pour l'étude concernant le stockage de type photovoltaïque. Quatre matériaux d'électrode négative présentant des mécanismes réactionnels vis-à-vis du lithium différents ont été sélectionnés :

- deux oxydes de titanes : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
- deux phases intermétalliques : NiP_3 et TiSnSb

La suite de ce chapitre est dédiée à un bref état de l'art concernant ces matériaux, i) leurs synthèse et propriétés physicochimiques et l'influence des méthodes de synthèse, notamment pour $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sur les performances électrochimiques en batteries, et ii) aux voies d'amélioration de leurs performances vis-à-vis du lithium. En effet les tests visés qui concernent le stockage de l'électricité d'origine photovoltaïque nécessitent une durée de vie de l'électrode importante, et ce d'autant plus que notre étude a pour but d'identifier le type de matériau, et conjointement le mécanisme électrochimique vis-à-vis du Li, convenant le mieux aux contraintes qu'implique le stockage d'énergie photovoltaïque. Une grande partie de la thèse a donc été consacrée à l'optimisation des performances électrochimiques vis-à-vis du Li des différents matériaux d'électrodes choisis.

2. Les oxydes de titane

Il existe de nombreuses phases d'oxyde de titane. Parmi les phases TiO_2 , une multitude de polymorphes existent : anatase, rutile, hollandite, brookite ou encore ramsdellite. Par la suite l'intérêt se portera plus particulièrement sur cette dernière, qui présente des propriétés électrochimiques intéressantes. Ces oxydes de titane présentent des capacités spécifiques pouvant aller jusqu'à 335 mAh.g^{-1} correspondant à la réduction totale de Ti^{4+} en Ti^{3+} dans TiO_2 , valeur proche de celle observée pour des matériaux carbonés traditionnellement utilisés comme électrode pour batteries lithium-ion. Néanmoins, même si l'insertion électrochimique de lithium dans ces matériaux a été démontrée, tous ne permettent pas une insertion réversible car ils ne présentent pas une structure cristallographique ou électronique favorable.

Parmi les oxydes de titane lithiés, les phases de structure spinelle ou ramsdellite sont les plus courantes. Les phases de structure spinelle existent dans un domaine de solution solide $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x \leq 1/3$. Parmi elles, la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) a fait l'objet d'intenses recherches motivées par ses bonnes propriétés électrochimiques (comme il sera vu

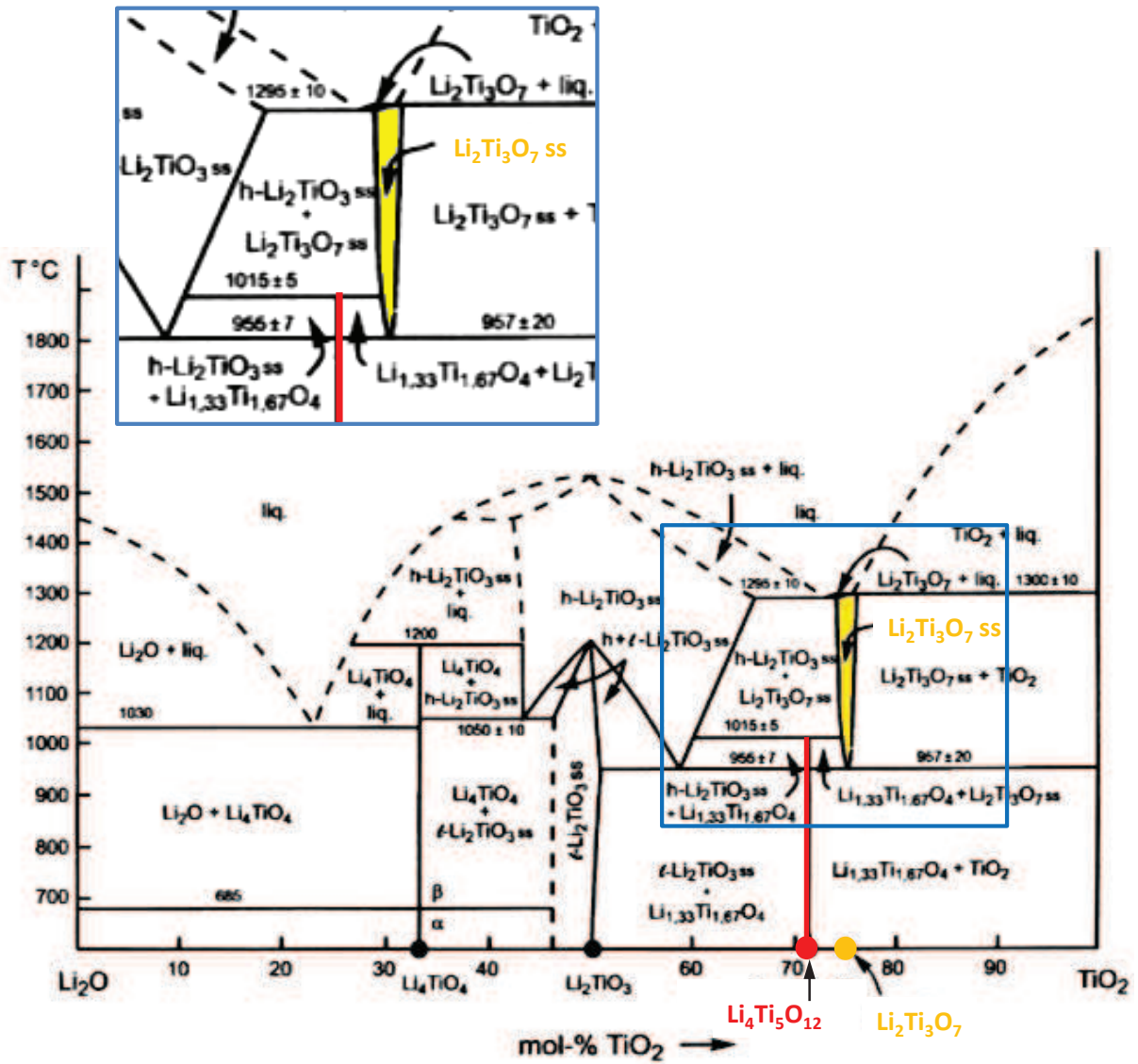
par la suite). Ce matériau est aujourd'hui utilisé dans les batteries lithium-ion commerciales de nouvelle génération (LiFePO₄ cathode/ Li₄Ti₅O₁₂ anode) .

En ce qui concerne les oxydes de titane lithiés de structure ramsdellite, ils s'inscrivent dans un domaine de solution solide Li_{1+x}Ti_{2-2x}O₄ ($0 \leq x \leq 0,14$), dont Li₂Ti₃O₇ est la phase la plus lithiée. Cette dernière n'a été que modérément étudiée malgré des performances électrochimiques très prometteuses .

Enfin, les avantages supplémentaires de l'utilisation de ces matériaux comme électrode pour batteries lithium-ion résident dans leur faible toxicité et une sécurité d'emploi grâce à leur potentiel de fonctionnement vis-à-vis du lithium supérieur à 1 V.

2.1. Le système binaire Li₂O – TiO₂

Si le spinelle Li₄Ti₅O₁₂ peut être facilement obtenu entre 800 et 1000 °C, dans le domaine de stœchiométrie correspondant à 5 moles de TiO₂ pour 2 moles de Li₂O, la phase ramsdellite Li₂Ti₃O₇ est plus difficile à synthétiser. Comme le montre le diagramme de phases représenté sur la figure 18, le composé Li₂Ti₃O₇ (R) (de structure ramsdellite) existe dans un domaine de non stœchiométrie compris entre 73 et 76 mol % de TiO₂ dans le système binaire. Il n'est formé qu'au-delà de 950 °C . Cette phase est métastable et il est nécessaire d'effectuer un refroidissement suffisamment rapide à la fin de la synthèse pour la conserver, ce qui présente le risque de perdre en cristallinité. En dessous de la température de transition, la phase ramsdellite se décompose de façon eutectoïdale en Li₄Ti₅O₁₂ de phase spinelle et TiO₂ de phase rutile (r). La température de fusion de Li₂Ti₃O₇ (R) est proche de 1300°C.

Figure 18 : Diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$

S'il y a un excès de lithium, le domaine stœchiométrique est dépassé (vers la gauche dans le diagramme), et une phase supplémentaire apparaît : Li_2TiO_3 . A noter que cette phase est inactive vis-à-vis du lithium et fait donc diminuer les performances en cyclage si celle-ci apparaît comme impureté (diminution de la capacité spécifique). Si c'est un excès de titane, la phase secondaire est le TiO_2 (r), qui est active électrochimiquement vis-à-vis du lithium. Il est possible d'effectuer un recuit de la phase $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) mais, au-delà de 530°C , elle se transforme en une phase hexagonale $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H) qui est aussi métastable comme le démontrent P. Bordet *et al.* par des analyses structurales en température. Cette phase se décompose par la suite en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinelle et TiO_2 (r) de façon irréversible.

2.2. Le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Les phases $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, et plus particulièrement $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présentent une structure spinelle apparentée à celle du minéral MgAl_2O_4 spinelle, se trouvant à l'état naturel, cristallisant dans le groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$ de réseau cubique à faces centrées. Dans le cas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, le paramètre de maille principal est de $8,357 \text{ \AA}$. Cette structure se retrouve d'ailleurs dans un grand nombre de composés minéraux. Ils sont symbolisés le plus souvent par la formule AB_2X_4 où X correspond à un anion et A et B sont des cations. Le cation A se trouve sur un site tétraédrique et les cations B sur un site octaédrique. Une inversion peut s'effectuer dans la distribution des cations jusqu'à une limite où les sites tétraédriques sont entièrement occupés par les cations B et les sites octaédriques sont partagés entre A et B, comme par exemple pour MgFe_2O_4 .

Dans la structure spinelle de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (figure 19), les sites octaédriques (en bleu) formés par les atomes d'oxygène sont occupés par la totalité des atomes de titane et $\frac{1}{4}$ des atomes de lithium et les sites tétraédriques (en gris) sont remplis par les atomes de lithium restants. Le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ possède une structure dite partiellement inversée et sa formule peut s'écrire $(\text{Li})[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$.

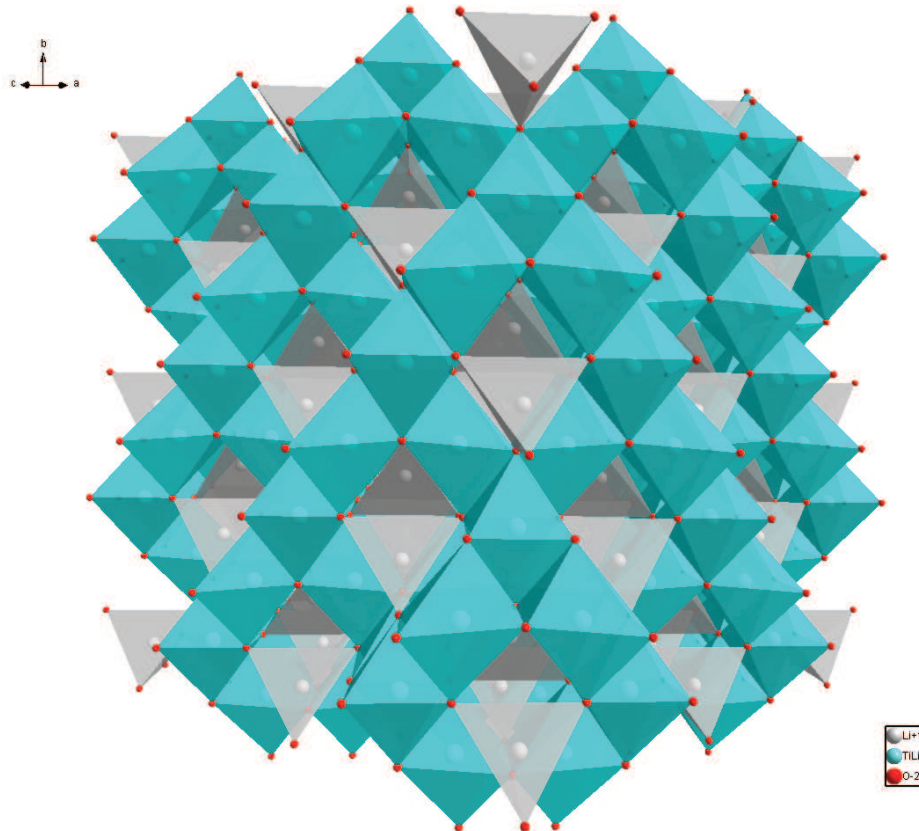


Figure 19 : Représentation de la structure du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ n'insère donc au maximum que 3 ions lithium par unité formulaire ce qui correspond à une capacité théorique de 175 mAh.g^{-1} . L'insertion électrochimique de lithium conduit à une transition de phase de type spinelle $\leftrightarrow$ NaCl et est caractérisée par un plateau de potentiel 1,55 V vs. Li (figure 20) correspondant à la réduction $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Cette insertion de lithium s'effectue dans les sites octaédriques cationiques vacants à proximité de chaque site tétraédrique occupé. La migration des ions à travers la structure se fait de façon tridimensionnelle et ne modifie ni l'empilement anionique ni les paramètres de mailles, ce qui explique la très faible expansion volumique en cyclage.

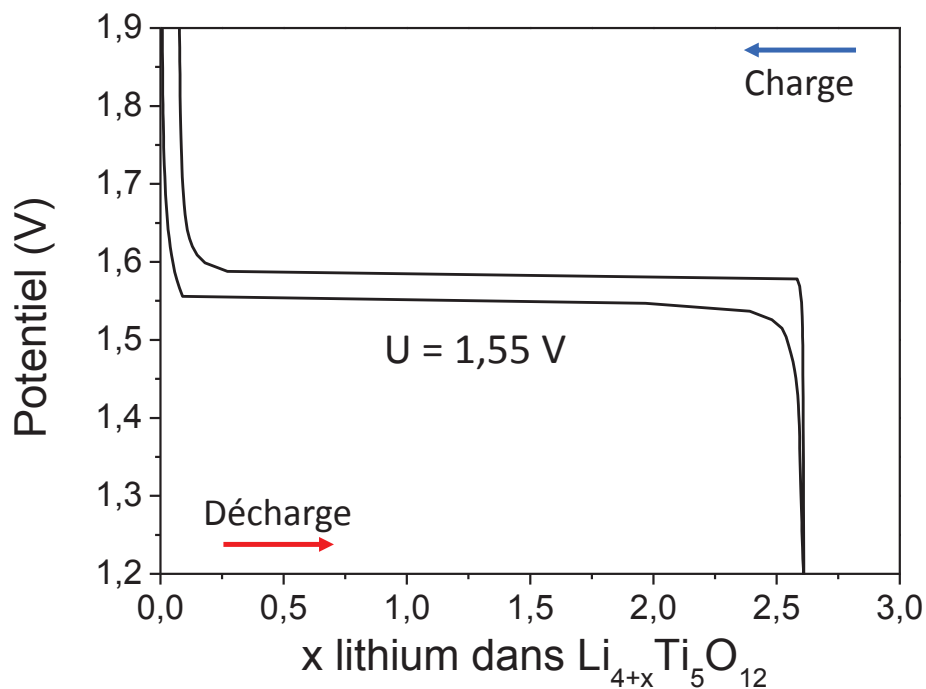


Figure 20 : Courbe électrochimique de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Ce matériau possède de nombreux avantages et est en passe de remplacer les électrodes actuelles à base de graphite malgré sa plus faible capacité spécifique, et son potentiel pénalisant l'énergie globale de la batterie Li-ion. Malgré son excellente conductivité ionique avec un nombre transport de 0,99, le maintien d'une bonne capacité est limitée par son caractère isolant électrique empêchant l'utilisation de fortes densités de courant. Depuis le début des années 1990, de nombreuses recherches s'articulent autour de l'amélioration de la conductivité électronique du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Une multitude de voies d'amélioration a été proposée, incluant de nouvelles méthodes de synthèse, l'insertion d'éléments ioniques ou non ioniques dans la structure ou l'incorporation d'éléments ou de phases annexes présentant une meilleure conductivité.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est généralement synthétisé par voie tout solide . L'avantage de cette méthode est sa facilité de mise en œuvre, mais elle ne permet pas de contrôler la taille, la morphologie et l'homogénéité de répartition des particules. Pourtant, un matériau actif très divisé possédant une grande surface de contact avec l'électrolyte pourrait permettre l'utilisation de plus fortes densités de courant . Il a été montré que le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ peut aussi être obtenu par voie sol-gel ou par voie solvothermale permettant un meilleur contrôle des paramètres texturaux et en conséquence de meilleures performances. Des voies de synthèse plus particulières sont en cours de développement, comme la combustion et la méthode par micro-onde . Cette dernière a l'avantage d'utiliser des températures de synthèse plutôt basses et des temps de réaction très courts.

De nombreuses études ont été effectuées sur l'insertion d'éléments dans la structure de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (technique plus communément appelée « dopage ») dans le but d'améliorer la conductivité électronique par la substitution des cations Li et Ti ou de l'oxygène . Cette technique permet d'abaisser la bande de gap et/ou d'insérer des lacunes électroniques pour augmenter la conductivité électronique du matériau afin d'améliorer les performances électrochimiques.

Enfin, les performances peuvent aussi être améliorées par l'ajout ou l'enrobage des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par des phases qui sont meilleures conductrices électroniques comme des couches métalliques Ag , Cu ou non métalliques comme du carbone ou des nanotubes de carbone , du SnO_2 , du TiN ou des composés organiques . Néanmoins, l'ajout de ces phases peut diminuer la surface de contact entre le matériau actif et l'électrolyte. Un compromis doit être fait entre augmenter la conductivité électronique du matériau actif et ne pas pénaliser l'accès du lithium à sa surface.

Pour conclure, le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau largement exploré dans la littérature, facile à synthétiser en grande quantité, ses voies d'amélioration sont connues et surtout, il présente une excellente tenue en cyclage. Cela en fait un matériau de référence idéal pour cette étude, qui permettra de valider les tests de stockage électrochimiques réalisés sur le banc de tests simulant la production électrique d'origine photovoltaïque. Il sera observé les effets des intermittences de courants et des variations de régime sur son mécanisme d'insertion électrochimique de lithium de type biphasé.

2.3. Les composés ramsdellite

La première description de la structure ramsdellite a été faite par Bystrom pour le γ - MnO_2 en 1949. Elle est composée d'octaèdres déformés de MO_6 . En général, les ramsdellites ont une stœchiométrie $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_4$, avec $0 \leq x \leq 2$. Dans ces matériaux, le cation A est généralement petit, chargé une fois comme Li^+ ou H^+ et occupe les sites tétraédriques au sein des canaux formés par la structure BO_6 . Une exception est faite dans ce modèle pour $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, dans lequel selon un modèle structural proposé [51] les atomes de lithium occupent à la fois les sites tétraédriques des canaux et les sites octaédriques de la structure.

a. La ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R)

Le composé $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ou $\text{Li}_{2,28}\text{Ti}_{3,43}\text{O}_8$) présente une structure de type ramsdellite, cristallisant dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pbnm et ayant pour paramètres de maille $a=5,018 \text{ \AA}$, $b=9,552 \text{ \AA}$, $c=2,945 \text{ \AA}$. Cette structure est composée d'octaèdres TiO_6 déformés reliés entre eux par les arêtes pour former des double-colonnes le long de l'axe c , comme le montre la figure 21. Un tel arrangement permet d'avoir une structure ouverte contenant de larges canaux.

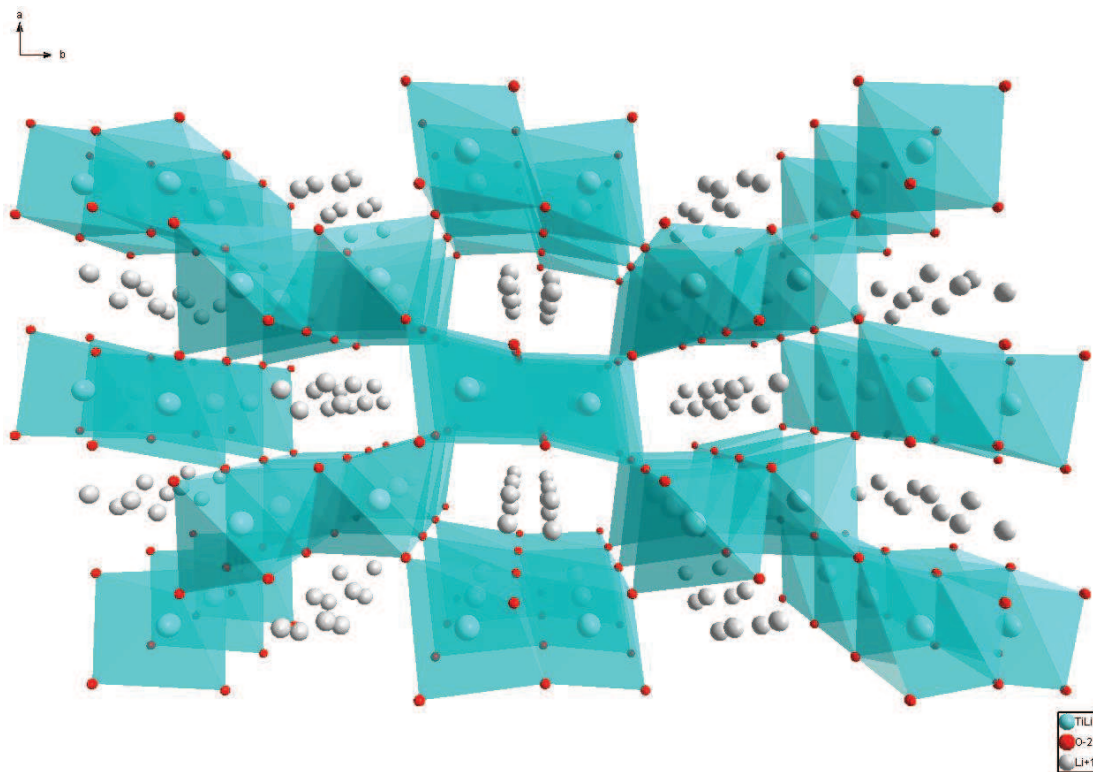


Figure 21 : Représentation de la structure ramsdellite de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ selon le plan (001)

La maille primitive est constituée de deux types d'atome d'oxygène : O(1) et O(2). En ce qui concerne la distribution des atomes de lithium et de titane, deux modèles ont été proposés :

- $(\text{Li}_{2,29}\square_{1,71})_c[\text{Ti}_{3,43}\square_{0,57}]_r\text{O}_8$, où tous les atomes de lithium sont situés dans les canaux de la structure ramsdellite. Ce modèle conduit à la présence de 0,57 lacune dans le réseau et 1,71 dans les canaux.
- $(\text{Li}_{1,72}\square_{2,28})_c[\text{Ti}_{3,43}\text{Li}_{0,57}]_r\text{O}_8$, où les atomes de lithium sont répartis à la fois sur les sites octaédriques du réseau et sur les sites tétraédriques des canaux. Dans cette représentation, il n'y a plus de lacune dans le réseau et 2,28 lacunes dans les canaux.

Une analyse par diffraction des neutrons a permis de mettre en évidence une distribution atomique intermédiaire. L'affinement des données obtenues a permis de localiser les atomes de lithium sur deux sites Li(1) et Li(2) dans les canaux et Li(3) en substitution du titane dans le réseau, validant ainsi le second modèle. Dans ce cas, la formule pourrait s'écrire $(\text{Li}_{1,768}\square_{2,232})_c[\text{Ti}_{3,43}\text{Li}_{0,558}\square_{0,012}]_r\text{O}_8$. Les positions occupées par les atomes de lithium, de titane et d'oxygène sont regroupés dans le tableau 2.

	x	y	z	Occ.	Environnement	Pos. de Wyckoff
Ti	-0,032	0,139	0,25	0,860	Octaédrique	4c
Li(3)	-0,032	0,139	0,25	0,140	Octaédrique	4c
O(1)	0,674	0,274	0,25	1,000	Tétraédrique	4c
O(2)	0,203	-0,033	0,25	1,000	Tétraédrique	4c
Li(1)	0,922	0,430	0,25	0,215	Tétraédrique	4c
Li(2)	0,532	0,051	0,25	0,215	Tétraédrique	4c

Tableau 2 : Positions des différents atomes dans la structure ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

En raison d'un encombrement stérique, les sites tétraédriques de Li(1) et Li(2) ne peuvent être occupés simultanément, puisqu'ils ne sont espacés que d'une distance inférieure à 1 Å. Leur remplissage est donc limité à 50 % statistiquement.

Le processus électrochimique de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vis-à-vis du Li, comme l'indique la courbe qui montre une évolution régulière du potentiel en fonction du taux de lithium (figure 22), est

de type monphasé et ce matériau subit donc peu de contrainte d'expansion volumique lors des échanges de lithium, il en résulte une bonne réversibilité .

West et Grins ont réussi à identifier sur la courbe galvanostatique les potentiels d'insertion de lithium dans les deux sites cristallographiques et à quantifier les contributions de chacun des deux processus (figure 22) :

- Site 1 : ne partage aucune face avec les sites octaédrique du réseau
- Site 2 : partage une face avec les sites octaédriques du réseau

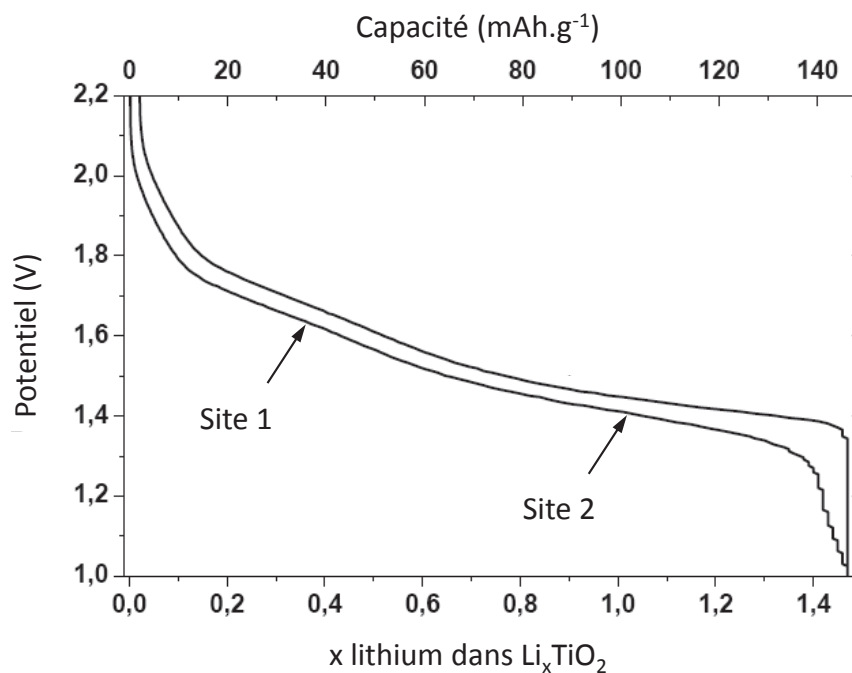


Figure 22 : Courbe électrochimique de la ramsdellite (Régime C/10)

Cependant, des études plus poussées par mesures OCV (Open Circuit Voltage) avec des temps de relaxation très longs ont montré qu'une capacité de 235 mAh.g⁻¹ pouvait être atteinte correspondant à l'insertion de 2,55 lithium . Au-delà de 2,28 ions lithium insérés, un nouvel état d'équilibre est atteint par un réarrangement structural, accompagné d'une légère dilatation volumique favorisant l'occupation des sites les moins stables. Des analyses par diffraction des rayons X in-situ ont permis de suivre le mécanisme et ont montré qu'à ce taux de lithium inséré une nouvelle phase également de structure ramsdellite est stabilisée . La figure 23 représente le comportement galvanostatique de la décharge décrit par M. E. Arroyo y de Dompablo .

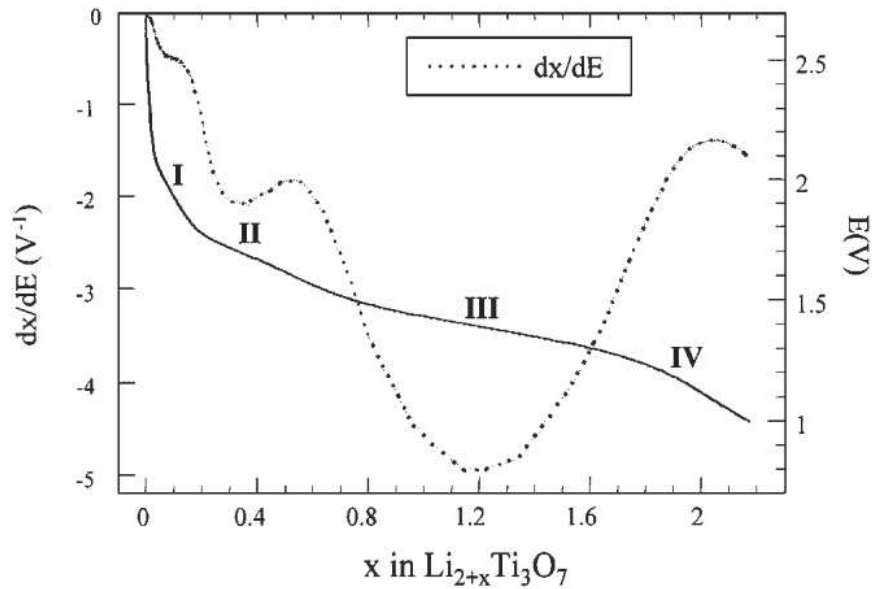


Figure 23 : Courbe galvanostatique (ligne) et sa dérivée (points) de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vs Li

Quatre processus de réduction ont été identifiés pendant l'insertion du lithium avec les bornes approximatives en lithium suivantes :

- Région I : $0 < x < 0,2$ Solution solide
- Région II : $0,2 < x < 0,6$ Solution solide
- Région III : $0,6 < x < 1,9$ Processus biphasé
- Région IV : $1,9 < x < 2,25$ Solution solide

L'existence de deux régions de processus monophasés consécutives, au début de l'insertion, peut être expliquée par un réarrangement des ions lithium entre les sites. Un autre réarrangement peut être aussi observé entre les régions III et IV. Il semblerait qu'avec $x > 2$ une seule phase de structure différente (et nouvelle) se stabilise une fois que la structure ramsdellite a atteint ses limites d'insertion. Ces processus sont associés à une diminution des paramètres de maille a et c et à une croissance du paramètre b donnant globalement un volume de maille diminué de 2% (figure 24).

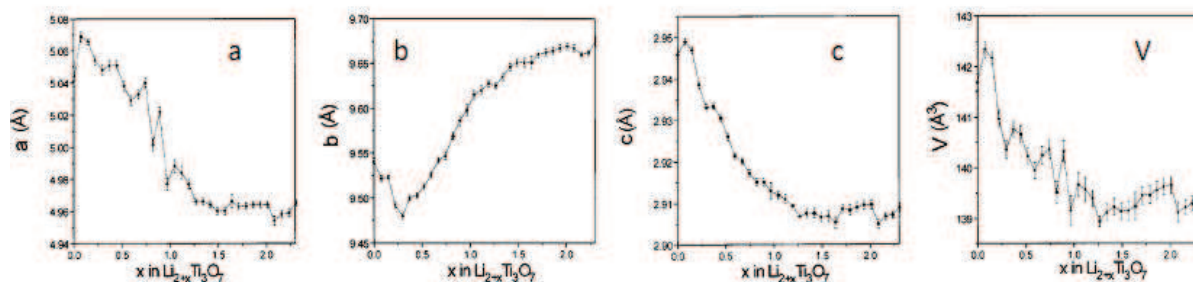


Figure 24 : Évolution des paramètres de maille de la ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lors la première décharge

La ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est généralement obtenue par voie céramique à partir des précurseurs TiO_2 et Li_2CO_3 introduits en quantités stœchiométriques. Même si il existe très peu de références dans la littérature, d'autres voies de synthèse ont été explorées. $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) a par exemple été obtenu en utilisant une synthèse par micro-ondes. L'avantage de cette méthode est la rapidité de préparation, le composé a pu être obtenu en 10 minutes avec une taille de particules d'environ 1 μm . Cependant, les performances électrochimiques des matériaux restent encore à améliorer. La mécanosynthèse a aussi permis de synthétiser la ramsdellite avec de faibles tailles de particules (jusqu'à 20 nm).

Afin d'améliorer les performances de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R), plusieurs voies d'amélioration ont été envisagées. En effet, à l'instar de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, il est possible d'envisager la substitution du titane par d'autres éléments de transition ou par des éléments du bloc p (non métaux) afin de créer des défauts au sein de la structure. Ces derniers peuvent permettre une amélioration de la capacité en modifiant la taille des canaux. Cependant, le domaine de stabilité de ces matériaux étant limité, il est difficile d'obtenir des solutions solides dans le système ternaire $\text{Li}_2\text{O} - \text{X} - \text{TiO}_2$. Le travail de thèse de M. Van Thournout s'est articulé autour de la substitution du titane par du fer, du nickel et de l'aluminium. La substitution du titane par du fer à hauteur de 5% permet de stabiliser la phase à des températures inférieure à 1000 °C. Cependant, même si la tenue en cyclage a été améliorée, les capacités spécifiques sont limitées par la participation de la réduction du fer lors l'insertion électrochimique du lithium. Une bi- et une tri-substitution ont été réalisées afin de limiter cet effet et d'augmenter les capacités spécifiques.

Un autre axe d'amélioration concerne l'enrobage (ou coating) des particules par du carbone afin d'améliorer la conductivité électronique de la ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Une partie du

travail de thèse de C. Villevieille a concerné la mise au point d'une méthode de synthèse par voie céramique sous atmosphère contrôlée avec du sucre comme source de carbone .

Malgré l'absence de mise en évidence claire du coating, des modifications structurales ont été observées en fonction des conditions de synthèse . Il est apparu qu'en présence de sucre et sous flux de gaz réducteur Ar/H_2 , un composite ramsdellite (déficient en lithium)/spinel est stabilisé. Ce dernier présente une capacité spécifique de 190 mAh.g^{-1} se rapprochant pour la première fois de la capacité théorique (235 mAh.g^{-1}). L'hypothèse retenue est qu'une partie du carbone élémentaire créé lors de la synthèse s'insère dans les sites tétraédriques (canaux) de la structure ramsdellite. Les atomes de lithium ainsi extrudés de la ramsdellite provoquent la stabilisation d'une phase annexe plus riche en lithium telle que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou Li_2TiO_3 .

b. La ramsdellite TiO_2 (R)

La phase ramsdellite délithiée TiO_2 (R) est peu stable et par conséquent difficile à préparer. Quelques rares études ont néanmoins montré que TiO_2 (R) pouvait être stabilisé, en plusieurs étapes complexes d'extraction électrochimique du lithium de $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ ramsdellite (synthétisé par voie céramique) .

Comme le montre la figure 25, les sites tétraédriques des canaux de la structure ramsdellite sont complètement vidés et le réseau formé par les octaèdres de TiO_6 est conservé. Les paramètres de mailles $a = 4,902 \text{ \AA}$, $b = 9,459 \text{ \AA}$, $c = 2,529 \text{ \AA}$ sont diminués par rapport à la phase lithiée, mais le groupe d'espace Pbnm est conservé. Ces canaux sont plus étroits que ceux de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mais ils apparaissent plus accessibles pour des raisons stériques ou électroniques. Les positions des atomes sont regroupées dans le tableau 3.

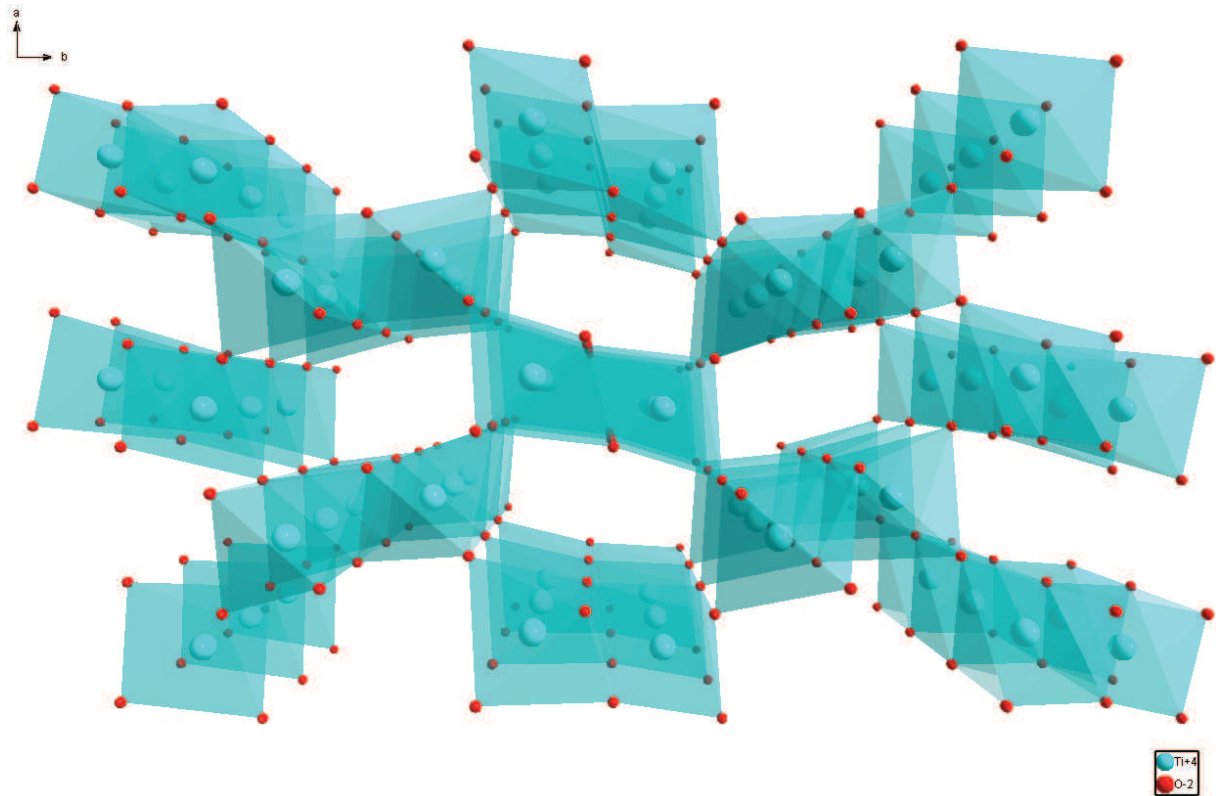


Figure 25 : Représentation de la structure ramsdellite de TiO_2 selon le plan (001)

	x	y	z	Occ.	Environnement	Pos. de Wyckoff
Ti	0,935	0,137	0,25	1,00	Octaédrique	4c
O(1)	0,636	0,266	0,25	1,00	Tétraédrique	4c
O(2)	0,021	-0,028	0,25	1,00	Tétraédrique	4c

Tableau 3 : Positions des différents atomes dans la structure ramsdellite TiO_2

L'insertion réversible des atomes de lithium se fait dans les sites tétraédriques permettant d'atteindre une capacité spécifique de 285 mAh.g^{-1} , s'approchant de la capacité théorique de 335 mAh.g^{-1} correspondant à la réduction totale des atomes de titane. Le cyclage peut être réalisé sous courant élevé mais s'accompagne alors d'une augmentation de la polarisation. Gover *et al.* ont reporté une capacité spécifique réversible de 300 mAh.g^{-1} au premier cycle chutant à 200 mAh.g^{-1} après 60 cycles. D'après Kuhn *et al.*, la courbe galvanostatique de la première décharge (figure 26), possède plusieurs particularités, avec la présence de deux domaines de potentiel correspondant au remplissage des sites tétraédriques (nommés T1 et T2 sur la courbe) de la structure ramsdellite:

- entre 2,5 et 1,3 V correspondant à l'intercalation de première moitié de lithium se fait de façon topotactique ;
- Entre 1,3 V et 1,0 V correspondant à l'insertion du reste du lithium selon un processus biphasé.

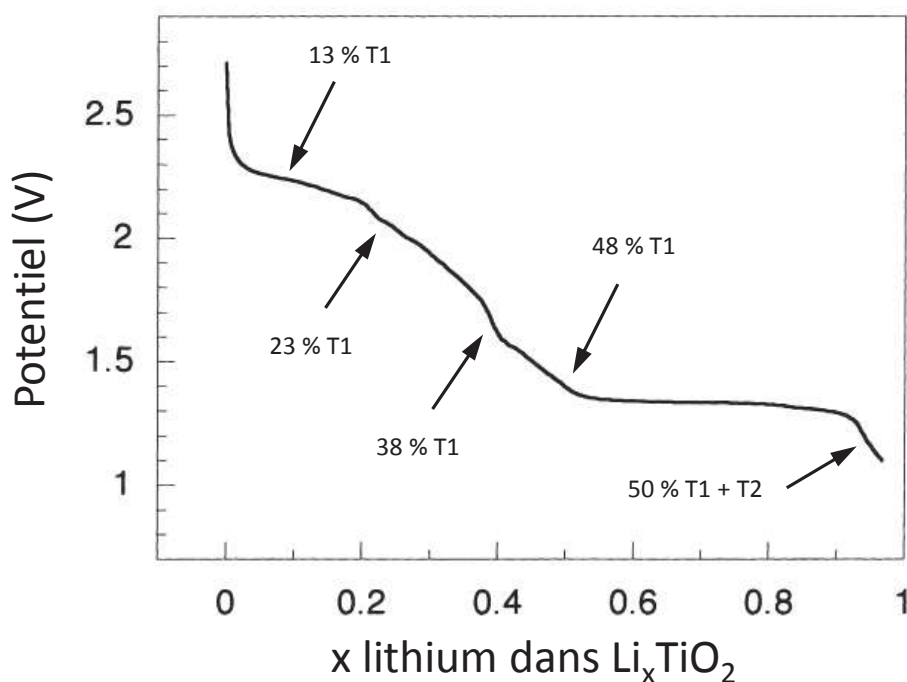


Figure 26 : Courbe galvanostatique de la première décharge de TiO_2 (R)

Les composés de structure ramsdellite sont incontestablement de bons candidats en tant qu'électrode pour batteries Li-ion. Les récentes améliorations en termes de capacité spécifique et tenue en cyclage, notamment par la substitution des atomes de titane ou par la création de composites par ajout de carbone lors des synthèses, ont permis d'envisager d'améliorer leurs performances. Nous verrons dans la partie II que cette démarche a été poursuivie en modifiant les protocoles de préparation pour encore optimiser les performances de ce matériau avant de les tester en condition de stockage de l'énergie photovoltaïque (partie III). De plus, leurs mécanismes de réaction vis-à-vis du lithium étant bien connus, il sera plus aisé de comprendre l'impact des intermittences de production photovoltaïque et des variations de courant sur les mécanismes et performances de ce type de matériaux.

3. NiP_3 : Un matériau de conversion

Il existe de nombreuses données concernant la cristallographie et les propriétés physiques des phases $\text{Ni}_x\text{-P}_y$, mais les connaissances concernant la réactivité électrochimique de ces phases vis-à-vis du Li sont peu connues. Néanmoins, depuis quelques années, il est possible de relever quelques études concernant des phases riches en Nickel . Par ailleurs concernant les phases riches en phosphore NiP_3 , NiP_2 et NiP les travaux de S. Boyanov ont largement contribué à faire avancer la compréhension des mécanismes électrochimiques vis-à-vis du lithium.

3.1. Le diagramme binaire Ni-P et les voies de synthèse de NiP_3

Les premières études sur le système binaire Ni-P datent du début du XX^e siècle. En 1908, Konstantinow présente ses travaux sur les composés binaires riches en nickel Ni_3P , Ni_5P_2 et Ni_2P mais ne parvient pas à obtenir des phosphures de nickel purs plus riches en phosphore. En 1938, Nowotny et Heinglein parviennent à obtenir Ni_7P_3 . La même année, Blitz et Heimbrecht obtiennent trois composés de formule Ni_5P_4 , NiP_2 et NiP_3 . La **figure 27** représente le diagramme d'équilibre des phases binaires nickel phosphore en fonction de la température. Il reste à ce jour incomplet mais il comporte tout de même huit composés définis et une phase (Ni_2P). Deux des huit composés peuvent exister sous deux polymorphes, Ni_5P_2 (α et β) et NiP_2 (monoclinique ou cubique). $\text{Ni}_{1,22}\text{P}$, NiP et NiP_3 sont des phases métastables. Dans le système binaire Ni-P, NiP_3 est le composé qui a le plus fort taux de phosphore.

NiP_3 peut être préparé par voie céramique (entre 700 et 900 °C). La montée en température lors de la synthèse doit se faire lentement pour éviter une explosion due à la vaporisation brutale du phosphore. Comme NiP_3 n'est stable qu'à haute température, une trempe est nécessaire pour figer cette phase. NiP_2 et Ni_5P_4 sont les impuretés le plus souvent observées. Ces phases, même minoritaires, sont susceptibles de perturber les mécanismes électrochimiques car elles réagissent également vis-à-vis de lithium.

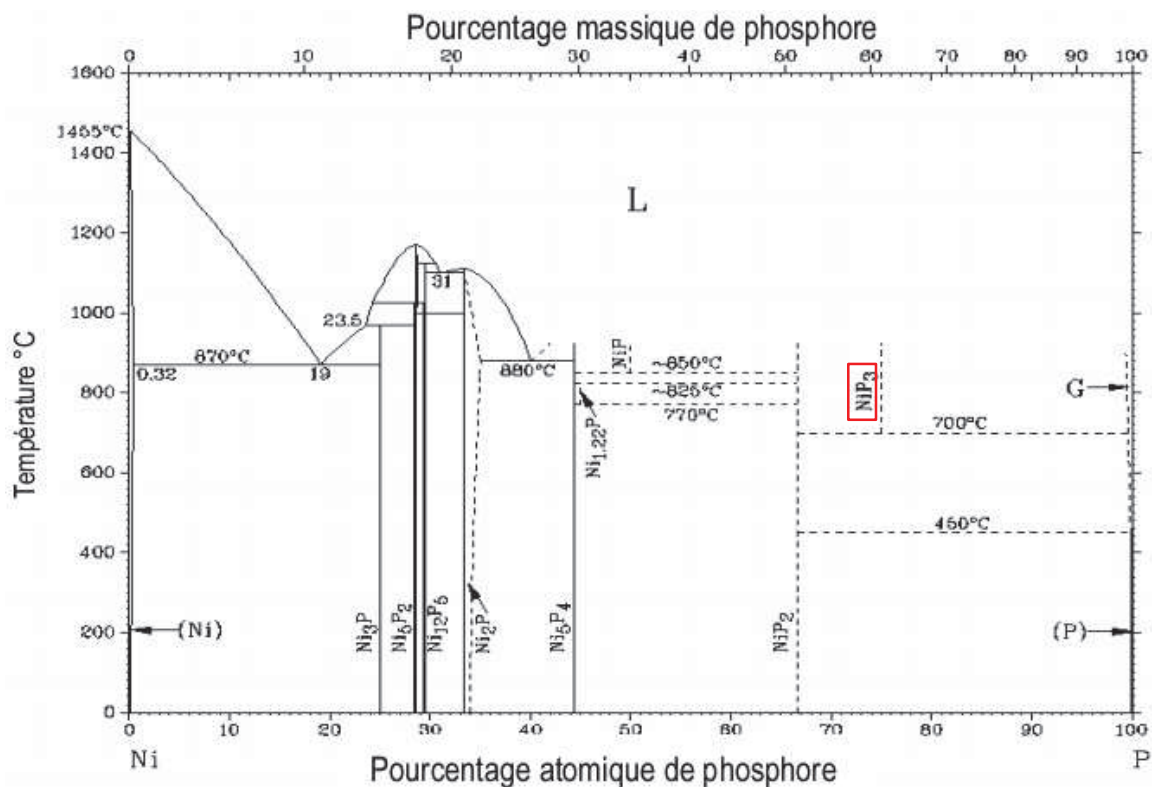


Figure 27 : Diagramme de phase Ni-P en fonction de la température

3.2. Propriétés structurales de NiP₃

Le composé NiP₃ fait partie de la famille des skutterudites binaires (MX₃ : M= Co, Rh, Ir, Ni et X = P, As, Sb) et cristallise dans un réseau cubique, dans le groupe d'espace Im-3, avec huit unités formulaires par maille (figure 28) et un paramètre de maille principal de 7.819 Å.

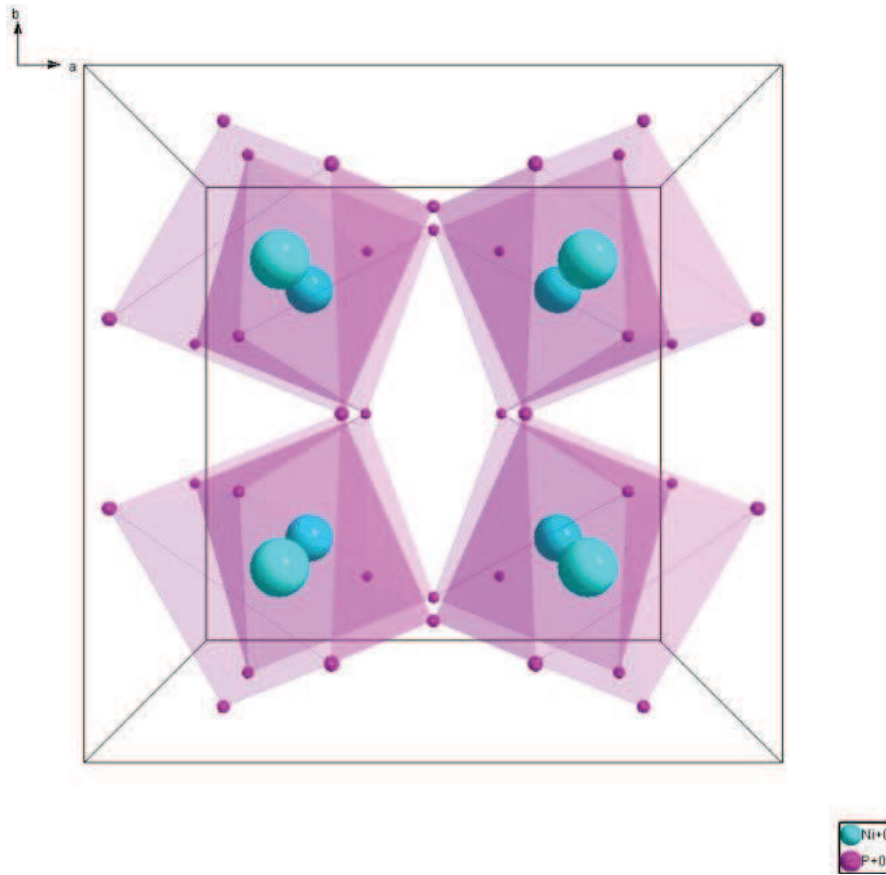
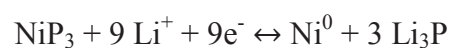


Figure 28 : Représentation de la maille cubique de NiP_3 selon le plan (100)

Les atomes de nickel sont au centre d'octaèdres d'atomes de phosphore (ou d'arsenic ou d'antimoine). Cette structure présente des sites vacants $2a(000)$, ce qui peut permettre, dans le cas des arséniures et antimoniures, l'insertion d'atomes en créant une déformation de la structure. En cela, les phases skuttérudite peuvent être intéressantes pour des applications thermoélectriques où dans ce cas des atomes de terres rares sont insérés dans la structure. Dans le cas du phosphure, les expériences ont montré que l'insertion électrochimique du lithium n'est pas possible dans ce site pour des raisons stériques.

3.3. Comportement électrochimique

NiP_3 réagit avec 9 ions lithium par unité formulaire et possède une capacité théorique de 1590 mAh.g^{-1} correspondant à la réaction de conversion suivante :



Les précédents tests électrochimiques, suivis par analyses DRX in situ (figure 29), ont montré que les mécanismes de réaction vis-à-vis du lithium résultent d'un processus de conversion après une étape de formation d'une phase intermédiaire Li_xNiP_y , caractérisée par un pic principal de diffraction à $20,5^\circ$ (2θ) (entouré en rouge). Un seul plateau de potentiel apparaît pourtant lors de la première décharge à 0,5 V. Ce mécanisme se rapproche de celui de NiP_2 , tous deux décrits dans la thèse de S. Boyanov . En fin de première décharge, l'électrode est amorphisée avec présence de pics très larges correspondants à Li_3P et il n'y a pas de recristallisation d'une quelconque autre phase lors de la charge.

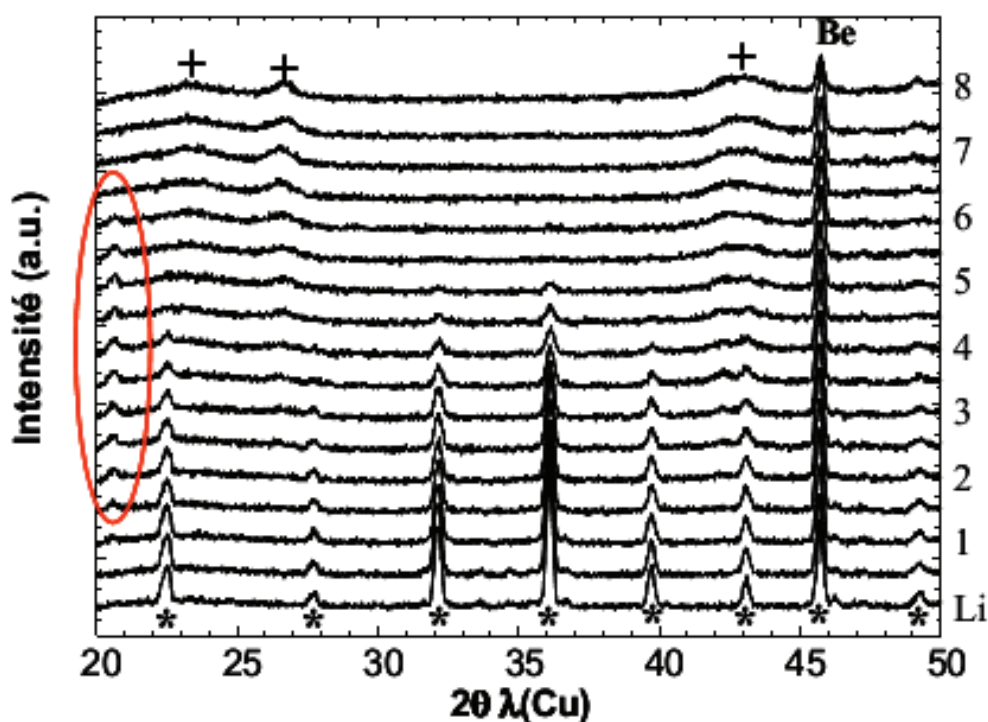


Figure 29 : Représentation des diffractogrammes RX in situ de la première décharge de NiP_3

Une relativement bonne cyclabilité (limitée à 20 cycles) n'a été jusqu'à présent obtenue qu'en limitant la fenêtre de potentiel et en excluant les régions à bas potentiel, comme le montre la figure 30. Cependant, la capacité spécifique est fortement limitée et certains mécanismes sont supprimés. Cette étude de cyclabilité était faite à partir de l'électrode poudre, avec simple ajout d'additif conducteur (noir de carbone), sans liant ni quelconque mise en forme.

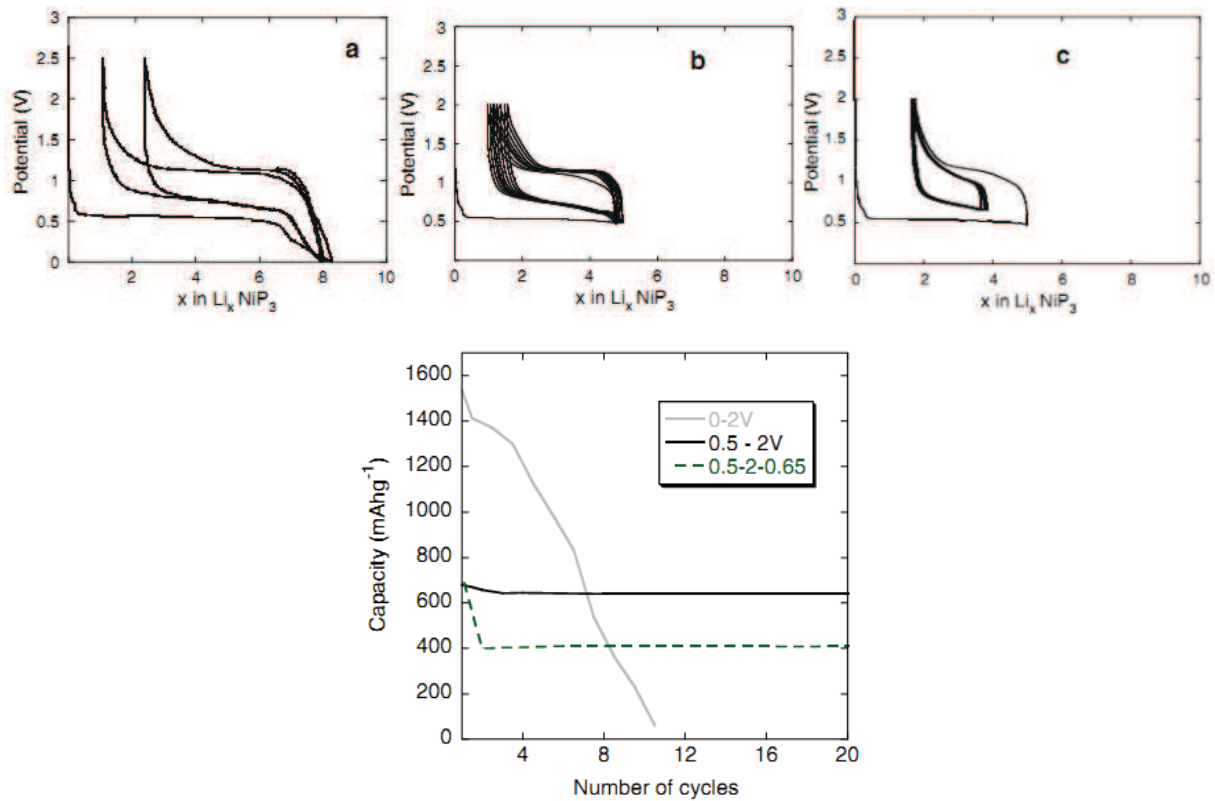


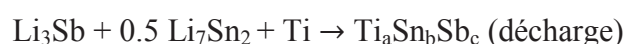
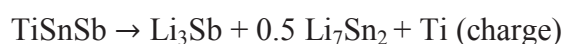
Figure 30 : Courbes galvanostatiques de NiP_3 vis-à-vis du lithium en régime $C_{/10}$ entre a (2,5 - 0 V), b (2 - 0,5 V) et c (0,5 - 2 - 0,65 V) et récapitulatifs des capacités spécifiques correspondantes

Dans la recherche de matériaux ayant de grandes capacités spécifiques, il faut se tourner vers des matériaux ayant des mécanismes électrochimiques vis-à-vis du lithium différents des matériaux d'intercalation. C'est le cas des intermétalliques qui suivent des mécanismes de formation d'alliages lithiés ou de conversion. Jusqu'à maintenant leur étude est restée fondamentale, liée à l'analyse du mécanisme, car dans l'ensemble ces matériaux présentent une mauvaise cyclabilité, qui peut être inhérente i) au mécanisme de conversion qui requière une énergie considérable pour la réversibilité en charge et ii) à la forte expansion volumique lors du cycle charge/décharge. De récentes améliorations de tenue en cyclage ont été obtenues grâce à la formulation d'électrode adaptées et seront développées plus tard dans ce mémoire. La durée de vie de NiP_3 améliorée par la formulation d'électrode (Partie II), il sera envisageable et intéressant de l'étudier en condition de stockage de l'énergie électrique d'origine photovoltaïque et d'étudier les effets des régimes variables et des relaxations imposées par les intermittences de production.

4. TiSnSb

TiSnSb est la seule phase ternaire connue dans le système ternaire Ti-Sn-Sb et a été étudié dans la thèse de C. Marino (soutenance le 25/10/12).

Il a été démontré que cette phase suit un mécanisme électrochimique vis-à-vis du lithium de conversion qui a été identifié par DRX, Mössbauer de ^{119}Sn et ^{121}Sb et RMN du ^7Li . En 1^{ère} décharge, TiSnSb réagit avec le lithium pour former simultanément Li_3Sb et un alliage Li_xSn dont la teneur en lithium augmente au cours de la lithiation jusqu'à Li_7Sn_2 . Lors de la charge, la ou les espèce(s) créée(s) n'ont pas pu être totalement identifiée(s) à ce stade mais les investigations réalisées permettent de croire à la reformation d'une phase ternaire de type $\text{Ti}_a\text{Sn}_b\text{Sb}_c$ durant la charge.



La formulation d'électrode a permis d'améliorer considérablement le maintien de la capacité de TiSnSb. La meilleure formulation correspond à l'utilisation de CMC comme liant et d'un mélange d'Y50A et VGCF comme additifs carbonés. Avec des proportions 70%wt de TiSnSb, 18%wt d'additif carboné et 12% de CMC. Ainsi une capacité de 550 mAh.g^{-1} peut être maintenue pendant 250 cycles (C, 4C). Cette formulation amène une excellente percolation électronique et permet de mieux absorber les variations volumiques intervenant lors du cyclage, ainsi de très bonnes performances sont maintenues même pour des régimes de cyclage rapides.

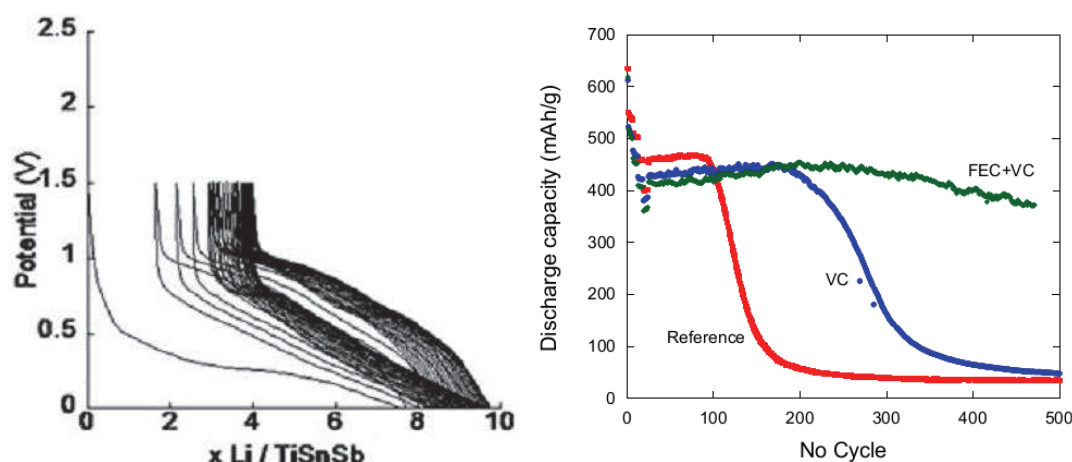


Figure 31 : Courbes galvanostatique de TiSnSb vis-à-vis du lithium en régime C_5 et capacité spécifique en régime 4C avec différents additifs dans l'électrolyte

***Partie II : Synthèse et optimisation de matériaux
d'électrode pour batteries lithium-ion***

Chapitre 1 : Synthèse et optimisation d'électrodes négatives $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de structure spinelle est un des matériaux les plus prometteurs comme matériau d'électrode négative pour batterie Li-ion. Il présente de bonnes performances électrochimiques vis-à-vis du lithium, notamment une excellente cyclabilité. Ceci en fait le candidat idéal pour les tests de validation des bancs de simulations en condition de stockage de l'énergie photovoltaïque

La méthode de synthèse par voie céramique à partir des quantités stœchiométriques de précurseurs a été privilégiée pour sa simplicité de mise en œuvre. Afin d'optimiser les performances électrochimique du matériau, un travail d'optimisation des électrodes a été effectué.

Les matériaux synthétisés seront ensuite caractérisés et les performances électrochimiques vis-à-vis du lithium des électrodes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ après formulation seront évaluées.

I. Synthèse et caractérisation

1. Synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

La synthèse par voie céramique tout solide « one pot » a été utilisée pour synthétiser le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Un mélange stœchiométrique TiO_2 (UMICORE, 45% Anatase / 55% rutile) et Li_2CO_3 (UMICORE) sous forme de poudre est broyé mécaniquement avec 15 % de cellulose. Le mélange est introduit dans une jarre en agathe (99,9% SiO_2) de volume 45 ml et contenant 4 billes (en agathe également) de 15 mm de diamètre. Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire de laboratoire (Fritsch, Pulvérisette 7) à une vitesse de rotation de 500 rpm pendant 15 minutes. Le traitement thermique s'effectue ensuite sous air à 800 °C pendant 60 minutes. L'échantillon subit enfin une trempe sous air à température ambiante. Un matériau blanc et très aggloméré est obtenu, il est réduit en poudre fine par broyage manuel.

2. Caractérisation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

2.1. Analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)

Un affinement du profil de raie a été effectué par méthode de LeBail . Tous les pics ont été identifiés et indexés en accord avec les données de la littérature correspondant au spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pure (figure 32) .. Les paramètres cristallographiques affinés sont $8,358(1)$ Å pour le paramètre de maille et $583,76(1)$ Å³ pour le volume de maille.

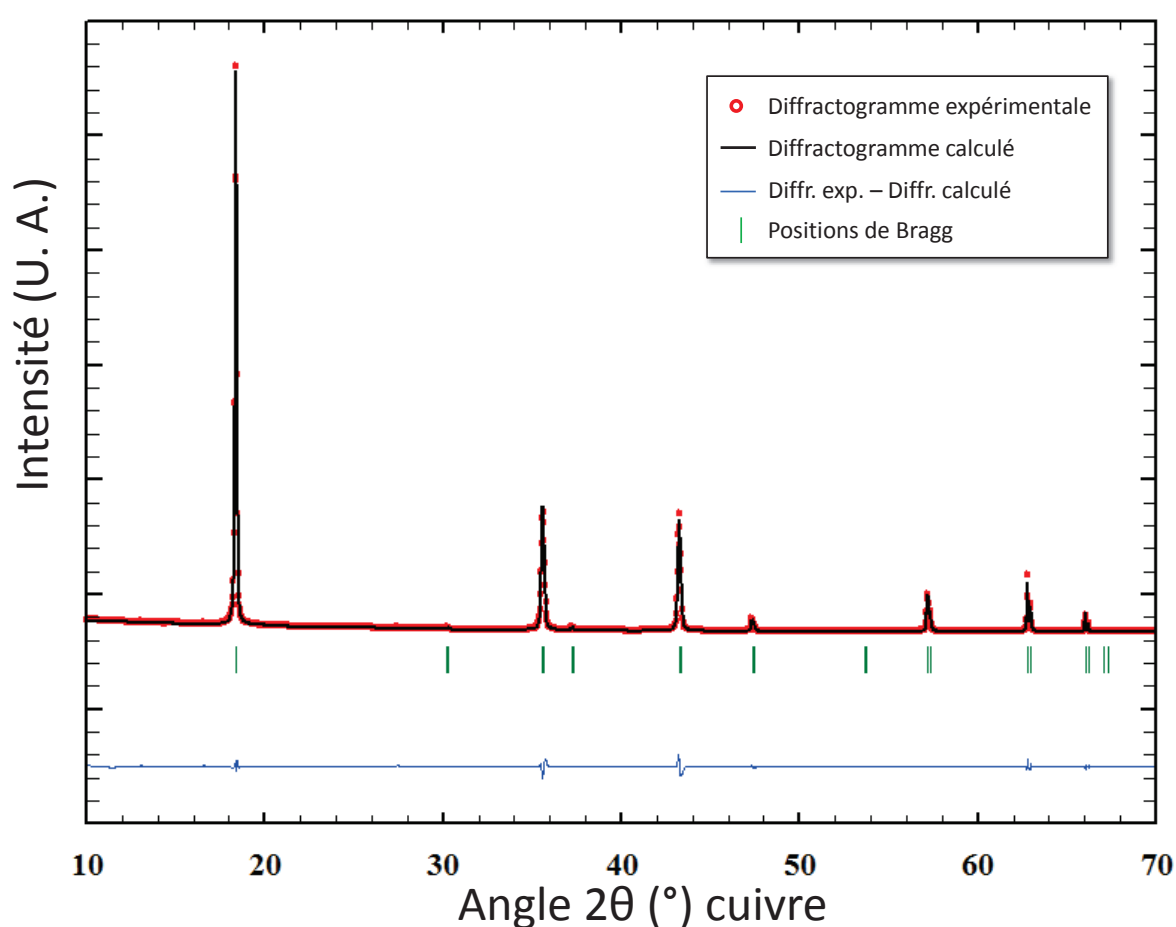


Figure 32 : Diffractogramme de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et son affinement par la méthode de LeBail

2.2. Analyse texturale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage et les clichés sont représentés sur la figure 33. Ils montrent un matériau fortement aggloméré, composé de particules de dimension comprise entre 0,1 et 1 μm . Il n'y a plus de trace visible de la cellulose (aspect fibreux) dans le matériau. En effet, le traitement thermique sous air entraîne la combustion des agents carbonés. Le carbone se dégage sous forme de dioxyde de carbone.

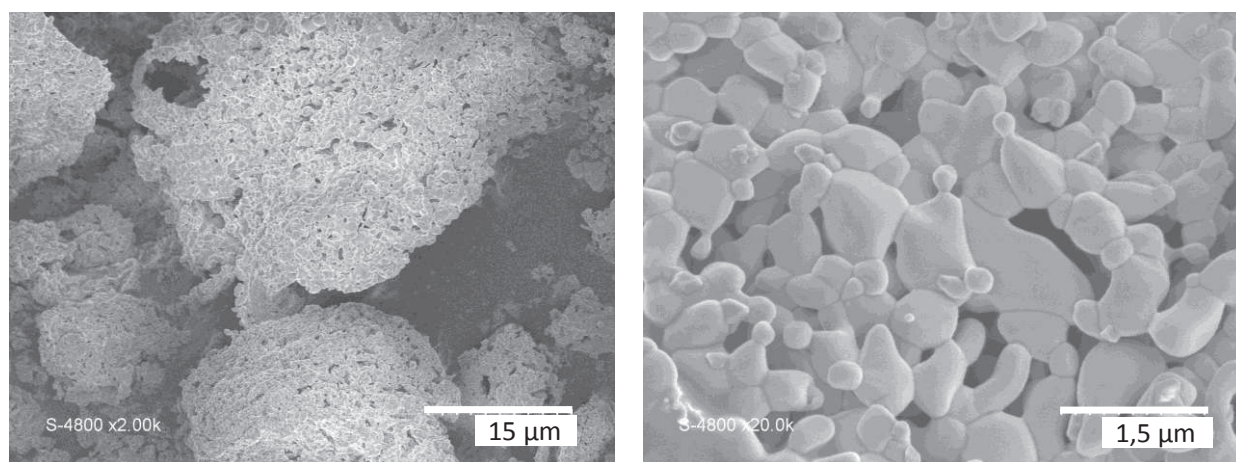


Figure 33 : Clichés MEB du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisé par voie céramique tout solide

II. Mise en forme de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

De manière générale, le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau présentant de bonnes performances électrochimiques, mais uniquement quand sa mauvaise conductivité électronique est améliorée. Une des voies d'amélioration de ces performances consiste à optimiser la conception des électrodes afin d'en améliorer la percolation électronique. Ce matériau, très connu des industriels, a pu être mis en forme à la SAFT à Bordeaux, une société spécialisée dans la conception et l'étude des batteries de haute technologie. Les électrodes ont été préparées par le mélange homogène de 91 % massique de matériau actif, 5 % de carbone black et 4 % de liant polymère (CMC). Le mélange est étalé sur une feuille de cuivre pour former un film polymère adhérent, puis calandré pour obtenir un film compact et régulier. Avant mise en batterie, les électrodes sont séchées à 100 °C sous vide au Büchi.

1. Etude texturale des films

Pour étudier les effets de la mise en forme industrielle de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une étude morphologique par microscopie à balayage a été effectuée sur les électrodes. La figure 34 montre des clichés MEB de la surface (A) et en coupe (B) de ces dernières.

La surface présente une répartition homogène des grains de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de carbone. A plus fort grossissement, il est possible d'observer que le broyage a séparé les agglomérats de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ précédemment observés en particules présentant une taille d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. De plus petits grains, d'une taille d'environ 100 nm , correspondant au carbone sont agglomérés probablement par le liant.

Les observations en coupe montrent que le film déposé sur le cuivre a une épaisseur homogène de $50\text{ }\mu\text{m}$. Le film a une surface lisse et paraît dense ce qui permet d'envisager une bonne percolation électronique de l'électrode.

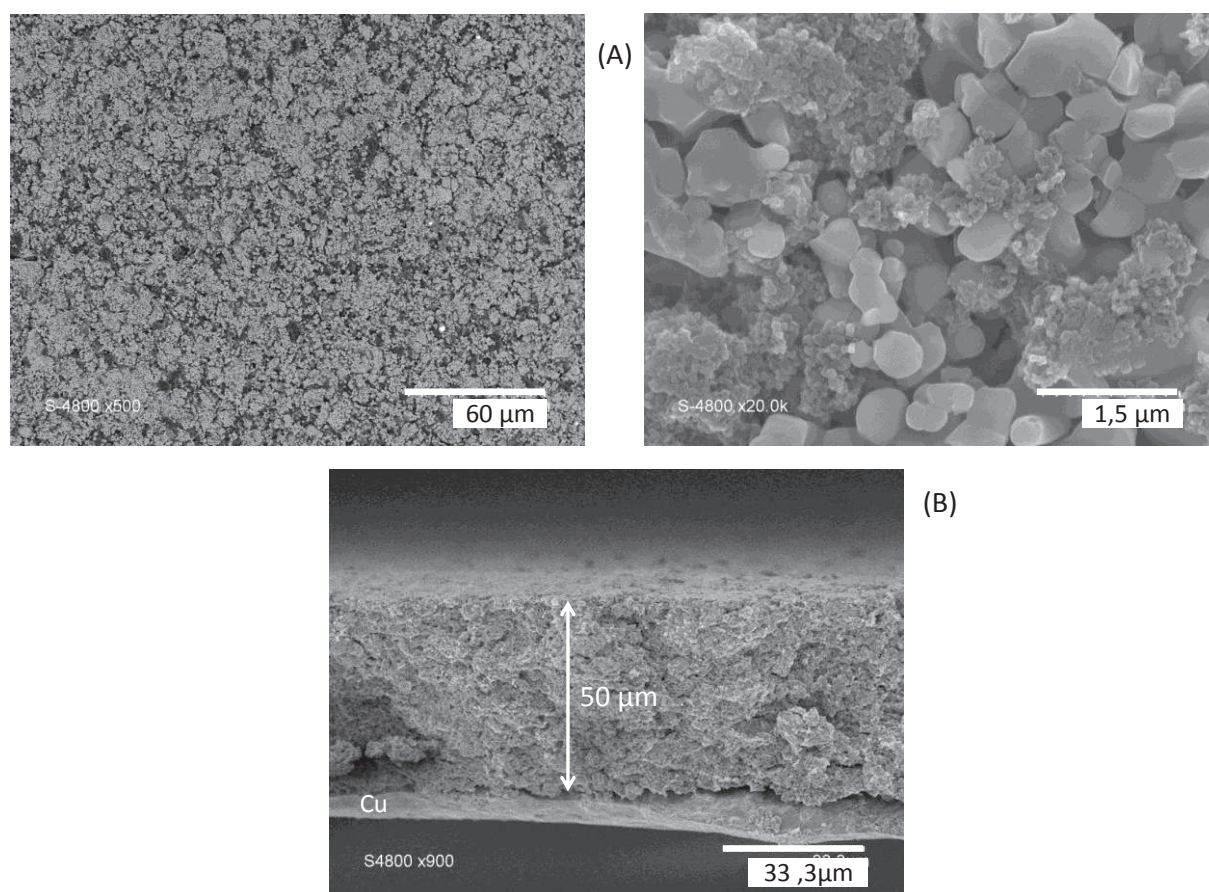


Figure 34 : Clichés MEB de la surface (A) et en coupe (B) du film $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ élaboré de façon industrielle

2. Performances électrochimiques

La figure 35 montre que la courbe galvanostatique met en évidence le plateau de potentiel à 1,55V qui suggère le mécanisme d'insertion biphasé du lithium dans la structure caractéristique de la transformation de phase réversible de type spinelle – NaCl. Cette figure compare les courbes électrochimiques d'une électrode composée d'un mélange de poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de carbone black (20% en masse) (a) et celle de l'électrode préparée de façon industrielle (b). Le travail sur la mise en forme du matériau permet de réduire la polarisation (différence entre le potentiel de charge et celui de la décharge) ce qui est synonyme d'une diminution des effets résistifs au sein de l'électrode.

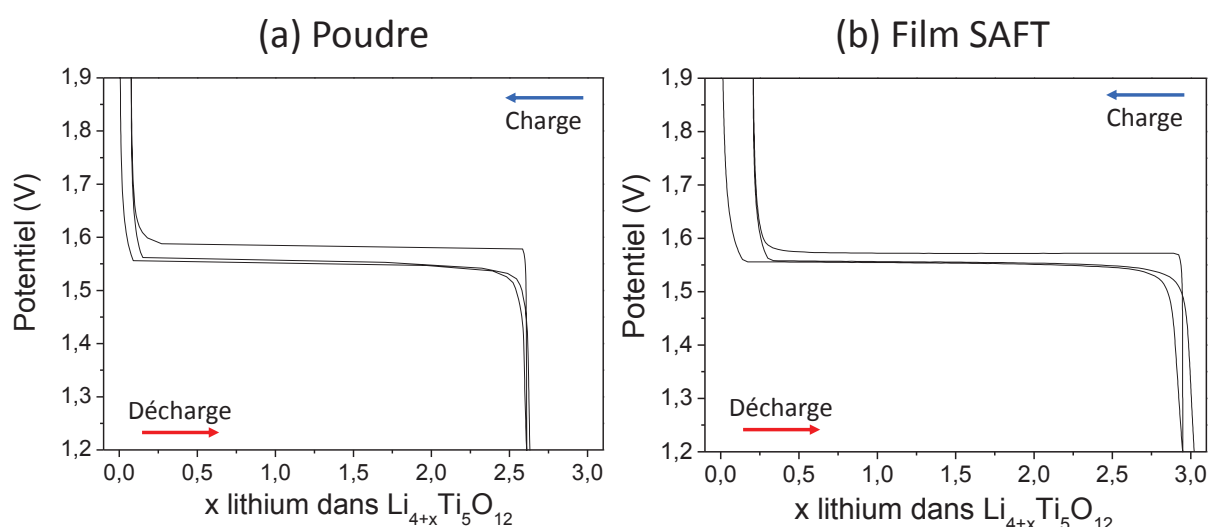


Figure 35 : Comparaison de courbes galvanostatiques à régime $C/5$ entre une électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sous forme de poudre (a) et une électrode élaborée à la SAFT (b)

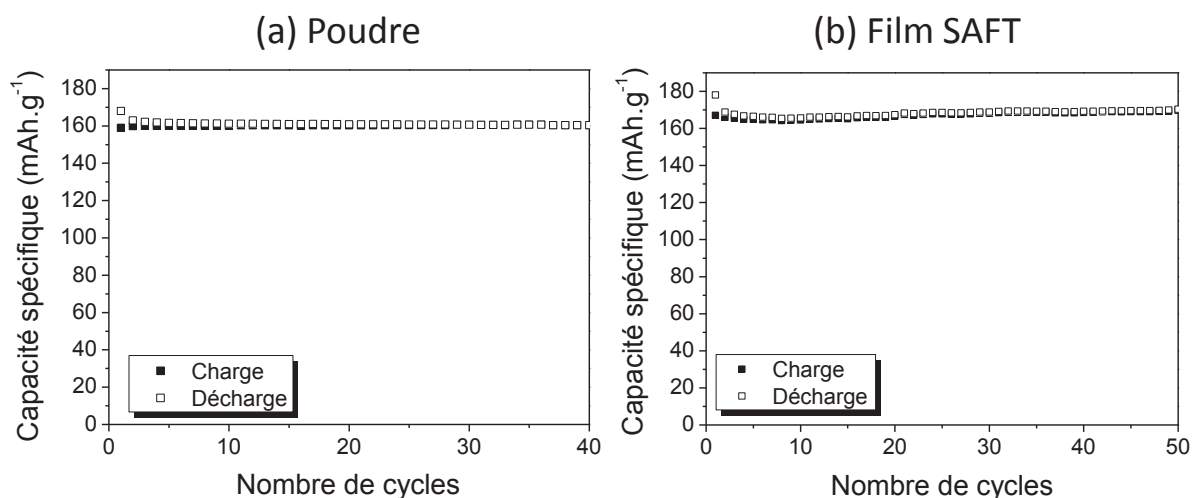


Figure 36 : Comparaison des capacités spécifiques à régime $C/5$ entre une électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sous forme de poudre (a) et une électrode élaborée à la SAFT (b)

Trois moles de Li, au maximum, par mole de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ peuvent être insérées de façon réversible, ce qui correspond à une capacité théorique de 175 mAh.g^{-1} . Ce matériau montre une excellente réversibilité, grâce notamment à sa faible expansion volumique au cours de l'insertion/désinsertion du lithium.

L'électrode préparée de façon industrielle (figure 36 (b)) permet de maintenir une capacité proche de 170 mAh.g^{-1} alors que sans formulation d'électrode (a), la capacité est limitée à 160 mAh.g^{-1} . La cyclabilité est aussi nettement améliorée.

III. Conclusions

Le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau bien connu et déjà commercialisé comme matériau actif d'électrode négative pour batterie Li-ion. Il a été obtenu pur et bien cristallisé par voie céramique. Cependant, ce matériau, de caractère isolant électronique, limite l'utilisation de fortes densités de courant.

Afin d'envisager une utilisation comme matériau de référence pour une étude en condition de stockage de l'énergie électrique d'origine photovoltaïque, une optimisation des performances a été obtenue par un travail sur la mise en forme de l'électrode de qualité industrielle à la SAFT.

La formulation de l'électrode a pour effet d'améliorer la percolation électronique par l'ajout d'un matériau conducteur carboné (carbone black) et le mélange intime avec un liant polymère (CMC) ce qui s'est traduit par la diminution de la polarisation, liée aux effets résistifs du système électrochimique. Le broyage a permis de réduire les agglomérats améliorant la surface de contact avec l'électrolyte. La capacité spécifique s'est légèrement améliorée atteignant une valeur moyenne sur 50 cycles de 170 mAh.g^{-1} , proche de la valeur théorique (175 mAh.g^{-1}).

Chapitre 2 : Synthèse et optimisation d'électrode négative $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

I. Synthèse et caractérisation

Dans cette partie, les conditions de synthèse utilisées pour l'élaboration des ramsdellites $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ modifiées par du carbone seront détaillées. Une étude préalable réalisée dans l'équipe avait montré l'intérêt d'introduire un agent carboné lors de la synthèse, sous certaines conditions. Ce protocole a été enrichi et plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour déterminer l'influence :

- i) du taux d'agent carboné (sucrose) ;
- ii) du gaz utilisé, ainsi que de son débit ;
- iii) la température de synthèse ;
- iv) Le rôle du carbone lors de la synthèse et sa nature ;

sur la structure et la morphologie de la ramsdellite

Une quantification du carbone résiduel par combustion (ICP), ainsi que l'exploration texturale par Microscopie Electronique en Balayage (MEB) et la détermination structurale par affinement des diffractogrammes de rayons X (DRX) des produits obtenus seront employées. Afin de comprendre l'influence des paramètres de synthèse sur les mécanismes réactionnels, les analyses par thermique différentielle (ATD) et par DRX en température seront utilisées. Enfin, le comportement et les performances électrochimiques de ces composés vis-à-vis du lithium seront étudiés par DRX *in situ operando*.

1. Synthèse des composites ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

La méthode de synthèse, utilisée pour synthétiser les composés $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, et la même que pour préparer le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, le traitement thermique est effectué sur le mélange stœchiométrique de précurseurs préalablement broyé en une seule étape (méthode « one pot »), mais cette fois ci en variant les paramètres de l'atmosphère contrôlée.

Ce mélange est composé de TiO_2 (UMICORE, 45% Anatase / 55% rutile) et Li_2CO_3 (UMICORE) ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{CO}_2$) auquel est rajouté du sucre comme source de carbone. Il est introduit dans une jarre en agathe (99,9% SiO_2) de volume 45 ml et contenant 4 billes (en agathe également) de 15 mm de diamètre. Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire de laboratoire (Fritsch, Pulvérisette 7) à une vitesse de rotation

de 500 rpm pendant 15 minutes. La poudre ainsi obtenue est fine et homogène. La taille des particules est voisine de la dizaine de micromètres. Le mélange broyé est introduit dans une nacelle en alumine pour être ensuite inséré dans un four tubulaire sous flux d'argon MHU (5% de dihydrogène) ou d'azote MHU (5% de dihydrogène) (Air Liquide). La figure 37 schématise les différentes étapes de synthèse.

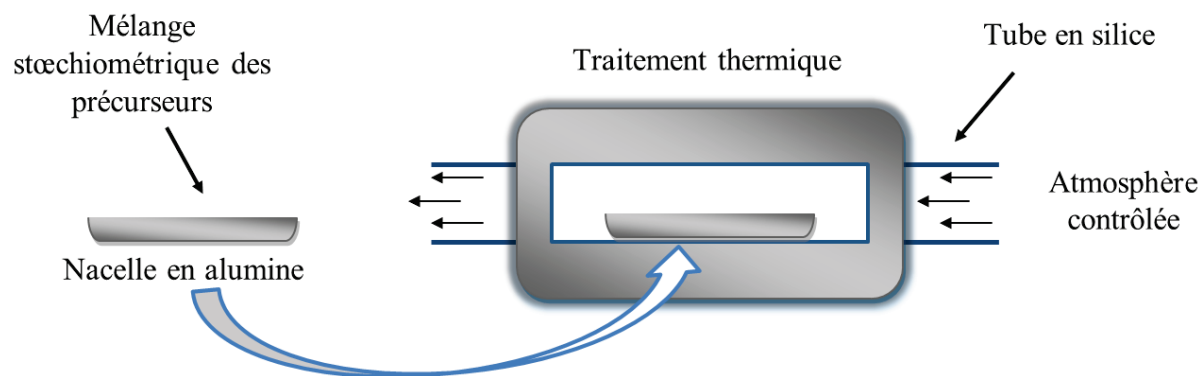


Figure 37 : Schéma représentant la synthèse par voie céramique sous atmosphère contrôlée

Un balayage préalable de 30 minutes permet d'éliminer toute trace d'air avant le début du traitement thermique. Le traitement thermique, mis au point à partir du travail de thèse de M. Van Thournout, s'effectue en une seule rampe de température d'environ $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 980°C ou 1100°C (il sera vu pourquoi par la suite), température qui est ensuite maintenue pendant 1h30. Le refroidissement s'effectue par l'ouverture du four tout en maintenant le débit de gaz jusqu'au retour à température ambiante de l'échantillon.

Afin de faciliter la lecture de ce chapitre, les échantillons ont été référencés de la façon suivante :

[Débit ($\text{L}.\text{min}^{-1}$)-Gaz-Taux de sucrose-Température ($^{\circ}\text{C}$)]

Ainsi pour un matériau synthétisé à $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $0,05\text{ L}.\text{min}^{-1}$ d' Ar/H_2 avec 15 % en masse de sucrose dans le mélange de précurseur, la référence sera : [0,05-AH-15%-980]. Toutes les conditions de synthèse de composites ramsdellites qui ont été réalisées au cours de ce travail de thèse sont répertoriées en annexe.

2. Influence du débit de gaz réducteur

Dans les travaux précédents de la thèse de C. Villevieille concernant la modification de composés ramsdellite par l'ajout de sucre comme précurseur lors de synthèses sous atmosphère contrôlée, il a été mis en évidence une petite évolution structurale et texturale ainsi qu'une amélioration des performances de ces matériaux en tant qu'électrode pour batteries lithium-ion en fonction de la nature du gaz utilisé. Il a été observé que l'emploi d'un gaz de nature réducteur lors de la synthèse permet de maintenir un taux de carbone élémentaire plus important dans les produits. De plus, les phases ramsdellite ont pu être obtenues à une température inférieure à la température théorique (980 °C au lieu de 1050 °C minimum). Au travers des différents essais, il est apparu que le débit de gaz influençait la nature du composite obtenu.

Cette partie s'attache à mettre en évidence de nouveaux phénomènes qui apparaissent lorsqu'un débit de gaz réducteur (Ar/H_2 ou N_2/H_2) plus élevé est utilisé. Dans un souci de clarté, seuls les résultats obtenus pour les composés obtenus en utilisant l' Ar/H_2 seront détaillés. En effet, dans les travaux précédant ce travail de recherche, ce sont ces produits qui ont montré les propriétés les plus intéressantes. L'utilisation de N_2/H_2 en tant que gaz de substitution, moins coûteux mais moins stable, a été envisagée mais ne sera pas détaillée dans ce mémoire.

2.1. Taux de carbone résiduel obtenu par combustion

Les résultats des analyses par combustion reportés dans le tableau 4, indiquent que le taux de carbone résiduel est nettement plus important lorsque le débit est augmenté de 0,05 à 0,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour les échantillons sans apport initial de sucre, le carbone restant peut provenir du carbonate de lithium (Li_2CO_3) utilisé comme précurseur ou d'une micropollution apportée par l'environnement du four.

% massique sucrose avant synthèse	% m. de carbone après combustion 0,05 L.min ⁻¹	% m. de carbone après combustion 0,5 L.min ⁻¹
0	0,10	0,35
10	1,96	2,15
15	2,07	2,79
30	4,93	5,54
40	7,22	9,18
50	12,46	14,00

Tableau 4 : Comparaison des taux de carbone résiduel obtenus par l'analyse par combustion des composés obtenus sous Ar/H₂ à 980°C en fonction du débit de gaz

Le taux de carbone résiduel dépend de la nature et de la pression du gaz. Ce carbone peut être soit à la surface des cristallites, soit dans la structure même de la ramsdellite. Dans ce dernier cas, il peut substituer des atomes de lithium de la structure ramsdellite, phénomène s'accompagnant d'une modification structurale. Les lithium excédentaires se retrouveraient alors dans une ou plusieurs phases annexes. Il est aussi important de déterminer si ce carbone joue un rôle sur les mécanismes de synthèse et sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques des composés.

2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composés [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980] obtenus avec 15 % massique de sucrose, à 980 °C sous deux débits d'Ar/H₂ différents (0,05 et 0,5 L.min⁻¹) sont comparés avec la fiche de référence de Li₂Ti₃O₇ (JCPDS 00-034-0393). Une phase minoritaire (pics à 18,35° et à 43,54°) et difficilement identifiable apparaît en proportion d'autant plus importante que le débit de gaz Ar/H₂ est plus élevé. Deux pics supplémentaires assez larges apparaissent dans les diffractogrammes pouvant être attribués à une phase de type spinelle cubique qui selon sa stœchiométrie peut être active ou non électrochimiquement vis-à-vis du lithium. Il est aussi possible d'apercevoir que les pics de la phase principale ramsdellite sont plus évasés lorsque le débit de gaz est élevé, ce qui est synonyme d'une moins bonne cristallisation de l'échantillon. De plus, ces pics sont décalés par rapport à la référence et d'autant plus pour l'échantillon obtenu sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂.

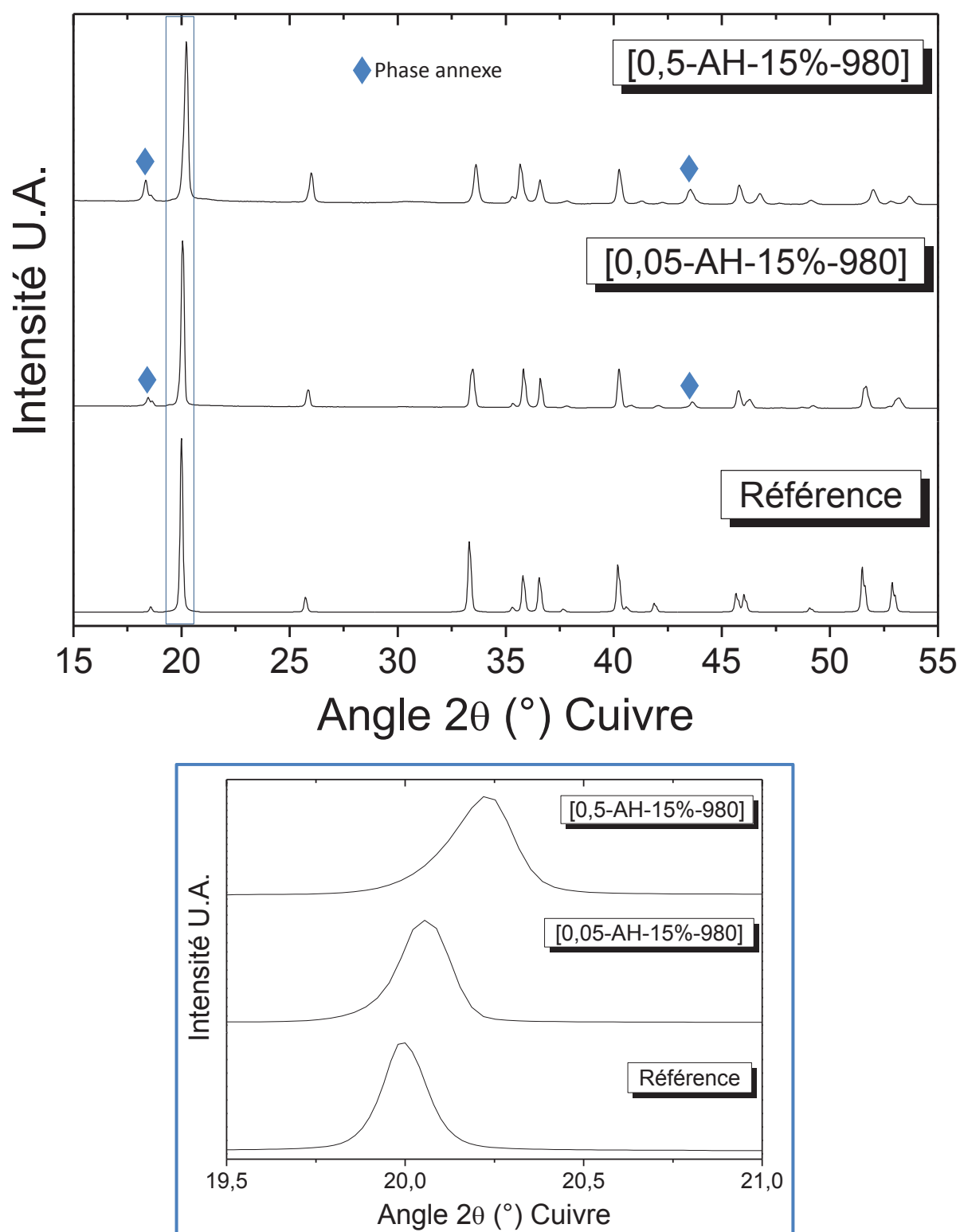


Figure 38 : Diffractogrammes des composites ramsdellite [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980] et $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) de référence (JCPDS 00-034-0393)

A partir des diffractogrammes précédents, les paramètres de maille ont été calculés par la méthode de LeBail et sont regroupés dans le tableau 5 et comparés à ceux des structures ramsdellite de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (fiche JCPDS 00-034-0393) et de TiO_2 (fiche JCPDS 00-049-1433) de référence. L'augmentation du débit semble avoir un fort impact sur les paramètres structuraux. Alors que pour un faible débit, il y a peu de différence de paramètres avec la phase théorique $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, la phase obtenue à $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ présente des paramètres a et b (correspondant à la largeur des canaux de la structure) très diminués se rapprochant de ceux de TiO_2 (R). Cette diminution de paramètres est corrélée à des canaux plus étroits (voir structure Partie I) probablement partiellement vidés des atomes de lithium des sites tétraédriques.

	Débit Ar/H ₂ (L.min ⁻¹)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Phases secondaires
Li₂Ti₃O₇ (R)	-	5,0182	9,5523	2,9455	-
TiO₂ (R)	-	4,9010	9,4530	2,9580	-
[0,05-AH-15%-980]	0,05	4,997(1)	9,496(1)	2,945(1)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
[0,5-AH-15%-980]	0,5	4,917(1)	9,451(1)	2,950(1)	Spinelles

Tableau 5 : Paramètres de maille affinés (méthode de LeBail) des composites ramsdellite [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980] et les références théoriques $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) (JCPDS 00-034-0393) et TiO_2 (R) (fiche JCPDS 00-049-1433)

2.3. Analyse texturale par microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB (figure 39) montrent que la morphologie des échantillons synthétisés à faible débit [0,05-AH-15%-980] et fort débit [0,5-AH-15%-980] est assez similaire avec des petits grains de matière de 100 à 500 nm qui peuvent être attribués au carbone pyrolytique mélangé à des grains de plus grandes tailles (1-2 μm) plus cristallisés qui pourraient correspondre à la phase ramsdellite.

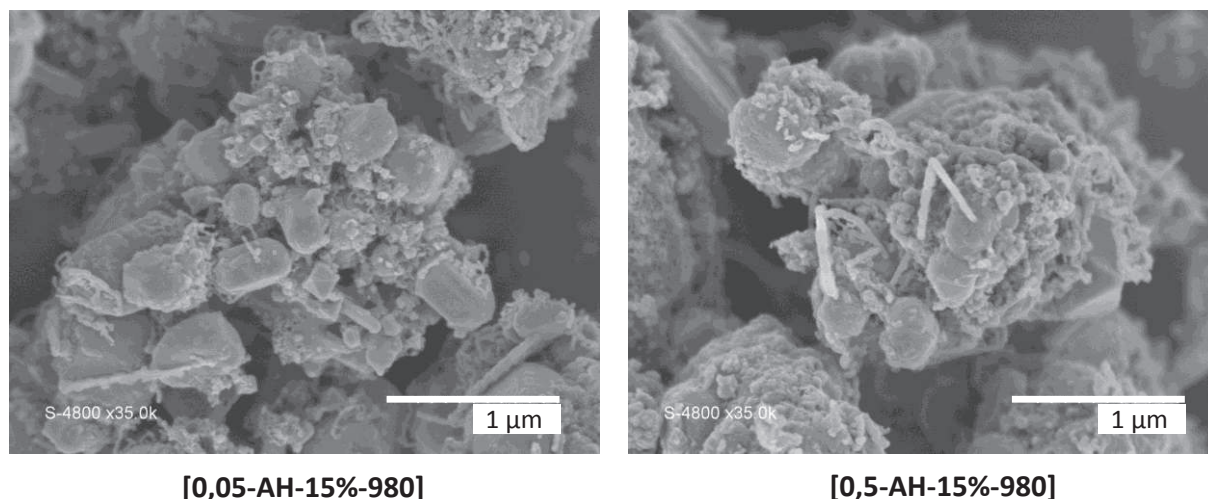


Figure 39 : Comparaison de clichés MEB des composites ramsdellite [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980]

2.4. Propriétés électrochimiques

a. Mécanismes électrochimiques

Les signatures électrochimiques vis-à-vis du lithium des échantillons [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980] en régime galvanostatique $C_{/10}$ sont présentées sur la figure 40. Le composé synthétisé à plus faible débit présente une courbe galvanostatique proche de celle d'une ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ classique avec l'insertion de 2 moles de lithium par mole de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lors de la décharge et une perte irréversible de 0,5 mole Li entre le premier et le deuxième cycle. La courbe dérivée (figure 41) montre des pics larges et asymétriques correspondant à une insertion électrochimique de lithium suivant un processus monophasé. Un pic supplémentaire apparaît à 1,55 V, déjà mis en évidence dans les travaux précédents, qui peut être attribué une transition de phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinelle $\leftrightarrow$ NaCl. Ce pic s'atténue rapidement après les premiers cycles.

En revanche, pour l'échantillon à fort débit, la signature électrochimique est complètement modifiée laissant apparaître deux nouveaux plateaux à 2,2 V et à 1,35 V et de manière plus précise trois pics incrémentaux très bien définis sur la courbe dérivée (figure 40). Les deux pics (notés 1 et 3), respectivement à 1,25 et 2,2 V ont la forme large classiquement attribuée à des processus monophasés alors que le pic (noté 2), fin et intense à 1,25 V est plus caractéristique d'un processus d'insertion de type biphasé. Le matériau

synthétisé sous plus fort débit suit des mécanismes électrochimiques réactionnels vis-à-vis du lithium probablement différents du premier.

La forme de la courbe galvanostatique de l'échantillon obtenu sous fort débit d'Ar/H₂ rappelle celle de TiO₂ ramsdellite, phase obtenue en plusieurs étapes par voie céramique et chimique par A. Khun *et al.* et étudiée en conditions galvanostatiques. Cette phase présente l'intérêt d'avoir une capacité spécifique plus élevée de 335 mAh.g⁻¹ et des canaux libres permettant une insertion plus aisée des ions lithium.

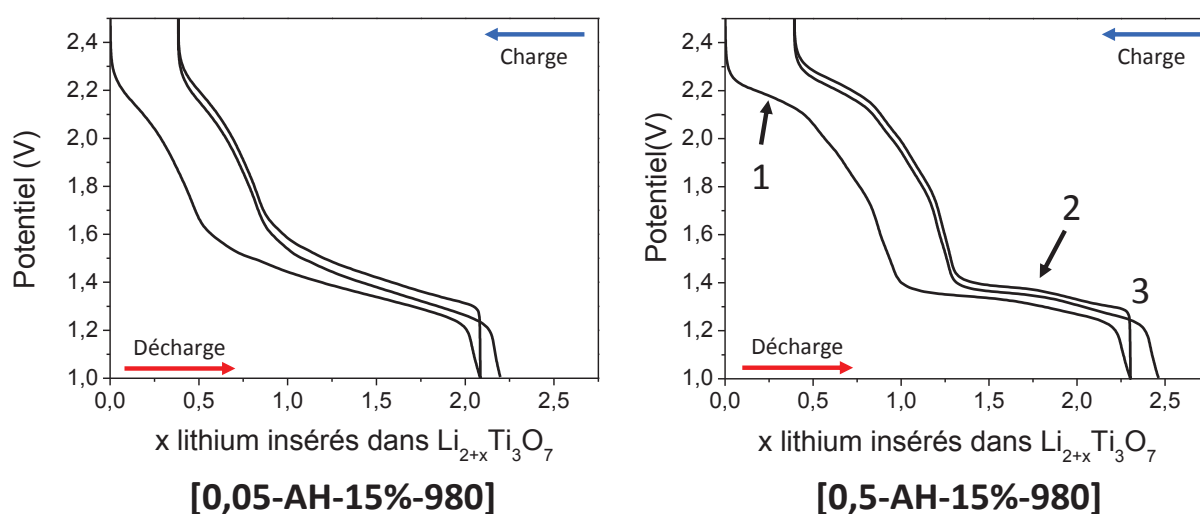


Figure 40 : Comparaison de courbes galvanostatiques (C₁₀) montrant la différence de comportement électrochimique entre les composites ramsdellite [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980]

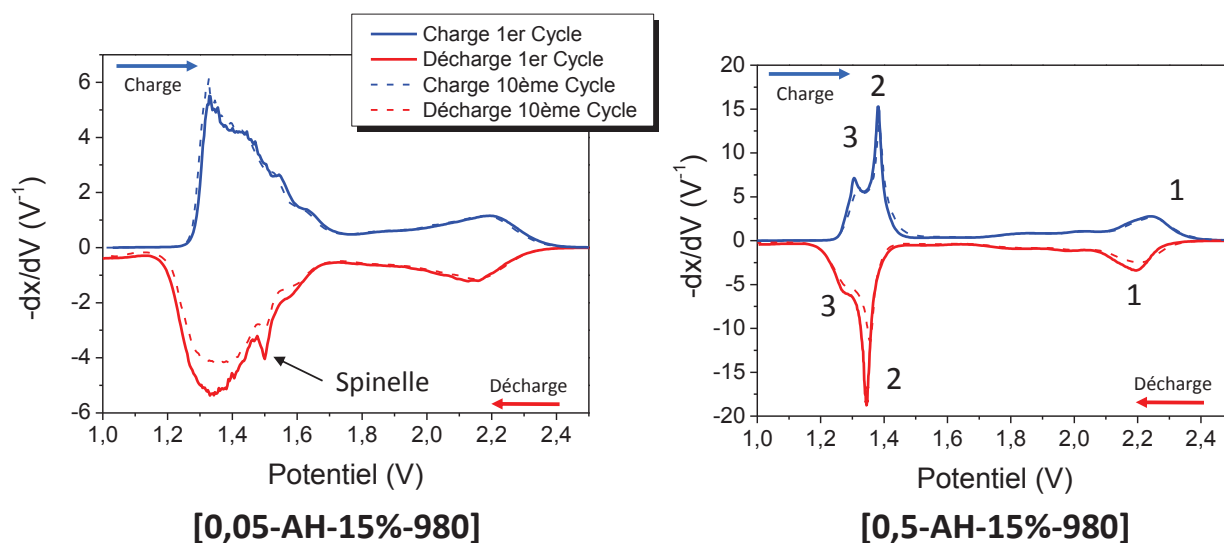


Figure 41 : Comparaison des dérivées des courbes galvanostatiques (C₁₀) des deux composites ramsdellite [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980]

b. Performances électrochimiques

Les capacités spécifiques, de 212 mAh.g⁻¹ pour [0,05-AH-15%-980] et 237 mAh.g⁻¹ [0,5-AH-15%-980] lors du premier cycle, se stabilisent à 175 mAh.g⁻¹ et 190 mAh.g⁻¹, respectivement (figure 42). Le composite synthétisé à un fort débit (0,5 L.min⁻¹) présente donc de meilleures performances électrochimiques.

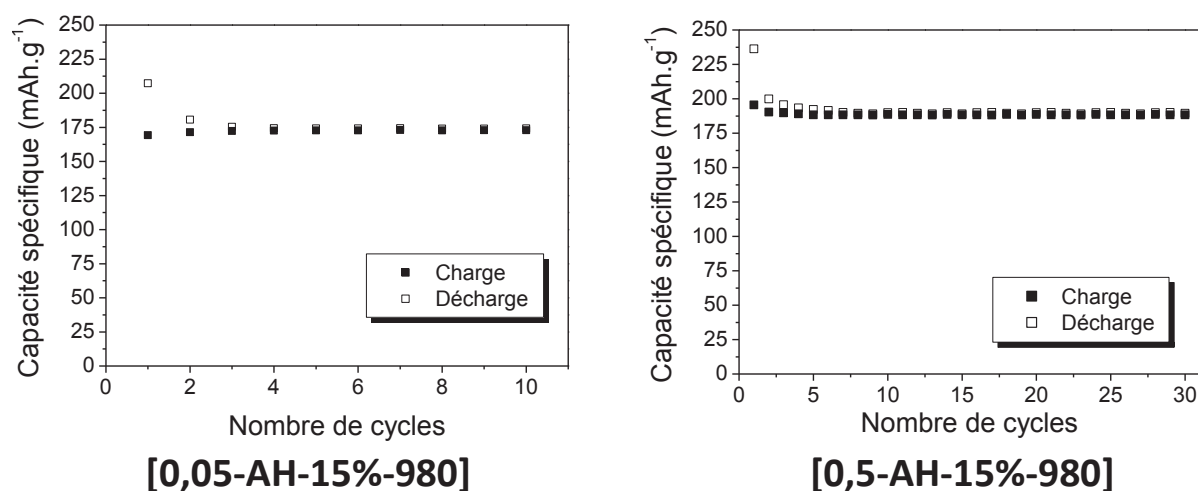


Figure 42 : Comparaison des capacités spécifiques à régime C₁₀ des deux composites ramdellite [0,05-AH-15%-980] et [0,5-AH-15%-980]

Le débit d'Ar/H₂ utilisé pour la synthèse influence la composition des composites ramdellite. L'augmentation du débit induit i) la formation d'une phase ramdellite structuralement modifiée ii) et l'apparition d'une phase annexe cubique inactive vis-à-vis du lithium. Les paramètres de maille et le comportement électrochimique particulier de la phase principale ramdellite se rapprochent de ceux observés pour TiO₂ (R).

TiO₂ (R) est une phase instable qu'il est difficile d'obtenir et qui pourtant présente de nombreux intérêts comme une capacité spécifique théorique plus élevée que celle de Li₂Ti₃O₇ (R) grâce aux canaux vides permettant l'insertion des atomes de lithium plus aisée (encombrement stérique réduit). Par cet ajout d'agent carboné, et dans des conditions d'atmosphère réductrice sous débit important, une manière inédite d'obtenir TiO₂ (R) a été trouvée. Ce matériau n'a jamais été synthétisé auparavant en une seule étape. Qui plus est, les performances électrochimiques de l'électrode sont améliorées par rapport à la ramdellite de référence. Par la suite, il sera étudié, dans les mêmes conditions d'atmosphère gazeuse, l'impact du taux de carbone dans la synthèse.

II. Synthèse de composites ramsdellite

Cette partie est consacrée à l'impact sur les composites du taux de sucre introduit lors de la synthèse à 980°C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂. Après une étude structurale et morphologique, l'évolution des mécanismes de synthèse et des mécanismes électrochimiques d'insertion de lithium seront explorés par DRX in situ. Les effets d'une température de traitement thermique plus élevée (1100 °C) sur la composition des matériaux seront évalués.

1. Composite ramsdellite obtenu à 980 °C

1.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Une analyse par DRX a été entreprise afin d'observer les modifications de la structure cristalline des phases principales des produits obtenus sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à 980 °C.

Les diffractogrammes des échantillons préparés avec des taux de sucre de 0 à 50 % en masse ainsi que pour Li₂Ti₃O₇ (R) de référence (fiche JCPDS 00-034-0393) sont présentés sur la figure 43. Pour l'échantillon sans sucre les pics de diffraction correspondent à ceux de Li₂Ti₃O₇ (R). Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de sucre, les pics de la phase ramsdellite (pic principal encadré en bleu) se décalent vers les angles plus élevés traduisant une déformation structurale. Ce phénomène s'accompagne de l'apparition de pic à 18° et à 44° (pic principal encadré en jaune) et de l'augmentation d'intensité relative par rapport à la phase principale. Cette phase cristallise dans un système cubique, probablement de type spinelle.

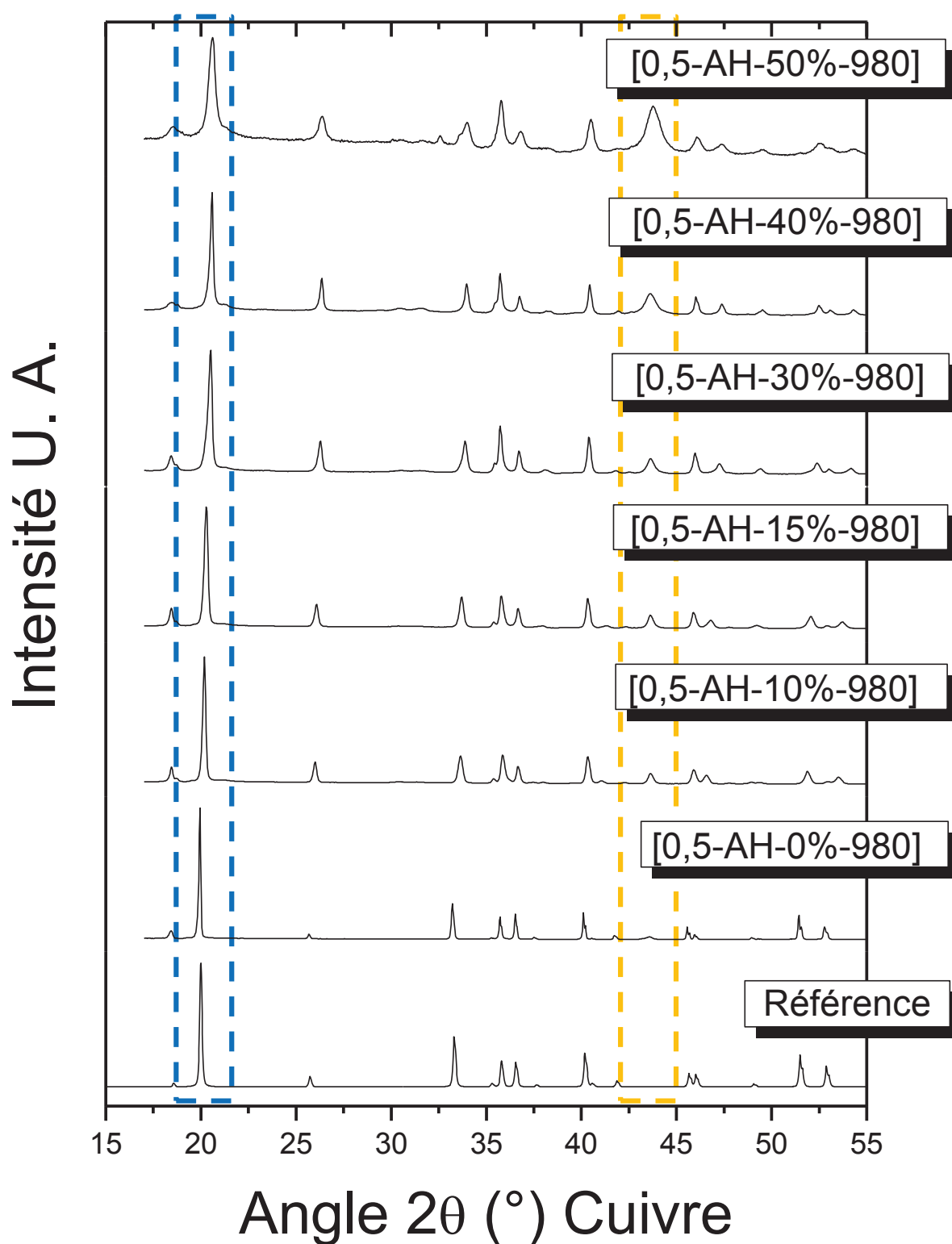


Figure 43 : Comparaison entre les diffractogrammes des composites ramdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre et de la référence de la fiche de Li₂Ti₃O₇ (R) (JCPDS N°00-034-0393)

Les paramètres de maille des échantillons affinés par la méthode de Le Bail sont reportés dans le tableau 6 et comparés à ceux des phases ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (fiche JCPDS 00-034-0393) et TiO_2 (fiche JCPDS 00-049-1433).

	% massique Sucrose introduit avant synthèse	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Phases secondaires
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R)	-	5,0182	9,5523	2,9455	-
TiO_2 (R)	-	4,9010	9,4530	2,9580	-
[0,5-AH-0%-980]	0	5,017(1)	9,591(1)	2,948(1)	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
[0,5-AH-10%-980]	10	4,954(1)	9,450(1)	2,945(1)	Spinelles
[0,5-AH-15%-980]	15	4,917(1)	9,451(1)	2,950(1)	Spinelles
[0,5-AH-30%-980]	30	4,854(1)	9,437(1)	2,961(1)	Spinelles
[0,5-AH-40%-980]	40	4,835(1)	9,418(1)	2,963(1)	Spinelles
[0,5-AH-50%-980]	50	4,854(1)	9,454(2)	2,967(1)	Spinelles

Tableau 6 : Affinement des paramètres de maille calculés par méthode de LeBail à partir des diffractogrammes des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

L'évolution des paramètres et du volume de maille par rapport à $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) théorique en fonction du taux d'agent carboné (figure 44) montre une forte modification de la structure lorsque le taux de sucre augmente. Les paramètres a et b, déterminant la largeur des canaux de la structure, et par conséquent le volume, diminuent fortement. Pour l'échantillon préparé avec 15 % de sucre, les paramètres de mailles sont proches de ceux de TiO_2 (R), et même plus faibles à plus fort taux de sucre. Au de 40 % de sucre, l'évolution s'arrête.

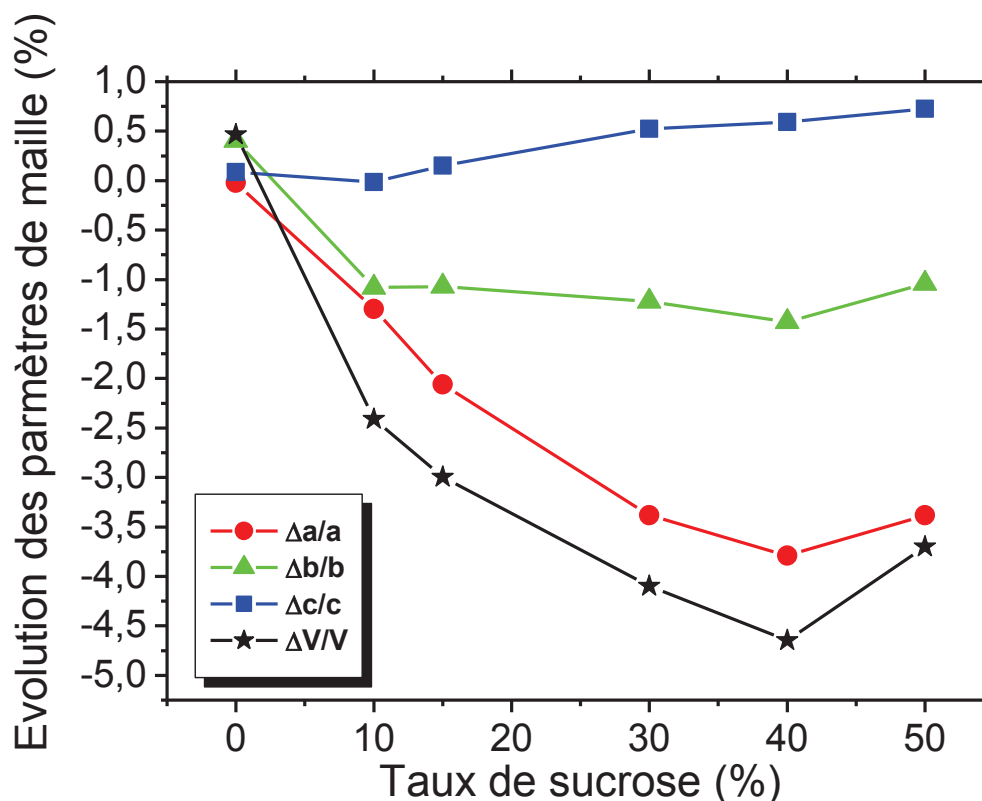
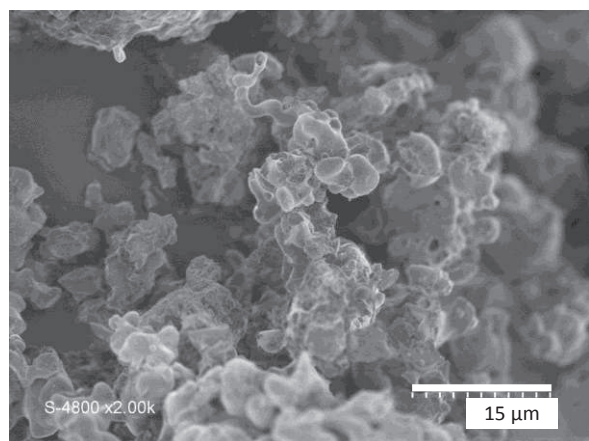


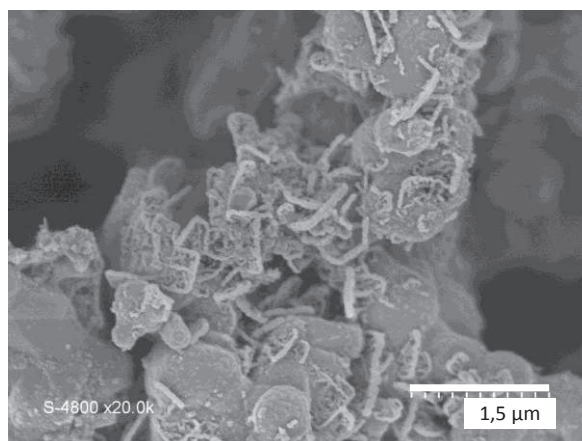
Figure 44 : Evolution des paramètres de maille des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ en fonction du taux de sucre introduit lors du traitement thermique

1.2. Etude texturale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

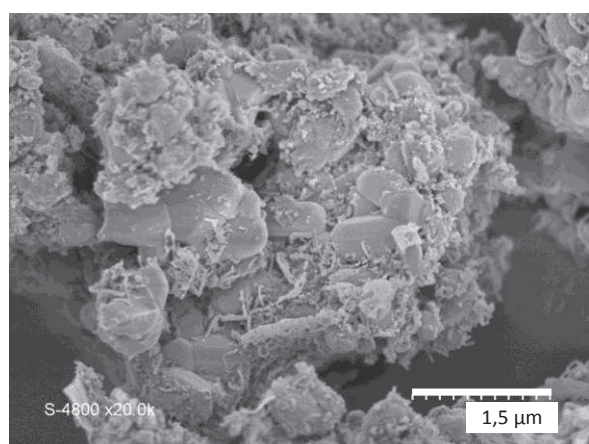
Les clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons synthétisés à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre (figure 45), montrent que l'échantillon obtenu sans ajout de sucre [0,5-AH-0%-980] est constitué de gros agrégats de grains sans forme définie d'une taille de 1 à 5 μm et de cristallites à la surface. Pour les échantillons (b) [0,5-AH-10%-980] et (c) [0,5-AH-15%-980] de sucre, les agrégats sont beaucoup moins gros et les particules plus anguleuses, de taille 1 μm et plus ou moins agrégées aussi. Les plus petites particules, d'une taille de 100 à 500 nm, sont vraisemblablement des grains de carbone formant des filaments. Dans l'échantillon (d) [0,5-AH-30%-980], la taille des agrégats a augmenté et les particules de carbone ne sont plus visibles. Les grains de matière cristallisée de la phase ramsdellite, d'une taille comprise entre 0,5 et 1 μm, sont agrégés par un liant qui peut être du carbone en excès. Les deux derniers échantillons, (e) [0,5-AH-40%-980] et (f) [0,5-AH-50%-980], confirment l'augmentation de l'aggrégation de particules plus petites, mesurant moins de 0,5 μm, liées entre elles par une sorte de « fondu ».



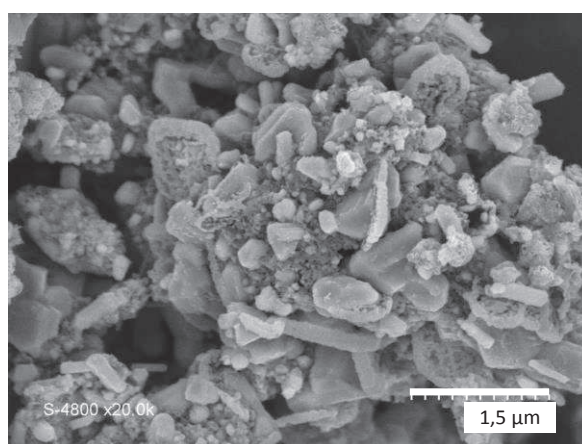
(a) [0,5-AH-0%-980]



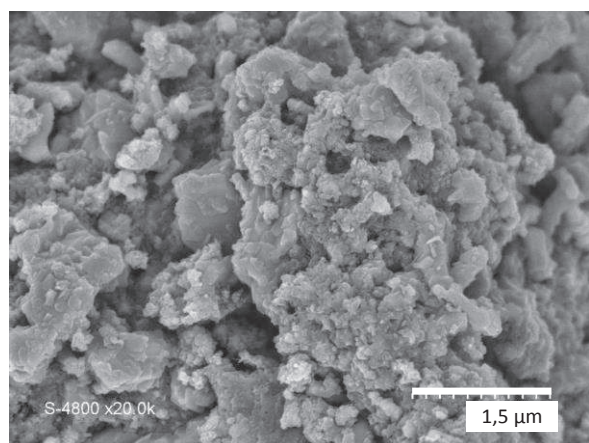
(b) [0,5-AH-10%-980]



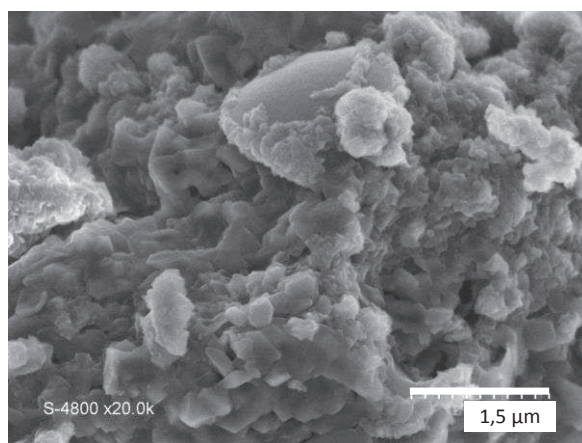
(c) [0,5-AH-15%-980]



(d) [0,5-AH-30%-980]



(e) [0,5-AH-40%-980]



(f) [0,5-AH-50%-980]

Figure 45 : Clichés MEB des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

Ces observations confirment la moins bonne cristallisation des phases lors de l'augmentation de la quantité de sucre dans le mélange initial et montrent que le carbone résiduel devient excédentaire dans les composites au-delà de 30% de sucre.

1.3. Analyse structurale par spectroscopie Raman

Une étude a été réalisée par spectroscopie Raman afin d'essayer de suivre l'évolution structurale des phases ramsdellite lorsque le taux de sucre augmente dans le mélange de synthèse, en considérant les vibrations interatomiques, et d'identifier la nature du carbone.

La figure 46 regroupe les différents spectres obtenus pour tous les composés synthétisés à différents taux de carbone et du sucre pyrolysé dans les mêmes conditions, comme référence. Le précurseur Li_2CO_3 présente un pic caractéristique, correspondant à la vibration d'élongation du groupement CO_3^{2-} , vers 1100 cm^{-1} . Il en reste systématiquement une petite quantité dans chaque échantillon.

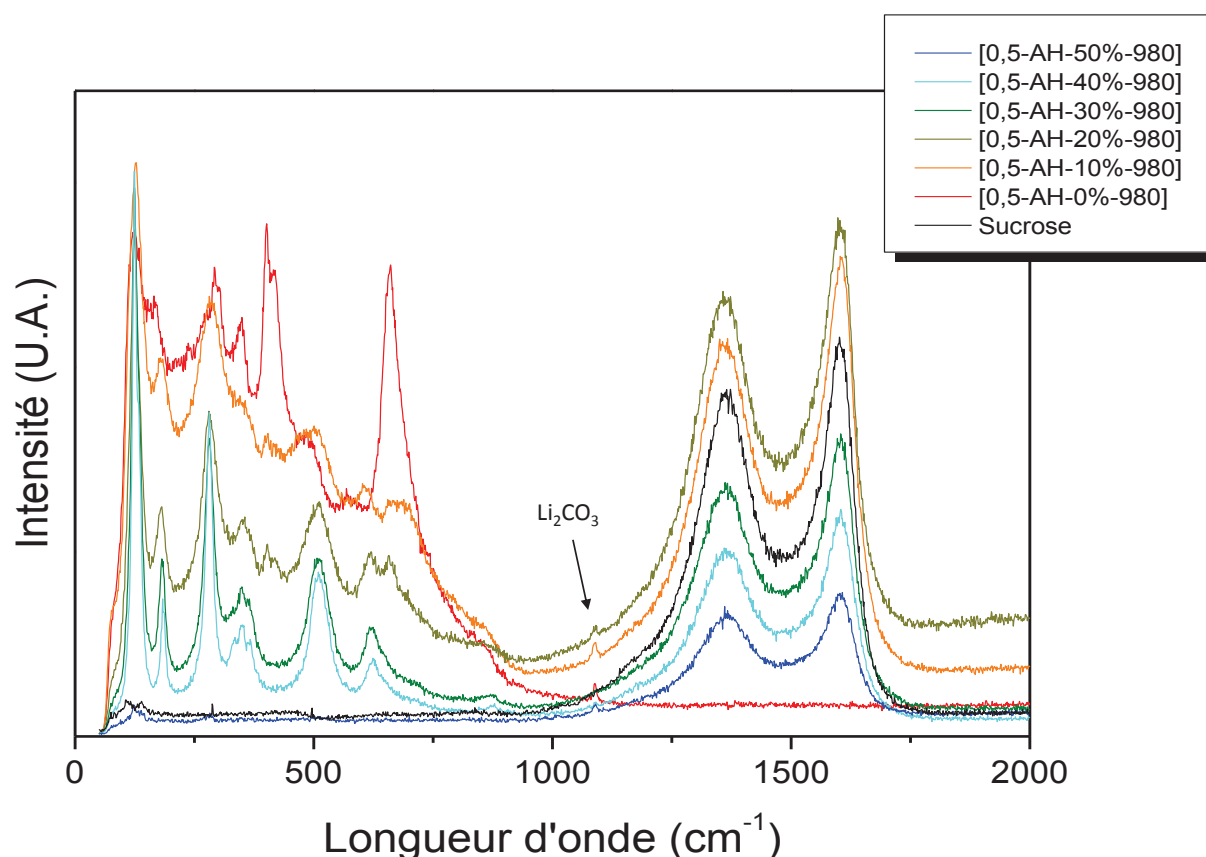


Figure 46 : Spectres obtenus par analyse Raman des composites ramsdellite obtenus à $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $0,5\text{ L.min}^{-1}$ d'Ar/ H_2 à différents taux de sucre et sucre pyrolysé dans les mêmes conditions

Dans la littérature, les pics de fréquences inférieures à 800 cm^{-1} sont associés aux liaisons Ti-O et Li-O. La bande à 660 cm^{-1} correspondant à la liaison Ti-O des octaèdres TiO_6 de structure ramsdellite de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rapidement lors de l'augmentation du taux de sucre (figure 47). Cela pourrait être le signe d'une modification de l'environnement des atomes de titanes dans les sites octaédriques de la structure. La bande à 410 cm^{-1} , caractéristique des atomes de lithium dans les sites tétraédriques (sites des canaux de la ramsdellite), disparaît elle aussi dès l'ajout de sucre. Ceci viendrait confirmer l'hypothèse de la délithiation de la phase ramsdellite lorsque du carbone est introduit. Une bande de faible intensité à environ 350 cm^{-1} est attribuée aux liaisons Li-O des atomes de lithium dans les sites octaédrique (réseau de la ramsdellite) et persiste même à fort taux de sucre ce qui signifie que le lithium des sites octaédriques reste dans la structure. Les modifications de remplissage de sites sont à corrélérer avec la diminution des paramètres de mailles de la phase ramsdellite jusqu'à être inférieurs à ceux de TiO_2 (R).

Dans les bandes de vibrations qui apparaissent lorsque le taux de sucre augmente, celle à 180 cm^{-1} est attribuée aux liaisons de type O-Li-O, pouvant correspondre au nouvel environnement du lithium dans la phase secondaire (de type spinelle) riche en lithium. En considérant que dans le domaine $100\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$, les vibrations sont les signatures des liaisons Li-O dans des sites octaédriques, l'hypothèse que la bande à 290 cm^{-1} puisse correspondre à des atomes de lithium qui se retrouveraient dans un environnement octaédrique est en accord avec l'hypothèse de la formation d'une phase spinelle annexe.

La bande de vibrations à 100 cm^{-1} est difficile à attribuer, mais dans la littérature, elle semblerait correspondre aux liaisons d'une structure de type TiO_2 . Le spectre de la phase annexe riche en lithium qui se crée lors de l'ajout de sucre dans les précurseurs ne correspond ni à celui Li_2TiO_3 , ni à celui de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ car les spectres ne correspondent pas à ceux de la littérature.

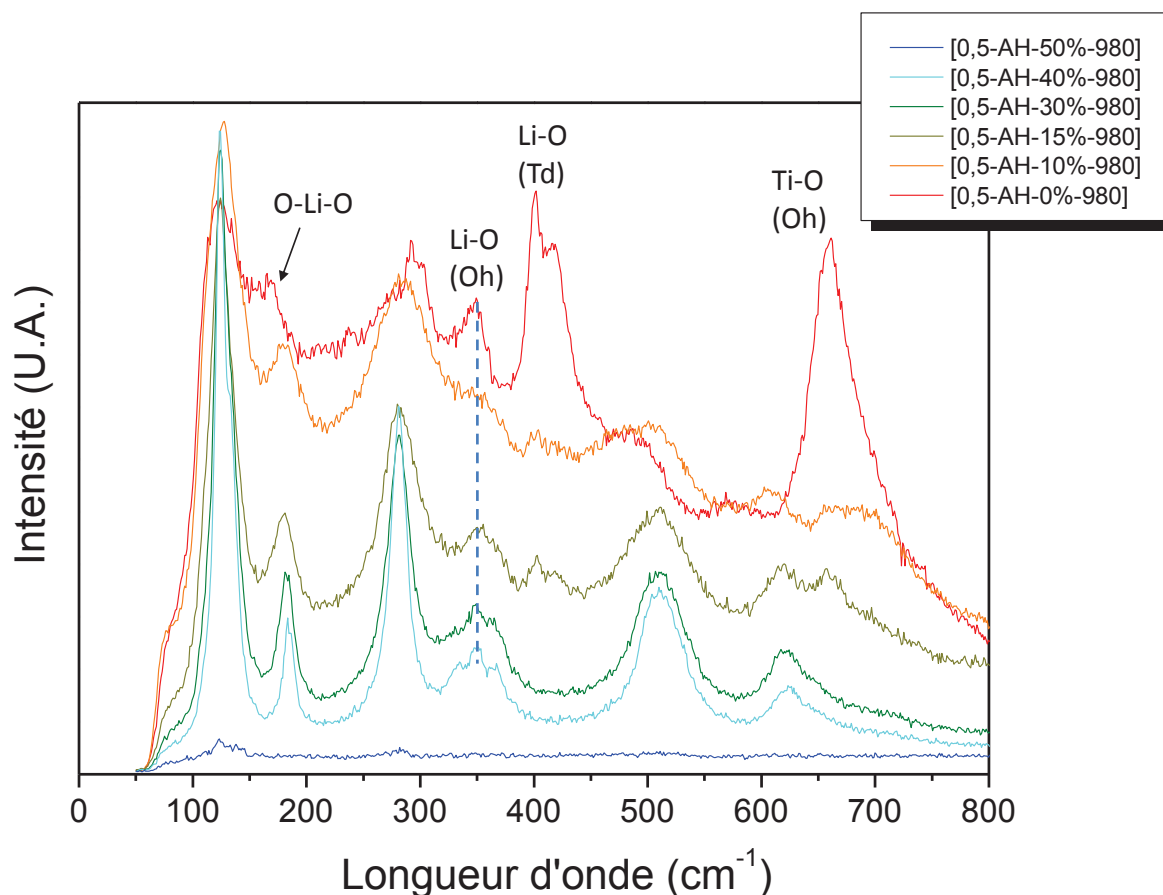


Figure 47 : Détails sur les bandes caractéristiques des liaisons Ti-O et Li-O des spectres obtenus par analyse Raman des composites ramdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucrose

La spectroscopie Raman est aussi un outil de choix pour caractériser le carbone présent dans les matériaux. Deux pics sont représentatif du carbone (détaillés sur la figure 48), un vers 1600 cm⁻¹, correspondant à une liaison de type σsp^2 et un autre vers 1350 cm⁻¹, attribué à une liaison de type σsp^3 . Le premier est assimilable au mode G (Graphite) et correspond au déplacement dans le plan des atomes de carbone des feuillets, et le second correspond au mode D (Disorder), et apparait lorsqu'il y a un désordre dans la structure. Des carbones actifs peuvent être créés dans les conditions de synthèses que nous utilisons. Ce sont des entités très réactives mais la littérature explique qu'il y a peu de chance pour qu'ils se lient à un ion lithium ou à un métal de transition. Néanmoins, des études entreprises sur des oxydes de titane, montrent une interaction possible de type Ti-O-C, qui se caractérisent par des pics entre 1310 et 1350 cm⁻¹ et 1580 et 1615 cm⁻¹.

Le sucrose, pyrolysé dans les mêmes conditions de synthèse que les composites ramdellite, présente les deux mêmes pics que ceux obtenus pour les composites.

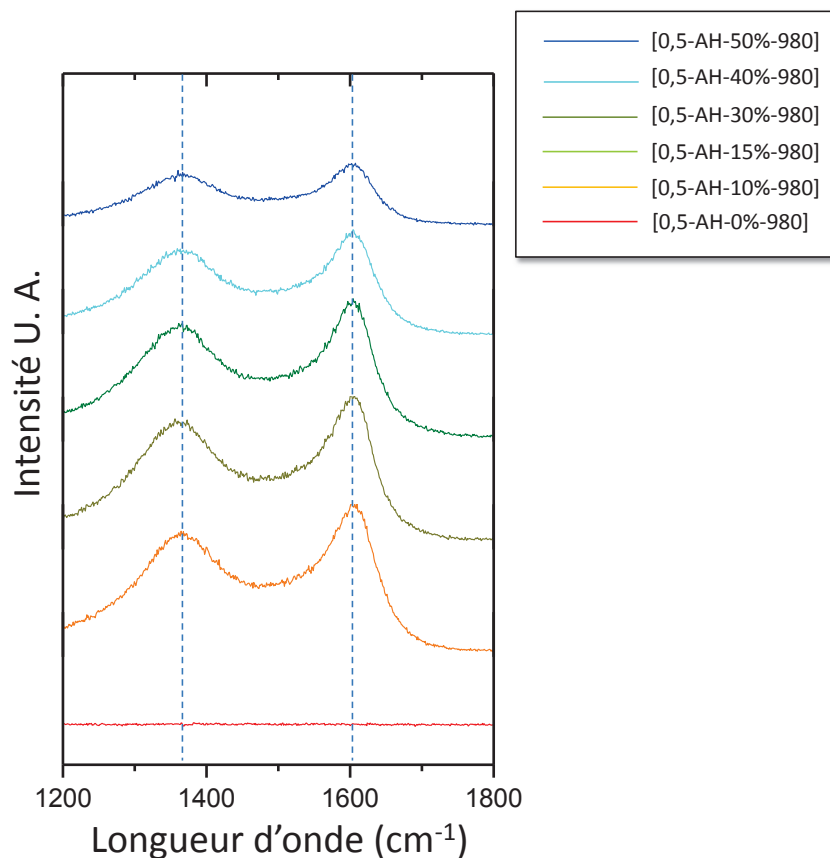


Figure 48 : Détails sur les bandes caractéristiques du carbone des spectres obtenus par analyse Raman des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

Cette méthode d'analyse ne met donc pas clairement en évidence de liaisons entre le carbone et le réseau de la ramsdellite. Cependant, elle montre que du carbone actif s'est créé lors des synthèses. Une étude plus poussée de ces résultats, passant par la déconvolution des spectres, la quantification du déplacement des pics en fonction du taux d'agent carboné et le rapport entre les surfaces sous pics des liaisons d'intérêt, pourra apporter des informations plus précises.

1.4. Etude structurale par Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Des analyses thermiques différentielle (ATD) ont été réalisées sur les composites ramdellite. La figure 49 représente les courbes ATD de trois produits obtenus à différents taux de sucrose sous $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ d'Ar/H₂ à une température de traitement thermique de 980 °C. L'échantillon sans sucrose [0,5-AH-0%-980] (courbe jaune) présente un comportement électrochimique semblable à Li₂Ti₃O₇ (R) avec un unique pic exothermique à environ 500 °C, caractéristique d'une transition de la phase ramdellite orthorhombique vers une phase ramdellite de structure hexagonale. Pour les produits à 15% [0,5-AH-15%-980] (courbe orange) et à 40 % de sucrose [0,5-AH-40%-980] (courbe rouge), les signatures sont complètement différentes. Elles sont constituées de trois pics, un pic endothermique à 100 °C correspondant à la désorption des molécules d'eau à la surface des poudres, et deux larges pics exothermiques à des températures proches de 260 °C et 370 °C. Ce comportement en température est semblable à celui obtenu par Y. Takashi *et al.* pour TiO₂ (R) ramdellite quasiment délithié. Cependant, la question concernant la nature exacte des transitions de phase reste entière. D'une part, parce que les phases ramdellites des composites ne sont pas exactement les mêmes (taux de lithiation différents) et les pics exothermiques ne sont pas de même intensité relative et, d'autre part, la participation des phases annexes dans les courbes ATD n'est pas déterminée.

Des analyses par DRX en température pourront déterminer quelles sont les transformations de phase lors de l'augmentation de la température.

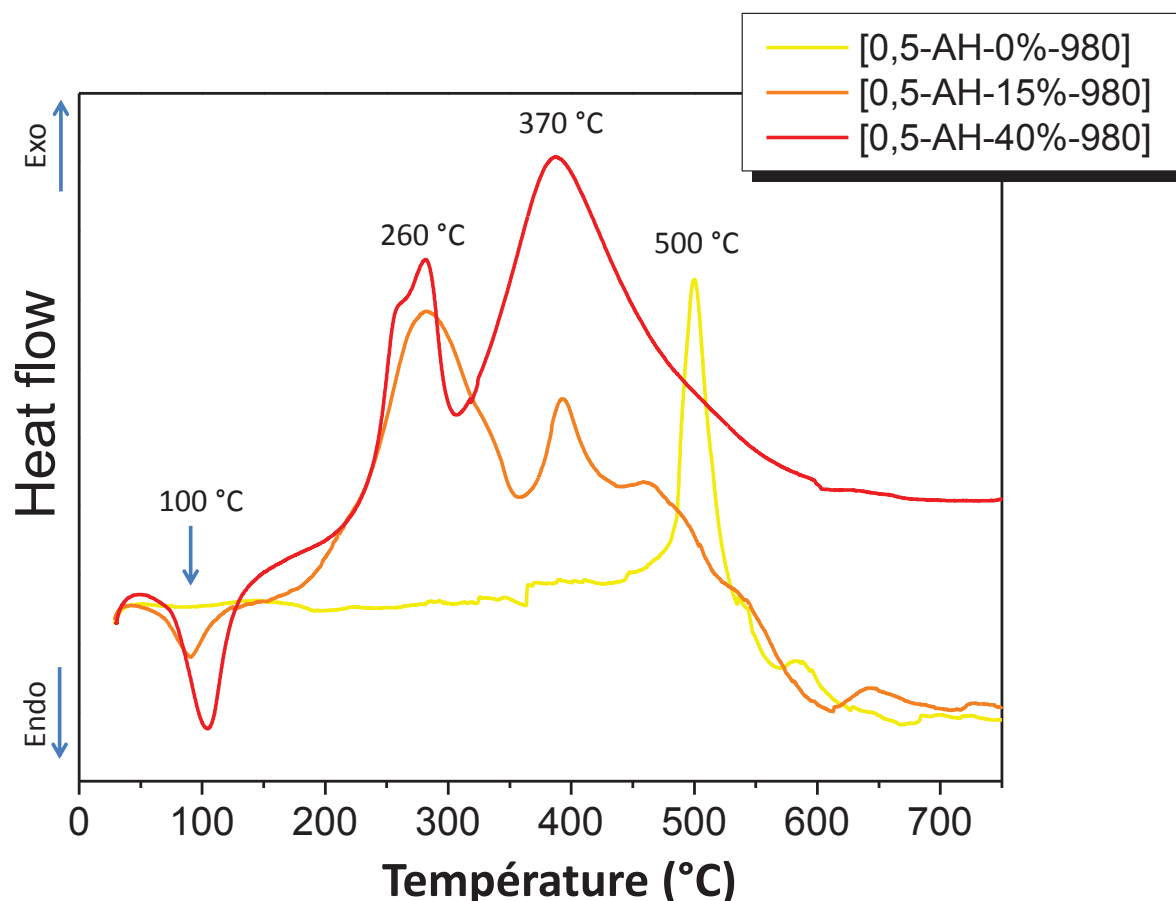


Figure 49 : Courbes d'ATD, réalisées sous air (15°C/min), des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

1.5. Etude structurale par diffractions des rayons X en température

Afin de connaître la stabilité thermique et de mettre en évidence les transitions de phase des échantillons (synthétisés à différents taux de sucre), une analyse par DRX en fonction de la température a été réalisée. Les expériences ont été réalisées sur une plaque de platine chauffée sous air et les diffractogrammes ont été collectés jusqu'à 1250 °C.

a. Composite ramsdellite sans sucre

Les diffractogrammes enregistrés en fonction de la température pour l'échantillon [0,5-AH-0%-980] (figure 50) montrent que cette phase reste stable jusqu'à 500 °C. Les pics de diffraction se décalent très légèrement indiquant une petite modification structurale due à l'augmentation de la température. Ce comportement a déjà été mis en évidence dans la littérature et lors des analyses thermiques différentielles (ATD) précédemment exposées.

Au-delà de 500°C, une transition de phase s'effectue de la phase ramsdellite orthorhombique vers une phase ramsdellite hexagonale (pics principaux encadrés en violet), puis vers une phase de type spinelle cubique (pics principaux encadrés en orange) à partir de 650 °C. A partir de 1000 °C, les pics de diffraction correspondant à une ramsdellite orthorhombique pur sont observés. Une faible quantité TiO₂ rutile est observée au-delà de 1200 °C caractérisé par son pic principal situé à un angle de 26° (2θ).

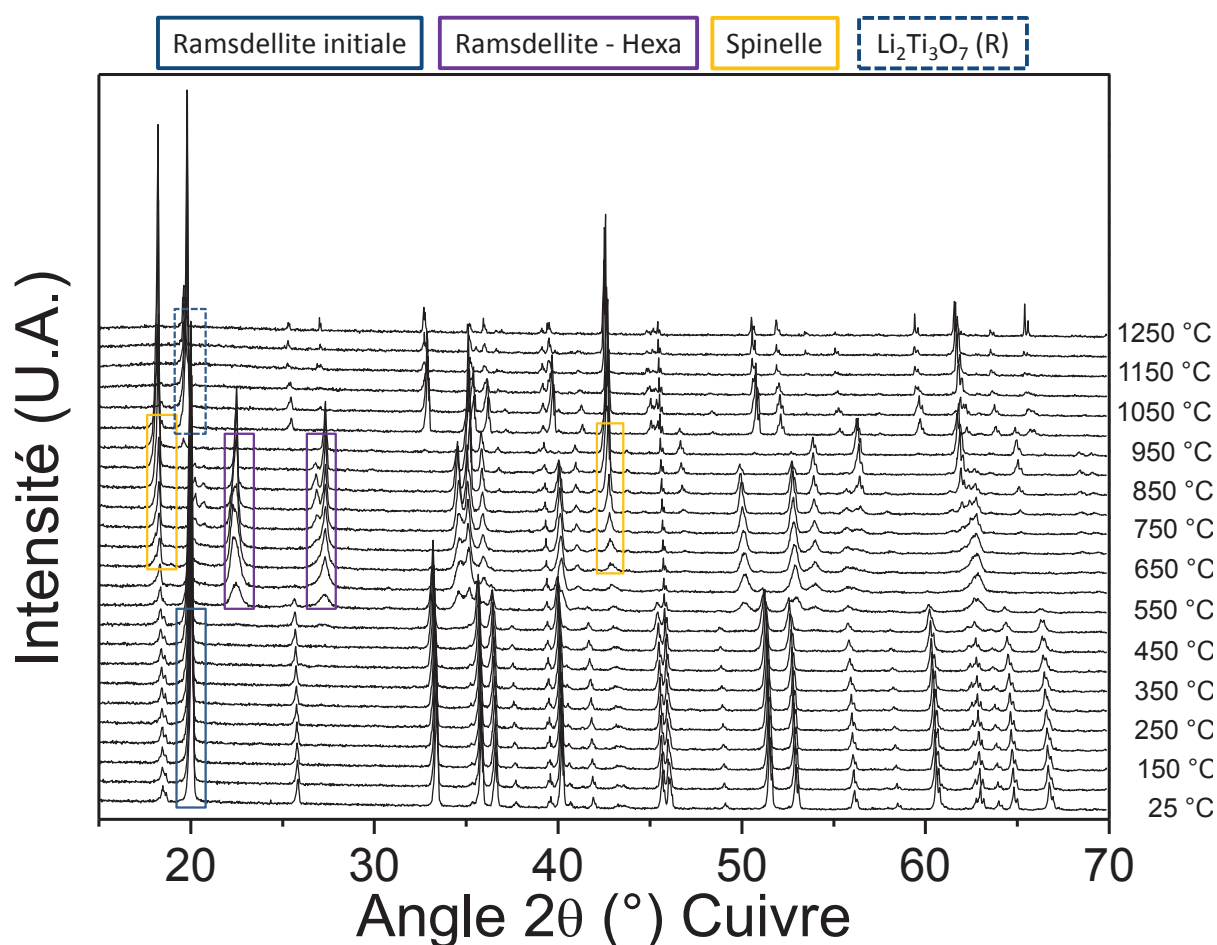


Figure 50 : Diagrammes de diffraction des rayons X en température du composite ramsdellite [0,5-AH-0%-980]

b. Composite ramsdellite avec 15% de sucre

En ce qui concerne l'échantillon [0,5-AH-15%-980], l'étude DRX en fonction de la température (figure 51) montre une tout autre succession des transitions de phases lors de l'augmentation de la température. La phase ramsdellite initiale n'est stable que jusqu'à 300 °C et une phase de type TiO_2 brookite (pics encadrés en couleur bordeaux) apparaît à cette température. Les pics de diffraction caractéristiques de la phase annexe (pointés à 18° et 44°) se décalent vers les bas angles traduisant la distorsion de la structure avec l'augmentation de la température. Dès 500°C, l'intensité des pics attribués à une phase spinelle augmente fortement (pics principaux encadrés en orange). A 600 °C, les pics de la phase brookite disparaissent et une phase de TiO_2 rutile (pics encadrés en bleu clair) devient visible. Les pics de diffraction de cette dernière ainsi que ceux de la phase spinelle disparaissent au profit d'une phase ramsdellite orthorhombique vers 950 °C. La phase TiO_2 rutile réapparaît au-delà de 1100 °C.

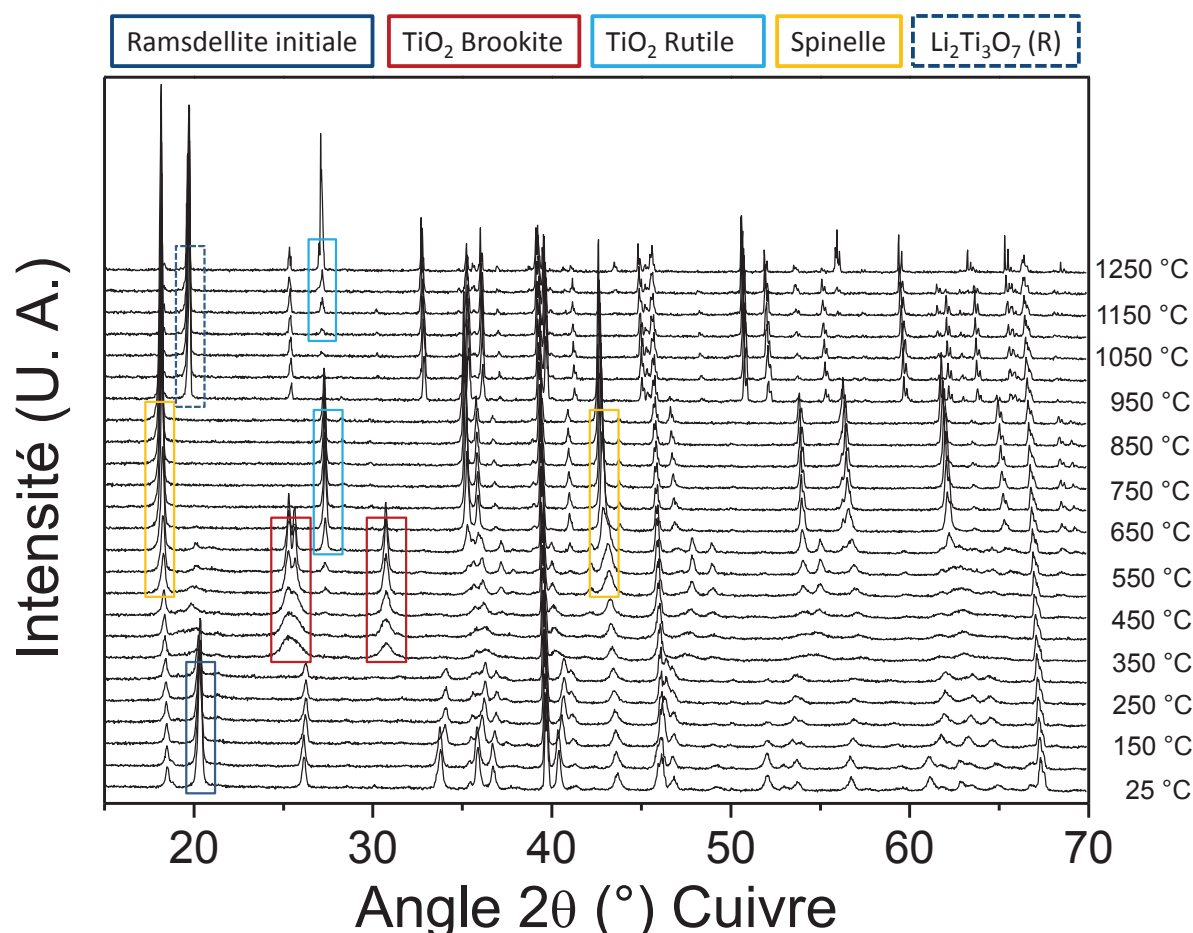


Figure 51 : Diagrammes de diffraction des rayons X en température du composite ramsdellite [0,5-AH-15%-980]

c. Composite ramsdellite avec 40% de sucre

Pour l'échantillon [0,5-AH-40%-980] (figure 52), la phase ramsdellite principale n'est stable que jusqu'à 250 °C, température à laquelle une transition de phase s'effectue et une phase de type TiO_2 rutile apparaît (pic principal encadré en bleu clair). Une phase de type spinelle (cadres oranges) apparaît vers 350 °C. Les pics caractéristiques de cette dernière disparaissent à la même température que ceux de la phase rutile vers 950 °C et une phase $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de structure ramsdellite orthorhombique apparaît (pics principal encadré en pointillés bleu foncé). Les pics caractéristiques de la phase TiO_2 rutile réapparaissent à partir de 950 °C.

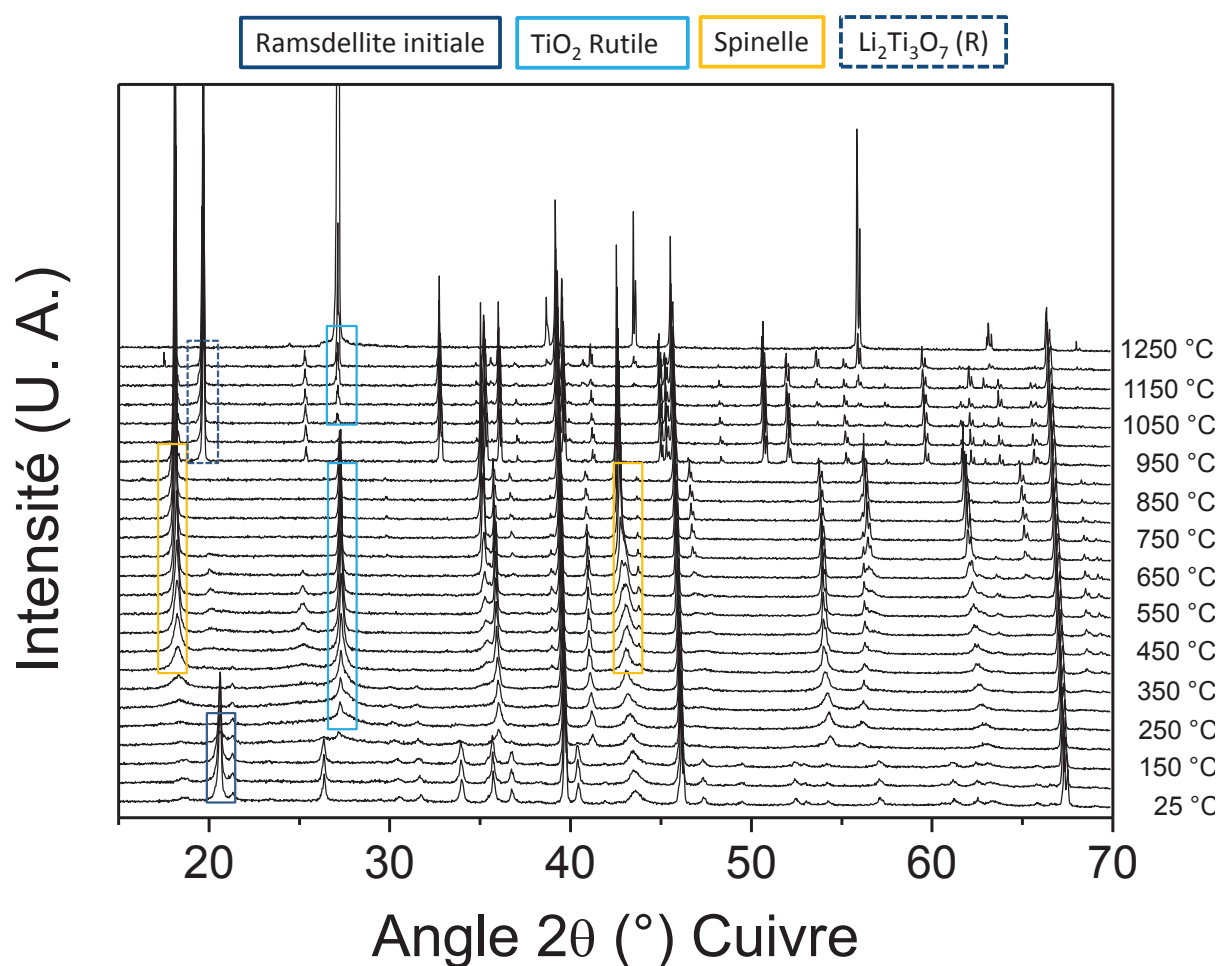


Figure 52 : Diagrammes de diffraction des rayons X en température du composite ramsdellite [0,5-AH-40%-980]

La présence de carbone dans les échantillons à des taux variables entraîne des propriétés structurales très différentes de celles de la ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de référence (figure 53). Pour l'échantillon à 15 % de sucre, les transitions de phase se rapprochent de celles observées dans la littérature pour TiO_2 (R). Cependant, pour l'échantillon avec 40 % de sucre le comportement en température est totalement inédit. Globalement, la présence de carbone rend la phase ramsdellite moins stable thermiquement. Les modifications des transitions de phase créées par la présence de carbone vont dans le sens d'un carbone structural, modifiant le caractère des liaisons interatomiques. La phase ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est réobtenue en fin de traitement thermique ce qui signifie que la stœchiométrie globale des éléments est conservée dans les produits de synthèse.

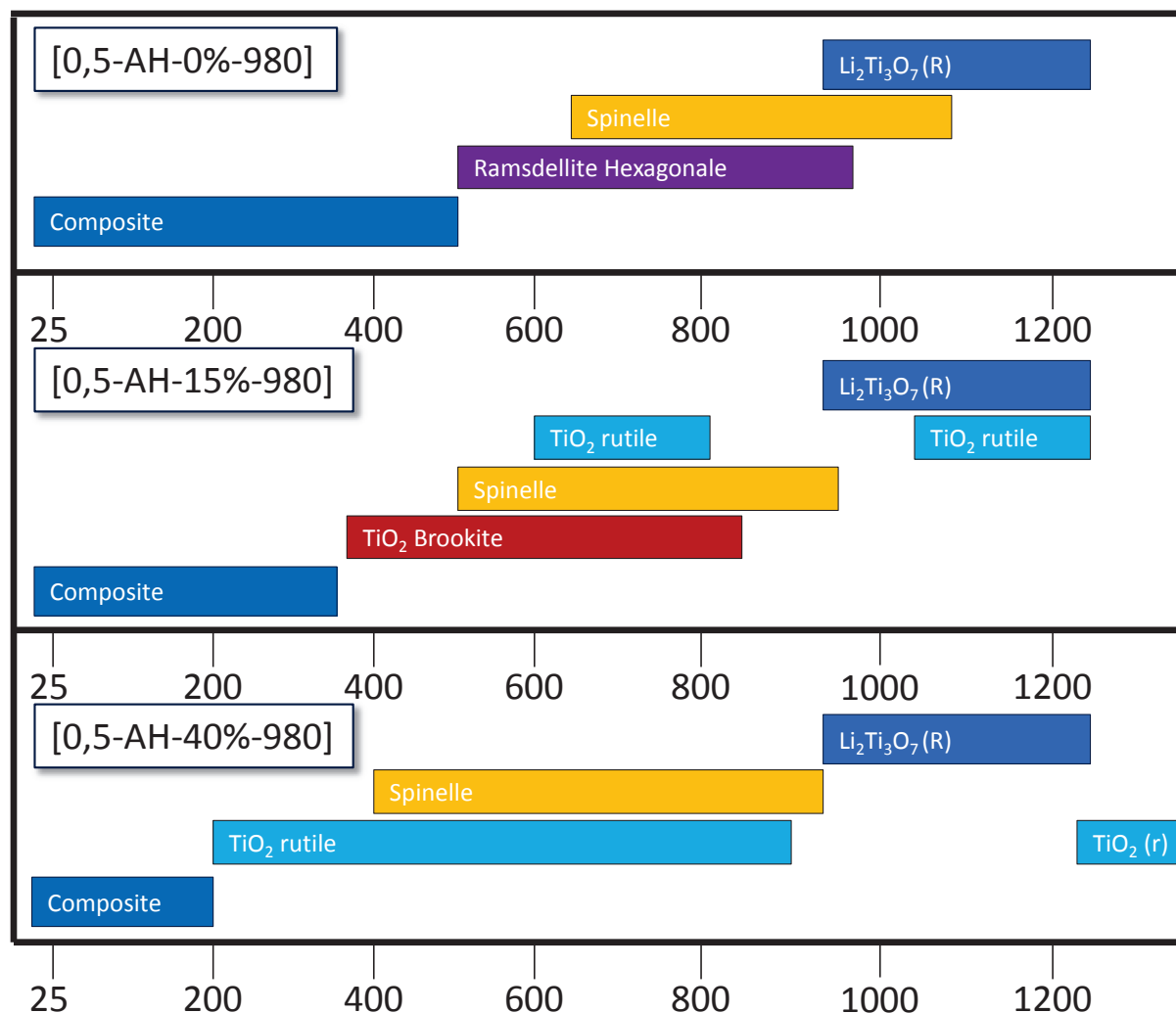


Figure 53 : Représentation schématique des domaines d'existence des phases mis en évidence lors des analyses DRX en température, réalisées sous air, des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

1.6. Evolution des propriétés électrochimiques en fonction du taux de sucre

a. Etude galvanostatique

Les échantillons préparés ont été testés en batteries vis-à-vis du lithium dans les conditions décrites en annexe. La figure 54 représente les courbes galvanostatiques et les courbes dérivées correspondant au premier et au dixième cycle des produits obtenus lors des synthèses à 980°C sous un débit d'Ar/H₂ de 0,5 L.min⁻¹. L'ajout d'agent carboné dans ces conditions de synthèses apporte beaucoup de modifications sur les signatures électrochimiques.

Pour l'échantillon sans ajout de sucre, la courbe galvanostatique rappelle celle décrite dans la littérature pour Li₂Ti₃O₇ (R). Elle est divisée en deux parties bien distinctes qui correspondent aux remplissages successifs des sites tétraédriques T1 et T2 des canaux de la structure ramsdellite Li₂Ti₃O₇ par le lithium. Il y a d'abord une décroissance de la tension prenant une forme parabolique à partir de 2,5 V et à partir de 1,5 V une décroissance linéaire est observée jusqu'à 1 V. Un pic à 1,55 V en décharge et 1,6 V en charge apparaît dans la dérivée caractéristique de la transition spinelle Li₄Ti₅O₁₂ ↔ NaCl.

Pour les composés contenant plus de carbone, plusieurs épaulements prononcés, et l'apparition (et l'allongement) de deux plateaux à 2,25 V et à 1,25 V peuvent être observés. Cette forme particulière de la courbe s'apparente à celle obtenue pour TiO₂ (R) ramsdellite, particulièrement pour l'échantillon obtenu à 30% de sucre. Ce dernier présente 3 pics fins et intenses, représentatifs de mécanismes biphasés à 2,25 V, 2,10 V et 1,30 V et qui se reproduisent au cours du cyclage électrochimique. Dans les cas présents, aucun processus électrochimique supplémentaire à ceux caractéristiques de la ramsdellite n'apparaît, ce qui laisse penser que les phases secondaires identifiées par DRX (riches en lithium) sont électrochimiquement inactives vis-à-vis du lithium ou en trop faible quantité pour pouvoir observer leur signature électrochimique.

La polarisation, différence entre le potentiel de charge et celui de décharge pour un processus spécifique, augmente pour les échantillons contenant plus 15% d'agent carboné au départ traduisant des phénomènes résistifs pouvant rendre plus difficile l'insertion des ions lithium dans l'électrode. La partie irréversible lors du premier cycle augmente lorsque le taux de carbone signifie qu'une partie des ions ayant réagi lors de la première décharge n'est pas extraite en charge.

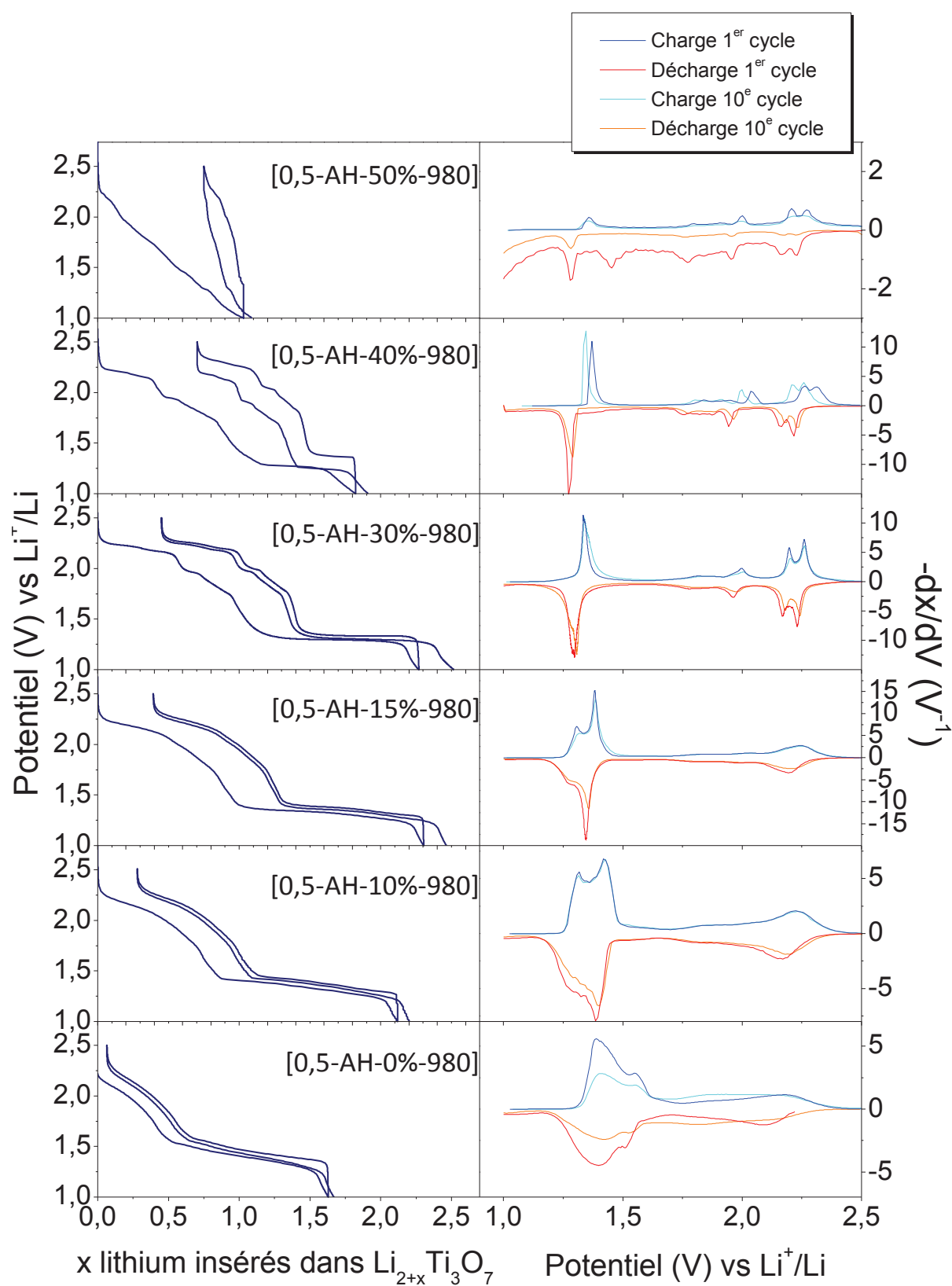


Figure 54 : Comparaison des courbes galvanostatiques et de leurs dérivées des composites ramssdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

La figure 55 montre que dans l'ensemble, les composites ont une bonne tenue en cyclage. La capacité spécifique est améliorée par l'ajout d'agent carboné, dont la valeur maximum est atteinte pour les échantillons à 10 et 15 % de sucre, supérieure à 190 mAh.g^{-1} et proche de la capacité théorique de 198 mAh.g^{-1} mais décroît rapidement pour des taux de sucre supérieurs dans la préparation. La perte de capacité au premier cycle est, quant à elle, de plus en plus importante au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'agent carboné jusqu'à atteindre une valeur de 75 mAh.g^{-1} pour l'échantillon synthétisé avec 50 % de sucre, ce qui est directement lié à l'activité électrochimique de ce dernier vis-à-vis du lithium.

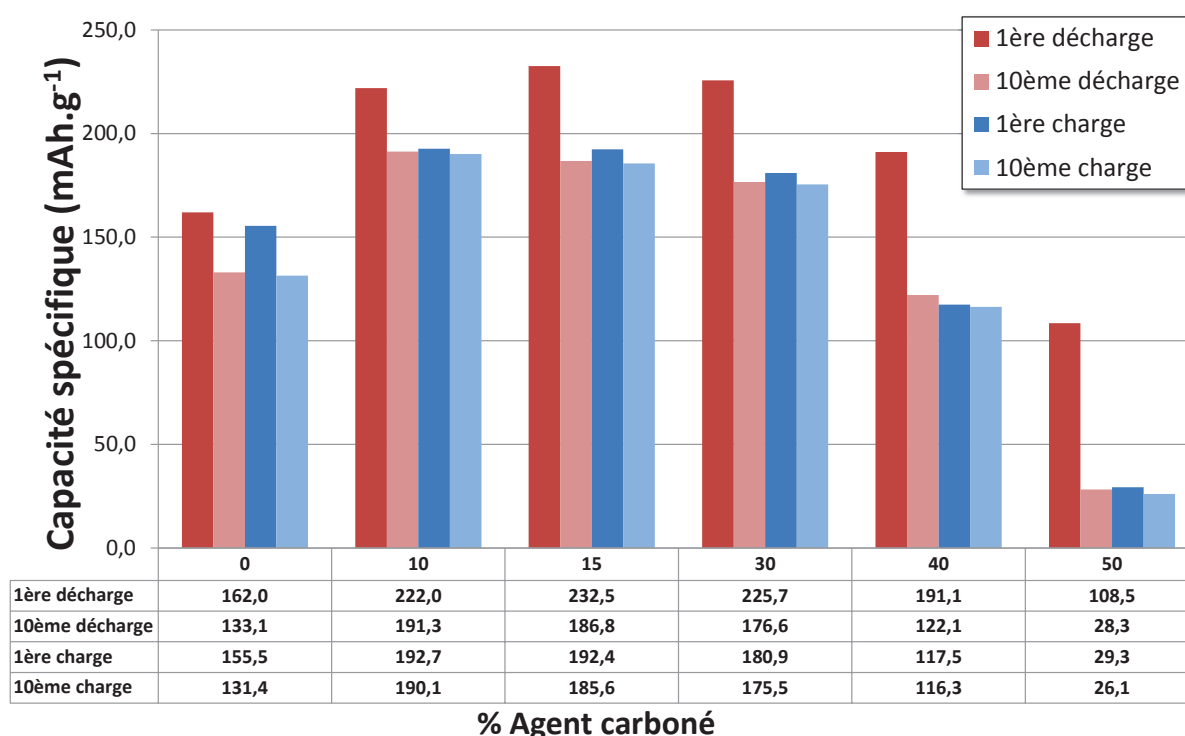


Figure 55 : Récapitulatif des capacités spécifiques obtenues pour les dix premiers cycles en condition galvanostatique C/10 des composites ramsdellite obtenus à 980°C sous $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

b. Relation composition-performance

Le calcul des rapports des surfaces sous pic des pics principaux des phases montrent que les phases spinelle sont d'autant plus présentes dans les mélanges que le taux de sucre augmente. C'est d'ailleurs la présence de ces phases (plus riche en lithium que $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) et l'évolution des paramètres de maille, qui permet de supposer que la stœchiométrie des phases ramsdellite principales est appauvrie en lithium. Ces phases spinelle ne semblent pas participer à la réaction électrochimique vis-à-vis du lithium, donc la déformation de la phase ramsdellite et/ou l'intégration d'un carbone structural pourrait être à l'origine de l'amélioration des performances. Comme l'illustre la figure 56, il y a donc un compromis à établir entre présence de phases annexes inactives et la modification structurale de la phase principale dont l'optimum est situé au niveau de l'échantillon synthétisé avec 15 % de sucre dans les précurseurs.

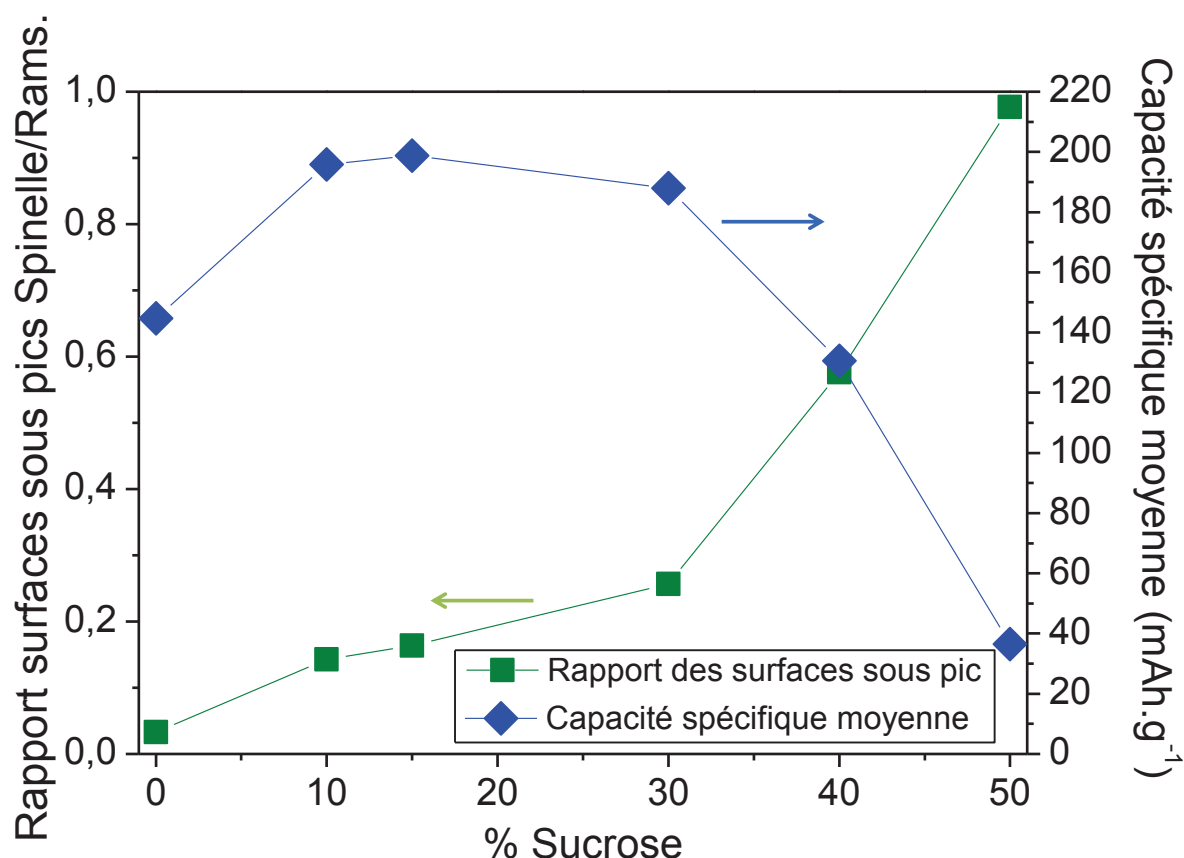


Figure 56 : Evolution du rapport des surfaces sous pic des pics principaux de la phase ramsdellite et Li_2TiO_3 dans composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min^{-1} d'Ar/ H_2 à différents taux de sucre

c. Cyclage à régime variable

Afin d'évaluer la tolérance de ces composites ramsdellite/C, d'un point de vue électrochimique, aux variations de régime électrochimique, une étude galvanostatique avec changements de régimes successifs a été entreprise sur un des composites les plus performants ([0,5-AH-15%-980]). La figure 57 montre l'évolution de la capacité spécifique à $C_{/10}$, $C_{/5}$, $C_{/2}$, C et $C_{/10}$ de nouveau.

La capacité spécifique diminue avec l'augmentation du régime mais reste stable quel que soit le régime. De plus, le composite retrouve sa valeur de capacité spécifique initiale lorsque le régime est de nouveau diminué à $C_{/10}$. Il n'y a donc pas de dégradation du système électrochimique sur quelques dizaines de cycles.

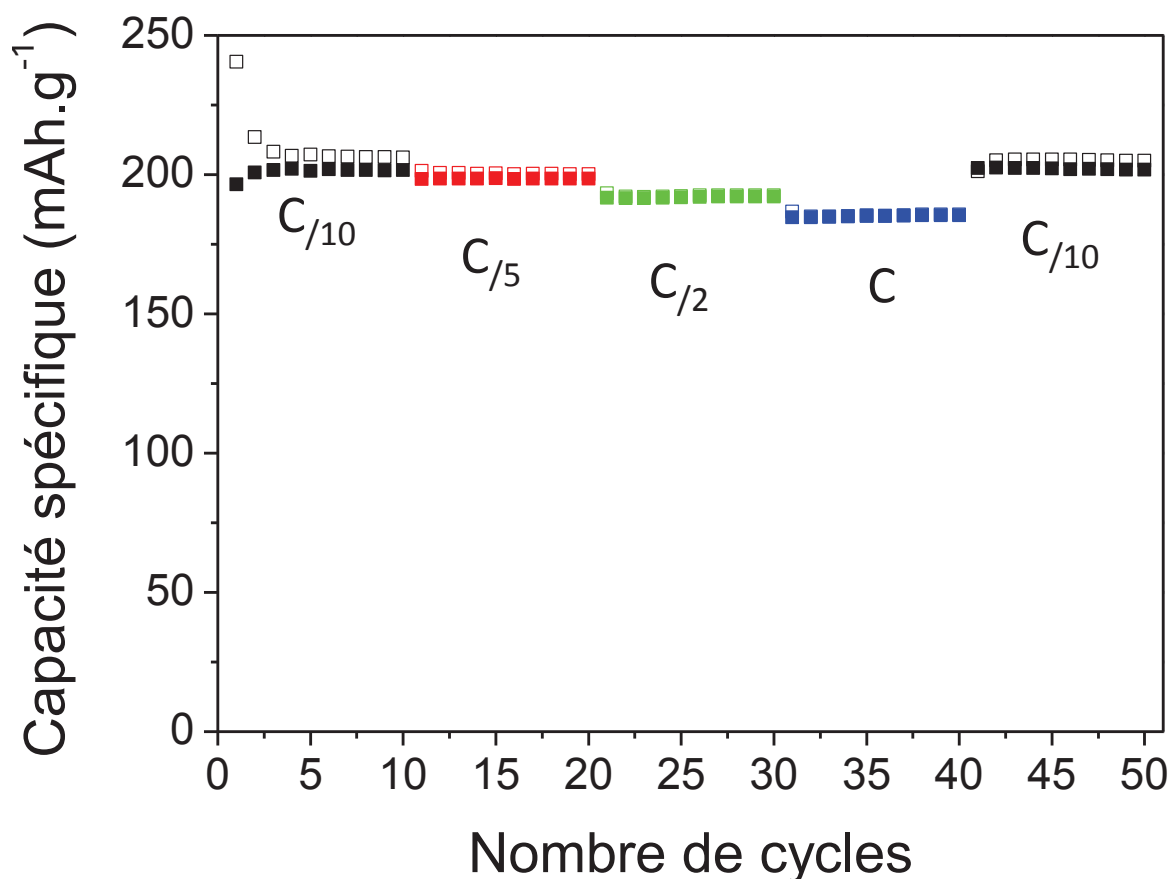


Figure 57 : Capacités spécifiques avec changement de régimes galvanostatiques successifs du composite ramsdellite [0,5-AH-15%-980]

1.7. Etude des mécanismes électrochimiques par DRX in situ

Les diffractogrammes des rayons X in situ ont été mesurés lors de la première décharge des cellules des échantillons à 0, 15 et 40% de sucre, vis-à-vis du lithium. La figure 58 représente un exemple de ce qui obtenu sur la totalité du domaine angulaire analysé lors de cette étude. Les pics de diffraction (110), (120), (130) et (230), qui correspondent aux plans contrôlant la taille des canaux, sont les plus modifiés. Les pics de la phase cubique annexe ne sont pas modifiés car soit elle est inactive électrochimiquement ou la variation des positions des pics n'est pas visible en DRX in situ. Par exemple, la lithiation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ provoque une transformation de la phase spinelle (cubique) en une phase de type NaCl (cubique), très difficile à identifier par diffraction des rayons X, par contre très clairement identifiée par la courbe électrochimique.

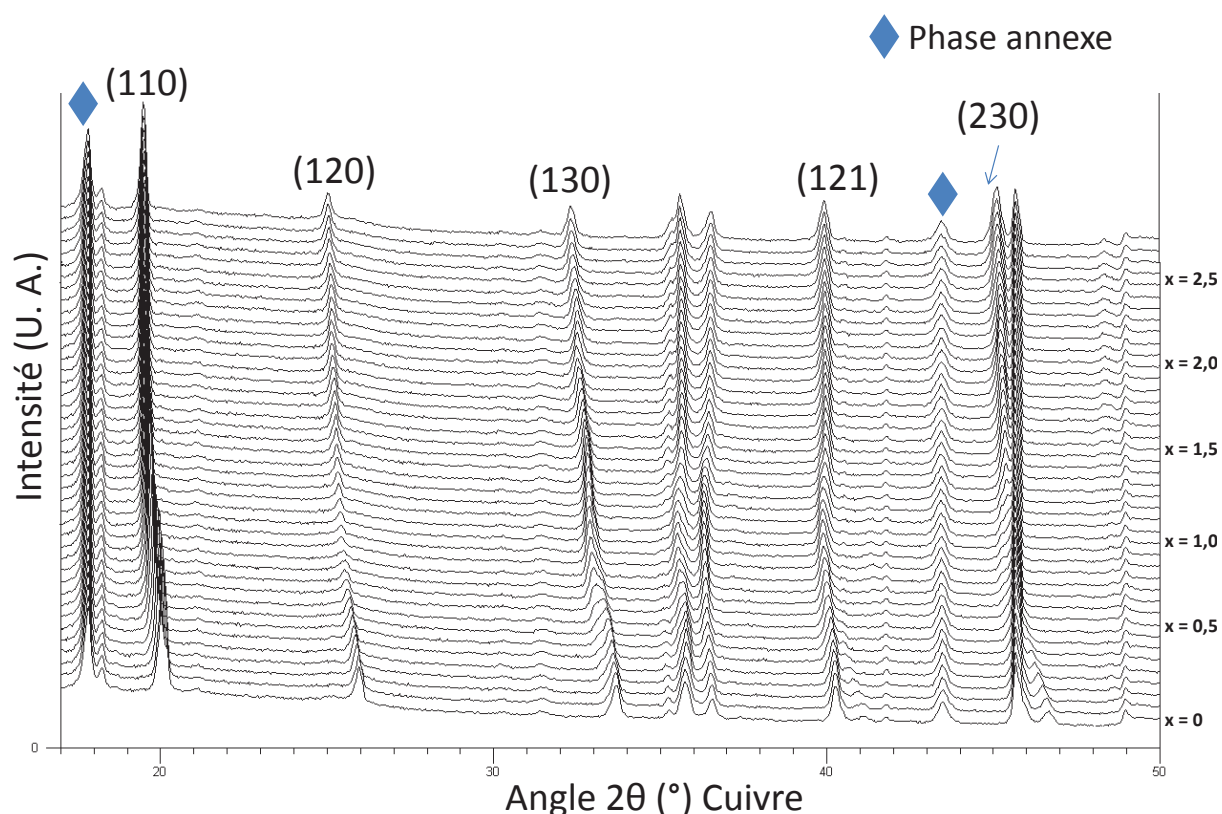


Figure 58 : Exemple de représentation des diffractogrammes DRX in situ de la première décharge à un régime de $C_{/15}$ du composite ramsdellite [0,5-AH-15%-980] sur l'ensemble du domaine angulaire

A partir de ces observations et par soucis de clarté seuls les pics de diffraction correspondant aux plans (120) et (130) de la phase ramsdellite seront détaillés dans les paragraphes suivants.

a. Composite ramsdellite sans sucrose

La signature électrochimique de la phase principale du composite [0,5-AH-0%-980] montre le même mécanisme d'insertion de lithium que $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ramsdellite. La réaction de la phase secondaire $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se traduit par un pic incrémental à 1,55 V. L'analyse qui suit a donc pour but d'étudier le mécanisme de la phase majoritaire du composite [0,5-AH-0%-980] pour ensuite être comparé à celui de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) puis à ceux des composites synthétisés en présence de sucrose.

La figure 59 représente l'évolution des pics de diffraction des plans (120) et (130) modifiés lors de l'insertion électrochimique de lithium dans la structure ramsdellite. L'insertion semble totalement réversible, les pics retrouvent leur position initiale en fin de charge. Les affinements des paramètres de maille par méthode de LeBail vont dans ce sens car en fin de décharge la volume de maille a diminué de 1,5 % et en fin de charge il a réaugmenté de 2%.

Les pics se déplacent de façon monotone traduisant l'insertion topotactique du lithium. En première partie de décharge (de 0 à 0,5 Li), alors que l'intensité du pic du plan (120) ne cesse de décroître, l'intensité du plan (130) augmente, les deux étant déplacés vers de plus bas angles. Electrochimiquement, l'insertion/extraction de ces 0,5 premiers lithium (figure 59, zone en rouge) correspond au remplissage/vidage de 40% du premier site tétraédrique et la zone verte 60% du second site tétraédrique de la structure ramsdellite. Pendant le pseudo plateau de potentiel, correspondant à l'insertion de plus de 1,5 Li, les deux pics continuent de se déplacer régulièrement vers des angles plus faibles, sans que les intensités ne soient beaucoup modifiées. En charge, on assiste aux phénomènes inverses, avec un déplacement régulier vers les angles plus élevés pour les deux pics, correspondant à un plateau de potentiel (extraction de 0,8 Li) puis une nette diminution de l'intensité du pic correspondant au plan (120).

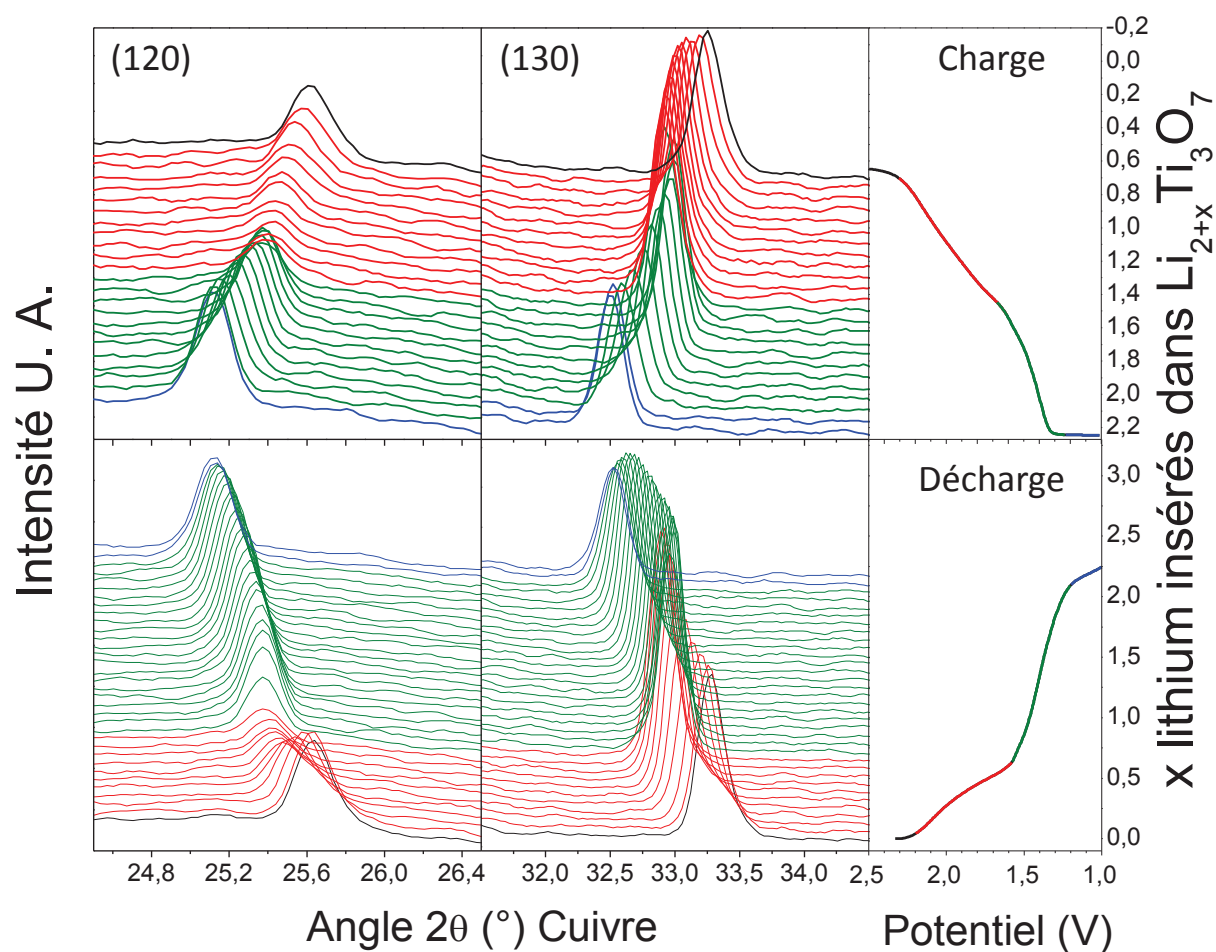


Figure 59 : Représentation des diffractogrammes DRX in situ de la première charge et décharge à un régime de C/15 (courbes galvanostatiques à droite) du composite ramsdellite [0,5-AH-0%-980]

	x (Li)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Décharge	0	4,998(1)	9,467(1)	2,943(1)	139,2(1)
	0,5	5,039(1)	9,585(1)	2,948(1)	142,4(1)
	1	5,061(1)	9,535(1)	2,937(1)	141,7(1)
	1,5	5,059(1)	9,614(1)	2,924(1)	142,2(1)
	2,0	5,059(1)	9,723(1)	2,924(1)	143,8(1)
	2,25	4,969(1)	9,685(1)	2,908(1)	139,9(1)
Charge	2,0	5,057(1)	9,721(1)	2,919(1)	143,5(1)
	1,5	5,066(1)	9,547(1)	2,937(1)	142,0(1)
	1,0	5,114(1)	9,623(1)	2,969(1)	146,1(1)
	0,7	5,112(1)	9,596(1)	2,969(1)	145,6(1)

Tableau 7 : Évolution des paramètres de maille lors des analyses DRX *in situ* du composite ramsdellite [0,5-AH-0%-980]

b. Composite ramsdellite à 15% de sucre

La signature électrochimique de l'échantillon [0,5-AH-15%-980] se différencie de celle de l'échantillon sans sucre par l'apparition d'un premier plateau à 2,25 V (zone violette) et puis d'un second (zone verte) plus marqué à 1,25 V (figure 54). Les pics de diffraction (120) et (130) montrent tous deux un glissement angulaire accompagné d'une nette diminution de l'intensité déjà observé pour l'échantillon [0,5-AH-0%-980], représentatif d'une insertion/désinsertion (décharge/charge) de type monophasé. Le pic (130) se dédouble, au moment du plateau à 2,25 V, pouvant correspondre à un phénomène de biphasage. A la zone en rouge de type monophasé (0,1 à 0,5 Li), correspond une nette diminution d'intensité du pic du plan (120). Le mécanisme en charge semble être la réaction réversible de celui observé en décharge avec un glissement progressif des pics (120) et (130), et une décroissance en intensité du pic (120) à la fin du plateau (en vert) avant l'augmentation en potentiel de 1,5 à 2,4 V.

D'après les affinements de paramètres de maille (tableau 8), lors de la décharge, les paramètres a et b augmentent respectivement jusqu'à 2% et 4% et c diminue de 1,5%. Le volume de maille s'accroît quant à lui de 6 %. Pour la charge, a et b diminuent de la même valeur (respectivement 2 et 4%) mais c n'augmente que de 1%. Par conséquent, le volume de maille ne décroît que de 5,5% lors du premier cycle.

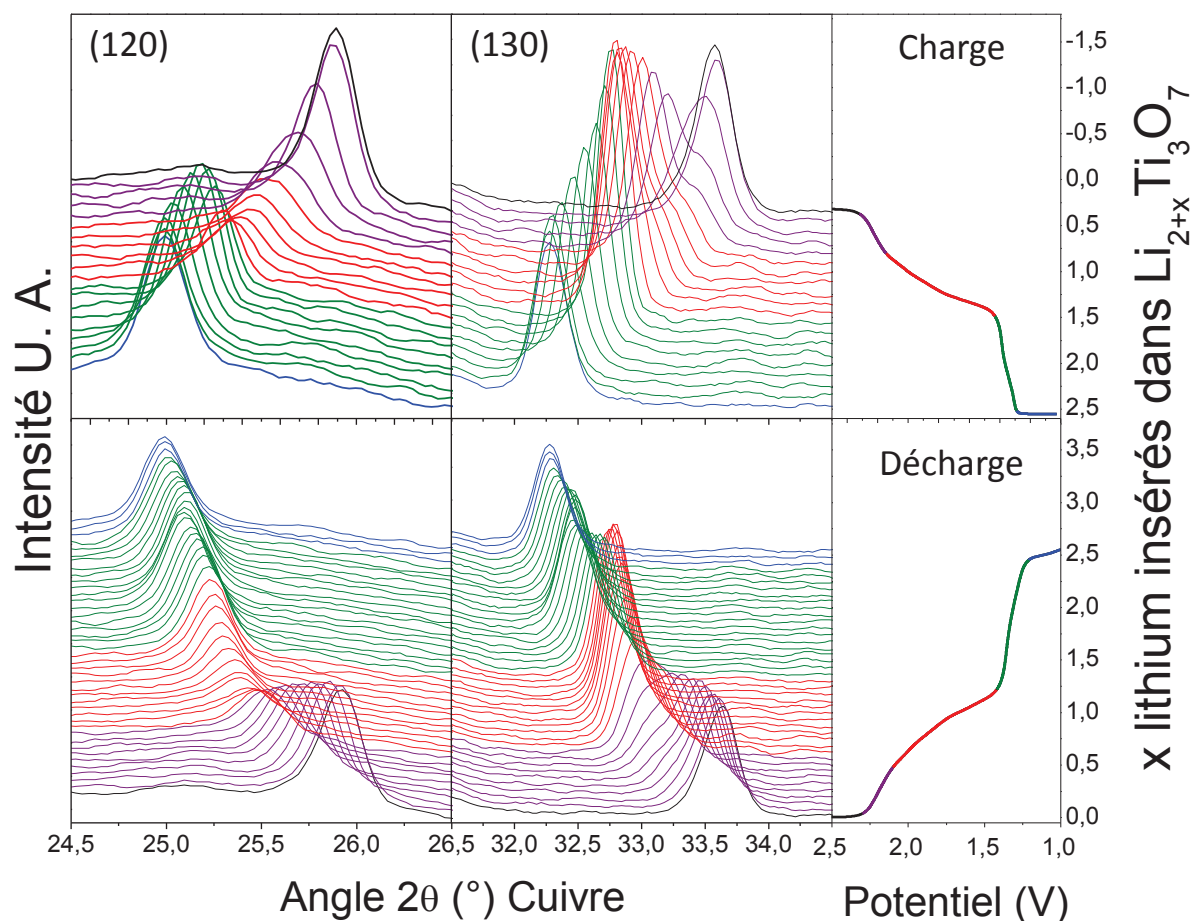


Figure 60 : Représentation des diffractogrammes RX *in situ* de la première charge et décharge à un régime C/15 (courbes galvanostatiques à droite) du composite ramsdellite [0,5-AH-15%-980]

	x (Li)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Décharge	0	4,919(1)	9,354(1)	2,935(1)	135,0(1)
	0,5	5,107(1)	9,471(1)	2,963(1)	143,3(1)
	1	4,993(1)	9,557(1)	2,933(1)	139,9(1)
	1,5	5,050(1)	9,638(1)	2,918(1)	142,0(1)
	2,0	5,051(1)	9,711(1)	2,910(1)	142,7(1)
	2,5	5,062(1)	9,830(1)	2,920(1)	145,3(1)
Charge	2,0	5,045(1)	9,606(1)	2,915(1)	141,3(1)
	1,5	4,985(1)	9,543(1)	2,929(1)	139,3(1)
	1,0	4,938(1)	9,386(1)	2,931(1)	135,8(1)
	0,5	4,923(1)	9,369(1)	2,933(1)	135,3(1)

Tableau 8 : Évolution des paramètres de maille lors des analyses DRX *in situ* du composite ramsdellite [0,5-AH-15%-980]

Ce matériau présente des mécanismes électrochimiques ambigus vis-à-vis du lithium, à mi-chemin entre celui de la phase ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) et celui de TiO_2 (R) caractérisé par deux plateaux de potentiel caractéristiques de biphasage. Qu'en est-il du matériau avec 40% de sucre qui montre des plateaux de potentiel encore plus prononcés?

c. Composite ramsdellite à 40% de sucre

La courbe galvanostatique de l'échantillon [0,5-AH-40%-980] montre deux plateaux de potentiel, également à 2,25 V et un à 1,25 V comme celui obtenu pour l'échantillon à 15 % de sucre, mais plus prononcés. Sur la figure 61, les diffractogrammes *in situ* enregistrés lors des plateaux (zones en violet et en vert) montre un glissement des pics (120) et (130) et, de nouveau, une nette diminution du pic (120) indiquant une évolution de la taille des canaux de la structure ramsdellite. Puis, les pics sont brutalement abaissés en angle de $0,5^\circ$ (passant de 34° à $33,5^\circ$ et de 33° à $32,4^\circ$ en 2θ), ce qui suggère l'existence de mécanismes de type biphasé à ces potentiels (zone rouge).

De 2,1 à 1,3 V, le pic (120) reste quasiment inexistant, alors que le pic (130) glisse lentement, et croît en intensité.

D'après les affinements des paramètres de maille (tableau 9), les paramètres a et b, contrôlant la largeur des canaux formés par la structure, subissent une augmentation plus importante que pour le cas des composites synthétisés sans carbone ou avec un taux de sucre de 15%. En fin de première décharge, les paramètres a et b ont augmenté de 4% et c a diminué de 1,75%. Le volume de maille a augmenté de 8,5 %. En fin de charge, a et b retrouvent quasiment leurs valeurs initiales avec une diminution respective de 4% et 4,25% tandis que le paramètre c augmente de 2,1 %. Le volume de maille ne décroît que de 6,5 %.

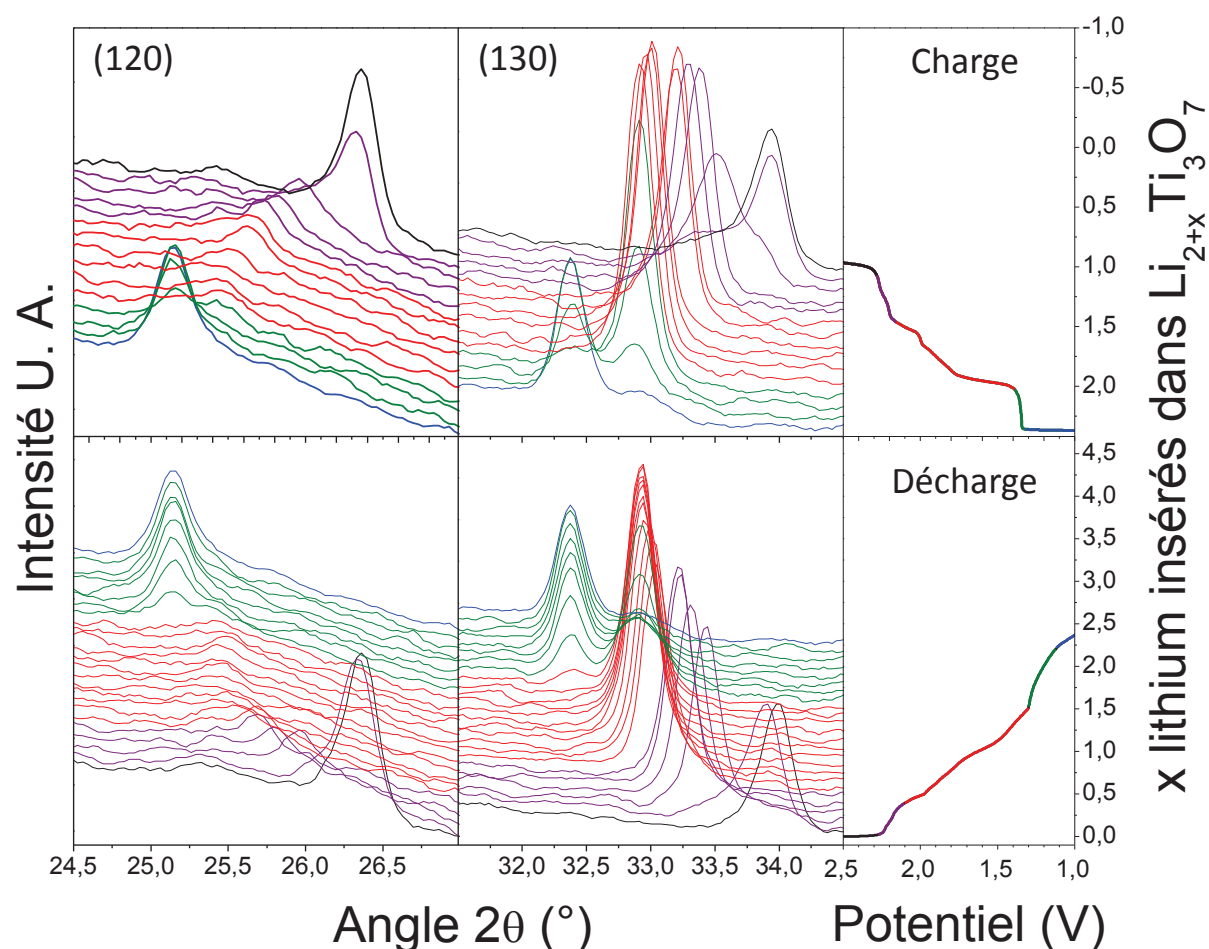


Figure 61 : Représentation des diffractogrammes RX in situ de la première charge et décharge à un régime C/15 (courbes galvanostatiques à droite) du composite ramdellite [0,5-AH-40%-980]

	x (Li)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Décharge	0	4,832(1)	9,417(1)	2,961(1)	134,7(1)
	0,5	5,023(1)	9,586(1)	2,959(1)	142,5(1)
	1	5,057(1)	9,698(1)	2,954(1)	144,9(1)
	1,5	5,059(1)	9,696(1)	2,951(1)	144,7(1)
	2,0	5,069(1)	9,887(1)	2,922(1)	146,4 (1)
	2,4	5,080(1)	9,899(1)	2,917(1)	146,7(1)
Charge	2,0	5,104(1)	9,678(1)	2,904(1)	143,4(1)
	1,5	5,028(1)	9,595(1)	2,962(1)	142,9(1)
	1,0	4,874(1)	9,462(1)	2,977(1)	137,3(1)

Tableau 9 : Évolution des paramètres de maille lors des analyses DRX *in situ* du composites ramdellite [0,5-AH-40%-980]

En résumé, les composites ramsdellite obtenus à 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ montrent des mécanismes électrochimiques vis-à-vis du lithium très différents en fonction du taux de sucrose. L'échantillon synthétisé sans sucrose présente le mécanisme d'insertion monophasé connu des phases Li₂Ti₃O₇ (R). La présence de sucrose modifie la phase active (Ramsdellite) qui dès lors suit une réaction d'insertion de lithium plus complexe, constituée d'une succession de mécanismes biphasés et monophasés analogues à ceux observés dans la littérature pour TiO₂ (R), et ce notamment pour l'échantillon à 40% de sucrose. L'échantillon à 15% de sucrose possède une structure modifiée mais un comportement électrochimique complexe probablement à mi-chemin entre celui de la phase ramsdellite lithiée Li₂Ti₃O₇ et délithiée analogue à TiO₂ (R).

2. Composite ramsdellite obtenu à 1100 °C

Dans le but d'obtenir des phases mieux cristallisées et de limiter l'apparition de phases secondaires, de nouvelles synthèses ont été effectuées sous Ar/H₂ en augmentant la température du traitement thermique. En effet, si l'on reconsidère le diagramme de phase du système Li₂O – TiO₂ (Partie I), il est possible de s'éloigner du domaine d'existence de ces phases annexes en élevant la température à 1100 °C.

2.1. Quantification du carbone résiduel

Un dosage du carbone par combustion a été réalisé sur les échantillons ramsdellite synthétisés à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ pour connaître le taux de carbone conservé après synthèse. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 10 et comparées avec celles obtenues pour les échantillons traités à 980 °C dans les mêmes conditions. L'augmentation de la température a pour effet de diminuer la quantité de carbone dans le composite. Seulement 0,2 à 5 % de carbone sont maintenus après combustion, ce qui correspond à deux fois moins que lors de la synthèse 980 °C. Là encore, les traces de carbone observées pour l'échantillon obtenu sans sucrose sont probablement dues au précurseur Li₂CO₃ ou à une micropollution du tube du four.

% massique sucrose avant synthèse	% m. de carbone après combustion 980 °C	% m. de carbone après combustion 1100 °C
0	0,35	0,13
10	2,15	0,20
15	2,79	0,79
30	5,54	1,76
40	9,18	4,18
50	14,00	5,32

Tableau 10 : Comparaison des taux de carbone résiduel obtenus par l'analyse par combustion des composites ramsdellite obtenus à 980 °C et à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucrose

2.2. Etude structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) des différents échantillons à taux d'agent carboné variable (figure 62) (0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à 1100 °C) montrent que même en l'absence de sucrose dans les précurseurs, une impureté minoritaire apparaît, probablement de structure cubique (spinel). Dès lors que du sucrose est introduit, les pics de diffraction de la phase ramsdellite à un angle 2θ de 20° (pic principal encadré en bleu sur la figure 62) se décalent fortement vers des angles plus élevés, ce qui laisse penser à une déformation de la structure mais de façon plus prononcée que pour les échantillons préparés 980 °C. Les pics de la phase ramsdellite sont plus larges, ce qui correspond à une moins bonne cristallisation ou à des cristallites beaucoup plus petites. Le pic représentatif de la phase minoritaire spinelle augmente avec le taux de sucrose. Enfin, au-delà de 15% de sucrose, la phase ramsdellite devient très minoritaire, n'est plus visible pour l'échantillon [0,5-AH-50%-1100] au profit de la phase spinelle. Dans ce dernier échantillon, les phases présentes sont mal cristallisées car tous les pics sont très larges.

Les paramètres de mailles de la phase ramsdellite sont reportés dans le tableau 11 pour les synthèses de 0 à 15 % de sucrose et comparés à ceux des phases ramsdellite Li₂Ti₃O₇ (fiche JCPDS 00-034-0393) et TiO₂ (fiche JCPDS 00-049-1433) de référence. Les paramètres de mailles ont tous évolués, avec une légère augmentation de a et b pour l'échantillon sans sucrose et à l'inverse une diminution en présence de sucrose. La même tendance que pour les échantillons préparés à 980 °C est observée mais à des taux de sucrose plus faibles. Dès 15 % de sucrose, la phase principale s'apparente à TiO₂ (R) alors qu'il faut mettre 30 % de sucrose. La température jouerait donc un rôle amplificateur sur la modification de la structure.

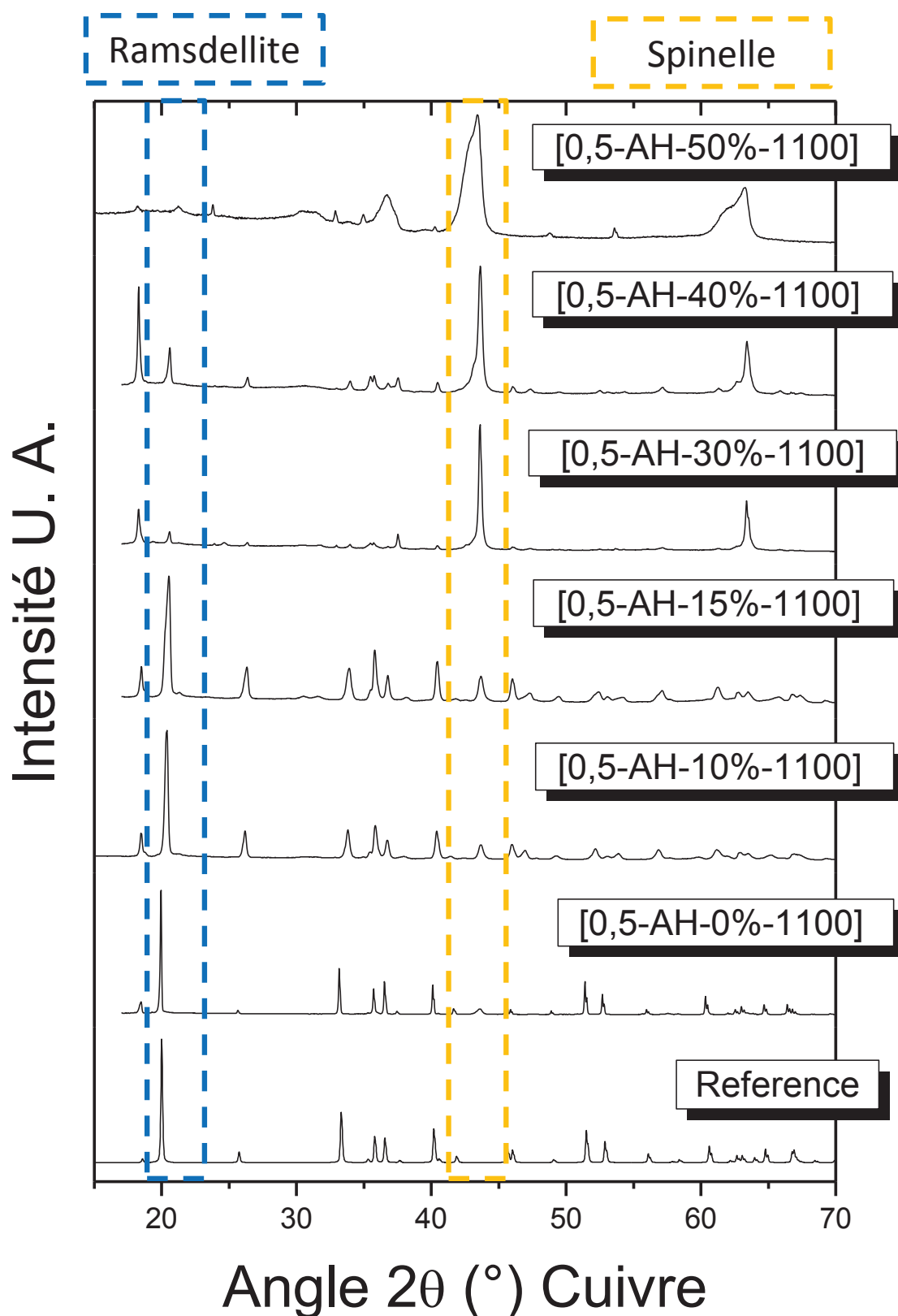


Figure 62 : Comparaison entre les diffractogrammes des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre et de la référence de la fiche de Li₂Ti₃O₇ (R) (JCPDS N°00-034-0393)

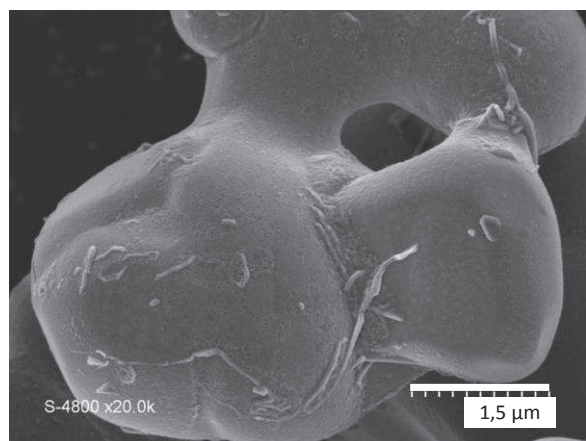
	% massique Sucrose introduit avant synthèse	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Phases secondaires
Li₂Ti₃O₇ (R)	-	5,0182	9,5523	2,9455	-
TiO₂ (R)	-	4,9010	9,4530	2,9580	-
[0,5-AH-0%-1100]	0	5,024(1)	9,605(1)	2,948(1)	Spinelles
[0,5-AH-10%-1100]	10	4,907(1)	9,434(1)	2,950(1)	Spinelles
[0,5-AH-15%-1100]	15	4,870(1)	9,434(1)	2,957(1)	Spinelles

Tableau 11 : Affinement des paramètres de maille calculés par méthode de LeBail à partir des diffractogrammes DRX des composites ramsdellite obtenus à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucrose

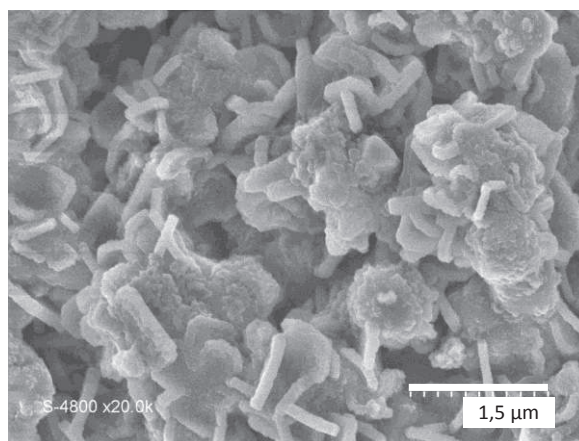
2.3. Etude texturale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les clichés MEB de la figure 63 montrent des agglomérats lisses sur lesquels il est difficile de discerner des particules pour l'échantillon sans sucrose en accord avec la diffraction des rayons X qui montre un matériau très cristallisé.

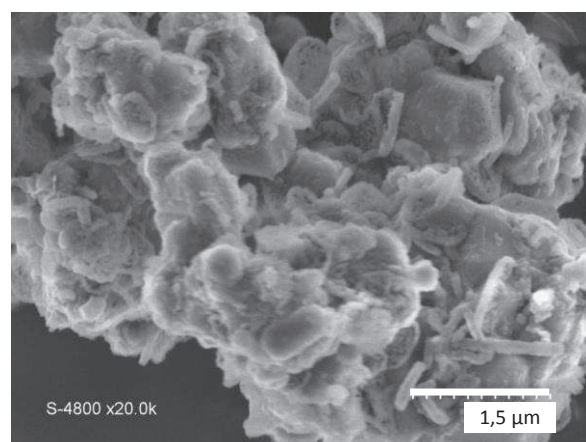
A 10 % et 15 % de sucrose, les produits sont constitués de grains de 0,5 à 1 µm agglomérés. Des filaments de 100 nm de large et de 1 µm de long de contrastes différents pourraient être du carbone. Pour les échantillons à 30 % et au-delà les particules se font de plus en plus rares et laissent place à une masse amorphe.



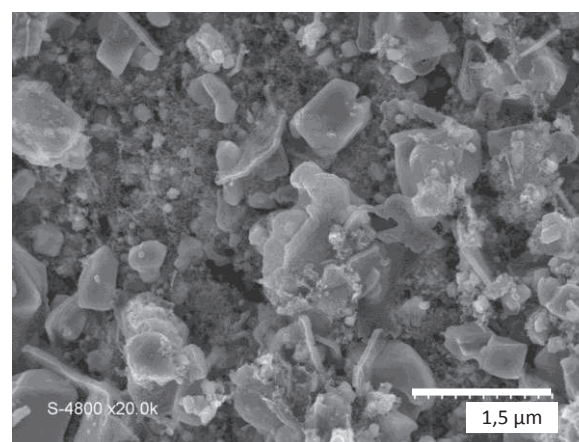
(a) [0,5-AH-0%-1100]



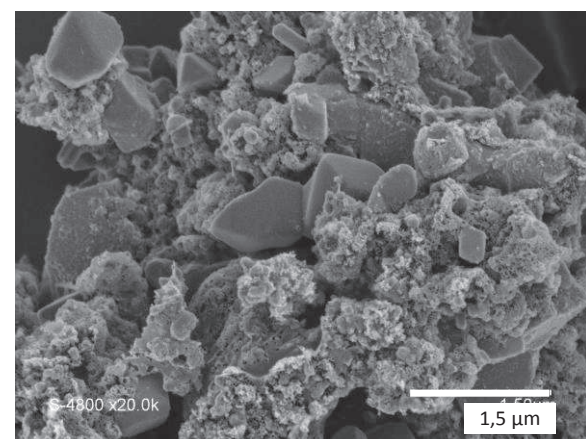
(b) [0,5-AH-10%-1100]



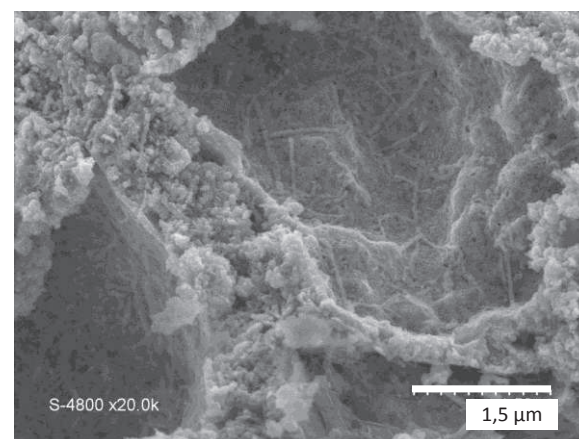
(c) [0,5-AH-15%-1100]



(d) [0,5-AH-30%-1100]



(e) [0,5-AH-40%-1100]



(f) [0,5-AH-50%-1100]

Figure 63 : Clichés MEB des composites ramsdellite obtenus à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

2.4. Evolution des propriétés électrochimiques en fonction du taux de sucre

La figure 64 compare les différentes courbes galvanostatiques enregistrées à un régime $C_{/10}$ et leurs dérivées, pour les échantillons obtenus à différents taux de sucre lors de la synthèse à 1100 °C. Au-delà de 15 % de sucre, les matériaux ont montré une très mauvaise cyclabilité.

Pour l'échantillon [0,5-AH-0%-1100], un pic incrémental large et asymétrique centré à 1,4 V apparaît sur la courbe dérivée. Le matériau semble suivre le mécanisme électrochimique de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de référence c'est-à-dire une insertion de lithium de type monophasé.

Dès les faibles taux d'insertion de sucre, les mécanismes électrochimiques se modifient et des plateaux de potentiels se forment à 2,25 et 1,3 V, qui se traduisent sur les courbes dérivées par des pics fin et intenses, caractéristiques de mécanismes de type biphasé. La signature électrochimique du produit [0,5-AH-15%-1100] correspond à celle observé avec l'échantillon [0,5-AH-30%-980].

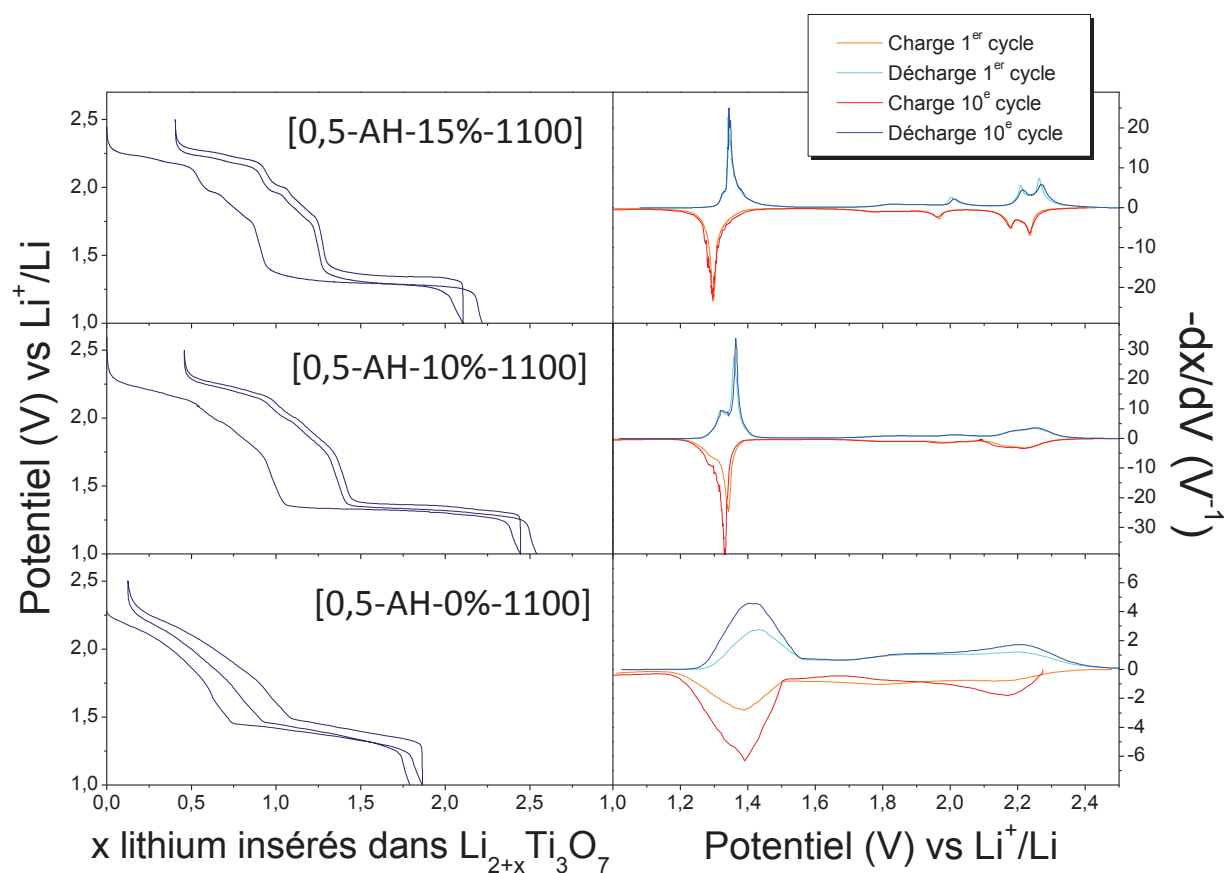


Figure 64 : Comparaison des courbes galvanostatiques et de leurs dérivées des composites ramssdellite obtenus à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

La figure 65 récapitule les capacités spécifiques pour un régime C/10 sur les dix premiers cycles des échantillons de 0 à 15% de sucre préparés à 1100 °C. Malgré une capacité irréversible importante, l'échantillon à 10 % de sucre présente les meilleures performances électrochimiques avec une capacité de 198 mAh.g⁻¹, proches de la valeur théorique de Li₂Ti₃O₇ (R). Le produit synthétisé sans sucre montre quant à lui des valeurs de capacités spécifiques assez faibles et une mauvaise tenue en cyclage.

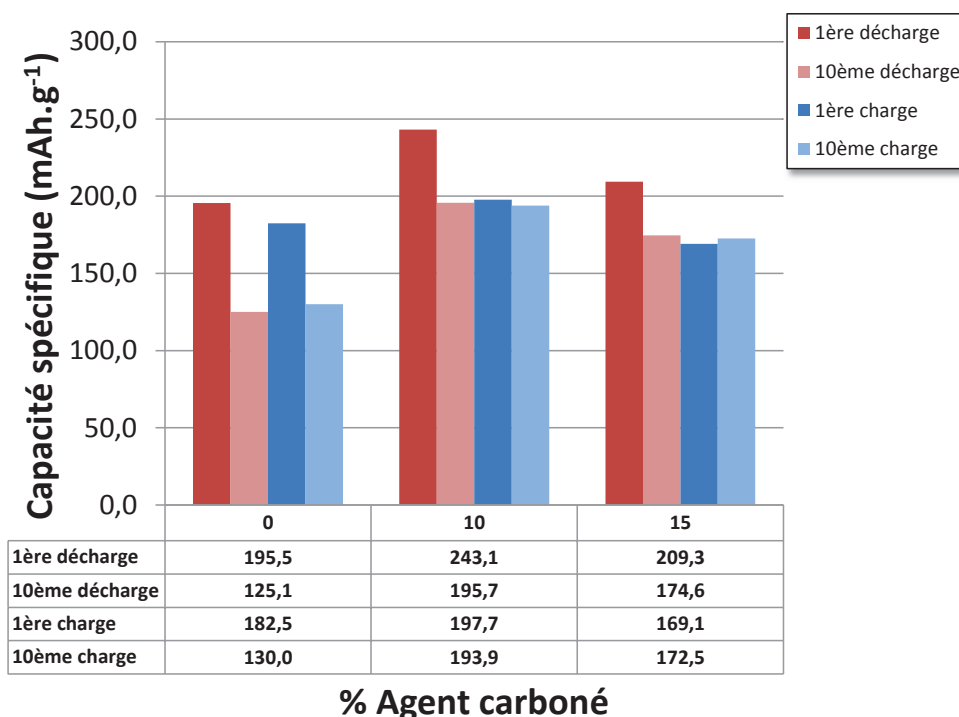


Figure 65 : Récapitulatif des capacités spécifiques obtenues pour les dix premiers cycles en condition galvanostatique C/10 des composites ramsdellite obtenus à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucre

3. Etude des mécanismes de synthèse par DRX en température

Un suivi par diffraction des rayons X des transitions de phase en fonction de la température a été entrepris sur les mélanges de précurseurs contenant différents taux de sucre sous $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ d'Ar/H₂ dans l'enceinte, afin de comprendre les mécanismes de formation des composites ramsdellite et l'influence de la présence de carbone. Comme l'argon absorbe énormément le rayonnement X, la longueur d'onde du molybdène a été utilisée à la place de celle du cuivre utilisée classiquement.

La figure 66 représente, les diffractogrammes RX en fonction de la température d'un mélange de précurseurs (Li₂CO₃, TiO₂ rutile, TiO₂ anatase) et 15 % en masse de sucre. Ce dernier bien que cristallisé est peu visible sur les diffractogrammes, il est donc difficile de suivre sa dégradation par cette méthode d'analyse.

Les pics des précurseurs disparaissent à partir de 450 °C au profit d'une phase spinelle (pic principal encadré en jaune). Cette dernière disparaît à son tour à son tour à partir de 800 °C pour laisser place à la phase ramsdellite (pic principal encadré en jaune).

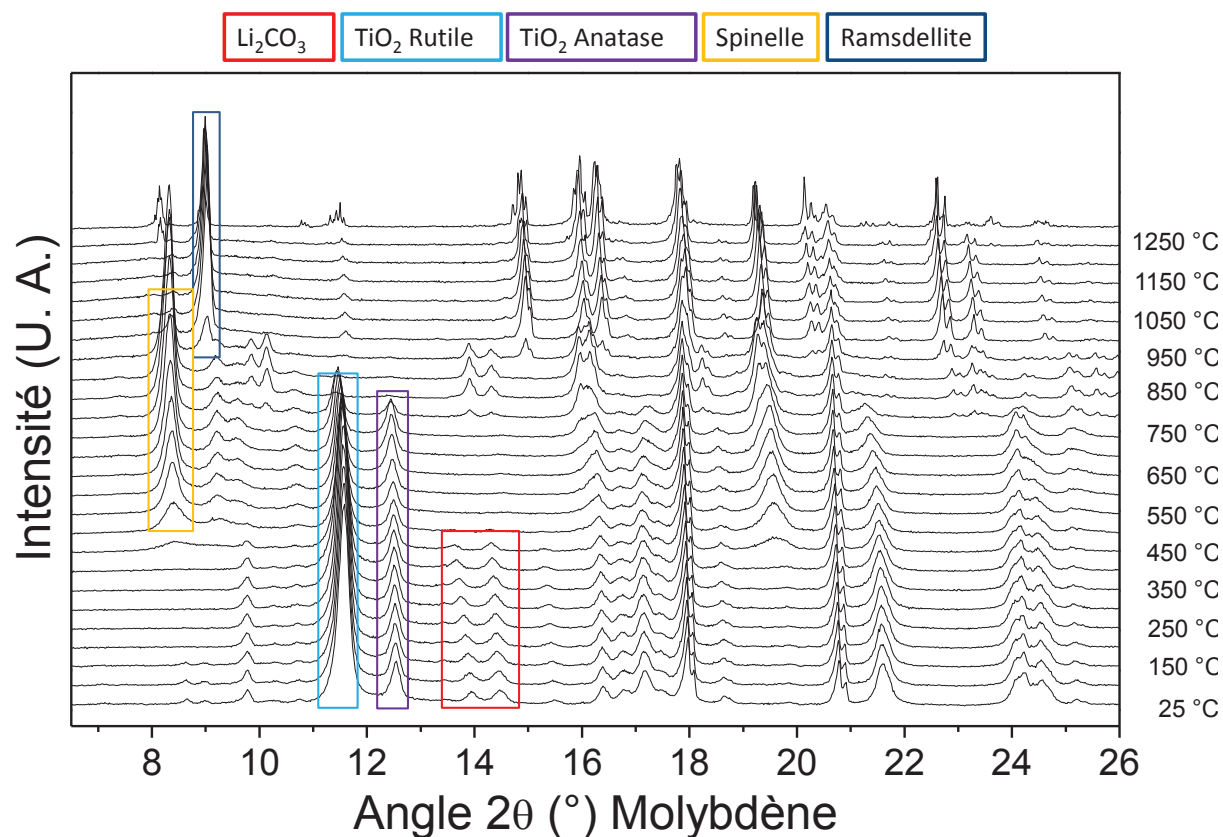


Figure 66 : Etude par Diffraction des Rayons X (DRX) en température à partir des précurseurs avec 15% de sucre sous $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ d'Ar/H₂

Le zoom du domaine angulaire 7,5 - 10° (figure 67) montre que la phase ramsdellite et la phase spinelle ne coexistent pas, la première est le produit de la transition de la phase spinelle et sa structure ne semble pas évoluer au cours de la montée en température.

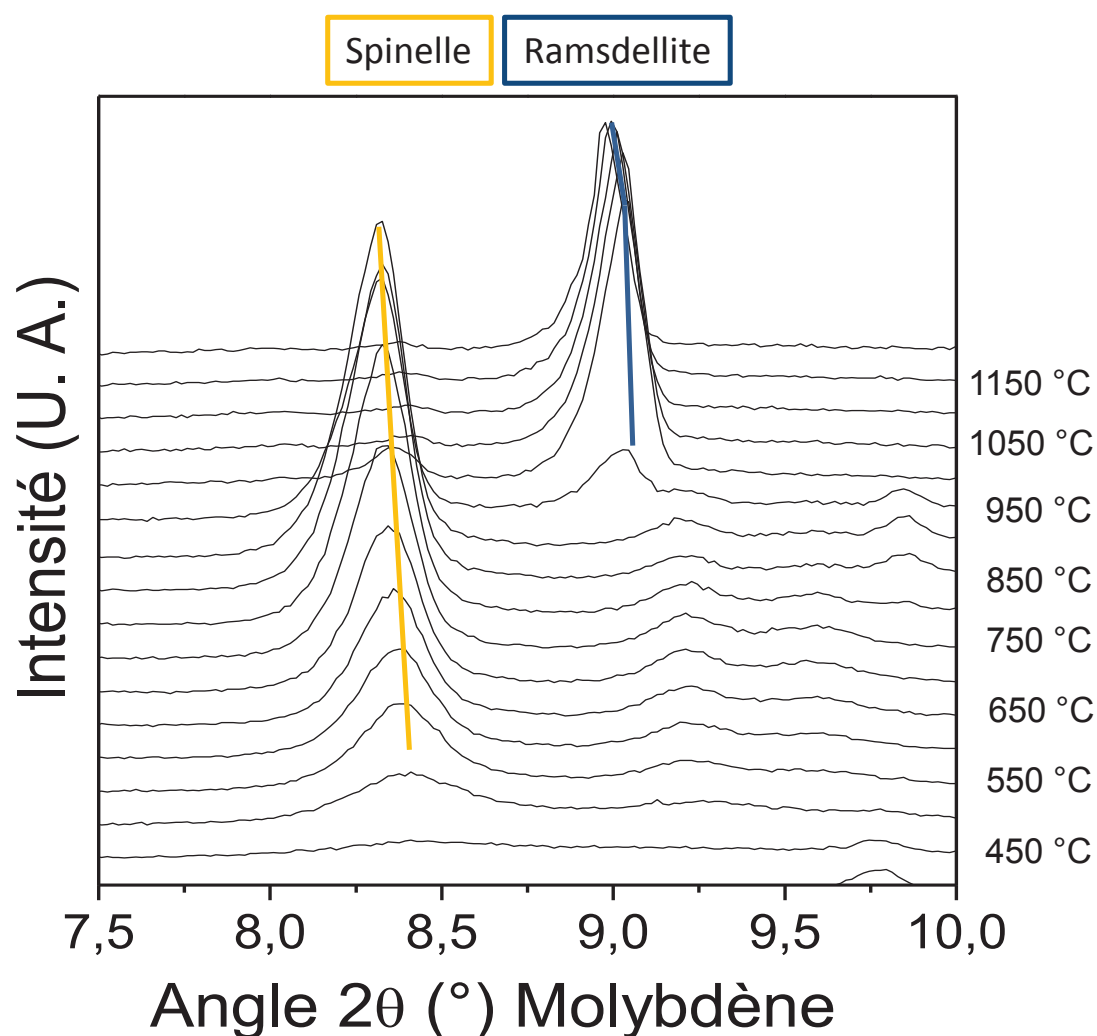


Figure 67 : Détail de l'étude par Diffraction des Rayons X (DRX) en température à partir des précurseurs avec 15% de sucre sous $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ d'Ar/H₂

Une représentation schématique des domaines d'existence des différentes phases en fonction de la température, à partir des précurseurs contenant 0%, 15% et 40 % de sucre, est illustré sur la figure 68. Dans le premier cas, Li₂CO₃ se décompose (Li₂O + CO₂) à une température à 350 °C, TiO₂ rutile et TiO₂ anatase subissent une transition de phase à 600 °C et à 700 °C, respectivement, pour former le spinelle, à partir de Li₂O. La phase Li₂Ti₃O₇ ramsdellite apparait par transition de phase du spinelle à partir de 950 °C.

La présence de sucre dans les précurseurs a pour effet d'augmenter la température de décomposition de Li_2CO_3 et de transition des deux phases TiO_2 . Pour ces dernières, les températures de transition augmentent à plus de 800 °C. Les domaines d'existence du spinelle et de la ramsdellite restent inchangés, la transition de l'une à l'autre a toujours lieu à 950 °C. La phase majoritaire semble être toujours de type $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R). La modification structurale, décrite précédemment, apparaissant à des températures différentes selon le taux de sucre, ne semble pas s'effectuer lors de la synthèse. Il est possible que ce soit lors du retour à température ambiante par refroidissement rapide.

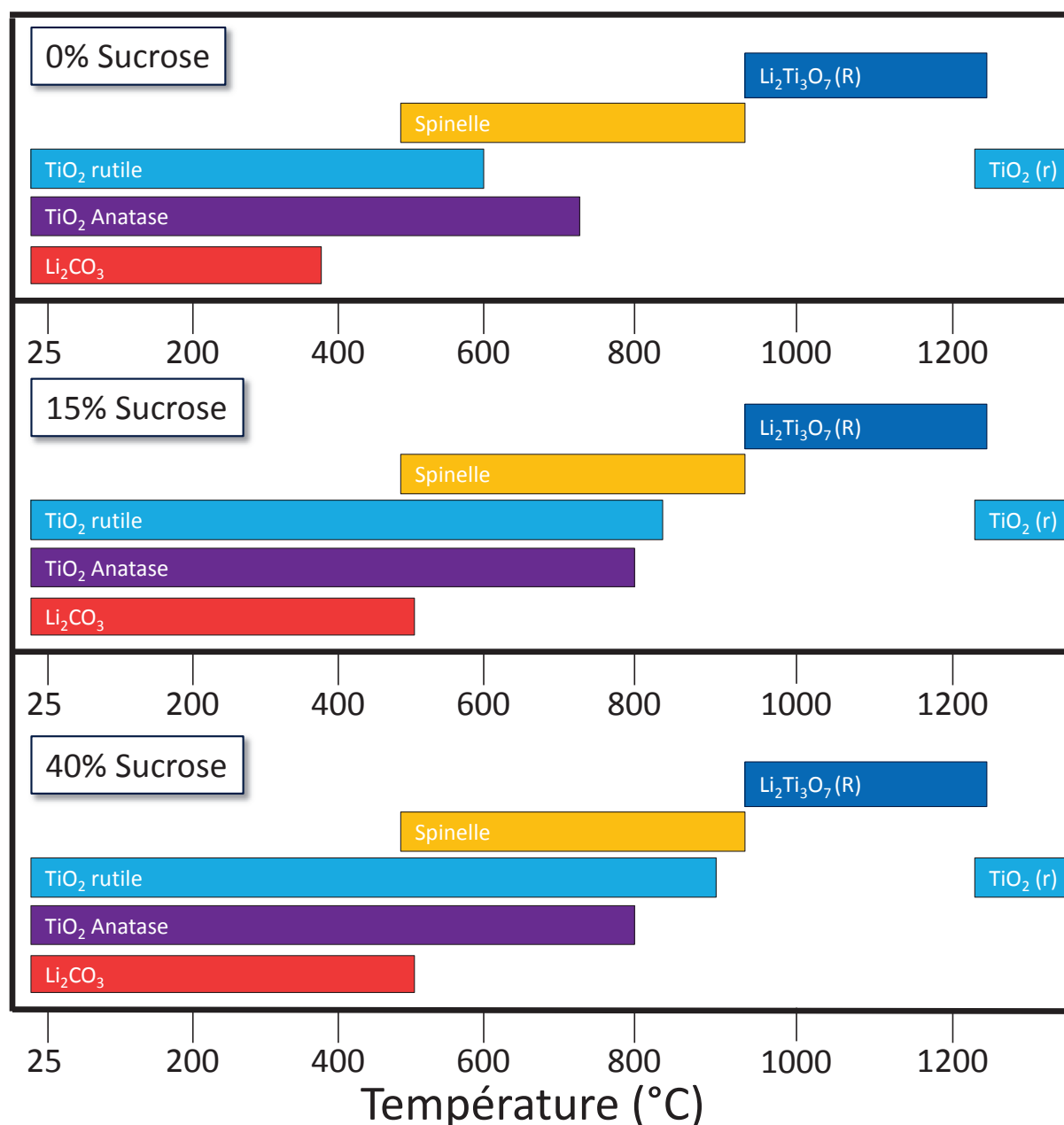


Figure 68 : Représentation schématique des domaines d'existence des phases mis en évidence lors du traitement thermique des précurseurs à différents taux de sucre sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂

Pour résumer, la présence de sucrose dans les précurseurs retarde en température leur réaction pour former la phase spinelle, mais ne modifie pas la température de transition de celle-ci en phase $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ramsdellite. Cette méthode d'analyse ne permet pas de mettre en lumière directement les phénomènes qui entraînent la modification structurale de la ramsdellite lors du retour à température ambiante mais met en avant la stabilisation de certaines phases par la présence de sucrose dans les précurseurs.

III. Conclusions

Les différentes méthodes d'analyse ont montré que la présence de sucrose comme précurseur de synthèse et l'utilisation d'un fort débit de d'Ar/H_2 ($0,5 \text{ L.min}^{-1}$) lors de la synthèse de la ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ permet de stabiliser une électrode composite formée d'une phase ramsdellite partiellement délithiée et d'une phase de structure spinelle probablement plus riche en Li que la phase ramsdellite. La composition limite de ce composite est $\text{TiO}_2(\text{R})/\text{Spinelle}$, ce qui permet de dire que nous avons mis en évidence une manière de stabiliser la phase TiO_2 ramsdellite, phase qui ne peut être synthétisée directement par quelque autre méthode de synthèse. La présence de carbone structural est supposée dans la phase ramsdellite.

Pour les synthèses à 980°C , pour de faibles taux de sucrose introduit dans les précurseurs, les composites $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{R})/\text{Spinelle}$ présentent de très bonnes performances électrochimiques vis-à-vis du lithium et des mécanismes d'insertion complexes, à mi-chemin entre un comportement totalement monophasé caractéristique de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) et un comportement mettant en jeu plusieurs processus biphasés caractéristique de celui de TiO_2 (R). Cependant, comme nous l'avons vu la présence de carbone entraîne aussi l'apparition de phases annexes de type spinelle (cubique) qui semblent être inactives électrochimiquement.

A plus fort taux de sucrose, la quantité de ces phases annexes augmente entraînant :

- i) une diminution de la quantité de la phase ramsdellite ;*
- ii) une délithiation progressive de cette dernière, jusqu'à TiO_2 (R) conjointement à une augmentation de la phase spinelle (inactive vis-à-vis du Li)*
- iii) une diminution de la capacité spécifique.*

Un compromis doit donc être fait (figure 56).

Des analyses par diffraction des rayons X en température ont montré que TiO_2 (R) est moins stable sous air que $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R). Nous avons mis en évidence pour la première fois les évolutions en température spécifiques de TiO_2 (R).

La température peut aussi jouer un rôle dans la décomposition du sucre et dans la nature des phases obtenues. En effet, l'augmentation de la température a aussi pour effet d'empêcher la formation du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour l'échantillon sans sucre. De plus, il a été observé que les produits des synthèses à 1100 °C conservent un taux moins élevé de carbone. A cette température, la phase principale est totalement délithiée pour de plus faibles taux de sucre que lors des synthèses à 980 °C.

La délithiation de la phase ramsdellite pourrait être due à l'insertion de carbone dans la structure $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lors des synthèses et le lithium excédentaire participerait à la formation de phases annexes riches en lithium (de type spinelle). Cependant les analyses en température à partir des précurseurs ont mis en évidence que la phase ramsdellite n'est pas modifiée lors de la synthèse. Les modifications ont probablement lieu lors du refroidissement après synthèse.

Des synthèses de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ramsdellite sous 0,5 L.min⁻¹ de N_2/H_2 (non présentées dans ce mémoire), un gaz moins onéreux mais qui est moins stable à haute température, ont été effectuées et étudiées dans les mêmes conditions. Même si elles présentent de moins bonnes performances électrochimiques, les phases obtenues sont quasiment identiques à celles synthétisées sous Ar/H_2 à fort débit.

Pour terminer, il a été impossible de travailler sur la mise en forme des électrodes à partir des composites ramsdellite préparés comme décrits précédemment car ils sont sensibles à la présence de solvant (aqueux comme organiques). En effet, les composites peuvent se dissoudre pendant l'étape de mise en solution et/ou voir leurs performances électrochimiques dégradées. Seule la mise en forme par pastillage a montré une légère amélioration de performances et une diminution de la polarisation par rapport à une électrode poudre.

Chapitre 3 : Synthèse et optimisation de NiP_3

Afin d'explorer la réponse de nouveaux mécanismes électrochimiques sous condition de stockage photovoltaïque, le choix s'est porté sur un matériau de pure conversion : NiP_3 . Malgré leur très grande capacité spécifique, les matériaux de conversion présentent généralement une tenue en cyclage limitée. Ce n'est que depuis l'avancée récente de nouvelles méthodes d'élaboration d'électrode que la question de l'utilisation de ces matériaux en tant qu'électrode pour batteries lithium-ion est devenue envisageable. La synthèse de NiP_3 de structure de type skuttérudite (présentée dans la partie I) ainsi que les voies d'amélioration de préparation d'électrode pour tests électrochimiques vis-à-vis du lithium seront abordées dans ce chapitre.

I. Synthèse de NiP_3

1. Synthèse par voie céramique

Les premières tentatives de synthèse de NiP_3 ont été effectuées par voie céramique. De la poudre de Nickel (99,9 % Alfa Aesar) et de phosphore rouge (99 % Aldrich) sont introduits en quantité stœchiométrique dans un tube en silice. Ce tube est ensuite scellé sous vide. La montée en température est effectuée lentement ($0,3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pour éviter la surpression due à l'évaporation du phosphore. Le traitement thermique s'effectue à une température de 800°C et dure pendant 100 heures. Le tube subit ensuite une trempe en étant plongé dans l'eau à température ambiante.

2. Mécanosynthèse

La mécanosynthèse consiste à broyer mécaniquement les poudres de nickel et de phosphore en quantité stœchiométrique dans un bol en inox contenant des billes en inox également. Ce bol aussi est rempli et hermétiquement fermé sous atmosphère d'argon. A l'intérieur, les chocs entre les billes et le réacteur provoquent une augmentation locale de la température et de la pression favorisant ainsi la formation des composés à partir des éléments de départ. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des phases qui peuvent être difficiles à obtenir par les méthodes classiques à haute température.

La synthèse s'est effectuée par intervalle 10 minutes de broyage pour 15 minutes de pause pour éviter un échauffement excessif du milieu réactionnel. Le temps de broyage effectif de 30 heures. Un recuit du matériau peut être nécessaire afin d'améliorer la cristallinité du composé. Ce recuit a été effectué en tube scellé sous vide à 800 °C pendant 360 heures. Les modifications apportées par ce recuit au niveau textural, structural et sur les propriétés et performances électrochimiques vis-à-vis du lithium seront vues dans la suite.

II. Caractérisation de NiP_3

1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

1.1. Synthèse par voie céramique

Les diffractogrammes des produits de synthèse à haute température (figure 69) indiquent un mélange bien cristallisé de phases NiP_2 - NiP_3 , NiP_2 étant présent très majoritairement. Seules des traces de NiP_3 sont visibles par la présence de pics caractéristiques de faibles intensités aux angles 2θ de 16° et 50°.

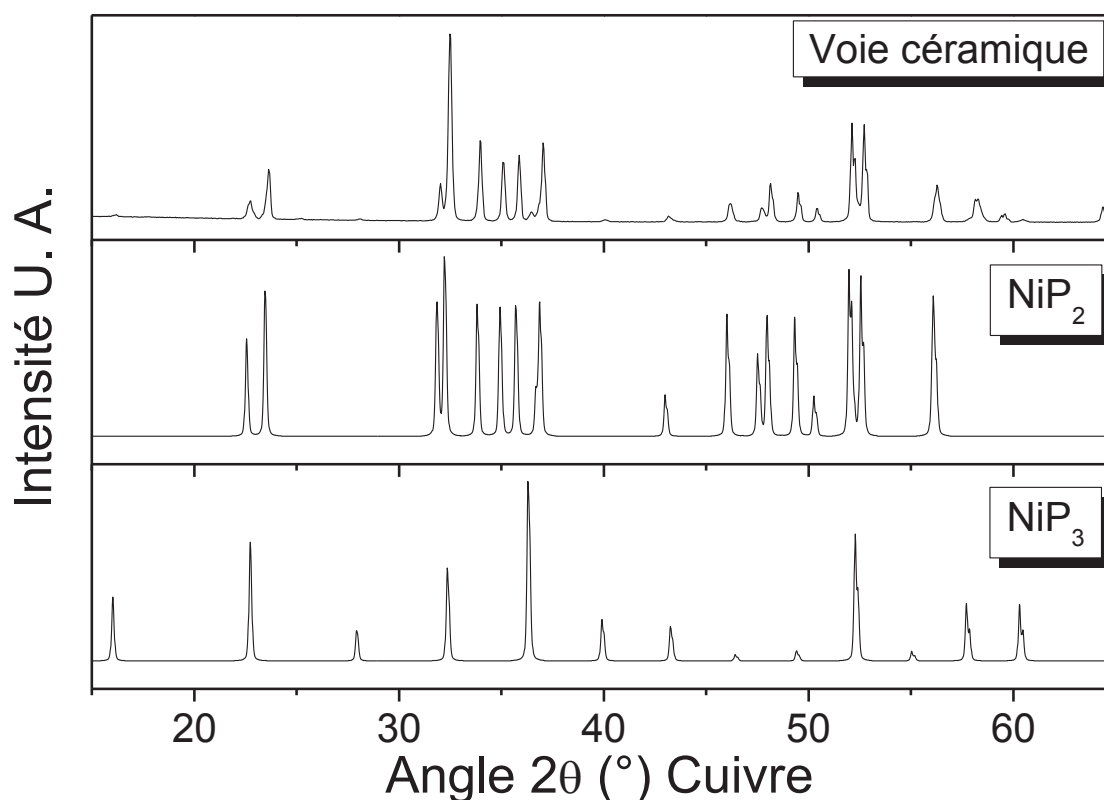


Figure 69 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un produit synthétisé par voie céramique et les références de NiP_3 (JCPDS N°01-073-1242) et de NiP_2 (JCPDS N°01-073-0436)

De nouveaux tests sont en cours d'élaboration afin de déterminer quelles étapes doivent être modifiées pour obtenir NiP_3 (Broyage des précurseurs, durée du traitement thermique, stœchiométrie...).

1.2. Mécanosynthèse

Le diffractogramme représenté sur la figure 70 montre un pic de forme évasée et une ligne de base bruitée ce qui est caractéristique d'un composé peu cristallisé. Apparemment, il n'y a pas de phase secondaire et seuls les pics de diffraction caractéristiques de NiP_3 sont observés. Le calcul des paramètres structuraux donne un paramètre de maille principal de 7.827(1) Å (maille cubique), ce qui est en bon accord avec les données de la littérature.

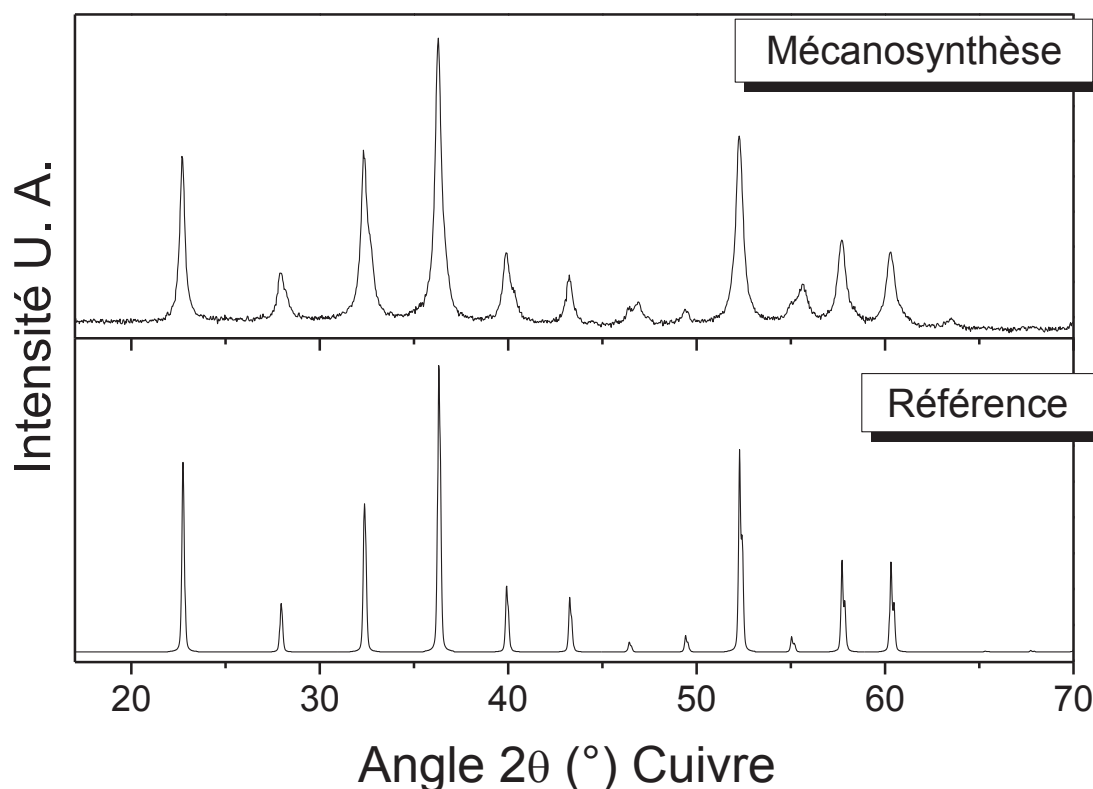


Figure 70 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un produit synthétisé par mécanosynthèse et la référence de NiP₃ (JCPDS N°01-073-1242)

1.3. Recuit après mécanosynthèse

Il est toujours possible d'augmenter la cristallinité du matériau en procédant à un recuit, ce qui permet également de faire cristalliser des phases à caractère amorphe non décelées par DRX avant recuit. La figure 71, qui représente le diffractogramme de NiP₃ préparé par mécanosynthèse avant et après recuit montre une plus grande cristallinité de la poudre (pics plus fins) et une ligne de base moins bruitée (rapport signal/bruit plus important). Malheureusement, des pics caractéristiques de NiP₂ sont apparus, néanmoins très minoritaire. Il est possible d'observer également des traces de phosphates Ni(PO₃)₂.

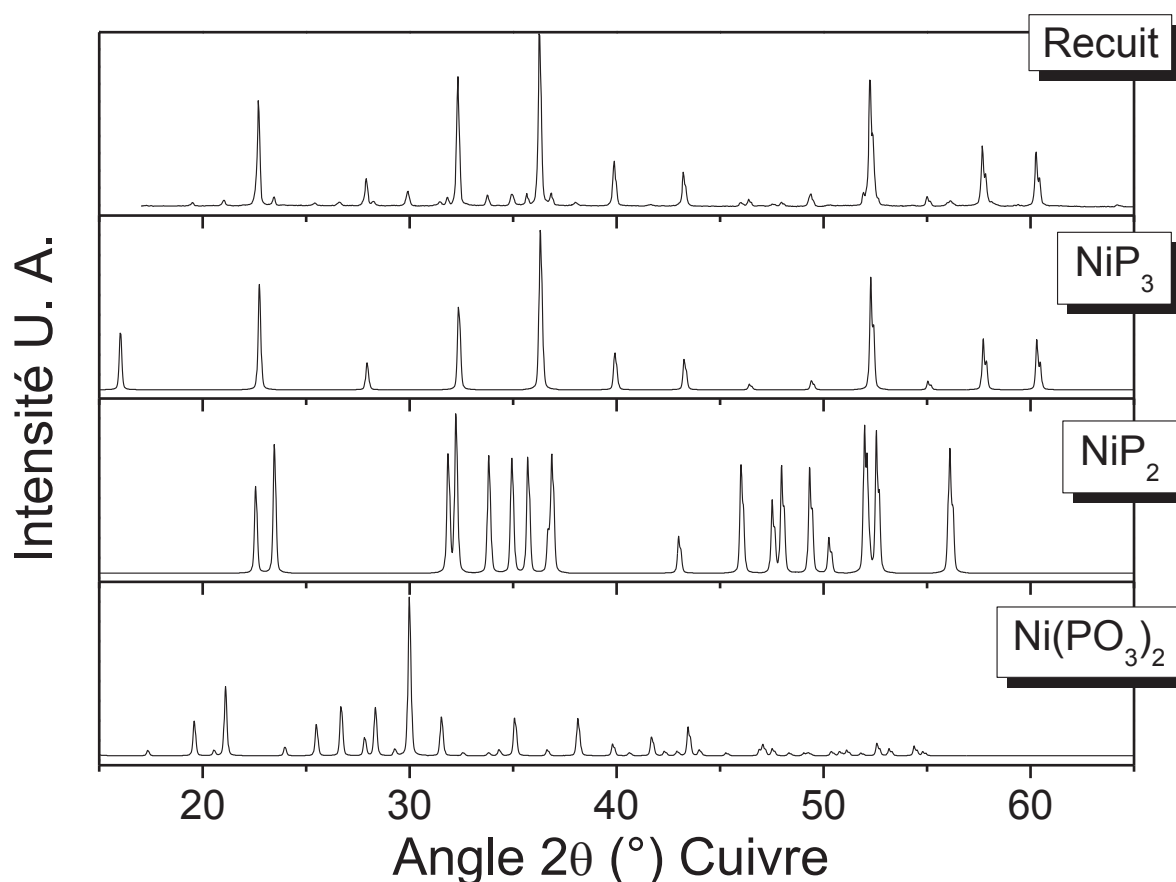


Figure 71 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un produit recuit après mécanosynthèse et les références de NiP₃ (JCPDS N°01-073-1242), de NiP₂ (JCPDS N°01-073-0436) et de Ni(PO₃)₂ (JCPDS N°00-028-0708)

2. Caractérisation texturale

Nous avons comparé la texture des poudres obtenues par les deux voies de synthèse par microscopie électronique à balayage (MEB).

2.1. Matériau obtenu par voie céramique

Les images MEB de l'échantillon synthétisé par voie céramique (figure 72), montre comme attendu des agglomérats bien cristallisés d'une taille variant de 30 à 45 µm sur la surface desquels de plus petits cristallites sont visibles, mesurant environ de 2 à 5 µm. L'aspect fondu de l'échantillon est par contre tout à fait inhabituel et laisse envisager qu'il est sensible au faisceau d'électron ou qu'il présente une certaine sensibilité à l'humidité de l'air.

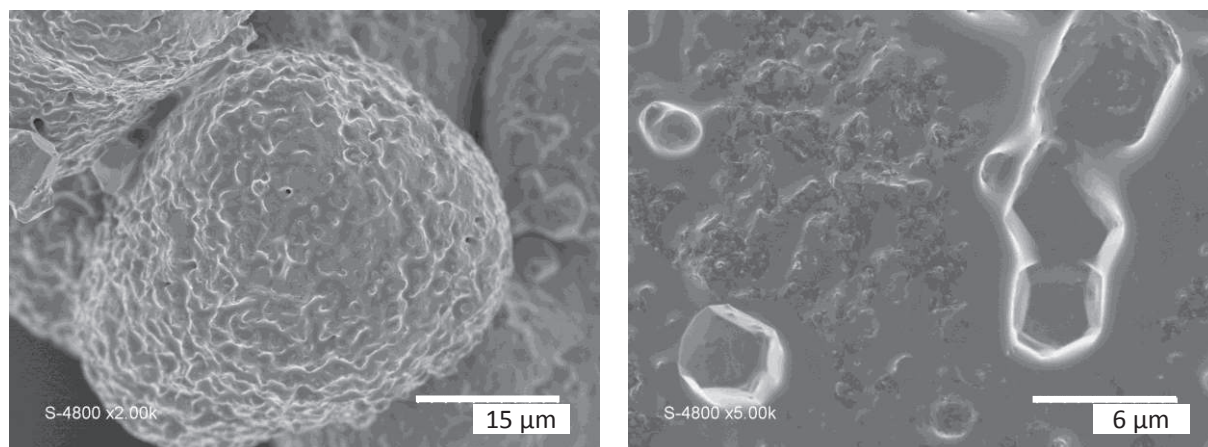


Figure 72 : Cliché MEB du matériau obtenu après synthèse par voie céramique

2.2. Matériau obtenu par mécanosynthèse et l'effet du recuit

Les clichés MEB de la figure 74 montrent que le recuit permet d'obtenir un matériau beaucoup moins aggloméré (qu'avant recuit) avec des particules moins fragmentées et une gamme de taille plus restreinte comprise entre 0,3 à 0,8 µm.

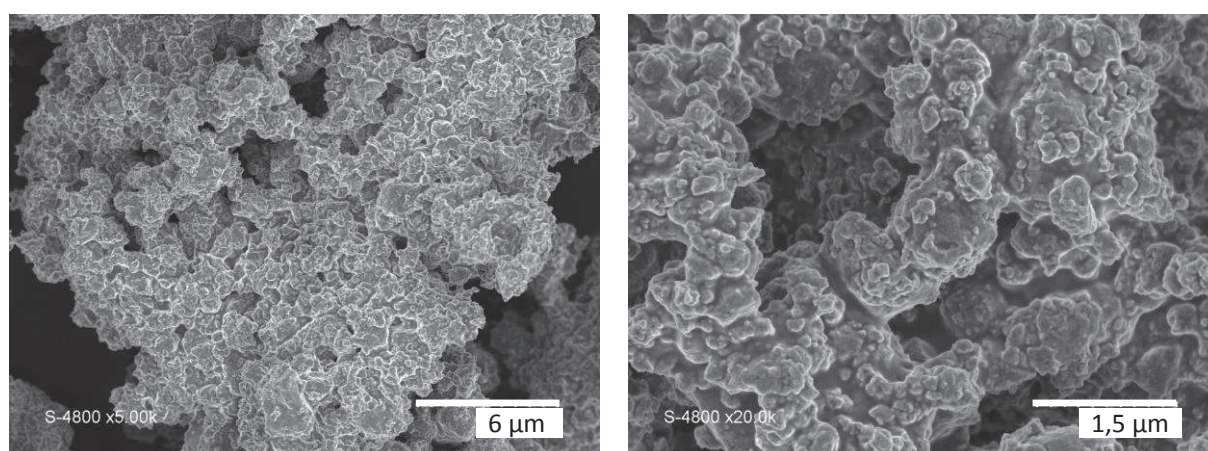


Figure 73 : Cliché MEB du matériau obtenu par mécanosynthèse

Les clichés MEB de la figure 74 montrent que le recuit permet d'obtenir un matériau beaucoup moins aggloméré qu'après la mécanosynthèse avec des particules moins fragmentées et une gamme de taille plus restreinte comprise entre 0,3 à 0,8 µm.

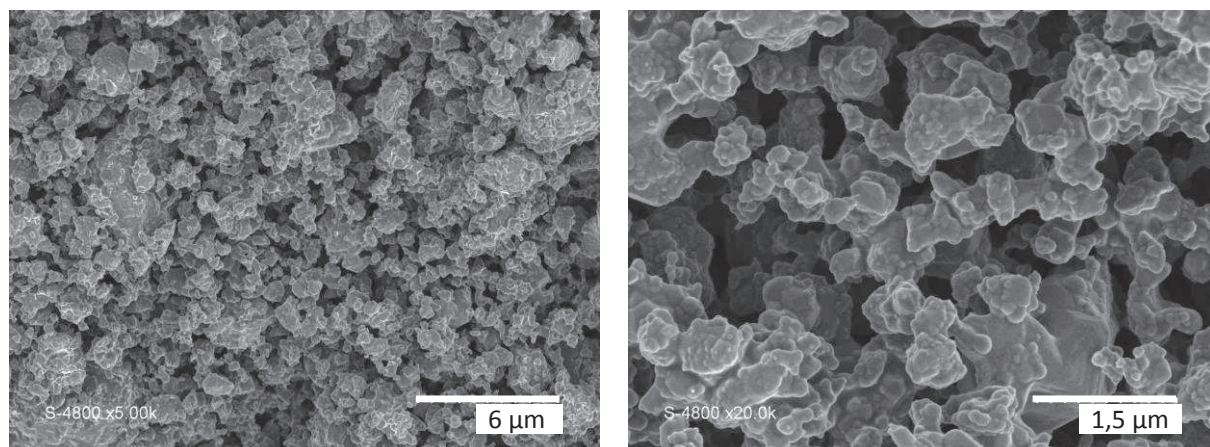


Figure 74 : Cliché MEB du matériau obtenu par mécanosynthèse puis ayant subi un recuit

3. Propriétés électrochimiques

3.1. Etudes des mécanismes électrochimiques

Dans cette partie, les signatures et les performances du matériau obtenu par mécanosynthèse avant et après recuit seront évaluées. Les électrodes sont, dans un premier temps, composées seulement de matériau actif (80 % en masse) et de carbone black (20% en masse). La courbe galvanostatique (et sa dérivée) du composé NiP_3 obtenu par mécanosynthèse (figure 75), montre que 8,2 Li réagissent (par unité formulaire de NiP_3) lors de la première décharge jusqu'à 0 V. Le potentiel avant mesure est anormalement élevé et sans doute à corrélérer avec la présence d'un oxyde comme $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ qui n'était pourtant pas visible lors des analyses DRX. Le potentiel diminue de façon monotone jusqu'à 0 V ce qui est différent du plateau de potentiel à 0.5 V classiquement mesuré pour ce matériau lorsque celui-ci est préparé à haute température. Cependant, il a déjà été signalé que ce genre de comportement peut être observé pour les produits obtenus par mécanosynthèse. Lors de la première charge, seuls environ 4 Li sont extraits montrant clairement que le mécanisme n'est que partiellement réversible. Comme tous les matériaux de conversion, la deuxième décharge est plus haute en potentiel que la première. Un seul processus semble prendre place puisqu'un seul pic (D) apparaît à 0,68. En charge, un seul pic symétrique et évasé, centré à 1,1 V, apparaît. Si l'analogie entre le mécanisme A et D peut être faite, la polarisation (qui est la différence de potentiel entre les deux pics) de 0,47 V est assez importante mais représentative des matériaux suivant un mécanisme de conversion. A rappeler, que contrairement aux

mécanismes d'insertion, ce type de mécanisme inclut la destruction et la reformation d'espèces, ce qui induit une polarisation plus importante.

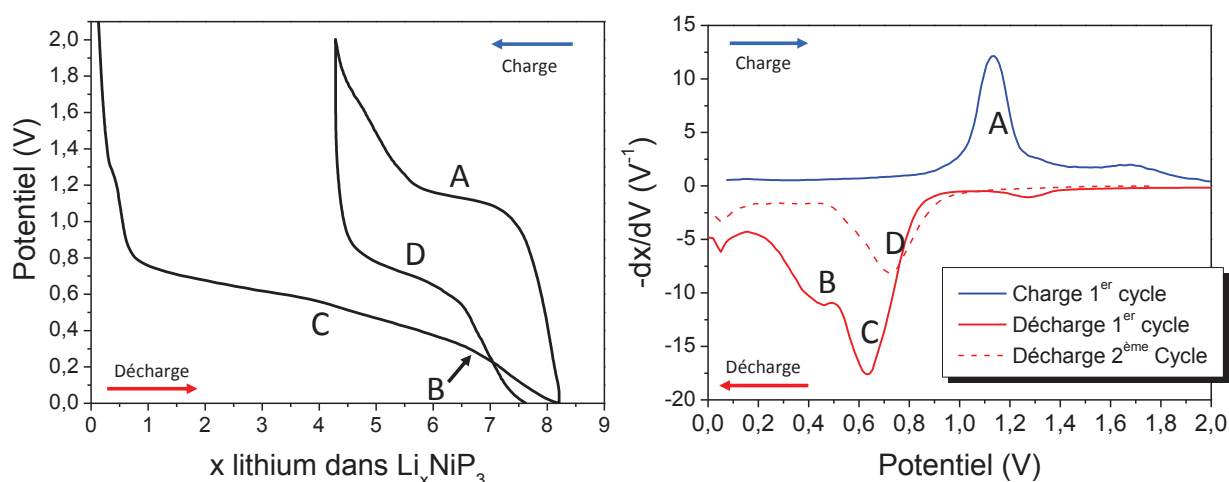


Figure 75 : Courbe galvanostatique de NiP_3 obtenu par mécanosynthèse vis-à-vis du lithium (régime C/10) à gauche et les courbes dérivées correspondantes à droite

Après le recuit, les propriétés électrochimiques du matériau ne semblent que sensiblement modifiées. La courbe dérivée (figure 76) présente les mêmes pics dérivés à 0,54 V (B') et 0,43 V (C') en première décharge, à 1,15 V (A') en charge et à 0,65 V (D') en deuxième décharge que l'échantillon avant recuit, mais dans ce cas les pics sont bien plus fins

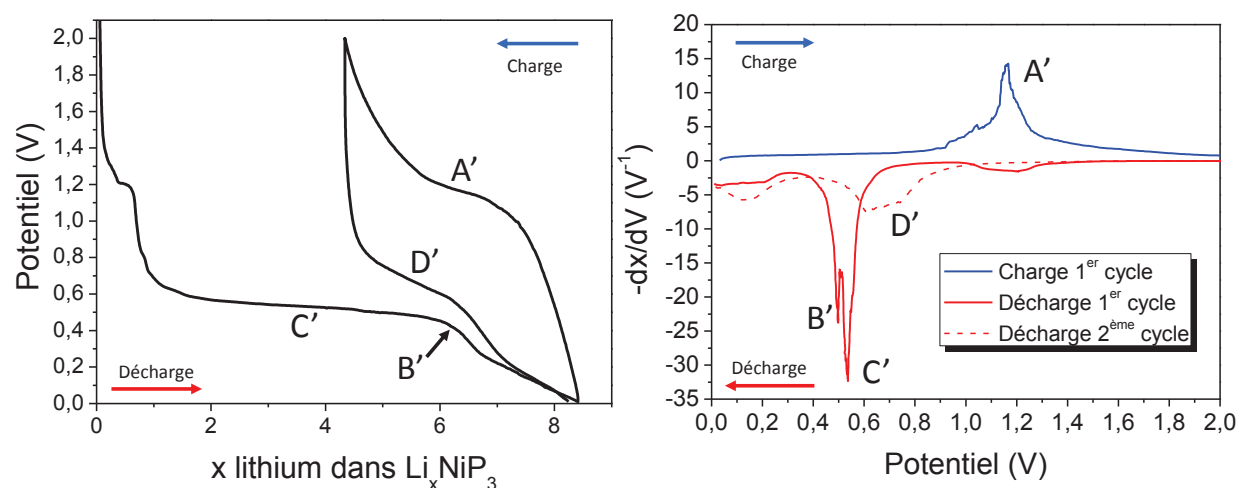


Figure 76 : Courbe galvanostatique de NiP_3 obtenue par mécanosynthèse puis recuit vis-à-vis du lithium (régime C/10) à gauche et courbes dérivées correspondantes à droite obtenu par mécanosynthèse puis recuit

3.2. Performances électrochimiques

Les électrodes à base de NiP_3 (simple mélange de poudre/carbone black) présente une très mauvaise cyclabilité lorsque le cyclage est réalisé sur un domaine de potentiel 0 – 2 V (figure 77). Le recuit de NiP_3 n'apporte pas d'amélioration de performances électrochimiques. Il a été montré que le fait de limiter le potentiel à 0.2V pouvait permettre d'améliorer la cyclabilité. Un premier test a été effectué afin de limiter le potentiel entre 0,2 et 2 V et il apparait que les performances sont en effet sensiblement améliorées (figure 77). Néanmoins, après 8 cycles la capacité est quasiment nulle. Il est possible de réduire encore plus la fenêtre de potentiel ce qui pénalise la capacité. Nous nous sommes donc orientés vers une autre voie d'amélioration de la cyclabilité, qui consiste à améliorer la formulation d'électrode.

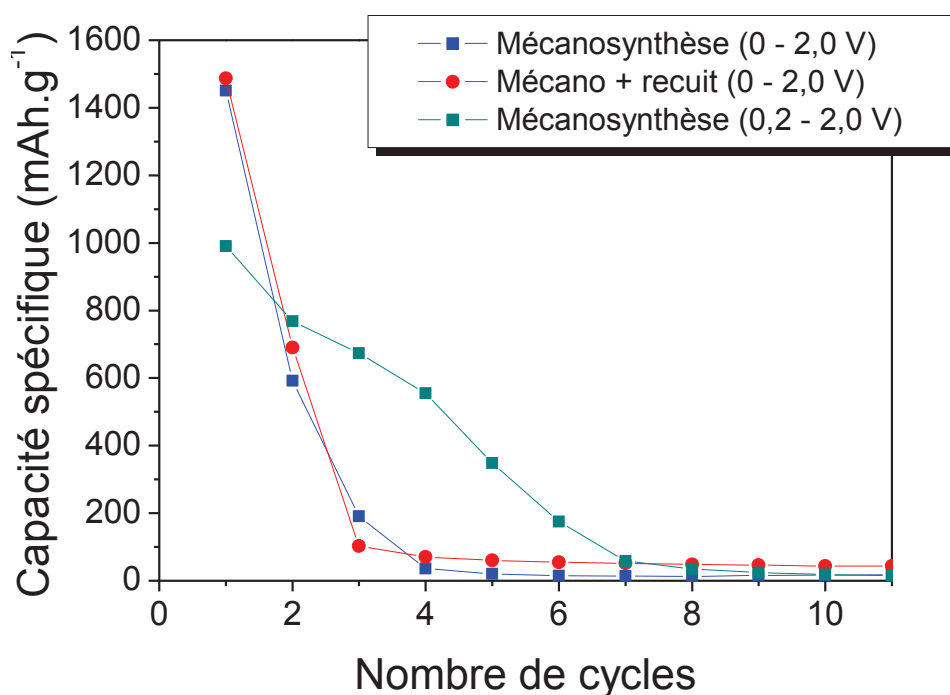


Figure 77 : Comparaison des capacités spécifiques (régime C/10) en fonction du nombre de cycles des composés obtenus par mécanosynthèse et ceux qui ont subi un recuit

4. Elaboration d'électrode composite NiP_3

Le recuit n'améliorant pas les performances électrochimiques de NiP_3 et présentant de nombreux inconvénients, (temps de traitement thermique et faible quantité de matériau), nous

avons utilisé directement les échantillons NiP_3 obtenu par mécanosynthèse comme matériau actif (MA) pour nos différentes formulations d'électrode.

4.1. Les différentes mises en forme

De récents travaux ont montré que la formulation d'électrode, c'est-à-dire l'ajout d'un liant et d'un additif carboné, dans des proportions adaptées (selon le matériau actif) et dans un solvant variable (selon le liant) était un bon moyen d'améliorer les performances électrochimiques. Avant ce travail aucune étude n'apparaît dans la littérature sur la formulation d'électrode de phosphures. Une étude systématique a donc été réalisée et de nombreux essais ont été effectués en faisant varier les paramètres pertinents lors de la mise en film de l'électrode, comme les proportions de matériau, la nature du liant, le type de solvant, le processus de mélange ou encore le temps de mélange. Le tableau 12 regroupe les principaux protocoles qui seront développés dans cette partie. Pour plus de clarté, cette description sera limitée aux formulations les plus pertinentes ayant donné des résultats intéressants.

Pour le cas de la CMC (carboxyméthylcellulose sodique), nous comparerons le procédé de mélange en solution, où le matériau actif et le carbone sont introduits dans une solution polymère sous agitation magnétique (dit « Solution ») avec le mélange par broyage (broyeur planétaire Pulvérisette 7 – 500 rpm). Dans ce dernier cas, le polymère à l'état solide, le solvant, le matériau actif et le carbone sont mélangés par broyage mécanique (dit « Broyage »). De nombreuses formulations ont été réalisées, il semble cependant qu'une même proportion liant/carbone est nécessaire pour la cohésion de l'électrode.

	NiP_3	Liant	Carbone	Solvant	Type agitation	Tps total processus
Poudre	80 %	-	20 %	-		-
Latex-1	70 %	12 %	18 %	Eau	Solution	15 min
PVDF-1	70 %	12 %	18 %	NMP	Broyage	1h30
CMC-S	70 %	12 %	18 %	Eau	Solution	1h30
CMC-1	72 %	14 %	14 %	Eau	Broyage	1h30
CMC-2	50 %	25 %	25 %	Eau	Broyage	1h30
CMC-3	33,3 %	33,3 %	33,3 %	Eau	Broyage	1h30

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des conditions des différentes mises en forme des électrodes NiP_3

Avant de comparer les performances électrochimiques des différentes formulations d'électrodes, nous avons caractérisé et comparé la morphologie des électrodes obtenues avec les différentes formulations.

4.2. Influence sur les propriétés texturales

a. L'électrode Latex (PTFE)

Les avantages du latex sont sa facilité d'utilisation et l'utilisation de faibles quantités de solvant. Il permet d'obtenir rapidement des électrodes autosupportées, constituées d'un réseau polymère élastique et dense améliorant la percolation électronique de l'électrode. Cependant, comme l'illustre les clichés MEB de la figure 78, pour les électrodes NiP_3 (Latex-1), le réseau polymère est très distendu et les grains de matière et de carbone sont répartis de façon inhomogène. Il est donc difficile d'envisager une quelconque amélioration de la percolation électronique et donc des performances électrochimiques par l'utilisation de la mise en forme latex.

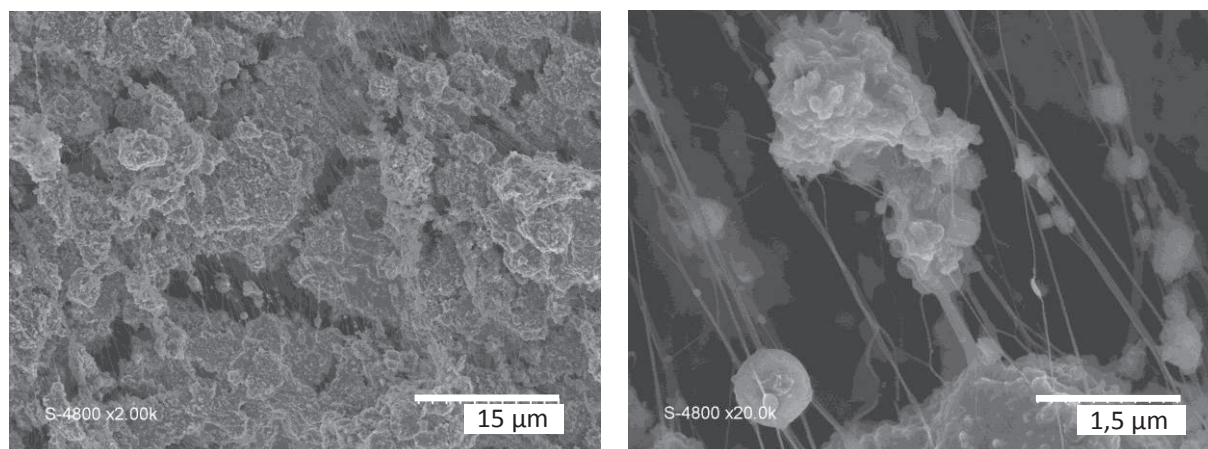


Figure 78 : Images MEB d'une électrode NiP_3 /Latex/Carbone Black (Latex-1) autosupportée

b. L'électrode PVDF

En ce qui concerne les électrodes élaborées avec du PVDF (PVDF-1), les clichés MEB représentés sur la figure 79 montrent un aspect de film compact de répartition des grains assez homogène. Pourtant, à plus fort grossissement, les grains ont des tailles assez inhomogènes. L'efficacité du broyage peut être réduite par la viscosité du NMP (N-Méthyl-2-pyrrolidone),

solvant utilisé dans ce cas de liant. Le polymère n'est pas visible mais permet sans doute cette relative bonne répartition de la poudre.

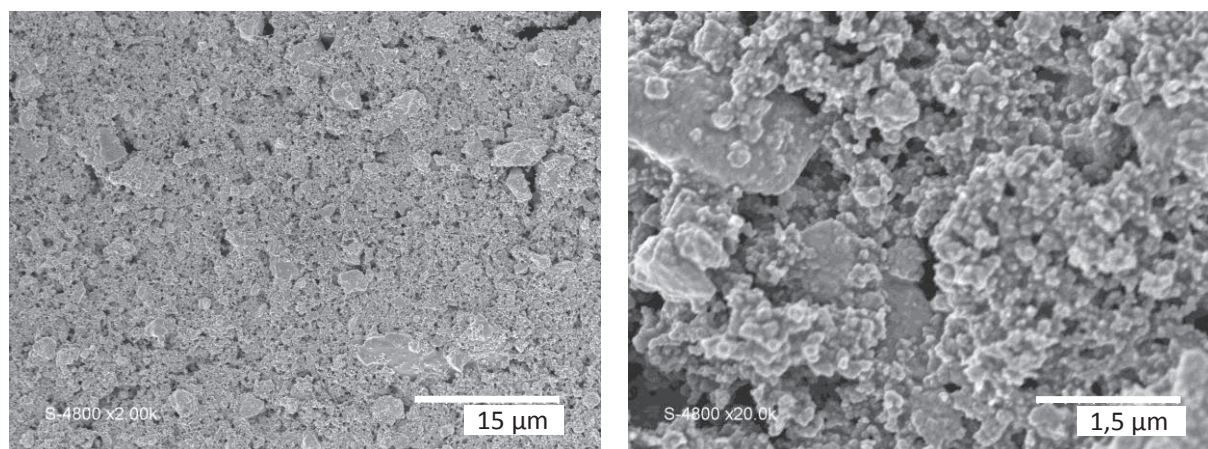


Figure 79 : Images MEB d'une électrode NiP_3 /PVDF/Carbone black (PVDF-1) élaborée par broyage et déposée sur cuivre

c. Les électrodes CMC

Après préparation en solution aqueuse de l'électrode NiP_3 /CMC/Carbone black (CMC-S), l'aspect du dépôt apparaît spongieux et fracturé (figure 80). Il est difficile de différencier les grains présents et de déterminer leur taille. Il est important de noter que les fractures peuvent nuire à la conductivité électronique de l'électrode.

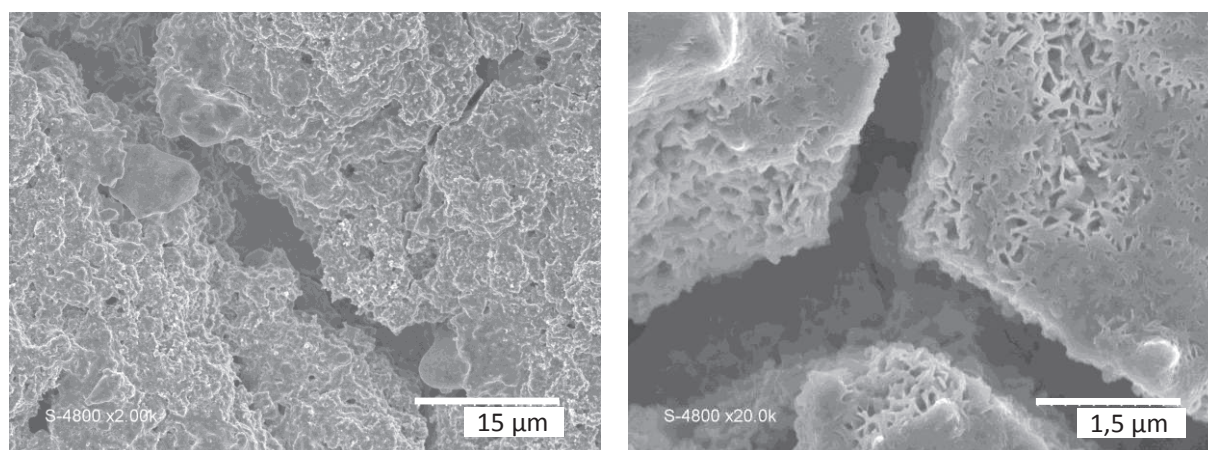


Figure 80 : Images MEB d'une électrode NiP_3 /CMC/Carbone black (CMC-S) élaborée en solution et déposée sur cuivre

La figure 81 est un exemple de clichés obtenus lors des préparations avec la CMC broyé avec la pulvérisette (CMC-1). A faible grossissement, le film paraît très homogène et forme un tissu. A plus fort grossissement, deux types de grains sont observés, des grains d'environ 1-2 μm , correspondant probablement au matériau actif NiP_3 et des grains plus petits, de 100 à 200 nm, qui pourraient être le carbone black ajouté.

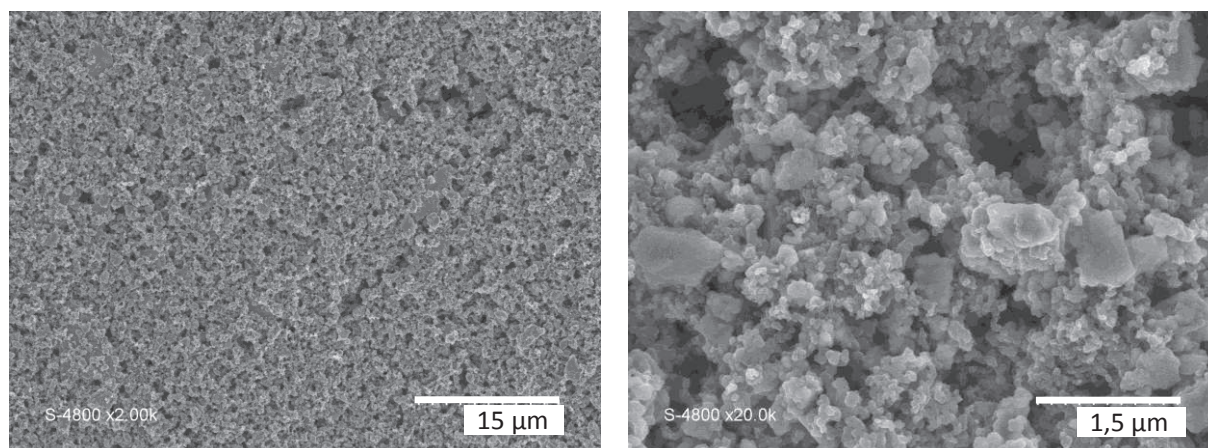


Figure 81 : Images MEB d'une électrode NiP_3 /CMC/Carbone black (CMC-1) élaborée par broyage et déposée sur cuivre

L'aspect des électrodes varie fortement en fonction des procédés et de la nature des liants utilisés lors de la mise en forme. La morphologie de la poudre de NiP_3 peut avoir une grande influence sur les performances électrochimiques, mais nous verrons que la formulation d'électrode est déterminante. Une étude des performances électrochimiques vis-à-vis du lithium des différentes électrodes a donc été entreprise afin de connaître la mieux adaptée à NiP_3 .

4.3. Influence sur les performances électrochimiques

Les principaux objectifs de la mise en forme d'une électrode sont d'améliorer la percolation électronique et la diffusion ionique et de créer un réseau polymère élastique compensant l'expansion volumique lors de la réaction électrochimique avec le lithium. Dans le cas des matériaux de conversion, ici de NiP_3 , le mécanisme électrochimique impose une transformation complète du matériau lors de la décharge pour former Li_3P et des nanoparticules de nickel, ce qui peut limiter fortement la réversibilité du processus. L'optimisation de l'électrode doit donc aider à la recombinaison (ou reconversion) des

matériaux lors de la charge et au maintien d'un bon contact entre les différents éléments qui constituent l'électrode. La figure 82, qui compare les capacités spécifiques des différentes électrodes préparées (sauf latex qui n'a pas fonctionné), montre que les performances de NiP_3 peuvent être fortement améliorées en travaillant sur la formulation des électrodes. L'ajout de la CMC améliore fortement le maintien de la capacité au cours des cycles. En effet, l'utilisation du PVDF n'améliore que peu la cyclabilité du matériau par rapport à celle mesurée pour l'électrode sans liant. Ensuite, l'importance du broyage est mise en évidence par les meilleures performances des électrodes CMC-1, 2 et 3 par rapport à l'électrode préparée par voie solution CMC-S. La plus faible taille de grains et une agglomération moins importante des particules dans l'électrode obtenue par broyage en sont sans doute à l'origine.

Enfin, les différentes proportions matière active/liant/carbone black dans les électrodes préparées avec la CMC jouent peu sur la tenue en capacité. Cependant, l'électrode composée de 50 % de NiP_3 , 25% de carbone et 25 % de CMC (CMC-2) présente une capacité spécifique réversible de 1300 mAh.g^{-1} après le premier cycle, et maintenue à 1100 mAh.g^{-1} après 50 cycles (capacités spécifiques calculées en ne prenant en compte que NiP_3 comme matériau actif).

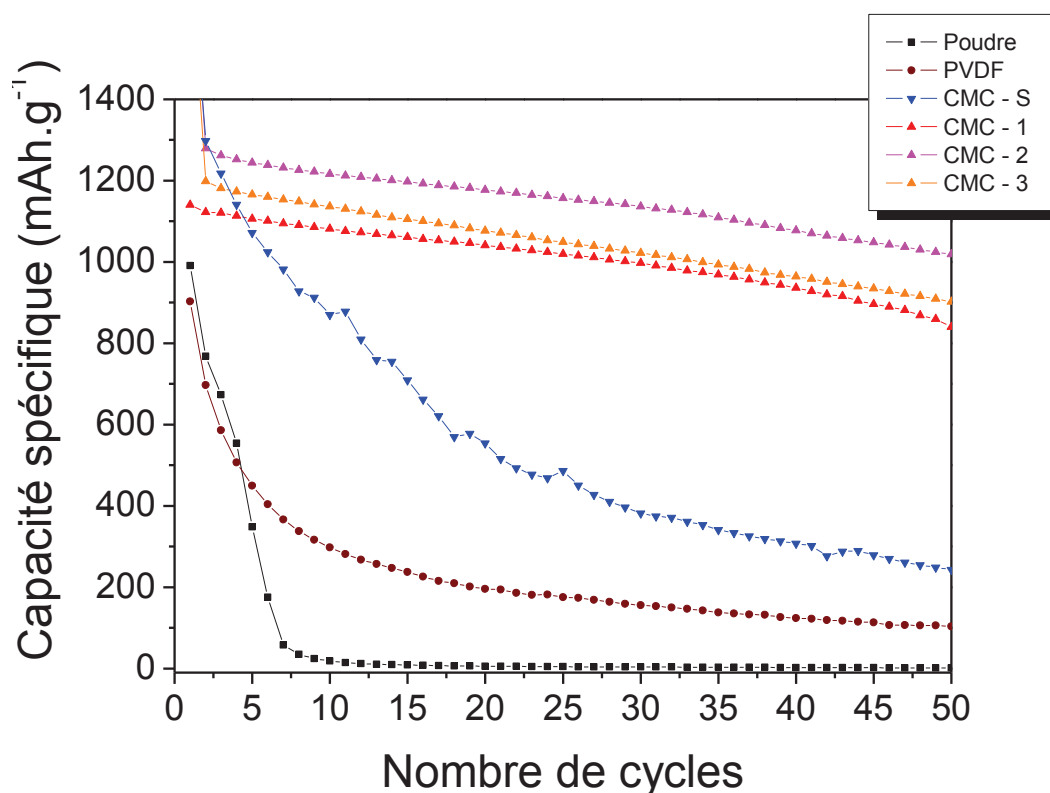


Figure 82 : Comparaison des capacités spécifiques (régime $C_{1/1}$) en fonction du nombre de cycles des différentes mises en forme des électrodes NiP_3 (entre 0,2 et 2,0 V)

4.4. Evolution des mécanismes électrochimiques

Cette nette amélioration du maintien de la capacité en fonction du nombre de cycle grâce à une formulation d'électrode adaptée permet de suivre l'évolution du mécanisme de NiP_3 sur un nombre de cycles importants. La courbe galvanostatique (régime C) représentée sur la figure 83 est assez similaire à celle mesurée pour l'électrode non formulée (Figure 43, 44). La courbe galvanostatique dérivée (figure 84) montre comme pour l'électrode « poudre » qu'après la première décharge, un mécanisme A apparaît centré à 1,17 V en charge, puis deux processus B et C centrés respectivement à 0,55 V et 0,7 V en décharge (figure 75). Les processus A et B interviennent au même potentiel pour l'électrode formulée et l'électrode poudre et la polarisation est assez similaire. Par contre, on note une irréversibilité beaucoup plus faible au premier cycle, à 2,5 Li dans le cas de l'électrode formulée au lieu de 4,25 Li pour l'électrode poudre (50%).

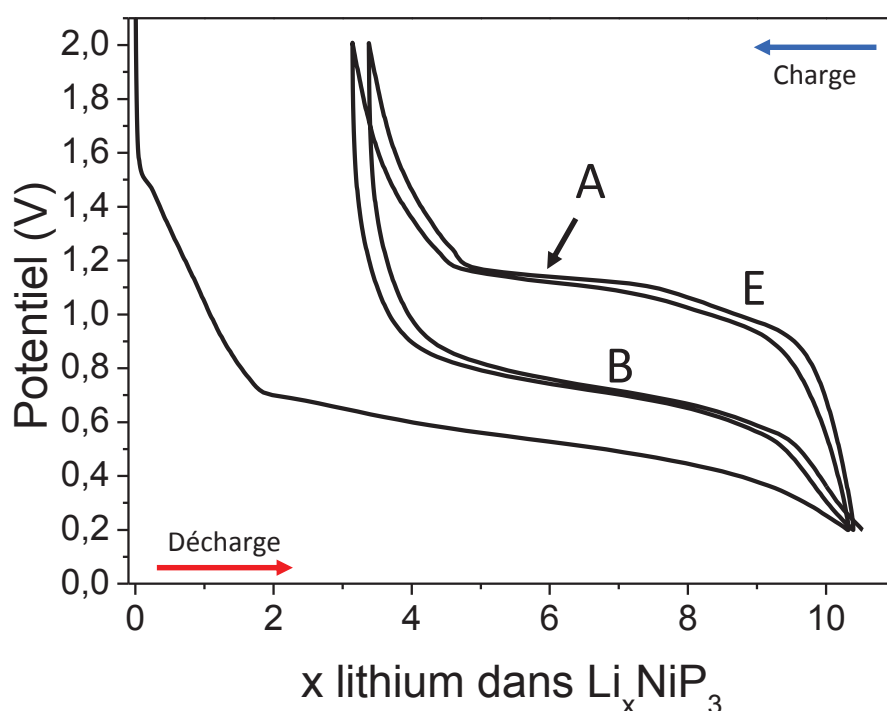


Figure 83 : Courbes galvanostatiques des premiers cycles d'une électrode NiP_3/CMC (CMC-2) à régime C_1

On remarque également une évolution dans le mécanisme, notamment au niveau de la charge, au fur et à mesure de l'avancement du cyclage. En effet, sur les dérivées des courbes galvanostatiques de la figure 84, un nouveau pic (noté E) à 0,95 V, met en évidence

l'apparition d'un nouveau mécanisme au détriment du mécanisme A relevé précédemment et ce d'autant plus que le nombre de cycles augmente.

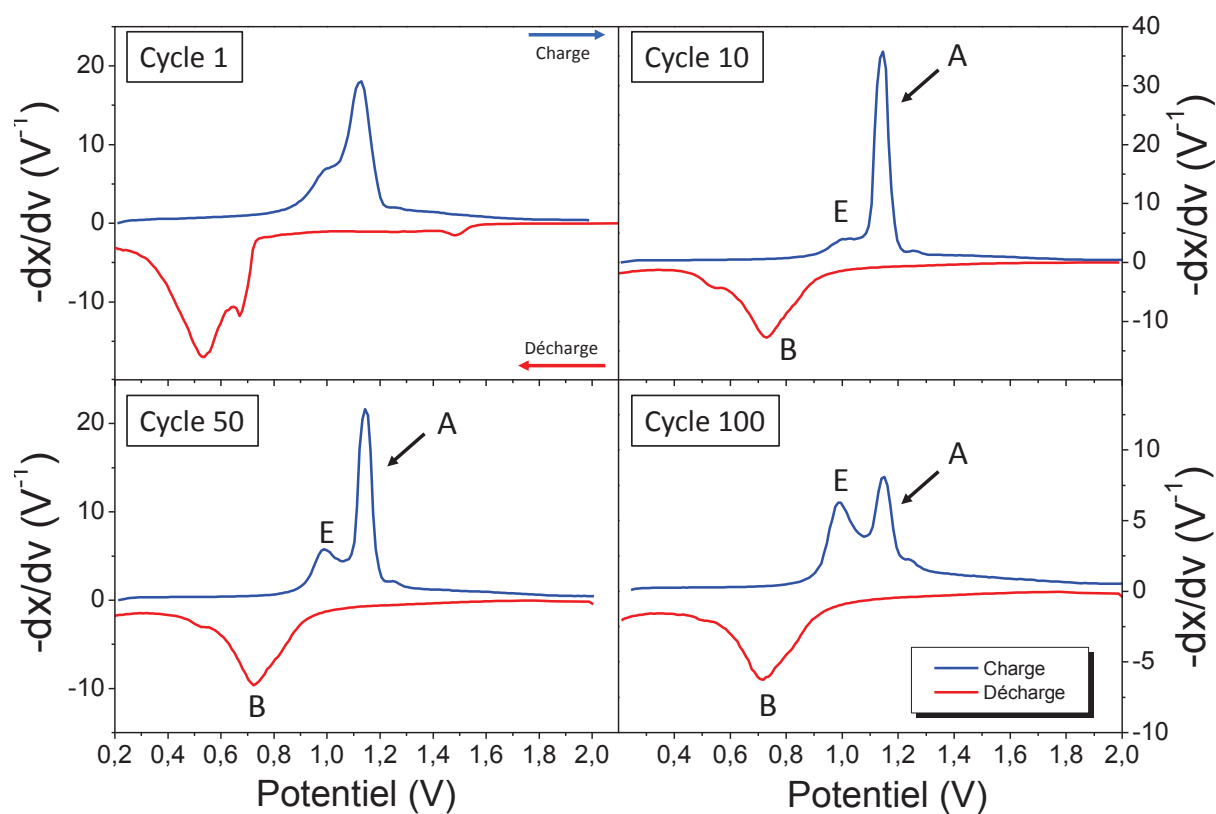


Figure 84 : Dérivées des courbes galvanostatiques à différents cycles d'une électrode NiP₃/CMC/Carbone black (CMC-2)

III. Conclusions

NiP₃ a été synthétisé pur et assez bien cristallisé par mécanosynthèse suivi d'un recuit. Le recuit a permis de mieux caractériser la composition de l'échantillon et également d'obtenir une phase mieux cristallisée. Mais, il a été montré que ce recuit ne permet pas d'améliorer les performances électrochimiques.

Afin d'améliorer la cyclabilité de NiP₃ en vue d'études de cyclage en condition de stockage photovoltaïque, qui nécessite une longue durée de vie, le travail a porté sur l'élaboration des électrodes. L'ajout d'un liant polymère et d'un agent conducteur (carbone black) a permis d'améliorer le contact entre particules et agent carboné nécessaire à une bonne percolation électronique, tout en apportant un maintien mécanique à l'ensemble. L'efficacité du broyage, en réduisant la taille de particules, joue un rôle important sur l'obtention d'une électrode efficace. Ces propriétés ont permis de fortement améliorer la tenue en cyclage électrochimique de NiP₃ vs. Li. Il a été mis en évidence que le choix du polymère a une grande importance car ses caractéristiques physiques et chimiques influent sur la conception de l'électrode (effet d'homogénéisation, création de réseaux entre les particules, etc.) et par voie de conséquence sur ses propriétés électrochimiques (compensation de l'expansion volumique causée par la réaction avec le lithium, etc.).

Les meilleures performances ont été obtenues pour les électrodes élaborées par broyage avec de la CMC. Un bon maintien de la capacité a été établi sur une centaine de cycles. L'utilisation des matériaux de conversion, ici de phosphures, qui présentent une forte capacité spécifique mais qui étaient jusqu'à présent pénalisée par une très mauvaise tenue en cyclage, peut donc dès à présent être envisagée dans les batteries lithium-ion. L'analyse du mécanisme électrochimique sur de nombreux cycles a montré l'apparition de nouveaux processus au fil des cycles, qu'il faudra identifier par des techniques de caractérisation in situ. Il sera aussi nécessaire de comprendre le rôle exact de la CMC dans l'amélioration des performances (interactions chimiques de la CMC avec le matériau actif (comme identifié dans des électrodes à base de Si), pour ensuite tenter d'améliorer encore plus les performances des électrodes NiP₃.

Le comportement électrochimique vis-à-vis du lithium de ces électrodes en condition de stockage photovoltaïque sera décrit dans la partie III. Il sera vu l'influence des régimes variables et des intermittences de production sur l'évolution des mécanismes d'un matériau de conversion.

Partie III : Simulation du stockage de l'énergie photovoltaïque

Chapitre 1 : Conception et validation du banc de test

Dans le cadre de ce travail de recherche, l'intérêt s'est porté sur l'intégration des batteries lithium ion comme élément de stockage de l'énergie photovoltaïque, énergie aléatoire et intermittente. L'objectif est d'observer les effets des intermittences de production et de consommation sur les mécanismes et performances électrochimiques des matériaux d'électrode choisis et optimisés (partie II) en simulant le comportement d'une installation photovoltaïque à l'échelle du laboratoire. Cette simulation a pu être effectuée grâce à un banc de tests conçu dans le cadre de ce projet. Ce chapitre concerne la description de son principe de fonctionnement et de la validation de son bon fonctionnement par des mesures sur un accumulateur de référence en vue de son utilisation sur des matériaux innovants présentés précédemment.

I. La simulation de la production d'énergie photovoltaïque

1. Le principe de fonctionnement du banc de tests

Dans le but d'étudier le comportement des matériaux d'électrode pour batteries lithium ion dans des conditions de stockage de l'énergie photovoltaïque, des outils ont dû être développés pour simuler cette production à l'échelle du laboratoire. Un dispositif permettant l'injection de profils d'ensoleillement préalablement enregistrés sur des panneaux photovoltaïques réels a été mis au point (figure 85) .

Ce banc d'essai est constitué d'un programme pilotant une carte d'entrée/sortie analogiques et numériques (Digimétrie USB NANOLAB) reliée à un montage électronique original qui permet l'adaptation des profils de courant aux caractéristiques des accumulateurs de laboratoire . Le pilotage par ordinateur permet à la fois de conditionner les profils d'injection sur la base de la capacité (théorique) de la batterie étudiée et de suivre sa réponse en potentiel. Les résultats obtenus, sous forme de base de données, sont ensuite traités par un logiciel également conçu en laboratoire.

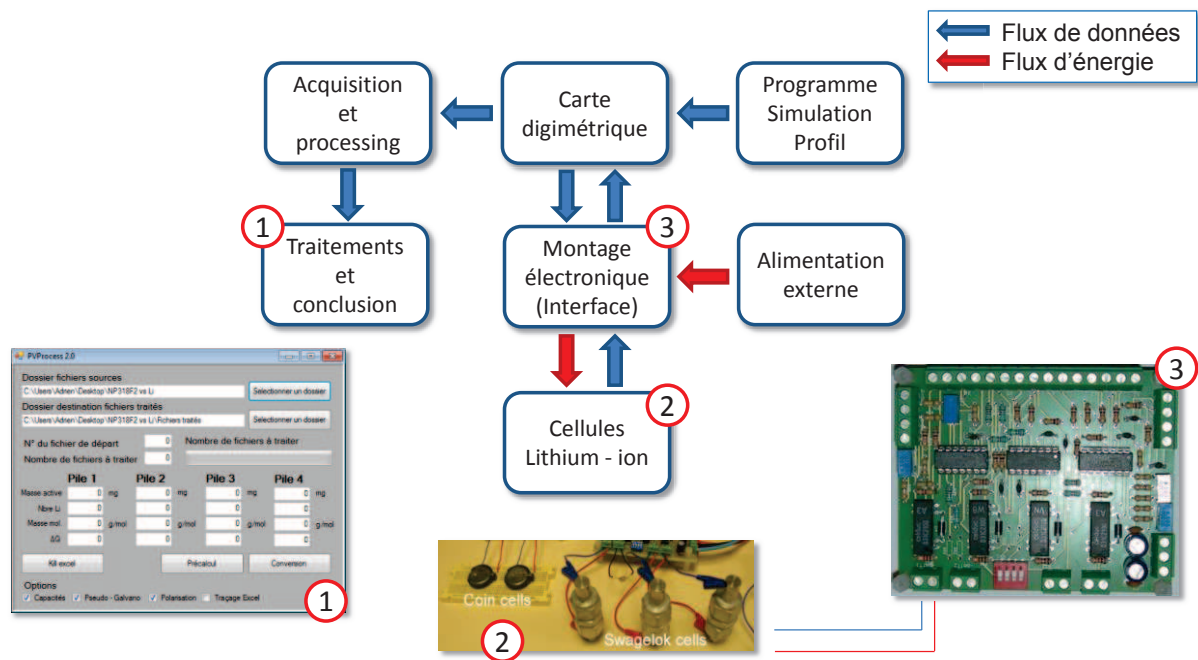


Figure 85 : Schéma fonctionnel du banc de test photovoltaïque

L'un des principaux avantages de ce montage est sa grande flexibilité permettant de prendre en compte toutes les particularités d'une source photovoltaïque et d'envisager toutes les stratégies de restitution de l'énergie d'un système de stockage intégré à un système de production ou relié individuellement sur un réseau.

2. Les profils simulés

Le rôle des éléments de stockage peut être multiple et il est nécessaire de bien le définir. En fonction des profils de stockage envisagés, le fonctionnement de l'accumulateur sera très différent. Ils peuvent, par exemple, être utilisés pour :

- fournir la totalité des besoins de ou des utilisateurs (autoconsommation);
- fournir les pointes de puissance afin que la production conventionnelle moins sollicitée en valeur de crête;
- fournir de la puissance au réseau de distribution lors de pics de consommation des autres consommateurs.

Dans un souci de simplification et afin de valider le système, l'accumulateur est d'abord considéré sur une base journalière (24h) pendant laquelle il stocke l'énergie pendant le jour et la restitue sur le réseau en soirée lors du pic de consommation (tableau 13). La

production peut se faire selon deux conditions d'éclairement : en irradiation optimale (journée sans nuages) ou avec intermittences (passages nuageux). La pause d'une heure en fin de journée correspond au décalage entre la fin de la production photovoltaïque et le début du pic de consommation. La pause de nuit (douze heures) correspond à la période où la consommation est la plus faible et qu'il n'y a plus de production. Afin de mesurer l'impact de cette période de 12 heures (qui correspond à une longue relaxation du matériau d'électrode) sur les performances des accumulateurs, des profils de 12 heures (sans pause de nuit) ont également été utilisés à la place de ceux de 24 heures. Dans tous les cas, l'accumulateur se trouve complètement chargé en fin de la période de charge et complètement déchargé à la fin de la période de décharge. L'autodécharge, très faible sur une période de douze heures, ne sera pas considérée. Il est important de préciser qu'avant le lancement de la simulation, les accumulateurs ont déjà subi un ou deux cycles en régime galvanostatique pour permettre une mise en place des mécanismes réactionnels (pour écarter l'influence des intermittences sur cette mise en place).

Phase	Période	Créneau horaire	Profil 24h	Profil 12h
Charge	Jour	8 h – 16 h	8 h	8 h
Pause	Fin de journée	16 h – 17 h	1 h	1 h
Décharge	Soirée	17 h – 20 h	3 h	3 h
Pause	Nuit	20 h – 8 h	12 h	-

Tableau 13 : Décomposition en temps des profils de simulation photovoltaïque

Le domaine de potentiel est fixé par avance et il définit les limites de charge/décharge du simulateur (figure 86). Lorsque le potentiel limite est atteint, le circuit est ouvert jusqu'à l'étape suivante (de 14 à 18h sur l'exemple de la figure 86). Il se peut donc que le profil désiré par l'utilisateur et le profil accepté par l'accumulateur soient différents, ce qui arrive par exemple lorsque, à cause du vieillissement, la capacité de l'accumulateur décline. D'un point de vue de l'analyse des conséquences du profil de charge sur les mécanismes et les performances de l'accumulateur, il faut prendre en compte que les événements (régimes, intermittences...) n'ont donc plus lieu au même niveau du mécanisme de réaction vis-à-vis du lithium du matériau. De plus, les temps de relaxation entre chaque étape augmentent. À noter que pour qu'une même quantité de courant soit injectée dans les deux profils (avec et sans nuages), il est nécessaire qu'entre deux baisses de courant simulant les nuages, le courant atteigne des valeurs supérieures, dans le cas du profil « passages nuageux », à celles atteintes

pour le profil « tout soleil ». Les régimes de charges sont donc plus rapides pour le profil avec intermittences afin que la batterie soit complètement chargée à la fin de la période de charge.

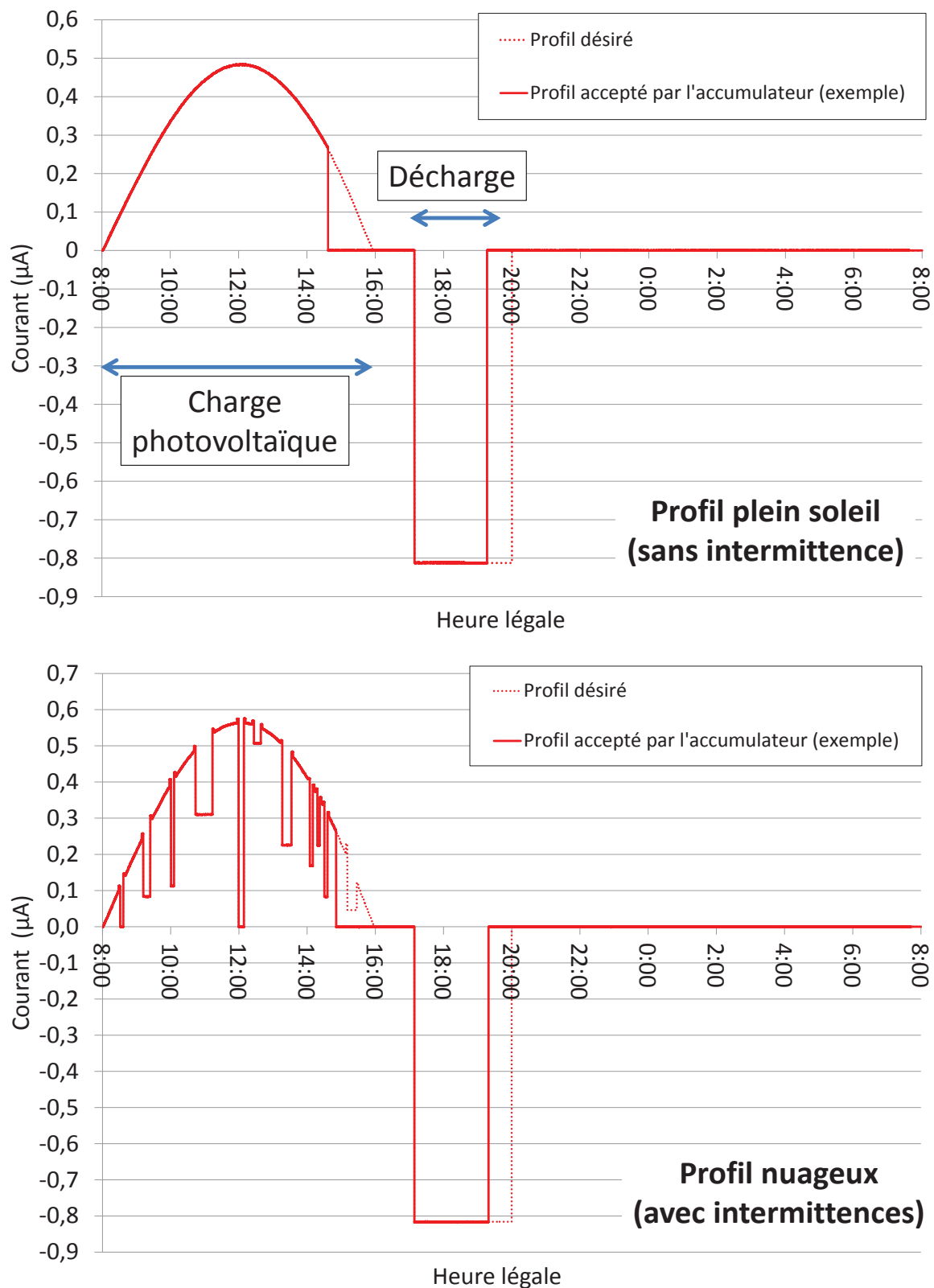


Figure 86 : Profils utilisés pour la simulation photovoltaïque, sans intermittence (haut) et avec intermittences (bas)

3. Les paramètres clé

Avant d'entreprendre l'étude des matériaux d'électrode pour batterie lithium-ion en condition de stockage, il est important de définir les variables à extraire des expérimentations afin de déterminer les facteurs qui influencent leurs mécanismes et leurs performances. Les valeurs mesurées directement sont le temps, la quantité d'énergie injectée ou retirée, le potentiel et la variable d'état d'activité des cartes (indiquant si elles sont en fonctionnement ou en attente). Il faut donc effectuer des calculs pour remonter à des données exploitables d'un point de vue électrochimique, comme :

- la capacité spécifique ;
- les courbes électrochimiques représentant le potentiel en fonction du nombre de lithium échangés (ce dernier est calculé à partir des capacités) ;
- la polarisation moyenne ;
- le potentiel en fin de cycle ;
- les rendements faradiques et énergétiques.

La polarisation est fixée arbitrairement comme étant la différence entre la moyenne de toutes les valeurs de potentiel en charge et celle de toutes les valeurs de potentiel en décharge. La polarisation est plus classiquement définie comme étant la différence de potentiel en charge et décharge à mi capacité, néanmoins, étant données les formes des courbes galvanostatiques très différentes mesurées pour les matériaux testés, et les sauts de potentiel dus aux intermittences, la définition précédente nous est apparue plus juste.

Le potentiel en fin de cycle charge-décharge est la dernière valeur du potentiel relevée à la fin de chaque cycle complet. Elle rend compte du potentiel de relaxation de l'accumulateur après la décharge ou après la pause simulant la nuit dans le cas des profils de 24 heures. Nous verrons au travers des différentes électrodes testées que cette « pause » qui d'un point de vue du matériau permet le retour à l'équilibre thermodynamique peut avoir une grande influence sur les performances électrochimiques de certains matériaux.

Le rendement faradique, ou rendement en ampères-heures, mesure le rapport entre la quantité d'électricité (en Ah) restituée lors de la décharge et celle injectée pendant la charge. Le rendement énergétique tient compte également de la différence entre la tension d'entrée et la tension de sortie. Ce n'est plus la quantité d'électricité qui est mesurée, mais l'énergie.

Les dérivées des courbes galvanostatiques, permettant généralement de mieux visualiser les processus électrochimiques et leur potentiel associé, ne peuvent pas être calculées du fait des points aberrants que créent les potentiels mesurés pendant les intermittences.

II. Validation par des accumulateurs de référence

Les premiers essais lors de la conception du banc au sein du groupe GEM de simulation photovoltaïque ont été effectués sur des accumulateurs commerciaux mais aucun ne présentait une tenue en cyclage suffisante à cette échelle. Ce banc a ensuite été validé à l'aide d'accumulateurs expérimentaux de référence avec un matériau d'électrode possédant un mécanisme bien connu et ayant une excellente tenue en cyclage.

1. Présentation des accumulateurs de référence

Les premiers tests de validation du système ont été effectués en utilisant deux demi-piles $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vis-à-vis du Li métal dans des cellules expérimentales de type « pile bouton » élaborées dans l'entreprise SAFT à Bordeaux. Elles n'ont pas été conservées dans des conditions particulières et ont été utilisées dans l'environnement du laboratoire.

2. Résultats des tests de validation

Dans un premier temps, les accumulateurs ont été soumis aux deux profils de référence de 24 heures (figure 87), l'un sans intermittence (plein soleil) ou l'autre avec passages nuageux.

Le comportement du potentiel est similaire dans les deux cas et correspond bien au mécanisme de ce matériau. En effet, un plateau de potentiel est observé à 1,6 V pour la charge et autour de 1,5 à 1,55 V pour la décharge, correspondant au mécanisme d'insertion de lithium bien connu, de type biphasé, conduisant à une transition de phase de type spinelle $\leftrightarrow$ NaCl. Néanmoins, il est possible de distinguer l'impact des passages nuageux sur la courbe de charge de la batterie avec un effet de relaxation : chute de potentiel vers le potentiel d'équilibre thermodynamique du matériau actif (ici $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) avant le retour au potentiel du plateau quand le courant redevient sinusoïdal (fin du nuage). En fin de charge, vers 6 h, dans

les deux types de profils, le courant s'annule et le potentiel de la batterie se stabilise à 1,8 V, en état de « relaxation ». Vers 10h30 la décharge s'opère pendant trois heures avant d'atteindre la longue pause équivalente à une nuit. L'accumulateur relaxe à un potentiel stable de 1,6 V. Il est possible de conclure de ce premier cycle électrochimique que les intermittences lors de la charge ne semblent pas perturber ce mécanisme, le potentiel n'étant que peu modifié lorsque la production est diminuée ou interrompue.

Une capacité réversible de 170 mAh.g^{-1} est obtenue dans ces conditions et 250 cycles sont ainsi mesurés (figure 88). La cellule 1 est mesurée 110 jours en conditions plein soleil alors que la cellule 2 opère simultanément avec un profil nuageux. Pendant les 50 premiers cycles aucune différence n'apparaît entre les deux cellules. Au-delà, une petite baisse de capacité est observée pour la cellule 2, alors que la capacité de la cellule 1 reste stable.

Après les 110 premiers cycles, les cellules ont été inversées (la cellule 1 subit les intermittences et la cellule 2 passe sur le profil sans nuage) et les profils ont été raccourcis, excluant la pause de la nuit (profils de 12 heures). Ces nouvelles conditions signifient un doublement des cycles réalisés sur la batterie pour une même période, la décharge étant appliquée directement à la fin de la charge. Une forte dégradation de la capacité et de l'efficacité énergétique a été observée pour les deux cellules, indépendamment des profils de charge. Ceci est probablement dû au fait que cette sollicitation plus importante ne permet pas au matériau de retrouver un équilibre thermodynamique, sans négliger le rôle que peut avoir l'échauffement au sein de la batterie lors d'un cyclage plus rapide. Cette tendance est confirmée lorsque, à partir de 150 cycles, les capacités et efficacités énergétiques augmentent à nouveau sensiblement et se stabilisent lorsque le profil de 24 heures est de nouveau utilisé.

Dans ce processus de validation, les mesures ont été effectuées à température ambiante sans contrôle de la température. La variation de cette dernière (entre 20 et 30 °C) joue un rôle important sur les performances des accumulateurs, et plus particulièrement lors des cycles de 12 heures. Les effets sont visibles sur les courbes de capacité et d'efficacité énergétique par un comportement en « zigzag » et sont particulièrement présents après 135 cycles (déclenchement du chauffage en hiver dans le laboratoire). L'augmentation de la température de travail en journée entraîne immédiatement la récupération de la perte de capacité et d'efficacité. Par la suite, les accumulateurs ont été placés dans un environnement thermostaté.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des tests, les expérimentations ont été effectuées sur des groupes d'au moins trois accumulateurs sensiblement identiques. Il peut arriver, dans de rares cas, que les résultats soient discordants et les tests sont à recommencer sur un nouveau groupe.

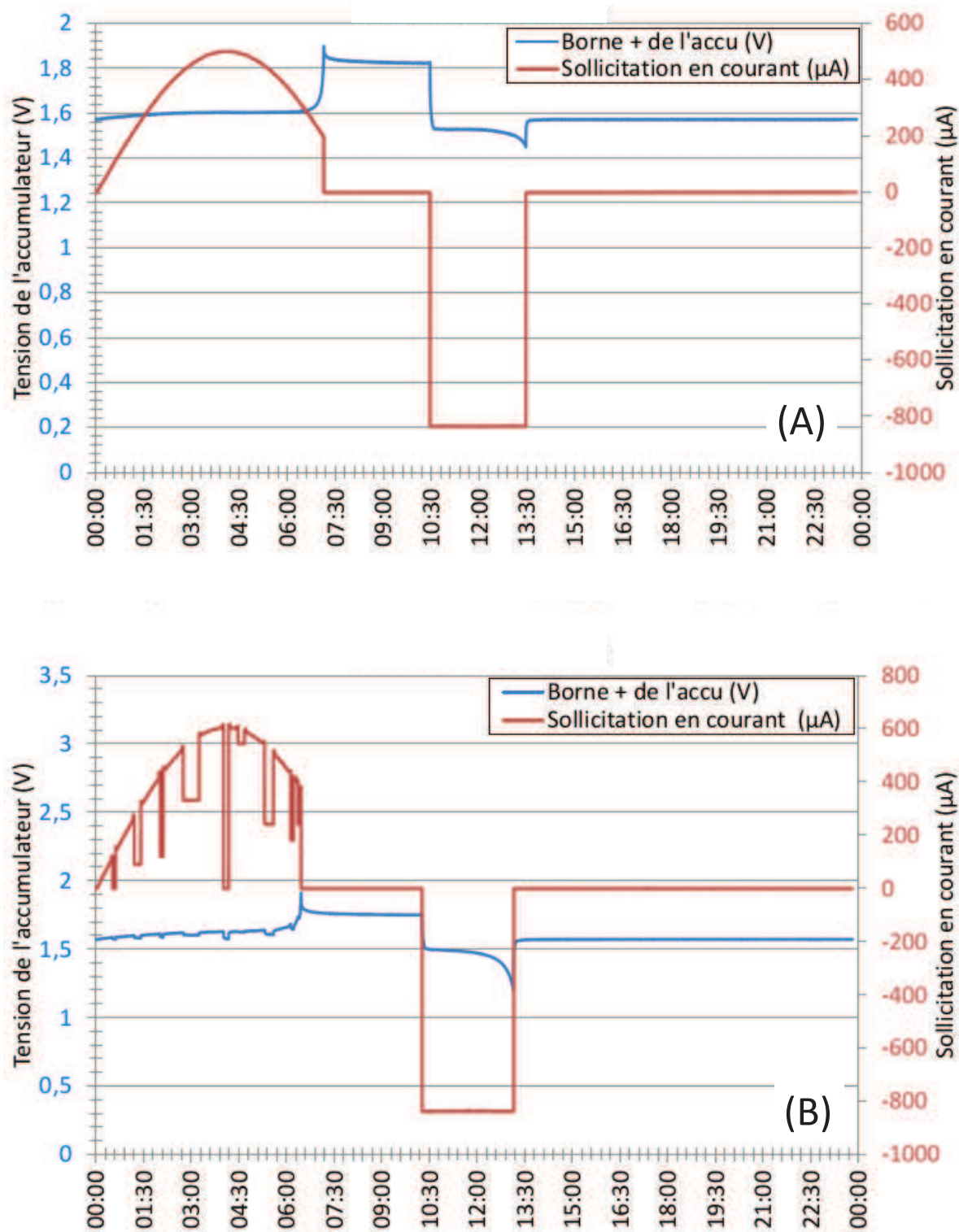


Figure 87 : Réponse en potentiel des accumulateurs de référence $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. sous profils de production photovoltaïque de 24h sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

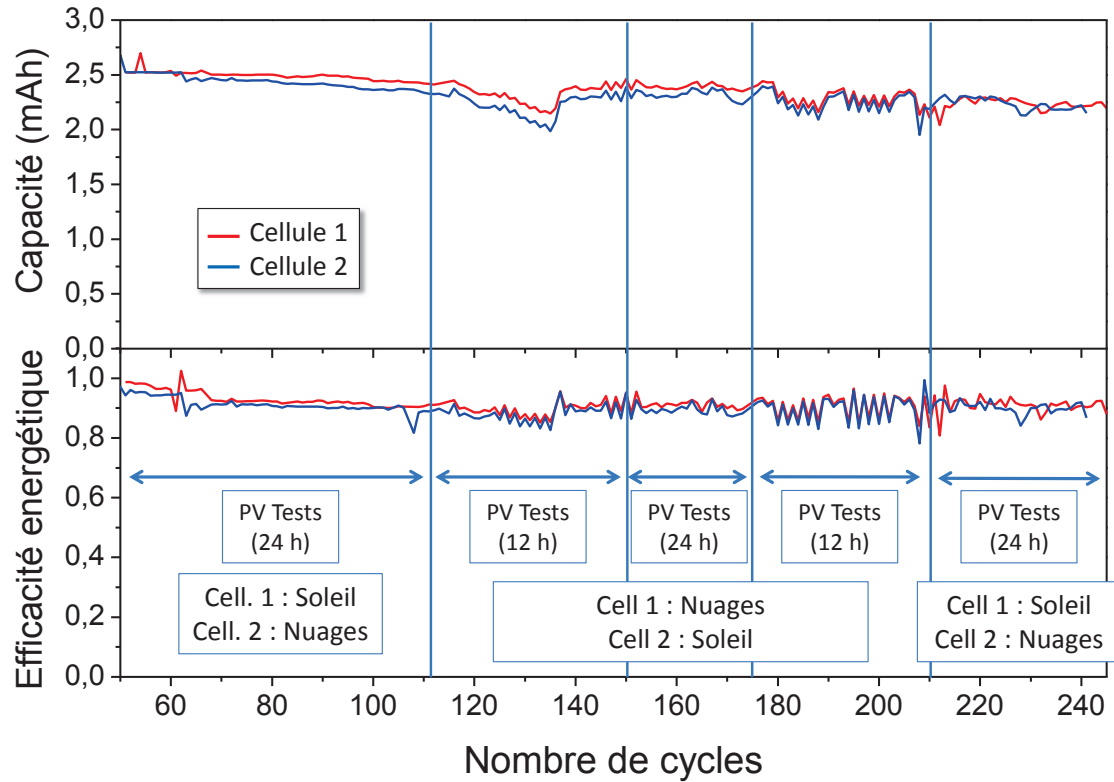


Figure 88 : Évolution de la capacité et de l'efficacité énergétique des accumulateurs de référence $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. Li sous profils de production photovoltaïque de 24 heures avec et sans intermittence

Les tests sur ces accumulateurs se sont poursuivis au-delà de 500 cycles en faisant varier les régimes de charge et de décharge, les temps de pause et les bornes de potentiel. Ces tests sont décrits dans le mémoire de thèse de L. Goemaere .

Chapitre 2 : Études des matériaux

Les tests de stockage de l'énergie d'origine photovoltaïque à partir des deux profils de référence ont ensuite été effectués sur des matériaux pour batteries lithium ion plus innovants, ayant des mécanismes réactionnels différents et des capacités supérieures à celle de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Après une description des différents accumulateurs expérimentaux qui ont été utilisés, les discussions porteront sur l'étude des différents paramètres clé afin de déterminer l'influence des différentes contraintes de la production photovoltaïque sur leurs performances électrochimiques.

I. Présentation des accumulateurs expérimentaux

Les quatre accumulateurs différents utilisés pour les simulations sont décrits dans la partie II de ce mémoire et rappelés dans le tableau 14, indiquant la composition de l'électrode, le domaine de potentiel en fonctionnement, les capacités spécifiques en 1^{ère} et 20^{ème} charges enregistrées à un régime constant de C/10 et C (selon le matériau) et le mécanisme réactionnel du matériau actif vis-à-vis du Li. Ce sont des demi-cellules de type SwagelokTM (voir annexes) constituées d'une électrode de matériaux actif et d'une contre électrode de lithium métal.

Les accumulateurs L2TO-980 et L2TO-1100 contiennent des composites ramsdellite optimisés (voir partie II). Les performances de ces matériaux ont pu être améliorées en modifiant les conditions de synthèse et une capacité proche de la capacité théorique a été observée pendant plusieurs dizaines de cycles en régime de courant de charge et de décharge constants. L'un a été synthétisé à 980 °C avec 15 % de sucrose et un débit de 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ et l'autre à 1100 °C dans les mêmes conditions mais avec 10 % de sucrose. Ils sont respectivement référencés [0,5-AH-15%-980] et [0,5-AH-10%-1100] dans la partie II.

Les accumulateurs TSS et NP3 sont constitués respectivement des intermétalliques TiSnSb et NiP₃ dans des électrodes optimisées par une formulation utilisant un liant polymère (CMC) et un additif conducteur (carbone black). Le cas de NiP₃ a été développé dans ce mémoire et les électrodes sont référencés CMC-2 dans la partie II.

Nom de la cellule	Matériau actif	Formulation électrode de travail	Capacités spécifiques (mAh.g ⁻¹)	Bornes de potentiel (V)
L2TO-980	Composite Ramsdellite [0,5-AH-15%-980]	Poudre MA/Carbone black	Théo : 198 C _{/10} : 195 (1 ^{ère} charge) C _{/10} : 185 (20 ^{ème} charge)	1,0 – 2,5
Mécanisme : $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 2,28 \text{ Li}^+ + 2,28 \text{ e}^- \leftrightarrow \text{Li}_{4,28}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Insertion monophasée)				
L2TO-1100	Composite Ramsdellite [0,5-AH-10%-1100]	Poudre MA/Carbone black	Théo : 198 C _{/10} : 198 (1 ^{ère} charge) C _{/10} : 194 (30 ^{ème} charge)	1,0 – 2,5
Mécanisme : $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 2,28 \text{ Li}^+ + 2,28 \text{ e}^- \leftrightarrow \text{Li}_{4,28}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Insertion monophasée)				
TSS	TiSnSb	Film CMC sur cuivre	Théo : 604 C _{/1} : 550 (1 ^{ère} charge) C _{/1} : 550 (100 ^{ème} charge)	0,02 – 1,5
Mécanisme : Charge : $\text{TiSnSb} \rightarrow \text{Li}_3\text{Sb} + 0.5 \text{ Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Ti}$ Décharge : $\text{Li}_3\text{Sb} + 0.5 \text{ Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_a\text{Sn}_b\text{Sb}_c$				
NP3	NiP ₃	Film CMC sur cuivre (CMC-2)	Théo : 1600 C _{/1} : 1300 (1 ^{ère} charge) C _{/1} : 1000 (50 ^{ème} charge)	0,2 – 2,0
Mécanisme : $\text{NiP}_3 + 9 \text{ Li}^+ + 9 \text{ e}^- \leftrightarrow \text{Ni}^0 + 3 \text{ Li}_3\text{P}$ (Conversion)				

Tableau 14 : Description des différents accumulateurs utilisés pour les tests en conditions de stockage de l'énergie photovoltaïque

II. Les électrodes $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (L2TO-980 et L2TO-1100)

Afin d'étudier des matériaux présentant un mécanisme d'insertion dit monophasé, l'intérêt s'est porté sur les composites ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Dans cette partie, leur comportement électrochimique en condition de stockage de l'énergie photovoltaïque avec ou sans intermittence de production avec des profils d'une durée de 24 heures sera analysé.

1. Capacités spécifiques

Les deux accumulateurs L2TO-980 et L2TO-1100 ont été testés électrochimiquement sous contrainte photovoltaïque. Les bonnes cyclabilités obtenues lors des tests en condition galvanostatique (courant constant) n'ont pas pu être retrouvées lorsque le cyclage est réalisé sous condition de stockage photovoltaïque, puisqu'alors la capacité chute après quelques dizaines de cycles seulement (figure 89). La capacité spécifique mesurée pour cette série d'électrodes sous les deux profils (soleil et passages nuageux) est sensiblement la même que celle mesurée en régime de courant constant C/10. Elle atteint une moyenne d'environ 185 mAh.g⁻¹ pour L2TO-980 et 195 mAh.g⁻¹ pour L2TO-1100. Sous intermittences, la capacité est diminuée par rapport au profil plein soleil, ce qui est probablement dû au fait que pour ce profil le courant est plus élevé entre chaque coupure de courant pour conserver une charge totale identique et permettre une charge complète de l'accumulateur à la fin de la production.

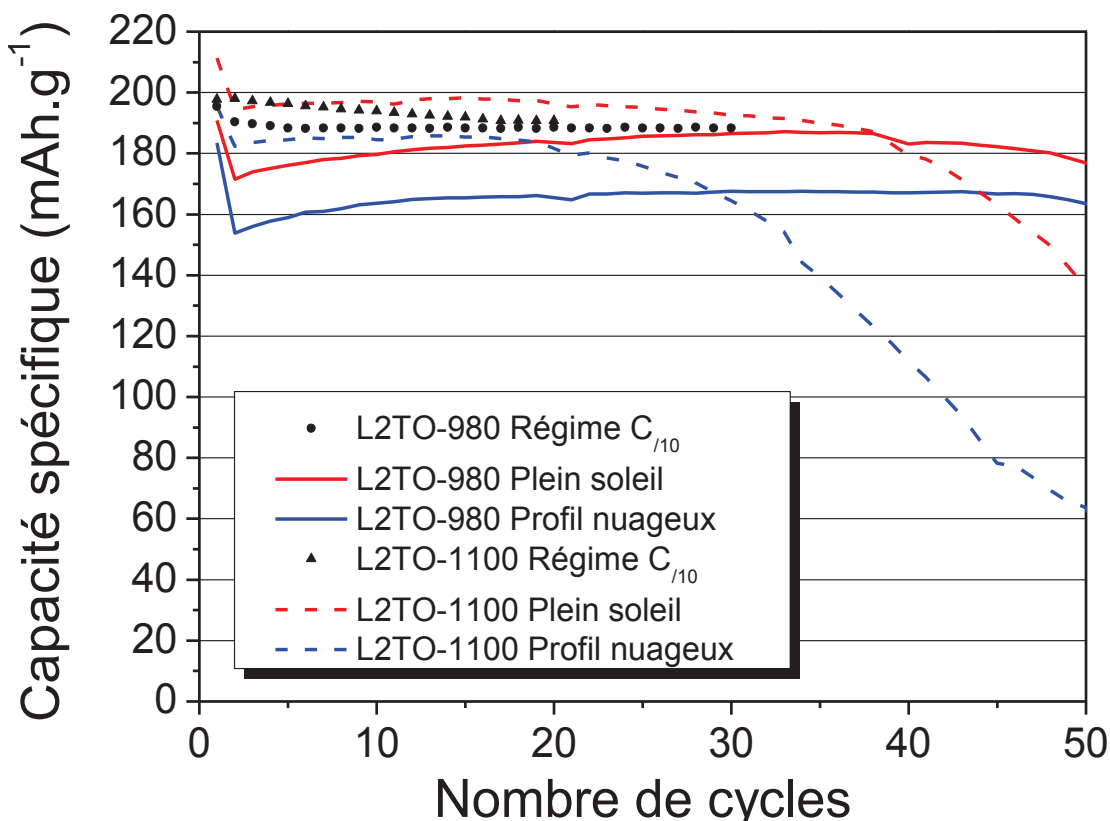


Figure 89 : Évolution de la capacité des accumulateurs L2TO-980 et L2TO-1100 sous profils de production photovoltaïque de 24h avec et sans intermittence

2. Courbes électrochimiques

Les courbes électrochimiques relevées pour ces matériaux sont représentées sur la figure 90 pour L2TO-980 et sur la figure 91 pour L2TO-1100. La dégradation rapide des performances ne permet pas de se prononcer sur l'évolution des mécanismes électrochimiques de ces matériaux dans ces conditions, mais globalement, les allures des courbes sont analogues aux courbes galvanostatiques mesurées en régime constant. De plus il semblerait que les intermittences aient un impact plus important sur L2TO-1100. Les baisses de régime et les arrêts de courant entraînent des diminutions de potentiel plus importantes que pour L2TO-980, notamment dans le domaine de potentiel 2,15 - 1,2 V (insertion monophasée du lithium dans le premier site tétraédrique, voir partie I).

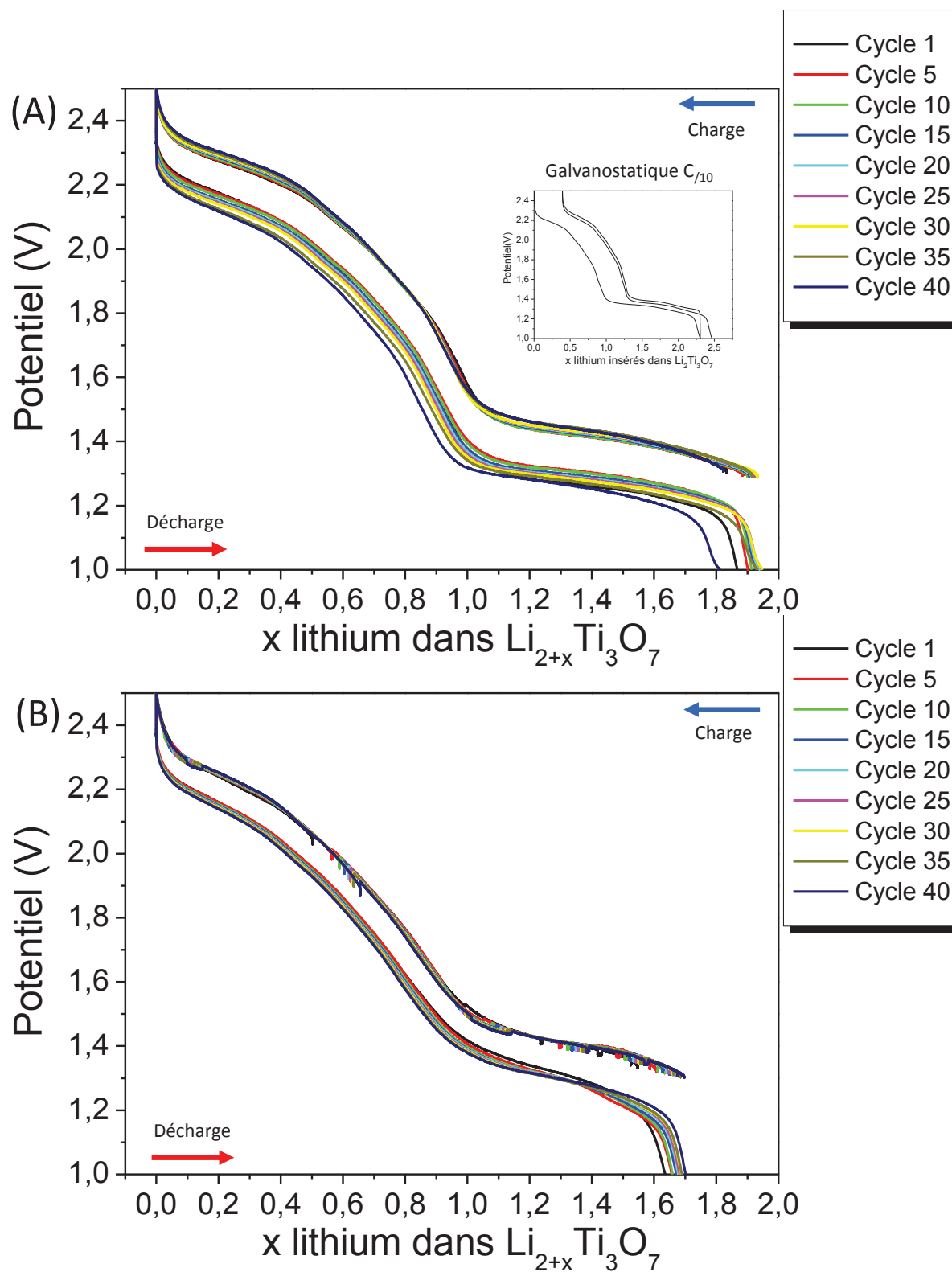


Figure 90 : Courbes électrochimiques des accumulateurs L2TO-980 sous profils de production photovoltaïque de 24h sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

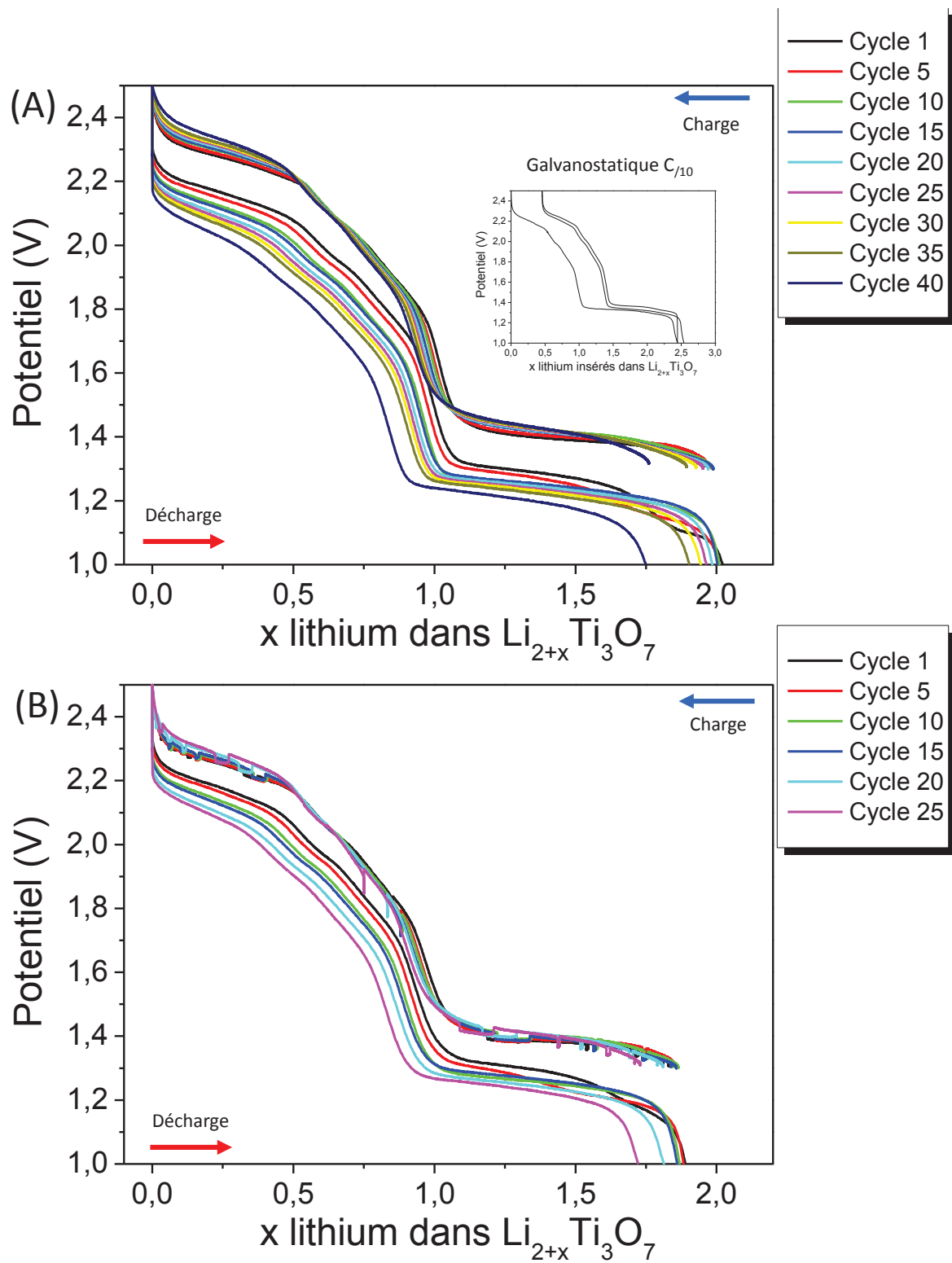


Figure 91 : Courbes électrochimiques des accumulateurs L2TO-980 sous profils de production photovoltaïque de 24h sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

3. Polarisation moyenne

Initialement, la polarisation moyenne est d'environ 50 mV pour L2TO-980 et d'environ 75 mV L2TO-1100 et augmente régulièrement jusqu'à atteindre 90 mV pour le premier et 150 mV pour le second après 40 cycles (figure 92). Il est important de rappeler que les électrodes ne sont pas optimisées et sont sous forme de poudre. La polarisation, qui est liée aux phénomènes résistifs, est dans ce cas très influencée par la conception de la cellule expérimentale, ce qui rend les conclusions difficiles quant aux effets spécifiques des profils. Peu de différences apparaissent entre les mesures réalisées sous les deux profils, montrant probablement que les intermittences n'ont que peu d'effets. La forte augmentation après 40 cycles pour les accumulateurs L2TO-1100 n'est due qu'au vieillissement calendaire des accumulateurs.

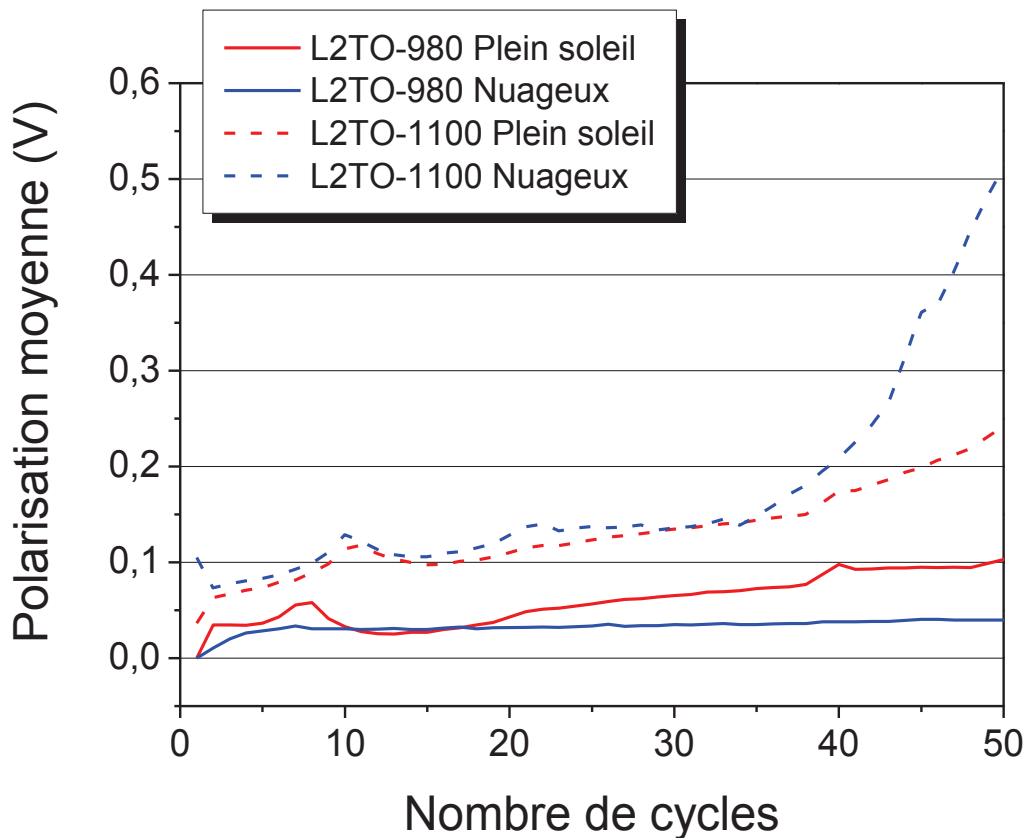


Figure 92 : Évolution de la polarisation moyenne des accumulateurs L2TO-980 et L2TO-1100 sous des profils de 24 heures avec et sans intermittence

4. Potentiel en fin de cycle

Le potentiel relevé à la fin des cycles de 24 heures est stable pour tous les composites et atteint une valeur de 1,3 V (figure 93). Il n'évolue qu'entre 45 et 50 cycles du fait de la fin de vie de la batterie. Il correspond au potentiel de relaxation de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en fin de décharge puisque, comme vu précédemment, une fois la décharge terminée, le courant s'annule pendant l'équivalent en temps d'une nuit laissant le temps à l'électrode de relaxer. Ce potentiel de relaxation de 1,3 V est en accord avec la littérature .

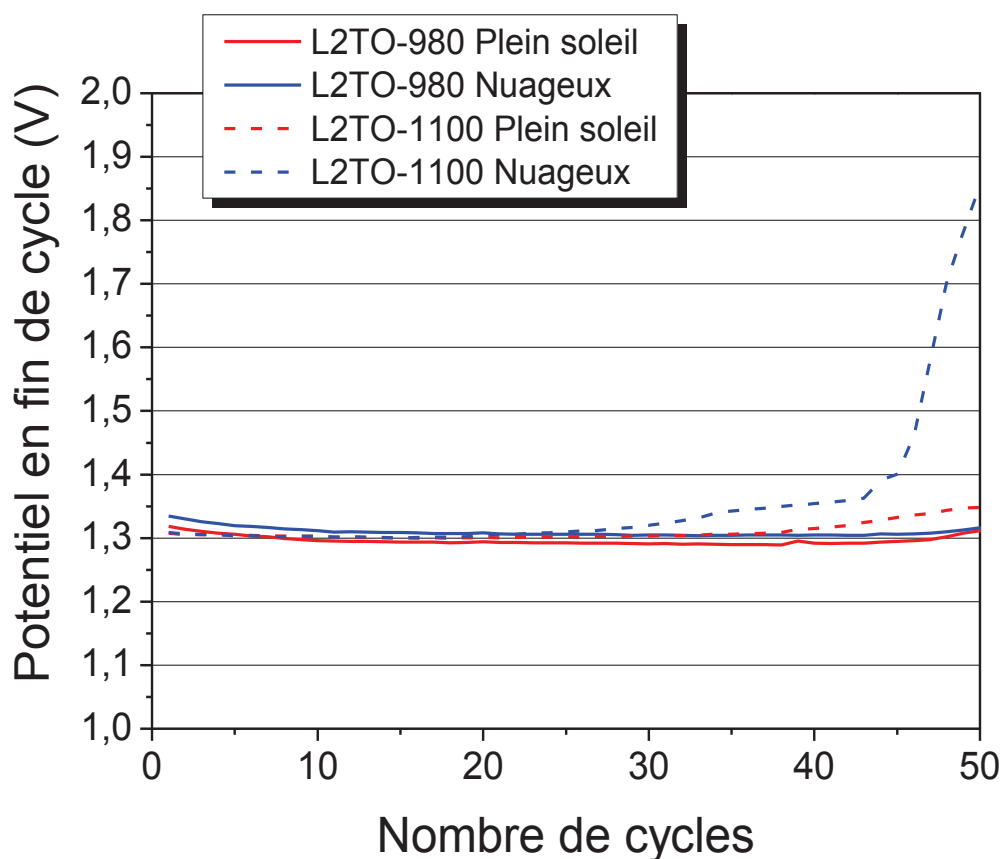


Figure 93 : Évolution des potentiels relevés en fin de cycle des accumulateurs L2TO-980 et L2TO-1100 sous des profils de simulation de la production photovoltaïque de 24 heures avec et sans intermittence

III. Les électrodes TiSnSb (TSS)

TiSnSb est un intermétallique présentant d'excellentes performances électrochimiques à condition d'utiliser une formulation d'électrode optimisée (partie I) . De très récentes études ont montré la grande stabilité en cyclage des électrodes à base de TiSnSb, à des régimes très variables. Grâce à une formulation d'électrode appropriée, une capacité proche de 600 mAh.g^{-1} peut par exemple être conservée sur plusieurs centaines de cycles à régime 4C. Ce matériau était donc particulièrement attractif pour être soumis aux conditions de stockage photovoltaïque.

1. Capacités spécifiques

Le régime moyen en charge des profils photovoltaïques pour TiSnSb est proche d'un régime galvanostatique C/1. Il a été vu précédemment (partie I) qu'à ce régime constant C/1, l'électrode à base de TiSnSb peut maintenir une capacité de 540 mAh.g^{-1} pendant 250 cycles. Les conditions qu'imposent les simulations photovoltaïques ne semblent pas avoir d'impact sur les performances, puisque les capacités restent stables dans des valeurs comprises en 450 et 500 mAh.g^{-1} sur près de 200 cycles (figure 94), soit une diminution de 40 mAh.g^{-1} par rapport au régime constant. Notons que les profils de 24 heures sont légèrement moins favorables, puisque la capacité est alors limitée à des valeurs comprises entre 450 et 475 mAh.g^{-1} .

La dégradation des performances est principalement due au vieillissement calendaire des accumulateurs (qui n'est à ce stade pas encore totalement maîtrisé). Il est important d'ajouter que la durée des expérimentations de ces simulations photovoltaïques se déroule sur un temps beaucoup plus long que lors des mesures galvanostatiques à courant constant, surtout en ce qui concerne les profils de 24 heures (incluant la nuit).

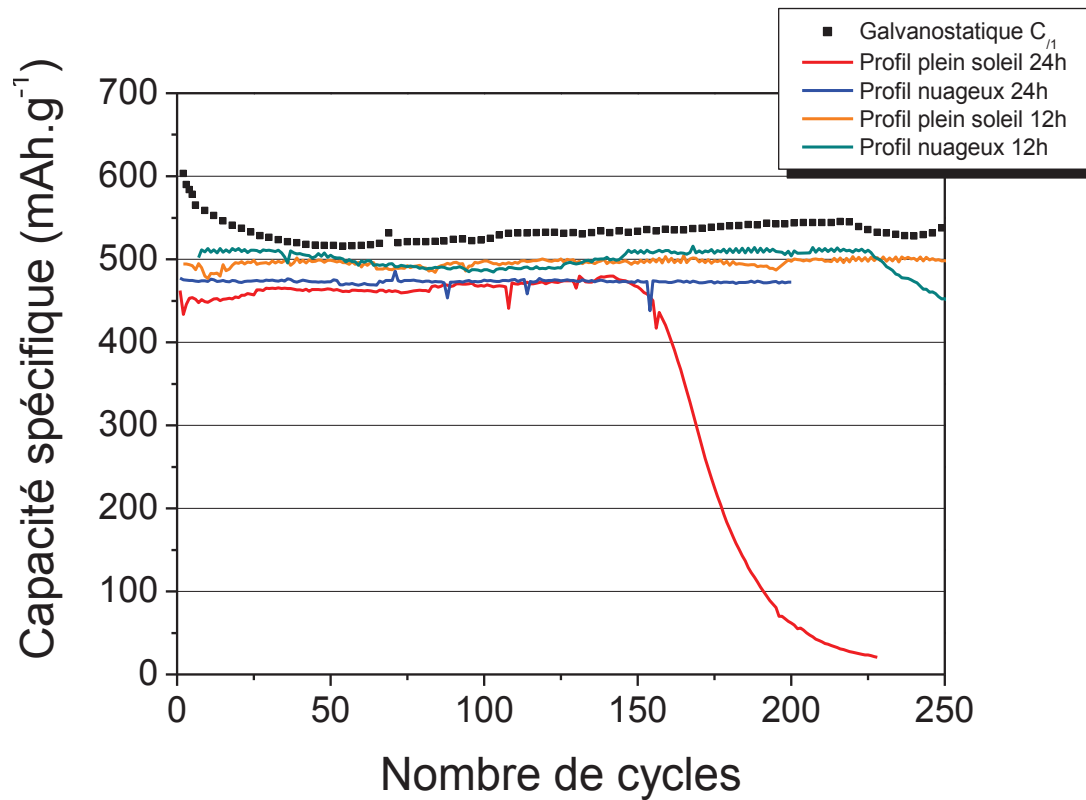


Figure 94 : Évolution de la capacité des accumulateurs TSS sous profils de production photovoltaïque de 24 heures et de 12 heures avec et sans intermittence

2. Courbes électrochimiques calculées

Les courbes galvanostatiques étant très similaires dans tous les cas de profils, les mécanismes électrochimiques de TiSnSb ne semblent pas influencés par les profils de simulation photovoltaïque (figure 95).

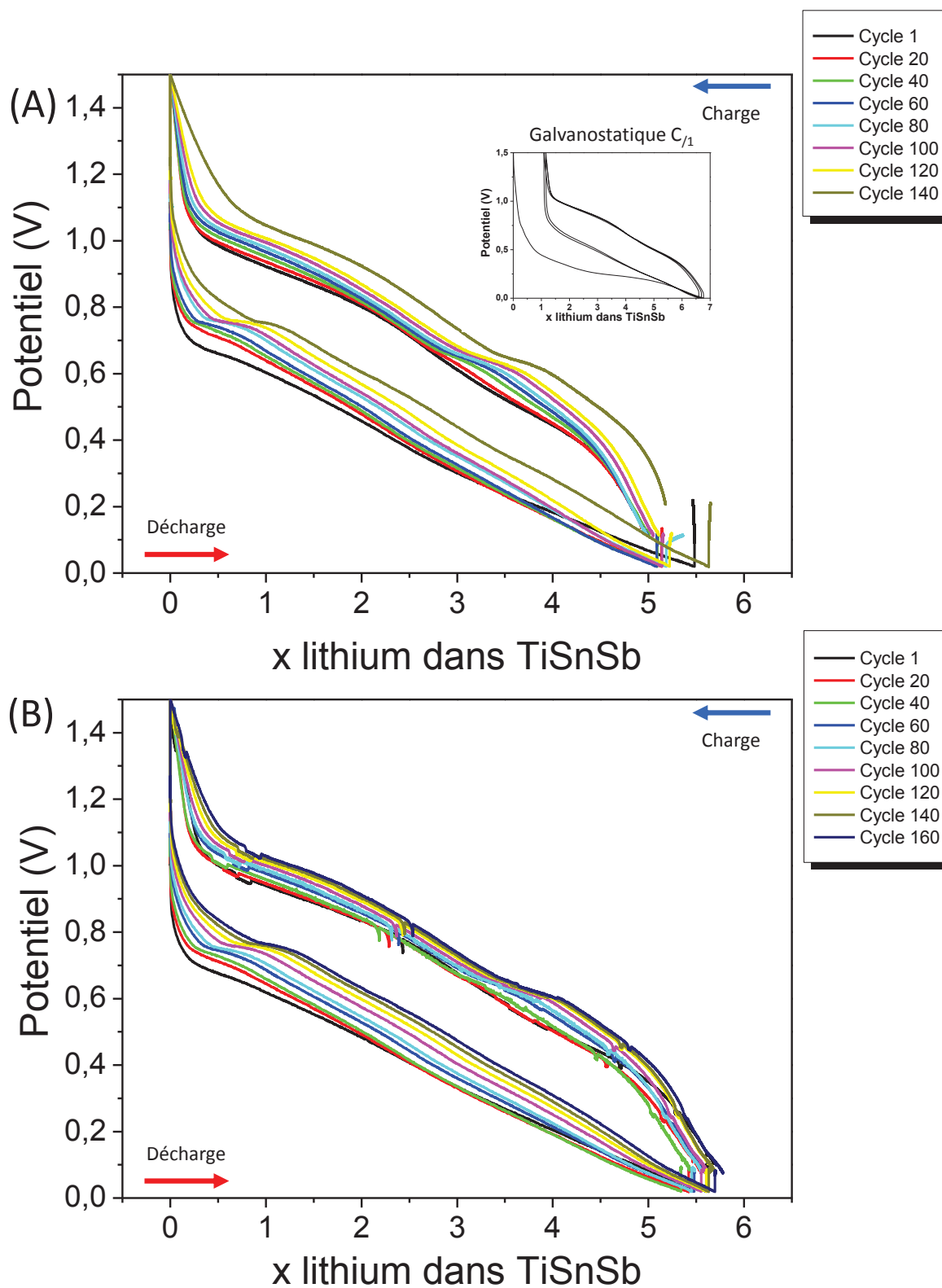


Figure 95 : Courbes électrochimiques des accumulateurs TSS sous profils de production photovoltaïque de 24 heures sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

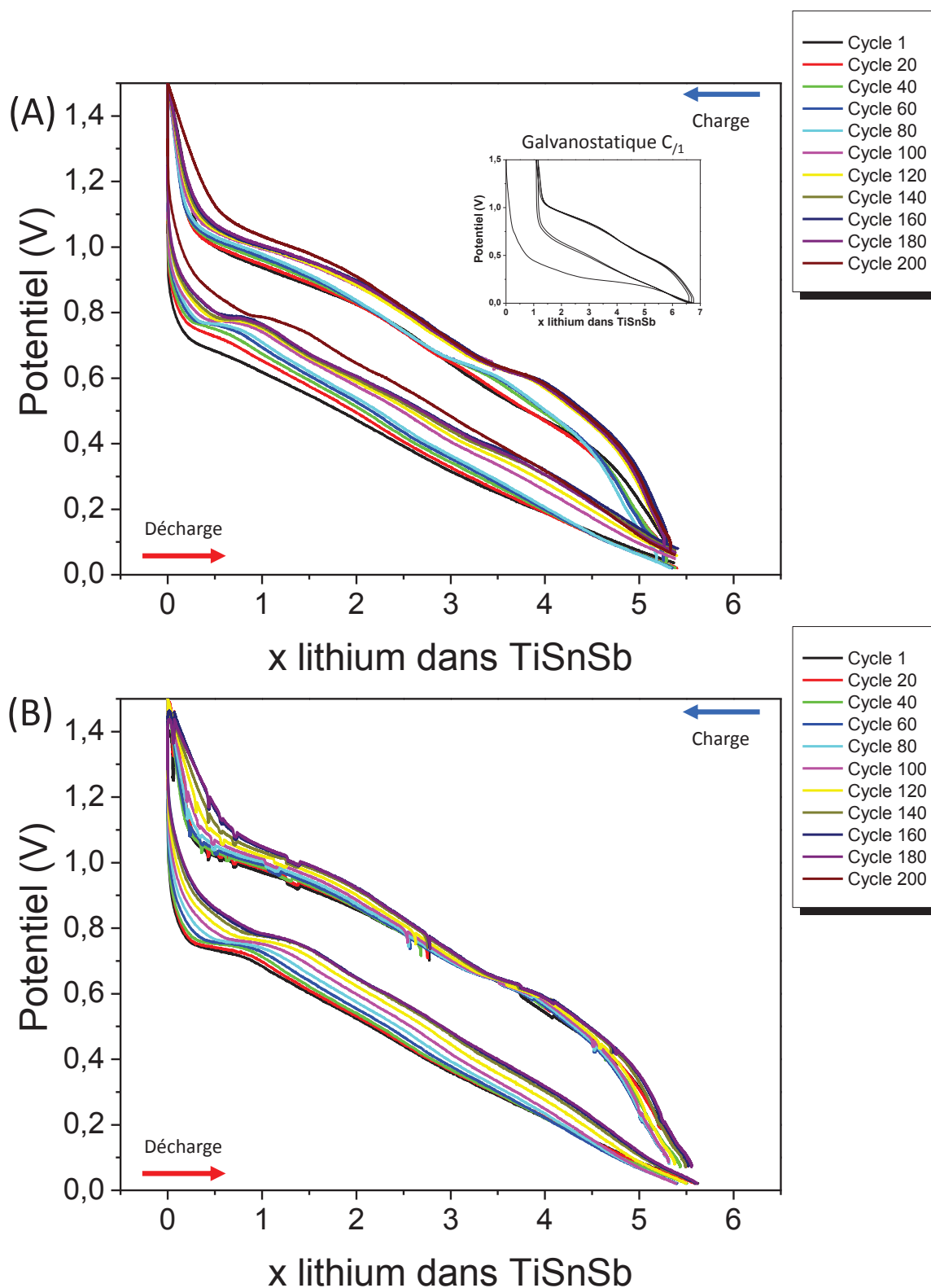


Figure 96 : Courbes électrochimiques des accumulateurs TSS sous profils de production photovoltaïque de 12 heures sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

3. Polarisation moyenne

À l'inverse des résultats observés pour les matériaux d'insertion, la polarisation moyenne des accumulateurs TSS, initialement de 250 mV quel que soit le profil, diminue progressivement au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Ce phénomène correspond probablement au fait qu'une meilleure percolation électronique se met en place dans l'électrode lors du cyclage, diminuant d'autant les effets résistifs à l'origine de la polarisation. Dans le cas des profils sur 24 heures, la polarisation est plus faible, démontrant probablement que la longue pause de la nuit permet au matériau de relaxer après la décharge à ce qui a aussi pour effet de diminuer les effets résistifs au sein de l'électrode. Pourtant c'est sous ce profil que la capacité est la plus faible (voir plus haut).

Par ailleurs, il est possible d'observer à nouveau que les intermittences dues aux passages nuageux n'ont pas d'impact sur la polarisation. Notons que c'est de nouveau le vieillissement calendaire qui prédomine puisque l'augmentation de polarisation à partir de 150 cycles correspond à la fin de vie des batteries (figure 94).

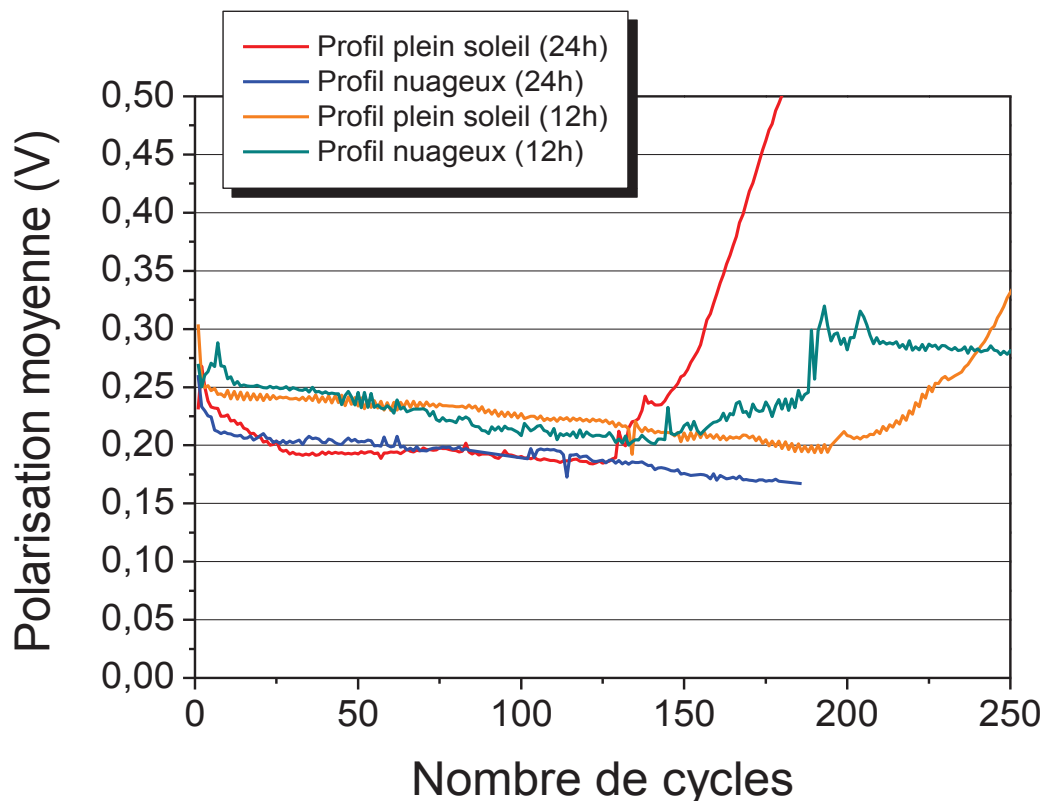


Figure 97 : Évolution de la polarisation moyenne des accumulateurs TSS sous profils de production photovoltaïque de 24 heures et de 12 heures avec et sans intermittence

4. Potentiel en fin de cycle

Le potentiel en fin de cycle est stable et compris entre 50 mV et 120 mV. Ces valeurs sont plutôt faibles, notamment pour un matériau de conversion (voir NiP_3 ci-dessous). Ceux-ci sont connus pour être instables en fin de décharge, ce qui se traduit généralement par une nette remontée en potentiel lorsque le circuit est ouvert, et ce d'autant plus si la durée d'ouverture du circuit électrique est longue. Ce phénomène correspond à une évolution des phases dans l'électrode. Ceci démontre que le mélange de phases obtenu dans l'électrode déchargée de TiSnSb est particulièrement stable (pour un matériau de conversion), ce qui explique qu'aucune différence claire n'apparaisse entre les potentiels mesurés en fin de cycles sous les profils de 12 ou de 24 heures.

Dans le cas de l'accumulateur soumis à un profil de 24 heures sans intermittences, l'évolution du potentiel en fin de cycles est probablement liée à une mauvaise conception. En effet, ce dernier paramètre met en évidence que les performances électrochimiques peuvent ne pas être liées qu'au profil mais aussi à la conception du système électrochimique en elle-même (comme par exemple une électrode détériorée ou un électrolyte dégradé avant utilisation).

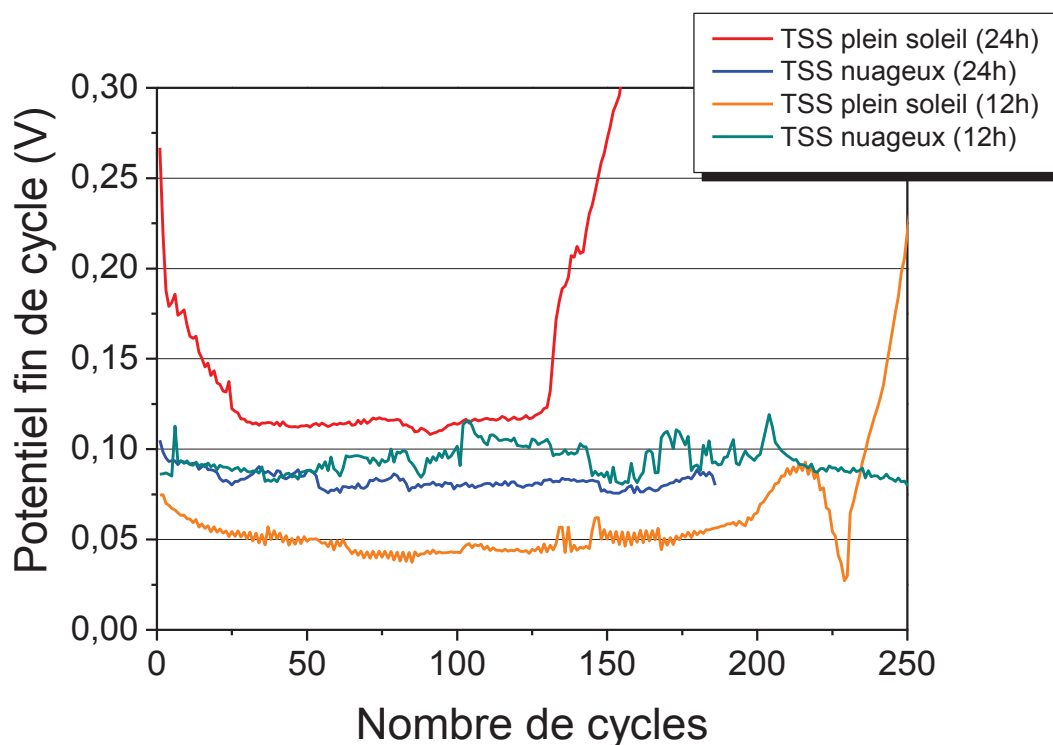


Figure 98 : Évolution du potentiel relevé en fin de cycle des accumulateurs TSS sous profils de production photovoltaïque de 24 heures et de 12 heures avec et sans intermittence

En conclusion, les batteries TiSnSb vs lithium ne sont que très peu influencées par l'impact des intermittences (profil passage nuageux) ou par celui de la longue pause liée à la nuit, et pourraient être de bons candidats pour le stockage d'énergie photovoltaïque.

IV. Les électrodes NiP_3 (NP3)

Afin de continuer l'exploration du comportement de matériaux d'électrode présentant des mécanismes exotiques (conversion dans ce cas) à l'origine de capacités supérieures à ceux qui sont déjà en place actuellement (graphite), l'intérêt s'est portant sur NiP_3 . Comme présenté dans la partie II, NiP_3 est un pur matériau de conversion, qui se transforme lors de la première décharge en Li_3P et nanoparticules de Ni^0 . Même si les cyclabilités ont été grandement améliorées lors de l'optimisation de la formulation des électrodes NiP_3 (partie II), une dégradation régulière de la capacité a quand même lieu. Il est néanmoins intéressant de déterminer les facteurs qui influencent les mécanismes de ce matériau lors des simulations photovoltaïques, en comparant les réponses de cette électrode aux différents profils de charge, y compris celui à courant constant.

1. Capacités spécifiques

La première observation qui peut être faite est que les accumulateurs à base de NiP_3 sous conditions photovoltaïques ont une capacité spécifique (figure 85) nettement plus faible que celle obtenue avec un régime de cyclage constant (courbe noire) à régime équivalent (C/1). En régime constant, la capacité est de 1200 mAh.g^{-1} au premier cycle alors que sous des conditions photovoltaïques, elle n'est comprise qu'entre 900 et 1000 mAh.g^{-1} . La dégradation se fait de façon continue dans tous les cas, mais il est possible d'observer que les profils de 12 heures (sans nuit) sont plus favorables aux performances des accumulateurs, et en particulier celui avec intermittences.

Des expériences supplémentaires (sur un potentiostat classique) visant à mettre en évidence les facteurs qui nuisent le plus aux performances ont été effectuées. En effet, le profil a été reproduit en utilisant un régime galvanostatique constant C/1 en charge et un régime 3C constant en décharge (3D). Une pause de 12 heures a été imposée soit en fin de décharge (courbe vert clair) soit en fin de charge (courbe vert foncé). Les capacités dans les accumulateurs qui ont cyclé dans ces conditions sont dans les deux cas plus faibles que celle mesurée en régime constant C/1 (courbe noire) mais plus élevées qu'en situation de stockage de l'énergie photovoltaïque (avec ou sans intermittence). Le fait d'imposer une relaxation à l'accumulateur en fin de décharge n'est donc pas favorable à la cyclabilité de cette électrode NP3. Ces résultats indiquent que le temps de relaxation en fin de décharge d'une part et le régime variable et intermittences d'autre part ne sont pas favorables à la bonne durée de vie de l'électrode NP3. De plus, il semblerait que la capacité soit plus élevée dans le cas où la cellule effectue des pauses à l'état chargé.

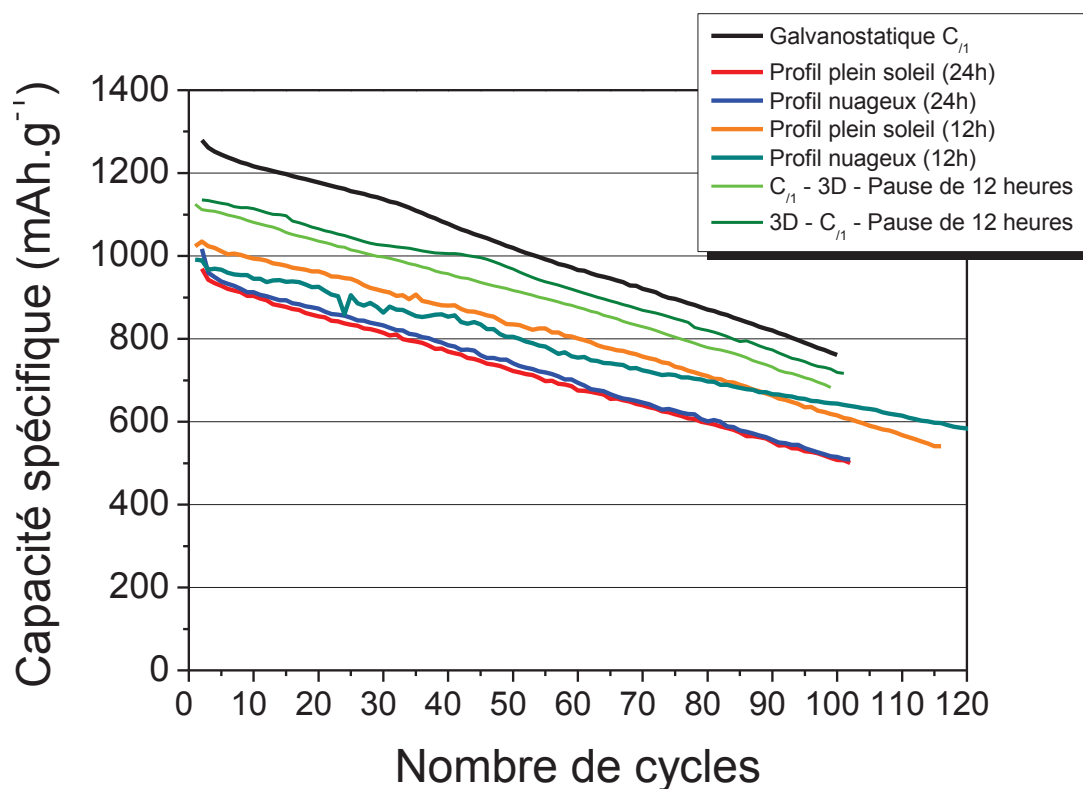


Figure 99 : Évolution de la capacité des accumulateurs NP3 sous profils de production photovoltaïque de 24 heures et de 12 heures avec et sans intermittence

2. Courbes électrochimiques calculées

Les intermittences du profil nuageux provoquent des sauts de potentiel plus importants (figure 100 et figure 101) que dans le cas des autres matériaux, ce qui confirme la métastabilité sous courant des états de lithiation intermédiaires, et qui se traduit par une forte polarisation des cycles . Au passage du nuage, lorsque le courant diminue, on observe aussitôt une diminution de potentiel qui traduit la relaxation de l'électrode. À noter que l'impact des intermittences est plus marqué vers la fin de la charge, avec des sauts de potentiels plus marqués.

La capacité et donc le nombre d'atomes de lithium insérés/extraits pendant le cyclage diminuant progressivement, les intermittences interviennent à des moments différents du cycle, correspondant à une composition de l'électrode différente (dans ce cas de mécanisme biphasé où deux (ou plus) phases sont présentes dans des proportions différentes selon l'état de lithiation). Malgré l'impact de ces intermittences sur les courbes de charge, aucune conséquence n'est notable sur la valeur de capacité et sur la cyclabilité des électrodes par rapport aux tests « tout soleil ».

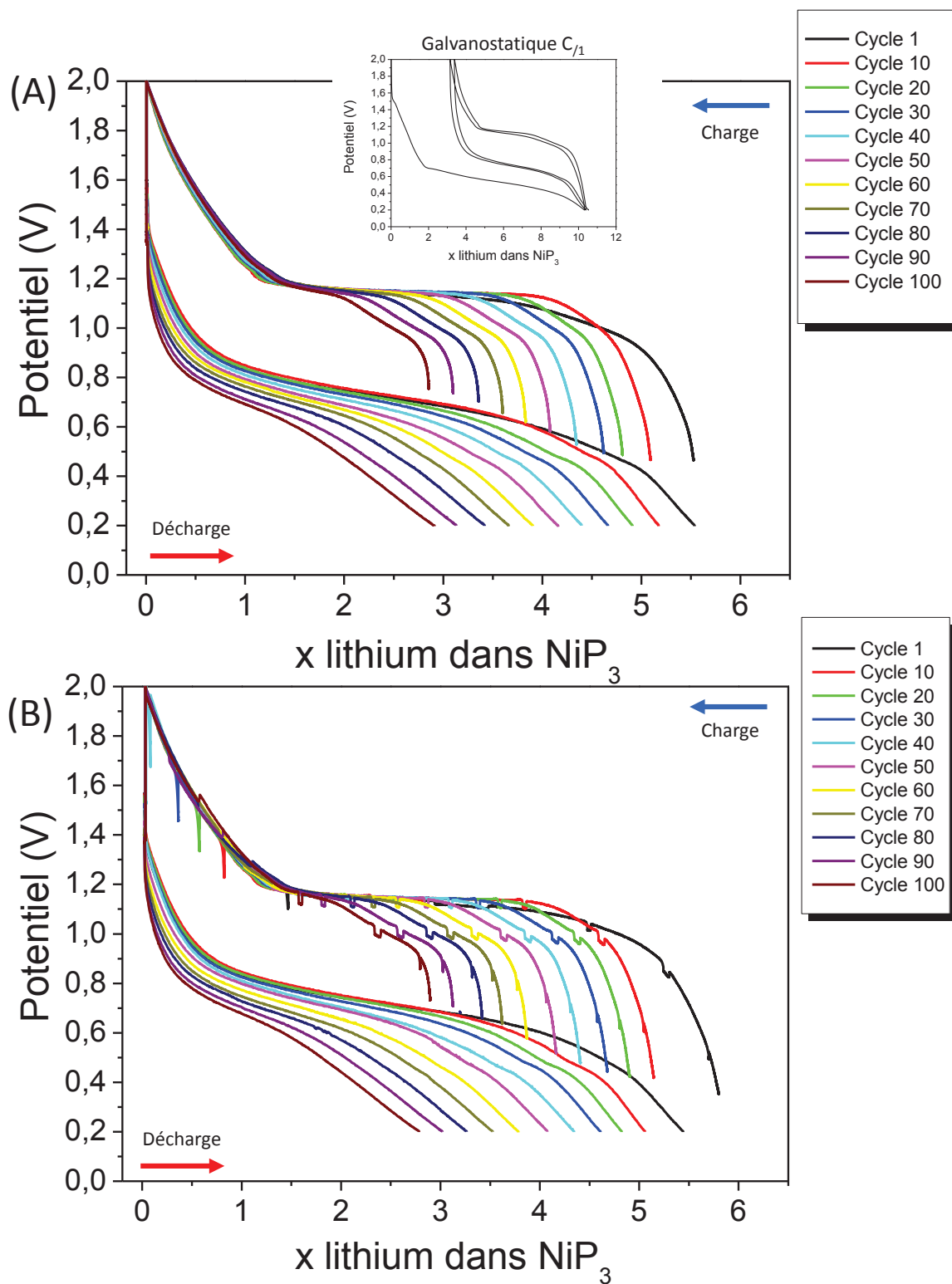


Figure 100 : Courbes électrochimiques des accumulateurs NP3 sous profils de production photovoltaïque de 24 heures sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

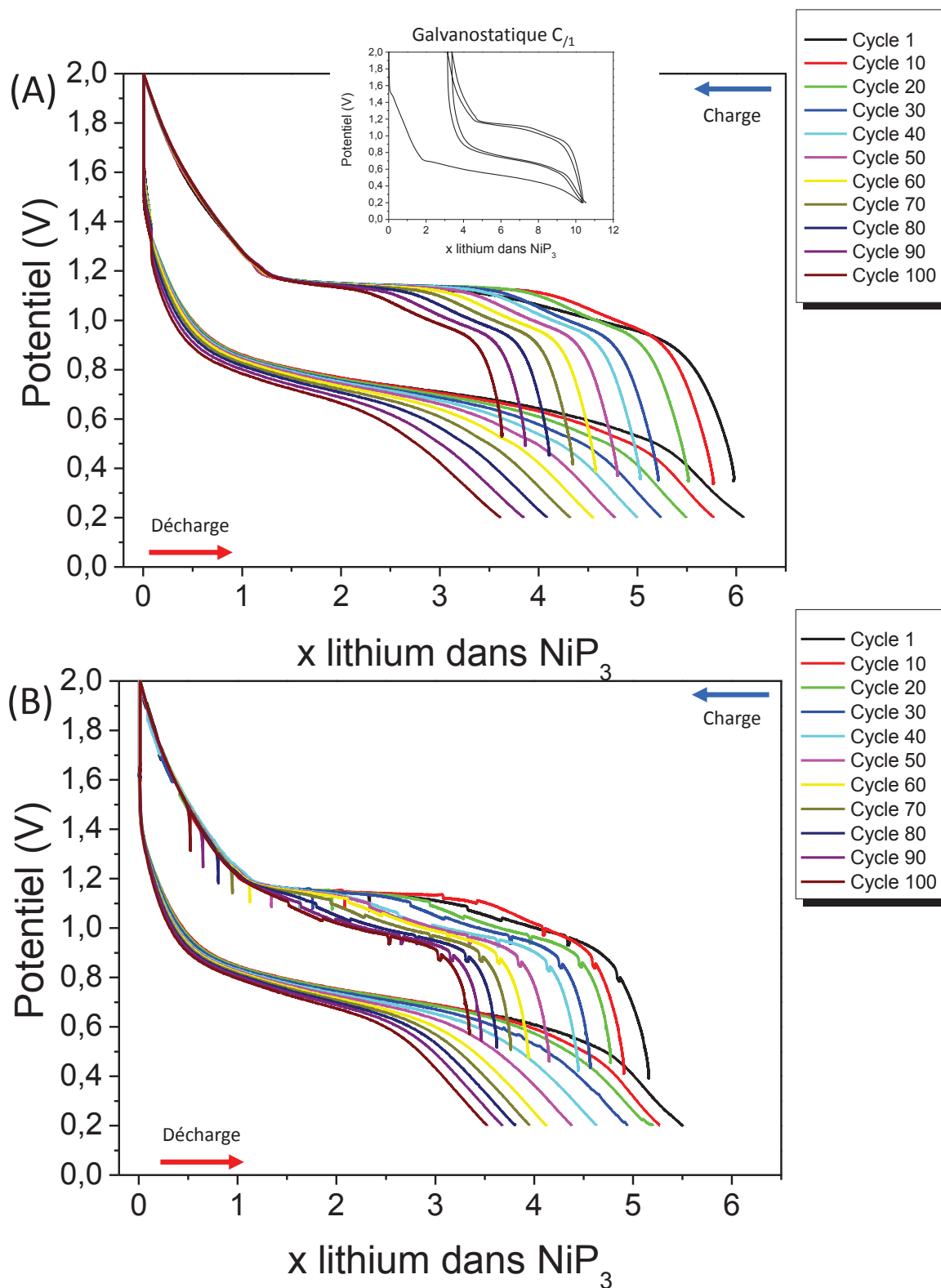


Figure 101 : Courbes électrochimiques des accumulateurs NP3 sous profils de production photovoltaïque de 12 heures sans intermittence (A) et avec intermittences (B)

3. Polarisation moyenne

L'évolution des polarisations moyennes des accumulateurs NP3 met en évidence le fait que les pauses (nuits) dans les profils de 24 heures ont un impact négatif sur les performances des électrodes NiP_3 (figure 102). Même si les valeurs de polarisation sont initialement identiques pour tous les accumulateurs, autour de 0,37 V, elles augmentent fortement pour les profils de 24 heures, atteignant 0,57 V au 100^{ème} cycle. Pour les profils de 12 heures, la polarisation moyenne reste stable pendant 90 cycles puis croît progressivement au-delà. Il est clair que la pause de 12 h de nuit a un impact plus important sur les performances de la batterie NP3 que dans les autres cas de matériaux, avec une augmentation nette de la polarisation du cycle conjointement à une moins bonne cyclabilité (figure 99).

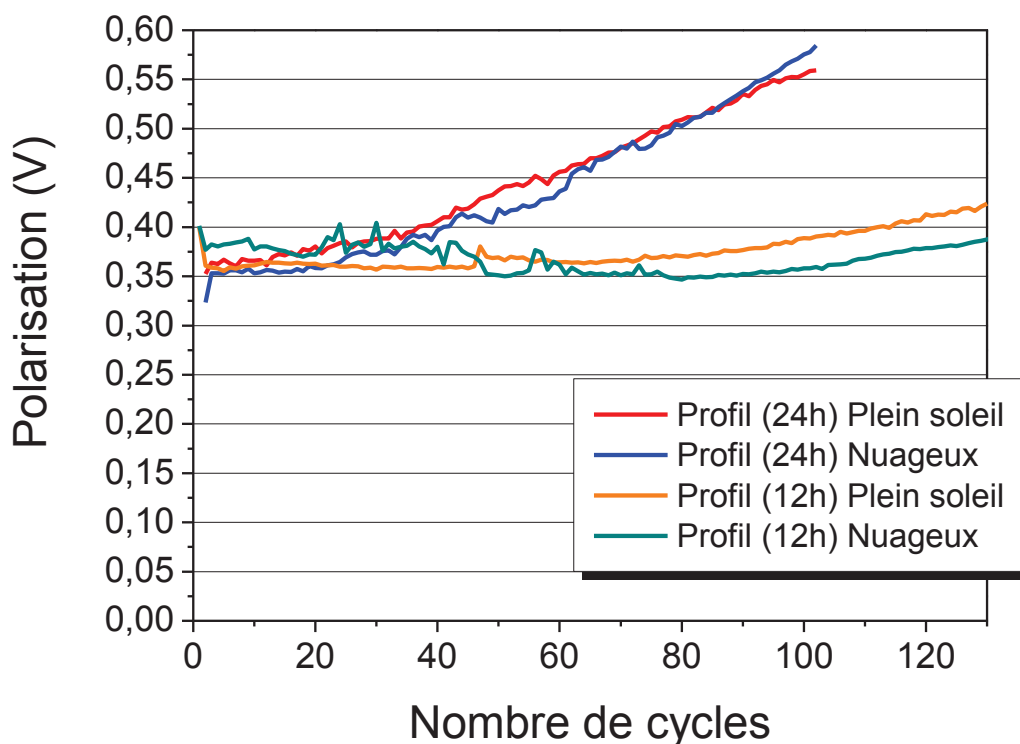


Figure 102 : Évolution de polarisation moyenne des accumulateurs NP3 sous profils de production photovoltaïque de 24 heures et de 12 heures avec et sans intermittence

4. Potentiel en fin de cycle

Sur la figure 103, on observe que le potentiel des accumulateurs en fin de cycle est différent dans chaque cas de profil, avec et sans intermittence, sur 12h ou 24h. Ce potentiel est compris en entre 0,3 V et 0,5 V au premier cycle. Il est plus élevé pour les électrodes NP3 qui subissent un profil de 24 heures, ce qui est principalement dû à la pause de 12 heures (courbes rouge et bleue) simulant la nuit. Cette longue pause entraîne une relaxation qui correspond à une évolution de l'électrode vers des espèces chimiques thermodynamiquement plus stables [8]. Cet effet de relaxation (lors de la pause « nuit ») est particulièrement important lors des premiers cycles, avec une augmentation du potentiel en fin de cycle drastique, qui ensuite s'adoucit pour les cycles suivants (courbes rouge et bleue).

À noter également que les intermittences sont plutôt favorables car les potentiels en fin de décharge sont moins élevés pour les profils simulant les passages nuageux (courbes bleue et verte) que pour les profils plein soleil.

Ces effets se cumulent, et logiquement on observe la plus faible remontée en potentiel en fin de cycle pour le profil nuageux sur 12h (courbe verte), ainsi qu'une meilleure cyclabilité (figure 99).

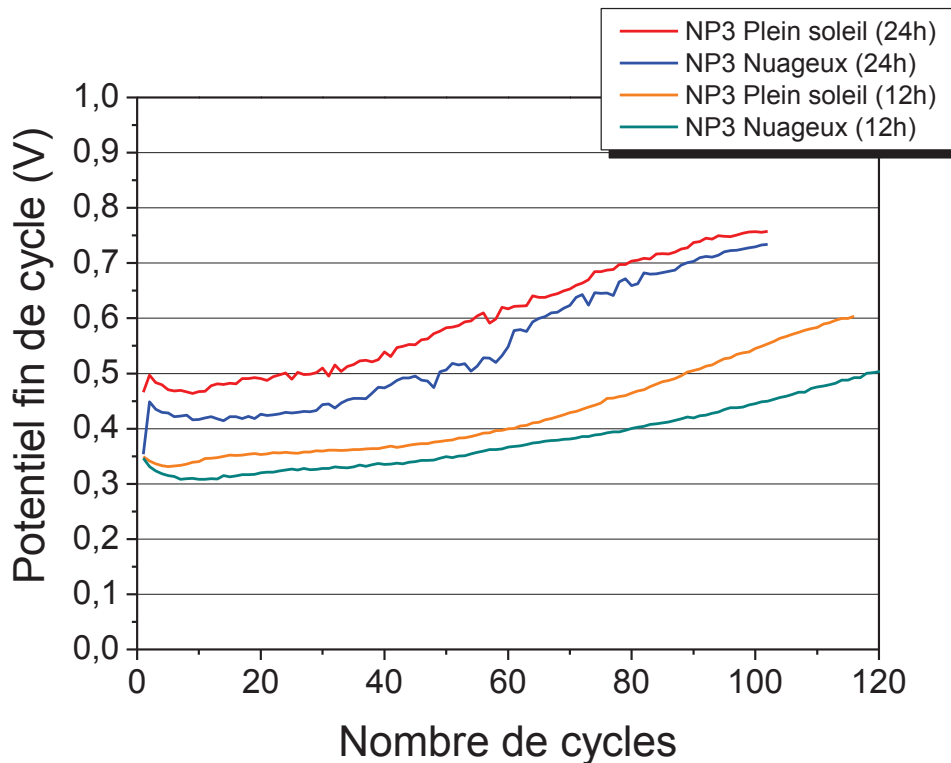


Figure 103 : Évolution du potentiel relevé en fin de cycle des accumulateurs NP3 sous profils de production photovoltaïque de 24 heures et de 12 heures avec et sans intermittence

Conclusion

La première partie du projet concernait la conception d'un banc de simulation de l'énergie photovoltaïque adaptée aux cellules électrochimiques à l'échelle du laboratoire. La validation de son fonctionnement a été effectuée lors de l'étude d'un accumulateur au lithium de référence $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs Li. Ce matériau possédant un mécanisme réactionnel vis-à-vis du lithium très connu et une excellente tenue en cyclage, qui a pu être optimisée dans des conditions industrielles.

Les profils de simulation correspondent à la situation dans laquelle l'accumulateur emmagasine l'énergie directement d'une production solaire photovoltaïque et la restitue en fin de journée sur le réseau. Il est apparu que ces profils avaient un impact direct sur les performances des électrodes selon la présence ou non d'intermittences lors de la charge des accumulateurs et la présence ou non de la pause en fin de cycle simulant la durée de la nuit après la décharge complète de l'accumulateurs. Les variations de température de l'environnement jouent aussi un rôle important sur les performances dans ces simulations qui peuvent durer plusieurs mois. Même si ces variations sont finalement le reflet des conditions réelles (habitations, stockage extérieur, etc.), une enceinte thermostatée a été utilisée pour les expérimentations ultérieures.

L'intérêt s'est ensuite porté sur des matériaux plus innovants, encore au stade du laboratoire, et ayant des capacités plus importantes, et suivant des mécanismes de réaction vis-à-vis de lithium différents. Plusieurs familles de matériaux ont ainsi été étudiées, un oxyde de titane qui suit un processus d'insertion de lithium de type monophasé ($\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), un alliage (TiSnSb) et un intermétallique qui présentent eux un mécanisme de conversion (NiP_3).

En ce qui concerne la première famille de matériau, deux des composites ramsdellite présentant les meilleures performances ont été sélectionnés pour les tests en conditions photovoltaïques (accumulateurs L2TO-980 et L2TO-1100). Il est apparu que les diminutions des performances électrochimiques sont avant tout dues à des effets de vieillissement calendaire précoce des cellules électrochimiques (probablement dû, entre autres, à l'utilisation d'électrodes non optimisées). Les intermittences de production pénalisent aussi dans une moindre mesure ces performances.

Pour TiSnSb (accumulateurs TSS), les régimes variables et les intermittences de production n'ont pas d'influence sur son mécanisme électrochimique de conversion ni sur ses

performances. Par contre, la pause simulant la nuit en fin de cycle a un impact négatif sur la capacité spécifique mais étonnamment la polarisation moyenne est également diminuée.

NiP_3 est un pur matériau de conversion, pour lequel de récentes études ont montré une certaine instabilité, notamment en fin de décharge (mélange $\text{Li}_3\text{P}/\text{Ni}^0$). À l'image d'autres phosphures (comme FeP), l'ouverture du circuit en fin de décharge provoque une nette remontée en potentiel qui traduit des modifications des phases en présence dans l'électrode déchargée vers des phases plus stables (comme LiFeP pour FeP). Cette instabilité est retrouvée au travers des mesures sous profils de 24 heures, pour lesquels un potentiel de relaxation élevé en fin de décharge est observé, ainsi que de moins bonnes performances que sous des profils de 12 heures. Ce type de matériau pourrait plutôt être destiné par une application avec une sollicitation permanente ou à un système de production continue d'électricité.

Les intermittences ne sont donc globalement pas nuisibles pour les matériaux d'électrode pour batterie lithium ion, matériaux de conversion inclus. Ces derniers, pourront être de bons candidats pour des accumulateurs nécessitant de grande densité d'énergie (sans oublier que ces tests n'ont été effectués qu'en demi-cellules, et qu'en système lithium ion complet, la capacité de l'électrode positive sera limitante). Par contre, chaque matériau se comportant différemment selon le profil, il est possible d'envisager une spécification de chaque technologie d'électrode en fonction de l'application visée (zones géographiques, type de production, etc.).

L'utilisation de nouveaux profils se rapprochant de plus en plus des conditions réelles est envisagée. Ces profils doivent prendre en compte de nouvelles situations de stockage (charge partielle, autoconsommation, etc.) et de nouveaux types de production (couverture nuageuse plus importante, ensoleillement en fonction des saisons, profils sur plusieurs jours différents, etc.).

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a été soutenue par un financement de l'Université Montpellier II dans le cadre de son Programme Pluridisciplinaire Energie (PPE) ainsi que par le CNRS au travers du Programme Interdisciplinaire Energie (PIE).

Dans ce travail, plusieurs objectifs ont été poursuivis en parallèle :

- i) la conception d'un banc de simulation permettant l'étude de matériaux d'électrode en injectant des profils de production/consommation photovoltaïques Simulés à partir d'enregistrements réels et sa validation par un matériau de référence dont les mécanismes électrochimiques vis-à-vis du Li sont bien connus ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)*
- ii) la synthèse, la caractérisation et l'optimisation de matériaux d'électrodes pour batterie lithium ion représentatifs de différentes familles d'électrodes mettant chacun en jeu des mécanismes vis-à-vis du lithium très différents,*
- iii) l'étude de leur comportement électrochimique en condition de stockage de l'énergie photovoltaïque à l'aide du banc de simulation.*

Dans une première partie, l'étude a été consacrée à l'élaboration, la caractérisation et l'optimisation de matériaux d'électrode innovants ayant, pour certains d'entre eux, des capacités plus importantes que ceux actuellement en place dans les systèmes commerciaux. L'intérêt s'est porté particulièrement sur i) l'optimisation des conditions de synthèse des composites ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, qui suivent un mécanisme réactionnel vis-à-vis du lithium de type monophasé, et sur ii) la formulation de l'électrode de NiP_3 , matériau fonctionnant suivant un mécanisme de conversion.

En ce qui concerne les composites ramsdellite, il a été démontré que la présence de sucrose comme précurseur de synthèse et l'utilisation d'un fort débit de gaz réducteur permet de stabiliser une phase ramsdellite délithiée accompagnée d'une phase annexe de structure spinelle plus riche en lithium. En faisant varier les différents paramètres de synthèse, notamment la quantité de sucrose et la température, une composition limite a été mise en évidence : TiO_2 (R)/Spinelle. C'est donc une méthode inédite et facile pour obtenir la phase TiO_2 (R), phase d'autant plus recherchée qu'elle possède une capacité spécifique élevée de 335 mAhg^{-1} . Ces résultats ont été récemment publiés. Cependant, la phase spinelle est elle inactive électrochimiquement vis-à-vis du Li et sa présence pénalise donc la capacité globale de l'électrode. Un compromis doit être fait entre la délithiation de la phase ramsdellite principale (vers TiO_2 (R)) et la limitation de la présence de cette phase annexe. En conséquence, de très bonnes performances électrochimiques n'ont été obtenues que pour les

échantillons préparés avec de faibles taux de sucre introduit dans la synthèse. Dans ces conditions, les composites sont de type $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{R})/\text{Spinel}$ et présentent des mécanismes d'insertion de lithium complexes à mi-chemin entre un comportement totalement monophasé caractéristique de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (R) et un comportement mettant en jeu plusieurs processus biphasés caractéristiques de celui de TiO_2 (R). La délithiation de la phase ramsdellite pourrait être due à l'insertion de carbone dans la structure $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ au cours de la synthèse et le lithium excédentaire participerait à la formation de phases annexes riches en lithium (de type spinelle). Cependant les analyses en température à partir des précurseurs ont mis en évidence que la phase ramsdellite n'est pas modifiée lors de la synthèse. Les modifications ont probablement lieu lors du refroidissement en fin de synthèse. Ces composites ont montré une sensibilité aux solvants aqueux et organiques, ce qui pour l'instant empêche toute possibilité de formulation d'électrode à partir de ces matériaux par voie liquide.

NiP_3 a été obtenu pur par mécanosynthèse et un recuit a été nécessaire afin d'améliorer sa cristallinité. Cette étape permet de mieux caractériser le matériau mais les performances électrochimiques du matériau n'en sont pas améliorées. Un travail sur la formulation de l'électrode par l'ajout d'un liant polymère et d'un agent conducteur (carbone black) a été effectué afin d'améliorer sa cyclabilité. Le broyage et le type de liant jouent un rôle important sur l'obtention d'une électrode efficace. Les meilleures performances ont été obtenues pour les électrodes élaborées par broyage avec de la CMC. Une capacité de 1200 à 800 mAh.g^{-1} a pu ainsi être maintenue pendant une centaine de cycles. Afin d'aller plus loin dans ces optimisations, il sera nécessaire d'identifier le rôle exact de la CMC dans l'amélioration des performances.

TiSnSb , présentant également un mécanisme de conversion vis-à-vis du lithium présente d'excellentes performances électrochimiques vis-à-vis du Li grâce à une formulation d'électrode à base de CMC. Des électrodes à base de TiSnSb ont également été testées en condition de stockage photovoltaïque. Ces électrodes ont montré sous courant constant une excellente tenue de capacité proche de 550 mAh.g^{-1} pendant plus de 200 cycles.

En parallèle de ces optimisations d'électrodes, l'intérêt s'est donc porté sur leur possible intégration comme élément de stockage dans différentes configurations de systèmes de production photovoltaïque, énergie aléatoire et intermittente. Rappelons que ce stockage a pour objectif de compenser le décalage constaté entre la production d'énergie en journée et le pic de consommation en soirée. Pour ce faire, un banc de simulation a été développé permettant d'injecter des profils de production et de consommation à l'échelle du laboratoire,

conçus à partir d'enregistrements obtenus sur une installation réelle. Il s'agit d'une interface matérielle et logicielle très flexible, permettant des mesures sur des accumulateurs de petites tailles correspondant aux cellules électrochimiques couramment utilisées pour l'étude des matériaux d'électrode.

En premier lieu, ce système a été largement validé par l'étude d'accumulateurs de référence $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs Li sous des profils correspondant à la situation où l'accumulateur stocke l'énergie directement d'une production solaire photovoltaïque avec et sans passages nuageux et la restitue en soirée sur le réseau. L'accumulateur est ensuite laissé en pause pendant 12 heures ou non, selon le cas, simulant l'arrêt de l'activité pendant la nuit. Il a été mis en évidence que ces profils, selon le matériau mis en jeu, peuvent avoir un impact sur les performances électrochimiques des électrodes. Cette étude préliminaire permet de dire que chaque famille de matériaux étudiés réagit de manière différente aux contraintes qu'impose la production photovoltaïque, mais pour aucune d'entre elles les contraintes liées à cette énergie ne sont rédibitoires. Néanmoins des premières tendances peuvent se dégager sur les matériaux à privilégier pour ce type de stockage d'énergie.

En ce qui concerne la famille des oxydes de titane, les composites ramsdellite, il est apparu que les diminutions des performances électrochimiques sont avant tout dues à des effets de vieillissement calendaire précoce des cellules électrochimiques (en cause l'utilisation d'électrodes non optimisées entre autres). Les intermittences de production pénalisent aussi dans une moindre mesure ces performances.

Pour TiSnSb , les régimes variables et les intermittences de production n'ont ni influence sur son mécanisme ni sur ses performances. Par contre, la pause simulant la nuit en fin de cycle a un léger impact négatif sur la capacité spécifique mais étonnamment la polarisation moyenne, paramètre liée aux effets résistifs au sein de l'électrode, est également diminuée. TiSnSb est donc un bon candidat de matériau pour batteries destinées au stockage de l'énergie de type photovoltaïque. Précisons qu'évidemment, à ce stade nous n'en sommes qu'aux tests préliminaires vis-à-vis du Li, et que rien n'augure des résultats que nous obtiendrons en batterie lithium-ion complètes, c'est-à-dire vis-à-vis d'un matériau d'électrode positive.

Dans le cas de NiP_3 , pur matériau de conversion, dont l'instabilité en fin de décharge est connue (mélange $\text{Li}_3\text{P}/\text{Ni}^0$), l'ouverture du circuit provoque une nette remontée en potentiel qui traduit des modifications vers des phases plus stables, situation défavorable à la bonne réversibilité des processus électrochimiques en charge. Cette instabilité est retrouvée

au travers des mesures sous profils de 24 heures, pour lesquels un potentiel de relaxation élevé en fin de décharge est observé, ainsi que de moins bonnes performances que sous des profils de 12 heures.

Globalement, les intermittences de production ne sont pas nuisibles pour les matériaux d'électrode pour batteries lithium ion que nous avons testés. Contrairement aux a priori que l'on pouvait avoir sur la capacité des matériaux de conversion à supporter de tels profils de charge, du fait de leur mécanisme complexe impliquant des transformations de phases multiples, ce sont eux qui donnent les résultats les plus satisfaisants, notamment TiSnSb. Ajoutons que ces performances sont directement liées aux améliorations récentes de la formulation d'électrode de ce type de matériaux, qui leur confèrent une excellente cyclabilité à des régimes très variables. Dans ces conditions les matériaux de conversion peuvent devenir de bons candidats pour des accumulateurs dédiés au stockage de l'énergie de type photovoltaïque, et ce d'autant plus qu'ils présentent de fortes densités d'énergie. D'après nos résultats, le cas optimal de fonctionnement pour ces matériaux serait une sollicitation permanente (sans nuit).

Cette étude de recherche de matériaux dédiés au stockage des énergies dites intermittentes est pionnière et les premiers résultats permettent d'envisager la spécification de chaque technologie d'électrode (notamment de matériau actif) en fonction de l'application visée (zones géographiques, type de production, etc.). En fait d'innombrables cas de figures peuvent être envisagés, incluant des matériaux d'électrodes, (dont le choix est conditionné par une nécessaire tenue en cyclage, bien supérieure à celles décrites dans ce travail préliminaire), et celui d'applications dont la production d'énergie sera spécifique.

Cette étude se poursuivra par l'utilisation de profils de production photovoltaïque bien plus complexes que ceux testés jusqu'alors comme l'atteste le graphe de la figure 1 reproduisant des données de puissance restituée enregistrées sur un site représentatif d'un habitat à Montpellier.

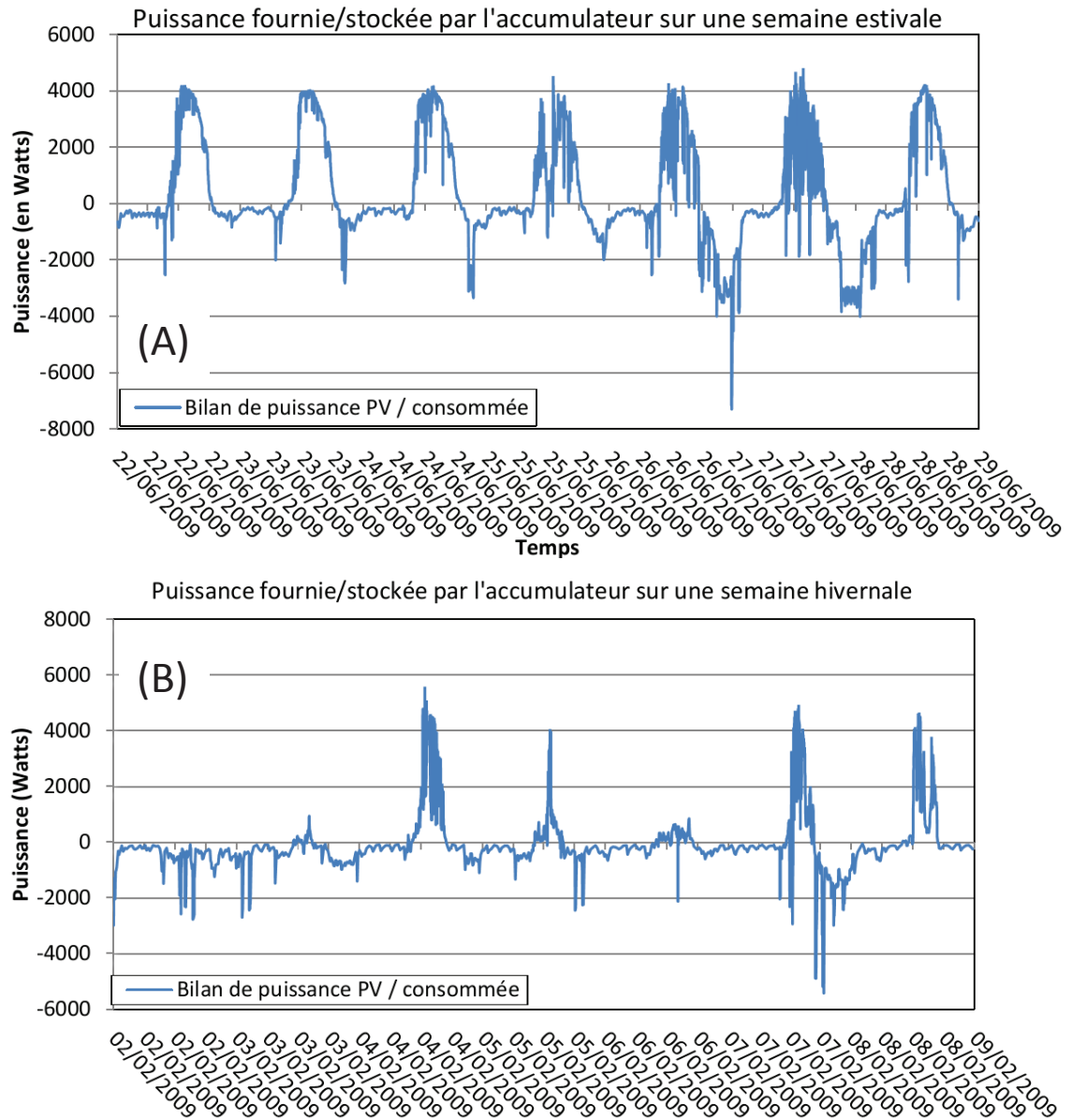


Figure 104 : Exemples de profils hebdomadaires de production et de consommation en été (A) et en hiver (B) enregistrés sur un site réel (habitat à Montpellier)

Du côté des matériaux, les tests se poursuivent avec un matériau d'électrode positive en phase de commercialisation LiFePO_4 , qui présente une grande stabilité en cyclage. L'objectif sera de monter ensuite des systèmes lithium ion complets.

Ce travail de thèse est avant tout le fruit d'une collaboration pluridisciplinaire reliant deux laboratoires évoluant dans des domaines très différents mais complémentaires. Dans ce manuscrit, il ne transparait pas nécessairement les efforts d'adaptation des deux partis dans cette collaboration et la mise en commun des compétences de chacun. Pourtant, des échanges enrichissants ont été essentiels afin de partager les savoir-faire, les attentes et les résultats et un temps de mise en place a été nécessaire. Aujourd'hui, cette solide entente permet d'envisager la poursuite de ces travaux à travers de nouveaux projets.

Annexes

Annexe A : Comparatif de différentes technologies de batterie (2010)

	Plomb-Acide (Pb)	Nickel Cadmium (Ni-Cd)	Nickel Métal Hydruure (NiMH)	Lithium-ion	
				LiCoO ₂	LiFePO ₄ ⁽¹⁾
Capacité C (Ah)	1 - 1400	0,012 - 1300	0,3 - 100	0,15 - 60	0,15 - 110
Tension nominal (V)	2,0	1,2	1,2	3,6	3,2
Charge					
Principe	Tension constante	Courant constant	Courant constant	Courant constante/Tension constante	
Charge typique	2,5V - 20h	C/10 - 14h	C/4 - 5h	4,0V	3,7V
Critères de fin de charge	I _c <C/100	-dV/dt (-15mV)	-dV/dt (-8mV)	I _c <0,03C	
Tension de fin de charge (V)	2,35	1,65	1,55	4,0	3,7
Température de charge (°C)	-	0/+45	0/+40	-	
Sensibilité à l'effet mémoire	Non	Oui	Oui	Non	
Stockage long terme					
SOC (%)	Chargé	Déchargé	Chargé	Chargé à 40%	
Température de stockage (°C)	-	-30/+45	-20/+40	-	
Auto décharge par mois (%)	40	25	60	20	
Décharge					
Tension max. à vide (V)	2,1	1,35	1,4	4,0	3,7
Tension de décharge min (V)	1,9	1,0	1,0	2,7	2,6
Tension de décharge limite (V)	1,65	0,8	0,8	2,7	2,0
Courant maximal de décharge	5C	20C	5C	>2C	
Courant nominal de décharge	C/5	1C	C/2	<1C	
Température de fonctionnement (°C)	-20/+45	-40/+50	-20/+50	-20/+60	
Résistance interne (Ohm)	0,0003 - 0,1	0,1 - 0,2	0,2 - 0,3	0,15 - 0,25	
Coef. de température (V/°C)	-0,005	-0,0024	-	+0,007	
Utilisation					
Nombre de cycles à 80%	300 - 1500	300 - 1500	300 - 600	1500	
Rendement énergétique (%)	60 - 95	60 - 80	65 - 70	90 - 100	
Energie massique (Wh/kg)	30 - 50	40 - 80	60 - 120	100 - 160	
Energie volumique (Wh/L)	60 - 120	40 - 100	80 - 200	150 - 300	
Puissance massique (W/kg)	80 - 150	100 - 800	170 - 1000	500 - 2000	
Coût moyen de la batterie (€/kWh) ⁽²⁾	50 - 150	200 - 600	600 - 750	700 - 1000	
Avantages	Faible coût	Fiabilité, cyclabilité, performances à froid	Très bonne densité volumique d'énergie, Peu toxique	Excellente en énergie et puissance spécifique, Peu toxique	Excellente énergie spécifique, sécurité et cyclabilité
Inconvénients	Faible densité, mort subite, acide dangereux	Faible densité, présence de Cadmium	Coût des matériaux, comportement à basse T°C, recyclable à 90%	Sécurité à maîtriser pour les gros éléments	Charge à basse température
Année de commercialisation	1850 -1970	1950	1990	1991	R&D
Principaux fournisseurs	Exide, Yuasa	Saft, Tudor	Sanyo, Matsushita	Avestor, Saft, Varta	A123 System

* Les chiffres extrêmes des fourchettes correspondent à des tailles différentes d'éléments pour des applications différentes.

(1) Pas encore disponibles sur le marché pour les applications de forte puissance et forte capacité.

(2) Pour les volumes actuels de production.

Tableau 15 : Tableaux comparatifs des différentes technologies de batterie

Annexe B : Récapitulatif des synthèses des composites ramsdellite

A. Sous Ar/H₂ à 980 °C

- Débit : 0,05 L.min⁻¹

Echantillons	% sucrose introduit	% carbone résiduel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Capa. 1 ^{ère} charge (mAh.g ⁻¹)	Capa. 10 ^e charge (mAh.g ⁻¹)
[0,05-AH-0%-980]	0	0,10	5,013(1)	9,549(1)	2,945(1)	-	-
[0,05-AH-10%-980]	10	1,96	4,980(1)	9,500(1)	2,950(1)	-	-
[0,05-AH-15%-980]	15	2,07	4,997(1)	9,496(1)	2,945(1)	169,2	172,9
[0,05-AH-30%-980]	30	4,93	4,965(1)	9,492(1)	2,952(1)	-	-
[0,05-AH-40%-980]	40	7,22	-	-	-	-	-
[0,05-AH-50%-980]	50	12,46	4,843(2)	9,453(4)	2,971(1)	-	-

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,05 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucrose (paramètres de maille de la phase ramsdellite principale)

- Débit : 0,5 L.min⁻¹

Echantillons	% sucrose introduit	% carbone résiduel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Capa. 1 ^{ère} charge (mAh.g ⁻¹)	Capa. 10 ^e charge (mAh.g ⁻¹)
[0,5-AH-0%-980]	0	0,35	5,017(1)	9,591(1)	2,948(1)	155,5	131,4
[0,5-AH-10%-980]	10	2,15	4,954(1)	9,450(1)	2,945(1)	192,7	190,1
[0,5-AH-15%-980]	15	2,79	4,917(1)	9,451(1)	2,950(1)	192,4	185,6
[0,5-AH-30%-980]	30	5,54	4,854(1)	9,437(1)	2,961(1)	180,9	175,5
[0,5-AH-40%-980]	40	9,18	4,835(1)	9,418(1)	2,963(1)	117,5	116,3
[0,5-AH-50%-980]	50	14,00	4,854(1)	9,454(2)	2,967(1)	29,3	26,1

Tableau 17 : Récapitulatif des caractéristiques des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucrose (paramètres de maille de la phase ramsdellite principale)

B. Sous Ar/H₂ à 1100 °C- Débit : 0,5 L.min⁻¹

Echantillons	% sucrose introduit	% carbone résiduel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Capa. 1 ^{ère} charge (mAh.g ⁻¹)	Capa. 10 ^e charge (mAh.g ⁻¹)
[0,5-AH-0%-1100]	0	0,13	5,024(1)	9,605(1)	2,948(1)	155,5	131,4
[0,5-AH-10%-1100]	10	0,20	4,907(1)	9,434(1)	2,950(1)	192,7	190,1
[0,5-AH-15%-1100]	15	0,79	4,870(1)	9,434(1)	2,957(1)	192,4	185,6
[0,5-AH-30%-1100]	30	1,76	-	-	-	-	-
[0,5-AH-40%-1100]	40	4,18	-	-	-	-	-
[0,5-AH-50%-1100]	50	5,32	-	-	-	-	-

Tableau 18 : Récapitulatif des caractéristiques des composites ramsdellite obtenus à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'Ar/H₂ à différents taux de sucrose (paramètres de maille de la phase ramsdellite principale)

C. Sous N₂/H₂ à 980 °C- Débit : 0,5 L.min⁻¹

Echantillons	% sucrose introduit	% carbone résiduel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Capa. 1 ^{ère} charge (mAh.g ⁻¹)	Capa. 10 ^e charge (mAh.g ⁻¹)
[0,5-NH-0%-980]	0	0,30	5,020(1)	9,598(1)	2,948(1)	121,4	118,9
[0,5-NH-10%-980]	10	1,13	4,975(1)	9,498(1)	2,951(1)	181,8	156,0
[0,5-NH-15%-980]	15	2,28	4,951(1)	9,450(1)	2,943(1)	192,4	185,6
[0,5-NH-30%-980]	30	4,75	4,876(1)	9,444(1)	2,956(1)	189,1	187,0
[0,5-NH-40%-980]	40	7,30	-	-	-	79,9	77,4
[0,5-NH-50%-980]	50	12,00	-	-	-	57,3	52,8

Tableau 19 : Récapitulatif des caractéristiques des composites ramsdellite obtenus à 980 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d'N₂/H₂ à différents taux de sucrose (paramètres de maille de la phase ramsdellite principale)

D. Sous N₂/H₂ à 1100 °C- Débit : 0,5 L.min⁻¹

Echantillons	% sucrose introduit	% carbone résiduel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Capa. 1 ^{ère} charge (mAh.g ⁻¹)	Capa. 10 ^e charge (mAh.g ⁻¹)
[0,5-NH-0%-1100]	0	0,13	5,016(1)	9,592(9)	2,949(1)	135,6	122,7
[0,5-NH-10%-1100]	10	0,20	-	-	-	187,4	184,9
[0,5-NH-15%-1100]	15	0,79	-	-	-	182,6	167,7
[0,5-NH-30%-1100]	30	1,76	-	-	-	44,0	46,9
[0,5-NH-40%-1100]	40	4,18	-	-	-	13,9	13,6
[0,5-NH-50%-1100]	50	5,32	-	-	-	-	-

Tableau 20 : Récapitulatif des caractéristiques des composites ramsdellite obtenus à 1100 °C sous 0,5 L.min⁻¹ d’N₂/H₂ à différents taux de sucrose (paramètres de maille de la phase ramsdellite principale)

Annexe C : Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

A. Principe général

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) appelée anticathode, dans une enceinte sous vide. Le faisceau passe successivement par un filtre de nickel, afin d'éliminer la raie K_β sans modifier la raie K_α ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), et généralement par un monochromateur pour supprimer les phénomènes de fluorescence et pour sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière ($K_{\alpha 1}$ exemptée de $K_{\alpha 2}$).

Le faisceau de rayons X filtré converge alors sur l'échantillon, qui dans notre étude, se présente sous forme de poudre finement broyée. Le compteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe du goniomètre. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur effectue une rotation de 2θ (figure 105).

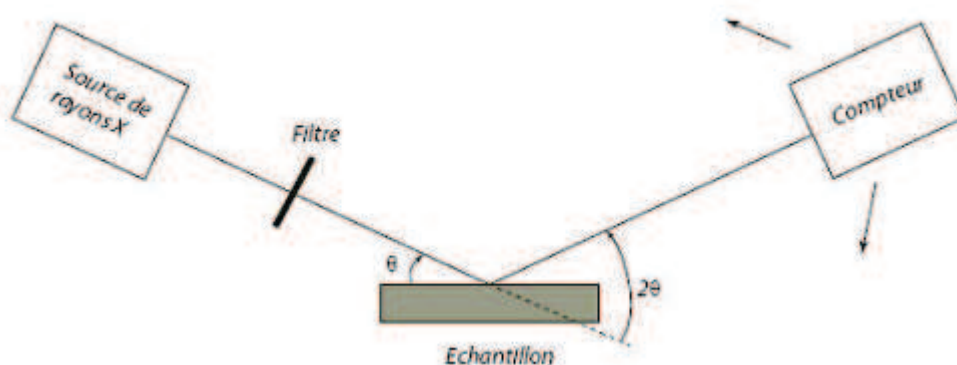


Figure 105 : Schéma d'un diffractomètre sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés grâce à un appareil Philips X'Pert MPD équipé d'un détecteur X'celerator et d'un filtre de nickel et utilisant la raie K_α du cuivre.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre nous renseigne sur le groupe d'espace et les paramètres de maille des matériaux cristallisés. Pour chaque composé, le diagramme de diffraction est superposé avec le diagramme de référence dans la base de données à l'aide du programme X'Pert High Score, à partir des analyses cristallographiques des composés faites dans la partie II. L'affinement des positions des raies de diffraction, grâce

au programme FullProf, permet de déterminer les paramètres de maille et le type structural de chaque composé étudié.

Les poudres cristallisées se présentent sous formes de particules composées par l'agglomération de cristallites plus petites (figure 106). L'évaluation de la taille de ces cristallites (domaines cohérents) est possible grâce à l'exploitation du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre.

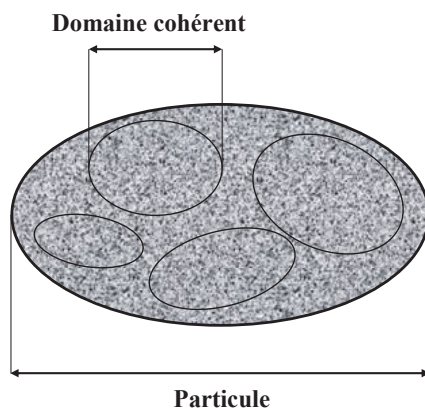


Figure 106 : Particule formée par l'amas de cristallites

L'évaluation de la taille des domaines cohérents a été réalisée grâce au programme d'affinement de profil de raies de diffraction Xfit. Dans cette approche, les profils de raies sont affinés à l'aide de lorentziennes déconvoluées des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Pour chaque raie, on obtient un jeu de paramètres : position θ , aire A et largeur de raie à mi-hauteur $\Delta\theta$ qui servent à la détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction β . La taille des domaines cohérents est donnée par la relation de Scherrer :

$$\Delta\theta = \frac{180\lambda_{K\alpha}}{\pi\beta.\cos\theta}$$

Annexe D : Les mesures électrochimiques

A. Les dispositifs expérimentaux

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type Mac Pile (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un ordinateur Macintosh. Les tests au laboratoire sont effectués en configuration lithium métallique ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox Li^+/Li^0 servant de référence). Les mesures d'impédance ont été effectuées sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type VSP (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un logiciel EC-lab[®] qui permet de coupler différentes techniques électrochimiques.

Les cellules électrochimiques utilisées pour la conception de batterie à électrolyte liquide sont de type Swagelok[™] (figure 107). L'assemblage de ces cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère protectrice d'argon. Une fois scellées, ces cellules présentent l'avantage d'être parfaitement étanches et donc utilisables en dehors de la boîte à gants.

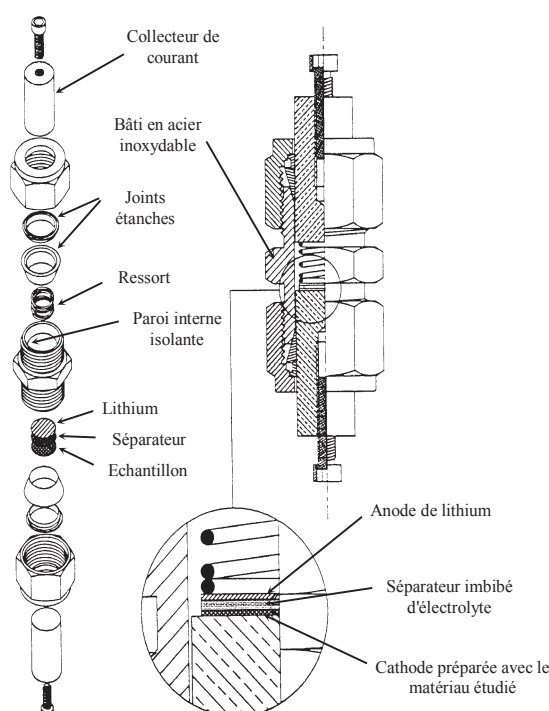


Figure 107 : Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type Swagelok[™] (schéma de B. Gérard)

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (Aldrich, 99,9 %) Le séparateur est constitué de deux couches de papier en fibre de verre (Whatman®), imbibé d'électrolyte : LiPF_6 à 1 mol.l^{-1} dans un mélange de solvants EC/PC/3DMC + 1% VC (carbonate d'éthylène, polycarbonate, carbonate de diméthyle et vinylène carbonate).

Dans ce dispositif, le matériau étudié constitue l'électrode de travail et joue le rôle d'électrode positive puisque son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. Le matériau étant utilisé comme électrode positive de la batterie, la réaction du lithium avec ce matériau (la réduction) constitue l'étape de décharge de la batterie et l'extraction du lithium du matériau (l'oxydation) la charge de la batterie.

Les accumulateurs de référence ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. Li.) élaborés de façon industrielle sont type « pile bouton » (figure 108) et tendent vers une solution optimisée en vue de produits finis.

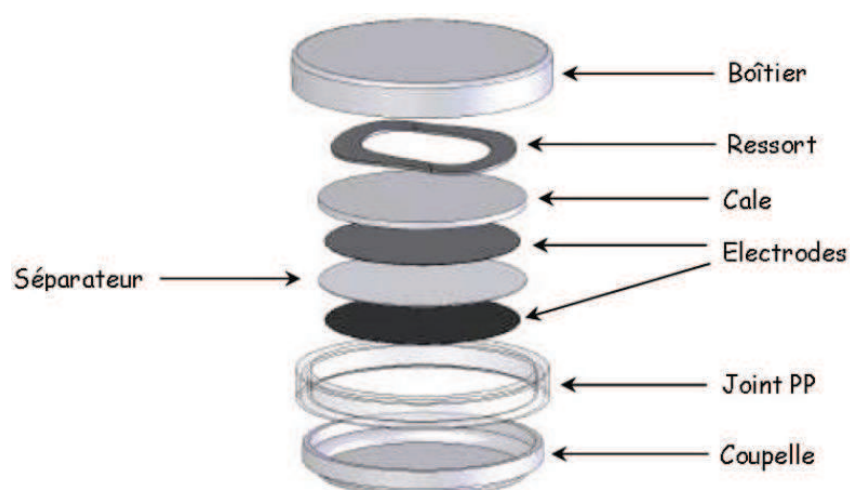


Figure 108 : Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type « pile bouton »

B. Le mode galvanostatique

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant (I) et à suivre l'évolution du potentiel (V) aux bornes de la batterie au cours du temps (t). La mesure est faite en mode dynamique, c'est-à-dire qu'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode d'arriver à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite

minimale fixée $V_{\min}$. Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée $V_{\max}$ de la différence de potentiel.

Il est intéressant d'associer à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction de la quantité de lithium x ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité Q . En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au contraire, s'il y a formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau.

D'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité Q (Ah) qui traverse l'électrolyte est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t I(t).dt = I.t \text{ en mode galvanostatique}$$

où I est le courant (A) et t le temps de réaction (s).

Dans le cas où le lithium réagit sous forme d'ion, il libère un électron ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$). Pour une mole de Li, la charge correspond à un Faraday ($1 F = 96487 \text{ C.mol}^{-1} = 96487 \text{ A.s.mol}^{-1} = 26,8 \text{ Ah.mol}^{-1}$). On peut alors exprimer la quantité de charges par mole de lithium ayant réagi (Q/n) avec la relation :

$$x.F = \frac{Q}{n} = \frac{I.t}{\frac{m}{M}} = \frac{I.t.M}{m} \text{ donc } x = \frac{I.t.M}{26,8.m}$$

où x est le nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif, t le temps (h), M la masse molaire du matériau actif (g.mol^{-1}) et m la masse du matériau actif (g).

La capacité spécifique C du matériau étudié (mAh.g^{-1}) peut alors s'écrire en fonction du nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif x :

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{26,8.x}{M} * 1000$$

Annexe E : Les bancs de tests photovoltaïques

A. Présentation générale

Le développement des bancs de tests photovoltaïques s'est dans un premier temps déroulé sur un prototype permettant la gestion d'un seul accumulateur puis s'est étendu au vu des possibilités de la carte Digimétrie à quatre accumulateurs. Les cartes ont ensuite été dupliquées pour obtenir une capacité actuelle de 20 bancs de tests permettant la gestion simultanée de 80 accumulateurs.

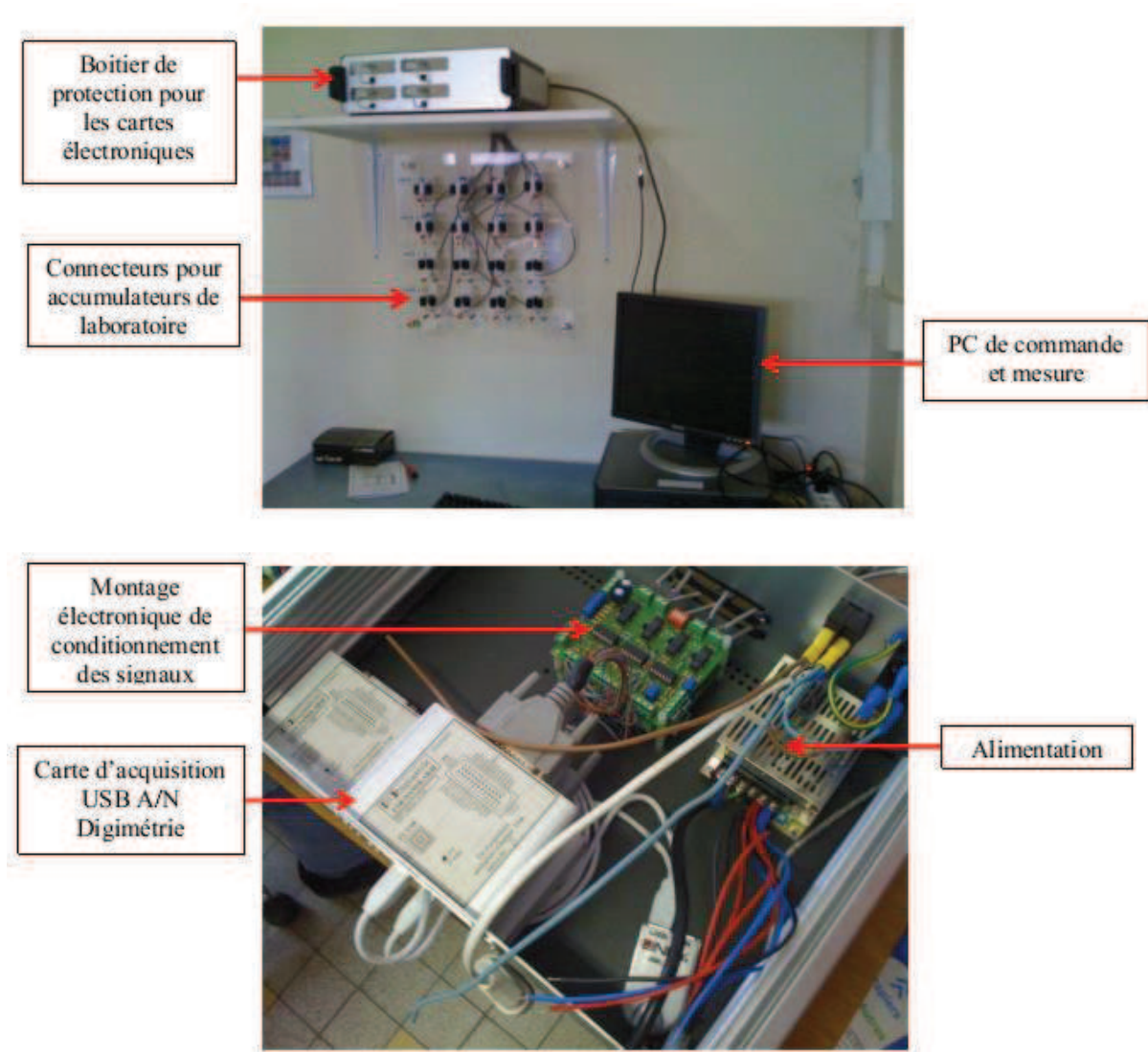


Figure 109 : Photographie des bancs de tests photovoltaïques installés au laboratoire AIME

B. La carte Digimétrie

La carte de commande et d'acquisition Analogique/Numérique utilisé pour le développement du banc de test est une USB-NanoLab fournit par le fabricant Digimétrie (figure 110 et figure 111).



**USB-NANOLAB/H et /L
(Version 2)**
Clé d'acquisition de données sur port USB faible coût

Caractéristiques

Acquisition A/N-N/A-T.O.R. et compteur

- 8 voies d'entrées simples ou 4 différentielles.
- Résolution 12 bits - 8 Kécs/s
- Pleines échelles d'entrée / Version /H $\pm 20V$ max. (standard) / Version /L $\pm 10V$ max.
- 8 gains programmables: x1, 2, 4, 5, 8, 10, 16, 20 V/V
- 2 sorties analogiques 10 bits monopolaire ± 5 Volts max.
- 1 entrée comptage 32 bits.

- 4 sorties + 4 entrées T.O.R. dont une entrée de déclenchement.
- Interface de communication bus série USB spécification 2.0.
- "Plug and Play" à chaud (auto-configuration).
- Auto-alimenté par le bus USB.
- Chien de garde logiciel.

Applications

- Acquisition et contrôle de données déporté sur bus série USB.
- Acquisition mobile bas coût sur bus série USB.

Description fonctionnelle

La clé d'acquisition USB-NANOLAB de Digimétrie est une interface d'acquisition de données Analogique/Numérique/Analogique et T.O.R. utilisant le bus USB comme interface de communication. Le système se compose d'un module d'acquisition et de restitution analogique et logique associé à un module microcontrôleur qui intègre : la gestion complète d'un port USB (Universal Serial Bus version 2.0) et l'interface périphérique.

La version 2 intègre en plus un composant de gestion USB faible consommation, un chien de garde logiciel et la possibilité d'une mise à jour par le port USB du moniteur Flash interne.

La clé USB-NANOLAB vous permet de :

1. Mesurer des signaux en tension ou courant sur 8 voies d'entrées avec une résolution de 12 bits (4096 points)
2. Restituer sur 2 voies des signaux en tension avec une résolution de 10 bits.
3. Se connecter sur un périphérique nécessitant une logique Tout Ou Rien et de comptage.
4. D'effectuer des mesures sur le terrain à l'aide d'un portable. et de simplifier la connexion à votre ordinateur.
5. Se conformer à un standard dont les spécifications permettent de résoudre les principales lacunes de connexion, de configuration et d'utilisation des périphériques standard tels que ports parallèle, série, bus ISA

Spécifications techniques

Le module d'acquisition:

Interface Analogique/Numérique

- Entrées : 8 voies simples ou 4 différentielles.
- Echelle d'entrée :
 - Version /H : $\pm 10V$ 8 voies simples, $\pm 20V$, $\pm 10V$, $\pm 5V$, $\pm 4V$, $\pm 2.5V$, $\pm 2V$, $\pm 1.25V$, $\pm 1V$ 4 voies différentielles.
 - Version /L : $\pm 5V$ 8 voies simples, $\pm 10V$, $\pm 5V$, $\pm 4V$, $\pm 2.5V$, $\pm 2V$, $\pm 1.25V$, $\pm 1V$ 4 voies différentielles.
- Mode d'entrée : bipolaire
- Résolution : 12 bits en mode différentiel, 11 bits en mode simple.
- Fréquence d'échantillonnage : 8 KHz maximum.
- Impédance : 150 KOhms.
- Non linéarité : ± 1 LSB sur la pleine échelle.
- Codage numérique : Binaire naturel complémenté à deux.

Interface Numérique/Analogique

- Résolution : 10 bits (1024 points).
- Voies de sortie : 2 indépendantes.
- Echelle de sortie : 0- $\rightarrow$ +5Volts maximum

Interface d'entrée/sortie logique

- Entrée/sortie : 4 entrées et 4 sorties.
- Type : TTL ACT
- Entrée : 1 entrée de déclenchement A/N

Interface compteur

- Résolution : 32 bits
- Déclenchement : Front descendant
- Fréquence d'entrée : 200 KHz maximum.

L'unité de gestion:

- Microcontrôleur cadencé à 48 Mhz. Faible consommation.
- Un port série USB 2.0 compatible USB1.1.
- Connecteur 4 points pour périphérique type B.(2 points signal + 2 points alimentation).
- Vitesse de transfert 480Kbits/s et 12Mbits/s.
- Supporte 2 "Endpoints" soit les transferts contrôle et Bulk.
- Contrôleur d'alimentation et remise à zéro système.
- Voyant LED d'alimentation et d'activité.
- Fonctionnement CMOS faible consommation.
- Chien de garde logiciel. (Watchdog).
- Mise à jour du moniteur Flash par le port USB.

Clé Auto-Alimenté par le bus USB.

- Consommation en Courant Sur bus USB1.1 @ 45mA.
- Consommation en Courant Sur bus USB2.0 @ 58mA.

Note : la consommation est indiquée sans compter le courant pouvant être consommé par les sorties analogiques et logiques.

Figure 110 : Caractéristiques techniques de la carte Digimétrie utilisée pour la conception des bancs de tests photovoltaïque (partie 1/2)

Boîtier: En aluminium équipé latéralement d'un connecteur SubD 25 points femelles pour les entrées/sorties d'acquisition et d'une entrée de liaison USB pour une fiche USB de type B.

Dimension: Long: 84 x larg.: 103 x Haut: 31mm.

Connectique

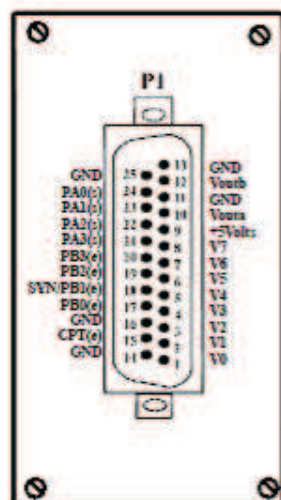
Les figures ci-après représentent les différents connecteurs disponibles sur le USB-NANOLAB.

Interface série USB: Connecteur 4 points type B, signaux bus et alimentation.



Interface d'entrée/sortie analogique:

La figure ci-dessous représente le connecteur disponible sur la face arrière du USB-NANOLAB.



Vouta et Voutb: 2 voies de sorties analogiques.

V0 à V7: 8 voies d'entrées analogiques.

GND: 0 volt de référence associé.

+5volts: +5volts d'alimentation disponible @ 200 mA.

PA0 à PA3: 4 Sorties logiques.

PB0 à PB3: 4 entrées logiques dont une entrée de Synchronisation de déclenchement A/N.

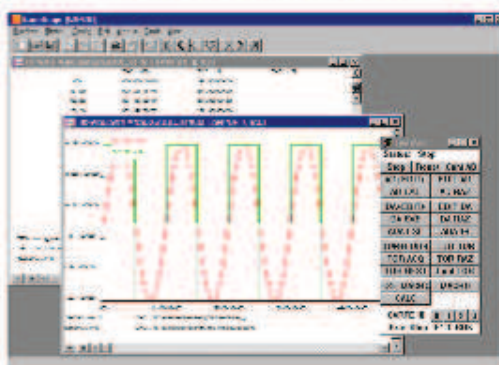
CPT: 1 entrée externe de comptage 32 bits.

Programmation

Le logiciel NanoScope I/O est livré en standard et exclusivement avec la clé USB-NANOLAB.

NanoScope I/O est un utilitaire d'acquisition et de présentation de données fonctionnant avec une interface matérielle minimale pour port série, parallèle et USB: NanoLogger/P-USB et USB-NANOLAB. Il est compatible avec le DigiView I/O qui supporte en plus l'ensemble des cartes Digimétrie, les outils mathématiques et modules spécifiques.

- **Acquisition:** En temps réel. **Edition multiformats:** Graphique, tableau. **Affichage:** Graphique ou texte.
- **Echelles et unités programmables** soit par menu soit, de façon dynamique à l'aide de la souris.
- **Exportation** ASCII et Excel.
- **Modules:** A/N, N/A, numériques logiques, triggers.



L'utilisateur dispose pour un développement spécifique d'une librairie dynamique (DLL du DigiTools) et d'un driver système pour Windows 95, 2000, XP ou version future permettant d'effectuer les requêtes au gestionnaire USB. La communication physique est effectuée au gestionnaire USB. La librairie d'acquisitions de données DigiTools I/O fournie, permet le développement en C, C++, Visual Basic, Pascal Delphi, LabVIEW™ ou Windev™.

Informations pour commander

- **USB-NANOLAB-H (V2):** Entrée $\pm 20V$ max, boîtier d'acquisition sur port USB + logiciel NanoScope I/O.
 - **USB-NANOLAB-L (V2):** Entrée $\pm 10V$ max, boîtier d'acquisition sur port USB + logiciel NanoScope I/O.
- Autres produits:** (veuillez vous reporter aux fiches techniques correspondantes):
- ⇒ **NanoLogger/P-USB:** Adaptateur USB pour clé d'acquisition de données NanoLogger/P+ logiciel d'acquisition NanoScope.
 - ⇒ **USB-LAB12B/D et USB-LAB16B/D:** Station d'acquisition A/N/A multifonction rapide (12bits ou 16bits 100kHz) sur bus série USB.
 - ⇒ **USB-ROPTO16:** Station d'acquisition logique 8 entrées isolées + 8 sorties relais REED sur port USB.
- Le module est livré avec une documentation complète et les logiciels utilitaires.

™ © 00 Les noms des produits suivants sont la propriété de leurs sociétés respectives: Windows, BORLAND, rev2.0 02/07
Cette fiche technique dépend des conditions générales internationales de service et de vente de Digimétrie.
Digimétrie se réserve le droit de modifier ultérieurement les caractéristiques techniques de ses produits. Les photographies ne sont pas contractuelles.

DIGIMETRIE Fabricant: 30a, rue Ernest Renan 66000 PERPIGNAN - France -
Tél.: 33 (0)4 68 66 54 48 Fax: 33 (0)4 68 50 27 85 E-mail: info@digimetrie.com

Figure 111 : Caractéristiques techniques de la carte Digimétrie utilisée pour la conception des bancs de tests photovoltaïque (partie 2/2)

C. Le circuit d'interface

Le montage de conditionnement des signaux (figure 112), faisant l'interface entre la carte Digimétrie et les accumulateurs, a pour but :

- d'adapter les profils de courant injecté en fonction de la dimension des accumulateurs étudiés ;
- d'assurer la protection des éléments contre les surcharges ou les décharges trop profondes ;
- d'augmenter la résolution des mesures aux bornes des accumulateurs .

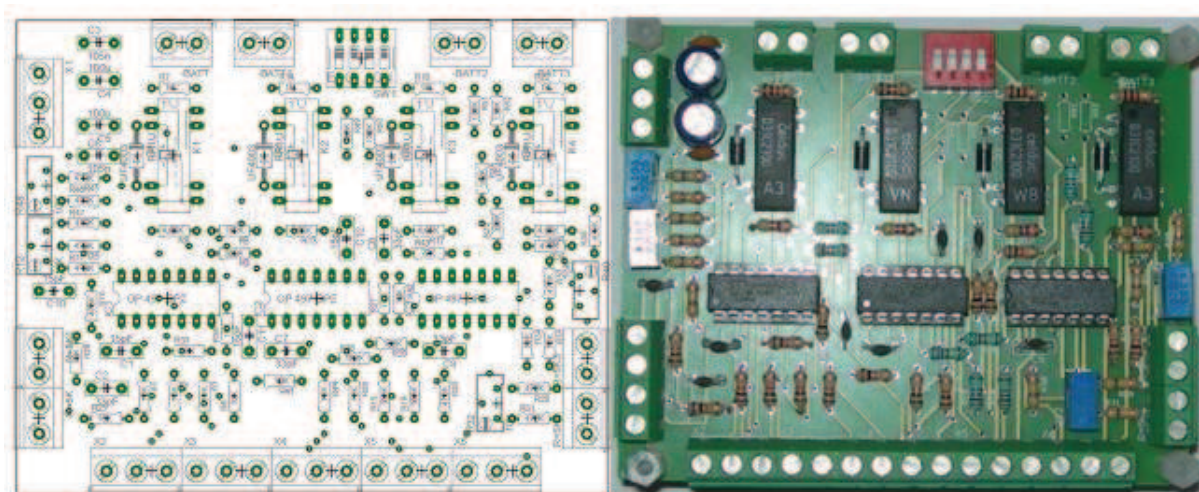


Figure 112 : Carte électronique de conditionnement des signaux (schéma à gauche et réelle à droite)

D. Le logiciel de pilotage

Le principe de fonctionnement des bancs de test repose sur une base de données où sont stockés les profils de production PV et consommation. Un logiciel de pilotage adapte les profils aux accumulateurs en test et, en parallèle, un enregistrement et un suivi des données sont effectués. Ce logiciel a été réalisé en C à partir de la suite Visual Studio.

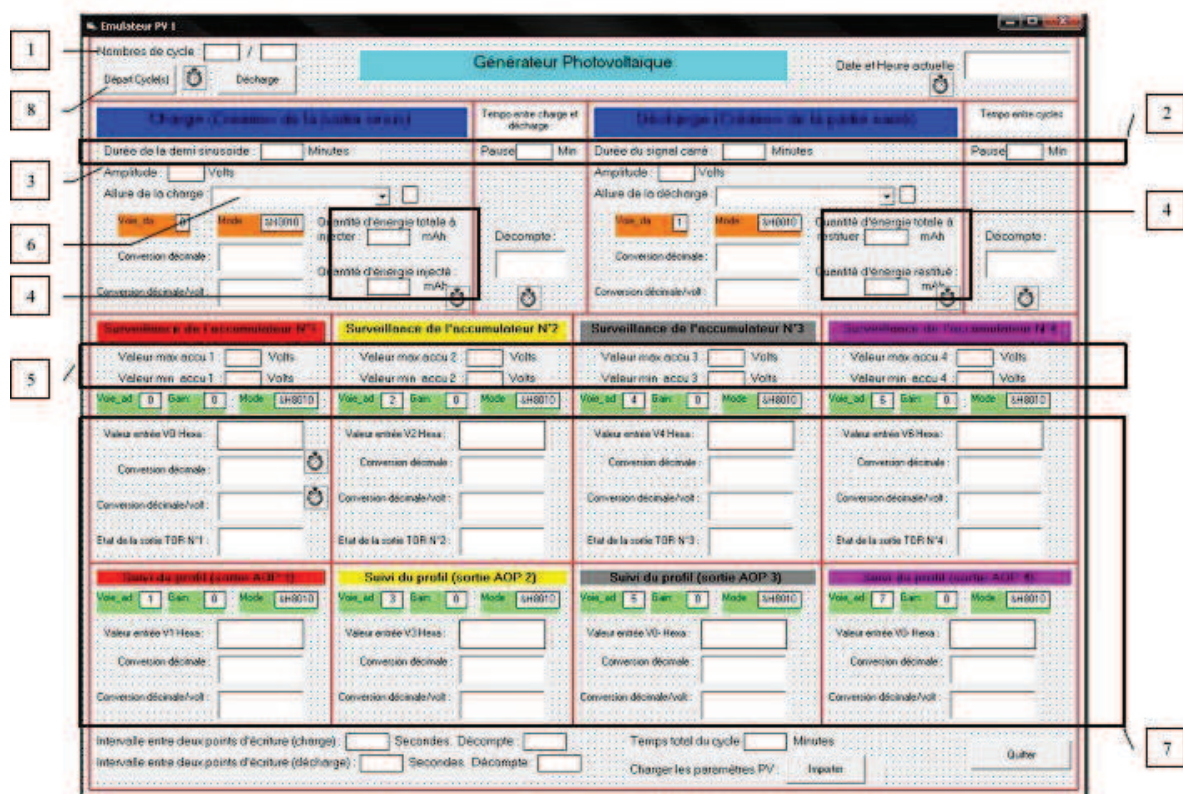


Figure 113 : Capture d'écran de l'interface de gestion d'un banc de test photovoltaïque

Le simulateur est paramétrable à souhait et peut ainsi gérer :

- le nombre de cycles (1) ;
- la durée de la charge, décharge et des temps de pauses (2) ;
- les amplitudes des signaux (charge et décharge) (3) ;
- la quantité d'énergie à injecter/restituer durant le(s) cycle(s) et pas à pas (4) ;
- les tensions minimales et maximales admissibles par le(s) accumulateur(s) en test (5) ;
- le type de profil PV souhaité (ensoleillé, nuageux, autoconsommation...) (6) ;
- un suivi des données (profils injectés/restitués, tensions traversant le circuit, comportement de l'accumulateur...) (7) ;
- départ cycle par une charge ou décharge en fonction de l'état de charge en sortie du processus de conception (certains matériaux sont à l'état chargé, d'autres déchargé) (8).

E. Logiciel de calcul des paramètres clé

Les valeurs mesurées directement, lors des simulations en condition photovoltaïque, sont le temps, la quantité d'énergie injectée ou retirée, le potentiel et la variable d'état d'activité des cartes (indiquant si elles sont en fonctionnement ou en attente). Il faut donc effectuer des calculs pour remonter à des données exploitables d'un point de vue électrochimique, comme :

- la capacité spécifique ;
- les courbes électrochimiques représentant le potentiel en fonction du nombre de lithium échangés (ce dernier est calculé à partir des capacités) ;
- la polarisation moyenne ;
- le potentiel en fin de cycle ;
- les rendements faradiques et énergétiques.

Un logiciel, également réalisé à partir de la suite Visual Studio, a été créé dans ce but (figure 114). Les calculs sont effectués en prenant compte des caractéristiques des électrodes (masse active, masse molaire du matériau actif, etc.).

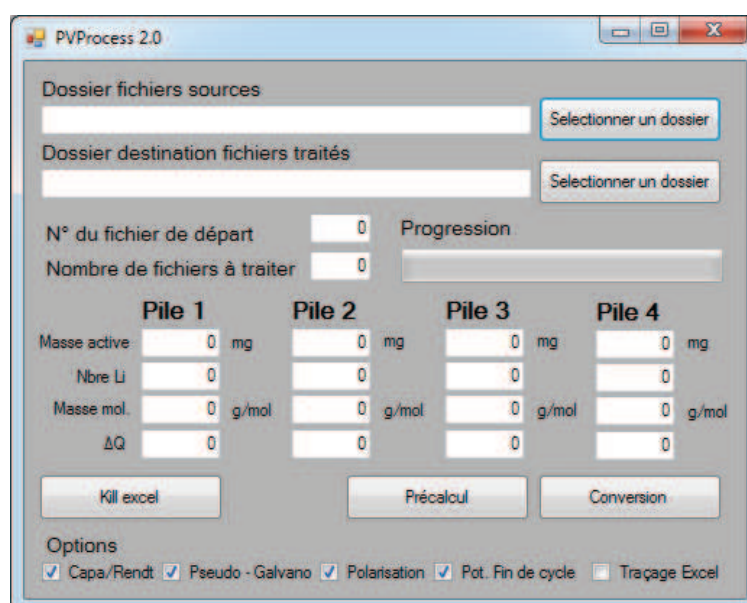


Figure 114 : Capture d'écran du logiciel de calcul des paramètres clé

Références bibliographiques

- [1] C. Villevieille, Thèse de doctorat (2009) Université Montpellier 2, Montpellier.
- [2] International Energy Agency (IEA), *"Manuel sur les statistiques de l'énergie"* (2005).
- [3] International Energy Agency (IEA), *"World energy outlook 2009"* (2009).
- [4] International Energy Agency (IEA), *"2011 Key World Energy Statistics"* (2011).
- [5] Association négaWatt, *"Scénario négaWatt 2011 : Dossier de synthèse"* (2011).
- [6] Energy Watch Group (EWG), *"Coal : Ressources and future production"* (2007).
- [7] Institut Français du pétrole (IFP), *"Panorama 2010 : Un point sur les ressources en hydrocarbures (partie 2) - Le gaz naturel"* (2009).
- [8] World Energy Council (WEC), *"2007 Survey of Energy Ressources"* (2007).
- [9] La recherche, Janvier 2012.
- [10] Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE), *"Ressources, production et demande de l'uranium : Un bilan de quarante ans"*, (2007).
- [11] Site internet de l'INSEE, www.insee.fr.
- [12] B. Robyns, A. Davigny, B. François, A. Henneton and J. Sprooten, *"Production d'énergie à partir des sources renouvelables"*, (2012).
- [13] Commissariat Général au Développement Durable (CGDD), *"Bilan énergétique de la France"* (2011).
- [14] Commissariat général du développement durable (CGDD), *"La structure du parc de logements en 2011"* (2012).
- [15] Site internet de l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), <http://www.ademe.fr>.
- [16] C. Jaouen, Thèse de doctorat (2012) Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan.
- [17] J.-C. Sabonnadière, *"Nouvelles technologies de l'énergie 1 : les énergies renouvelables"*, (2006).
- [18] OBSERVER, *"Etats des énergies renouvelables en Europe"*, (2010).
- [19] R. Patel Munkund, *"Wind and Solar Power Systems"*, (1999).
- [20] Site internet du National Renewable Energy Laboratory (NREL), <http://www.nrel.com>.
- [21] P. Destruel and I. Seguy, *Les techniques de l'ingénieur*, (2004)
- [22] Site internet de photovoltaïque.info, <http://www.photovoltaique.info/>.
- [23] Site internet de Matthias Loster, http://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/.
- [24] J.-C. Sabonnadière, *"Nouvelles technologies de l'énergie 4 : gestion de l'énergie et efficacité énergétique"*, (2007).
- [25] P. Odru, *"Le stockage de l'énergie"*, (2010).
- [26] Données en ligne de la consommation en France sur le site internet de RTE (Réseau de Transport de l'Electricité), <http://www.rte-france.com>.
- [27] INVESTIRE-NETWORK, *"Investigation on Storage Technologies for Intermittent Renewable Energies : Evaluation and recommended R&D strategy"* (2003).
- [28] J. F. Reynaud, Thèse de doctorat (2011) Université Toulouse III, Toulouse.

- [29] M. Šuri, T. A. Huld, E. D. Dunlop and H. A. Ossenbrink, *Solar Energy*, 81 (2007) 1295-1305.
- [30] Site internet du réseau GROW-DERS (Grid Reliability and Operability with Distributed Generation using Flexible Storage), <http://www.growders.eu>.
- [31] J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 184-198.
- [32] R. M. Dell, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 139-158.
- [33] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359.
- [34] J. O. Besenhard, J. Yang and M. Winter, *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 87-90.
- [35] B. C. H. Steele, *Fast Ion Transport in Solids*, (1973) 103-122.
- [36] M. S. Whittingham, *Science*, 192 (1976) 1126-1127.
- [37] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 4271-4301.
- [38] J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1991) 2864-2868.
- [39] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature*, 381 (1996) 499-500.
- [40] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15 (1980) 783-789.
- [41] J. B. Goodenough, K. Mizushima and T. Takeda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 19 (1980) 305-313.
- [42] J. Akimoto, Y. Gotoh and Y. Oosawa, *Journal of Solid State Chemistry*, 141 (1998) 298-302.
- [43] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496-499.
- [44] E. Antolini, *Solid State Ionics*, 170 (2004) 159-171.
- [45] S. Martinet and H. Rouault, *Clés du CEA*, (2000-2001)
- [46] B. Scrosati and J. Garche, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [47] E. Peled, D. Golodnitsky and G. Ardel, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) L208-L210.
- [48] DOE, "Report of the Basic Energy Sciences Workshop on electrical Energy Storage" (2007).
- [49] B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2461-2466.
- [50] A. G. Ritchie, *Journal of Power Sources*, 136 (2004) 285-289.
- [51] B. Scrosati and C. A. Vincent, *Mrs Bulletin*, 25 (2000) 28-30.
- [52] E. Staunton, Y. G. Andreev and P. G. Bruce, *Faraday Discussions*, 134 (2007) 143-156.
- [53] T. Ohzuku, T. Kodama and T. Hirai, *Journal of Power Sources*, 14 (1985) 153-166.
- [54] L. Kavan, J. Rathousky, M. Gratzel, V. Shklover and A. Zukal, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 12012-12020.
- [55] P. Kubiak, Thèse de doctorat (2003) Université Montpellier 2, Montpellier.

- [56] M. Wagemaker, A. A. van Well, G. J. Kearley and F. M. Mulder, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 191-193.
- [57] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, 28-30, Part 2 (1988) 1176-1182.
- [58] L. D. Noailles, C. S. Johnson, J. T. Vaughey and M. M. Thackeray, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 259-263.
- [59] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 53 (1992) 364-369.
- [60] R. K. B. Gover, J. R. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai and J. T. S. Irvine, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 4348-4353.
- [61] A. Kuhn, R. Amandi and F. García-Alvarado, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 221-227.
- [62] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar and M. Gratzel, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) L142-L144.
- [63] A. Deschanvres, B. Raveau and Z. Sekkal, *Materials Research Bulletin*, 6 (1971) 699-704.
- [64] D. C. Johnston, *Journal of Low Temperature Physics*, 25 (1976) 145-175.
- [65] X. Hu, Y. Huai, Z. Lin, J. Suo and Z. Deng, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) A1026-A1030.
- [66] B. Scrosati and J. r. Garche, *Journal of Power Sources*, 195 2419-2430.
- [67] B. Morosin and J. C. Mikkelsen, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 35 (1979) 798-800.
- [68] J. C. Mikkelsen, *Journal of the American Ceramic Society*, 63 (1980) 331-335.
- [69] I. Abrahams, P. G. Bruce, W. I. F. David and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry*, 78 (1989) 170-177.
- [70] S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke and J. L. Fourquet, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 323-332.
- [71] M. E. Arroyo y de Dompablo, A. Várez and F. García-Alvarado, *Journal of Solid State Chemistry*, 153 (2000) 132-139.
- [72] R. K. B. Gover, J. T. S. Irvine and A. A. Finch, *Journal of Solid State Chemistry*, 132 (1997) 382-388.
- [73] M. E. Villafuerte-Castrejon, A. Aragon-Pina, R. Valenzuela and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry*, 71 (1987) 103-108.
- [74] P. Bordet, C. Bougerol Chaillout, I. E. Grey, J. L. Hodeau and O. Isnard, *Journal of Solid State Chemistry*, 152 (2000) 546-553.
- [75] S. Scharner, W. Weppner and P. Schmid-Beurmann, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 857-861.
- [76] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V. Albertini and B. Scrosati, *Ionics*, 6 (2000) 461-465.
- [77] P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens and J.-C. Jumas, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 626-630.

- [78] T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 1431-1435.
- [79] S. Sarciaux, A. L. G. L. Salle, D. Guyomard and Y. Piffard, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311 (1998) 63-68.
- [80] S.-I. Pyun, S.-W. Kim and H.-C. Shin, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 248-254.
- [81] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand and M. Gauthier, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 300-305.
- [82] A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D. R. Vissers and M. M. Thackeray, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 902-905.
- [83] S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 273-276.
- [84] P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini and P. Villano, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 185-192.
- [85] M. Kamata, T. Esaka, N. Kodama, S. Fujine, K. Yoneda and K. Kanda, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996) 1866-1870.
- [86] C. Y. Ouyang, Z. Y. Zhong and M. S. Lei, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1107-1112.
- [87] X. L. Yao, S. Xie, H. Q. Nian and C. H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 465 (2008) 375-379.
- [88] K. M. Colbow, J. R. Dahn and R. R. Haering, *Journal of Power Sources*, 26 (1989) 397-402.
- [89] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, *Nature Materials*, 4 (2005) 366-377.
- [90] C.-m. Shen, X.-g. Zhang, Y.-k. Zhou and H.-l. Li, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2003) 437-441.
- [91] Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu and X.-Y. Ji, *Ionics*, 13 (2007) 369-373.
- [92] D. Fattakhova, V. Petrykin, J. Brus, T. Kostlanova, J. Dedeczek and P. Krtil, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1877-1885.
- [93] T. Yuan, K. Wang, R. Cai, R. Ran and Z. Shao, *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (2009) 665-672.
- [94] J. Li, Y.-L. Jin, X.-G. Zhang and H. Yang, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1590-1594.
- [95] J. L. Allen, T. R. Jow and J. Wolfenstine, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1340-1345.
- [96] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu and Z. Lin, *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 408-412.
- [97] S. H. Huang, Z. Y. Wen, Z. H. Gu and X. J. Zhu, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4057-4062.
- [98] X. Li, M. Qu and Z. Yu, *Journal of Alloys and Compounds*, 487 (2009) L12-L17.
- [99] P. Martin, L. Lopez, C. Pico and L. Veiga, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 521-526.

- [100] A. D. Robertson, L. Trevino, H. Tukamoto and J. T. S. Irvine, *Journal of Power Sources*, 81 (1999) 352-357.
- [101] A. D. Robertson, H. Tukamoto and J. T. S. Irvine, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 3958-3962.
- [102] J. Wolfenstine and J. L. Allen, *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 582-585.
- [103] T.-F. Yi, J. Shu, Y.-R. Zhu, X.-D. Zhu, C.-B. Yue, A.-N. Zhou and R.-S. Zhu, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7464-7470.
- [104] H. Zhao, Y. Li, Z. Zhu, J. Lin, Z. Tian and R. Wang, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7079-7083.
- [105] Z. Zhong, *Electrochemical and Solid State Letters*, 10 (2007) A267-A269.
- [106] Y. Qi, Y. Huang, D. Jia, S.-J. Bao and Z. P. Guo, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4772-4776.
- [107] S. Huang, Z. Wen, J. Zhang and X. Yang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3704-3708.
- [108] S. H. Huang, Z. Y. Wen, X. J. Zhu and Z. H. Gu, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 1093-1097.
- [109] S. M. Huang, M. Woodson, R. Smalley and J. Liu, *Nano Letters*, 4 (2004) 1025-1028.
- [110] S. Huang, Z. Wen, B. Lin, J. Han and X. Xu, *Journal of Alloys and Compounds*, 457 (2008) 400-403.
- [111] J. Gao, J. Ying, C. Jiang and C. Wan, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 255-259.
- [112] G. J. Wang, J. Gao, L. J. Fu, N. H. Zhao, Y. P. Wu and T. Takamura, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 1109-1112.
- [113] H. Liu, Y. Feng, K. Wang and J. Xie, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 2037-2040.
- [114] L. Yang and L. Gao, *Journal of Alloys and Compounds*, 485 (2009) 93-97.
- [115] Y.-Y. Wang, Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, Y.-D. Chen and X.-Y. Ji, *Ionics*, 14 (2008) 85-88.
- [116] K.-S. Park, A. Benayad, D.-J. Kang and S.-G. Doo, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 14930-14931.
- [117] H. Yu, X. Zhang, A. F. Jalbout, X. Yan, X. Pan, H. Xie and R. Wang, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4200-4204.
- [118] A. M. Bystrom, *Acta Chemica Scandinavica*, 3 (1949) 163-173.
- [119] J. C. Mikkelsen Jr, *Journal of Crystal Growth*, 47 (1979) 659-665.
- [120] Y.-d. Jiang, Y.-z. Zhang, Q.-m. Shu and X.-l. Yan, *Journal of Crystal Growth*, 80 (1987) 403-407.
- [121] J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen Jr, *Solid State Communications*, 31 (1979) 741-745.
- [122] S. Kikkawa, F. Yasuda and M. Koizumi, *Materials Research Bulletin*, 20 (1985) 1221-1227.
- [123] J. Grins and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry*, 65 (1986) 265-271.
- [124] M. E. A. y. De Dompablo, E. Morán, A. Várez and F. García-Alvarado, *Materials Research Bulletin*, 32 (1997) 993-1001.

- [125] M. Van Thournout, Thèse de doctorat (2006) Université Montpellier 2, Montpellier.
- [126] L. H. Yang, C. Dong and J. Guo, *Journal of Power Sources*, 175 (2008) 575-580.
- [127] M. De Dompablo, J. Garcia, A. Varez and F. Garcia-Alvarado, *Journal of Materials Science*, 37 (2002) 3981-3986.
- [128] I. E. Grey, C. Li and T. Ness, *Journal of Solid State Chemistry*, 141 (1998) 221-228.
- [129] K. Fujimoto, K. Takada, T. Sasaki and M. Watanabe, *Applied Surface Science*, 223 (2004) 49-53.
- [130] M. I. Van Thournout, A. I. Picard, M. Womes, J. Olivier-Fourcade and J.-C. Jumas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 1355-1358.
- [131] M. Van Thournout, L. Aldon, M. Womes, B. Ducourant, J. Olivier-Fourcade, C. Tessier and S. Levasseur, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 1270-1274.
- [132] S. H. Ma and H. Noguchi, *Electrochemistry*, 69 (2001) 526-529.
- [133] C. Villevieille, Thèse de doctorat (2009) Université Montpellier 2, Montpellier.
- [134] C. Villevieille, M. Van Thournout, J. Scoyer, C. Tessier, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas and L. Monconduit, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7080-7084.
- [135] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki and H. Takei, *Journal of Solid State Chemistry*, 113 (1994) 27-36.
- [136] J. Akimoto, Y. Gotoh, M. Sohma, K. Kawaguchi, Y. Oosawa and H. Takei, *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 150-155.
- [137] Y. Takahashi, N. Kijima and J. Akimoto, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 748-752.
- [138] M. Cruz, J. Morales, L. Sánchez, J. Santos-Peña and F. Martín, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 870-878.
- [139] S. Boyanov, F. Gillot and L. Monconduit, *Ionics*, 14 (2008) 125-130.
- [140] S. Boyanov, Thèse de doctorat (2008) Université Montpellier 2, Montpellier.
- [141] H. Nowotny and E. Henglein, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie*, 40 (1938) 281-284.
- [142] W. Biltz and M. Heimbrecht, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 237 (1938) 132-144.
- [143] Rundqvist S and N. O. Ersson, *Arkiv for Kemi*, 30 (1969) 103-114.
- [144] M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, V. P. Zhukov and A. Vernes, *Physical review. B*, 53 (1996) 10605-10609.
- [145] J. F. Fan, L. D. Chen, S. Q. Bai and X. Shi, *Materials Letters*, 58 (2004) 3876-3878.
- [146] K. T. Wojciechowski, *Materials Research Bulletin*, 37 (2002) 2023-2033.
- [147] F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M. L. Doublet, M. Morcrette, L. Monconduit and J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 6327-6337.
- [148] B. Malaman and J. Steinmetz, *Journal of the Less Common Metals*, 65 (1979) 285-288.
- [149] M. T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J. C. Jumas and L. Monconduit, *Journal of Materials Chemistry*, 21 10069-10076.

- [150] V. Sivasankaran, C. Marino, M. Chamas, P. Soudan, D. Guyomard, J. C. Jumas, P. E. Lippens, L. Monconduit and B. Lestriez, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 5076-5082.
- [151] H. A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, L. Monconduit and B. Lestriez, *Electrochemistry Communications*, (Accepted Manuscript August 2012)
- [152] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter*, 192 (1993) 55-69.
- [153] Site internet de SAFT, <http://www.saftbatteries.com>.
- [154] M. V. Thournout, Thèse de doctorat (2006) Université Montpellier 2, Montpellier.
- [155] E. V. Proskuryakova, N. V. Porotnikov and N. G. Chaban, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 29 (1984) 1356-1357.
- [156] I. A. Leonidov, O. N. Leonidova, L. A. Perelyaeva, R. F. Samigullina, S. A. Kovyazina and M. V. Patrakeeve, *Physics of the Solid State*, 45 (2003) 2183-2188.
- [157] D. Yamaki, T. Nakazawa, T. Tanifuji, T. Aruga, S. Jitsukawa and K. Hojou, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333, Part B (2004) 1279-1282.
- [158] T. Nakazawa, V. Grismanovs, D. Yamaki, Y. Katano and T. Aruga, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206 (2003) 166-170.
- [159] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita and M. Rekas, *Journal of Molecular Structure*, 596 (2001) 151-156.
- [160] L. H. Zhang and R. V. Koka, *Materials Chemistry and Physics*, 57 (1998) 23-32.
- [161] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué and D. Guyomard, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2801-2806.
- [162] A. Ponrouch and M. R. Palacin, *Journal of Power Sources*, 212 (2012) 233-246.
- [163] L. Goemaere, A. Soares, C. M. Ionica-Bousquet, Y. Thiaux, L. Stievano, C. Glaize and L. Monconduit, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 8688-8691.
- [164] L. Goemaere, Thèse de doctorat (2011) Université Montpellier 2, Montpellier.
- [165] S. Boyanov, D. Zitoun, M. Menetrier, J. C. Jumas, M. Womes and L. Monconduit, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 21441-21452.
- [166] U. D. Altermatt and I. D. Brown, *Acta Crystallographica Section A*, 43 (1987) 125-130.
- [167] S. Denis, Thèse de doctorat (1998) Université de Picardie Jules Verne, Amiens.