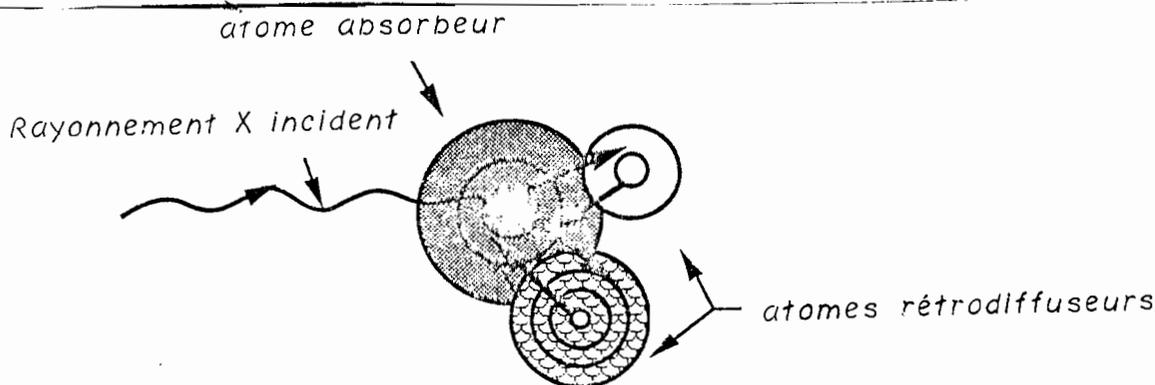


UNIVERSITÉ DE NANTES

I.S.I.T.E.M.

**SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION PHYSICO-CHEMIQUE  
ET ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE  
D'UN NOUVEL OXYSULFURE DE VANADIUM**



*Phénomènes d'absorption X (EXAFS)*

**THÈSE DE DOCTORAT**

Spécialité : Physico-chimie du solide  
Formation doctorale : Sciences des matériaux

*présentée  
et soutenue publiquement par*

**Gado TCHANGBEDJI**

*le 30 septembre 1993, devant le jury ci-dessous*

Président M. BREC Raymond, *Professeur, I.M.N. - Université de Nantes*  
Rapporteurs M. LEVASSEUR Alain, *Professeur, E.N.S.C.P. - Université de Bordeaux I*  
M. SANCHEZ Clément, *Directeur de recherche C.N.R.S., L.M.I. - Université de Paris VI*  
Examineurs M. DEXPERT Hervé, *Directeur de recherche C.N.R.S., L.U.R.E. - Université de Paris XI*  
M. OUVRARD Guy, *Ingénieur de recherche C.N.R.S., I.M.N. - Université de Nantes*  
M. ROUXEL Jean, *Professeur, Institut universitaire de France, Membre de l'Institut*

*Directeur de thèse : M. Guy OUVRARD*

*"Le transfert de technologie vers les pays pauvres! il ne faut pas trop y croire car ce n'est qu'un rêve, une utopie.*

*Les intellectuels africains doivent prendre l'exemple sur les pays du soleil levant en innovant et en créant de nouvelles technologies adaptées à leur milieu.*

*Pour cela, ils doivent se baser sur la richesse de la variété culturelle de leur continent."*

*A Nafissatou,  
Témoignage de toute mon affection*

*A mon Maître,  
Docteur Guy Ouvrard*

*Hommage et expression de ma profonde gratitude*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie des solides de l'Institut des Matériaux de Nantes (I.M.N.) dirigé par Monsieur le Professeur **Jean ROUXEL**. Je tiens à lui exprimer les sentiments de ma très profonde reconnaissance pour, d'une part, m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et m'avoir donné les moyens matériels nécessaires pour la réalisation de ce travail et, d'autre part, pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

Messieurs **Alain LEVASSEUR**, Professeur à l'Université de Bordeaux I et **Clément SANCHEZ**, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Paris VI ont accepté d'être les rapporteurs du présent mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Hervé DEXPERT**, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Paris XI pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur **Raymond BREC** a été, dès le départ, à l'origine de mon arrivée au Laboratoire en suivant de très près le dossier de mon transfert. Il a ensuite suivi avec intérêt l'évolution de ce travail en me prodiguant d'utiles conseils et encouragements. Il a enfin accepté de présider le jury de cette thèse. Pour tout cela je lui exprime mes sincères remerciements.

Monsieur le Docteur **Guy OUVRARD**, mon Directeur de Thèse est en tant que tel, le premier complice de ce travail. Il a su, par son dynamisme, son souci constant de rigueur scientifique, sa clarté et surtout sa patience, pallier aux insuffisances inhérentes pour le jeune chercheur que je suis. Au delà de son rôle traditionnel de responsable de ma formation scientifique, il a été mon "Père adoptif" durant ces trois années. Ainsi il s'est toujours intéressé à ma vie sociale à Nantes en faisant en sorte qu'elle soit la plus agréable possible, condition indispensable au bon déroulement de mes travaux de recherche. Je tiens à lui exprimer ma très profonde et sincère gratitude.

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier de la **D.R.E.T.** [Direction des Recherches Etudes et Techniques (Délégation générale pour l'Armement)]. J'adresse à cet organisme, mes remerciements pour son concours ô! combien précieux. Je souhaite que cette collaboration avec notre laboratoire se poursuive pour permettre l'optimisation des résultats obtenus au cours de ce travail.

Je tiens également à remercier très sincèrement les personnes suivantes pour leur collaboration dans divers domaines:

- Monsieur **Eric PROUZET** (LCS-IMN), qui m'a guidé dans l'enregistrement des spectres et l'étude EXAFS. Il a particulièrement veillé à la bonne interprétation des

*A tous mes frères,*

*A toutes mes soeurs*

*A tous mes amis,*

*A toutes mes amies*

phénomènes physico-chimiques. Je n'oublie pas Madame **Françoise VILLAIN** du LURE pour sa collaboration.

- Monsieur **Philippe DENIARD** (LCS-IMN) pour ces conseils et remarques pertinents sur la partie électrochimique de ce travail.

- Messieurs **Philippe MOLINIE** et **Christophe PAYEN** (LCS - IMN) pour leur précieux concours dans l'interprétation des résultats des mesures magnétiques.

- Monsieur **Jean-Yves MEVELLEC** (LPC - IMN) dont la collaboration ne m'a jamais fait défaut au cours de l'étude par spectroscopie Infrarouge.

- Monsieur **Claude FORANO** (LPCM - Université Blaise Pascal Clermond-Ferrand) pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de l'enregistrement des spectres RMN.

- Madame **Danielle GOMBEAU** (LPCM - Université de Pau) pour les mesures et l'interprétation des résultats d'XPS.

Je n'oublie pas tous les autres membres du Laboratoire à commencer par les "boss" qui à des degrés divers n'ont pas manqué de m'apporter aides et conseils tout au long de ce travail. Mes collègues thésards ont également leur part de contribution par leur aide multiforme dans la réalisation des diverses manipulations. Les secrétaires, Marie-Pierre, Marthine, Mauricette, Michèle, Huguette, Armelle et Richard ont, par leur disponibilité, toujours répondu à mes sollicitations. Les techniciens, ceux de l'atelier (BILLARD, BERTHELOT) toujours prêts à bricoler pour permettre la mise en route d'une "manip", ceux qui entretiennent les machines (BARBET, BLETEAU, BARREAU), nous permettent de travailler sans heurts. Enfin Gilberte et Rémy en mettant à notre disposition des locaux toujours propres contribuent également à la bonne marche des travaux de recherche. A tous j'adresse mes sincères remerciements.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<i>CHAPITRE I</i>	
<i>BIBLIOGRAPHIE - CALCULS THEORIQUES</i>	
I BIBLIOGRAPHIE	5
I.1 OXYSULFURES DE METAUX DE TRANSITION CRISTALLISES	5
I.1.1 Oxysulfure de scandium	
I.1.2 Oxysulfure de zirconium	
I.1.3 Oxysulfure d'hafnium	
I.2 OXYSULFURES DE METAUX DE TRANSITION AMORPHES	6
I.2.1 Oxysulfures de molybdène	
I.2.2 Oxysulfures de titane	
I.3 AUTRES OXYSULFURES DE METAUX DE TRANSITION	9
I.3.1 Oxysulfures de vanadium	
I.3.2 Oxysulfures de manganèse	
II CALCULS THEORIQUES	
II.1 MODELES ET CALCULS THEORIQUES	11
II.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	12
II.2.1 Les complexes du titane $[\text{TiO}_{6-n}\text{S}_n]^{8-}$	
II.2.2 Les complexes du vanadium $[\text{VO}_{6-n}\text{S}_n]^{8-}$	
REFERENCES DU CHAPITRE I	20
<i>CHAPITRE II</i>	
<i>SYNTHESES ET ANALYSES</i>	
I OXYGENATION DES SULFURES	21
II SULFURATION DES OXYDES	23
III LES SYNTHESES EN SOLUTION	25
III.1 CHOIX DU SOLVANT	
III.2 ESSAI DE SYNTHESE DE L'OXYSULFURE DE TITANE	
III.3 ESSAI DE SYNTHESE DE L'OXYSULFURE DE VANADIUM	
III.3.1 Processus réactionnel	
III.3.2 Caractérisation des filtrats	
IV ANALYSES ELEMENTAIRES	28
IV.1 ANALYSE QUALITATIVE	

IV.2 ANALYSES QUANTITATIVES	
IV.2.1 Dosage des éléments lourds	
IV.2.2 Analyse chimique élémentaire	
V ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES	31
V.1 EXPERIMENTATION	
V.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	
VI RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON	39
VII LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	41
VII.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	
VII.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	
REFERENCES DU CHAPITRE II	45

### *CHAPITRE III*

## *CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUE ET STRUCTURALE DE L'OXYSULFURE DE VANADIUM*

I LES PROPRIETES MAGNETIQUES	
I.1 SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE	47
I.1.1 Dispositifs expérimentaux	
I.1.2 Résultats et discussions	
I.2 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)	52
I.2.1 Dispositif expérimental	
I.2.2 Résultats et discussions	
II ETUDE XPS	57
II.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
II.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X	60
III.1 ASPECT EXPERIMENTAL	60
III.2 ETUDE DES POSITION ET FORME DES SEUILS (XANES)	61
III.2.1 Etude de l'absorption X au seuil K du soufre	
III.2.2 Etude de l'absorption X au seuil K du vanadium	
III.2.3 Nature du site et préseuil	
III.3 ETUDE DE L'ORDRE LOCAL (EXAFS)	68
III.3.1 Structures des phases apparentées	68
III.3.1.1 Structure de $VO_2$	
III.3.1.2 Structure de $V_2O_5$	
III.3.1.3 Structure $VOSO_4 \cdot 5H_2O$	
III.3.2 Traitements mathématiques des signaux EXAFS	71

III.3.3 Résultats et discussions	74
III.4 MODELE STRUCTURAL	85
REFERENCES DU CHAPITRE III	88

#### *CHAPITRE IV*

### *INTERCALATION CHIMIQUE DU LITHIUM DANS V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S,3H<sub>2</sub>O: CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES PHASES Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S,3H<sub>2</sub>O*

I SYNTHÈSE DES PHASES Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	90
I.1 MODE OPERATOIRE	
I.2 DOSAGE DU LITHIUM	
II LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	92
II.1 SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE	
II.2 MESURES DE RPE	
III ABSORPTION X AU SEUIL K DU VANADIUM	97
REFERENCES DU CHAPITRE IV	104

#### *CHAPITRE V*

### *ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU NOUVEL OXYSULFURE DE VANADIUM*

I GÉNÉRALITÉS	105
I.1 CRITÈRES D'UN BON MATÉRIAU CATHODIQUE	
I.2 PRINCIPE D'UN GÉNÉRATEUR À INTERCALATION	
II CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	107
II.1 PRÉPARATION DE L'ÉLECTROLYTE	
II.2 PRÉPARATION DE LA POSITIVE	
II.3 MONTAGE DES PILES	
II.4 LES MOYENS TECHNIQUES D'ACQUISITION DES DONNÉES	
II.4.1 Le système AUTEBAT	
II.4.2 Le système MACPILE	
III TESTS ÉLECTROCHIMIQUES	110
III.1 DESCRIPTION DES TESTS	110
III.1.1 La décharge thermodynamique	
III.1.2 Test de cyclage	
III.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	112

III.2.1 Résultats de la décharge thermodynamique	
III.2.2 Résultats des tests de cyclage	
REFERENCES DU CHAPITRE V	117
CONCLUSION	118
<i>ANNEXES</i>	
ANNEXE 1: LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	120
I PRINCIPE DE L'INFRAROUGE	
II ABSORPTION INFRAROUGE PAR LE SYSTEME F.T.I.R.	
ANNEXE 2: LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE	123
ANNEXE 3: LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	126
I THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN	
II FORME DU SIGNAL RPE	
III ENERGIE D'ACTIVATION ET LARGEUR DE LA RAIE	
ANNEXE 4: LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X	131
I ABSORPTION X AU SEUIL K D'UN ELEMENT: XANES	131
I.1 Influence de l'occupation électronique des orbitales	
I.2 Symétrie du site et structure du seuil	
I.2.1 Groupe ponctuel de symétrie $O_h$	
I.2.2 Groupe ponctuel de symétrie $T_d$	
II ABSORPTION X AU DELA DU SEUIL D'UN ELEMENT: EXAFS	136
II.1 Aspect théorique	
II.2 Traitement mathématique	
II.2.1 Extraction du signal EXAFS	
II.2.2 La transformée de Fourier	
II.2.3 La transformée de Fourier inverse	
II.2.4 Affinement des paramètres structuraux	
REFERENCES DES ANNEXES	144

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Les recherches sur les batteries rechargeables connaissent, depuis quelques années, un renouveau considérable sous l'impulsion d'une demande croissante en matière d'alimentation autonome en énergie électrique. Ce type d'alimentation concerne des domaines divers comme les biens de consommation courante (montres, calculatrices portables, appareils photos etc...), la micro-informatique (maintien de mémoire interne), les applications médicales spécifiques (stimulateurs cardiaques) et les équipements militaires (matériels de transmission, systèmes de propulsion de torpilles etc...). Il convient d'y ajouter plus récemment les études considérables qui sont entreprises pour le développement de véhicules électriques.

Ces besoins multiples expliquent l'intérêt que portent les industriels pour les batteries au lithium dont les performances se sont révélées tout à fait intéressantes, au moins pour les tailles de modules testés jusqu'à présent. Ceci d'autant plus que, pour des raisons de pollution, les batteries nickel-cadmium devront être remplacées dans un proche avenir et que la batterie au plomb, malgré des améliorations technologiques constantes, restera d'une énergie massique limitée. C'est dans le souci d'apporter notre contribution à l'amélioration des rendements tant qualitatif que quantitatif des batteries au lithium que nous avons entrepris la synthèse et l'étude du comportement électrochimique de nouveaux matériaux comme positives dans les dites batteries.

Si l'on considère les nombreux travaux réalisés depuis une vingtaine d'années sur l'utilisation électrochimique de l'intercalation du lithium pour le stockage de l'énergie, on peut y distinguer la présence de deux grands courants selon la nature de la positive. Le premier dans l'ordre chronologique a consisté à utiliser des dichalcogénures lamellaires de métaux de transition, dont le disulfure de titane ( $TiS_2$ ) a été le prototype. Si ces dichalcogénures conduisent à des comportements particulièrement satisfaisants en termes de cyclage des batteries (rechargeabilité), les potentiels de fonctionnement restent modestes et la synthèse de ces matériaux en grandes quantités est problématique. La seconde voie, en ce qui concerne les positives, consiste en l'utilisation d'oxydes des dits métaux (surtout vanadium, manganèse, cobalt et nickel, à ce jour). Cependant, si les potentiels obtenus sont bien supérieurs à ceux observés dans les sulfures et si la synthèse des oxydes peut être considérée, à priori, comme incomparablement plus aisée, les batteries préparées à partir de ces phases ont souvent démontré des capacités de cyclage insuffisantes.

A partir de ce constat, l'idée majeure de ce travail consiste en l'utilisation d'oxysulfures de métaux de transition, dans lesquels le métal se trouve dans un environnement mixte oxygène-soufre, en tant que matériaux cathodiques de batteries au lithium. On peut ainsi espérer améliorer à la fois le potentiel des batteries préparées à l'aide de sulfures purs et la cyclabilité de celles obtenues

avec les oxydes purs, avec en quelque sorte des performances "intermédiaires" mais satisfaisantes de ce double point de vue.

Etant donné le caractère novateur du sujet, il nous a fallu asseoir les expériences de synthèse et de caractérisation sur une recherche bibliographique aussi complète que possible. Il était en effet essentiel de définir l'état des connaissances sur les oxysulfures des métaux de transition tant sur le plan physicochimique et structural, que sur le plan électrochimique. Les résultats de cette recherche devaient permettre à la fois d'orienter les modes de synthèse de nouveaux matériaux et de vérifier l'hypothèse d'un comportement électrochimique moyen des oxysulfures par rapport à ce que l'on connaît des sulfures et des oxydes purs. Ils sont exposés dans le premier chapitre. Nous y avons adjoint des calculs théoriques des potentiels des batteries en fonction des teneurs relatives en soufre et en oxygène dans un oxysulfure. Ces calculs n'ont pas pour but de fournir des valeurs directement comparables aux valeurs expérimentales mais plutôt de quantifier le déplacement communément admis des niveaux  $d$  des métaux de transition lorsque l'on passe d'un environnement oxygéné à un environnement sulfuré.

A la lumière des enseignements bibliographiques, nous aborderons dans le second chapitre les diverses tentatives de synthèse que nous avons effectuées afin, soit de reproduire certains composés mentionnés dans la littérature, soit d'en obtenir de nouveaux. Ce travail étant très ciblé sur des applications électrochimiques, nous avons volontairement limité nos investigations aux dérivés des métaux de la première série de transition, pour des raisons de coût et de poids. Elles portent essentiellement sur les dérivés du titane, du vanadium et du manganèse dont les oxydes et les sulfures ont été à ce jour les plus étudiés comme positives de batteries au lithium. De toutes ces tentatives, une seule a réellement été couronnée de succès, par l'obtention d'un nouvel oxysulfure de vanadium. Nous décrirons la méthode de synthèse de la nouvelle phase et les résultats qualitatifs et quantitatifs des différentes analyses physiques et chimiques qui nous ont permis de conclure qu'il s'agit d'une phase contenant le soufre et l'oxygène à l'état anionique.

Dans le troisième chapitre, nous tenterons de caractériser le plus complètement possible la nouvelle phase, d'un point de vue structural et physique. Dans ce domaine notre tâche a été singulièrement compliquée par le caractère amorphe du nouveau composé. Nous décrirons ainsi les résultats des expériences de RPE, de susceptibilité magnétique, d'XPS et d'absorption X (XANES). L'étude structurale de l'oxysulfure a été réalisée en utilisant la technique d'absorption des rayons X (EXAFS), très précieuse lorsqu'il s'agit de déterminer l'arrangement local.

Toujours dans le souci de mieux connaître le nouveau composé et avant de décrire les résultats électrochimiques proprement dits, nous avons effectué une étude physicochimique des

intercalaires chimiques du lithium dans l'oxysulfure afin de tenter de définir les processus redox mis en jeu au cours de la réaction avec le lithium. Les résultats seront exposés dans le chapitre IV et ils permettront surtout de faire apparaître la complexité du système, en l'absence, une fois encore, de données cristallographiques précises.

L'étude du comportement électrochimique de la nouvelle phase est développée dans le dernier chapitre. Il s'est agi, à partir des tests électrochimiques sur des batteries au lithium comportant l'oxysulfure de vanadium comme matériau cathodique, d'analyser, d'une part, la capacité d'intercalation du lithium dans la structure du nouveau composé et, d'autre part, la rechargeabilité des batteries obtenues avec le matériau. C'est ainsi que des mesures ont été réalisées à l'équilibre thermodynamique, alors que d'autres tests ont cherché à définir les capacités en cyclage et les performances globales des batteries, dans des conditions d'utilisation proches d'un développement pré-industriel.

**CHAPITRE I**  
**BIBLIOGRAPHIE - CALCULS THEORIQUES**

# CHAPITRE I

## BIBLIOGRAPHIE - CALCULS THEORIQUES

La première approche lorsqu'on aborde un nouveau sujet, consiste en une recherche bibliographique aussi complète que possible sur l'état des connaissances dans le domaine considéré. Cet aspect bibliographique a fait l'objet d'une importante investigation.

Si les composés contenant à la fois du soufre et de l'oxygène se rencontrent fréquemment dans la littérature, leur nombre se réduit considérablement dès lors que l'on ne s'intéresse qu'aux oxysulfures où le soufre et l'oxygène se trouvent sous forme d'anions (nous ne considérons pas, par exemple, les sulfates dans lesquels le soufre cationique est coordonné à l'oxygène). Les mentions les plus nombreuses lors d'une recherche bibliographique automatisée se rapportent soit à des problèmes de métallurgie avec inclusion de tels composés dans les aciers par exemple, soit à la catalyse où de telles entités apparaissent lors de la préparation de certains catalyseurs. Dans les deux cas, les phases mentionnées sont en quantités très faibles et obtenues dans des conditions particulières de pression et de température.

En dehors de ces exemples, les oxysulfures rencontrés sont surtout des dérivés des terres rares. Mais en raison de la noblesse de ces éléments, de leur degré d'oxydation souvent bas et de leur prix, nous n'avons pas envisagé d'utiliser de tels matériaux pour l'intercalation de lithium et les batteries qui pourraient en dériver. Les éléments les plus intéressants sont en fait les métaux de transition, de préférence de la première série pour des raisons de poids et de prix, pouvant présenter des degrés d'oxydation élevés (supérieurs ou égaux à IV).

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats de la recherche bibliographique se rapportant aux dérivés de métaux de transition. Nous considérerons successivement les oxysulfures dont les structures sont parfaitement connues, ensuite les oxysulfures amorphes qui ont fait l'objet d'une étude électrochimique et enfin ceux que la littérature mentionne sommairement et qui n'ont fait l'objet d'aucune étude, physicochimique, structurale ou électrochimique.

Dans la deuxième partie nous décrirons les calculs théoriques effectués à partir de modèles simples sur les dérivés du titane et du vanadium dans le but de vérifier l'idée communément admise

de l'évolution de la position des premiers niveaux accepteurs électroniques d'un métal de transition lorsque son environnement passe progressivement d'un oxyde pur à un sulfure pur.

## I BIBLIOGRAPHIE

### I.1 OXYSULFURES DE METAUX DE TRANSITION CRISTALLISES.

Ces phases sont obtenues à partir de mélanges d'oxydes et de sulfures des métaux correspondants, portés à haute température. Tous ces composés cristallisent dans des réseaux compacts.

#### I.1.1 Oxysulfure de scandium $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ .

L'oxysulfure de scandium a été obtenu par M. Julien-Pouzol et col. [1], par réaction entre l'oxyde  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et le sulfure  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  dans les proportions stoechiométriques 2/1. Le mélange est porté à  $1500^\circ\text{C}$  pendant quatre heures. Il cristallise dans le système hexagonal. Le métal a une coordination 7 (trois liaisons Sc-S et quatre liaisons Sc-O).

#### I.1.2 Oxysulfure de zirconium $\text{ZrOS}$

Ce composé existe en fait sous deux formes cristallographiques différentes. La première forme a été obtenue en 1948 par passage de  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{ZrO}_2$  à  $1300^\circ\text{C}$  [2]. Elle cristallise dans la symétrie cubique avec une coordination 7 pour le métal (trois liaisons Zr-O et quatre liaisons Zr-S).

La seconde a été signalée par F. Jelinek [3] et elle est décrite dans le réseau tétragonal type  $\text{PbFCl}$  avec une coordination 9 pour Zr (quatre liaisons Zr-O et cinq liaisons Zr-S).

#### I.1.3 Oxysulfure d'hafnium $\text{HfOS}$ .

Cet oxysulfure est obtenu à partir d'un mélange de sulfure ( $\text{HfS}_2$ ) et d'oxyde ( $\text{HfO}_2$ ) porté dans un premier temps à  $600^\circ\text{C}$  pendant douze heures puis à  $900^\circ\text{C}$  pendant trois jours [4, 5]. D'après les auteurs, cette phase est isostructurale de la forme cubique de  $\text{ZrOS}$ .

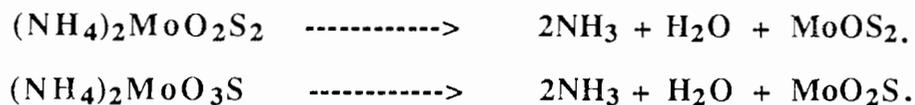
Dans les dérivés oxysulfurés décrits ci-dessus, nous n'avons pas affaire à des structures ouvertes, avec de larges lacunes ou tunnels, permettant une facile intercalation du lithium et sa diffusion dans le réseau hôte. Ces composés ne sont donc pas a priori favorables pour une utilisation comme matériau cathodique dans des batteries au lithium.

## I.2 OXYSULFURES DE METAUX DE TRANSITION AMORPHES

Il s'agit de phases obtenues dans des conditions thermiques beaucoup plus douces (température généralement inférieure à 400°C). En raison de leur caractère désordonné, ces composés sont très mal connus. Cependant, ces phases ont donné des résultats électrochimiques très encourageants, allant dans le sens des objectifs de notre travail.

### I.2.1 Oxysulfures de molybdène MoOS<sub>2</sub> et MoO<sub>2</sub>S.

Ces oxysulfures ont été préparés par G. Spengler et col. [6] en deux étapes. La première étape consiste en la précipitation du thiomolybdate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> par action d'un courant de H<sub>2</sub>S sur le paramolybdate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>,4H<sub>2</sub>O] dissout dans une solution concentrée de NH<sub>3</sub>. Le précipité est ensuite recueilli par filtration sous vide et lavé avec une solution d'acide nitrique froid, puis séché sous vide. Le filtrat contient un second thiomolybdate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>S] que l'on isole par évaporation du solvant. Dans la deuxième étape de la synthèse, les thiomolybdates obtenus subissent une décomposition thermique à 300°C sous atmosphère d'argon pour donner les oxysulfures correspondants suivant les réactions:



Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux cathodiques, ces deux oxysulfures ont été testés dans des batteries au lithium et montré des comportements électrochimiques très prometteurs [7]. C'est ainsi que malgré une chute de capacité après le premier cycle, les deux matériaux ont pu être cyclés plus de cent fois sur 0,8 équivalent lithium par atome de molybdène pour MoO<sub>2</sub>S et 1,1 pour MoOS<sub>2</sub>, sous une densité de courant de 0,5 à 1 mA/cm<sup>2</sup> (Figures I.1 et I.2). Ces performances correspondent à des énergies spécifiques très intéressantes (Tableau I.1).

Notons enfin que des solutions solides de composition MoS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub> (entre 10 et 15% en pourcentage atomique d'oxygène) ont été obtenues lors de la préparation des couches minces de MoS<sub>2</sub> par pulvérisation en présence de traces d'eau [8].

### I.2.2 Oxysulfure de titane.

Des couches minces d'oxysulfure de titane ont été préparées par dépôt radio-fréquence à partir d'une cible de TiS<sub>2</sub>, contenant en fait une proportion importante d'oxyde de titane en surface [9]. La composition des couches minces obtenues présente un profil variant de TiOS près de la surface à TiO<sub>0,3</sub>S<sub>1,5</sub> au delà de 50 nm. Des études par XPS ont permis de montrer l'existence de paires de soufre (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> dans ce composé [10].

L'oxysulfure de titane a été testé comme positive dans des microbatteries au lithium contenant un verre comme électrolyte [9]. L'épaisseur de la positive est de  $1\mu\text{m}$ , celle de l'électrolyte,  $2\mu\text{m}$ . Les tests ont été effectués sous faible courant ( $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Plus de 50 cycles ont pu être réalisés dans ces conditions sur environ 0,6 équivalent lithium entre 1,2 et 2,6 volts (Figure I.3).

TABLEAU I.1

Résultats des tests électrochimiques sur les oxysulfures de molybdène [7] et de titane [9].

MATERIAU CATHODIQUE	NOMBRE DE CYCLES EFFECTUES	TAUX DE LITHIUM CYCLE	DENSITE DE COURANT ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	ENERGIE SPECIFIQUE ( $\text{Wh}/\text{kg}$ )
$\text{MoOS}_2$	> 100	1,10	0,5 à 1	515
$\text{MoO}_2\text{S}$	> 100	0,80	0,5 à 1	466
$\text{TiO}_{0,3}\text{S}_{1,5}$	> 50	0,6	$10^{-3}$	287,5

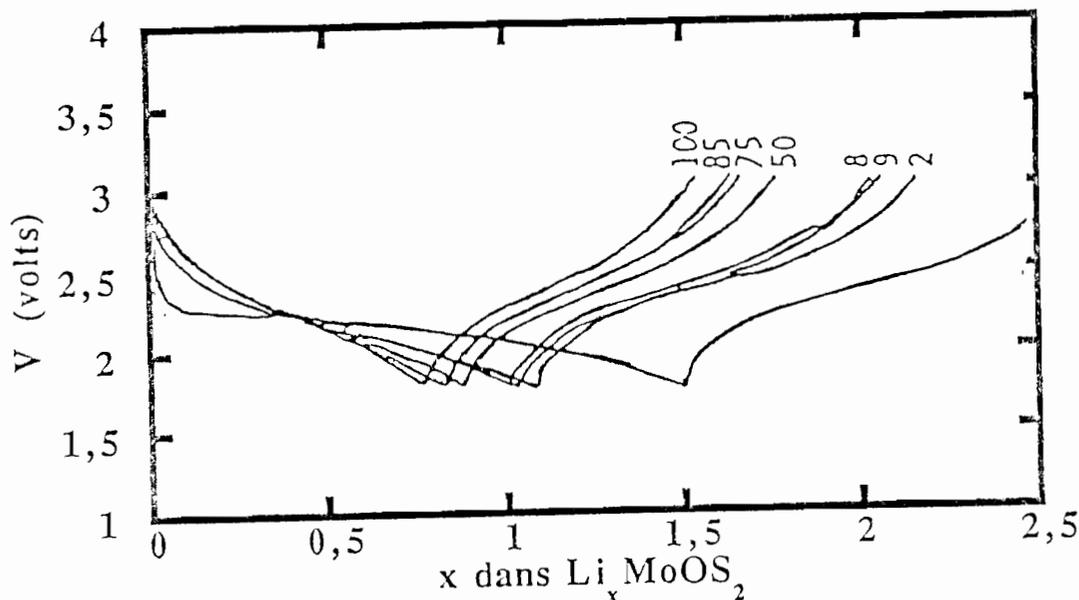


Figure I.1

Courbes de cyclage de batteries contenant  $\text{MoOS}_2$  comme matériau cathodique. La densité de courant est de  $1,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  pour les cycles 1, 2 et 8 et de  $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  pour tous les autres cycles [7].

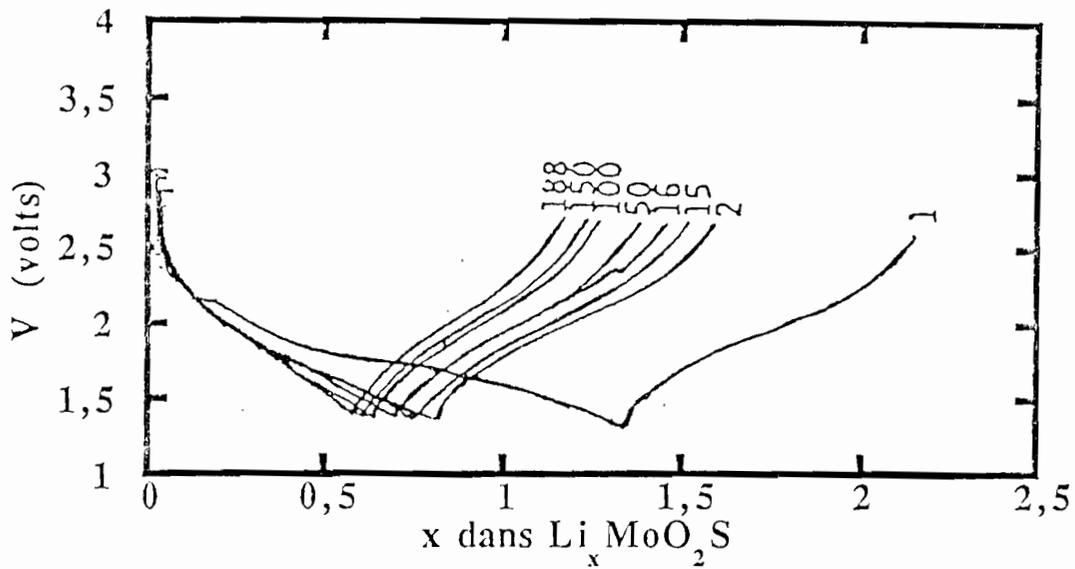


Figure 1.2

Courbes de cyclage de batteries contenant  $\text{MoO}_2\text{S}$  comme matériau cathodique. La densité de courant est de  $1,0 \text{ mA/cm}^2$  pour les 1er, 2ème et 15ème cycles et de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  pour les autres cycles [7].

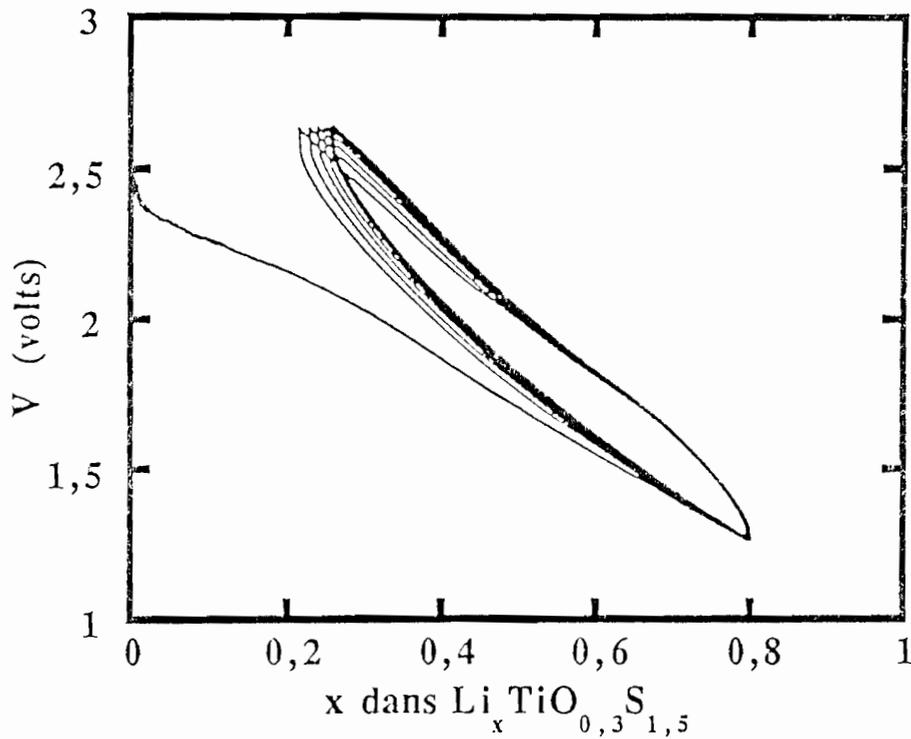


Figure 1.3

Courbe de cyclage d'une batterie contenant comme matériau cathodique une couche mince d'oxysulfure de titane. La densité de courant est de  $1 \mu\text{A/cm}^2$  entre 1,2 et 2,6 volts [9].

A côté de ces oxysulfures, la littérature en mentionne quelques autres qui n'ont fait jusqu'à ce jour, l'objet d'aucune investigation structurale, physicochimique ou électrochimique permettant de confirmer leur existence.

### I.3 AUTRES OXYSULFURES DE METAUX DE TRANSITION.

#### III.3.1 Oxysulfures de vanadium.

La thèse de J. Tudo [11] sur les sulfures de vanadium et sulfates de vanadyle, relate l'existence de différentes espèces, de formulation  $V_xO_yS_z$ , obtenues par traitement thermique de certains sulfures de vanadium dans une thermobalance sous oxygène sec (Tableau I.2).

En chauffant le trisulfure de divanadium,  $V_2S_3$ , Tudo a observé une augmentation de masse entre 135°C et 310°C correspondant à une formulation approximative  $V_2OS_3$ . Ce composé, si son existence se confirmait serait intéressant du point de vue électrochimique à cause du probable degré d'oxydation (IV) du métal. Au delà de 310°C, l'oxydation se poursuit jusqu'à la formation de  $V_2O_5$

L'oxydation des sulfures de formule générale  $V_4S_{5+x}$  ( $x = -0,16, 0,08$  et  $0,24$ ) se déroule comme précédemment, c'est à dire, par fixation d'oxygène sans changement de la teneur en soufre. A 190°C le produit oxydé a une composition de type  $V_4S_{5+x}O_{1-x}$ ,  $x$  prenant les valeurs ci-dessus indiquées. Entre 190°C et 310°C, une nouvelle fixation d'oxygène intervient pour conduire à la formulation  $V_4S_{5+x}O_{3-x}$ , pour les mêmes valeurs de  $x$ . A plus haute température, le soufre est éliminé sous forme de  $SO_2$  et on aboutit de nouveau à la formation de  $V_2O_5$ .

Comme  $V_4S_5$ , le monosulfure de vanadium fixe l'oxygène en deux temps. Entre 95°C et 240°C, l'augmentation de masse correspond à la la formation de  $VS_{1,00+x}O_{0,25-x}$ . A partir de 240°C jusqu'à 270°C, il se forme  $VS_{1,00+x}O_{0,50-x}$  (les valeurs de  $x$  ne sont pas précisées).

Dans tous les exemples évoqués ci-dessus, la prise de masse est interprétée comme une "fixation" d'oxygène. Les diagrammes de diffraction X ne révèlent pas de modification notable de la structure du sulfure de départ. Aucune mesure physicochimique n'a été effectuée sur ces phases permettant d'explicitier le mécanisme de fixation d'oxygène et une éventuelle variation du degré d'oxydation du vanadium

#### I.3.2 Oxysulfures de manganèse.

Dans le cadre d'une étude sur l'existence d'oxychalcogénures de manganèse, Batsanov et coll [12, 13] prétendent avoir obtenu deux oxysulfures de manganèse différents mais avec la

même formulation MnOS. Ils sont préparés soit par réaction de l'oxygène sur MnS [12] soit par sulfuration de MnO à 400°C en ampoule scellée [13].

**TABLEAU I.2**

*Tableau récapitulatif des phases  $V_xO_yS_z$  signalées par J.TUDO [11]*

SULFURE	TEMPERATURE	OXYSULFURE
$V_2S_3$	135°C à 310°C	$V_2OS_3$
$V_4S_{5+x}$	190°C	$V_4O_{1-x}S_{5+x}$
$x = -0,16; 0,08; 0,24$	310°C	$V_4O_{3-x}S_{5+x}$
VS	95°C à 240°C	$VO_{0,25-x}S_{1+x}$ (x inconnu)
	240°C à 270°C	$VO_{0,50-x}S_{1+x}$ (x inconnu)

Les résultats obtenus par ces auteurs lors des mesures par spectroscopie infrarouge, diffraction X et analyse thermique ne permettent cependant pas de conclure nettement à l'obtention de deux produits différents, ni à leur véritable nature d'oxysulfure.

Cette recherche bibliographique a permis de constater qu'il existe peu d'oxysulfures de métaux de transition. Si, de plus, on ne prend pas en compte les phases de structures très compactes, à priori peu favorables à une intercalation de lithium, nous n'avons véritablement trouvé que deux exemples dans des dérivés du molybdène et du titane. Encore faut-il noter que ces dernières phases sont mal connues du fait de leur caractère amorphe.

Ces résultats bibliographiques, s'ils nous laissent un large champ d'investigation, mettent aussi en lumière la grande difficulté qu'il y a à obtenir de telles phases et à les caractériser. Il est cependant encourageant de constater que les rares oxysulfures testés en tant que matériaux de positives dans des batteries au lithium (dérivés du molybdène et de titane) ont montré des performances électrochimiques assez prometteuses, d'une part en terme de capacité énergétique et d'autre part, sur la tenue en cyclage.

## II CALCULS THEORIQUES

En fonction de la plus grande covalence de la liaison métal-soufre comparée à la liaison métal-oxygène, on admet aisément que les orbitales *d* vides du métal de transition se trouveront à un niveau énergétique plus élevé dans les sulfures que dans les oxydes. On comprend bien alors les potentiels électrochimiques plus élevés dans ces derniers composés en liaison avec un couple rédox situé plus bas dans l'échelle des énergies. Afin de quantifier cette variation et d'estimer l'effet d'une substitution oxygène-soufre sur le potentiel théorique d'une batterie au lithium, nous avons effectué des calculs de structure électronique sur des groupements de formule générale  $MX_6$  ( $X = S, O$  et  $M =$  métal de transition). Ces calculs ont utilisé la méthode de Hückel étendue [14] et ont pris en compte des structures presque toujours hypothétiques puisque les matériaux comportant un environnement mixte oxygène-soufre et susceptibles de jouer le rôle de matériaux cathodiques dans les batteries au lithium ne sont qu'en très petit nombre, et leur structure n'est pas connue.

### II.1 MODELES ET CALCULS THEORIQUES

Les composés des éléments situés à gauche de la première série des éléments de transition (Ti, V, Cr et Mn) sont les plus étudiés dans le cadre de la recherche sur les positives pour batteries au lithium. Ils présentent le plus souvent une coordinence 6 du métal. Nous avons donc effectué nos calculs sur des groupements de formule générale  $MO_{6-n}S_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$  et  $6$ ). Une première série de calculs a été réalisée sur des dérivés hypothétiques du titane en considérant pour les distances métal-soufre et métal-oxygène, celles rencontrées dans  $TiS_2$  et  $TiO_2$ . Nous avons ensuite appliqué un raisonnement similaire aux dérivés du vanadium mais en tentant cette fois de nous rapprocher des phases connues, notamment par l'introduction éventuelle d'une liaison vanadyle.

Les calculs des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires par la méthode de Hückel sur chaque complexe  $MO_{6-n}S_n$  ont été réalisés en utilisant la théorie de la combinaison linéaire des orbitales atomique. Les orbitales atomiques le plus souvent utilisées dans ces calculs sont de type Slater [STO (Slater Type Orbitals)] dont l'expression générale est:

$$c^\infty r^{n-1} [c_1 \exp(-z_1 r) + c_2 \exp(-z_2 r)] Y(q, f) \quad [15]$$

où  $z$  est un exposant orbitalaire et  $c$  un coefficient d'amplification. Pour les orbitales  $p$  et  $s$ , la deuxième expression de la somme n'est pas nécessaire. Ainsi dans les calculs, on ne prendra pas en considération les paramètres  $z_2$  et  $c_2$  pour ces orbitales (Tableau I.3).

Avec un atome métallique  $M^{4+}$  et le soufre et l'oxygène au degré -2, chaque groupement  $MO_{6-n}S_n$  a une charge formelle de -8 électrons.

## II.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans les diagrammes d'orbitales moléculaires calculés en tenant compte des hypothèses précédentes sur les charges ioniques et les symétries, nous nous sommes surtout intéressés à la variation du niveau de l'orbitale vide de plus basse énergie (en anglais, LUMO pour Lower Unoccupied Molecular Orbital). C'est en effet cette orbitale qui va accueillir les électrons donnés par le lithium au cours de son intercalation dans le réseau hôte et définir le potentiel de fonctionnement de la batterie.

**TABLEAU 1.3**

*Paramètres utilisés pour les calculs des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires dans les complexes  $[MO_{6-n}S_n]^{8-}$*

$H_{ii}$ : niveau d'énergie de l'orbitale atomique de départ.

Atome	Orbitale	$H_{ii}$ (eV)	$z_1$	$c_1$	$z_2$	$c_2$
O	2s	-32,20	2,27	1		
	2p	-14,80	2,27	1		
S	3s	-20,00	2,12	1		
	3p	-11,00	1,82	1		
Ti	3d	-10,81	4,55	0,42	1,40	0,78
	4s	-8,97	1,07	1		
	4p	-5,44	0,67	1		
V	3d	-11,00	4,75	0,47	1,70	0,70
	4s	-8,81	1,3	1		
	4p	-5,52	1,3	1		

En considérant que ce transfert électronique ne modifie pas le diagramme d'orbitales, on peut calculer la différence d'énergie par rapport à l'énergie de première ionisation du lithium, c'est à dire au couple  $Li/Li^+$  (-5,4 eV). Cette différence représente le potentiel théorique de la batterie à l'équilibre.

### II.3.1 Les complexes du titane $[\text{TiO}_{6-n}\text{S}_n]^{8-}$ .

Les distances Ti-S (2,43 Å) et Ti-O (2,005 Å) considérées dans les calculs des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires des complexes  $\text{TiO}_{6-n}\text{S}_n$  sont celles rencontrées dans  $\text{TiS}_2$  [16] et dans  $\text{TiO}_2$  [17]. Dans ces deux composés, le titane se trouve dans un octaèdre régulier avec une seule distance métal-ligand. Selon les proportions relatives de soufre et d'oxygène, on obtient les différentes représentations schématisées sur la figure I.4. L'axe z a été pris comme l'axe principal de symétrie et à chaque complexe  $\text{TiO}_{6-n}\text{S}_n$  correspond un groupe de symétrie représenté par le symbole de Schoenflies. On remarquera que certaines formulations présentent des isomères. L'évolution de l'énergie totale (Tableau I.4 et Figure I.5) lorsque l'on passe de  $\text{TiO}_6$  à  $\text{TiS}_6$  par substitution progressive de l'oxygène par le soufre moins électronégatif, correspond tout à fait ce que l'on attend. Pour les formulations qui présentent des isomères, on peut, à partir de ces calculs, déduire l'isomère le plus stable.

**TABLEAU I.4**

*Différentes molécules du système  $\text{TiO}_{6-n}\text{S}_n$ , leurs symétries et leurs énergies totales calculées.*

Molécule	Symétrie	Energie (eV)
$\text{TiO}_6$	Oh	-930,44
$\text{TiO}_5\text{S}$	C4v	-885,51
trans- $\text{TiO}_4\text{S}_2$	D4h	-840,45
cis- $\text{TiO}_4\text{S}_2$	C2v	-840,22
$\text{TiO}_3\text{S}_3$	C3v	-794,94
$\text{TiO}_3\text{S}_3$	C2v	-794,58
trans- $\text{TiO}_2\text{S}_4$	D4h	-749,47
cis- $\text{TiO}_2\text{S}_4$	C2v	-749,08
$\text{TiOS}_5$	C4v	-699,39
$\text{TiS}_6$	Oh	-651,99

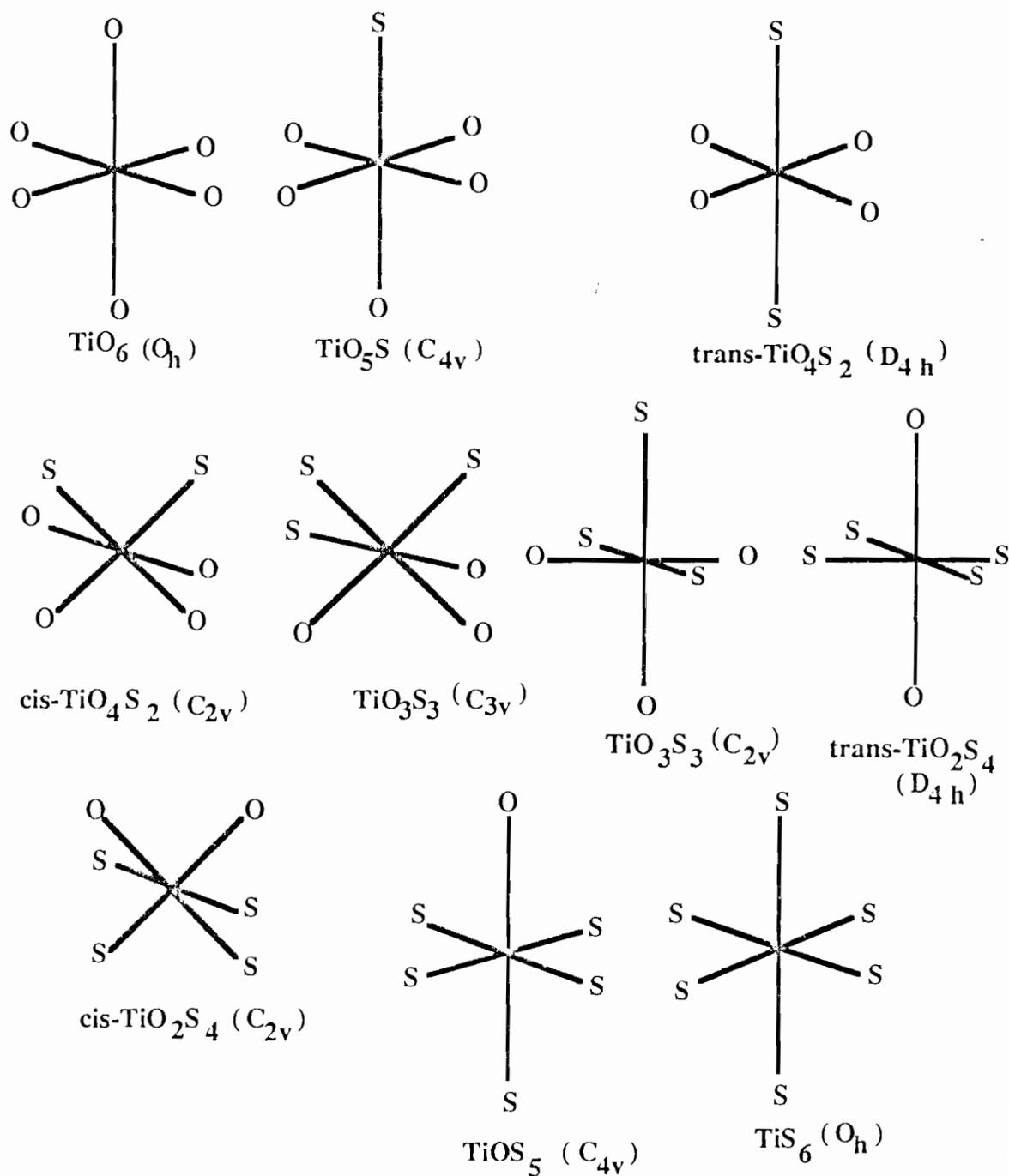


Figure I.4

*Différents environnements du titane de formulation générale  $\text{TiO}_{6-n}\text{S}_n$  et les symétries correspondantes*

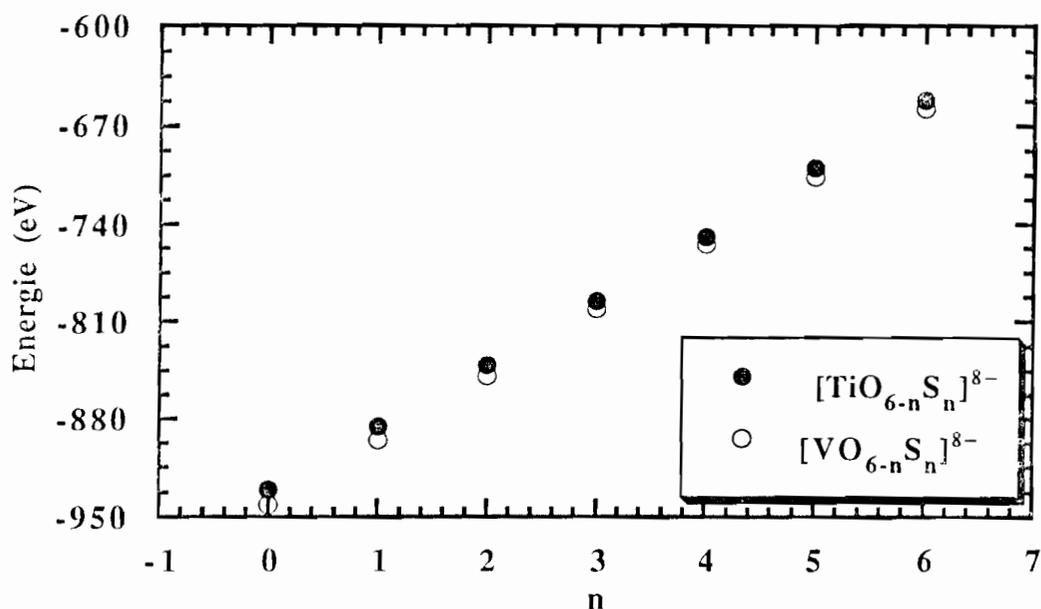


Figure 1.5

Variation de l'énergie totale des complexes  $[VO_{6-n}S_n]^{8-}$  et  $[TiO_{6-n}S_n]^{8-}$  en fonction de  $n$

Le tableau I.5 rassemble les différences de potentiels entre les premiers niveaux vides des groupements  $[TiO_{6-n}S_n]^{8-}$  considérés et le couple  $Li/Li^+$ . Les potentiels théoriques ainsi obtenus sur les dérivés du titane sont remarquablement proches des potentiels de batteries en circuit ouvert que l'on peut mesurer pour  $TiS_2$  (2,7, volts) par exemple, ou divers oxydes, la différence entre l'oxyde pur et le sulfure pur se situant à une valeur parfaitement compatible avec les données expérimentales. Il est important de souligner que, d'après ces résultats, une faible oxygénation du sulfure provoque une variation notable du potentiel alors que la sulfuration de l'oxyde ne modifie pas le potentiel avant la substitution de la moitié des atomes d'oxygène. Précisons enfin que, dans ces calculs de potentiels, nous n'avons considéré que les isomères les plus stables.

### II.3.2 Les complexes du vanadium $[VO_{6-n}S_n]^{8-}$

A l'inverse du titane, il n'existe pas dans la littérature, un oxyde de vanadium où le métal se trouve dans un octaèdre régulier. Dans la plupart des cas, le site du métal est distordu avec plusieurs distances V-O. C'est pourquoi, dans un souci d'être le plus proche possible des phases existantes, nous avons considéré la distance vanadium-oxygène du groupement vanadyle (1,58 Å)

dans  $V_2O_5$  [18] et la distance moyenne V-O (1,93 Å) dans  $VO_2$  [19]. Pour ce qui concerne la distance V-S, nous avons considéré celle rencontrée dans  $VS_2$  (2,35 Å) [20].

**TABLEAU I.5**

*Energie de l'orbitale vide la plus basse et potentiel théorique correspondant pour les différents  $[TiO_{6-n}S_n]^{8-}$  par rapport au couple  $Li/Li^+$  à -5,40 eV*

Composé	LUMO (eV)	Potentiel théorique (volts)
$TiO_6$	-8,95	3,55
$TiO_5S$	-8,95	3,55
trans- $TiO_4S_2$	-8,95	3,55
mer- $TiO_3S_3$	-8,56	3,16
trans- $TiO_2S_4$	-8,25	2,85
$TiOS_5$	-8,03	2,63
$TiS_6$	-7,97	2,57

Les modèles pris en compte dans cette deuxième série de calculs sur les dérivés du vanadium tiennent compte de la présence ou non de la courte liaison vanadium-oxygène. C'est ainsi que dans les groupements  $VO_6$ ,  $VO_5S$  et  $VOS_5$ , nous avons introduit la liaison vanadyle (Figure I.6). Dans les trois autres groupements mixtes ( $VO_4S_2$ ,  $VO_2S_4$  et  $VO_3S_3$ ) seule la simple liaison V-O a été considérée. Pour le groupement  $VS_6$ , le modèle est un octaèdre régulier autour du vanadium comme dans le disulfure. Notons enfin que pour des raisons de commodité avec le programme de calcul utilisé, nous avons considéré que le vanadium était dans le plan carré ce qui n'est pas réellement le cas dans les phases existantes. Comme précédemment, et pour les mêmes raisons, on observe une augmentation de l'énergie totale lorsque l'on passe progressivement de  $VO_6$  à  $VS_6$  (Tableau I.6 et Figure I.5).

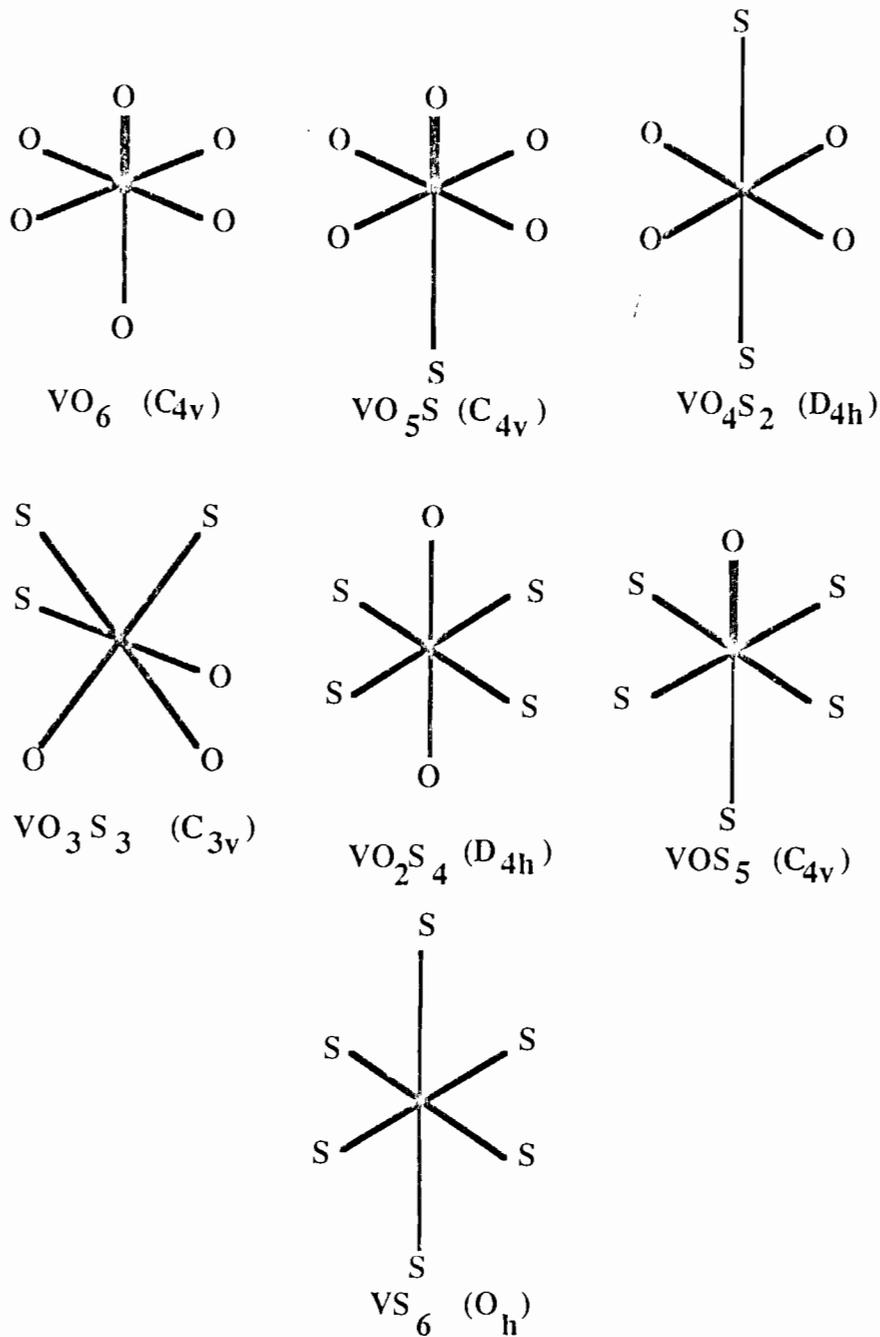


Figure 1.6

Différents environnements du vanadium de formulation  $VO_{6-n}S_n$  et les symétries correspondantes

TABLEAU I.6

*Différentes molécules du système VO<sub>6-n</sub>S<sub>n</sub>, leurs symétries et leurs énergies totales calculées.*

Molécules	Symétries	Energies (eV)
VO <sub>6</sub>	C4v	-941,66
VO <sub>5</sub> S	C4v	-895,39
VO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	D4h	-848,89
VO <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	C3v	-800,86
VO <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	D4h	-754,29
VOS <sub>5</sub>	C4v	-705,80
VS <sub>6</sub>	Oh	-657,49

De la même façon que dans les dérivés du titane, nous avons effectué le calcul des potentiels théoriques des complexes du vanadium par rapport au couple Li/Li<sup>+</sup> (Tableau I.7).

TABLEAU I.7

*Energie de l'orbitale vide la plus basse et potentiel théorique correspondant pour les différents [VO<sub>6-n</sub>S<sub>n</sub>]<sup>8-</sup> par rapport au couple Li/Li<sup>+</sup> à -5,40 eV*

Composé	LUMO (eV)	Potentiel théorique (volts)
VO <sub>6</sub>	-9,89	4,49
VO <sub>5</sub> S	-9,89	4,49
VO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	-9,89	4,49
VO <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	-9,55	4,15
VO <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	-9,50	4,10
VOS <sub>5</sub>	-9,36	3,96
VS <sub>6</sub>	-9,12	3,72

Si comme dans le cas des dérivés du titane, on observe qu'une faible oxygénation du sulfure entraîne une augmentation du potentiel alors qu'une faible sulfuration ne produit aucun effet, on note par contre que les valeurs de ces potentiels sont plus élevées que dans le cas du titane et assez éloignées des valeurs expérimentales. A titre d'exemple, le potentiel à l'équilibre d'une pile contenant V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme matériau cathodique est de 3,5 volts.

Si l'élévation du potentiel lorsque l'on passe du titane au vanadium est en parfait accord avec un abaissement des niveaux  $d$  du métal de transition lorsqu'on se déplace vers la droite du tableau périodique, l'importance de l'écart observé provient sans doute du caractère approché de notre modèle. Ce dernier ne prend en compte qu'un cluster que nous avons volontairement considéré le plus symétrique possible et reste sans doute fort éloigné du matériau réel.

Néanmoins cette étude préliminaire est très enrichissante d'un double point de vue. Elle nous a tout d'abord permis de constater la validité des idées à la base de cette étude. En effet, les rares oxysulfures de métaux de transition rencontrés dans la littérature et qui ont été testés comme matériaux cathodiques dans des batteries au lithium ont montré effectivement un comportement intermédiaire entre les oxydes et les sulfures des dits métaux avec des performances en cyclage très intéressantes. Le second aspect avait pour objectif de vérifier par une approche théorique l'idée "à priori" de l'évolution des potentiels des batteries selon le caractère plus ou moins "oxygéné" des positives les constituant. Les calculs que nous avons effectués à cet effet ont donné des résultats qui confortent cette idée et qui permettent désormais de quantifier l'évolution des niveaux rédox de diverses espèces.

## REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, P. Laruelle, *J. Solid State Chem.* **26**, 185 (1978).
- [2] J.D. McCullough, L. Brewer, L.A. Bromley, *Acta Cryst.*, **1**, 287 (1948).
- [3] F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 791 (1962).
- [4] K. Stocks, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.*, **463**, 105 (1980).
- [5] G. A. Eisman, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.*, **43**, 225 (1982).
- [6] G. Spengler, A. Weber, *Chem. Ber.*, **92**, 2163 (1959).
- [7] K. C. Abraham, D. M. Pasquariello, E.B. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 576 (1989).
- [8] J. R. Lince, *J. Mater. Res.*, **5**, 218 (1990).
- [9] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, *Mat. Sci. Eng.*, **B3**, 19 (1989).
- [10] D. Gombeau, C. Guimon, G. Pfister Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy, *Surf. Sci.*, **254**, 81 (1991)
- [11] J. Tudo, *Rev. Chim. Miner.*, **2**, 53 (1965)
- [12] S.S. Batsanov, L.I. Gorogotskaya, *Zh. Neorg. Khimii*, **4**, 62 (1959).
- [13] S. S. Batsanov, O.I. Ryabinina, *Inorg. Mat.*, **1**, 1223 (1965).
- [14] R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
- [15] T. A. Albright, J. K. Burdet, M. Whangbo, "*Orbital Interactions in Chemistry*". Wiley-Interscience Publication , 1985.
- [16] I. Oftedal, *Z. Phys. Chem.* , **134**, 301 (1928).
- [17] W. H. Baur, A. A. Khan, *Acta Cryst.*, **B24**, 1968 (1982).
- [18] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.*, **C42**, 1467 (1986).
- [19] J. M. Longo, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 420 (1970)
- [20] D. W. Murphy, C. Cros, F. J. Di Salvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.*, **16**, 3027 (1977).

**CHAPITRE II**  
**SYNTHESES ET ANALYSES**

## CHAPITRE II

### SYNTHESES ET ANALYSES

Dans le premier chapitre, nous avons montré à travers les rappels bibliographiques qu'il existe très peu d'oxysulfures de métaux de transition. Nous avons donc été amenés à tester divers procédés de synthèse en veillant à ne pas utiliser de moyen trop énergique. Ces essais peuvent être regroupés en trois grandes catégories:

- oxygénation de sulfures.
- sulfuration d'oxydes.
- réactions de condensations ioniques en solution.

Puisqu'il s'agissait de proposer de nouveaux matériaux de positive pour batteries au lithium, le choix des métaux de transition a été dicté par un double impératif de coût et du potentiel redox mis en jeu au cours de l'intercalation du lithium. Nous nous sommes donc limités à la première série des éléments de transition et, parmi ceux-ci, au titane, vanadium et manganèse, garants d'un degré d'oxydation élevé.

#### I OXYGENATION DES SULFURES

La tentative d'oxygénation d'un sulfure en vue d'obtenir un oxysulfure a été réalisée sur le sulfure de manganèse MnS. Plutôt que d'effectuer la réaction sur le produit commercial  $\alpha$ -MnS bien cristallisé, nous avons préféré utiliser un matériau plus réactif préparé par une méthode de "chimie douce", dont on peut penser qu'il nécessitera pour une oxygénation ultérieure, des températures plus basses que la forme cristallisée. Le sulfure de manganèse a été obtenu par mélange équimolaire de solutions de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (38 grammes dans  $80 \text{ cm}^3$  d'eau) et de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (48 grammes dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau). Il précipite un composé de couleur saumon qui est filtré, abondamment lavé avec de l'eau puis séché sous atmosphère d'argon dans un dessiccateur, car ce composé s'oxyde rapidement à l'air. La caractérisation de ce sulfure par diffraction des rayons X (Tableau II.1) montre qu'il s'agit de la forme gamma qui cristallise dans le système hexagonal [1].

Nous avons alors cherché à oxygéner MnS par deux voies.

La première cherche à utiliser l'instabilité de ce sulfure à l'air libre. Dès le contact avec l'atmosphère, on observe un changement de couleur du composé qui passe du saumon au brun. Après 48 heures d'une telle exposition, une analyse quantitative du produit a été effectuée par dispersion des rayons X dans un microscope électronique à balayage (MEB) Jeol JMS-35C couplé

à un analyseur Trécor TN-5500 [EDX (Electron Dispersion X-rays)]. Il convient de noter que l'appareil utilisé ne permet pas de doser les éléments légers ( $Z < 10$ ) et que l'oxygène n'a pas été pris en compte dans cette analyse. Les résultats du dosage donnent un rapport Mn/S moyen de  $1,19 \pm 0,02$  pour la phase MnS de départ alors que ce rapport devient beaucoup plus élevé et très dispersé (1,7 à 4,6) pour la phase obtenue après exposition à l'air. Ces valeurs sont un signe évident d'une perte de soufre.

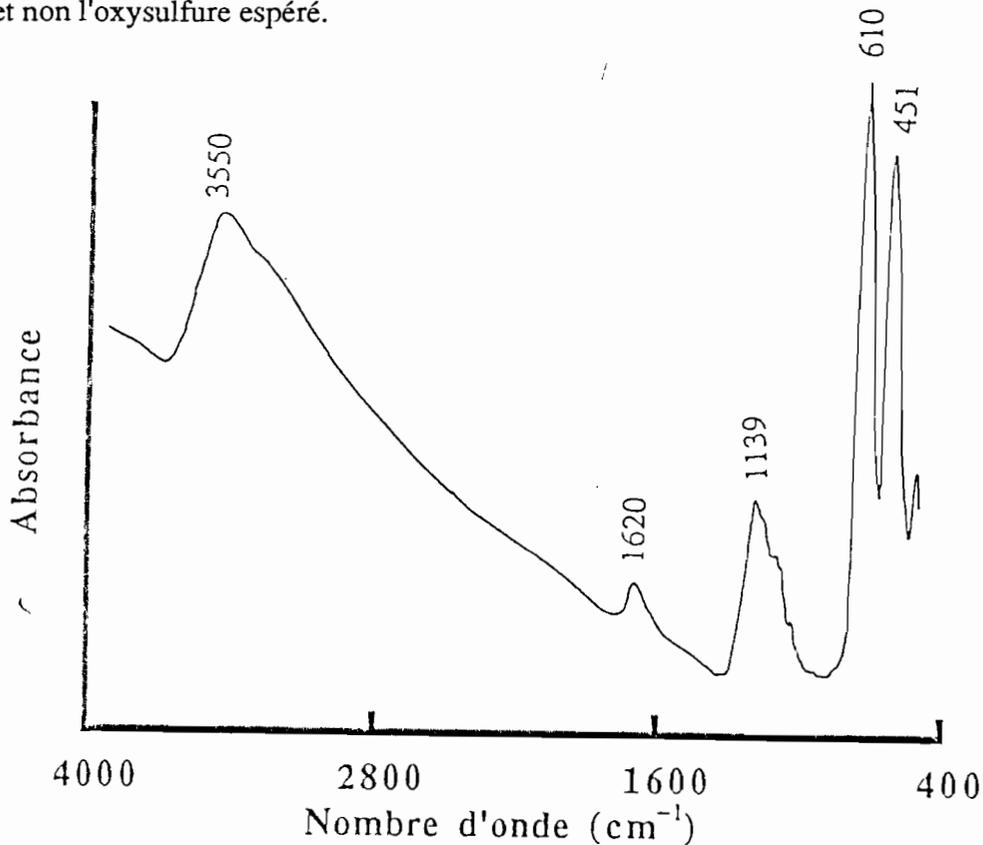
**TABLEAU II.1**  
*Relevé des distances réticulaires de MnS obtenu par  
précipitation ( $\gamma$ -Mns)*

$$a = 3,979 \pm 0,005 \text{ \AA}; c = 6,447 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

d observé			d littérature [1]	
d (Å)	100I/I <sub>0</sub>	hkl	d (Å)	100I/I <sub>0</sub>
3,452	59	100	3,45	98
3,221	100	002	3,22	100
3,045	18	101	3,04	75
2,355	17	102	2,35	24
1,9915	67	110	1,99	98
1,8243	10	103	1,82	60
1,6942	47	112	1,69	61

Le deuxième procédé a consisté à oxygéner le sulfure par réaction avec de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de concentration 30%, diluée dix fois (10 cm<sup>3</sup> dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau). L'oxygénation étant plus vive dans ce cas que précédemment, la transformation du MnS en une poudre brune se fait rapidement (une demi-heure environ) et on constate une perte de soufre sous forme d'un dégagement de SO<sub>2</sub>. Les analyses EDX du composé obtenu aboutissent à des résultats beaucoup plus homogènes avec un rapport moyen Mn/S égal à  $2,43 \pm 0,05$  qui confirme le départ de soufre constaté lors de la réaction.

L'étude par spectroscopie infrarouge des composés obtenus par les deux types d'oxydation permet d'obtenir un spectre (Figure II.1), qui comporte un pic à  $1139\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement  $[\text{SO}_4]^{2-}$  et des pics caractéristiques des vibrations Mn-O à  $610$  et  $451\text{ cm}^{-1}$  tels qu'ils sont observés dans  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Un test au  $\text{BaCl}_2$  donne un précipité de sulfate de baryum qui confirme la formation des groupements  $[\text{SO}_4]^{2-}$  au cours de l'oxygénation. Les observations ci-dessus montrent que le produit formé dans les deux cas est un mélange d'oxyde et de sulfate et non l'oxysulfure espéré.



*Figure II.1*

*Spectre infrarouge du composé obtenu après oxydation de  $\text{MnS}$*

## II SULFURATION DES OXYDES

Les essais effectués ont cherché à obtenir un oxysulfure de manganèse à partir de la réaction entre le monoxyde de manganèse ( $\text{MnO}$ ) et le soufre élémentaire suivant la procédure brièvement décrite par Batsanov et coll.[2] (voir chapitre I). Cet oxyde de manganèse, disponible commercialement bien cristallisé, est instable à l'air sous une forme plus divisée et il se transforme en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Dans le cadre de la sulfuration ultérieure envisagée, l'utilisation d'une telle variété plus

réactive présentait un avantage indéniable. C'est pourquoi nous avons été amenés à synthétiser cet oxyde de manganèse par des procédés de chimie douce. Cette synthèse est réalisée en deux étapes.

La première consiste à préparer le carbonate de manganèse  $\text{MnCO}_3$ . Il est obtenu en ajoutant lentement une solution de 50 grammes de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau à une solution de 35 grammes de carbonate d'ammonium dans  $150 \text{ cm}^3$  d'eau. La réaction est réalisée à température ambiante sous forte agitation mécanique. Le carbonate de manganèse de couleur blanche qui précipite, est filtré puis séché dans un dessiccateur sous atmosphère d'argon pour éviter son oxydation par l'air.

La seconde phase consiste à décomposer thermiquement le carbonate obtenu lors de la précédente étape en libérant le dioxyde de carbone. Un chauffage sous vide dynamique ( $10^{-4}$  atm) à  $350^\circ\text{C}$  a été réalisé pendant 24 heures. L'oxyde obtenu a une coloration verte et est très instable à l'air où il prend rapidement une coloration brune. Cependant, il faut noter que sa stabilité s'accroît avec une prolongation de la durée de chauffe, améliorant sans doute sa cristallinité mais diminuant en contre-partie sa réactivité avec le soufre.

En raison de cette facile oxydation à l'air du  $\text{MnO}$  obtenu, il a été conservé et manipulé en boîte sèche sous atmosphère d'azote. Des mélanges de soufre élémentaire et de l'oxyde de manganèse dans les rapports molaires  $\text{MnO/S} = 2, 4/3, 1, 4/5, 2/3$  et  $1/2$  ont été introduits dans des tubes de silice, scellés sous vide puis portés à  $350^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. L'observation à l'oeil nu des échantillons après chauffage montre, lorsque le rapport est inférieur à 1, un excès de soufre n'ayant pas réagi. Les analyses EDX révèlent une grande inhomogénéité dans les différentes préparations ( $\text{Mn/S}$  pouvant varier de 0,5 à 5 d'un point à l'autre d'une même préparation) sauf pour la préparation  $\text{MnO/S} = 1$  où le rapport  $\text{Mn/S}$  est égal à  $1 \pm 0,05$ . Cette phase homogène serait donc la seule que l'on puisse obtenir à partir des mélanges initiaux annoncés ci-dessus, les teneurs supérieures en soufre correspondant à un excès de soufre et les teneurs inférieures à des phases très inhomogènes.

Si ces résultats d'analyse EDX vont bien dans le sens de la formation d'un oxysulfure  $\text{MnOS}$ , la diffraction électronique et la spectroscopie infrarouge vont, elles, dans le sens contraire. En effet, il est possible d'observer des anneaux de diffraction par microscopie électronique. Les distances réticulaires calculées à partir de ce diagramme de diffraction sont en bon accord avec le diagramme de diffraction de la forme alfa de  $\text{MnS}$  tel qu'on le trouve dans la littérature [3] (Tableau II.2). Il convient de noter que la différence entre les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  de  $\text{MnS}$  réside d'une part dans leur mode d'obtention et d'autre part dans les systèmes où ils cristallisent. En effet, alors que la première, qui cristallise dans le système cubique, est obtenue d'après la littérature par union des

éléments entre 300 et 650°C ce qui renforce sa stabilité, la seconde a une maille hexagonale et s'obtient par condensation ionique en solution à température ambiante. Cette dernière est moins stable et plus réactive comme on l'a constaté plus haut. La spectroscopie infrarouge révèle l'existence d'un pic à 1139 cm<sup>-1</sup>, caractéristique du groupement [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, signature évidente de la présence de sulfate de manganèse. Notons que la présence de ces deux espèces n'est pas en contradiction avec les résultats d'EDX décrits plus haut puisque, dans les deux cas, le rapport Mn/S est égal à 1.

**TABLEAU II.2**

*Relevé des distances réticulaires observées dans les composés Mn-O-S et α-MnS [3]*

Mn-O-S (diffraction élec.)		α-MnS (diffraction X) [2]	
d <sub>obs</sub> (Å)	Intensité	d <sub>obs</sub> (Å)	100I/I <sub>0</sub>
3,461	faible	3,015	14
2,618	forte	2,612	100
1,854	forte	1,847	50
		1,575	6
1,534	moyenne	1,509	20
1,326	faible	1,306	8
1,175	moyenne	1,168	20

Les modes de synthèse que nous avons utilisés jusqu'ici conduisent à la formation d'un mélange de phases contenant à chaque fois un sulfate, et non l'oxysulfure souhaité. Il faut sans doute voir dans ces échecs l'effet de réactions trop énergiques. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers des réactions de condensation ionique en solution qui sont beaucoup plus douces.

### III LES SYNTHÈSES EN SOLUTION.

En 1978, Chianelli et coll [4] ont mis au point la synthèse de sulfures de métaux de transition par réaction en solution à température ambiante entre un sel métallique et le sulfure de lithium Li<sub>2</sub>S. C'est ainsi que TiS<sub>2</sub> est obtenu par réaction entre TiCl<sub>4</sub> et Li<sub>2</sub>S dans l'acétonitrile. Depuis lors, divers auteurs ont utilisé ce processus pour préparer des sulfures. Nous citerons plus particulièrement la synthèse de NiPS<sub>3</sub> amorphe réalisée par réaction dans l'eau et à température ambiante, entre Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> et NiCl<sub>2</sub> [5,6].

Nous avons cherché à mettre en oeuvre un processus identique à partir de sels contenant déjà une liaison métal-oxygène assez forte. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur les sels de vanadyle et de titanyle et plus particulièrement sur le sulfate et les chlorures ( $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{VOCl}_2$  et  $\text{TiOCl}_2$ ).

La réaction a lieu entre les sels métalliques et le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99% Analyticals Carlo Erba) qui est le seul sulfure hydraté de métal alcalin qui existe dans le commerce. La réaction chimique envisagée peut s'écrire:



### III.1 CHOIX DU SOLVANT.

L'un des principaux problèmes, dans le type de réaction que nous venons d'évoquer, est incontestablement le choix du solvant. En effet, ce dernier doit solubiliser au maximum les éléments de la réaction ainsi que les éventuels produits formés à côté du composé que l'on cherche à obtenir. Ce composé, aussi bien que les éléments de la réaction, doit être stable dans le milieu réactionnel. Les réactifs solides envisagés ainsi que les sels formés à côté de l'éventuel oxysulfure, sont particulièrement solubles dans l'eau comme l'indique le tableau II.3. Les chlorures de vanadyle ( $\text{VOCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50% Analyticals Carlo Erba) et de titanyle (fourni par Rhône-Poulenc et non commercialisé) utilisés sont des solutions aqueuses à une concentration 50% pour le premier, en milieu acide (pH = 2,9) de concentration 48% pour le second. Ce choix est bien sûr très intéressant du double point de vue du prix de revient de la synthèse et de la facilité de la manipulation.

**TABLEAU II.3**

*Solubilités des réactifs et des sels formés lors de la synthèse de l'oxysulfure de vanadium.*

COMPOSE	$\text{VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	NaCl
SOLUBILITE (en g/l)	176	190	278	360

### III.2 ESSAI DE SYNTHÈSE DE L'OXYSULFURE DE TITANE

Le processus réactionnel a lieu de la façon suivante: à une solution diluée de  $\text{TiOCl}_2$  ( $15\text{ cm}^3$  de  $\text{TiOCl}_2\cdot 2\text{HCl}$  dans  $50\text{ cm}^3$  d'eau) on ajoute progressivement une solution de sulfure de sodium (9 g dans  $50\text{ cm}^3$  d'eau). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation mécanique

permanente à température ambiante pendant 24 heures. On obtient dès le départ un précipité de couleur blanche, qui au fil du temps, devient jaunâtre. A la fin de la réaction, le précipité est filtré, abondamment lavé à l'eau puis séché à l'étuve à 100°C. En évaporant l'eau du filtrat, on obtient une poudre blanche identifiée par diffraction X comme étant NaCl. L'obtention de ce sel va bien dans le sens de la réaction prévue.

L'analyse du composé par dispersion des rayons X (EDX) au microscope électronique à balayage permet d'obtenir un rapport moyen Ti/S égal à  $0,93 \pm 0,03$  en accord avec la formulation TiOS. Cependant, l'étude du composé par spectroscopie infrarouge (Figure II.2) révèle une fois encore la présence des groupements  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , présence confirmée par un test au chlorure de baryum qui donne une abondante précipitation de sulfate de baryum. Enfin, malgré sa médiocre qualité, le diagramme de diffraction X de la phase obtenue permet de conclure à la présence du sulfate de titanyle ( $\text{TiOSO}_4$ ) qui est insoluble dans l'eau.

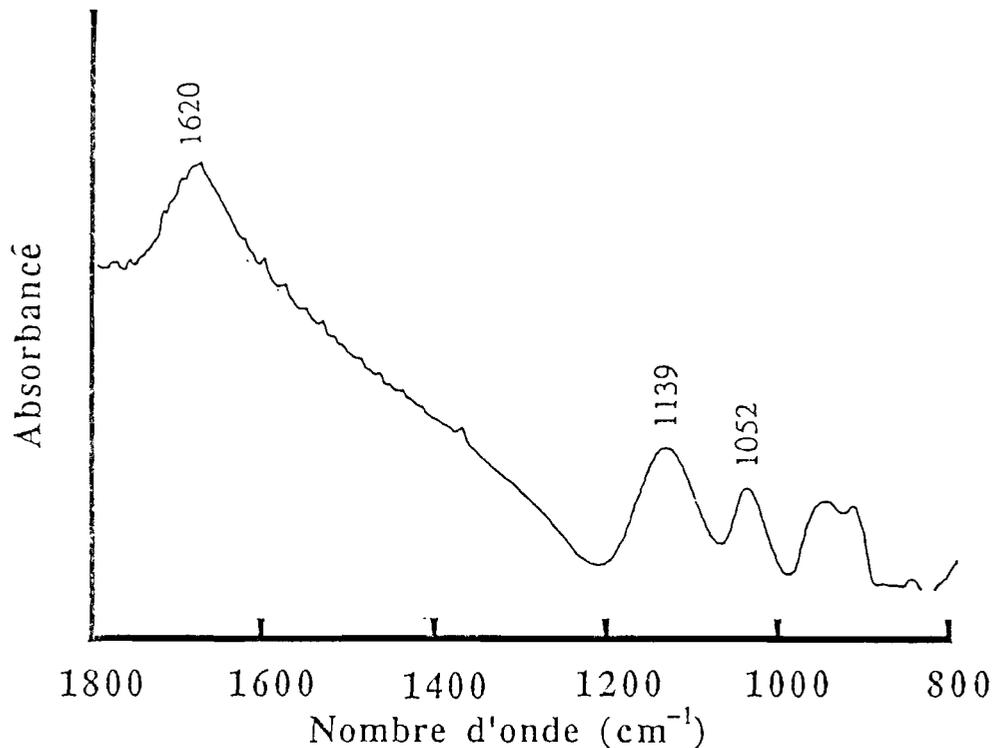


Figure II.2

*Spectre d'absorption infrarouge de la phase obtenue par réaction entre le chlorure de titanyle et le sulfure de sodium. On note la présence des vibrations des groupements  $[\text{SO}_4]^{2-}$  entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$*

### III.3 ESSAI DE SYNTHÈSE DE L'OXYSULFURE DE VANADIUM.

#### I.3.1 Processus réactionnel.

On ajoute progressivement une solution de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (18 g dans  $100\text{ cm}^3$  d'eau) à une solution diluée de chlorure de vanadyle ( $20\text{ cm}^3$  dans  $50\text{ cm}^3$  d'eau). Comme dans le cas de la réaction avec le sel de titanyle, le processus se déroule à température ambiante et sous agitation mécanique. On observe la formation immédiate d'une poudre de couleur grise. Afin de déterminer l'influence du temps de la réaction sur le produit obtenu, des essais d'une durée de 12 heures, 24 heures, 3 jours et une semaine ont été réalisés. Les poudres ainsi obtenues sont filtrées, puis abondamment lavées à l'eau dans le but d'éliminer complètement le sulfate ou le chlorure de sodium, selon le cas, mais aussi les produits n'ayant éventuellement pas réagi. De tous ces essais, seul celui dont la durée de réaction est de 12 heures a donné une poudre dont l'analyse EDX conduit à un rapport atomique V/S égal à 1. On constate cependant la présence importante de sodium avec un pourcentage atomique de l'ordre de 20% qui montre que la réaction est incomplète. Dans les autres essais, ce rapport est proche de 2 (avec une dispersion de  $\pm 0,2$ ) et l'on n'observe pratiquement plus de trace de sodium. Ceci est confirmé par une analyse par spectroscopie d'absorption atomique qui montre un pourcentage massique moyen de 0,02 pour le sodium. Par la suite, le temps de réaction a été fixé à 24 heures tout au long de ce travail. Nous avons ensuite procédé au séchage du produit obtenu après filtration afin d'éliminer le solvant de la réaction. Pour cela, il a été porté à  $100^\circ\text{C}$  à l'étuve pendant 24 heures; on obtient alors un produit qui perd son état pâteux et devient pulvérulent.

#### III.3.2 Caractérisation des filtrats

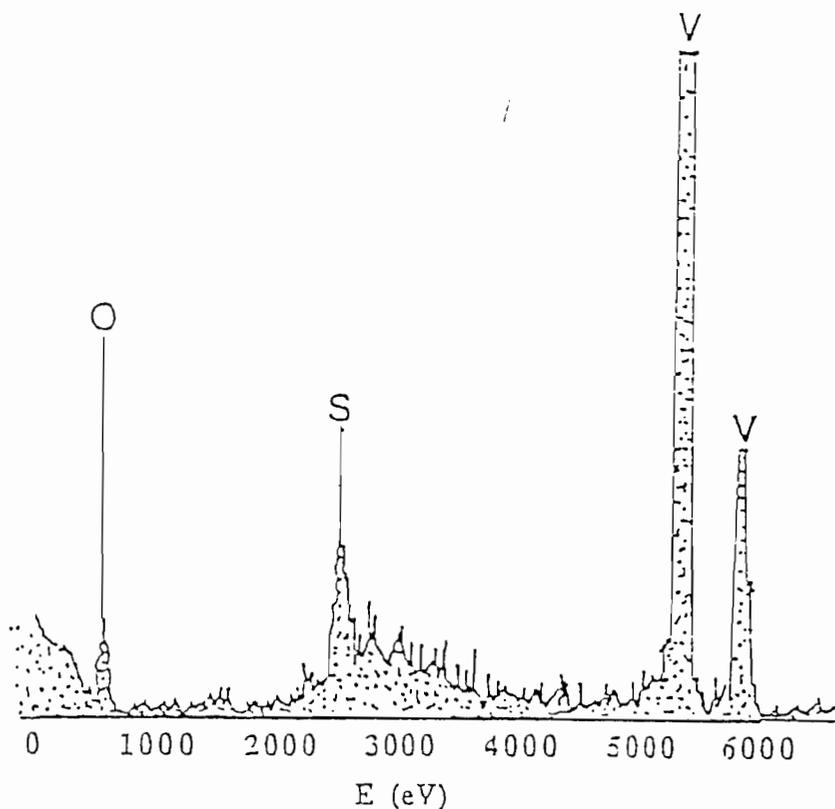
Dans le souci de connaître le contenu des filtrats obtenus, ceux-ci ont été évaporés sous vide en rotavapeur. C'est ainsi qu'après l'élimination du solvant (eau), on obtient des dépôts de poudres blanches. Celles-ci ont été identifiées par diffraction X comme étant du  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  lorsqu'on utilise le sulfate de vanadyle et du NaCl si le sel utilisé est le chlorure de vanadyle. Ces observations préliminaires tendent à montrer que les réactions envisagées ont eu lieu.

## IV ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Le produit obtenu ne présente pas de pics de diffraction X. La caractérisation de la nouvelle phase devra donc s'effectuer par une analyse poussée mettant en oeuvre des techniques d'analyse élémentaire et thermogravimétrique, combinées à des mesures physicochimiques variées.

#### IV.1. ANALYSE QUALITATIVE

Elle a été réalisée à l'aide du microscope électronique à transmission Philips CM30. C'est une technique d'analyse par dispersion des rayons X (EDX) sur des grains de taille très réduite. Elle nous a permis de détecter la présence dans le composé des trois éléments chimiques envisagés à savoir, le vanadium, le soufre et l'oxygène comme le montre le diagramme d'énergie obtenu (Figure II.3).



*Figure II.3.*

*Diagramme d'énergie des rayons X émis dans le microscope par l'oxysulfure de vanadium .*

#### IV.2 ANALYSES QUANTITATIVES

Deux analyses quantitatives ont été effectuées, l'une pour doser les éléments lourds et l'autre prenant en compte tous les éléments chimiques présents dans la phase afin d'établir la formule chimique brute du composé

#### IV.2.1 Dosage des éléments lourds

Le dosage du vanadium et du soufre a été réalisé par EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage où l'oxygène, parce que trop léger ( $Z < 10$ ) n'est pas pris en compte. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau II.4

Probablement par suite de l'état pulvérulent de l'échantillon, on constate une dispersion des pourcentages d'un point à l'autre de l'ordre de 2 à 5%. Néanmoins, les valeurs obtenues sont reproductibles d'un échantillon à l'autre. Le résultat le plus important est la confirmation de la présence du soufre déjà signalée lors de l'analyse qualitative. Le rapport atomique V/S est proche de 2. Il faut signaler la détection, en certains points des échantillons, de traces de sodium (4 % en masse). Mais le dosage de cet élément n'est pas très fiable au MEB car il est à la limite de détection de l'appareil utilisé. Nous avons vu précédemment que le dosage du sodium par spectrométrie d'absorption atomique montre un pourcentage massique moyen de 0,02 % dans l'échantillon. Ces traces de sodium proviennent probablement des résidus de sels.

**TABLEAU II.4**

*Résultats de l'analyse EDX du soufre et du vanadium au M.E.B.*

Oxysulfure obtenu avec	Vanadium		Soufre		Sodium	
	%	%	%	%	%	%
	atomique	massique	atomique	massique	atomique	massique
$\text{VOCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	62,60	71,80	33,80	23,90	3,50	4,20
$\text{VOSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	59,60	70,60	36,10	24,9	3,60	4,30

#### IV.2.2 Analyse chimique élémentaire.

L'oxygène n'ayant pas pu être dosé précisément par EDX, une série d'analyses du vanadium, du soufre, de l'oxygène et du sodium sur des poudres séchées à 100°C à l'étuve a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS.

La technique utilisée est une méthode spécifique de la spectroscopie d'émission. Elle se distingue des autres techniques spectroscopiques par la nature de la source de rayonnement utilisée, qui est ici un plasma d'argon induit par haute fréquence (dans la gamme de 27 à 60 MHz). L'échantillon à analyser est transformé en vapeur atomique, et éventuellement ionique, par la source

qui excite ensuite les éléments qui le constituent. Les électrons de ceux-ci, portés à des niveaux d'énergie supérieurs au niveau fondamental, retournent spontanément à des niveaux inférieurs en émettant des radiations qui leur sont spécifiques (transitions radiatives) et permettent de faire des analyses qualitatives et quantitatives. Le tableau ci-dessous résume les résultats de ces analyses.

**TABLEAU II.5**

*Résultat des analyses élémentaires de l'oxysulfure de vanadium.*

Oxysulfure obtenu avec:	% massique du vanadium	% massique du soufre	% massique de l'oxygène	% total
$\text{VOSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$	45,67	11,22	43,08	99,97
$\text{VOCl}_2,2\text{H}_2\text{O}$	46,38	9,14	44,46	99,98
Formulation $\text{V}_2\text{O}_6\text{S}$	44,32	13,92	41,76	100

La somme des pourcentages est remarquablement proche de 100%. Ces résultats sont en bon accord avec une formulation globale  $\text{V}_2\text{O}_6\text{S}$ .

- La proportion importante d'atomes d'oxygène peut s'expliquer de deux façons.

- La première hypothèse est celle de l'existence d'ions sulfates  $[\text{SO}_4]^{2-}$  dans le composé comme nous l'avons déjà rencontré dans nos précédentes tentatives. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, un test au chlorure de baryum a été effectué. Contrairement à ce qui est observé avec le produit dérivé du titanyle, le test est ici négatif c'est à dire qu'il n'y a pas eu de précipitation; il ne contient donc pas d'ions sulfates. Cette conclusion sera d'ailleurs confirmée par la spectroscopie infrarouge (Paragraphe VII) et l'absorption X au seuil K du soufre (Chapitre III).

- La deuxième hypothèse consiste à envisager la présence d'eau. La formulation ci-dessus s'écrirait alors  $\text{V}_2\text{O}_{6-x}\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ . Cette hypothèse a été testée par diverses techniques que nous allons détailler maintenant à savoir, l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.), la RMN du solide sur le proton et la spectroscopie infrarouge.

## V ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'analyse thermogravimétrique est un moyen d'étude de la stabilité d'une phase en température. Dans le cas de composés hydratés, cette technique est particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des diverses molécules d'eau que contiennent ces composés. Elle peut donc par là, fournir des renseignements précieux sur la nature des interactions entre l'eau et la structure du matériau (adsorption ou constitution).

## V.1 EXPERIMENTATION.

Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte (argon) à des vitesses de chauffage de 1°C, 2°C et 5°C par minute de l'ambiante à 600°C sur des poudres à l'aide d'un thermoanalyseur SETARAM TG 92. Celui-ci est constitué d'une microbalance B 92, d'un four à résistor de graphite toutes atmosphères jusqu'à 1750°C, d'un contrôleur CS 92 à microprocesseur assurant la programmation et la régulation du four, d'un microordinateur compatible PC 92 pour la programmation et le traitement numérique des acquisitions et d'une imprimante permettant l'impression et le tracé des thermogrammes. On peut procéder simultanément à l'analyse thermogravimétrique et à l'analyse thermodifférentielle (ATD). Le TG 92 peut être couplé avec un spectromètre de masse pour l'analyse des gaz émis.

## V.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Deux séries d'analyse thermogravimétrique ont été effectuées. Dans un premier temps nous avons réalisé une analyse simple sur différentes phases pour étudier leur stabilité.

L'analyse réalisée sur la phase brute, c'est à dire n'ayant subi aucun traitement thermique, donne un thermogramme (Figure II.4) sur lequel on constate deux pertes de masse successives. La première prend fin vers 120°C et peut être attribuée au départ de l'eau d'adsorption. La seconde commence vers 150°C et se termine vers 350°C avec la formation d'une poudre noire qui a été identifiée par diffraction X comme étant  $V_2O_4$ . L'amplitude de cette seconde perte de masse est cependant trop importante pour correspondre au départ d'un seul atome de soufre .

Sur la phase séchée à l'étuve à 100°C, on obtient un thermogramme (Figure II.5) sur lequel on n'observe que la deuxième perte de masse avec pratiquement le même pourcentage que précédemment et conduisant aussi à  $V_2O_4$ . A partir de la masse molaire de l'oxyde de vanadium obtenu (165,88 g) et du pourcentage de la perte observée, nous avons calculé une masse molaire du composé de départ (233,65 g) très proche de la masse molaire correspondant à la formulation  $V_2O_6S$  (229,88 g) établie à partir de l'analyse des échantillons séchés à 100°C. Dans l'hypothèse du seul départ de soufre, le pourcentage de perte devrait être d'environ 14% alors que les thermogrammes indiquent une perte qui avoisine 30%. De ces observations, on peut donc conclure que la seconde perte de masse n'est pas due uniquement à l'élimination du soufre; on aurait en plus, un départ d'eau en accord avec la formulation  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$ .

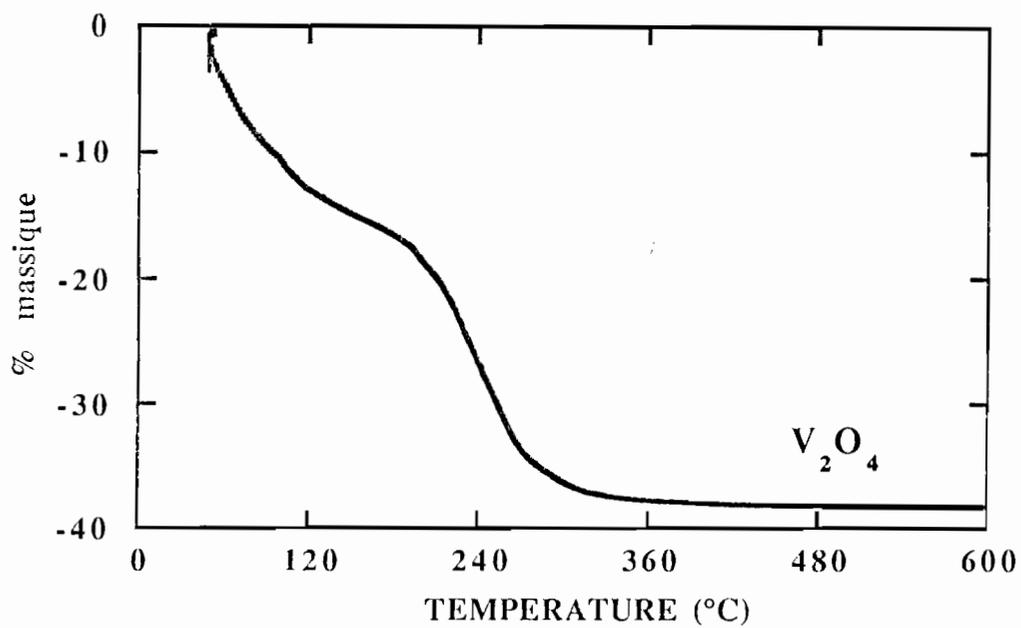


Figure II.4  
Thermogramme de la phase brute

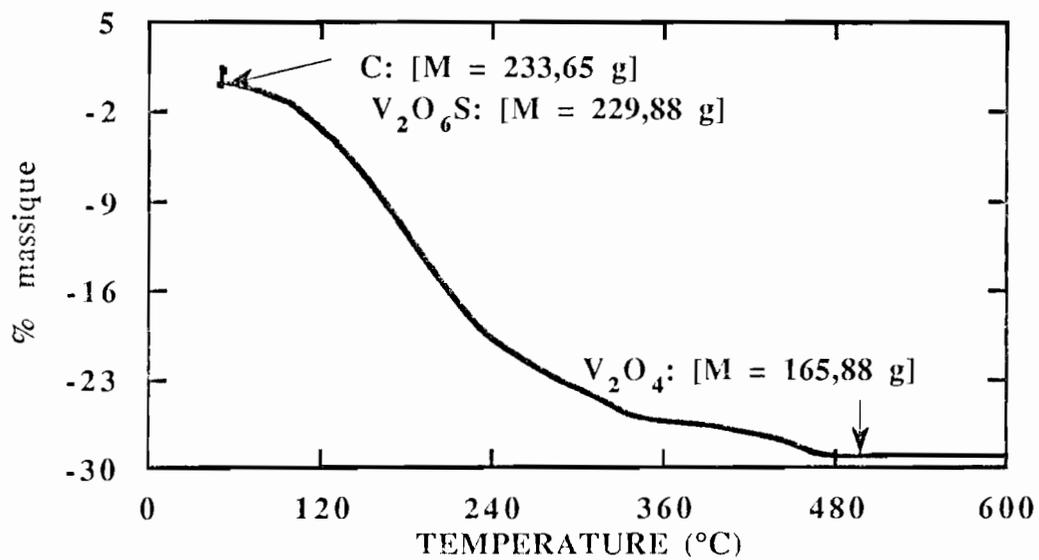


Figure II.5  
Thermogramme de la phase séchée à l'étuve à 100°C

Pour connaître la composition des gaz qui se dégagent lors de la deuxième vague observée ci-dessus, une deuxième série d'expériences d'analyse thermogravimétrique sur la phase séchée à l'étuve à 100°C a été effectuée par la société SETARAM (Société d'ETudes d'Automatisation de Régulation et d'Appareils de Mesures), un spectromètre de masse couplé à l'ATG permettant l'analyse qualitative des gaz émis. La figure II.6 représente les courbes d'ATG et d'ATD enregistrées sous atmosphère d'hélium et à une vitesse de 5°C par minute lors de cette expérience. Le premier pic d'ATD se situe aux environs de 100°C et correspond à une perte de masse d'environ 6%. Le second se trouve vers 250°C, la perte de masse correspondante étant de 33,8%. Le courant ionique détecté en spectrométrie de masse présente deux maxima, à des températures en excellent accord avec les valeurs précédentes mesurées en ATD (Figure II.7). Les analyses par spectrométrie de masse pour ces deux maxima montrent que, si le premier est dû en grande partie à un départ d'eau, le second contient à la fois de l'eau, du soufre, des oxydes de soufre, SO et SO<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>S (Figure II.8). Ces résultats confirment la présence de l'eau dans la phase séchée à l'étuve à 100°C pendant 24 heures et par conséquent la formulation V<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub>S<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O.

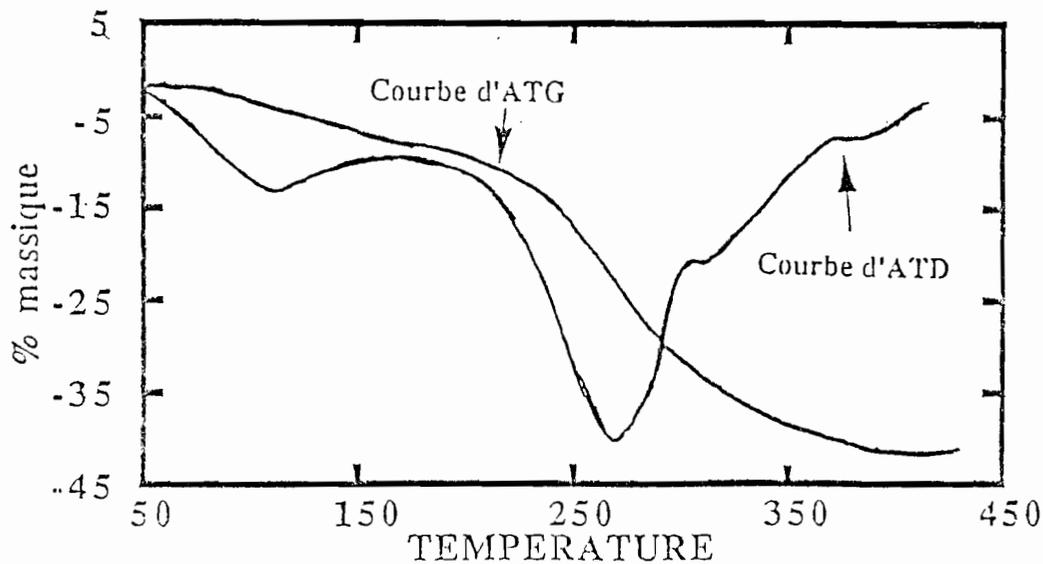
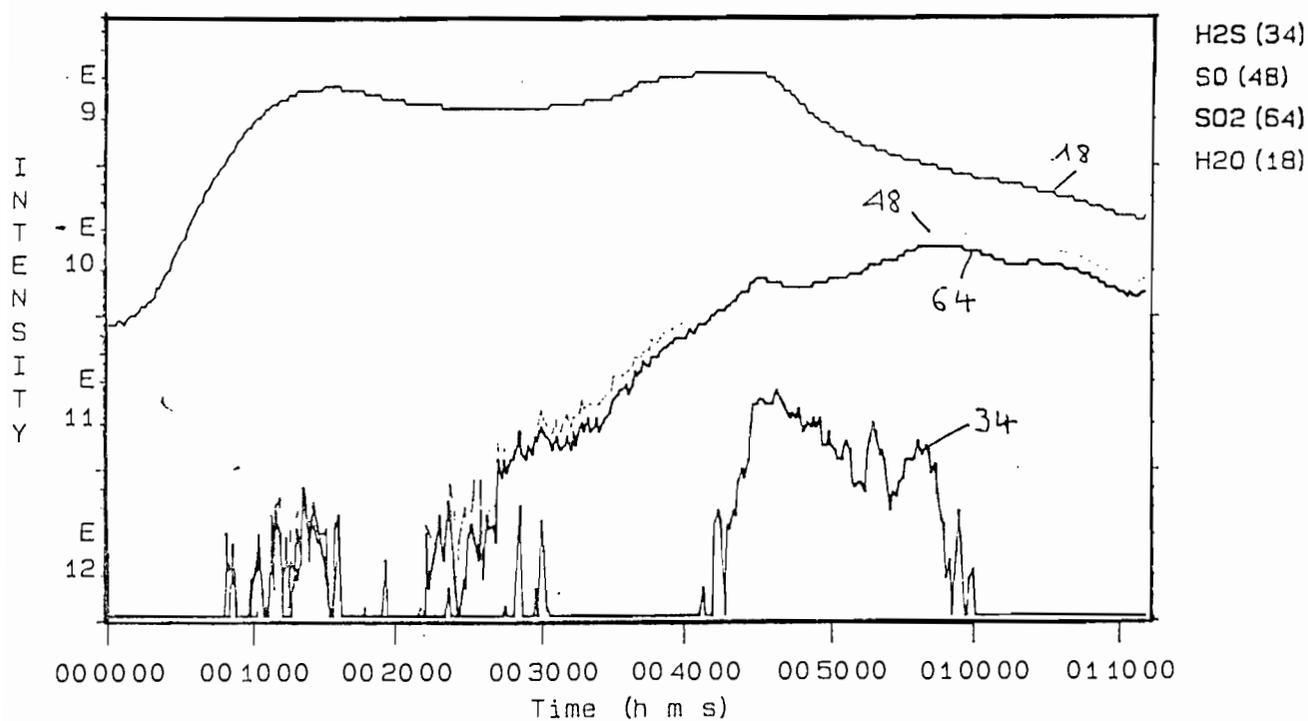


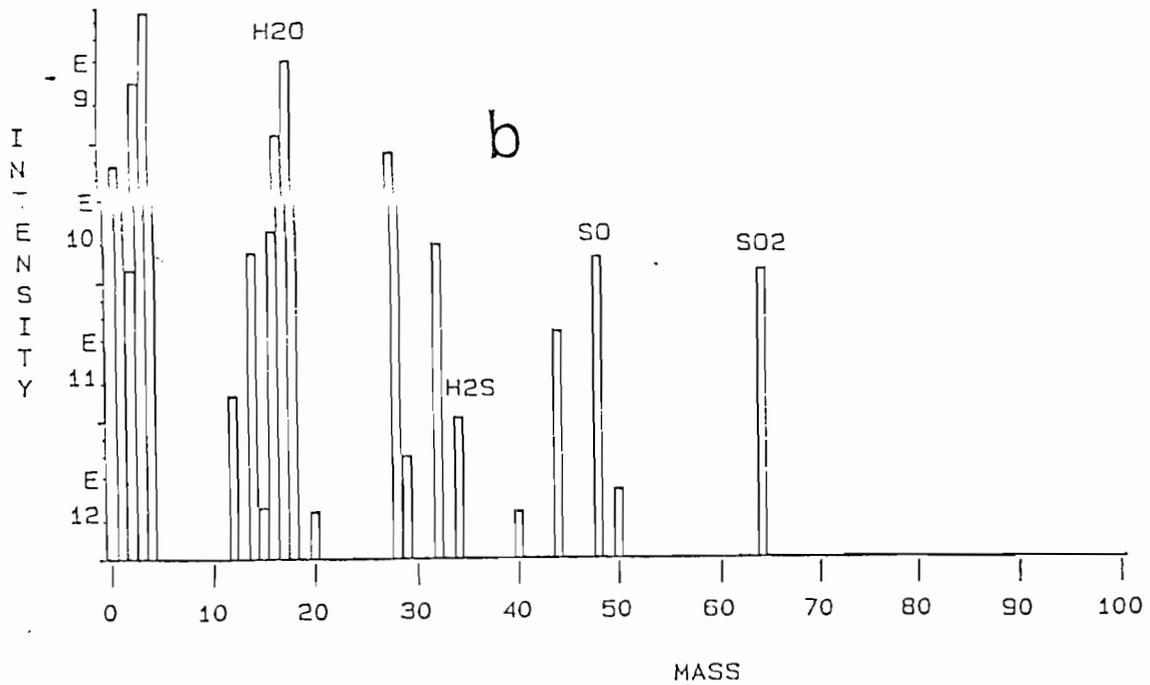
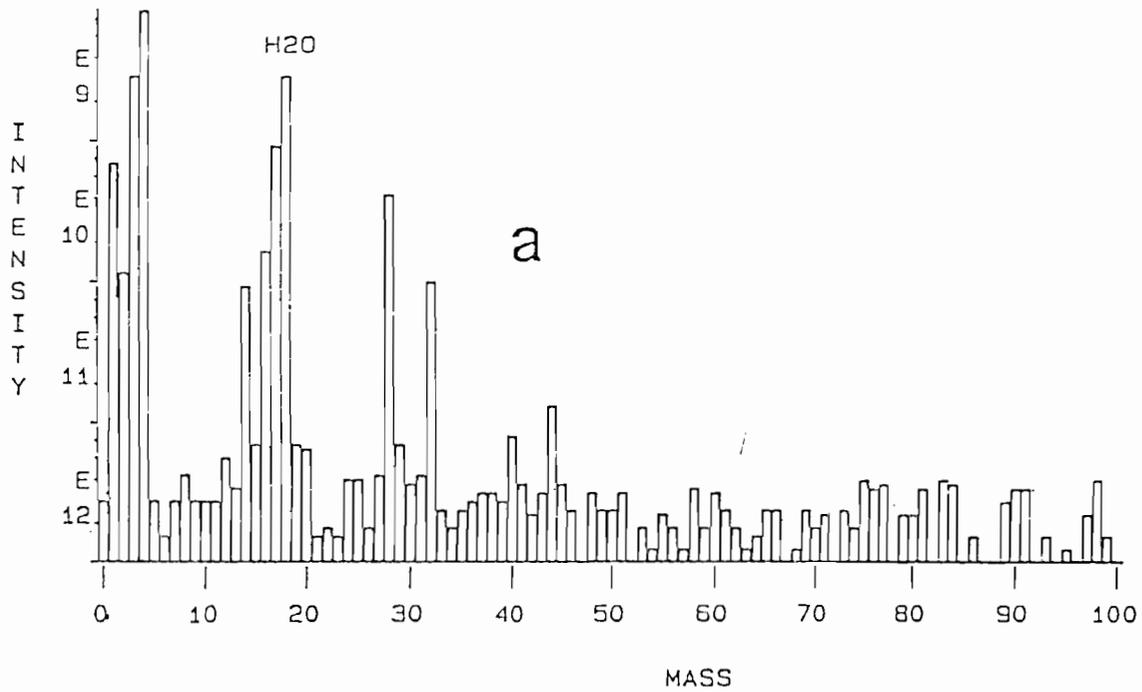
Figure II.6

*Thermogrammes d'ATG et d'ATD obtenus lors de l'analyse couplée au spectromètre de masse.*



*Figure II.7*

*Courant ionique détecté en spectrométrie de masse et ses différentes composantes. On note essentiellement un départ d'eau pour le premier pic, puis un mélange plus complexe pour le second.*



*Figure II.8*

*Histogrammes des espèces émises autour respectivement de 100°C (a)  
et 250°C (b)*

A partir de ces résultats, nous avons mis en oeuvre différents processus de séchage de la phase brute pour tenter d'éliminer complètement l'eau sans pour autant perdre le soufre afin d'obtenir un oxysulfure anhydre.

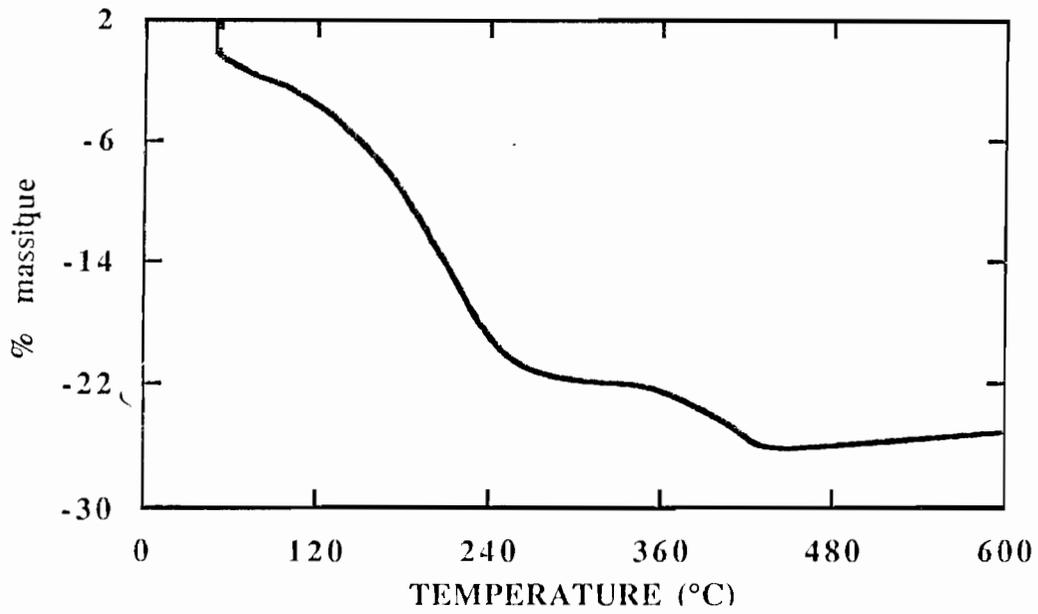
Pour ce faire, nous avons utilisé un séchage sous vide dynamique primaire ( $10^{-3}$  atm.) à 100°C, 80°C et 70°C et une lyophilisation. La lyophilisation a été effectuée, sous un vide de 5 mbar en deux étapes à l'aide d'un appareil SERAIL-RP2V. La première étape consiste à congeler le produit à -50°C. Ensuite, on sublime l'eau à 60°C à l'aide d'une résistance chauffante solidaire de la cuve de l'appareil. L'opération dure environ 48 heures. De ces différents essais, seuls les composés obtenus par séchage sous vide à 70°C et par lyophilisation ne perdent pas de soufre comme l'indiquent les pourcentages atomiques issus de l'analyse EDX (Tableau II.6), les produits séchés sous vide à 80°C et 100°C ayant perdu une quantité notable de soufre ( $V/S > 2$ ). De plus, le thermogramme d'ATG de la phase séchée sous vide à 70°C (Figure II.9) montre pratiquement le même pourcentage de perte que la phase séchée à l'étuve à 100°C.

Dans l'optique de l'utilisation de ce composé comme matériau de positive de batteries au lithium, il était essentiel de déterminer la nature de cette eau (adsorbée ou de constitution) et de savoir si elle peut jouer un rôle néfaste dans le comportement des batteries. C'est pourquoi nous avons entrepris un étude par RMN du solide sur le proton et spectroscopie infrarouge.

**TABLEAU II.6**

*Résultats des dosages au M.E.B. des composés obtenus lors des différents séchages*

V-O-S séché	% atomique de V	% atomique de S	$\frac{V}{S}$
à l'étuve à 100°C	62,60	33,80	1,85
sous vide à 70°C	61,40	31,90	1,92
par lyophilisation	62,70	32,70	1,91
sous vide à 80°C	71,00	28,10	2,50
sous vide à 100°C	74,60	25,50	2,92



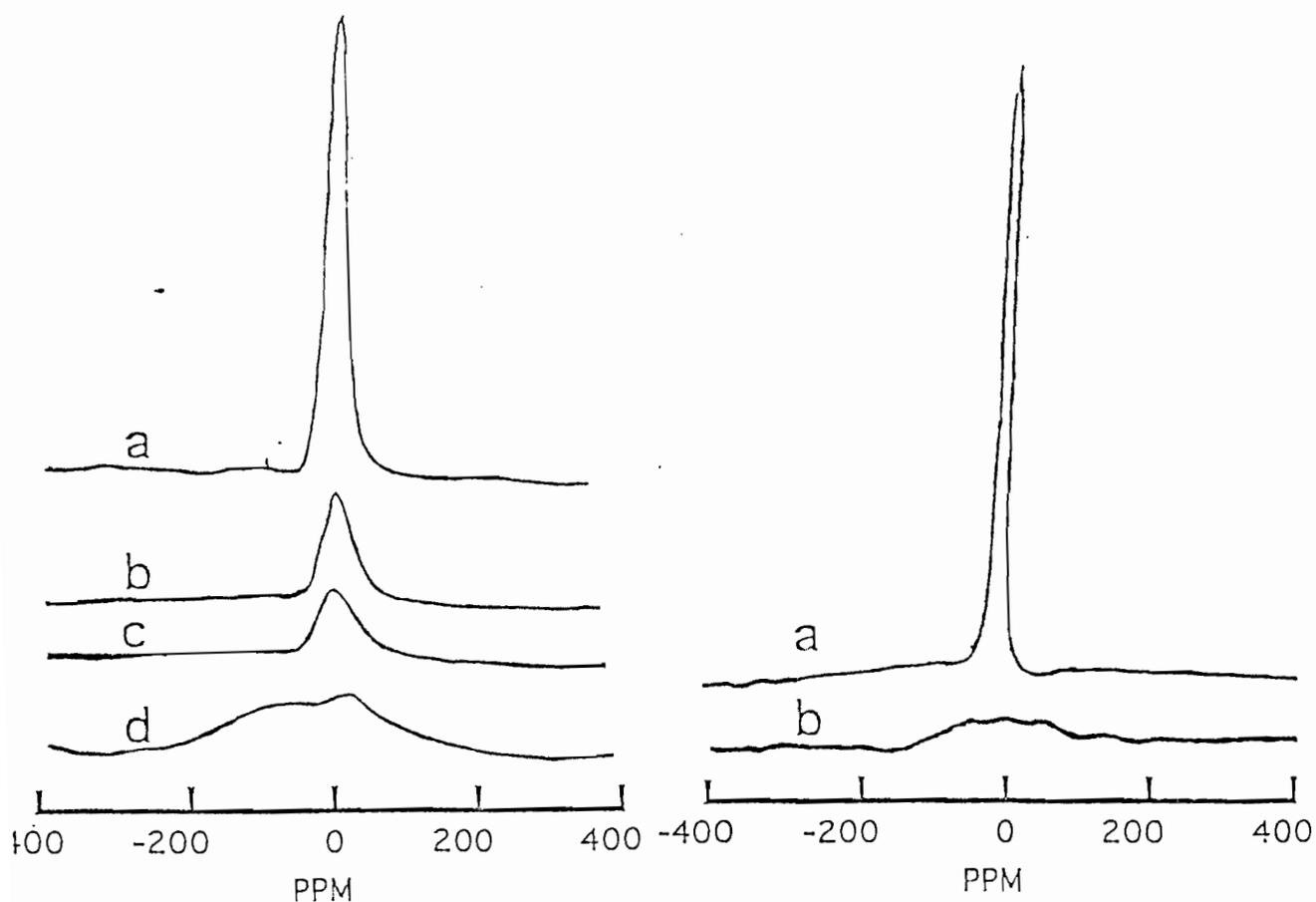
*Figure II.9*  
*Thermogramme de la phase séchée sous vide à 70°C pendant 24 heures.*

## VI RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON.

Les mesures ont été effectuées à l'IMN sur un spectromètre Brücker SXP 100, à la fréquence de 58 MHz, et à l'Université Blaise Pascal (Clermont Ferrand-Aubière) sur un spectromètre Brücker MSL 300, à la fréquence de 300 MHz. L'un des buts des expériences consistait en une détermination précise de la teneur en eau des matériaux, en fonction du traitement de séchage qu'ils avaient subi et de confirmer ainsi les mesures d'analyse thermogravimétrique. Il est en fait rapidement apparu que la forme du signal variait considérablement d'un échantillon à l'autre, avec de possibles superpositions de pics et une large gamme de largeurs de raie (Figure II.10 a). A partir de là il est impossible de déduire le nombre de protons de la surface du pic de résonance. Il n'est pour s'en convaincre que de considérer les signaux obtenus pour les deux composés de référence que nous avons choisis: le sulfate de vanadyle hydraté  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et une solution aqueuse de chlorure de manganèse dont la concentration a été ajustée afin d'obtenir un pic de largeur comparable à celui de l'oxysulfure de vanadium brut (Figure II.10 b). Avec des teneurs en eau pratiquement identiques pour les deux échantillons (237 et 244 mg respectivement pour le sulfate de vanadyle et la solution de sel de manganèse), on mesure des surfaces de pics de 103 et 475.

Nous nous sommes donc intéressés principalement à la forme du signal et à la mesure des temps de relaxation spin-spin ( $T_2$ ) et spin-réseau ( $T_1$ ) pour chacun des échantillons. On observe très nettement une diminution de l'amplitude du pic assez étroit de la phase brute au fur et à mesure du séchage au profit d'une raie beaucoup plus large qui est observée seule dans le produit préparé par séchage sous vide dynamique à  $70^\circ\text{C}$ . Cette dernière raie est de largeur tout à fait comparable à celle observée dans le sulfate de vanadyle hydraté  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Rappelons que la largeur du signal de RMN est directement reliée au temps de relaxation spin-spin  $T_2$  et qu'une raie étroite est le signe d'espèces mobiles, donc peu liées. A partir de là on peut considérer que le composé brut présente une proportion notable d'eau peu liée au réseau, que l'on peut estimer être de l'eau d'adsorption. Le séchage, en éliminant cette eau, laisse apparaître le signal correspondant à de l'eau fortement liée. Il est assez remarquable que le signal de l'oxysulfure de vanadium après séchage est très proche de celui rencontré dans  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  où quatre molécules d'eau sur cinq sont directement liées au vanadium. Même si le temps de relaxation spin-spin est bien loin de fournir une mesure directe de la plus ou moins grande labilité des protons, il en est néanmoins une bonne indication, et nous avons mesuré ce temps  $T_2$  pour les différents échantillons à partir du signal de décroissance d'induction libre lui-même. Les valeurs sont quelquefois difficiles à déterminer avec une bonne précision, en raison de la superposition de deux signaux et des temps de relaxation très courts correspondant au large pic ( $\approx 10 \mu\text{s}$ ). Nous avons aussi mesuré les temps de relaxation spin-

réseau T1 par la technique dite d'"inversion de spin" (séquence  $\pi-t-\pi/2$ ). L'ensemble de ces résultats est consigné dans le tableau II.7.



*Figure II.10 a*

*Raies de RMN observées dans les produits obtenus par différents modes de séchage de l'oxysulfure:*

- a) phase brute*
- b) 100°C à l'étuve*
- c) lyophilisation*
- d) 70°C sous vide*

*Figure II.10 b*

*Raies RMN observées dans les produits de référence:*

- a) solution aqueuse de  $MnCl_2$*
- b)  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$*

TABLEAU II.7

*Largeur à mi hauteur (LMH) et temps de relaxation spin-réseau (T1) et spin-spin (T2) pour différents produits obtenus par séchage de l'oxysulfure de vanadium, ainsi que des composés de référence.*

Produit	Raie Etroite			Raie large		
	LMH (ppm)	T1 (ms)	T2(μs)	LMH (ppm)	T1 (ms)	T2 (μs)
Solution Mn	48	1,15	100			
V-O-S brut	48	1,16	141	92	2,65	59
Produit séché à 100°C/24H	70		90	587	2,11	14,3
Produit lyophilisé	92		52	455	1,68	11,8
Produit séché sous vide à 70°C/24H				587	2,07	6,5
VOSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O				807	0,43	3,7

Les temps de relaxation spin-réseau évoluent peu d'un produit à l'autre. Par contre on note bien une forte variation des temps de relaxation spin-spin au fur et à mesure de la perte d'eau du matériau. Outre la superposition de deux signaux d'intensités variables correspondant sans doute à des molécules d'eau peu liées et fortement liées, on note aussi une évolution des temps de relaxation T2 qui tend à montrer que moins le composé contient d'eau, plus celle-ci est fortement liée. La forte interaction des molécules d'eau avec le réseau explique sans doute que le matériau, bien que contenant une proportion importante d'eau, ne soit pas particulièrement réactif vis à vis des sels de lithium et que le fait que ce soit un hydrate n'obère en rien ses capacités de positives dans des batteries au lithium, comme cela a déjà été observé pour la Bernessite [7].

## VII LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

### VII.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les mesures infra-rouge ont été effectuées au Laboratoire de Physique Cristalline de l'IMN à l'aide d'un spectromètre Nicolet à transformée de Fourier. Il se compose de deux bancs optiques équipés de sources permettant d'étudier respectivement les zones de fréquences de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> (banc type 20SXC) et de 50 à 650 cm<sup>-1</sup> (banc type 20F). Le système, connu sous le nom F.T.I.R.(Fourier Transformed Infra-Red) est entièrement géré par un logiciel Nicolet. Un traceur de courbes du type ZETA 8A complète l'ensemble. Quelques généralités sur cette technique sont contenues dans l'annexe 1.

## VII.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les enregistrements ont été effectués sur le banc 20SXC donc dans la zone de fréquence de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur une pastille préparée à partir d'un mélange du composé séché à l'étuve à 100 °C (quelques milligrammes) et de KBr (300 mg). Le spectre obtenu (Figure II.11 a) sur la nouvelle phase est très riche d'enseignements si on le compare avec celui du sulfate de vanadyle pentahydraté (Figure II.11 b) sur lequel on retrouve les résultats obtenus par Tachez [8] lors de son étude sur différents sulfates de formule générale  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0, 1, 1,5$  et  $2$ ). Cette comparaison nous a permis d'identifier les différents modes de vibration des liaisons dans le nouvel oxysulfure (Tableau II.8).

En effet, lors de son étude des sulfates de vanadyle signalés ci-dessus, Tachez a nettement identifié les vibrations correspondant aux groupements vanadyle ( $970 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Ces dernières apparaissent notamment vers 1120, 680 et  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons bien retrouvé ces modes de vibration sur le spectre de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , il s'agit des vibrations autour de 1100 et  $610 \text{ cm}^{-1}$  (Figure II.11 b). Ces raies fortes sont totalement absentes sur le spectre de l'oxysulfure (Figure II.11 a) montrant ainsi que la nouvelle phase n'est pas un sulfate à la différence de beaucoup de composés obtenu lors de nos différentes tentatives de synthèse d'oxysulfures.

Le groupement vanadyle est lui aussi parfaitement identifié à la fois sur le spectre de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $975 \text{ cm}^{-1}$ ) et celui de  $\text{V}_2\text{O}_6 \cdot x\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $959 \text{ cm}^{-1}$ ). La présence de ce groupement dans le nouveau composé est une première donnée structurale essentielle pour la suite de notre étude sur la coordinence du vanadium (Chapitre III).

Dans tous les hydrates du sulfate de vanadyle, on observe entre 1500 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  des bandes parfois très larges attribuées aux divers modes de vibration [élongation ( $3550 \text{ cm}^{-1}$ ) déformation angulaire ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ )] des molécules d'eau. Tachez attribue d'autre part un pic à  $340 \text{ cm}^{-1}$  à une rotation de la molécule d'eau. Sur le spectre de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  une telle rotation pourrait correspondre au pic observé à  $451 \text{ cm}^{-1}$ . Dans l'oxysulfure, nous observons pratiquement à la même position une bande nettement plus intense qui, si elle peut contenir effectivement un tel mode de vibration de la molécule d'eau, peut certainement être attribuée à des modes de vibration d'une liaison V-S. En effet, lors de l'étude infrarouge de thiovanadates [9], de telles bandes ont été observées à  $408 \text{ cm}^{-1}$  et attribuées à des vibrations V-S. Le tableau II.8 rassemble les principales fréquences de vibrations observées dans  $\text{V}_2\text{O}_6 \cdot x\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

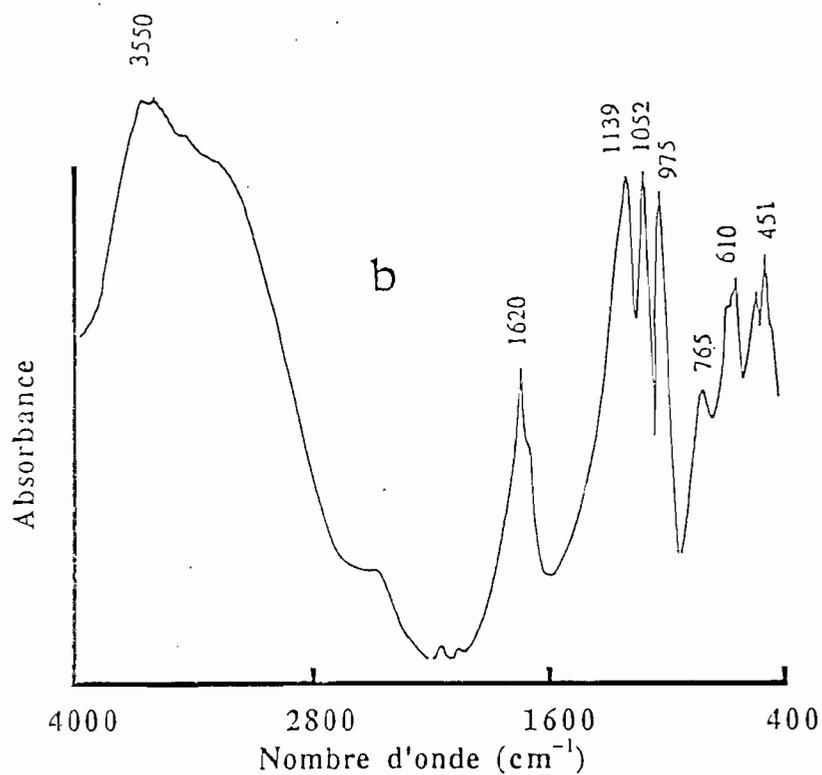
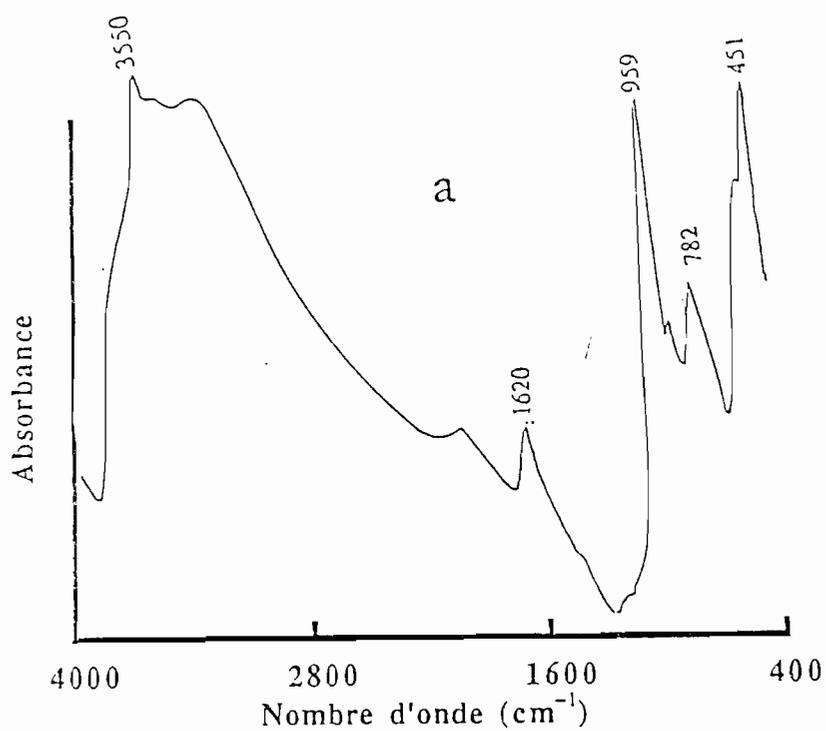


Figure 11.11

Spectres d'absorption infrarouge de  $V_2O_{6-x}S_x \cdot xH_2O$ . (a) et de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  (b)

TABLEAU II.8

*Fréquences des différents modes de vibration en infrarouge dans l'oxysulfure et le sulfate de vanadyle  $VOSO_4,5H_2O$*

Composé	$\bar{\nu}_{V-O}$ ( $cm^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{V-S}$ ( $cm^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{[SO_4]^{2-}}$ ( $cm^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{[H_2O]}$ ( $cm^{-1}$ )
$V_2O_6-xS, xH_2O$	959 782	451		451 3550 1620
$VOSO_4,5H_2O$	975 765		1139 1052 610	3550 1620 451

Cette étude infrarouge nous a donc confirmé trois points essentiels à savoir l'absence de groupement sulfates dans le nouveau composé, l'existence d'une liaison vanadyle  $V=O$  et l'existence de molécules d'eau, sans doute assez fortement liées. Enfin elle nous a montré la probable présence de soufre directement lié au vanadium par l'existence de bande de vibration V-S.

Nous venons d'exposer les résultats des diverses tentatives de synthèse que nous avons été amenés à réaliser dans le but d'obtenir les oxysulfures de métaux de transition. Elles se sont pour la plupart soldées par des échecs, mettant ainsi en évidence la grande difficulté de synthétiser les dites phases. C'est sans doute la raison pour laquelle on rencontre très peu de ces composés dans la littérature.

C'est par une technique de "chimie douce" (réaction en solution) que nous avons pu obtenir une nouvelle phase amorphe dont le caractère oxysulfuré a été démontré par les différentes analyses chimiques qualitatives et quantitatives effectuées. L'ATG a permis de constater que le composé contient de l'eau et il nous a été impossible d'éliminer complètement cette eau sans perdre le soufre. La RMN réalisée sur le produit séché indique que l'eau qui part simultanément avec le chalcogène est une eau fortement liée au vanadium. Enfin, la spectroscopie infra-rouge confirme tous ces résultats par la mise en évidence des différents modes de vibration attendus, à savoir, d'une part, les modes de vibration des liaisons vanadium-oxygène et vanadium-soufre et d'autre part les différents modes de vibration dans la molécule d'eau. L'étape suivante sera la caractérisation physicochimique et structurale du nouveau composé.

## REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] H. Schnaase, *Z. Phys. Chem.*, B20, 89 (1933).
- [2] S. S. Batsanov, O. I. Ryabinina, *Inorg. Mat.*, 18, 1340 (1965).
- [3] Swanson et coll., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, 4, 11 (1955).
- [4] R.R. Chianelli, M.B. Dines, *Inorg. Chem.*, 17, 413 (1978).
- [5] E. Prouzet, G. Ouvrard, R. Brec, P. Segueineau, *Solid State Ionics*, 31, 79 (1988).
- [6] P. Fragnaud, E. Prouzet, R. Brec, *J. Mat. Res.*, 7, 1839 (1992)
- [7] P. Le Goff, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *Proceedings G.F.E.C.I.*, (1993)
- [8] M. Tachez, Thèse, Besançon, (1972)
- [9] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bôgge, *Angew. Chem. Eng. Int. Ed.*, 20, 934 (1981).

CHAPITRE III  
CARACTERISATIONS PHYSICOCHEMIQUE  
ET STRUCTURALE DE L'OXYSULFURE DE  
VANADIUM

### CHAPITRE III

## CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUE ET STRUCTURALE DE L'OXYSULFURE DE VANADIUM

Après l'obtention d'un nouveau composé, le chimiste du solide cherche à en déterminer la structure et les propriétés physiques fondamentales. Il essaiera ensuite de corréler les propriétés à la structure. Cette dernière est habituellement déterminée par diffraction des rayons X, soit sur monocristal si la procédure de synthèse a permis d'en obtenir, soit encore sur des échantillons pulvérulents. Si, comme c'est le cas pour le nouvel oxysulfure de vanadium, la nouvelle phase ne permet pas d'obtenir une diffusion cohérente des rayons X, le problème de la détermination structurale devient beaucoup plus complexe. Il faut aussi bien voir que l'absence de raies de diffraction est souvent la signature d'un composé peu ou mal cristallisé dans lequel il n'existe pas d'ordre à longue distance entre les différents atomes constituant le matériau. L'arrangement atomique local, à savoir les premières sphères de coordinence, peut être déterminé sélectivement par des mesures d'absorption X (EXAFS). Nous avons donc entrepris une telle étude au seuil K du vanadium sur le nouvel oxysulfure.

En plus de son caractère amorphe, le comportement de la phase en température, et notamment le fait que le soufre soit éliminé en même temps que l'eau, ne nous a pas permis de déterminer la teneur en eau du matériau. Nous avons pour le moment établi une formulation proche de  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$  et ce n'est que la connaissance des degrés d'oxydation du vanadium et du soufre et leur équilibre qui nous permettra de déterminer la valeur de  $x$  dans la formule ci-dessus. Diverses techniques permettent d'accéder aux degrés d'oxydation des éléments et plus particulièrement des éléments de transition. Afin de déterminer le degré d'oxydation du vanadium, nous avons utilisé des techniques permettant de connaître les propriétés magnétiques du composé et par là le nombre d'électrons  $d$  qu'il comporte. Nous y avons adjoint des mesures d'absorption X, la position et la forme des seuils d'absorption étant pour une bonne part reliées à la structure électronique du matériau. Cette technique a aussi été utilisée au seuil K du soufre afin de confirmer la nature anionique de cet élément et, par là, le fait que nous avons bien obtenu un oxysulfure. Afin de préciser ces données, des mesures d'XPS ont été réalisées sur le composé.

Dans ce chapitre nous décrirons successivement les diverses techniques qui ont permis, tout en déterminant les propriétés physiques du composé, d'en affiner la formulation chimique. Puis

nous exposerons ensuite les résultats obtenus par EXAFS et tenterons d'en déduire, par comparaison avec des dérivés connus du vanadium, la structure locale du nouveau composé.

## I LES PROPRIETES MAGNETIQUES

Le taux de remplissage variable des orbitales  $d$  des métaux de transition, avec la présence possible d'électrons célibataires (non appariés) localisés, conditionne le plus souvent leurs propriétés magnétiques. C'est pour étudier ces propriétés que nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique et des expériences de RPE.

### I.1 SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

#### I.1.1. Dispositifs expérimentaux

Les mesures ont été effectuées à l'aide de deux techniques différentes que nous allons décrire brièvement. Les premières mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide d'une balance de Faraday type DSM5. Le principe de la mesure consiste à placer le produit à étudier dans un champ magnétique  $H$  non uniforme (caractérisé par un gradient  $\frac{\delta H}{\delta z}$ ). La masse  $m$  (grammes) est alors soumise à la force  $F$  (Figure III.1).

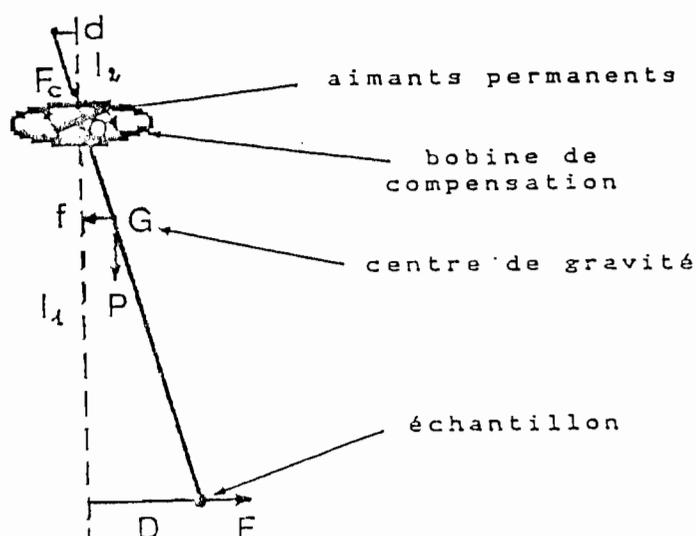


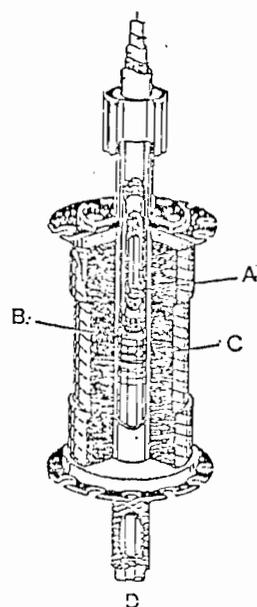
Figure III.1

*Inventaire des forces qui agissent sur l'échantillon dans une balance de Faraday*

$$F = m\chi_g H \left( \frac{\delta H}{\delta z} \right)$$

La mesure de cette force à l'aide d'une balance à compensation continue automatique permet d'atteindre la susceptibilité massique  $\chi_g$  du composé étudié. Après correction du diamagnétisme de la nacelle contenant l'échantillon, on accède à la susceptibilité magnétique intrinsèque du composé. Le signe et l'évolution thermique de cette susceptibilité déterminent le type de magnétisme de la phase considérée.

La deuxième technique consiste à utiliser un magnétomètre S.Q.U.I.D. (Superconducting QUantum Interference Device) Quantum Design dont le principe de mesure est basé sur les effets de tunnel supraconducteurs de Josephson et plus précisément sur l'interférence quantique macroscopique à longue distance. Dans le cas de cette interférence à longue distance, un champ magnétique continu appliqué à un circuit supraconducteur contenant des jonctions Josephson entraîne des effets d'interférence du supracourant maximum en fonction du champ magnétique. L'élément S.Q.U.I.D. détecte la variation de flux magnétique ou plutôt l'énergie correspondant à cette variation due à la présence de l'échantillon et l'électronique associée permet d'en déduire l'aimantation et donc la susceptibilité magnétique du composé testé. La figure III.2 présente un schéma descriptif d'un appareillage à S.Q.U.I.D.



A: échantillon

B: boucle de mesures

C: bobine supraconductrice  
multifilament

D: transmission de  
l'information vers le  
S.Q.U.I.D., situé en  
dessous, dans une zone  
blindée magnétiquement.

*Figure III.2*

*Schéma descriptif d'un appareillage à S.Q.U.I.D.*

Sur le plan pratique, l'échantillon en poudre contenu dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre et dont la hauteur dans le tube est de 4 mm environ est fixé sur une canne de mesure, elle-même reliée à un moteur permettant de déplacer l'échantillon entre les bobines supraconductrices. Celles-ci peuvent produire des champs magnétiques de 0 à 5 Tesla. L'élément S.Q.U.I.D., qui détecte les variations du flux dans ces bobines, est relié à un système électronique. L'ensemble est placé dans deux enceintes, une intérieure contenant de l'hélium liquide et l'autre extérieure contenant de l'azote liquide.

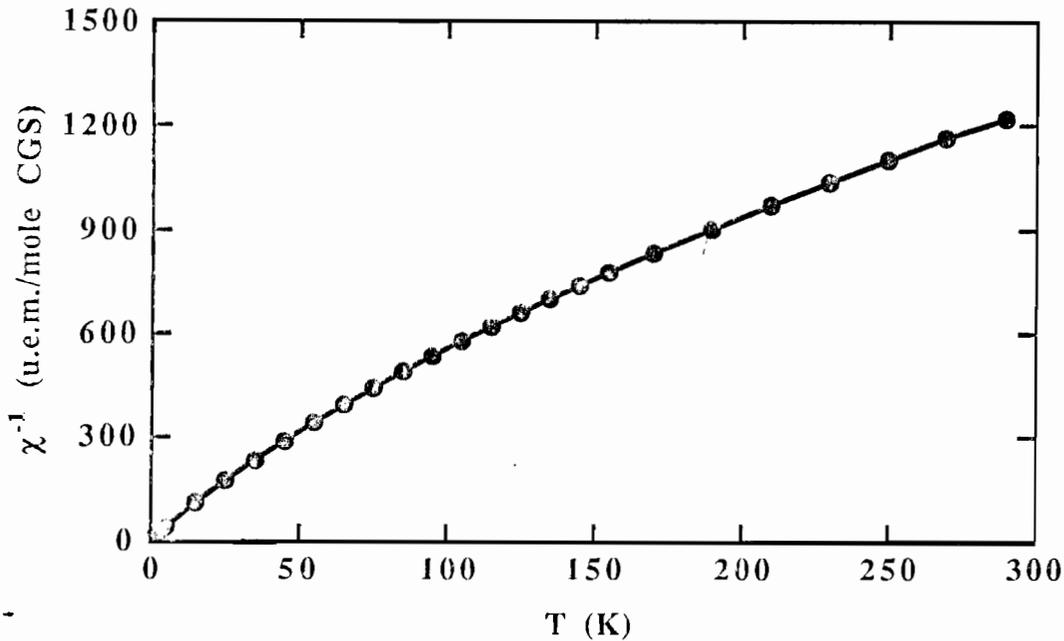
### I.1.2 Résultats et discussions

Les mesures effectuées à l'aide des deux techniques décrites ci-dessus donnent des résultats analogues. Les valeurs de susceptibilité magnétique ont été corrigées du diamagnétisme de coeur en considérant les contributions tabulées suivantes: V ( $7 \cdot 10^{-6}$  uem), S ( $15 \cdot 10^{-6}$  uem), O ( $12 \cdot 10^{-6}$  uem) et H(0). Le comportement global est paramagnétique mais la variation de  $\chi^{-1}$  en fonction de la température (Figure III.3) n'est pas linéaire et présente une concavité tournée vers le bas. Une telle courbe peut être interprétée soit comme la superposition d'un magnétisme indépendant de la température ( $\chi_{\text{PIT}}$ ) et d'un magnétisme de Curie-Weiss, soit comme le signe d'un moment variable avec la température. La première approche consiste à écrire la susceptibilité expérimentale sous la forme:

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{PIT}} + \frac{C}{T - T_c}$$

C est la constante de Curie-Weiss et  $T_c$  la température de Curie (Annexe 2)

Un traitement mathématique des données représentées sur la figure III.3 conduit à une valeur de C qui, selon la formule  $\mu = 2,828 (C/x)^{1/2}$  (x étant le nombre d'atome magnétique dans la formulation), conduit à un moment de  $1,09 \mu\text{B}$  par atome de vanadium. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur théorique de  $1,73 \mu\text{B}$  attendue pour un atome de vanadium en configuration  $d^1$  (degré d'oxydation IV). On détermine aussi une température de Curie paramagnétique négative ( $T_c = -39 \text{ K}$ ), signe de la présence d'interactions antiferromagnétiques entre atomes de vanadium donc d'une relative proximité entre ces atomes. Il correspond enfin aux données ci-dessus un paramagnétisme indépendant de la température de  $2,45 \cdot 10^{-4}$  uem par atome de vanadium. Il convient de remarquer que ce type de comportement a déjà été observé dans bon nombre de dérivés du vanadium. C'est ainsi que, pour la phase  $\text{P}_{0,2}\text{VS}_2$  [1] le même type de variation de la susceptibilité magnétique avec la température a conduit à un paramagnétisme indépendant de la température de  $2,90 \cdot 10^{-4}$  uem par mole de vanadium.



*Figure III.3*

*Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$  en fonction de la température.*

Nous avons mesuré la susceptibilité de la phase bien cristallisée qui nous a servi de point de comparaison tout au long de notre étude,  $VOSO_4,5H_2O$ . On observe (Figure III.4) un comportement tout à fait analogue à celui rencontré pour le nouveau matériau. Le même type de traitement mathématique des données conduit cette fois à un moment expérimental de  $1,61 \mu B$  en bien meilleur accord avec la valeur théorique attendue pour le vanadium IV contenu dans le sulfate. On mesure de plus un paramagnétisme indépendant de la température très comparable aux valeurs précédemment mentionnées ( $2,94 \cdot 10^{-4}$  uem par mole de vanadium). Enfin il est remarquable de constater que la température de Curie paramagnétique est cette fois très proche de zéro ( $T_c = -3K$ ) en accord avec des atomes de vanadium isolés au sein du composé, donc des interactions très faibles sinon nulles. La figure III.5 représente la variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique corrigée du magnétisme indépendant de la température pour  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$  et  $VOSO_4,5H_2O$ .

La faible valeur du moment magnétique du vanadium est surprenante même si des valeurs encore plus faibles ont pu être observées dans d'autres dérivés du vanadium. C'est ainsi que, pour la phase  $P_{0,2}VS_2$  mentionnée plus haut, la variation de la susceptibilité magnétique avec la

température conduit à un moment de  $0,62 \mu\text{B}$  par atome de vanadium. On pourrait envisager la présence simultanée de vanadium IV et de vanadium V dans le composé. D'après la formule énoncée plus haut,  $\mu = 2,828 (C/x)^{1/2}$ , une quantité  $x=0,8$  de vanadium au degré d'oxydation IV conduit au moment théorique de  $1,73 \mu\text{B}$ . Nous verrons néanmoins que les études d'absorption X au seuil K du vanadium vont à l'encontre d'une telle hypothèse qui considère le nouveau matériau comme une phase à valences mixtes.

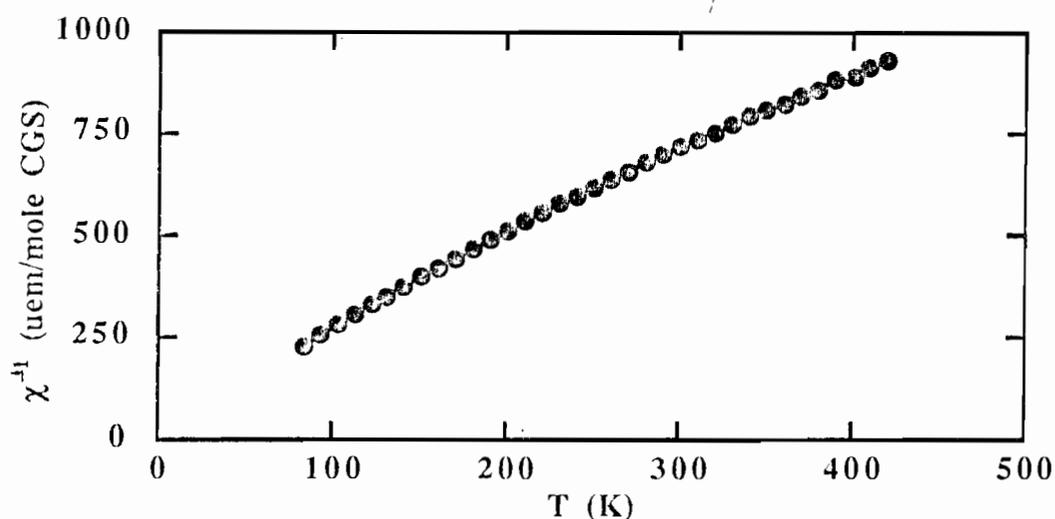


Figure III.4

Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température.

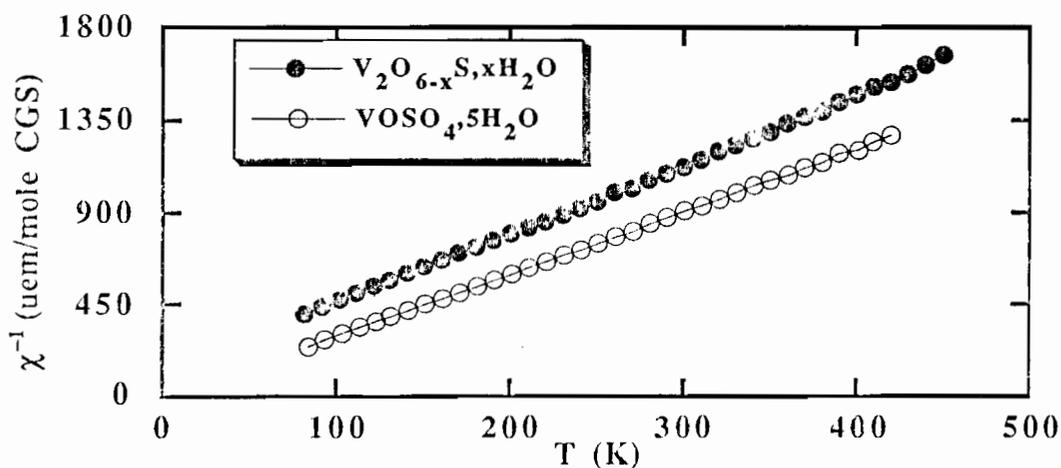


Figure III.5

Variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique corrigée de  $\chi_{PI T}$  pour  $\text{V}_2\text{O}_{6-x}\text{S}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

L'approche consistant à considérer une variation du moment magnétique avec la température n'a pas été envisagée dans ce travail, comme cela avait été fait sur des phases cristallisées  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [2]. Il nous est apparu difficile d'appliquer le même traitement à un composé nettement moins bien défini d'un point de vue cristallographique. De plus il convient de noter qu'une telle approche, bien loin de résoudre le problème posé par la faible valeur du moment magnétique, ne fait que l'accentuer puisque, dans ce cas, le moment décroît avec la température.

## I.2 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

### I.2.1 Dispositif expérimental

Le diagramme descriptif d'un spectromètre RPE est représenté sur la figure III.6. Le fonctionnement de l'appareil est le suivant: l'onde hyperfréquence est en général produite par un tube électronique, le klystron, dont la fréquence  $\nu$  est stabilisée par un dispositif de contrôle automatique de fréquence. Un guide d'onde relie le klystron à une cavité résonante (accordée à  $\nu$ ) contenant l'échantillon par l'intermédiaire d'un circulateur. Celui-ci dirige l'onde incidente vers la cavité, et l'onde réfléchie vers le cristal détecteur. La cavité est conçue de telle manière que l'échantillon soit placé dans une région où le champ magnétique oscillant de l'onde hyperfréquence  $H_1$  est maximum,  $H_1$  étant toujours perpendiculaire au champ magnétique de résonance  $H_0$ . Un dispositif de balayage avec mesure du champ magnétique par sonde à effet Hall permet de faire varier celui-ci linéairement en fonction du temps, jusqu'à obtenir la condition de résonance. A ce moment, le coefficient de qualité de la cavité varie, ce qui modifie la puissance hyperfréquence réfléchie par la cavité et donc l'intensité  $i$  en fonction du courant sur le cristal détecteur. La variation de  $i$  en fonction du champ magnétique constitue la courbe d'absorption de RPE de l'échantillon.

Dans la pratique et pour des raisons d'ordre électronique, on n'étudie pas  $i$ , mais sa dérivée par rapport au champ magnétique. Ceci est réalisé en modulant le champ  $H_0$  au moyen de petites bobines disposées parallèlement aux pièces polaires de l'électroaimant.

Le spectromètre utilisé est le Bruker ER 200D-SRC. Les spectres ont été enregistrés en bande X avec un champ hyperfréquence de 9,4 GHz.

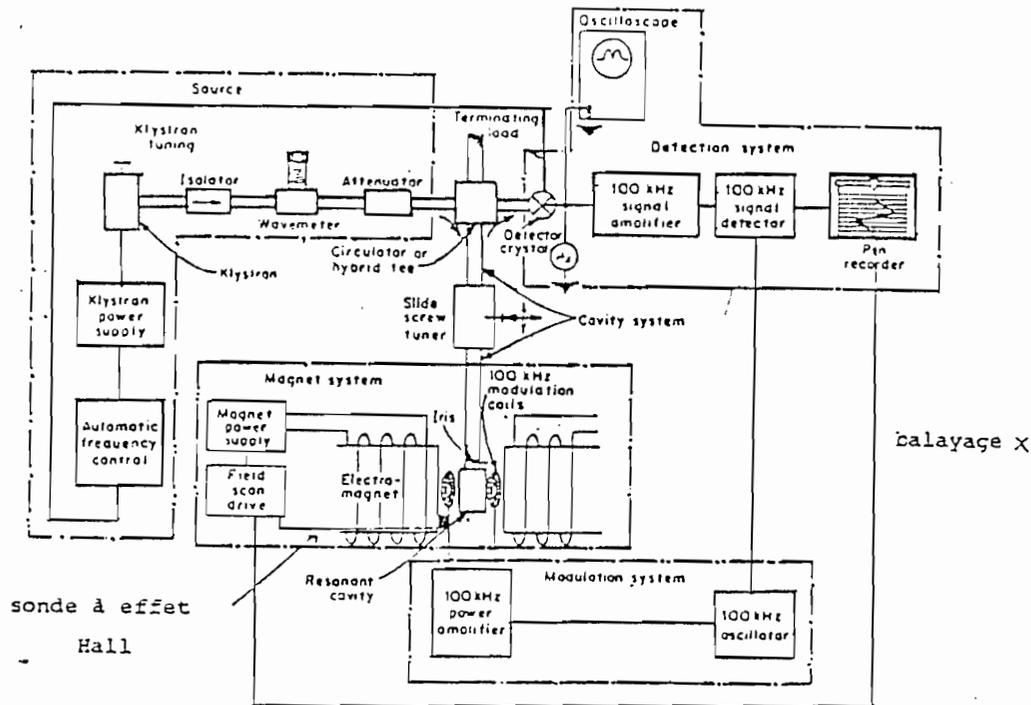


Figure III.6

Schéma descriptif d'un spectromètre de RPE

### I.2.2 Résultats et Discussions

Les mesures de RPE ont été réalisées sur une poudre séchée sous vide à 70°C de la nouvelle phase respectivement à 282 K, 110 K et 5 K. Elles donnent un signal assez intense et large (Figure III.7) de forme lorentzienne attribuable sans ambiguïté à du vanadium IV. Le fait que l'on puisse observer un signal RPE à température ambiante montre que les phénomènes de relaxation sont peu importants. Il est assez fréquent que ces phénomènes se produisent avec des temps de corrélation inférieurs au temps caractéristique de la technique de RPE. Ce n'est que l'abaissement de la température de l'échantillon qui, en augmentant les temps de corrélation, permet d'observer un signal. La relaxation est principalement gouvernée dans ce type de composé par le couplage spin-orbite et les interactions spin-spin. Dans l'oxysulfure de vanadium, le couplage spin-orbite est donc faible, ce qui va bien dans le sens d'un moment orbital bloqué en accord avec un niveau fondamental non dégénéré et fortement abaissé correspondant à l'environnement distordu que nous attendons pour le vanadium. La valeur de  $g$  très proche de 2 (1,97) va elle aussi tout à fait dans ce sens.

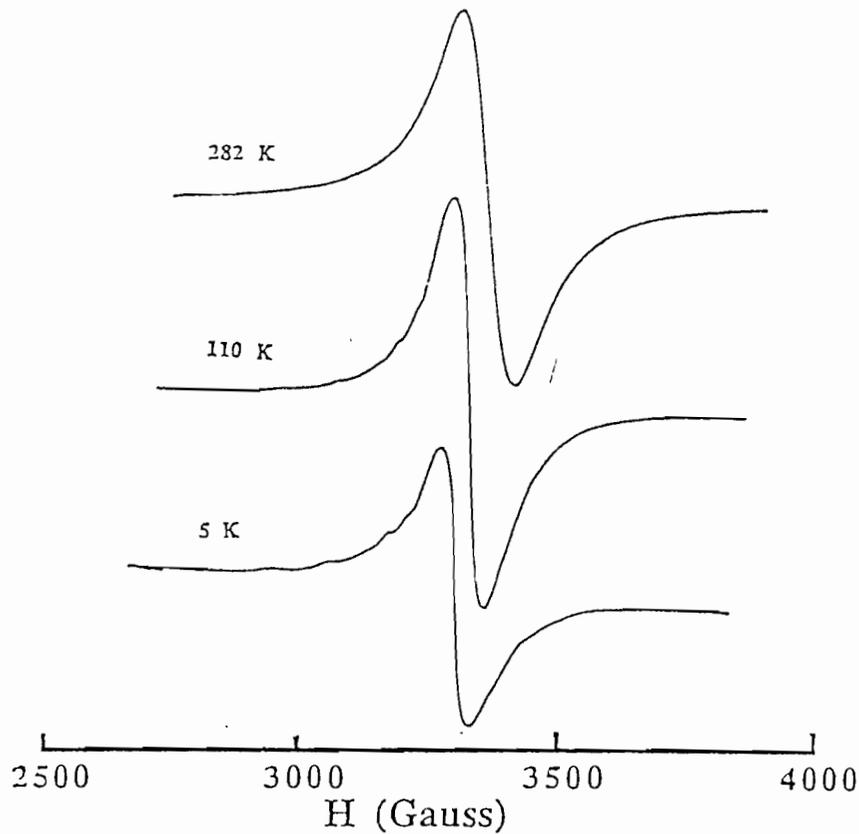


Figure III.7

*Signaux RPE de  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$  obtenus à la fréquence de 9,4 GHz respectivement à 282K, 110K et 5K*

On retrouve d'ailleurs l'ensemble de ces caractéristiques dans le sulfate de vanadyle  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ , avec cependant un signal plus étroit (Figure III.8), sans doute à relier à son état cristallisé. En effet, le désordre introduit une fluctuation  $\delta\Delta$  du champ cristallin vu par les ions  $V^{4+}$ . Ces ions se trouvent dans un état fondamental  $d_{xy}$  (voir annexe III) en symétrie  $C_{4v}$ . Les facteurs  $g$  sont reliés aux paramètres de champ cristallin par:  $g_i = g_e - [n_i\lambda/\Delta_i]$ ;  $n_i$  étant un coefficient qui dépend des états mis en jeu par couplage spin orbite. Une fluctuation  $\delta\Delta_i$  du champ cristallin entraîne une fluctuation  $\delta g_i$  du facteur  $g$ . Etant donné la condition de résonance  $h\nu = g_i\beta H_i$ , on observe une dispersion en champ magnétique  $\delta H_i$  et un élargissement des raies. Le peu d'influence des interactions spin-spin correspond à des atomes de vanadium relativement éloignés les uns des autres, ce que nous confirmera l'étude EXAFS.

L'intensité du signal RPE varie peu avec la température, ce qui va dans le sens d'une absence de variation du moment magnétique avec la température et que la forme concave observée sur la  $\chi^{-1} = f(T)$  est bien à relier à une contribution de susceptibilité indépendante de la température.

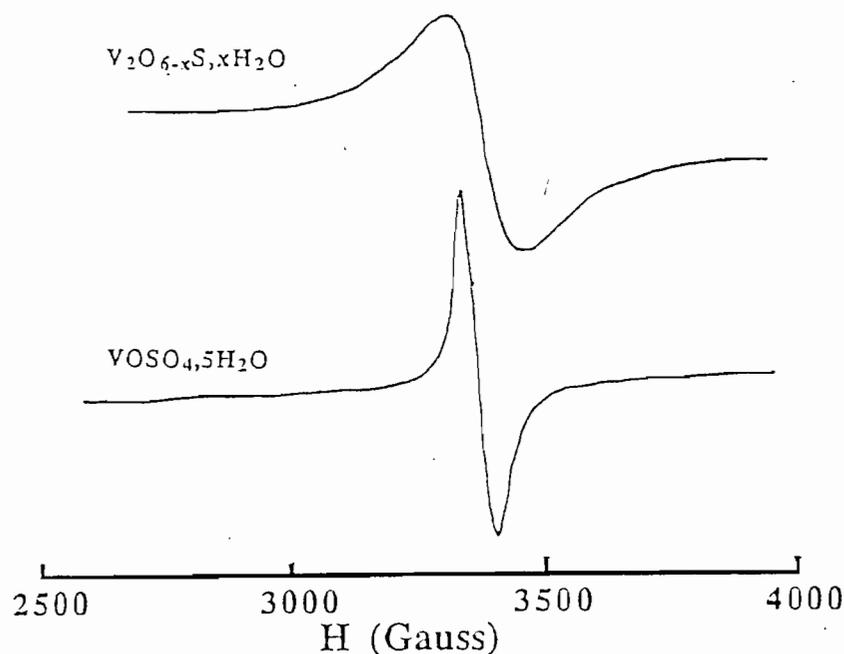


Figure III.8

Comparaison des spectres RPE du sulfate de vanadyle ( $VOSO_4,5H_2O$ ) et de l'oxysulfure enregistrés à la fréquence de 9,4 GHz et à l'ambiante.

A basse température on observe (Figure III.7) une faible structure hyperfine. Son amplitude est telle que l'on ne peut pas l'attribuer avec certitude à un comportement intrinsèque du matériau. On peut néanmoins tenter d'en interpréter les caractéristiques par le caractère amorphe du matériau. La structure hyperfine due à l'interaction du spin électronique ( $s = \frac{1}{2}$ ) avec le spin nucléaire ( $I = \frac{7}{2}$ ) de l'isotope  $^{51}V$  est donc très mal résolue à cause de l'état désordonné du composé. Anisi, ce spectre peut être décrit à l'aide de l'hamiltonien  $H$  écrit ci-dessous.

$$H = \beta [g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + g_{\parallel} S_z H_z] + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z.$$

Pour la signification physique de chaque terme de cette équation, voir l'annexe 3 sur les généralités de la RPE. A partir de la forme et de la position du signal de RPE, on déduit les paramètres magnétiques rassemblés dans le tableau III.1.

TABLEAU III.1

Paramètres magnétiques du spectre RPE de l'oxysulfure (notre étude), de  $V_2O_5$  amorphe et cristallisé [3] et  $Cu_{0.01}V_2O_5$  [2]

PARAMETRES	V-O-S (5K)	$V_2O_5$ (77 K)		$Cu_{0.01}V_2O_5$ (140 K)
		amorphe	cristallisé	
$g_{\perp}$	1,981	1,981	1,987	1,983
$g_{\parallel}$	1,914	1,913	1,915	1,928
$A_{\perp}$	55	66	29	-
$A_{\parallel}$	129	176	88,3	-

On constate que les composantes des paramètres  $g$  et  $A$  de l'oxysulfure sont tout à fait comparables à ceux des oxydes. L'environnement local du vanadium dans le nouveau composé est donc voisin de celui des oxydes où le métal se trouve dans un site très distordu schématisé sur la figure III.9 (nous y reviendrons beaucoup plus en détail dans le paragraphe consacré à l'étude structurale)[3,4]. Les valeurs des paramètres d'asymétrie  $A$  sont d'autre part plus proches de la forme amorphe de  $V_2O_5$  que de la phase cristallisée.

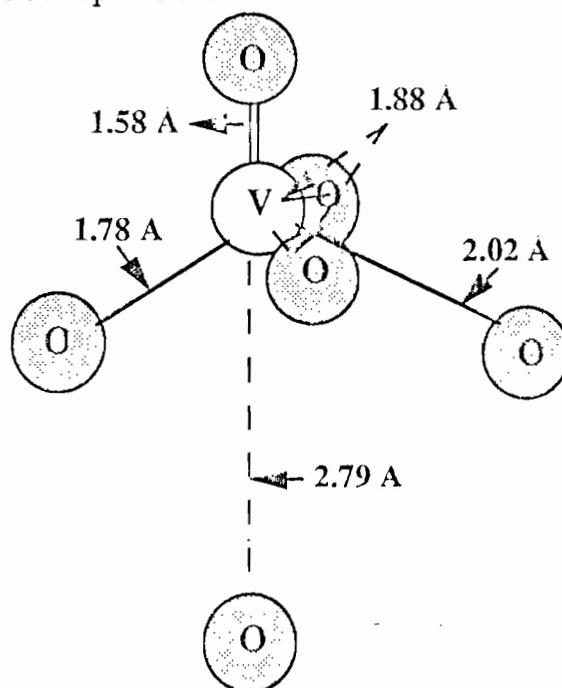


Figure III.9

Environnement du vanadium dans  $V_2O_5$  permettant d'expliquer les résultats de la RPE [3]

## II ETUDE XPS

L'étude en X.P.S. (X-ray Photoelectron Spectroscopy) de  $V_2O_{6-x}S_x \cdot xH_2O$  a été effectuée au Laboratoire de Physico-chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour dans le but d'analyser, par la détermination des énergies de liaison des électrons de coeur, l'environnement chimique des atomes de vanadium et de soufre. Afin de disposer d'éléments de comparaison, trois systèmes de référence de structure bien définie, à savoir  $VO_2$ ,  $V_2O_5$  et  $AgVP_2S_6$  ont été caractérisés dans des conditions similaires.

### II.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre S.S.I. (Surface Science Instrument) couplé à un bâti ultra vide Méca 2000. La radiation monochromatisée et focalisée de l'aluminium (raie  $K_{\alpha}$  à 1486,6 eV) a été utilisée avec un diamètre de 600  $\mu m$  de l'aire irradiée. La pression résiduelle à l'intérieur de la chambre d'analyse a été maintenue aux environs de  $5 \cdot 10^8$  Pa.

Les échantillons sous forme de poudre ( $VO_2$ ,  $V_2O_5$  et  $V_2O_{6-x}S_x \cdot xH_2O$ ) ont été compactés dans un anneau de molybdène fixé sur le porte échantillon d'analyse. Une fine grille de nickel jouant le rôle de cage de Faraday a été placée juste au dessus de l'anneau pour compenser les effets de charge pouvant survenir suite à la photoionisation. La calibration des spectres a été faite par rapport au pic  $C_{1s}$  du carbone de contamination fixé à 284,6 eV.

### II.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les atomes de vanadium et de soufre ont été caractérisés par leur doublet  $2P_{3/2-1/2}$ . Les énergies de liaison de ces éléments dans les trois composés de référence sont reportées dans le tableau III.2.

TABLEAU III.2

*Energies de liaison des pics de coeur du vanadium et du soufre dans les composés de référence. Les valeurs entre parenthèses représentent les largeurs à mi-hauteur des pics déconvolués.*

	E [ $VO_2$ ] (eV)	E [ $V_2O_5$ ] (eV)	E [ $AgVP_2S_6$ ] (eV)
$V_{2p_{3/2-1/2}}$	515,8 - 523 (1,8) (2,2)	517,4 - 524,8 (1,15) (2,1)	514,1 - 521,7 (2,05) (2,1)
$S_{2p_{3/2-1/2}}$			162,1 - 163,4 (1,0) (1,15)

Dans l'oxysulfure, le vanadium est caractérisé par un doublet 517-524,4 eV (Figure III.10). L'environnement du métal dans le nouveau composé paraît ainsi plus proche de celui de  $V_2O_5$  que de ceux de  $VO_2$  ou  $AgVP_2S_6$ , systèmes présentant un vanadium moins positif que celui de l'oxysulfure. Au niveau des pics du soufre, on observe deux doublets à 163,1-164,4 eV et 163,9-165,2 eV dans des proportions respectives de 55% et 45% (Figure III.11). On a observé un pic large aux environs de 169 eV. Ce pic est à relier à la présence de sulfates fréquemment présents à l'extrême surface des sulfures inorganiques [5]. Les énergies de liaison déterminées au niveau du soufre sont nettement différentes de celles obtenues pour  $AgVP_2S_6$  et révèlent dans  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$  des atomes de soufre à caractère moins négatif que dans le thiophosphate. D'après son énergie de liaison, le doublet du côté des basses énergies n'est pas un soufre type  $S^{2-}$  tel qu'on peut en trouver dans  $TiS_2$  (160,9-161,9 eV) [6] ou dans  $MoS_2$  (162,4-163,6 eV) [7]. Il serait à rapprocher du point de vue "charge effective" des sulfures type "pont disulfure" observés dans les oxysulfures de molybdène (163,2-164,6) [7]. Le doublet du côté des hautes énergies paraît plus difficile à analyser du fait d'une énergie de liaison plus élevée. On peut seulement pressentir qu'il doit correspondre à une autre sorte d'environnement du soufre avec un nombre plus important d'atomes d'oxygène. Des études plus approfondies sur des entités de référence seraient donc nécessaires pour mieux appréhender l'environnement du soufre dans le nouvel oxysulfure.

Cette étude préliminaire tend plutôt à conclure à la présence de vanadium V et de soufre anionique mais à un degré plus élevé que dans les disulfures de métaux de transition tels que  $TiS_2$ . En ce qui concerne le métal, ces résultats sont plutôt en contradiction avec les mesures magnétiques et le XANES (Prochain paragraphe) qui s'accrochent mal d'un vanadium au degré d'oxydation V.

Peut être, faut-il voir ici le seul effet d'une oxydation à la surface des grains de l'oxysulfure puisque l'on sait que l'XPS est essentiellement caractéristique des toutes premières couches atomiques. Notons à ce sujet, que la mesure effectuée sur une poudre caractérisée en diffraction X comme étant du  $VO_2$  pur, donne en XPS une large fraction (environ 50%) de vanadium identique à celui de  $V_2O_5$ . En ce qui concerne le soufre, l'hypothèse de l'existence de paires de soufre n'est cependant pas à écarter et devra être reconsidérée avec attention par de nouvelles expériences.

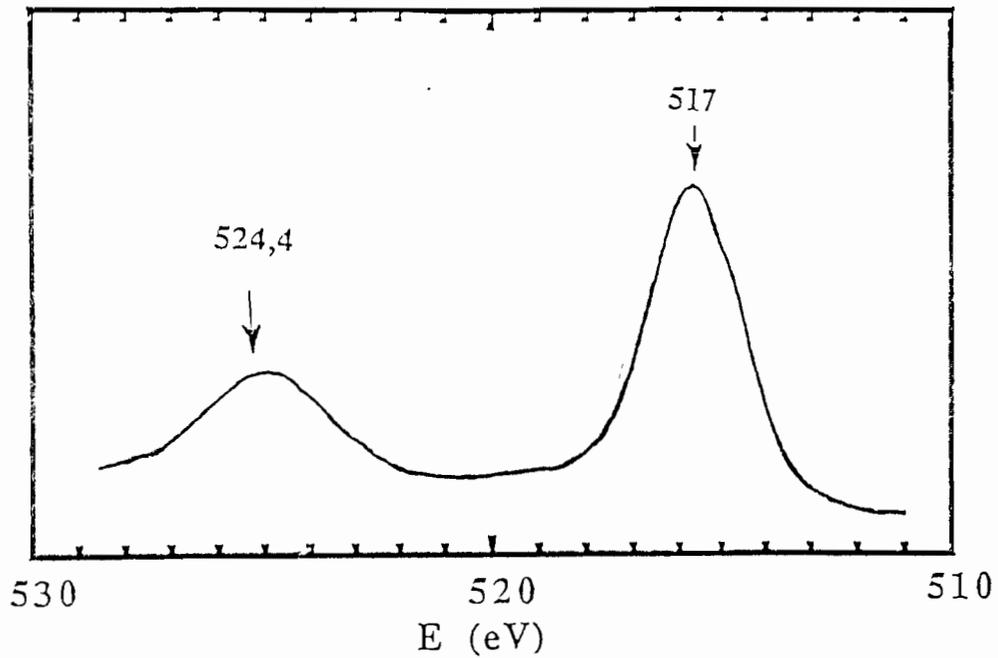


Figure III.10

*Pics de coeur déconvolués du vanadium dans l'oxysulfure*

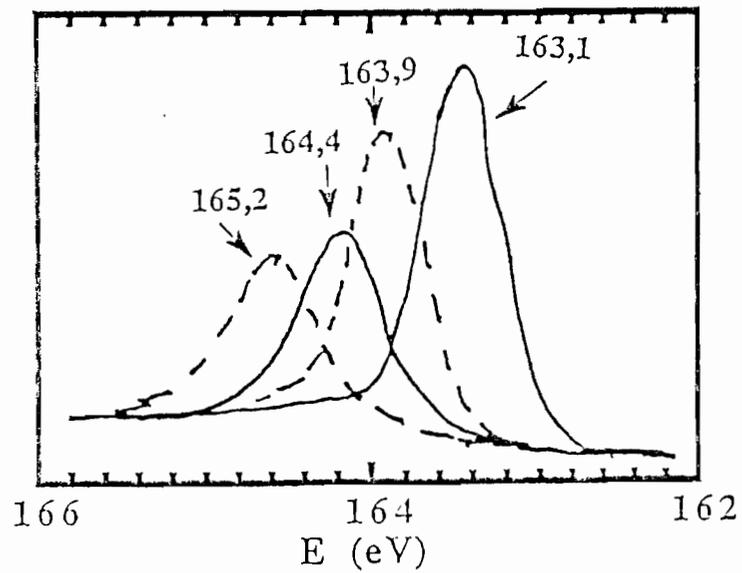


Figure III.11

*Pics de coeur déconvolués du soufre dans l'oxysulfure*

### III LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

#### III.1 ASPECT EXPERIMENTAL.

Les spectres d'absorption X ont été enregistrés au L.U.R.E. (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay (Université de Paris-Sud).

L'absorption X au seuil K du vanadium (5465 eV) a été réalisée sur les postes EXAFS 3 et 4 utilisant un monochromateur à deux cristaux (Si 311), grâce au rayonnement synchrotron délivré par l'anneau de stockage de DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo). L'énergie du rayonnement utilisée est de 1,85 GeV avec un courant moyen de 250 mA. La gamme d'énergie accessible sur cet anneau va de 2 500 à 20 000 eV. Les mesures ont été effectuées en transmission entre 5380 et 6200 eV en mesurant les intensités des rayonnements  $I_0$  et  $I$  respectivement avant et après l'échantillon à l'aide d'une chambre à ionisation. Une feuille de vanadium métallique a été utilisée pour calibrer l'énergie avant et après la mesure de chaque seuil.

- L'absorption au seuil K du soufre (2472 eV) a été réalisée sur l'anneau de stockage Super ACO (Anneau de Collision d'Orsay) qui délivre des photons X dans la gamme de 200 à 3 000 eV. L'enregistrement de spectres se fait ici par détection des électrons émis après l'absorption des photons X.

La qualité d'un spectre d'absorption X dépend, pour une bonne part, de la mise en oeuvre des échantillons. En effet, en raison du coefficient d'absorption des rayons X par la matière, l'épaisseur de l'échantillon doit être de quelques microns et ne pas présenter d'inhomogénéité. Cette épaisseur doit être suffisante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit mais pas trop grande afin d'éviter une forte absorption conduisant à de faibles valeurs de  $I$ . Afin d'éviter la réhydratation à l'air de certains échantillons où une réaction plus importante des phases intercalées, tous les composés ont été conditionnés de la façon suivante. Les poudres sont mélangées à du nitrure de bore (peu absorbant) pour diminuer l'absorption. Le mélange est ensuite placé dans une fente d'une plaque en aluminium de 50x50 mm<sup>2</sup> et 1 mm d'épaisseur, entre deux feuilles d'adhésif Kapton.

Chaque enregistrement a été réalisé au moins trois fois puis moyenné afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les spectres du composé étudié et ceux des références ont été enregistrés dans les mêmes conditions.

Les généralités sur le principe et le traitement mathématique de l'absorption X sont exposés dans l'annexe 4.

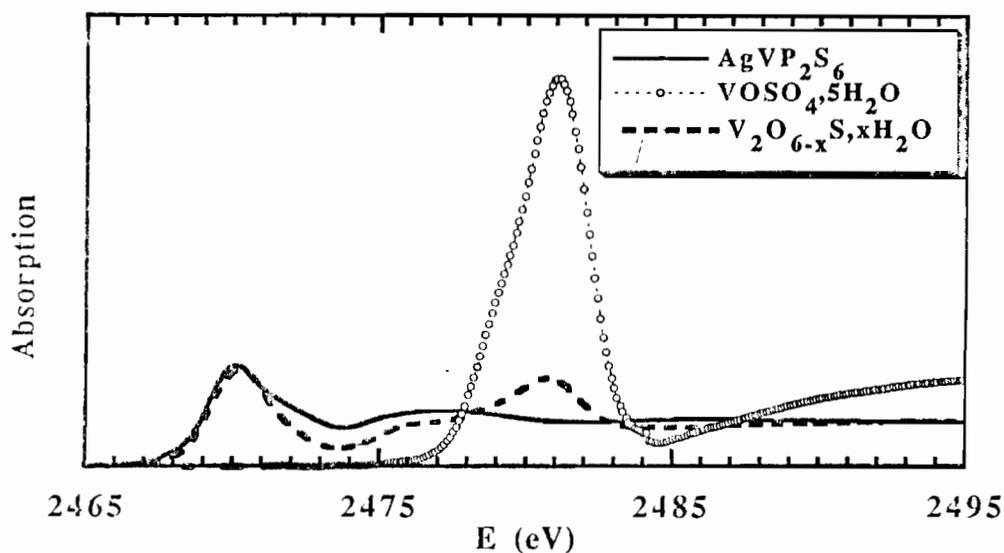
### III.2 ETUDE DES POSITION ET FORME DES SEUILS D'ABSORPTION (XANES).

Les informations contenues dans l'étude du préseuil et du seuil sont à la fois d'origine structurale et électronique [8]. On peut en effet considérer que le seuil d'absorption X d'un élément représente une assez bonne photographie du niveau de Fermi et des niveaux vides juste au dessus de celui-ci. Sa forme et sa position sont donc directement liées à la structure électronique du matériau et à son remplissage. Les structures des seuils d'absorption peuvent aussi être reliées à l'arrangement atomique local dans le matériau.

Dans l'annexe 4, nous présentons une étude sur les généralités du XANES (X-rays Absorption Near Edge Structure) et de l'influence de chaque paramètre sur la structure du seuil. Nous avons utilisé l'absorption X aux seuils K du vanadium et du soufre pour, d'une part déterminer le degré d'oxydation de ces éléments (pour le vanadium, il s'agira de confirmer les résultats magnétiques), et d'autre part, avoir des informations complémentaires sur le site dans lequel se trouve le métal.

#### III.2.1. Etude de l'absorption X au seuil K du soufre

Nous avons réalisé une étude comparative avec des matériaux dans lesquels le degré d'oxydation du soufre est parfaitement connu. Il s'agit de  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  et de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La figure III.12 rassemble les spectres d'absorption X au seuil K du soufre de  $\text{V}_2\text{O}_{6-x}\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ , du sulfate de vanadyle et du thiophosphate. La configuration électronique du soufre élémentaire est  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ . La position et l'amplitude du seuil, caractéristique des orbitales  $p$ , sont très sensibles au degré d'oxydation du soufre. Dans le sulfate où le soufre est cationique (degré d'oxydation VI), les orbitales  $p$  sont complètement vides tandis que ces orbitales sont presque pleines dans le thiophosphate où le soufre est anionique (degré -II). La probabilité de transition des électrons  $1s \rightarrow 3p$  étant proportionnelle à la densité d'états vacants, le seuil présente un pic très intense sur le spectre de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Par contre ce pic est d'intensité beaucoup plus faible dans  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$ . On constate d'autre part qu'il y a un écart d'environ 10 eV entre les positions des deux pics. Cet abaissement de l'énergie du seuil est généralement observé dans le cas d'une diminution très nette du degré d'oxydation, par suite d'un effet d'écran qui affaiblit l'énergie de liaison des électrons  $1s$ .



*Figure III.12*  
Spectres d'absorption X au seuil K du soufre dans  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$ ,  $AgVP_2S_6$  et  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$

La seule comparaison des spectres de la figure III.12, permet de constater que le seuil du nouveau composé apparaît à la même position que celui de  $AgVP_2S_6$ . On peut conclure, sans aucun doute, que le soufre de  $V_2O_{6-x}S_xH_2O$  est bien anionique et que l'on a donc affaire à un véritable oxysulfure. On peut remarquer la présence d'un pic de faible intensité à 2480 eV, qui pourrait correspondre à un peu de sulfate de vanadyle, non complètement éliminé lors du lavage, la phase qui a servi à cette étude ayant été obtenue à partir de ce sel. Mais, cette oscillation qui se situe 10 eV au delà du seuil pourrait aussi être attribuée au phénomène de diffusion multiple. Le fait le plus important est que ce résultat confirme l'absence, déjà constatée lors des analyses chimiques et de l'étude infra-rouge, d'ions  $[SO_4]^{2-}$  dans le nouveau composé.

### III.2.2 Etude de l'absorption X au seuil K du vanadium.

Si l'on compare tout d'abord des spectres d'absorption au seuil K du vanadium de  $AgVP_2S_6$  (le vanadium est au degré III),  $VO_2$  (degré IV) et  $V_2O_5$  (degré V) (Figure III.13), on constate que les positions des seuils dans les trois composés apparaissent à des énergies

différentes. En accord avec les explications données sur l'influence du degré d'oxydation de l'atome absorbeur (vanadium) (Annexe 4), on observe le déplacement de la position du seuil vers les hautes énergies lorsque la charge formelle passe de III ( $\text{AgVP}_2\text{S}_6$ ) à V ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

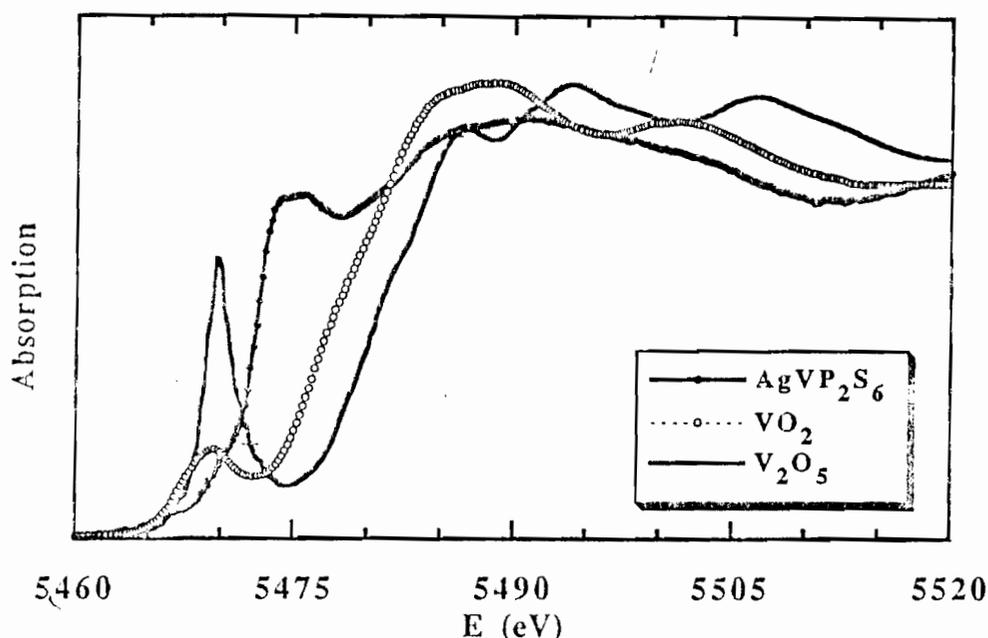


Figure III.13

*Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium dans  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  où le vanadium est respectivement au degré d'oxydation III, IV et V.*

Comparons maintenant les spectres d'absorption au seuil K du vanadium dans le sulfate de vanadyle et  $\text{VO}_2$  où le métal est au degré d'oxydation IV et dans l'oxysulfure (Figure III.14). On remarque une très nette ressemblance entre les trois spectres aussi bien dans la position et la forme du seuil proprement dit que dans l'existence d'un prépic.

En fonction des constatations précédentes et des arguments développés dans l'annexe 4, la position est, au premier ordre largement dépendante du degré d'oxydation du vanadium et on peut conclure de la figure III.14, en accord avec les résultats de la RPE et de susceptibilité magnétique, que le vanadium est bien au degré d'oxydation IV dans le nouveau composé.

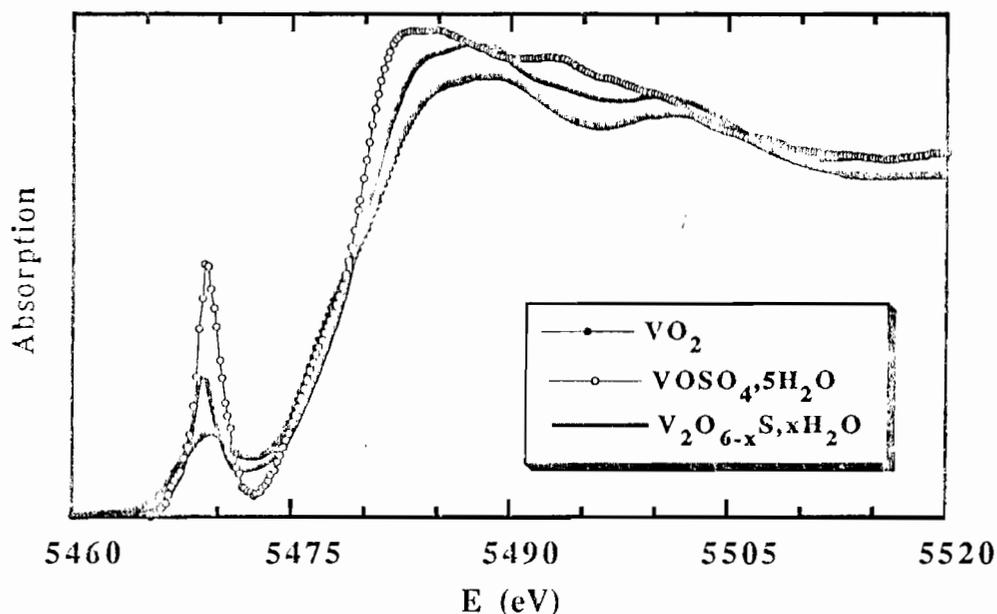


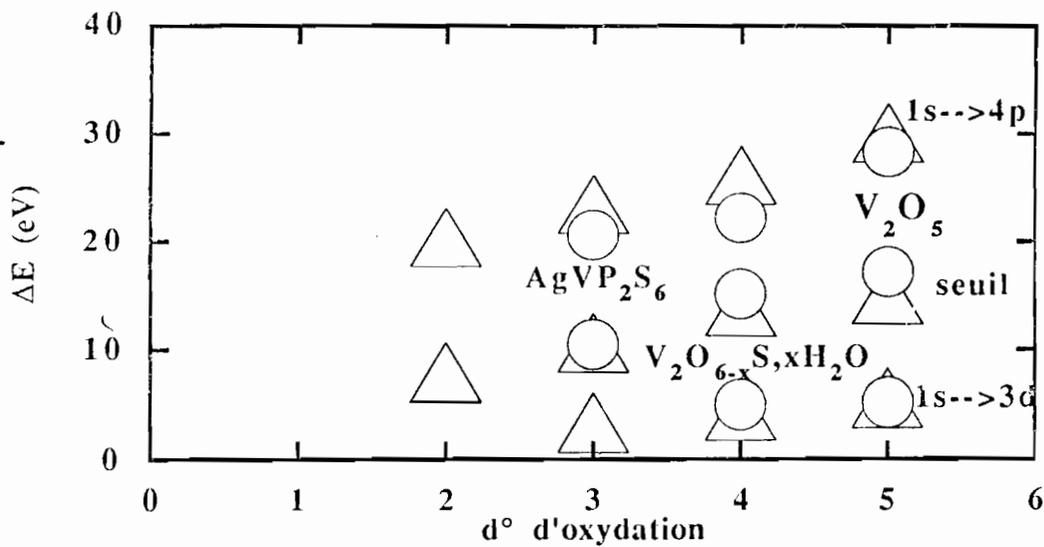
Figure III.14

*Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium dans  $V_2O_{6-x}S_x \cdot xH_2O$ ,  $VO_2$  et  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$*

On peut en fait aller plus loin dans ce type d'étude, en dépassant le stade de la simple comparaison de spectres expérimentaux. C'est ainsi que Wong et coll.[9] ont pu, à partir de l'étude de plusieurs dérivés du vanadium, établir des variations quasi linéaires entre les positions de différentes singularités apparaissant dans les structures des seuils (seuils eux-mêmes et pics) et le degré d'oxydation du vanadium (Figure II.15). Il est difficile de faire une comparaison dans l'absolu entre des expériences menées sur des sites différents. Néanmoins, on peut constater que l'on a bien un déplacement des différents pics ou seuils vers les basses énergies lorsque le degré d'oxydation du vanadium diminue. De plus, le déplacement du seuil d'absorption est beaucoup plus important que celui du prépic. Nous avons reporté sur le diagramme de la figure III.15 les valeurs obtenues pour les composés de référence que nous avons choisis. Les valeurs observées pour l'oxysulfure de vanadium confirment bien d'autre part le degré d'oxydation IV du vanadium.

La question se pose aussi de la possible présence simultanée du vanadium aux degrés d'oxydation IV et V comme peuvent le suggérer les mesures de susceptibilité magnétique qui ont conclu à un faible moment magnétique pour le vanadium. Rappelons aussi que les mesures d'XPS concluent plutôt à la présence du seul degré d'oxydation V. Si l'on se réfère aux travaux sur les phases  $Li_xV_2O_5$  [10], la présence des deux degrés d'oxydation du vanadium dans ces composés

n'est pas détectée dans la structure du seuil lui-même. Par contre, elle influe notablement sur la largeur du prépic. C'est ainsi que la largeur à mi-hauteur passe de 2,8 eV pour  $V_2O_5$  à 3,2 puis 3,6 et finalement 4,0 eV pour des teneurs en lithium de 0,35, 0,9 et 2,4 eV. Nous avons bien retrouvé dans nos expériences la largeur de 2,8 eV pour  $V_2O_5$  et nous avons observé un prépic très fin pour l'oxysulfure (environ 2,4 eV), tout à fait incompatible avec la présence de deux degrés d'oxydation différents pour le vanadium. On peut donc bien, à partir de cette étude, conclure à la seule présence de vanadium au degré d'oxydation IV dans le nouveau matériau. Il est assez surprenant de ne pas observer en XPS, le vanadium IV, degré d'oxydation dont la présence est indubitable. Nous pensons qu'il faudra plutôt renouveler cette expérience en prenant en compte l'environnement particulier du vanadium qui modifierait la position du signal.



*Figure III.15*  
Positions des différentes singularités des structures de seuils des composés au vanadium en fonction du degré d'oxydation d'après Wong et coll [7] (triangles) et notre étude [ $V^V_2O_5$ , l'oxysulfure,  $AgV^{III}P_2S_6$ ] (cercles). Les singularités de l'oxysulfure apparaissent à la même position que le degré IV.

Ces différentes études physicochimiques nous ont permis de déterminer les degrés d'oxydation du soufre et du vanadium. On peut maintenant, à partir de l'équilibre des charges, écrire la formule chimique de la nouvelle phase, dont la formule brute issue des analyses chimiques (Chapitre II) est  $V_2O_6S$ , en tenant compte de l'existence de l'eau de cristallisation. Cette formule est:



### III.2.3 Nature du site et Préseuil

Lors de l'étude des seuils K des métaux de transition, on observe fréquemment un prépic correspondant à des transitions lorsqu'elles sont permises vers des niveaux  $3d$  (Annexe 4). Ces transitions sont à relier au recouvrement des orbitales  $3d$  avec les orbitales  $p$ . Leur intensité dépend donc largement de la symétrie du site du métal en même temps que du niveau de peuplement des orbitales  $d$  elles mêmes. Dans les composés de référence utilisés l'atome de vanadium se trouve dans des environnements plus ou moins distordus.

La figure III.16, permet de comparer les spectres d'absorption X des trois composés de référence ( $V_2O_5$ ,  $VO_2$  et  $AgVP_2S_6$ ). On observe très nettement un prépic sur les spectres des oxydes avec néanmoins une différence entre leurs intensités. Celle-ci s'explique d'une part, par le fait que le degré d'oxydation de  $VO_2$  (IV) est moins élevé avec un niveau de peuplement plus important que celui de  $V_2O_5$  (V) et d'autre part, par un distorsion moins prononcée dans le dioxyde que dans le pentoxyde [11, 12]. Par contre, dans le thiophosphate un tel prépic n'apparaît pas en relation avec le caractère centrosymétrique du site du vanadium [13]. En effet, d'après la règle de sélection (Annexe 4), la transition n'est pas autorisée dans ce cas.

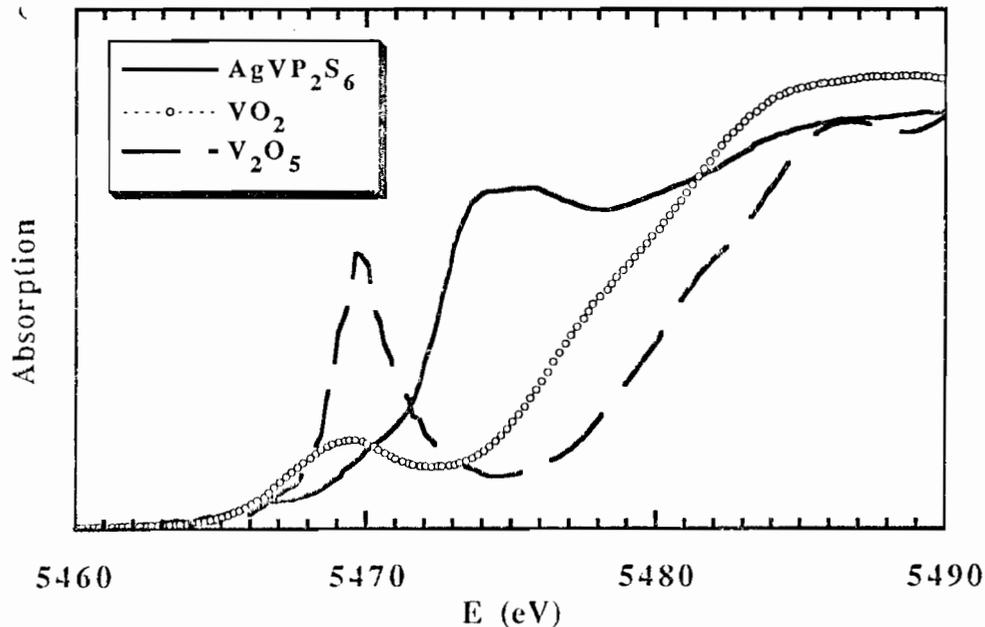


Figure III.16

Préseuils des spectres d'absorption X au seuil K du vanadium de  $AgVP_2S_6$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$

Comparons maintenant les préseuils des phases  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et l'oxysulfure (Figure III.17), où le vanadium est au même degré d'oxydation (IV). On peut noter qu'il existe un préseuil sur le spectre du nouveau composé à relier à un environnement non centrosymétrique du vanadium. L'amplitude du préseuil de l'oxysulfure est intermédiaire entre celles observées pour le dioxyde de vanadium et le sulfate de vanadyle. Puisque le degré d'oxydation est le même dans les trois composés, il faut voir dans cette différence d'intensité, l'effet d'une distorsion plus ou moins grande du site du vanadium. Ceci est particulièrement vrai si l'on compare  $\text{VO}_2$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [11,14], avec un environnement beaucoup moins symétrique pour le dernier composé. Il serait néanmoins audacieux de pousser trop loin ce raisonnement et d'en conclure que l'environnement du vanadium est plus symétrique dans l'oxysulfure que dans le sulfate de vanadyle, dans la mesure où l'environnement est mixte dans le nouveau composé, modifiant certainement la structure électronique locale du métal de transition.

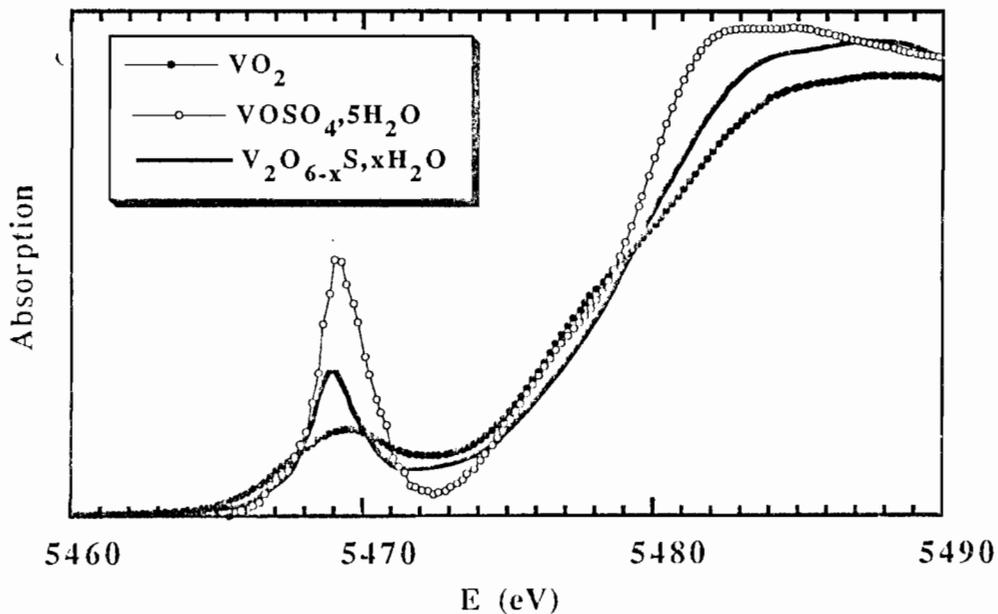


Figure III.17

Préseuils des spectres d'absorption X au seuil K du vanadium de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , et de  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### III.3 ETUDE DE L'ORDRE LOCAL (EXAFS).

Puisqu'il s'agit d'un matériau complètement amorphe, cette étude ne vise pas à connaître autre chose que l'arrangement atomique local. Pour cela nous avons utilisé l'EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure), qui est l'outil le plus adapté pour étudier l'ordre à courte distance jusqu'à environ 5 Å, et ceci au seuil K du vanadium. Toute étude EXAFS s'appuie sur des composés modèles de la phase étudiée. C'est pourquoi, avant d'aborder cette étude proprement dite, nous allons rappeler brièvement les caractéristiques structurales essentielles de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que nous avons utilisés comme composés de référence.

#### III.3.1 Structures des phases apparentées

##### III.3.1.1 Structure de $\text{VO}_2$

La structure de  $\text{VO}_2$  [11] peut être décrite à partir de la structure rutile de  $\text{TiO}_2$  (figure III.18). Les atomes de vanadium, en configuration électronique  $d^1$ , s'apparient et, pour ce faire, occupent une position excentrée dans les octaèdres d'oxygène, entraînant leur déformation. L'environnement du vanadium peut alors être décrit comme un octaèdre déformé, avec trois atomes d'oxygène plus proches et les trois autres atomes plus éloignés. Le tableau III.3 contient les distances vanadium-oxygène dans  $\text{VO}_2$  et on peut notamment constater qu'aucune de ces distances n'est suffisamment courte pour correspondre à un groupement vanadyle (1,58 Å). Comme le montre la figure III.16, les octaèdres sont reliés entre eux par des arêtes pour former des chaînes, elles mêmes connectées par des sommets de façon à décrire une structure tridimensionnelle. Chaque atome d'oxygène appartient à trois octaèdres différents.

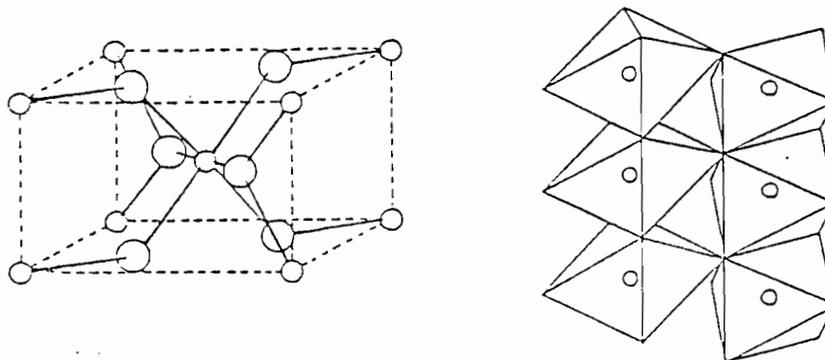


Figure III.18

Représentation schématique de la structure rutile

TABLEAU III.3

*Distances vanadium-oxygène les plus courtes dans VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O*

$d_{V-O}$ (Å) dans VO <sub>2</sub>	$d_{V-O}$ (Å) dans V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$d_{V-O}$ (Å) dans VOSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
1,76	1,577	1,584
1,86	1,779	1,994
1,87	1,878	2,006
2,01	1,878	2,008
2,03	2,017	2,019
2,05	2,791	2,181

### III.3.1.2 Structure de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Dans le pentoxyde de vanadium, le vanadium est au degré d'oxydation V et présente un environnement notablement différent de celui observé dans VO<sub>2</sub> [12]. On note tout d'abord (Tableau III.3), la présence d'une liaison V-O courte correspondant à un groupement vanadyle, l'atome d'oxygène opposé étant par contre à une distance telle (2,79 Å) qu'on ne puisse plus le considérer comme faisant partie de la première sphère de coordinence du vanadium. L'établissement d'une telle distance explique d'ailleurs le caractère lamellaire de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figure III.19). La coordinence du vanadium est réduite à cinq atomes d'oxygène formant une pyramide à base carrée. La distance moyenne du vanadium aux atomes d'oxygène de ce carré est 1,89 Å.

### III.3.1.3 Structure de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O

On retrouve dans le sulfate (Figure III.20 et Tableau III.3), la distance V-O caractéristique du groupement vanadyle (1,58 Å). L'atome d'oxygène opposé au vanadyle reste dans la première sphère de coordinence du vanadium à une distance de 2,18 Å. Les quatre atomes d'oxygène restant décrivent un plan carré analogue à celui rencontré dans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [14], avec cependant une distance moyenne plus longue (2,02 Å) en accord avec le degré d'oxydation plus bas du vanadium. Dans chaque motif, quatre atomes d'oxygène liés au métal appartiennent à des molécules d'eau. La cinquième molécule d'eau n'est pas liée au vanadium et peut être considérée comme de l'eau de cristallisation. L'atome de soufre se trouve dans un tétraèdre régulier. L'octaèdre VO<sub>6</sub> et le tétraèdre SO<sub>4</sub> sont reliés par un sommet.

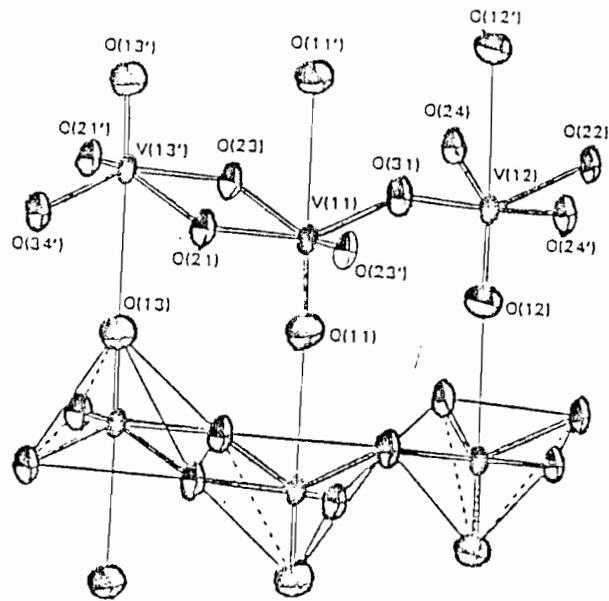


Figure III.19  
Structure de  $V_2O_5$  d'après [12]

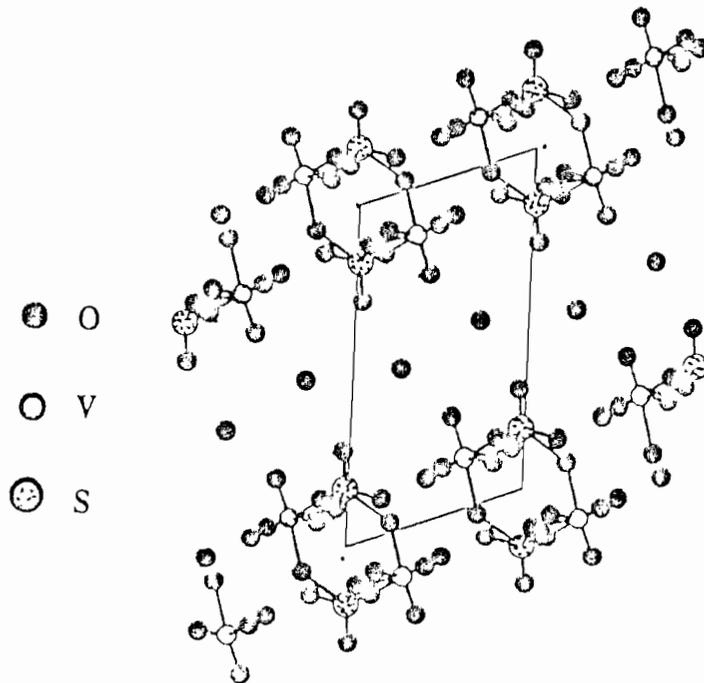


Figure III.20  
Structure de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  d'après [14]

### III.3.2 Traitements mathématiques des signaux EXAFS.

Le traitement mathématique des résultats expérimentaux a été effectué, en suivant la procédure préconisée, à l'aide des programmes écrits par Michalowicz [15] (Annexe 4).

Les spectres d'absorption étudiés sont obtenus en effectuant la moyenne cumulative sur trois spectres expérimentaux. L'expression du signal EXAFS est :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

$\mu(E)$  est l'absorption expérimentale observée.

$\mu_1(E)$  est l'absorption atomique après le seuil. Cette absorption a été modélisée en utilisant un polynôme du cinquième degré entre 5497 et 6000 eV

$\mu_0$  est le fond continu d'absorption. Il est obtenu par extrapolation de l'absorption avant le seuil en utilisant une fonction de Victoreen [16].

La contribution EXAFS a été calculée par la méthode de Lengeler-Eisenberger [17] entre 5500 et 6000 eV en prenant  $E_0$  au milieu du saut d'absorption (5468 eV). La figure III.21 représente le signal EXAFS extrait du spectre d'absorption de l'oxysulfure.

Une transformée de Fourier a été réalisée sur les signaux EXAFS pondérés en  $k^2\chi(k)$  en utilisant une fenêtre de Kaiser ( $\tau = 2,5$ ) pour  $k$  compris entre 2,7 et 10  $\text{\AA}^{-1}$ . La figure III.22 montre le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS de l'oxysulfure.

Les contributions EXAFS correspondant aux pics à 1,5 et 3  $\text{\AA}$  ont été extraites par filtration et transformée de Fourier inverse (Figures III.23 et III.24). Des simulations ont ensuite été réalisées pour déterminer les paramètres structuraux. Les libres parcours moyens de l'électron entre, d'une part, le vanadium et l'oxygène et, d'autre part, entre le vanadium et le soufre ont été déterminés en affinant respectivement les spectres EXAFS de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$ . Les valeurs obtenues ont été conservées comme telles dans l'oxysulfure.

On a utilisé les fonctions d'amplitude et de phase théoriques des atomes de vanadium d'oxygène et de soufre (Annexe 4) tabulées par McKale [18].

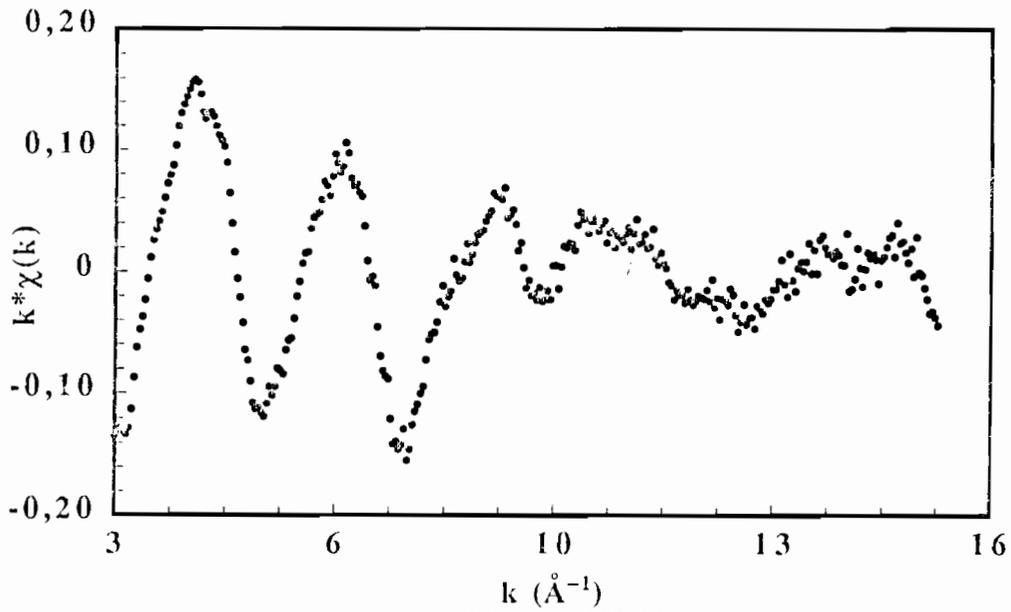


Figure III.21  
Signal EXAFS de  $V_2O_3S, 3H_2O$  issu des traitement décrits ci-dessus

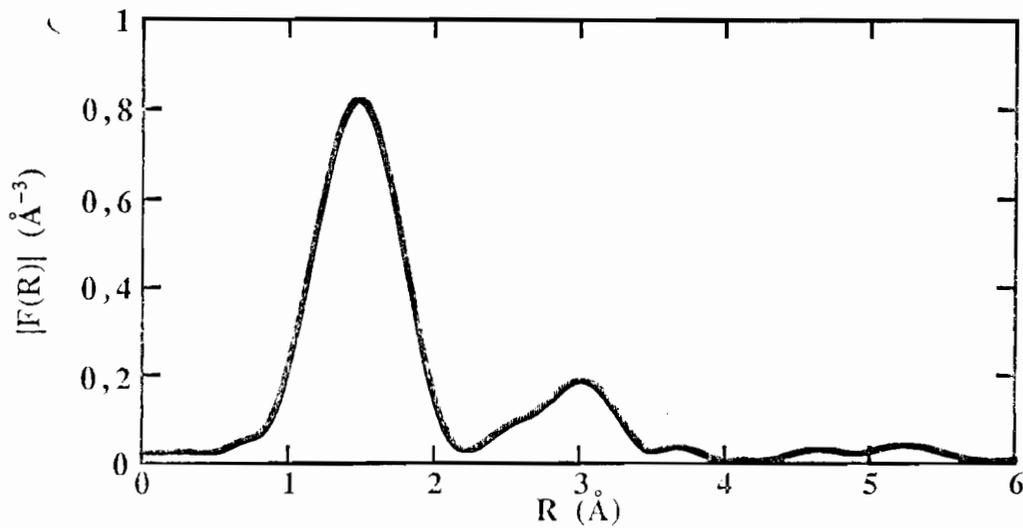


Figure III.22  
Module de la transformée de Fourier du signal EXAFS de l'oxysulfure (sans correction du déphasage).

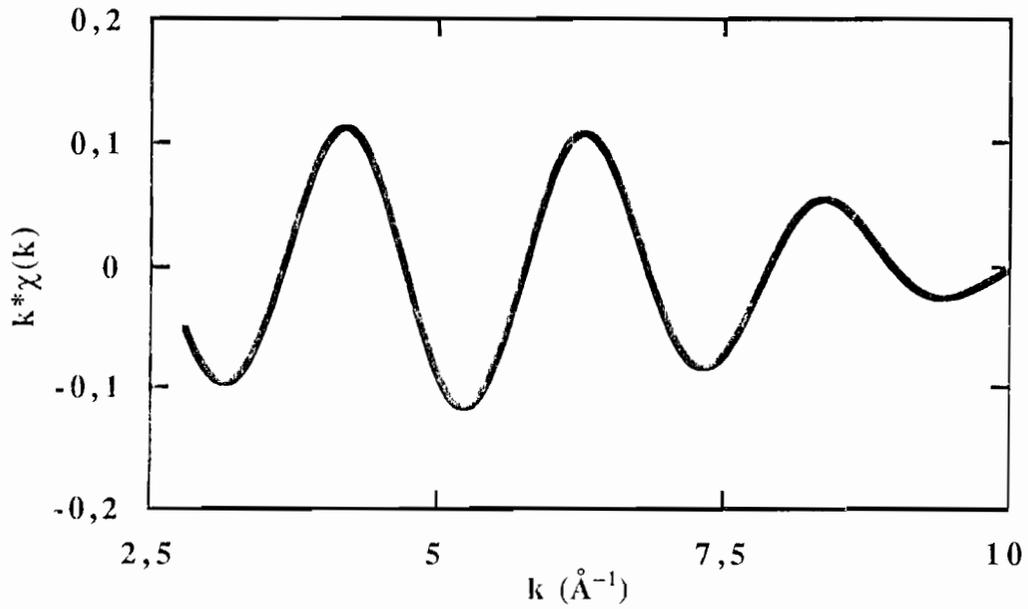


Figure III.23

Contribution EXAFS du pic observé à 1,5 Å sur la transformée de Fourier de  $V_2O_3S, 3H_2O$ .

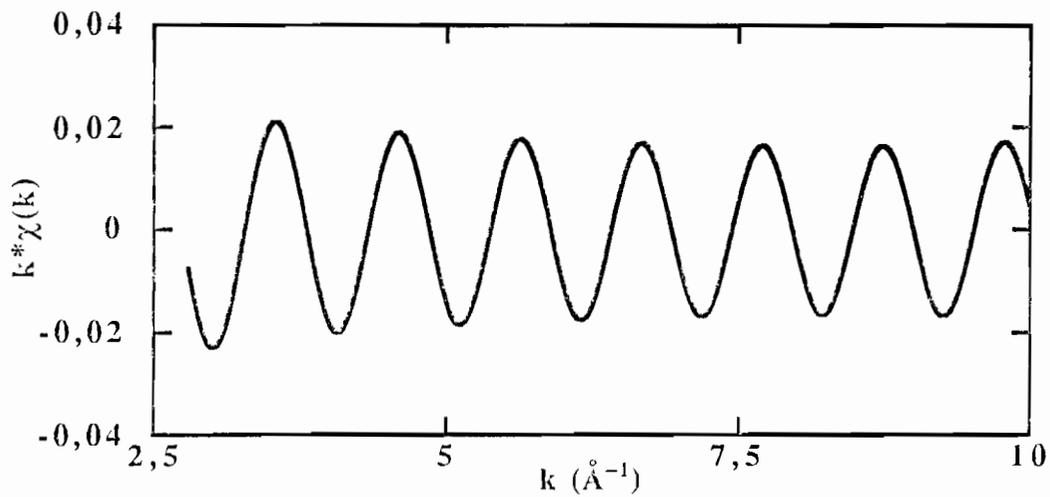


Figure III.24

Contribution EXAFS du pic observé à 3,0 Å sur la transformée de Fourier de  $V_2O_3S, 3H_2O$

### III.3.3 Résultats et discussions

Par une détermination directe de l'environnement du vanadium, l'EXAFS doit nous permettre de confirmer la présence de soufre dans la première sphère de coordinence du vanadium et, par là, le caractère de véritable oxysulfure du nouveau composé.

Mais contre toute attente, le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS de l'oxysulfure (Figure III.22), ne présente que deux pics correspondant aux deux premières sphères de coordinence autour du vanadium. La première (1,5 Å) est attribuable à l'environnement anionique. C'est un pic unique, assez étroit, plutôt caractéristique d'un seul type d'atomes à une distance bien définie. On pourrait en déduire immédiatement l'absence d'atome de soufre, puisque la distance vanadium-soufre attendue peut être estimée à environ 2,3 Å, très loin de la distance V-O dans le groupement vanadyle mis en évidence par infrarouge.

Cependant, si l'on considère les oxydes de vanadium choisis comme modèles, on constate (Figure III.25) que les modules des transformées de Fourier de ces phases sont constitués, au moins en ce qui concerne la première sphère de coordinence, d'un pic de même nature que celui observé sur l'oxysulfure. Pour ces oxydes, les fonctions de distribution radiale ne rendent donc pas compte des distorsions parfois très importantes de l'environnement du vanadium dans ces phases (Tableau II.2). Ceci a d'ailleurs été déjà observé par C. Cartier et coll. [10] sur  $V_2O_5$ .

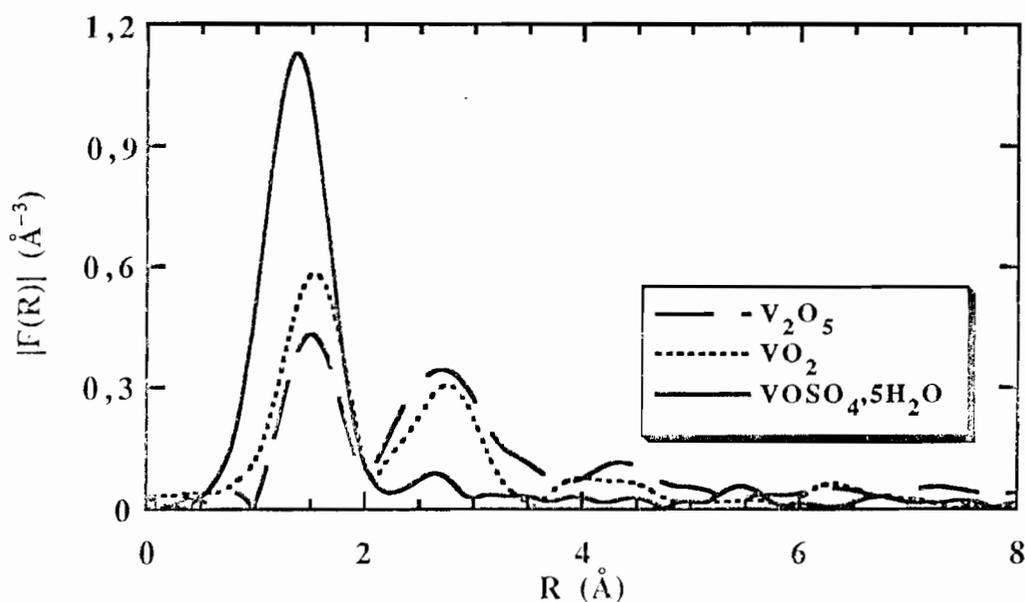


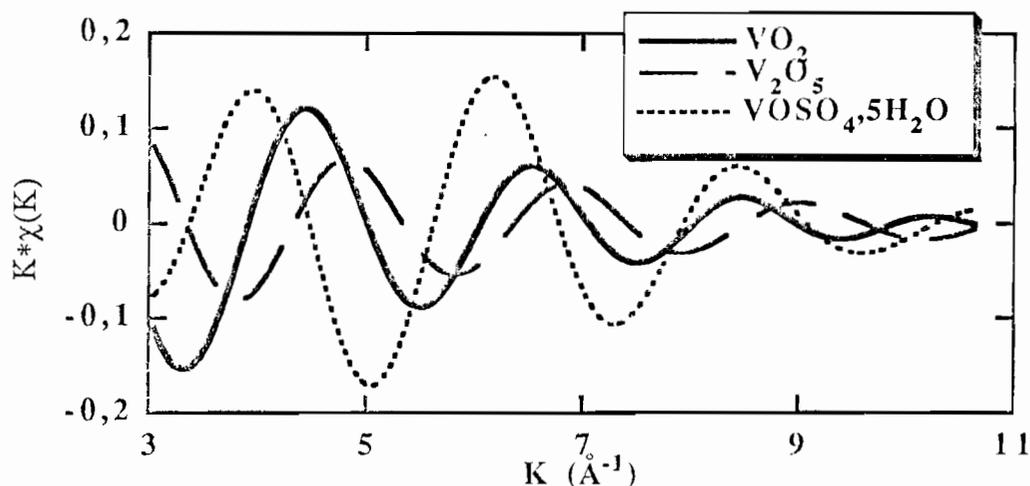
Figure III.25

*Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS enregistrés au seuil K  
du vanadium pour VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O*

Puisqu'une telle disparité de distances n'apparaît pas dans les modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS de ces phases parfaitement connues, il peut en être de même pour le composé inconnu qu'est l'oxysulfure et dans lequel on sait maintenant que le vanadium se trouve dans un environnement distordu. L'absence du pic supplémentaire n'est donc pas incompatible avec l'existence de soufre dans la première sphère de coordination du métal.

Malgré la difficulté qu'il y a en EXAFS à interpréter les signaux correspondants à des environnements dissymétriques, nous avons tenté de résoudre la question de la présence ou non d'atomes de soufre autour du vanadium, en utilisant au maximum les structures connues des composés références (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O et AgVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>).

Pour ce faire, comparons tout d'abord les spectres EXAFS correspondant à la première sphère de coordination du vanadium dans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> et VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Figure III.26). On constate une nette différence dans la forme de l'enveloppe du signal qui décroît de façon monotone pour les deux oxydes alors qu'elle présente un maximum autour de 6 Å<sup>-1</sup> pour le sulfate de vanadyle. Pour un environnement symétrique, la forme de cette enveloppe est liée essentiellement au facteur d'amplitude de rétrodiffusion des atomes environnants, terme qui décroît régulièrement lorsque ces atomes sont de l'oxygène. Il faut donc voir dans la forme particulière du signal de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, l'influence des distances V-O différentes. Ceci peut être mis en évidence par la comparaison de signaux théoriques obtenus pour différentes distances V-O.



*Figure III.26*

*Comparaison des contributions EXAFS de la première sphère de coordination du vanadium dans VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O*

En effet si l'on considère tout d'abord les signaux théoriques correspondant à des distances V-O de 1,58 Å (longueur du groupement vanadyle) et 1,89 Å (distance moyenne au plan carré d'atomes d'oxygène dans  $V_2O_5$ ) on remarque (Figure III.27 a) qu'ils sont plutôt en opposition entre 4 et 8 Å<sup>-1</sup> et atténuent le signal dans cette zone. Le même type de raisonnement pour des distances de 1,58 Å (groupement vanadyle) et 2,02 Å (distance au plan carré d'oxygène dans  $VOSO_4,5H_2O$ ) montre que les signaux (Figure III.27 b) sont, cette fois, en opposition au début et à la fin et en phase au milieu. On comprend alors la forme particulière du signal EXAFS dans  $VOSO_4,5H_2O$  qui est plus intense au milieu de la gamme des k.

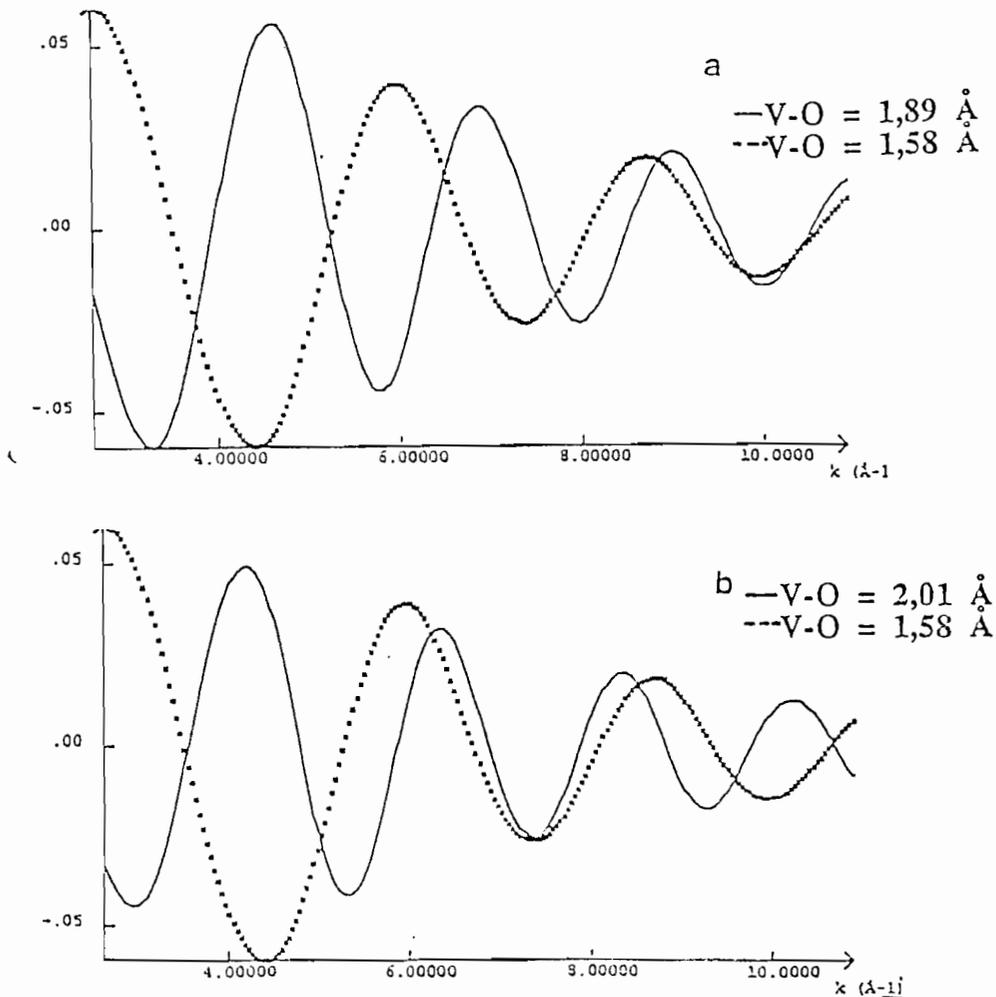


Figure III.27

Simulation des spectres EXAFS au seuil K du vanadium pour un atome d'oxygène à 1,58 Å et (a) un atome d'oxygène à 1,89 Å (cas de  $V_2O_5$ ) et (b) un atome d'oxygène à 2,01 Å (cas de  $VOSO_4,5H_2O$ )

Comparons maintenant, les signaux EXAFS correspondant à la première sphère de coordinence de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VOSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$  et le nouveau composé (Figure III.28). On note une grande similitude de forme entre ce dernier et le sulfate de vanadyle. La spectroscopie infrarouge a montré que le groupement vanadyle est conservé dans l'oxysulfure lors de sa formation à partir des sels de vanadyle. La similitude des enveloppes de signaux EXAFS du sulfate de vanadyle et de la nouvelle phase montre que l'environnement du vanadium dans celle-ci est assez proche de celui observé dans  $\text{VOSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$ , au moins en ce qui concerne le groupement vanadyle et le plan carré d'atomes d'oxygène. Ce point est fondamental car il va nous permettre de procéder à un affinement du signal EXAFS de  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S},3\text{H}_2\text{O}$  en fixant un bon nombre de paramètres. En effet, une des principales difficultés de ces affinements, surtout dans le cas d'environnements mixtes ou fortement distordus (plusieurs couches), provient du grand nombre de paramètres ajustables en regard du nombre de données indépendantes, de l'ordre de 7. Si l'on considère qu'en plus d'un facteur d'échelle global, on peut faire varier pour chaque couche d'atomes rétrodiffuseurs, le nombre d'atomes, la distance à l'atome absorbeur, le libre parcours moyen de l'électron, le facteur de Debye-Waller et la modification de la position du seuil d'absorption, on comprend l'incapacité dans laquelle nous nous trouvons d'affiner *ab nihilo* l'environnement du vanadium dans le nouvel oxysulfure.

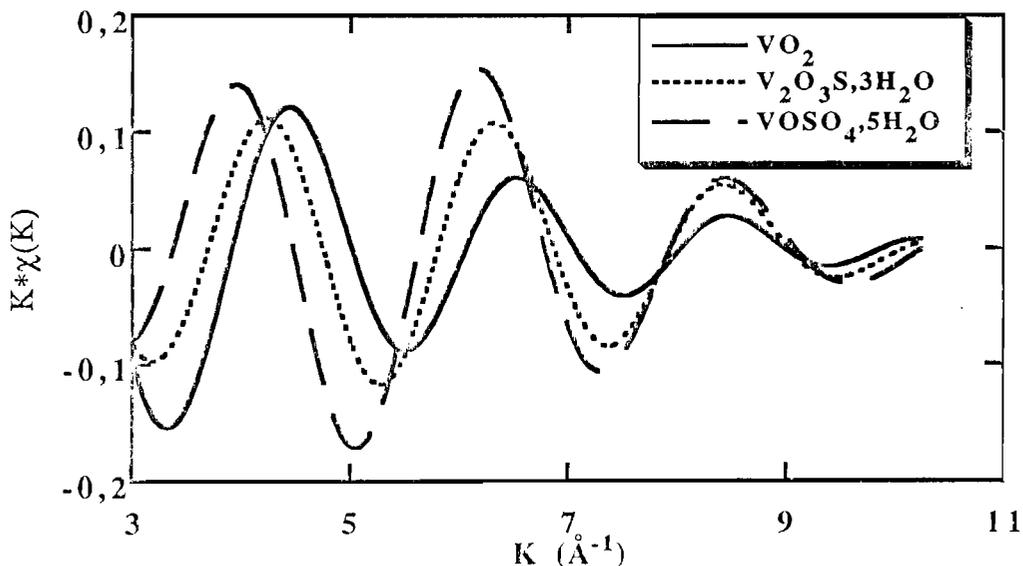


Figure III.28

Comparaison des contributions EXAFS de la première sphère de coordinence de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VOSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S},3\text{H}_2\text{O}$

Dans un premier temps, nous avons simulé les spectres EXAFS de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  afin de déterminer les valeurs du coefficient  $\Gamma$  qui permet d'exprimer le libre parcours moyen de l'électron ( $\lambda = k/\Gamma$ ) entre, d'une part le vanadium et l'oxygène, et d'autre part le vanadium et le soufre. Ceci a été réalisé en fixant le nombre de voisins et les distances interatomiques aux valeurs déterminées dans la littérature par diffraction des rayons X pour ces deux phases [14, 13]. Ainsi,  $\Gamma$  obtenu pour la liaison V-O est égal à  $0,58 \text{ \AA}^{-2}$ ; celui de V-S vaut  $0,79 \text{ \AA}^{-2}$ . Ces valeurs seront utilisées dans la simulation du spectre du nouveau composé.

En fonction de ce qui a été dit plus haut, nous avons considéré, dans le traitement du signal EXAFS correspondant à la première sphère de coordinence du vanadium dans  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que celle-ci comprend déjà un atome d'oxygène à  $1,58 \text{ \AA}$  (groupement vanadyle) et quatre atomes d'oxygène à  $2,02 \text{ \AA}$  (plan carré). De telles hypothèses nous conduisent alors à centrer l'affinement des données sur le sixième atome de l'environnement du vanadium.

Pour tester la validité de cette approche, nous l'avons appliquée tout d'abord à  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  lui-même. La simulation du signal EXAFS de la première sphère de coordinence du sulfate de vanadyle (Figure III.29) a donc été réalisée en considérant trois couches de 1, 4 et 1 voisins (N) oxygène. Les deux premières ont été fixées respectivement à des distances  $d$  de  $1,58 \text{ \AA}$ , et  $2,02 \text{ \AA}$  (distances interatomiques établies par diffraction X). Les paramètres affinés sont: le facteur d'échelle ( $S_0^2$ ), le facteur de Debye-Waller ( $\sigma$ ), la variation de l'énergie du seuil ( $\Delta E_0$ ) (identique sur les trois couches puisqu'il s'agit du seuil du même élément) et la distance interatomique de la troisième couche. Les bornes de variations de cette distance sont  $2,10$  et  $2,60 \text{ \AA}$ . On obtient alors une distance entre le sixième atome d'oxygène (troisième couche) et le vanadium égale à  $2,20 \text{ \AA}$  (Tableau III.4) en excellent accord avec la valeur de  $2,18 \text{ \AA}$  déterminée par diffraction X [14].

En prenant en compte les hypothèses évoquées ci-dessus (existence d'une liaison vanadyle et d'un plan carré d'oxygène), nous avons effectué deux types de simulation sur le signal EXAFS de la première sphère de coordinence du vanadium dans le composé oxysulfuré. Nous avons choisi de garder la variation de l'énergie du seuil dans le nouveau composé à la valeur obtenue dans le sulfate ( $0,005 \text{ eV}$ ). Cette option est justifiée par la position identique des seuils d'absorption dans  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Figure III.12). Les paramètres à affiner sont donc, le facteur d'échelle, les facteurs de Debye-Waller des trois couches et la distance entre le vanadium et le sixième atome ( $R_3$ ).

TABLEAU III.4

Résultats de l'affinement du spectre EXAFS de la première sphère de coordinence de  $VOSO_4,5H_2O$  (seules les valeurs en caractères gras ont été affinées)

PARAMETRES	COUCHE N°1 OXYGENE	COUCHE N°2 OXYGENE	COUCHE N°3 OXYGENE
N	1	4	1
$\sigma$ (Å)	<b>0,000</b>	<b>0,005</b>	<b>0,000</b>
$R_3$ (Å)	1,58	2,020	2,20
$\Delta E_0$ (eV)	<b>0,005</b>	<b>0,005</b>	<b>0,005</b>

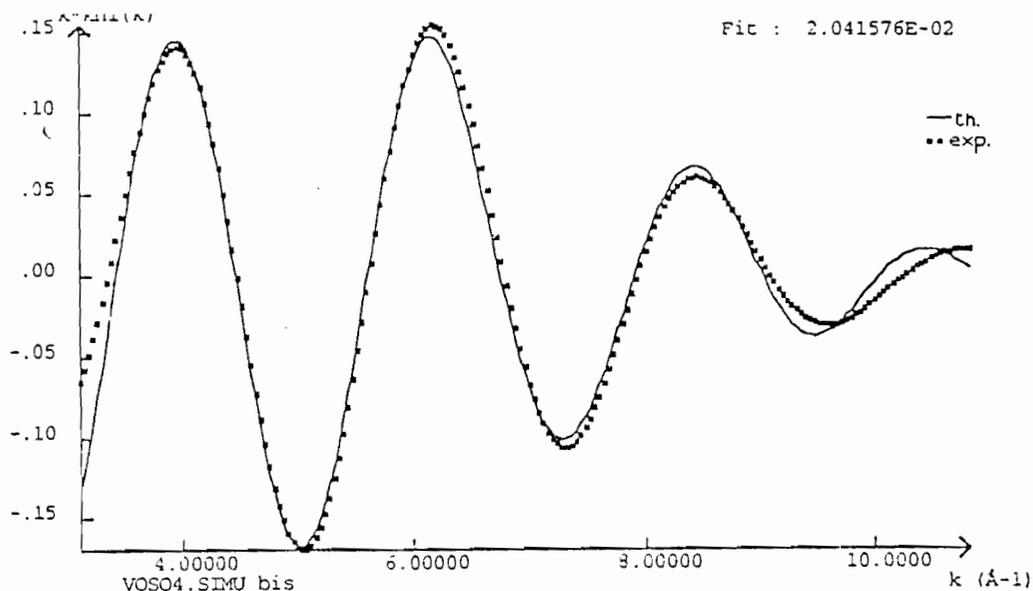


Figure III.29

Comparaison des spectres EXAFS expérimental et simulé pour la première sphère de coordinence dans  $VOSO_4,5H_2O$

L'affinement considérant un sixième atome d'oxygène (Figure III.30) a été effectué de la même manière mais en laissant varier le facteur d'échelle. Les résultats de cet affinement sont rassemblés dans le tableau III.5. On obtient une distance de 2,50 Å entre le vanadium et le sixième

atome d'oxygène avec un résidu de 0,04. Cette distance est beaucoup trop grande pour un atome appartenant véritablement à la première sphère de coordinence d'un vanadium IV. Rappelons que la valeur affinée pour  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  est de 2,20 Å.

Un nouvel affinement a été réalisé en fixant la borne supérieure de la troisième distance (Figure III.24) V-O à 2,30 Å, valeur maximale raisonnable pour un tel atome d'oxygène. On obtient alors les résultats consignés dans le tableau III.5. Manifestement, le signal expérimental a du mal à s'accomoder d'un sixième atome d'oxygène à une telle distance puisque la valeur obtenue correspond à la borne supérieure avec un résidu de 0,09 et la comparaison entre les courbes expérimentale et théorique (Figure III.31) peu satisfaisante (le résidu est de 0,09).

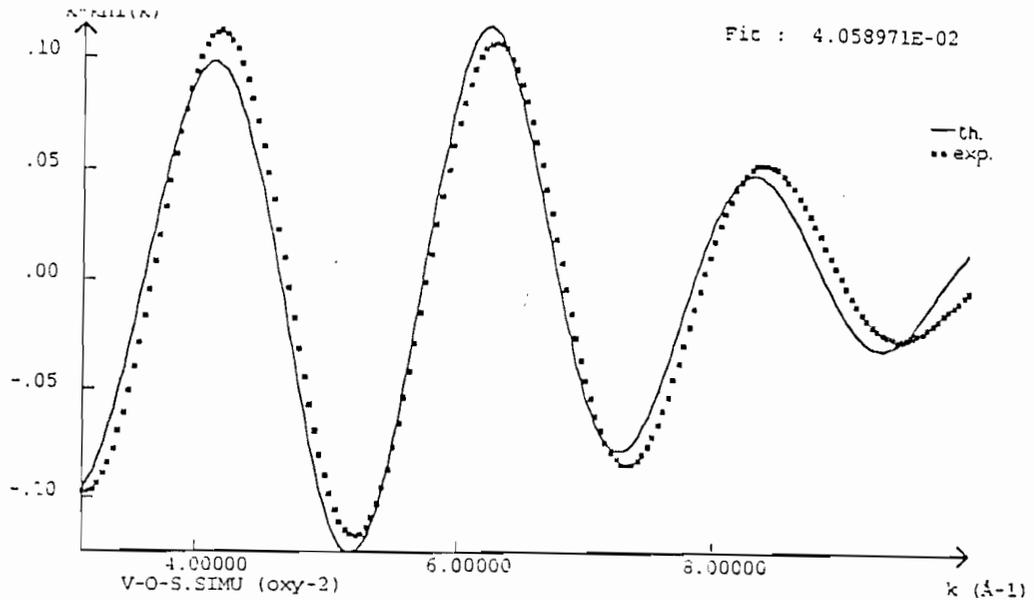
**TABLEAU III.5**

*Résultats d'affinement du spectre EXAFS de la première sphère de coordinence de  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en considérant un environnement purement oxygéné (seules les valeurs numériques en caractère gras sont affinées).*

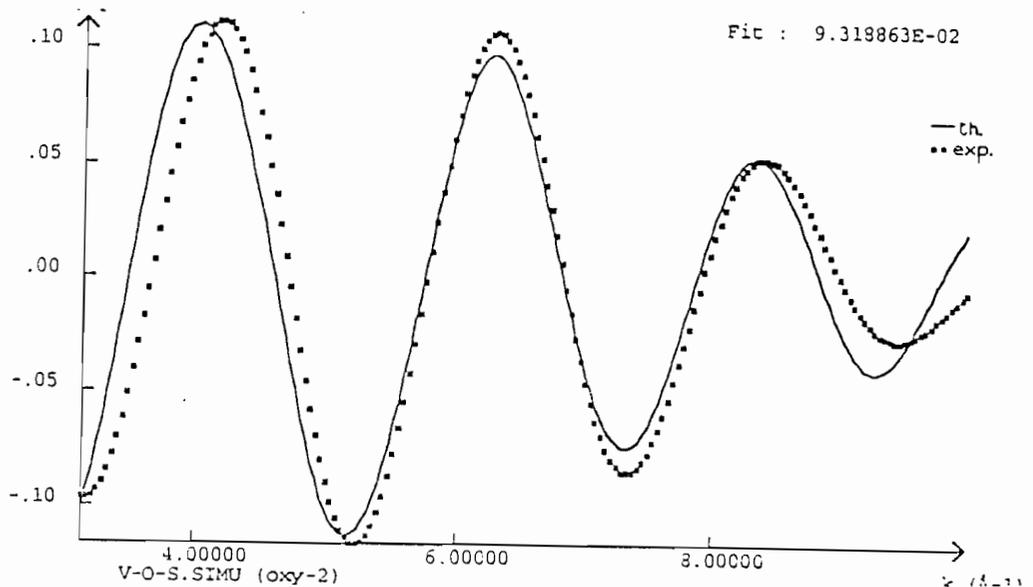
PARAMETRES		COUCHE N°1	COUCHE N°2	COUCHE N°3
$2,1 \leq R_3 \leq 2,6$ $S_0^2 = 0,50$	N	1	4	1
	$\sigma$ (Å)	0,07	0,04	0,08
	$R_3$ (Å)	1,58	2,02	2,50
$2,1 \leq R_3 \leq 2,3$ $S_0^2 = 0,49$	N	1	4	1
	$\sigma$ (Å)	0,09	0,02	0,10
	$R_3$ (Å)	1,58	2,02	2,30

Dans le deuxième type de simulation effectué sur le signal EXAFS de la première sphère de coordinence de l'oxysulfure, nous avons considéré que le sixième atome est un atome de soufre.

Les résultats de cet affinement sont contenus dans le tableau III.6. On obtient une distance vanadium-soufre de 2,28 Å avec un résidu de 0,01 (Figure III.32). Cette dernière distance est proche de la distance V-S établie à partir d'une étude EXAFS dans le  $\text{VO}[(\text{SH})(\text{OH})]$  [19] (2,35 Å) et de la distance calculée à partir des paramètres cristallographiques de  $\text{VS}_2$  où le vanadium est au degré IV. En ramenant la borne supérieure à 2,30 Å, on retrouve la même valeur pour la distance  $R_3$  (Tableau III.6) et le résidu de la simulation est de 0,03 (Figure III.33). Les simulations dans ce dernier cas sont assez satisfaisantes avec des résidus faibles. Ces résultats vont bien dans le sens d'un environnement mixte oxygène-soufre du vanadium dans le nouveau composé.



**Figure III.30**  
*Signaux EXAFS expérimental et théorique de la première sphère de coordination de V dans  $V_2O_3S, 3H_2O$  en considérant un environnement d'Oxygène ( $2,10 \text{ \AA} < R_3 < 2,60 \text{ \AA}$ )*



**Figure III.31**  
*Signaux EXAFS expérimental et théorique pour la première sphère de coordination de V dans  $V_2O_3S, 3H_2O$  en considérant un environnement d'oxygène ( $2,10 \text{ \AA} < R_3 < 2,30 \text{ \AA}$ )*

TABLEAU III.6

Résultats de l'affinement du spectre EXAFS de la première sphère de coordinence du vanadium dans  $V_2O_3S,3H_2O$  en prenant en compte un environnement mixte oxygène soufre (les valeurs numériques affinées sont en caractère gras)

PARAMETRES		COUCHE N°1	COUCHE N°2	COUCHE N°3
$2,1 \leq R_3 \leq 2,6$ $S_0^2 = 0,50$	N	1	4	1
	$\sigma$ (Å)	0,04	0,07	0,06
	$R_3$ (Å)	1,58	2,02	2,28
$2,1 \leq R_3 \leq 2,3$ $S_0^2 = 0,50$	N	1	4	1
	$\sigma$ (Å)	0,05	0,06	0,05
	$R_3$ (Å)	1,58	2,02	2,28

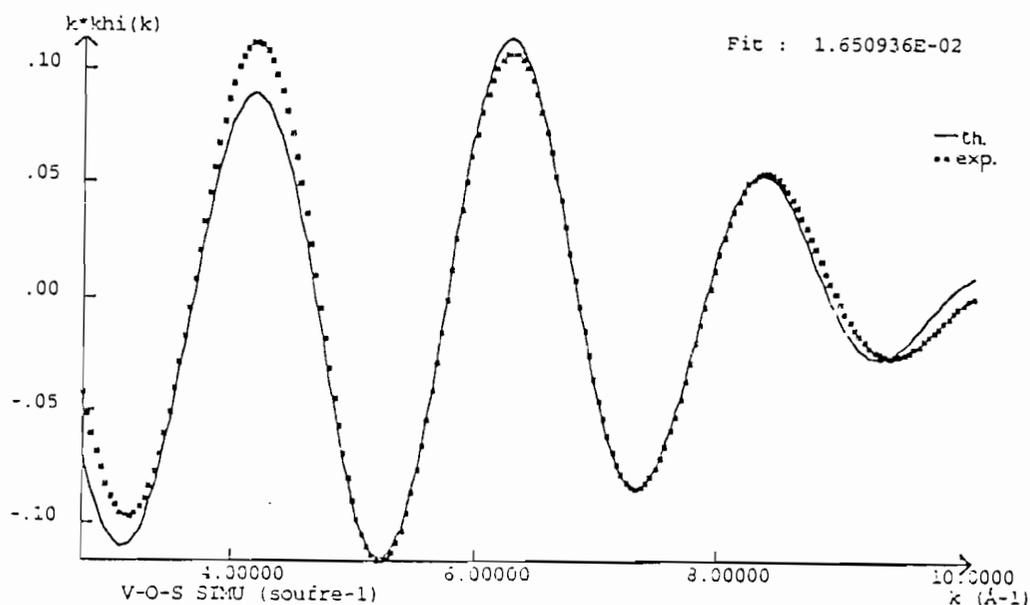


Figure III.32

Signaux EXAFS expérimental et théorique de la première sphère de coordinence de V dans  $V_2O_3S,3H_2O$  en considérant un environnement mixte ( $2,10 \text{ \AA} < R_3 < 2,60 \text{ \AA}$ )

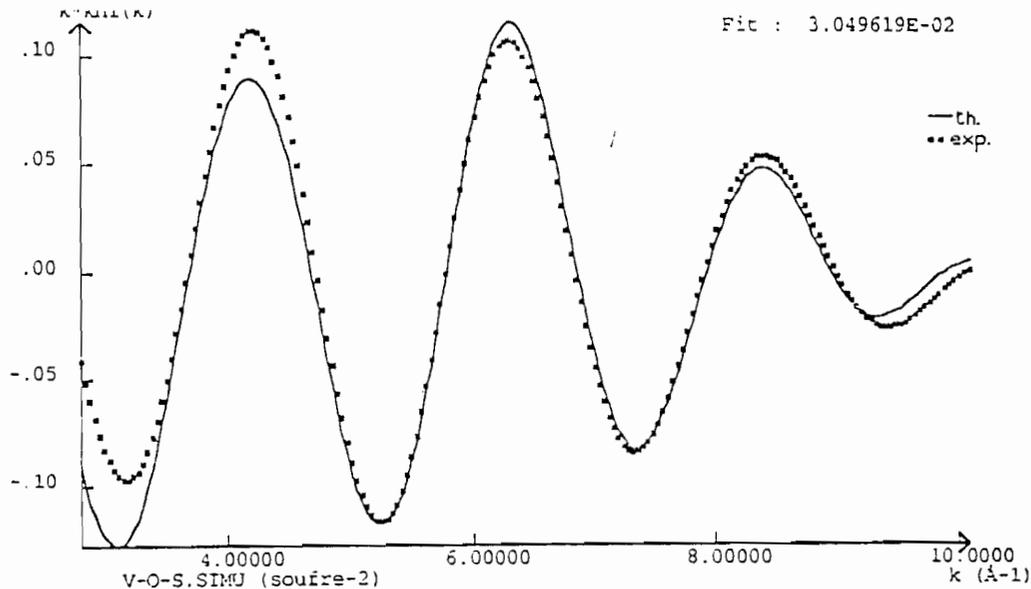


Figure III.33

Signaux EXAFS expérimental et théorique pour la première sphère de coordination du vanadium dans  $V_2O_3S,3H_2O$  en considérant un environnement mixte ( $2,10 \text{ \AA} < R_3 < 2,30 \text{ \AA}$ )

Afin de proposer un modèle structural pour le nouveau composé, il est important de déterminer les paramètres structuraux de la deuxième sphère de coordination constituée par les atomes de vanadium. Une simulation a été effectuée sur le signal EXAFS du pic correspondant à cette sphère (Figure III.32).

Nous avons considéré une couche d'atomes ( $0 < N < 5$ ) à une distance interatomique comprise entre  $2,5$  et  $3,5 \text{ \AA}$ , le facteur de Debye-Waller ( $\sigma$ ) et la variation du seuil ( $\Delta E_0$ ). Le facteur d'échelle ( $S_0^2$ ) et le coefficient du libre parcours moyen ( $\Gamma$ ) ont été déterminés à partir de la simulation du signal EXAFS correspondant de  $V_2O_5$ .

On obtient (Tableau III.7) un nombre de voisins proche de 2 à une distance de  $3,14 \text{ \AA}$ . Cette distance est légèrement supérieure à celle obtenue par C. Cartier et coll. [10] pour le pentoxyde de vanadium ( $3,06 \text{ \AA}$ ) en accord avec un degré d'oxydation inférieur. Par contre, le nombre de voisins est beaucoup plus faible (quatre pour  $V_2O_5$ ).

TABLEAU III.7

Résultats de l'affinement du signal EXAFS de la deuxième sphère de coordination dans  $V_2O_3S,3H_2O$

N	$\sigma$ (Å)	d (Å)	$\Delta E_0$ (eV)
2,05	0,012	3,14	18,34

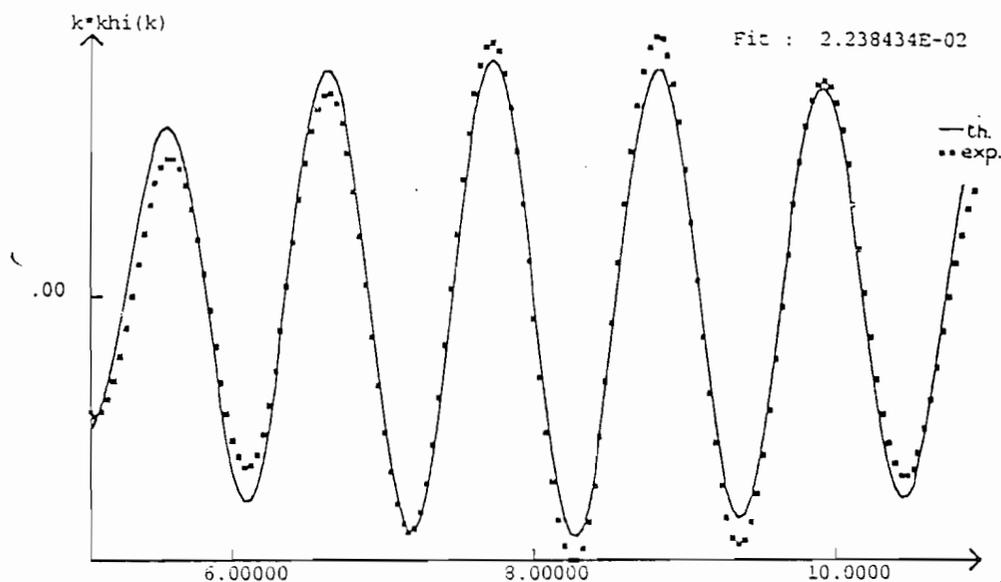


Figure III.32

Comparaison de l'EXAFS expérimental et simulé pour la seconde sphère de coordination du vanadium dans l'oxysulfure

Le traitement que nous venons d'exposer va bien dans le sens des résultats précédents et montre que le nouveau matériau est bien un véritable oxysulfure avec une coordination mixte soufre/oxygène pour le vanadium. Il convient néanmoins d'insister sur le fait que ce type de traitement s'appuie sur de nombreuses hypothèses qu'il est difficile, voire impossible, de vérifier complètement. Une telle approche est cependant indispensable. Nous pensons qu'un suivi par EXAFS in-situ de la formation du matériau à partir de la solution nous aidera dans la

compréhension de la structure par l'établissement d'hypothèses plus sûres concernant le traitement des données.

## II.4 MODELE STRUCTURAL

A partir des résultats EXAFS nous pouvons tenter de proposer un modèle de structure pour la nouvelle phase. Dans ce composé, la coordinence du vanadium serait dérivée d'un octaèdre dans lequel le vanadium s'approcherait d'un sommet afin d'établir une liaison vanadyle ( $d = 1,58 \text{ \AA}$ ) (Figure III.35). Ce faisant, il s'écarterait du plan carré formé de quatre atomes d'oxygène à  $2,02 \text{ \AA}$ . Le dernier sommet de l'octaèdre, opposé au vanadyle, est occupé par un atome de soufre à la distance de  $2,28 \text{ \AA}$ .

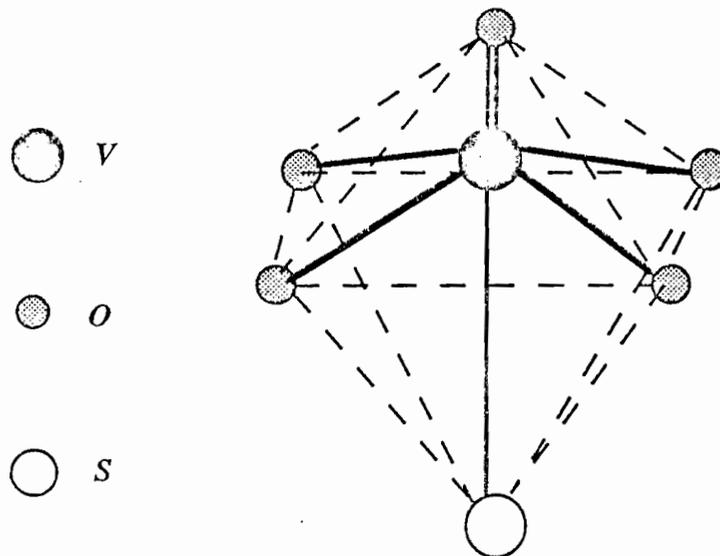


Figure III.35

*Représentation schématique de l'environnement du vanadium tel qu'il a été déduit de l'étude du signal EXAFS de la première sphère de coordinence du vanadium*

Si l'EXAFS nous permet de définir avec une bonne probabilité le proche environnement du vanadium, elle ne nous renseigne pas sur l'ordre à longue distance. On peut néanmoins s'appuyer sur les résultats obtenus à partir de la deuxième sphère de coordinence pour imaginer la façon dont les entités que nous venons de décrire se coordonnent.

L'information la plus importante que l'on a obtenue concerne la distance V-V. Elle dépend du mode de condensation des entités  $\text{VO}_5\text{S}$ . En effet, si celles-ci partagent des sommets, on obtient une distance V-V de  $3,9 \text{ \AA}$  (distance O-O du plan carré ( $2,75 \text{ \AA}$ ) multipliée par  $\sqrt{2}$ ). Si elles partagent des arêtes, et que les atomes de vanadium sont du même côté du plan, la distance V-V

doit être égale à la distance O-O du plan carré soit 2,75 Å. Or on trouve une distance de 3,14 Å, proche de celle observée dans  $V_2O_5$  avec des groupements  $VO_5S$  qui sont agencés de telles sorte que les atomes de vanadium les plus proches soient de part et d'autre du plan carré (Figure III.36).

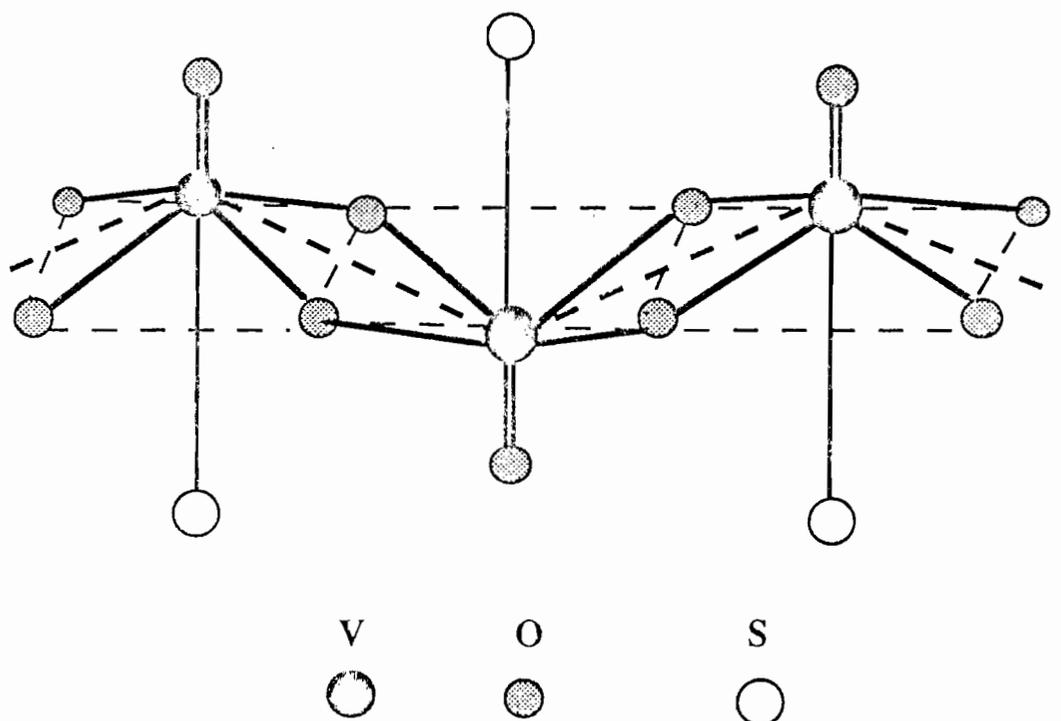


Figure III.36

*Représentation schématique de l'agencement des groupements  $VO_5S$  dans l'oxysulfure de vanadium*

Le nombre de voisins vanadium de 2 est en faveur de la formation de chaînes dont la largeur peut jouer sur le nombre d'atomes de vanadium plus proches voisins. De plus, nous nous trouvons probablement en présence de très petites particules. Il est donc difficile de conclure sans ambiguïté quant à la condensation à plus longue distance des groupements  $VO_5S$ .

Il est remarquable de constater que la disparité de distances rencontrée dans le nouveau composé est la règle pour les dérivés du vanadium à haut degré d'oxydation (supérieur ou égal à IV). En effet, dans tous les composés cités en référence dans ce chapitre, le vanadium se trouve dans des environnements plus ou moins distordus. Ce phénomène de distorsion auquel s'adapte facilement l'atome de vanadium permet de comprendre l'établissement de la double coordinence oxygène/soufre. Ce comportement n'a été mis en évidence pour aucun autre élément de la première série de transition et explique sans doute pourquoi il nous a été jusqu'ici impossible de reproduire la synthèse pour les dérivés du titane et du manganèse, éléments qui s'accomodent mal d'environnements aussi distordus.

Les résultats exposés dans ce chapitre nous permettront de mieux comprendre les propriétés chimiques du nouveau composé en général et son comportement vis à vis de l'intercalation du lithium en particulier, le but principal de ce travail étant la recherche de matériaux cathodiques pour batteries au lithium. C'est pour cela que, avant d'exposer les résultats du comportement électrochimique de l'oxysulfure, nous allons dans le chapitre suivant présenter les résultats de l'étude physicochimique des phases obtenues par intercalation chimique du lithium dans la nouvelle phase.

## REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] G. Ouvrard, R. Brec, J Rouxel, *Ann. Chim.*, **7**, 53 (1982).
- [2] F.Y. Robb, W. S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.* **30**, 89 (1979).
- [3] C. Sanchez, Thèse, Paris VI, (1981).
- [4] C.J. Ballhausen, A.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
- [5] a) D. Lichtman, J. M. Craig Jr, V. Sailer, M. Drinkwine, *Appl. Surf. Sci.*, **7**, 325 (1981)  
b) A. S. Manacha, R. L. Park, *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 129 (1977)  
c) D. Brun, *Appl. Surf. Sci.*, **5**, 133 (1980)
- [6] D. Gombeau, C. Guimon, G. Pfister Guillonzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy, *Surf. Sci.* **254**, 81 (1991)
- [7] L. Benoît, D. Gombeau, G. Pfiter Guillonzo, E. Schmidt, A. Levasseur *Surf. Sci.*, (à paraître)
- [8] C. Cartier, Thèse, Orsay, (1988).
- [9] J. Wong, F. W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, *Amer. Phys. Soc.*, **30**, 5596 (1984)
- [10] C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdaguer, R. Messina, H. Dexpert, *Electrochem. Acta*, **5**, 889 (1990)
- [11] J. M. Longo, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **2**, 24 (1970).
- [12] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.* **C42**, 1467 (1986).
- [13] S.Lee, P. Colombet, G. Ouvrard, R. Brec, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 917 (1986).
- [14] M. Tachez, F. Théobald, *Acta Cryst.*, **B35**, 1545 (1979)
- [15] A. Michalowicz, "*Logiciels pour la Chimie*", **102**, Ed. Société Française de Chimie, (1991)
- [16] J.A. Victoreen, *J. App. Phys.*, **14**, 95 (1943); **19**, 855 (1948); **20**, 1141 (1949).
- [17] B. Lengeler, P. Eisenberger, *Phys. Rev.*, **B21**, 4507 (1980).
- [18] A.G. McKale, G.S. Knapp, S.K. Chan, *Phys. Rev.*, **B33**, 841 (1986).

[19] M. Loos, I. Ascone, C. Goulon -Ginet, J. Goulon, C. Guillard, M. Lacroix, M. Breysse, D Faure, T. Descourieres, *Physica*, B158, 145 (1989).

CHAPITRE IV  
INTERCALATION CHIMIQUE DU LITHIUM  
DANS  $V_2O_3 \cdot 3H_2O$ : CARACTERISATION  
PHYSICOCHIMIQUE DES PHASES  $Li_x V_2O_3 \cdot 3H_2O$

## CHAPITRE IV

### INTERCALATION CHIMIQUE DU LITHIUM DANS $V_2O_3S,3H_2O$ : CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES PHASES $Li_xV_2O_3S,3H_2O$

Les problèmes qui se posent le plus souvent lors des études des phases intercalées concernent, d'une part, les ions et, d'autre part, les électrons.

Les ions intercalés occupent les sites cristallographiques vides. Cette occupation entraîne une modification des paramètres cristallins et ces variations paramétriques peuvent permettre une détermination des limites de phases. Pour des phases cristallisées, une étude par diffraction des rayons X permet souvent de déterminer les modifications structurales dues à l'intercalation. Dans le cas de phases amorphes, cette technique devient inopérante et il faut alors faire appel à des techniques de caractérisation physique afin d'essayer de connaître la nature des centres redox mis en jeu au cours de la réaction avec le lithium et, si possible, d'éventuelles modifications structurales qui auraient pu en découler.

Dans l'hypothèse d'une ionisation de l'espèce insérée, le problème du mode de transfert électronique entre l'intercalé et la structure d'accueil est fondamental. Les électrons cédés par les alcalins peuvent être délocalisés dans la bande de conduction du réseau hôte, impliquant ainsi un comportement métallique pour celui-ci. Il peuvent aussi être piégés sur certains sites et former des niveaux d'impuretés dans la bande de conduction.

Nous décrirons dans un premier temps le mode de synthèse de ces intercalaires, puis, nous étudierons successivement les apports de la susceptibilité magnétique, de la RPE et de l'absorption X au seuil K du vanadium (XANES), à la compréhension des phénomènes de l'intercalation du lithium dans  $V_2O_3S,3H_2O$ .

## I SYNTHÈSE DES PHASES $Li_xV_2O_3S,3H_2O$

### I.1 MODE OPERATOIRE

L'intercalation du lithium a été réalisée chimiquement sur des poudres de  $V_2O_3S,3H_2O$  séchées sous vide à 70°C pendant 24 heures, à l'aide d'une solution de n-butyl lithium dans l'hexane. L'opération a été effectuée à température ambiante, en boîte à atmosphère contrôlée (azote) pour éviter tout contact avec l'atmosphère humide et l'oxygène.

Le processus réactionnel peut être décrit par l'équation chimique:



La durée de la réaction est d'environ une semaine. Les phases sont ensuite filtrées et abondamment lavées avec de l'hexane sec puis séchées par filtration sous vide, toutes ces opérations étant effectuées en boîte à atmosphère contrôlée.

## I.2. DOSAGE DU LITHIUM DANS LES PHASES $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$

Le lithium a été analysé par la technique de spectroscopie d'absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre automatique Pye Unicam PU 9000.

Le dosage a été effectué sur des solutions préparées par dissolution d'environ 20 mg de chaque composé  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$  dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau. L'ensemble est bien homogénéisé par agitation. L'appareil est étalonné à l'aide de solutions standards (au moins 5). Le premier standard est constitué d'eau pure. Le dernier standard doit avoir une concentration supérieure à la solution à doser la plus concentrée. Les mesures ont été réalisées pour des concentrations nominales de départ  $x = 0,20, 0,40, 0,80, 1,00, 1,20, 1,60, 2,00$ . Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau IV.1.

**TABLEAU IV.1**

*Résultats des dosages du lithium dans les composés  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$*

$x_{\text{nominal}}$	$x_{\text{dosé}}$
0,40	0,38
0,80	0,76
1,00	0,97
1,20	1,16
1,60	1,56
2,00	1,93

## II LES PROPRIETES MAGNETIQUES

En raison du caractère hygroscopique des phases ayant réagi avec le lithium, toutes les mesures physiques dont elles ont fait l'objet ont été réalisées sur des échantillons préalablement conditionnés en boîte à atmosphère contrôlée.

### II.1 SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

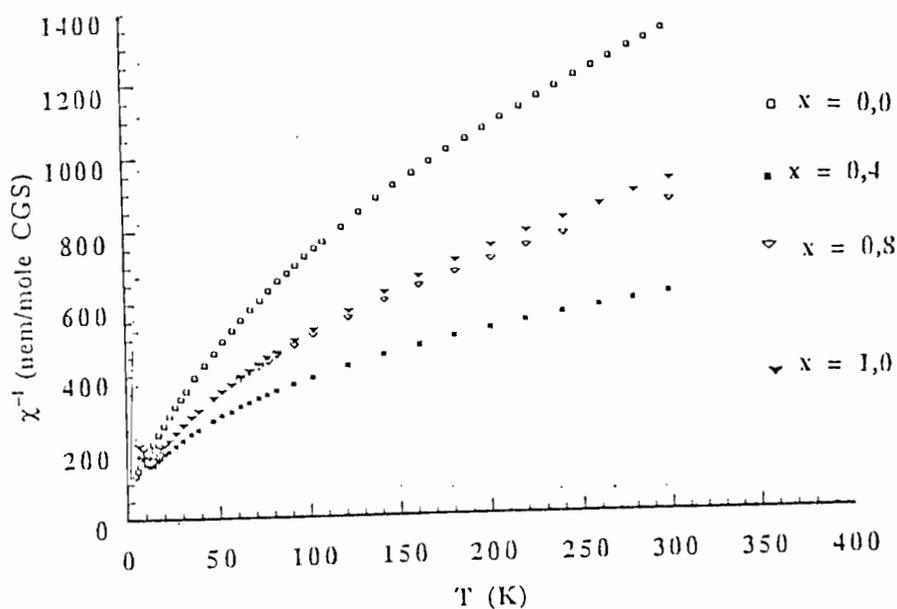
Les mesures ont été réalisées à l'aide du magnétomètre à SQUID décrit dans le chapitre précédent. Comme pour le composé de départ les susceptibilités ont été corrigées du diamagnétisme des électrons de coeur. Les figures IV.1 et IV.2 rassemblent les courbes de variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les différentes phases du système  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

On constate qu'elles présentent toutes, à un degré plus ou moins marqué, le même type de variation que pour la phase initiale, avec une concavité tournée vers le bas. Elles ont donc été analysées, de façon tout à fait identique, comme la somme d'un paramagnétisme indépendant de la température et d'un magnétisme de Curie-Weiss. Le tableau IV.2 rassemble les résultats de ces analyses de données et les figures IV.3 et IV.4 représentent les variations, en fonction de la teneur en lithium, du moment déduit des mesures expérimentales et du paramagnétisme indépendant de la température ( $\chi_{\text{PIT}}$ ). La tendance générale correspond à une augmentation du paramagnétisme indépendant de la température et une diminution du moment. Cette dernière est particulièrement surprenante puisque, dans l'hypothèse d'une réduction du vanadium on s'attendait plutôt, par suite d'une augmentation du nombre d'électrons célibataires, à une augmentation corrélative du moment magnétique. Il faut néanmoins bien voir que cette variation va de pair avec une forte augmentation du  $\chi_{\text{PIT}}$  et une diminution de la susceptibilité globale. On pourrait donc voir dans la réduction apparente du moment magnétique, plutôt une forte diminution de la proportion d'atomes de vanadium porteurs de moments plutôt qu'une diminution de ces moments eux-mêmes. L'apparition d'un minimum pour  $\chi^{-1}$  à basse température (environ 12K) pour les phases lithiées va tout à fait dans ce sens. Elle prouve en effet un renforcement des couplages magnétiques entre atomes de vanadium, couplages dont on a déjà dit au chapitre précédent qu'ils étaient de nature antiferromagnétique. Ce renforcement peut certes s'expliquer par un changement structural local avec un rapprochement des atomes de vanadium. Il est cependant tout aussi probable qu'il provienne de l'augmentation des moments magnétiques eux-mêmes. On ne peut non plus exclure une modification du comportement électrique du matériau lors de l'intercalation, conduisant à augmenter dans une forte proportion le nombre d'électrons délocalisés et leur mobilité. Aucune

étude de conductivité électronique n'a été réalisée sur ces phases, en raison de leur caractère hygroscopique.

*Tableau IV.2*  
*Moment magnétique par vanadium et  $\chi_{\text{PTT}}$  observés dans les phases*  
 *$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$*

$x$ nominal	moment ( $\mu\text{B}$ )	$\chi_{\text{PTT}} \cdot 10^{-4}$ (uem/mol.)
0,00	1,10	2,4
0,40	1,06	3,7
0,80	1,07	2,3
1,00	1,07	2,6
1,20	1,01	2,7
1,60	1,03	2,8
2,00	0,97	5,5



*Figure IV.1*

*Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique des phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température pour  $x = 0, 0,4, 0,8$  et  $1,0$ .*

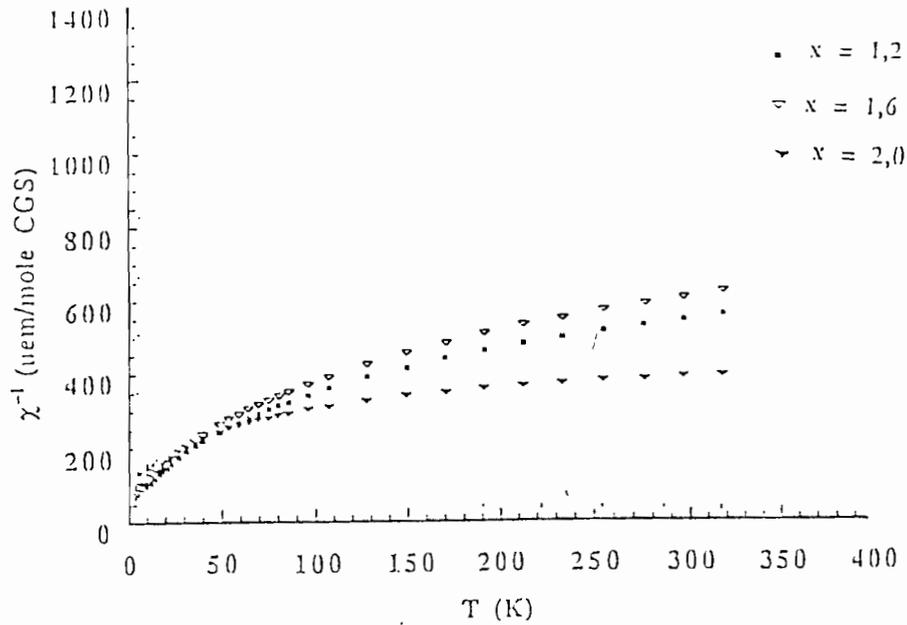


Figure IV.2

Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température pour  $x = 1,2, 1,6$  et  $2,0$ .

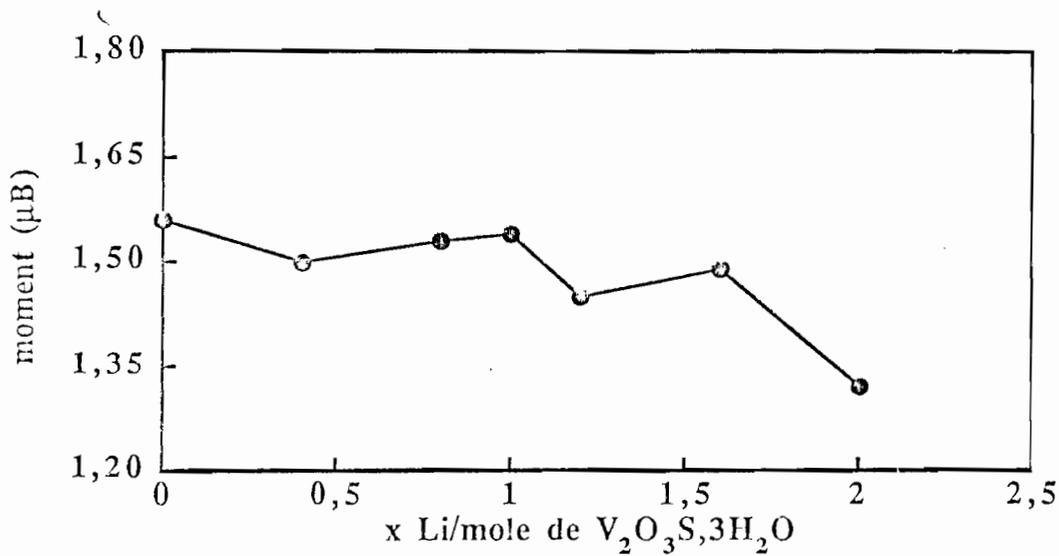


Figure IV 3

Variation du moment magnétique molaire en fonction du taux d'intercalation du lithium dans  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

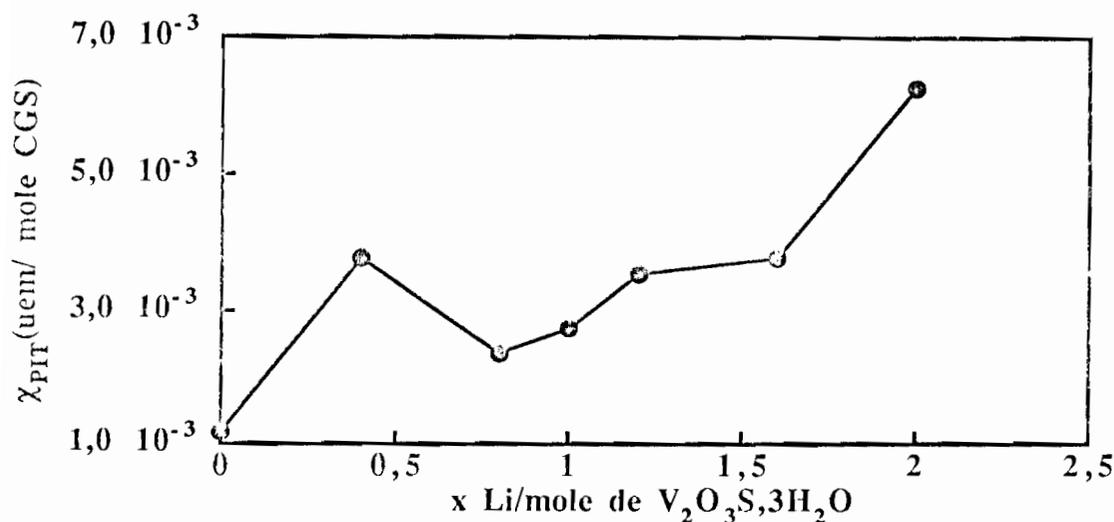


Figure IV.4

*Variation de la susceptibilité paramagnétique indépendante ( $\chi_{PIT}$ ) de la température en fonction du taux d'intercalation du lithium dans  $V_2O_3S,3H_2O$*

Les mesures de susceptibilité magnétique, si elles mettent bien en évidence un effet important de l'intercalation sur les atomes de vanadium, ne permettent pas de conclure aisément quant à la nature et à l'amplitude du transfert électronique qui a lieu au cours de l'intercalation. Bien plus, on peut noter une variation assez erratique des résultats, avec un effet bien plus important pour la phase de composition  $Li_{0,4}V_2O_3S,3H_2O$  que pour des phases de teneur en lithium plus élevée. Il est actuellement impossible de dire si ce phénomène est simplement fortuit ou si il faut voir dans ces variations une modification plus importante à relier, soit à la mise en oeuvre d'un processus redox différent au delà de cette composition, soit à une modification structurale locale induite par le début de l'intercalation du lithium.

## II.2 MESURES DE RPE.

Si il est toujours possible d'observer un signal de RPE pour les phases lithiées (Figure IV.5), sa nature ne fournit que peu de renseignements sur le processus redox mis en jeu au cours de l'intercalation. On observe toujours un signal correspondant à  $g=1,97$  dont l'amplitude diminue, probablement en relation avec la diminution de la susceptibilité magnétique globale. A ce sujet, il faut cependant remarquer que la phase de composition  $Li_{0,4}V_2O_3S,3H_2O$  se positionne normalement dans la série. On peut observer pour des teneurs en lithium supérieures à 1 une certaine déformation du signal correspondant à la superposition d'un second signal, qui pourrait

correspondre à du vanadium réduit. Remarquons que le facteur  $g$  communément trouvé pour le vanadium III est de 1,93 et qu'il n'introduirait pas de dissymétrisation importante du signal initial.

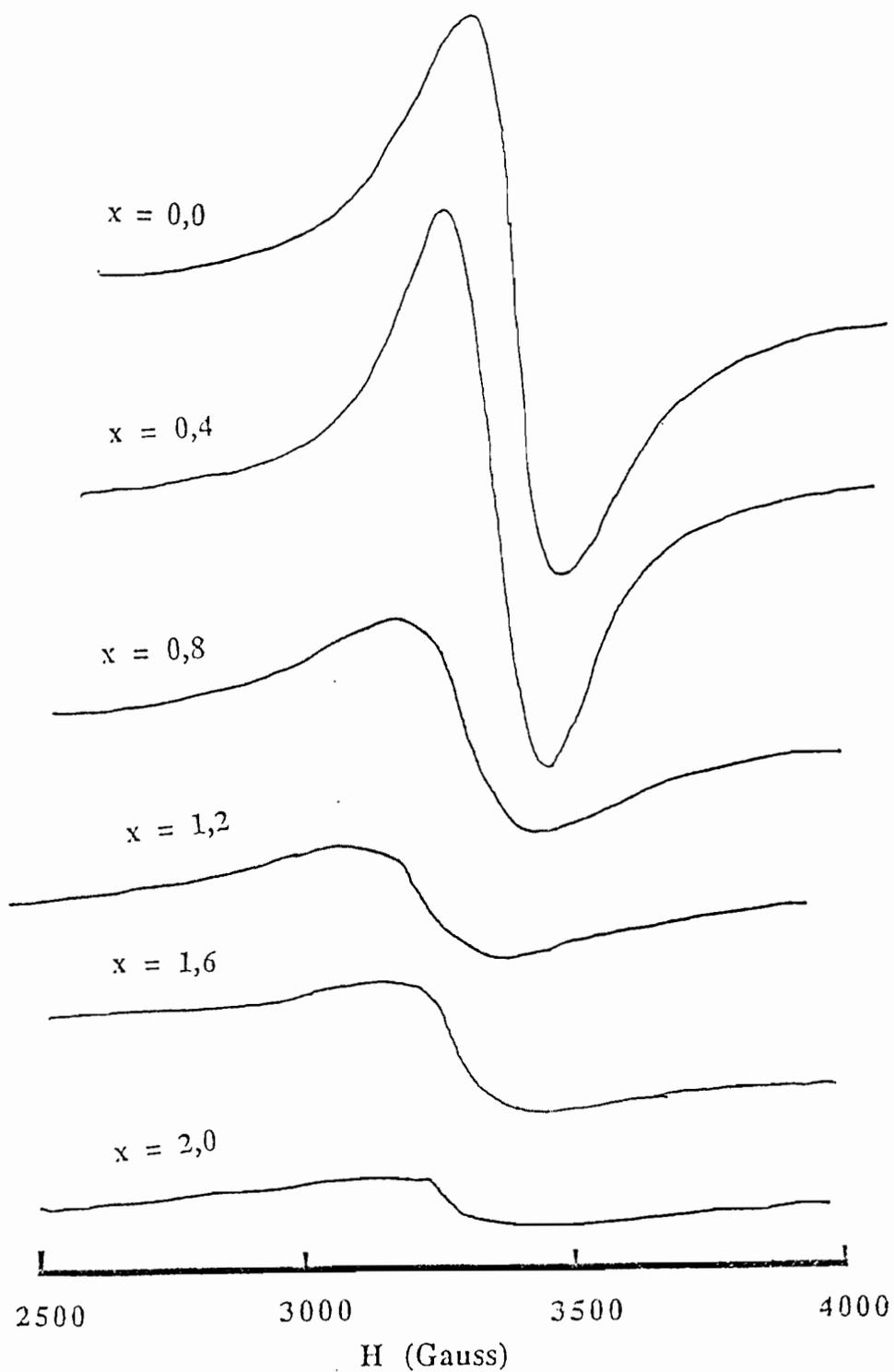


Figure IV.5

Spectres RPE enregistrés à l'ambiante des phases  $Li_xV_2O_3S_3H_2O$

### III. ABSORPTION X AU SEUIL K DU VANADIUM

Pour réaliser ces expériences, les échantillons sont mélangés à du nitrure de bore en proportions convenables et positionnés, entre deux feuilles de Kapton adhésif, dans un logement de  $5 \times 30 \text{ mm}^2$  ménagé dans une plaque d'aluminium de 1mm d'épaisseur. Le conditionnement a, bien entendu, été effectué sous atmosphère contrôlée. Les enregistrements ont porté sur toute la gamme d'énergie habituellement étudiée, à savoir 1000 eV, mais pour des raisons techniques (courant de faisceau très faible), nous n'avons pas été en mesure d'exploiter la partie EXAFS de nos données. Nous n'exposerons donc ici que les résultats ayant trait au seuil d'absorption proprement dit.

Comme nous l'avons évoqué dans le précédent chapitre, l'étude des seuils d'absorption peut fournir de précieux renseignements quant au degré d'oxydation de l'élément considéré et la symétrie de son proche environnement. Nous possédons de plus de nombreuses références de travaux effectués sur des dérivés du vanadium [1, 2]. Les principaux points caractéristiques des seuils d'absorption sont ici:

- la position du prépic qui, seule ou par rapport à celle du seuil principal d'absorption, est une bonne indication quant au degré d'oxydation du vanadium.

- sa largeur à mi-hauteur qui peut indiquer la présence simultanée de deux degrés d'oxydation du vanadium.

- son intensité qui est, pour un type de géométrie donné, caractéristique de la taille de la sphère de coordinence autour du vanadium. Plus la "cage moléculaire" est petite et plus l'intensité du prépic est grande. Néanmoins la variation d'intensité peut aussi être le signe d'un changement de symétrie ou de l'amplitude d'une dissymétrie et il est pratiquement impossible de discriminer entre les deux phénomènes.

- la position du seuil principal d'absorption X, seul ou en relation avec la position du prépic.

Tous les spectres que nous allons présenter ont été normalisés en position (énergie), par l'enregistrement avant et après chacun d'eux d'un échantillon de vanadium métallique. Ils ont été normalisés en absorption avec la valeur commune de 1 pour le  $\ln(I_0/I)$ , à l'énergie de 5550 eV.

Les figures IV.6 et IV.7 rassemblent les seuils d'absorption des différentes phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_3\text{H}_2\text{O}$  étudiées. On peut déjà noter des modifications sensibles notamment sur l'intensité du prépic et du pic principal ainsi que dans la position du seuil principal, changements qui sont bien le signe que le vanadium est, au moins pour une bonne part, le centre redox mis en jeu au cours de

la réaction avec le lithium. Néanmoins, il est difficile de remarquer avec précision ces modifications sur la gamme de 30 eV sur laquelle ils sont représentés.

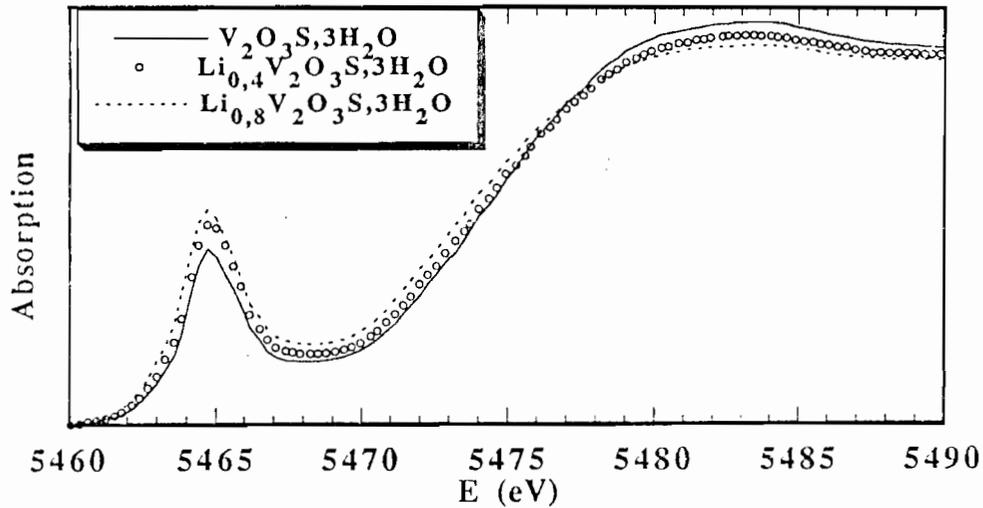


Figure IV.6

Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium dans les phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$   
 $x = 0, 0,4 \text{ et } 0,8$

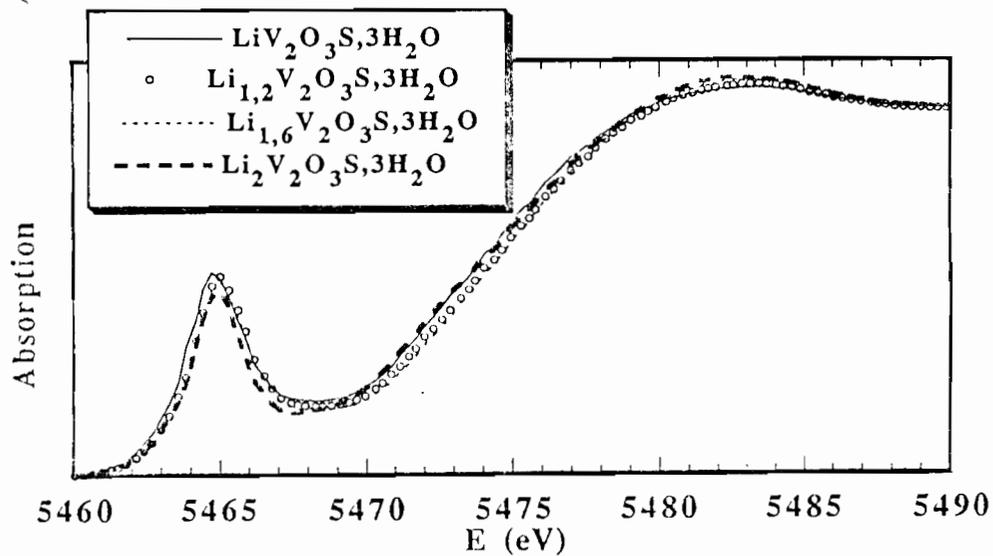


Figure IV.7

Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium dans les phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$   
 $x = 1,0, 1,2, 1,6 \text{ et } 2,0$

Considérons tout d'abord les positions du prépic et du seuil d'absorption principal. On peut les déterminer plus précisément à partir de la dérivée première de la courbe d'absorption qui s'annule pour les maxima et présente un maximum ou un minimum pour les seuils, alors considérés aux points d'inflexion. Le tableau IV.3 regroupe les résultats obtenus à partir de ces dérivées et les figures IV.8 et IV.9 représentent les variations des positions respectives du prépic et du seuil en fonction de la teneur en lithium. Si le déplacement de ces deux singularités vers les énergies plus basses va bien dans le sens d'une réduction du vanadium, l'amplitude des déplacements est plus faible que ce qui est prévu par la loi de variation démontrée par Wong et coll. lors de leur étude sur des dérivés du vanadium [1] (chapitre précédent). A titre de comparaison nous avons reporté sur ces figures les droites correspondant aux variations prévues par Wong pour la diminution exacte d'une unité du degré d'oxydation des atomes de vanadium lors de la réaction avec deux atomes de lithium (composition  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$ ). L'amplitude de la variation que nous avons observée pour la position du prépic est par contre en assez bon accord avec celle qui a été déterminée pour le système  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  où pour la composition  $\text{Li}_{0,9}\text{V}_2\text{O}_5$ , le déplacement n'est que de 0,3 eV [2]. Dans ce dernier système, les auteurs ne mentionnent pas de déplacement notable du seuil principal d'absorption au cours de l'intercalation de lithium, ce qui nous amène à relativiser les conclusions quant à l'amplitude de la réduction du vanadium au cours de la réaction avec le lithium. Nos résultats vont néanmoins tout à fait dans le sens des travaux de Wong et coll., en relation avec une réduction du vanadium, puisque la différence entre les énergies du prépic et du seuil principal décroît lorsque la teneur en lithium augmente. Il convient de noter que ces dernières variations retrouvent le caractère erratique remarqué lors des mesures de susceptibilité magnétique. Tout se passe en fait comme si l'effet de l'intercalation du lithium sur le vanadium était plus important, toutes proportions gardées, pour les faibles teneurs en lithium.

*Tableau IV.3*

*Energies du prépic et du seuil dans les phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$*

x	$E_{\text{prépic}}$ (eV)	$E_{\text{seuil}}$ (eV)
0,00	5464,84	5475,20
0,40	5464,84	5474,39
0,80	5464,52	5473,43
1,00	5464,50	5474,00
1,20	5464,50	5474,3
1,60	5464,8	5473,8
2,00	5464,5	5472,8

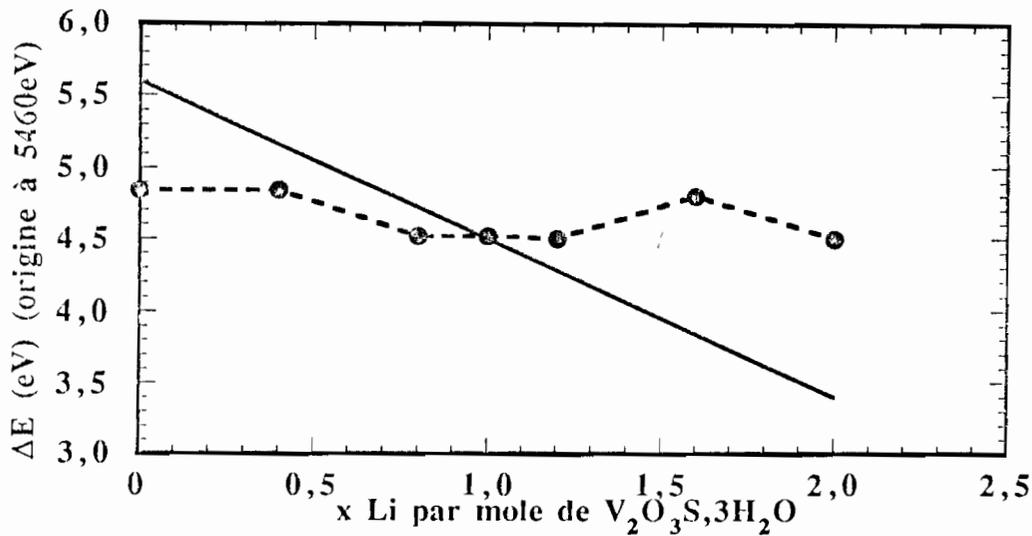


Figure IV.8

Position du prépic en fonction de l'intercalation du lithium dans  $V_2O_3S,3H_2O$  (en pointillés). La droite représente la variation attendue d'après [1].

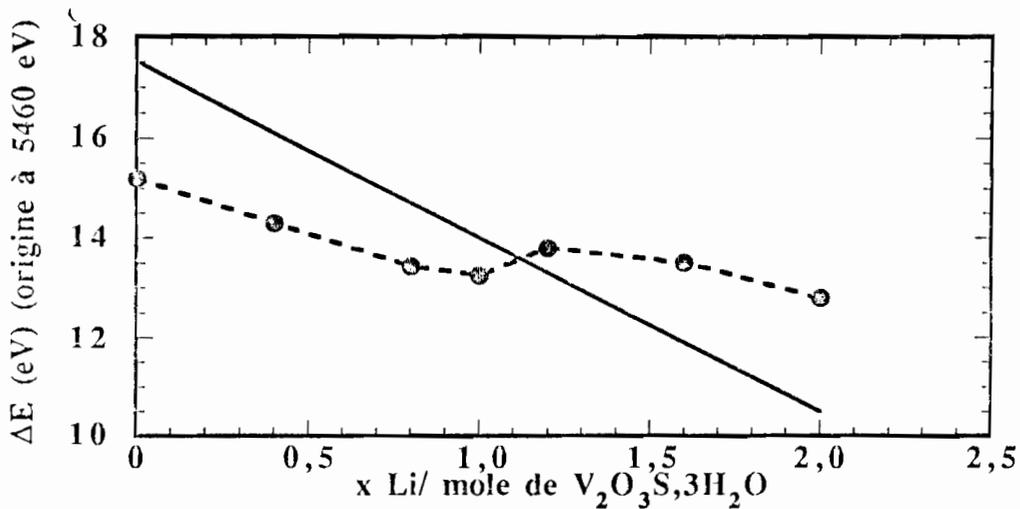


Figure IV.9

Position du seuil en fonction du taux d'intercalation dans  $V_2O_3S,3H_2O$  (en pointillés). La droite représente la variation attendue d'après [1].

Une donnée importante concernant le prépic est sa largeur à mi-hauteur. Sa variation en fonction de  $x$  dans  $Li_xV_2O_3S,3H_2O$  est représentée sur la figure IV.10. Comme cela a été observé pour le système  $Li_xV_2O_5$ , on constate un élargissement du prépic, dans des proportions cependant

sensiblement plus faibles puisque l'élargissement maximum rencontré dans le système oxysulfuré est de 0,4 eV alors qu'il est de 0,8 eV et 1,2 eV respectivement pour les phases  $\text{Li}_{0,9}\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Li}_{2,4}\text{V}_2\text{O}_5$ . On peut là encore remarquer que la variation n'est pas régulière en fonction de la teneur en lithium. Cet élargissement peut néanmoins être attribué à la présence simultanée de deux degrés d'oxydation pour le vanadium, confirmant ainsi la réduction du vanadium au cours de l'intercalation du lithium.

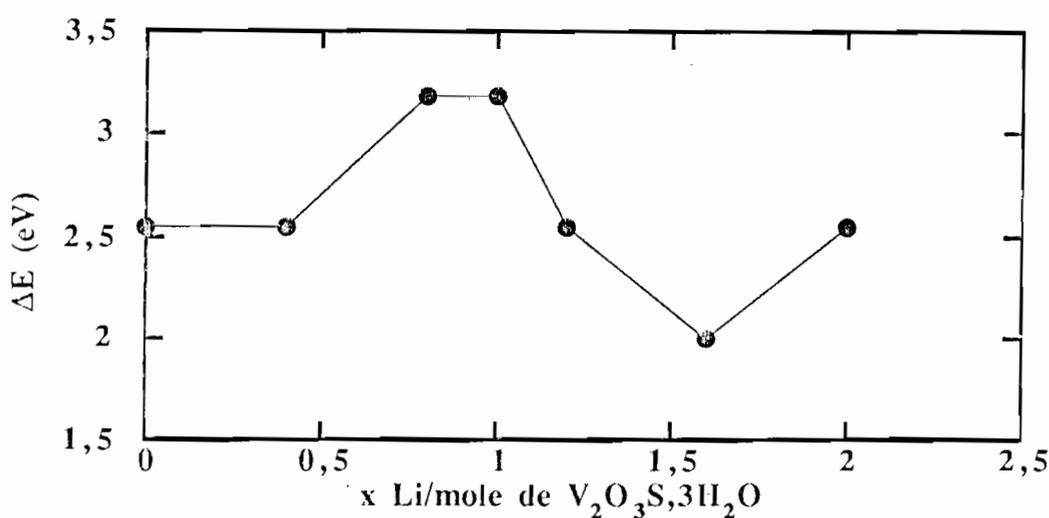


Figure IV.10

*Largeur à mi-hauteur du prépic dans les phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$*

La dernière information à laquelle on peut s'intéresser dans ces seuils d'absorption concerne l'intensité du prépic (transition  $1s \rightarrow 3d$ ) dont on peut remarquer qu'elle varie normalement en sens inverse du pic principal (transition  $1s \rightarrow 4p$ ), excluant le fait que ces variations soient le simple effet d'une mauvaise normalisation des spectres. Cette intensité peut être représentée par la hauteur du pic (Figure IV.11). Une nouvelle fois, on note une variation importante pour les faibles teneurs en lithium puis des effets nettement moins importants par la suite. En fonction de ce qui a été dit plus haut, l'augmentation du pic jusqu'à la composition  $\text{Li}_{0,8}\text{V}_2\text{O}_3\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$  serait la signature de la diminution de taille de la première sphère de coordination du vanadium, un effet inverse étant observé pour les teneurs en lithium plus élevées. Cependant une augmentation de la dissymétrie du site, favorisant encore plus un mélange des orbitales  $p$  et  $d$  du vanadium, provoquerait aussi une augmentation du pic. Dans le cas des phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , il a été observé une diminution régulière de l'intensité du prépic au fur et à mesure de l'intercalation du lithium. C'est effectivement le comportement que l'on attend en relation avec une augmentation des distances interatomiques découlant elle-même de la réduction du vanadium. Il est donc assez probable que le début de

l'intercalation dans  $V_2O_3S,3H_2O$  provoque un accroissement de la dissymétrie du site, l'effet de la réduction prenant ensuite le pas sur cet aspect de symétrie.

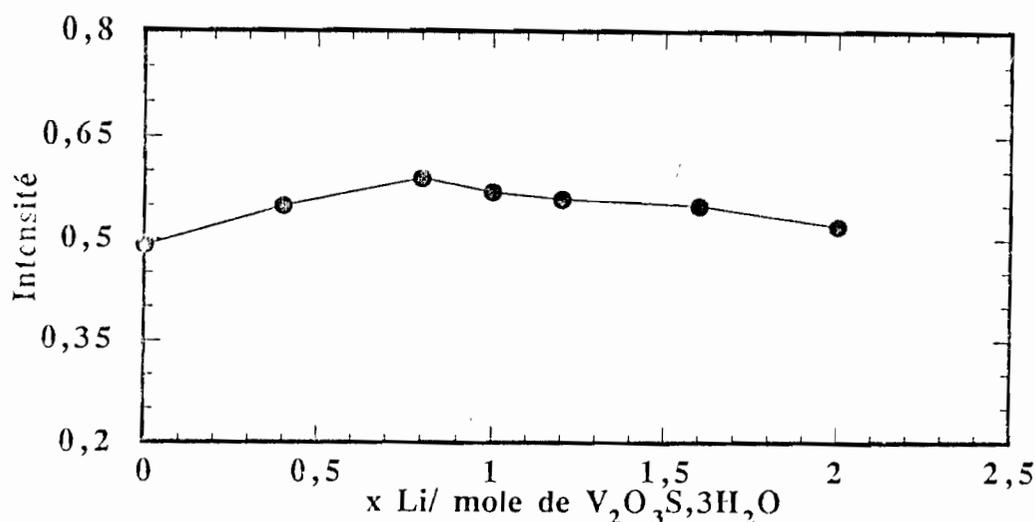


Figure IV.11

*Intensité du prépic en fonction du taux de lithium dans  $Li_xV_2O_3S,3H_2O$*

Comme on a pu le voir, les renseignements fournis par l'étude des seuils d'absorption sont très importants en ce qu'ils confirment que le vanadium joue un rôle essentiel dans le processus redox qui a lieu au cours de l'intercalation du lithium dans  $V_2O_3S,3H_2O$ . Ils montrent même que l'environnement du vanadium subit probablement une distorsion au moins pour les quantités de lithium les plus faibles. Il apparaît néanmoins difficile, voire dangereux, de vouloir faire dire plus à ces résultats. La technique est extrêmement riche et devra être étendue au seuil K du soufre afin de déterminer si le soufre joue un rôle quelconque dans le processus d'intercalation et, si oui, avec quelle ampleur. De plus, les mesures d'EXAFS permettront d'étudier avec plus de certitude la modification structurale du proche environnement du vanadium.

Les résultats que nous venons d'exposer sont très fragmentaires et ne permettent pas de tirer de conclusion définitive quant aux processus électronique et structural qui interviennent lors de la réaction avec le lithium. Comme pour la caractérisation de la phase de départ, nous souffrons énormément de l'absence de connaissances structurales. Non seulement le composé conserve son caractère amorphe, mais, de plus, nous ne possédons pas, à ce jour, les données EXAFS qui pourraient nous indiquer des modifications éventuelles de l'environnement du vanadium.

Il apparaît néanmoins évident que le vanadium est le centre redox essentiel au cours de la réaction. Les variations des propriétés magnétiques et les modifications sensibles au niveau du seuil

d'absorption vont tout à fait dans le sens d'une réduction du métal de transition. Cependant les variations observées sont le plus souvent irrégulières. Ceci peut être le signe soit d'une modification structurale provoquée par le début de la réaction, soit par la mise en oeuvre d'un autre centre redox qui pourrait être le soufre. Des mesures complémentaires seront bien évidemment indispensables pour vérifier ces hypothèses et nous pensons plus particulièrement à l'absorption X au seuil K du soufre et à l'XPS.

## REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [1] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte, *Am. Phys. Soc* , 30, 5596 (1984).
- [2] C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdaguer, R. Messina, H. Dexpert, *Electrochem. Acta*, 35, 889 (1990)

CHAPITRE V  
ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
DU NOUVEL OXYSULFURE DE VANADIUM

# CHAPITRE V

## ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU NOUVEL OXYSULFURE DE VANADIUM

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction générale, l'objectif principal de ce travail est la recherche de nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries au lithium. C'est pourquoi, le dernier volet de ce mémoire, que nous allons aborder maintenant, sera consacré aux résultats des tests électrochimiques réalisés sur des piles ayant comme matériau de positive, le nouvel oxysulfure de vanadium.

Avant d'exposer les résultats proprement dits nous évoquerons successivement, les principaux critères que doit avoir un composé donné pour être un bon matériau cathodique, le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique et les conditions expérimentales.

Notons enfin que dans l'optique d'une éventuelle utilisation industrielle du nouveau matériau, nous nous sommes, lors de nos divers tests, volontairement placés dans des conditions plutôt sévères (densités de courant élevées).

### I GENERALITES.

La réaction électrochimique ayant lieu dans une électrode positive dont le fonctionnement est basée sur l'insertion du lithium, peut être d'une manière générale schématisée à l'aide de l'équation:



Cette réaction suggère l'injection simultanée d'un cation ( $\text{Li}^+$ ) et d'un électron au sein du réseau hôte  $\langle \text{H} \rangle$ . Mais derrière l'apparente simplicité de ce mécanisme, se cachent de nombreuses difficultés appartenant aussi bien au domaine fondamental (relation insertion-structure locale) qu'au domaine de l'application (mise en forme des cathodes, reproductibilité des propriétés etc...).

#### I.1 CRITERES D'UN BON MATERIAU CATHODIQUE.

L'optimisation des propriétés électrochimiques d'un matériau de positive nécessite que ce dernier satisfasse à de nombreuses conditions parmi lesquelles:

- une grande énergie libre de formation permettant ainsi une tension élevée de la batterie. Cette grandeur est directement liée à la valeur du potentiel redox des couples électrochimiques actifs dans le matériau hôte.

- une bonne conductivité électronique. Celle-ci permet de diminuer les chutes ohmiques et de minimiser les proportions d'adjuvants conducteurs (graphite, noir d'acétylène etc...).

- un coefficient de diffusion apparent du lithium dans le réseau assez élevé. Ceci est favorable, d'une part, au passage de fortes densités de courant et, d'autre part, à l'obtention de grandes capacités énergétiques pendant les cyclages.

- une faible solubilité du matériau dans l'électrolyte. Ce qui évite une autodécharge de la batterie.

- une bonne rechargeabilité. Ce critère peut être défini comme l'aptitude de l'électrode positive à effectuer des cycles (décharge-charge) successifs sans altération des propriétés électrochimiques.

- la capacité du matériau cathodique à résister au vieillissement. Ce dernier se traduit par une diminution de la tension en circuit ouvert et une augmentation de la polarisation. Ces deux phénomènes entraînent une décroissance de la capacité cyclée. Un vieillissement trop rapide de la positive la rend inintéressante pour une utilisation dans un générateur rechargeable.

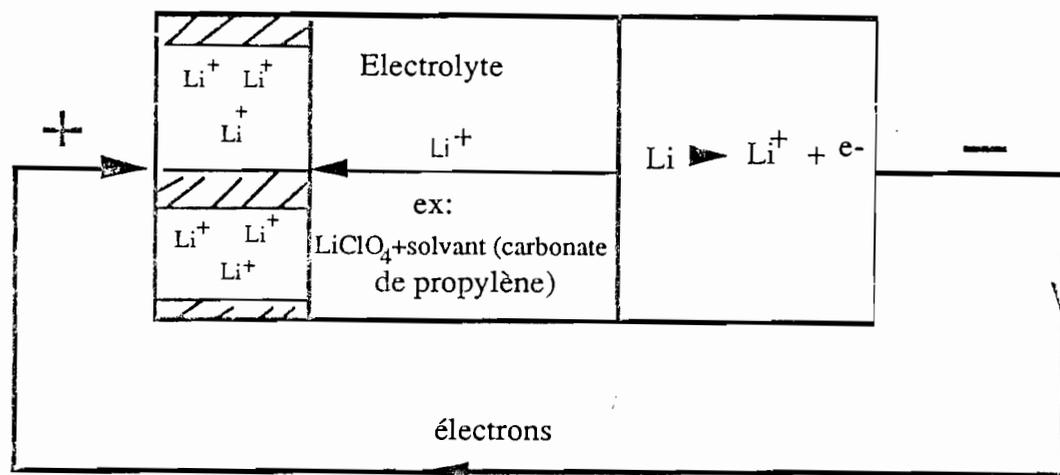
## I.2 PRINCIPE D'UN GENERATEUR A INTERCALATION

Le schéma de principe du générateur à intercalation est représenté sur la figure V.1

L'insertion électrochimique du lithium dans un matériau est réalisée à partir d'un générateur électrochimique plus connu sous le nom de batterie au lithium. Il est composé de:

- une cathode ou plus généralement positive, constituée en partie du matériau étudié qui doit avoir une structure ouverte (lamellaire le plus souvent) permettant une intercalation facile du lithium. Ce matériau subit une réduction lors de la décharge.

- une anode ou négative qui est une feuille de lithium métallique ou un alliage. Ce métal est choisi en raison, d'une part de son pouvoir réducteur, garant d'un potentiel élevé et d'autre part, de sa faible masse atomique et de sa petite taille qui lui permettent d'aller occuper un grand nombre de sites cristallographiques disponibles dans la structure d'accueil (cathode). Il est oxydé lors de la décharge. Dans les batteries dites "rocking chair" l'anode est constituée de composés lithiés comme  $\text{LiWO}_2$ ,  $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_9\text{Mo}_6\text{Se}_6$  (première génération) [1-3] ou d'intercalaires de lithium dans le graphite (deuxième génération) [4].



Circuit de puissance

*Figure V.1**Représentation schématique d'un générateur électrochimique à anode de lithium*

La cathode et l'anode sont séparées par un électrolyte qui doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique pour éviter une autodécharge de la batterie. L'électrolyte est un sel de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  etc...) ionisé dans un solvant polaire non aqueux, tel que le carbonate de propylène ou le dioxolane. On utilise également des électrolytes solides (PEO, polymères, verres etc...)

Lors de la décharge, les ions  $\text{Li}^+$  migrent spontanément dans la structure hôte alors que les électrons empruntent le circuit de puissance extérieur. Par inversion du sens du courant, il est possible de retirer le lithium intercalé, ce qui correspond à la recharge de la batterie.

## II CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Une batterie est en fait un ensemble complexe comprenant notamment de nombreux interfaces solide-solide et solide-liquide susceptibles d'influencer largement sur les performances de l'ensemble sans pour autant remettre en cause les qualités propres à l'un des éléments.

La préparation de l'électrolyte, la mise en forme de la cathode et le montage de la batterie proprement dit constituent des étapes très importantes dans l'étude des propriétés électrochimiques d'un matériau et les performances de la pile en dépendent au même titre que les propriétés liées au matériau lui-même. C'est pourquoi, et avant de parler des tests proprement dits, nous allons, dans ce paragraphe, décrire successivement ces trois étapes.

## II.1 PREPARATION DE L'ELECTROLYTE.

Nous avons utilisé deux types d'électrolyte. Le premier a été préparé avec deux sels de lithium ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , 1M et  $\text{LiClO}_4$  0,05M), dissouts dans un solvant organique constitué d'un mélange de carbonate de propylène (1/4 du volume), de carbonate d'éthylène (1/4 du volume) et de diméthoxyéthane (50% du volume). Quant au second, il s'agit d'une solution molaire de  $\text{LiClO}_4$  dans le carbonate de propylène. Nous avons, dans un premier temps, déshydraté les solvants en les traitant avec de l'alumine pulvérisé pendant 24 heures sous agitation permanente. Les filtrats obtenus après décantation ont des teneurs en eau inférieures à 50 ppm (la norme industrielle autorisée est d'au plus 100 ppm). Nous n'avons pas constaté une influence particulière de la nature de l'électrolyte sur le rendement des batteries.

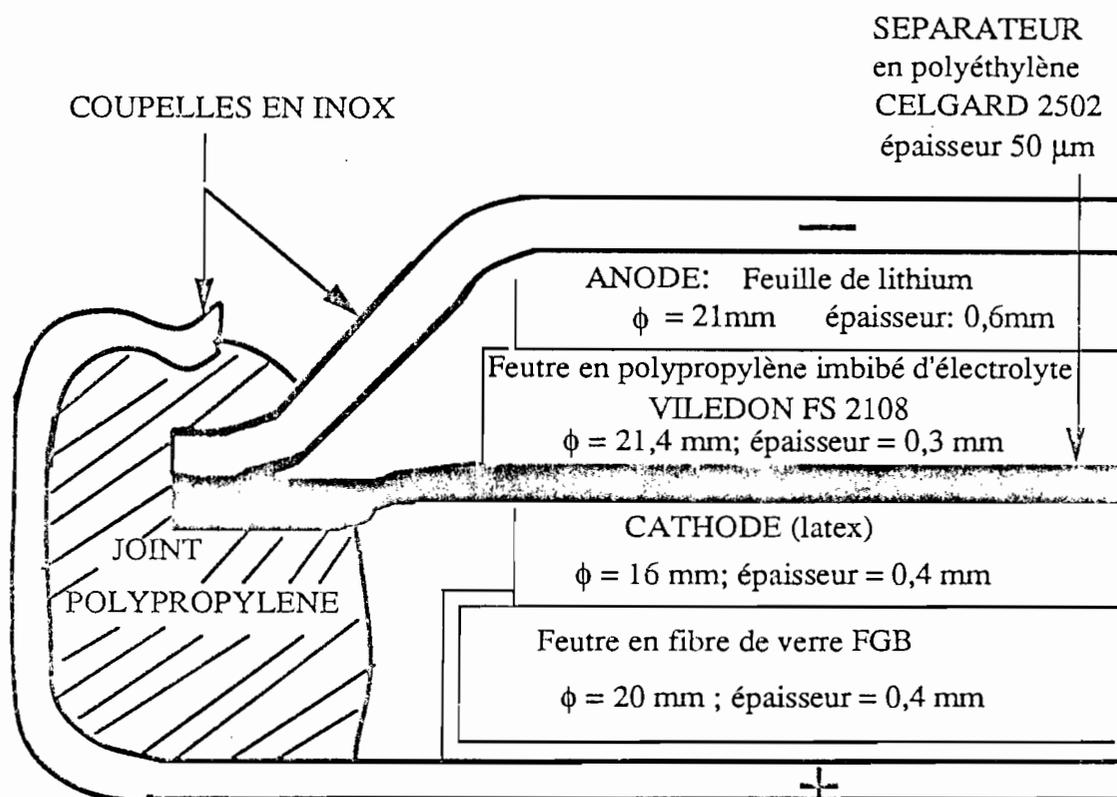
La stabilité de l'oxysulfure dans les électrolytes a été étudiée. C'est un test qui consiste à mettre en contact dans un tube à essai étanche le matériau étudié et l'électrolyte. Le mélange ainsi obtenu est resté pendant plusieurs semaines sans aucun signe de réaction. Ceci montre que la phase est peu ou pas soluble dans ce dernier et témoigne d'une bonne stabilité.

## II.2 PREPARATION DE LA POSITIVE.

Le matériau cathodique est obtenu en mélangeant le composé étudié (80% de la masse), du graphite (7,5% de la masse) dont le but est d'améliorer la conductivité du matériau, du noir d'acétylène (7,5% de la masse) qui permet d'en augmenter la porosité. L'ensemble est bien mélangé par un broyage doux afin d'obtenir une poudre bien homogène. A cette poudre on ajoute de "l'algoflon" (5% de la masse) qui est une suspension du téflon dans l'eau et de l'alcool, et à l'aide d'une spatule, on remue l'ensemble jusqu'à l'obtention au bout de quelques minutes d'une pâte élastique qui a l'aspect du latex, nom que l'on donne souvent aux positives ainsi préparées. Ce "latex" est étalé sur une grille en aluminium et, à l'aide d'une barre, on l'aplatit soigneusement. Il est ensuite séché à l'étuve à 50°C pendant 20 minutes pour évaporer l'alcool. Une fois séché, le "latex" est pressé à 100 bars environ pour bien l'homogénéiser. Enfin, il subit un second séchage sous vide dynamique à environ 70°C pour éliminer l'eau adsorbée (Chapitre II). A l'issue de cette dernière étape, le "latex" est alors prêt pour le montage des piles.

## II.3 MONTAGE DES PILES.

Dans l'optique d'une éventuelle future utilisation industrielle du matériau étudié, nous avons utilisé la technologie de montage de batteries mise au point par la société SAFT. La figure V.2 représente le schéma d'une coupe transversale d'une pile bouton.



*Figure V.2*  
*Schéma simplifié d'une pile "bouton"*

Les batteries de test communément appelées piles "boutons", sont montées dans une boîte sous atmosphère d'argon et ayant une teneur en eau inférieure à 10 ppm, pour éviter tout contact de l'eau contenue dans l'atmosphère avec le lithium et l'électrolyte. La cathode est constituée d'une coupelle en inox sur laquelle on fixe le "latex" par soudure à l'aide d'une feuille de titane; la coupelle est séparée de la positive par un feutre en fibre de verre d'une épaisseur de 0,4 mm imbibée d'électrolyte. L'anode est également formée d'une coupelle en inox où est fixée la feuille de lithium recouverte d'un feutre en polypropylène de 0,3 mm d'épaisseur trempé d'électrolyte. A la surface de l'anode, on étale un séparateur en polyéthylène de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et on fixe une rondelle en polypropylène pour éviter tout contact direct entre les coupelles de la cathode et de l'anode qui provoquerait un court-circuit. Les deux électrodes sont alors jointes à l'aide d'une presse.

#### II.4 LES MOYENS TECHNIQUES D'ACQUISITION DES DONNEES.

L'étude des batteries à intercalation ne peut se faire qu'à l'aide d'appareils performants tant en ce qui concerne la précision de la mesure que les moyens d'acquisition et de sauvegarde mis en

oeuvre. Pour ce faire, nous disposons de deux systèmes de test. L'avantage de ces systèmes est qu'ils permettent le pilotage et le stockage des données sur une longue durée (plusieurs semaines voire des mois).

#### II.4.1 Le système AUTEBAT.

Ce système a été réalisé grâce à une collaboration entre l'IRESTE (Institut de Recherche et d'Enseignement en Techniques Electroniques) de Nantes et notre laboratoire. C'est un automate de test de batteries (AUTEBAT) qui permet l'étude simultanée de 64 batteries avec des consignes individualisées. L'appareil se compose de deux sous ensembles:

- un micro ordinateur compatible IBM PC comportant une unité centrale de 16 bits, une mémoire de masse composée d'un disque dur de 20 MO et un écran graphique.
- le système d'acquisition des données proprement dit, possédant son propre microprocesseur ainsi qu'un mémoire tampon 512 KO. Il dispose d'un générateur qui se met automatiquement en marche dès qu'il y a coupure du secteur. Ce qui permet la poursuite des expériences. Précisons enfin que le système ne peut faire que des mesures en mode intensiostatique.

#### II.4.2 Le système MACPILE.

Le MACPILE a été conçu par le laboratoire de Spectrométrie Physique de GRENOBLE [5]. Ce système permet de faire des mesures en mode intensiostatique (courant constant) et en mode potentiostatique (tension constante), chaque mode disposant de huit voies indépendantes. Comme l'AUTEBAT, il se compose de deux parties:

- un coffret de pilotage-acquisition des données ayant une batterie de sauvegarde qui le protège d'éventuelles coupures du secteur en lui conférant une autonomie de dix à trente minutes selon le taux d'utilisation des voies.
- un micro ordinateur Macintosh connecté au coffret par une ligne RS-232-C. Ce dernier assure une liaison permanente avec l'utilisateur qui peut ainsi suivre à tout moment l'évolution de l'expérience

## III TESTS ELECTROCHIMIQUES

### III.1 DESCRIPTION DES TESTS.

#### III.1.1 La décharge thermodynamique

Le premier type de mesure est l'étude galvanostatique intermittente (décharge ou recharge thermodynamique) qui permet d'aborder une étude fondamentale des phénomènes régissant le

fonctionnement de la batterie. Son principe est de faire subir à la pile une suite de créneaux de courant de faible intensité suivis d'une relaxation du potentiel, de manière à n'effectuer la mesure de ce dernier qu'en circuit ouvert dans des conditions aussi proches que possible de l'équilibre thermodynamique. Ce test permet de suivre l'évolution de la tension (V) en fonction du taux de lithium intercalé (x) par le tracé de la courbe  $V = f(x)$ . La courbe obtenue reflète le potentiel thermodynamique du matériau et par là, permet de déceler, non seulement le changement de degré d'oxydation pendant l'intercalation, mais aussi les modifications structurales, même faibles, qui peuvent intervenir au sein de la structure d'accueil.

On peut aussi suivre l'évolution de la polarisation c'est à dire la différence de potentiel entre la fin de la décharge (ou recharge) et la fin de la relaxation et donc la variation de la résistance interne du matériau en fonction de x.

### III.1.2 Test de cyclage

Le second type de mesure est l'étude en cyclage qui consiste simplement à faire une suite de décharges-charges à courant constant, soit entre deux limites de potentiel, soit pour un pourcentage donné de la capacité d'un cycle. De ce type de mesure découle la capacité énergétique totale pouvant être récupérée de la batterie. En effet, on sait qu'une mole de lithium libère une quantité d'électricité égale à un Faraday (96500 coulombs); si x est le taux de lithium cyclé par mole, la quantité d'électricité est alors:

$$Q \text{ (A.h)} = \frac{96500 \cdot x}{3600}$$

Si M est la masse molaire du composé étudié, on peut en déduire la capacité massique ( $C_p$ ) et de l'énergie massique (E):

$$C_p \text{ (Ah/Kg)} = \frac{96500 \cdot x \cdot 1000}{3600 \cdot M} \text{ et}$$

$$E \text{ (Wh/Kg)} = C_p \cdot V \text{ (V potentiel moyen)}$$

Il est important de noter que les capacité et énergie massiques sont très fortement dépendantes des conditions expérimentales dans lesquelles les tests sont effectués et plus précisément des densités de courant utilisées (régime) et des bornes de potentiel définies pour le cyclage. La comparaison des performances de diverses batteries n'a de signification que si les tests correspondants ont été effectués dans les mêmes conditions.

## III.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.2.1 Résultats de la décharge thermodynamique

Etant donné le caractère amorphe de l'oxysulfure testé, la décharge thermodynamique a pour but d'évaluer la potentialité du matériau à fonctionner en tant que positive dans des batteries au lithium. Les tests proprement dits ont consisté à faire subir aux batteries une suite de petites décharges pendant un quart d'heure sous un courant de  $50\mu\text{A}$  espacées par des temps de relaxation réguliers d'une heure et l'on mesure le potentiel à la fin de la relaxation. Le résultat des mesures est représenté sur la figure V.3.

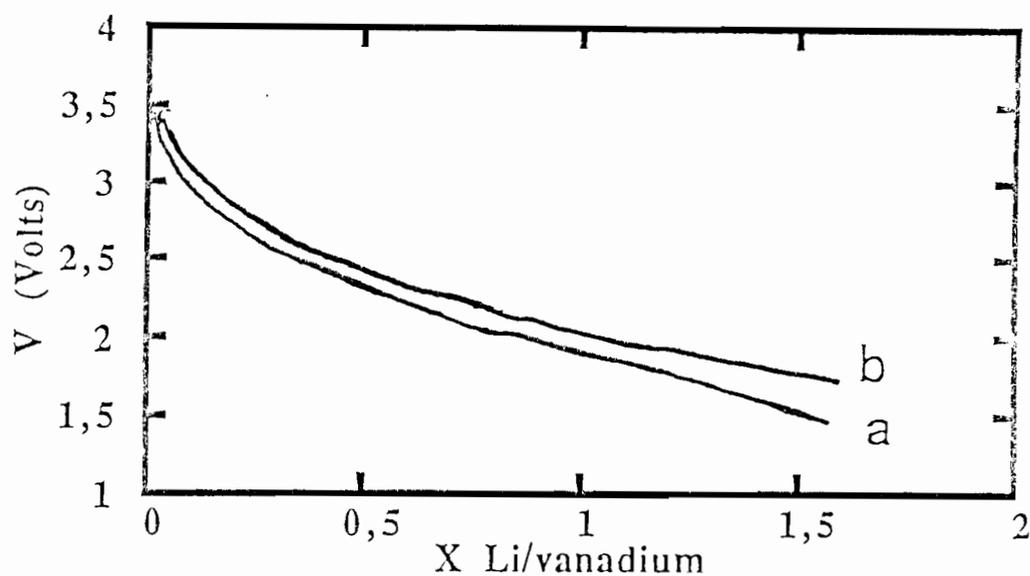


Figure V.3

*Courbe de décharge thermodynamique de l'oxysulfure de vanadium ( $I = 50\mu\text{A}$ , temps de relaxation égal à 4 fois le temps de décharge):*  
*a) courbe de début de relaxation*  
*b) courbe de fin de relaxation.*

Cette courbe de décharge est tout à fait prometteuse dans la mesure où elle met en évidence une capacité de réaction de trois lithium par formulation  $\text{V}_2\text{O}_3\text{S}$  en fonctionnement primaire avec un potentiel moyen autour de 2,5 volts. On n'observe pas de cassure brutale sans doute à cause de l'état amorphe du composé. La polarisation est très faible puisque, sous ce courant de  $50\mu\text{A}$ , la différence entre les potentiels en début (Figure V.3 a) et fin de relaxation (Figure V.3 b) varie de 100 à 280 mV ceci jusqu'à des compositions supérieures à  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{S}$ .

La comparaison des courbes de décharge thermodynamique de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et de l'oxysulfure obtenues dans les mêmes conditions (Figure V.4), permet de constater une nette différence de

comportement des deux matériaux. On peut tout d'abord noter que le potentiel de la nouvelle phase est nettement inférieure à celui de l'oxyde jusqu'aux environs de 0,5 Li/ vanadium. Ceci peut s'expliquer d'une part, par le caractère partiellement sulfuré du nouveau composé et d'autre part, par le fait que le degré d'oxydation du vanadium dans l'oxysulfure (IV) est inférieur à celui de  $V_2O_5$  (V) [chapitre III]. La diminution régulière du potentiel de l'oxysulfure correspond bien à ce que l'on peut attendre pour un amorphe alors que sur la courbe de l'oxyde pur les chutes successives observées indiquent une profonde modification structurale lors de l'intercalation mise en évidence par C. Cartier et coll. [6]. Cette nette différence des deux courbes est une preuve supplémentaire que la phase obtenue n'est pas un simple mélange de sulfure et d'oxyde de vanadium mais bien une phase homogène.

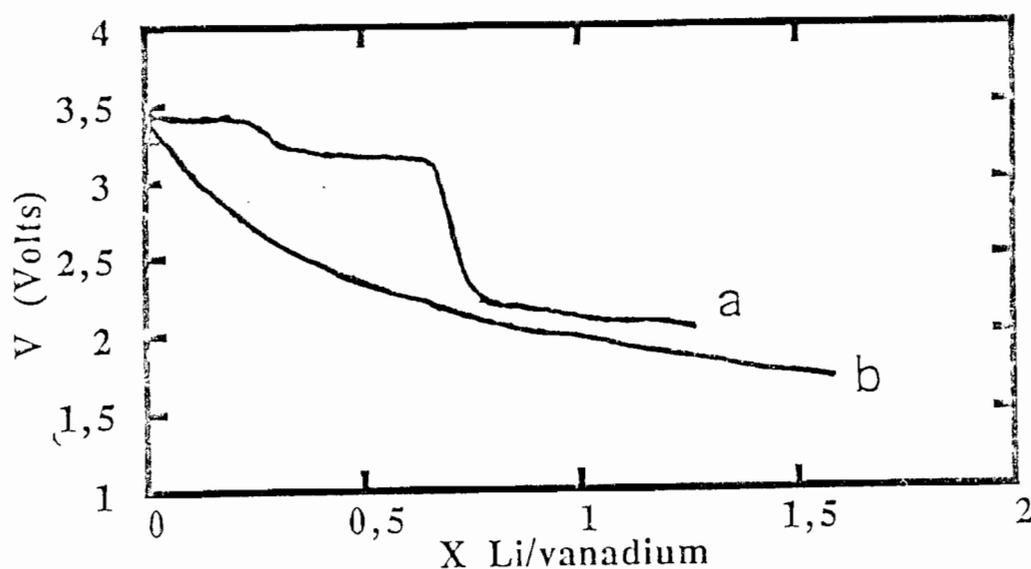


Figure V.4

*Comparaison des courbes de décharge thermodynamique de  $V_2O_5$  (a) et de l'oxysulfure (b) obtenues dans les mêmes conditions que la figure V.3*

Suite à ce résultat particulièrement encourageant quant à la réactivité du nouveau produit vis à vis du lithium, nous avons entrepris l'étude du comportement de batteries identiques en cyclage.

### III.2.2 Résultats des tests de cyclage

Une première série de tests de comportement en cyclage a été réalisée sur des piles boutons conditionnées dans le laboratoire de la SAFT. Le latex est séché sous vide à 150°C pendant 24 heures. Ces tests ont été effectués sous une densité de courant de 0,5 mA par  $cm^2$ , correspondant à un régime de C/24. Les bornes de potentiel de cyclage ont été fixées à 1,5 et 4,0 volts. Dans ces

conditions, une vingtaine de cycles ont été effectués avant qu'un incident informatique sur le système de test ne stoppe l'expérience (Figure V.5). Dans les conditions ci-dessus, le cyclage peut être effectué sur environ 1 lithium par vanadium, auquel correspond une capacité massique de 270 Ah/kg. En tenant compte d'un potentiel moyen sous débit de 2,4 volts, le matériau possède une énergie massique de 650 Wh/kg. La figure V.6 montre une faible variation de la capacité au cours du cyclage avec une perte de 13 % après 20 cycles.

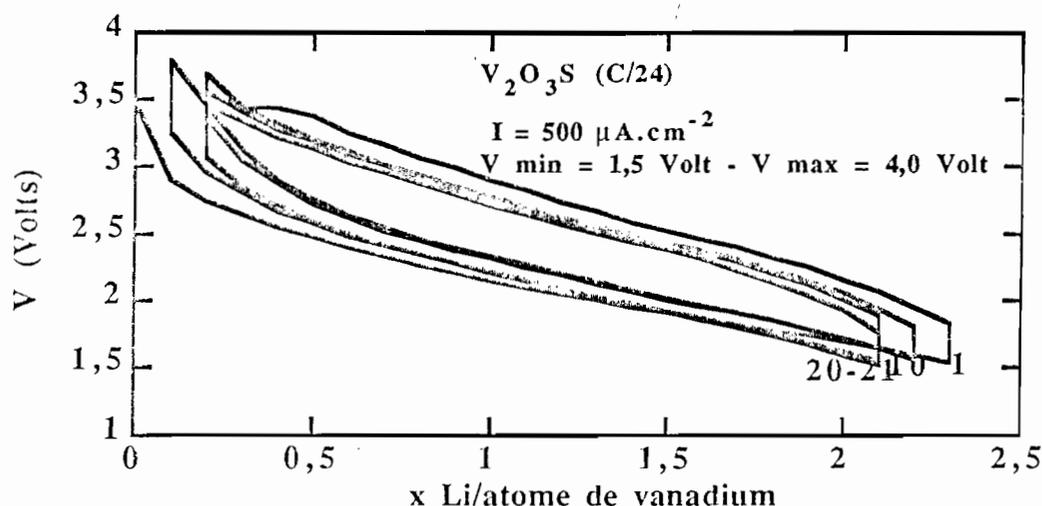


Figure V.5

Courbes de cyclage de batteries comportant de l'oxysulfure de vanadium comme positive. Le latex a été chauffé sous vide à 150°C. Le régime est C/24 et les bornes de potentiel sont 1,5 et 4,0 volts.

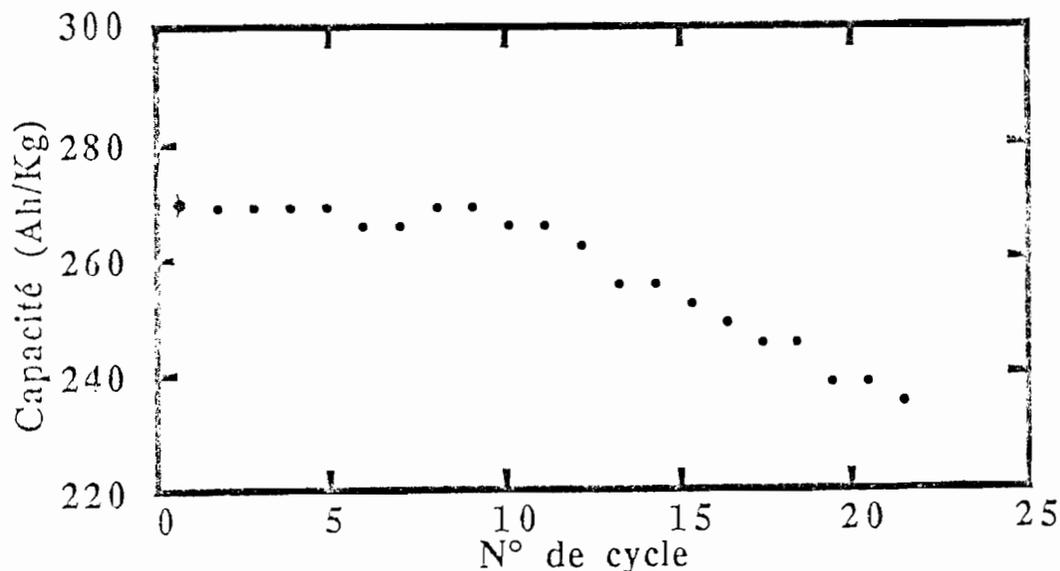


Figure V.6

Variation de la capacité massique des premières batteries au cours du cyclage effectué dans les conditions de la figure V.5.

Après cette première série de tests, l'étude des différents procédés de séchage dont nous avons parlé dans le chapitre II avait mis en évidence une instabilité du matériau lors du séchage sous vide dynamique à des températures supérieures à 70°C avec une perte de soufre. Une seconde série de tests a alors été entreprise en abaissant la température de séchage du latex à 70°C. De plus nous avons modifié les conditions de cyclage. Le potentiel limite à la recharge a été abaissé à 3,6 volts pour éviter toute dégradation de l'électrolyte et le régime a été augmenté à C/8. Avec de telles conditions beaucoup plus contraignantes, le cyclage s'effectue sur environ 0,5 lithium par vanadium, réduisant ainsi de moitié les capacités et énergies massiques annoncées plus haut (Figure V.7). La capacité massique (environ 120 Ah/kg) et l'énergie massique découlant (300 Wh/kg) restent néanmoins bien stables sur les 70 cycles effectués (Figure V.8).

Ces différents tests électrochimiques montrent l'intérêt que peut présenter le nouvel oxysulfure de vanadium comme positive dans des batteries au lithium. En le plaçant d'emblée dans des conditions d'utilisation de type industriel, avec des régimes de cyclage sévères, sans pour autant chercher à apporter quelque amélioration technologique que ce soit, il démontre des capacités et énergies massiques très prometteuses et une très bonne stabilité en cyclage.

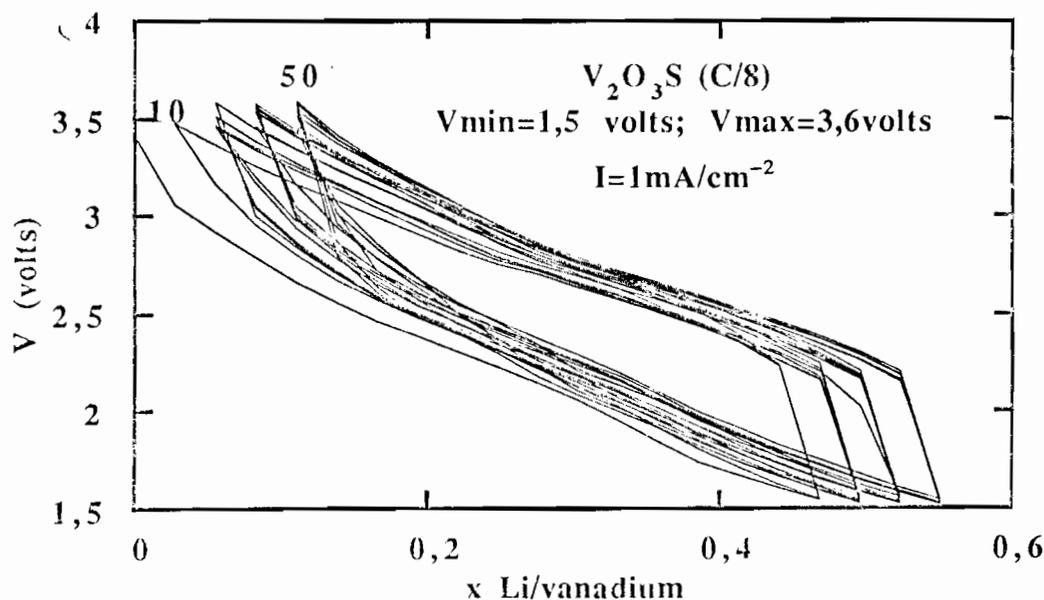
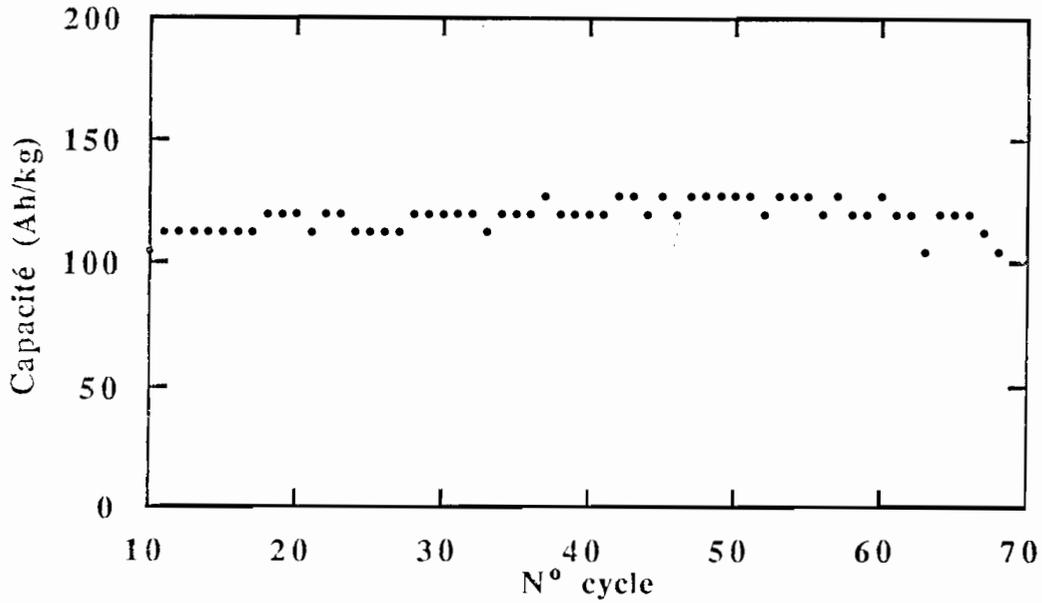


Figure V.7

*Courbes de cyclage obtenues sur un produit séché sous vide à 70°C, à un régime de C/8 et des bornes de potentiel de 1,5 et 3,6 volts.*



*Figure V.8*

*Variation de la capacité massique au cours du cyclage dans les conditions de la figure V.7*

Il apparaît cependant évident que ce composé contient de l'eau, pour l'essentiel partie intégrante de la structure, puisque non réactive vis à vis du lithium. Néanmoins le processus de séchage peut jouer un rôle déterminant dans les performances des batteries et cet aspect de la préparation des piles boutons devra être étudié avec soin dans l'avenir. Il conviendra aussi d'étendre les tests de cyclage aussi bien dans les domaines de potentiel utilisés que dans l'intensité du régime adopté.

## REFERENCES

- [1] B. Di Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **8**, 289 (1982).
- [2] J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2089 (1985).
- [3] J. J. Auborn, Y. L. Barbario, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 638 (1987).
- [4] T. Nagaura, K. Tazawa, *Prog. Batteries Sol. Cells*, **9**, 20 (1990).
- [5] C. Monget, Y. Chabre Mcpile, "Licenced from CNRS and UJF, Grenoble to BIO, Logic Co., 1 Av. de l'Europe, F-38640 Claix".
- [6] C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdaguer, R. Messina, H. Dexpert, *Electrochem. Acta*, **35** 889 (1990).

## CONCLUSION

## CONCLUSION

Ce travail s'inscrivait au départ dans une perspective appliquée puisqu'il s'agissait d'obtenir de nouveaux oxysulfures de métaux de transition et de tester leur capacité en tant que positives de batteries au lithium. Effectué dans une approche de chimie du solide, il se devait de procéder selon la classique trilogie synthèse-structure-propriétés. Il est cependant apparu, dès la première étape de recherche bibliographique que la synthèse de nouvelles phases devrait utiliser des procédés de synthèse à basse température, rassemblés sous le vocable général de "Chimie douce". C'est en effet par une réaction de condensation dans l'eau à température ambiante que nous avons pu obtenir un nouvel oxysulfure de vanadium.

Si les procédés de chimie douce permettent d'obtenir des phases impossibles à préparer par les voies plus classiques de la synthèse à haute température, ils conduisent très souvent à des composés mal cristallisés sinon totalement amorphes. On perd alors presque complètement le second volet de la trilogie ci-dessus, la caractérisation structurale. Nous avons tenté de pallier ce manque d'informations, classiquement fournies par la diffraction des rayons X, à la fois par la mise en oeuvre de plusieurs techniques de caractérisation physique et la réalisation de mesures d'EXAFS. C'est ainsi que nous avons démontré que la nouvelle phase est bien un véritable oxysulfure et, à partir des degrés d'oxydation du vanadium et du soufre, nous avons pu définir pour le nouveau matériau la formulation  $V_2O_3S, 3H_2O$ . Du point de vue de la structure, nous avons montré que l'eau est fortement liée au vanadium et qu'elle ne constitue donc pas, à priori, un handicap insurmontable quant à une réaction ultérieure avec le lithium. La première sphère de coordinence du vanadium a été définie comme contenant un oxygène dans une liaison vanadyle, un plan carré d'atomes d'oxygène et un atome de soufre.

En fait, cette étude a été conduite jusqu'à ce point parce que, dès l'obtention du nouveau matériau, et avant toute caractérisation physicochimique, des tests électrochimiques ont été réalisés, qui ont mis en évidence des performances tout à fait intéressantes pour les batteries au lithium comportant la nouvelle phase comme positive. Aussi bien les capacités et énergie massiques démontrées, que la tenue lors du cyclage sont très prometteuses, s'agissant de résultats obtenus sur des phases et des batteries absolument pas optimisées. Il devenait alors important d'aller le plus loin possible dans la connaissance du matériau de départ et d'étudier, d'un point de vue physicochimique, son comportement lors de la réaction avec le lithium. Nous nous sommes heurtés à des difficultés encore plus importantes que lors de la caractérisation du composé de départ lui-même, et de nombreuses mesures devront être réalisées afin d'éclaircir ce problème.

Cette étude, menée dans un but appliqué électrochimique, a toujours voulu rester un travail de chimie du solide. Nous avons montré que les méthodes de chimie douce permettent effectivement d'obtenir des produits originaux tels que cet oxysulfure de vanadium avec un environnement mixte soufre-oxygène pour le métal de transition. Même si les phases obtenues sont le plus souvent amorphes, leur caractérisation assez poussée est rendue possible par la mise en oeuvre de diverses techniques physiques. Parmi celles-ci l'absorption X a, une fois de plus, démontré qu'elle était parfaitement adaptée à ce type d'étude, aussi bien par une considération fine des seuils d'absorption que par le traitement des données de l'EXAFS. Il nous resterait pour utiliser le plus complètement possible les résultats de l'absorption X à envisager une simulation des premières oscillations du spectre XANES (10-50 eV) en considérant les phénomènes de diffusion multiple de l'électron dans le milieu.

Ce travail très prospectif n'a sans doute pas un caractère achevé. Nous pensons qu'il a néanmoins permis de répondre aux questions posées initialement sur la faisabilité et les caractéristiques électrochimiques des oxysulfures de métaux de transition. Il a aussi montré la puissance des méthodes de chimie douce et de certaines techniques pour la caractérisation des phases ainsi obtenues. La trilogie évoquée plus haut n'est pas une fin en elle-même. C'est plutôt un cycle qui retourne à de nouvelles synthèses et, par les réponses que nous avons apportées et les questions que nous laissons en suspens, nous estimons ouvrir la voie pour un nouveau cycle.

## ANNEXES

## ANNEXE 1

### LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

#### I PRINCIPE DE L'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Une radiation électromagnétique présente un double caractère (ondulatoire et quantique). Dans le cadre des interactions dipolaires électriques, le rayonnement vu sous son aspect ondulatoire peut être réduit à son champ électrique  $E$ , décrit comme une fonction sinusoïdale du temps et perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde:

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad \omega: \text{ pulsation.}$$

La nature quantique de l'onde décrit son comportement énergétique; la lumière est composée de particules (photons), dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence  $\nu$ :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

avec  $h$ : constante de Planck

$c$ : vitesse de la lumière

$\lambda$ : longueur d'onde

Dans le cas de l'absorption optique, les longueurs d'onde situées dans le visible donnent des énergies qui sont proches du gap optique ( $E_g$ ). Dès que l'énergie incidente atteint la valeur de  $E_g$ , la transition électronique a lieu par absorption du photon incident de même énergie.

Dans le domaine de l'infra-rouge, les énergies mises en jeu sont beaucoup plus faibles. Les fréquences des radiations incidentes sont du même ordre que celles des vibrations des molécules. Le champ électrique est alors la source de forces oscillantes qui agissent sur les dipôles électriques des matériaux. Dans ce cas, la condition de résonance est remplie si les énergies du photon et de la vibration propre du système sont égales. Si de plus, les déplacements des atomes provoquent une variation de la densité de charges électroniques, l'absorption de la fréquence infra-rouge correspondante a lieu et le mode est dit "actif". Il faut signaler que la présence d'un dipôle permanent n'est pas une condition absolument nécessaire.

## II. ABSORPTION INFRAROUGE PAR LE SYSTEME F.T.I.R.

Les spectres d'absorption infra-rouge sont représentés en fonction de la fréquence  $\omega$  de l'onde incidente. Du fait du rapport linéaire entre  $\omega$  et le nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ), les spectroscopistes utilisent généralement les "cm<sup>-1</sup>" comme unité de "fréquence". La loi de Beer-Lambert permet de relier la densité optique (DO) au rapport  $I/I_0$  où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités des faisceaux incidents et transmis à la traversée de l'échantillon:

$$DO(\bar{\nu}) = \log_{10} \frac{I_0(\bar{\nu})}{I(\bar{\nu})} \quad \text{loi de Beer-Lambert.}$$

C'est le rapport  $I/I_0$  (transmittance) qui est déterminé en fonction de  $\bar{\nu}$ .

Les radiations incidentes sont produites par une source infrarouge qui couvre de manière continue toute la gamme de longueurs d'onde considérées. L'onde monochromatique incidente de longueur d'onde  $\lambda$  est divisée en deux ondes identiques (même intensité, même phase et même fréquence) à la traversée d'une lame semi-transparente d'un interféromètre de Michelson (Figure A.1). Les deux radiations, réfléchies par des miroirs ( $M_1$  et  $M_2$ ), interfèrent à leur tour après la traversée de la séparatrice pour produire une onde sinusoïdale d'intensité  $I_0(\bar{\nu})e^{2\pi i \bar{\nu} \delta}$  où  $\delta$  représente la différence de chemin parcouru par ces deux ondes.

Le miroir  $M_1$  est fixé à une distance  $d_1$  de la séparatrice, tandis que la mobilité du miroir  $M_2$  permet de choisir la distance  $d_2$  et donc la valeur de  $\delta$  ( $\delta = 2d_2 - 2d_1$ ).

Sur le détecteur, l'intensité du faisceau est donné par:

$$F_0(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\bar{\nu}) e^{2\pi i \bar{\nu} \delta} d\bar{\nu}$$

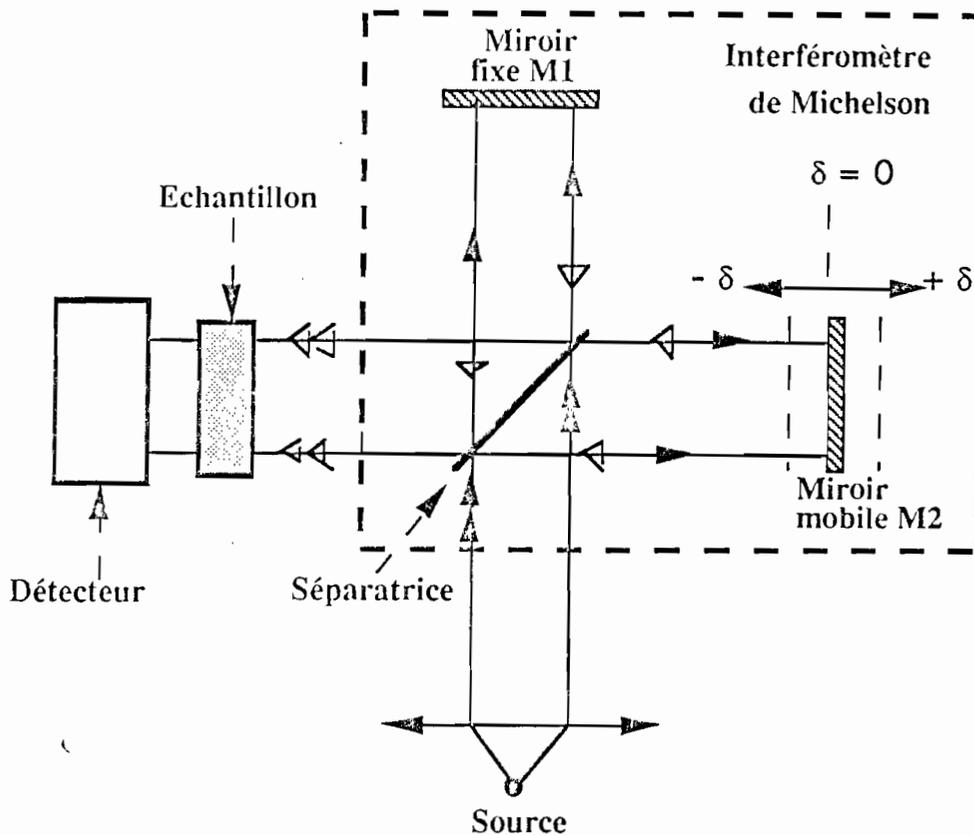
$F_0(\delta)$  est donc la transformée de Fourier de  $I_0(\bar{\nu})$ . L'inverse de la transformée de Fourier permet d'obtenir  $I_0$  en fonction de  $F_0(\delta)$ :

$$I_0(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_0(\delta) e^{2\pi i \bar{\nu} \delta} d\delta \quad \text{avec:}$$

$\bar{\nu}$ : nombre d'onde

$\delta$ : différence de marche correspondant à un déphasage

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi\bar{\nu}\delta$$



▶ Trajet du rayon avant réflexion sur le miroir

▷ Trajet du rayon après réflexion sur le miroir

Figure A.1

*Principe de l'interféromètre de Michelson*

Une expression analogue pour  $I(\bar{\nu})$  est obtenue lorsque l'échantillon est placé sur le trajet du faisceau permettant de calculer la transmittance  $I/I_0$ , et donc la densité optique DO. Une onde laser d'énergie supérieure au domaine de l'infrarouge ( $\lambda_1 = 6328 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_1$  très inférieur à  $\lambda$ ) permet d'étalonner tout le spectre. Son rayon suit le même parcours. La mesure de  $F(\delta)$  est effectuée à chaque variation de  $\delta$  correspondant à  $\lambda_1$ . Cette méthode permet une excellente précision du pointé ( $0,01 \text{ cm}^{-1}$ ) et il est alors possible de soustraire les spectres indésirables ( $\text{CO}_2$  par exemple).

## ANNEXE 2

## LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.

Le comportement magnétique d'un matériau donné dépend de la nature de la configuration électronique du métal de transition. C'est ainsi que l'on peut observer le paramagnétisme indépendant de la température ou diamagnétisme lorsque le composé ne possède pas d'atomes ou ions porteurs d'électrons non appariés, et le magnétisme dépendant de la température pour les composés dont les atomes ou ions ont une configuration électronique présentant des électrons célibataires. Un composé paramagnétique présente un comportement qui suit la loi de Curie [1]. Placé dans un champ magnétique, chaque atome du composé, de nombre quantique  $J$ , possède  $2J+1$  niveaux d'énergie. L'aimantation est donnée par:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \quad \text{avec } x = \frac{gJ\mu_B}{KT} \text{ avec:}$$

$N$ : nombre total d'atomes

$g$ : le facteur de décomposition spectrale; il est, pour les systèmes électroniques, relié au rapport gyromagnétique  $\gamma$  par la relation  $g\mu_B = \frac{\gamma h}{2\pi}$  (où  $h$  est la constante de Planck). Pour un spin électronique,  $g = 2,0023$  (en général, on prend  $g = 2$ ).

$J$ : somme des moments orbitaires et de spin ( $L + S$ ) pour les ions présentant une sous couche  $d$  moins qu'à moitié pleine. Pour certains ions, le moment orbital est bloqué ( $L = 0$ ) et alors  $J = S$

$\mu_B$ : magnéton de Bohr

$K$ : constante de Boltzman

$B_J$ : fonction de brillouin définie par:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\frac{x}{2J}\right]$$

Pour  $x \ll 1$  (c'est à dire  $\frac{g\mu_B J}{KT} \ll 1$ ), on peut développer:

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \text{res}(x^3).$$

Des expressions ci-dessus, on déduit la formule de la susceptibilité molaire:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M}{B} = \frac{N_A J(J+1)g^2\mu_B}{3KT} = \frac{N_A p^2\mu_B^2}{3KT} = \frac{C}{T} \text{ avec:}$$

$N_A$ : nombre d'Avogadro

C: constante de Curie

p: nombre effectif de magnétons de Bohr ou moment effectif noté souvent  $\mu_{\text{eff}}$

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$$

Mais les moments magnétiques portés par les atomes subissent, le plus souvent, des interactions internes qui constituent le champ moléculaire. Ce champ peut être considéré comme équivalent à un champ magnétique  $B_e$  proportionnel à l'aimantation. Ainsi, on a  $B_e = \lambda M$ . L'expression de l'aimantation est:

$$\mu_B M = \chi_{\text{mol}}(B + B_e) \quad B \text{ étant le champ appliqué.}$$

La susceptibilité prend alors la forme générale:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M}{B} = \frac{C}{T - T_c}$$

$$\text{avec } T_c = \lambda C$$

$T_c$ : température de Curie

C'est la loi générale de Curie-Weiss

Sur le plan pratique, on peut déduire expérimentalement le moment effectif et donc le nombre d'électrons non appariés d'un composé magnétique à partir de la variation de sa susceptibilité inverse en fonction de la température. En effet, pour un composé paramagnétique, la courbe de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température [ $\chi^{-1} = f(T)$ ], est une droite dont on peut calculer la pente  $\Delta$ . D'où

$$\chi^{-1} = \frac{T - T_c}{C} = \Delta(T - T_c) \quad \text{avec } \Delta = \frac{1}{C}$$

Si l'on considère la susceptibilité molaire

$$\chi^{-1}_{\text{mol}} = \frac{3k(T - T_c)}{N_A p^2 \mu_B^2} \quad \text{avec:}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{3k}{N_A p^2 \mu_B^2} \quad \text{et} \quad p^2 = \frac{3kC}{N_A \mu_B^2}$$

Si d'une part, on prend  $g = 2$ , et d'autre part on considère que le moment orbital de l'ion est bloqué ( $L = 0$ ), alors  $J = S$ ;  $n$  étant le nombre d'électrons célibataires portés par chaque ion, on a:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = n(n+2) = \frac{3kC}{N_A \mu_B^2} = 8C \quad \text{avec } C \text{ en uem.K}^{-1}$$

A partir de la relation  $\mu_{\text{eff}}^2 = 8C = \frac{8}{\Delta}$ , on peut, en mesurant  $\Delta$  sur la courbe expérimentale, déterminer le moment effectif expérimental et en déduire le nombre d'électrons non appariés du composé.

Certains matériaux en plus du paramagnétisme intrinsèque de l'électron célibataire décrit ci-dessus, présentent un paramagnétisme indépendant de la température (PIT).

## ANNEXE 3

## LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

La R.P.E. est l'une de mesures physiques de mise en évidence des centres paramagnétiques ou centres porteurs d'électrons non appariés. La raie observée sera fortement influencée par les différentes interactions entre ce centre paramagnétique et ses voisins qui définissent un site de symétrie donnée. Nous allons décrire brièvement leurs conséquences sur le signal RPE.

## I THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Considérons tout d'abord les interactions entre l'ion paramagnétique et les ligands diamagnétiques qui l'entourent. Ceux-ci peuvent être considérés comme des dipôles ponctuels situés aux noeuds du réseau cristallin et l'action commune de ces dipôles comme un champ électrostatique ou "champ cristallin" ayant la même symétrie que le voisinage de l'ion. Le champ cristallin qui a un effet très sensible sur les orbitales électroniques, conduit à la levée de dégénérescence du niveau énergétique électronique de l'état fondamental. Ceci amène une séparation assez grande entre ces niveaux; c'est la structure fine (Figure A.2).

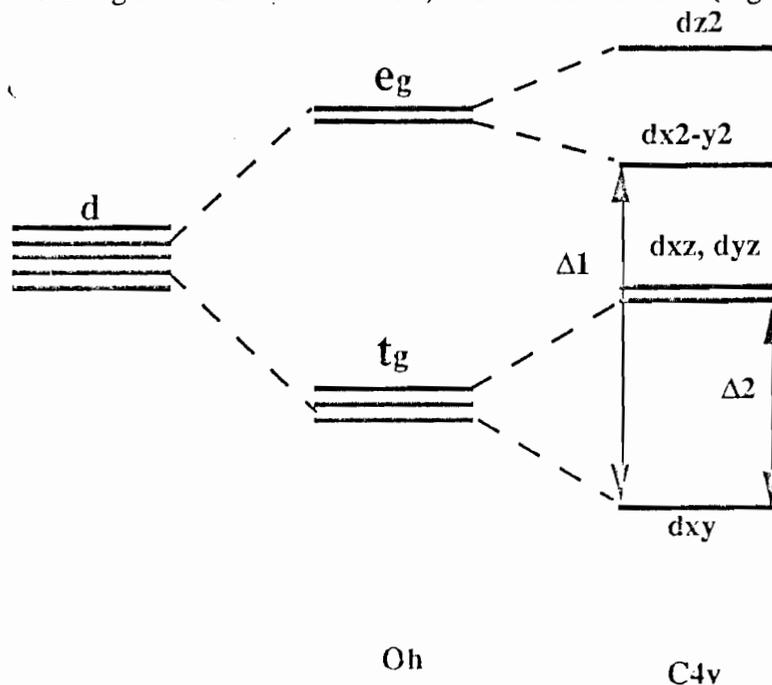


Figure A.2

*Levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ de ligands de symétrie  $C_{4v}$  selon l'axe z dans  $V_2O_5$  [2]*

Si en plus, le noyau de l'atome auquel appartient l'électron paramagnétique a un moment magnétique non nul caractérisé par son nombre quantique  $I$  (c'est le cas de l'isotope  $^{51}\text{V}$ ,  $I = 7/2$ ), on a une interaction entre l'électron et ce noyau. Cette dernière interaction conduit à l'apparition de la structure hyperfine.

Pour un électron libre, la condition de résonance s'écrit:

$$h\nu = g_e\beta H \quad g_e = 2,0023$$

Mais pour des électrons non libres c'est à dire appartenant à des ions placés dans des environnements de ligands de symétrie donnée, il faut tenir compte des couplages spin orbite et de la levée de dégénérescence due au champ cristallin. Dans ce cas, l'hamiltonien devient plus complexe. Ainsi, l'hamiltonien d'un électron paramagnétique ( $S = \frac{1}{2}$ ) d'ion se trouvant dans un champ à symétrie axiale par rapport à l'axe  $z$  est de la forme:

$$H = \beta [g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + g_{//} S_z H_z] + A_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + A_{//} S_z H_z$$

$H_i$ : composante du champ magnétique suivant l'axe  $i$ .

$g_{\perp}$ : composante du tenseur  $g$  dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie.

$g_{//}$ : composante du tenseur  $g$  suivant l'axe de symétrie.

$A_{\perp}$ : composante du tenseur hyperfin dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie.

$A_{//}$ : composante du tenseur hyperfin suivant l'axe de symétrie.

$$g_{\perp} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_1}$$

$$g_{//} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_2}$$

$\lambda$  représente la constante de couplage spin-orbite de l'ion considéré.

$\Delta_1$  est l'écart d'énergie séparant le niveau fondamental  $d_{xy}$  du niveau excité  $d_{x^2-y^2}$  (Figure 2)

$\Delta_2$  est l'écart d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité  $d_{yz}, d_{yx}$  (Figure 2)

Pour déterminer ces paramètres, le spectre RPE doit être enregistré à basse température où la probabilité de présence de l'électron dans l'orbitale de plus basse énergie (niveau fondamental) est plus grande. Ainsi donc la RPE peut également donner des informations sur la nature du site dans lequel se trouve l'ion porteur d'électron paramagnétique.

## II FORME DU SIGNAL RPE

La raie observée en RPE peut avoir des formes différentes. La forme lorentzienne a un signal plus symétrique. Cette forme est observée dans des phases homogènes c'est à dire où tous les centres paramagnétiques du matériau étudié se trouvent dans des champs cristallins identiques. Une hétérogénéité de la phase peut entraîner un défaut d'uniformité du champ magnétique d'un spin à l'autre. Ceci induit une dissymétrisation du signal qui prend alors une forme gaussienne.

La largeur du signal RPE est due principalement à l'interaction spin-spin. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante: l'interaction spin-spin crée des champs locaux qui se superposent au champ cristallin. De cette façon, chaque spin se trouve dans un champ qui n'est pas rigoureusement constant. Ce fait conduit à des transitions à fréquences différentes d'où l'élargissement. La largeur d'un signal RPE peut donc s'expliquer par une forte concentration des centres paramagnétiques dans le composé étudié.

A ce facteur il faut ajouter d'autres types interactions qui peuvent également contribuer à l'élargissement du signal tels que:

- l'interaction spin-réseau qui a un effet moindre parce que le temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) est plus grand que celui de la relaxation spin-spin ( $T_2$ ).

- l'interaction d'échange lorsque les spins sont très proches les uns des autres et le désordre structural du composé.

## III ENERGIE D'ACTIVATION ET LARGEUR DE LA RAIE

L'étude en température de la raie R.P.E. donne des renseignements sur la dynamique de l'électron. Deux types de comportement peuvent être observés:

- a) l'électron reste piégé sur le site: la largeur de la raie n'évolue pas avec la température.
- b) l'électron se délocalise sur plusieurs sites: une élévation de la température provoque alors un élargissement de la raie. Ceci est dû à une augmentation de la fréquence de saut l'électron par effet d'activation.

Une interprétation quantitative de la mobilité électronique nécessite donc une analyse de l'évolution en température de la largeur de la raie. Le modèle le plus souvent utilisé est celui des paquets de spins indépendants proposé par Portis [3].

L'absorption d'un paquet de spin  $\chi''_p$  avec  $s = 1/2$  est décrit par le modèle de Bloembergen et coll.[4]

$$\chi''_p = \frac{\pi\omega_0\chi_0}{2}l(\omega)$$

$l(\omega)$  est la fonction de forme lorentzienne du paquet de spins.

$\omega_0$ : la pulsation de résonance définie par  $h\omega_0/2\pi = g\beta H_0$ .

$\chi_0$ : la susceptibilité magnétique statique.

$\chi''_p$ : la partie imaginaire de la susceptibilité complexe  $\chi(\omega)$  correspond à l'absorption.

La largeur d'un paquet de spins exprimée en pulsation s'écrit:

$$\frac{\Delta\omega_p}{2} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1}$$

$T_1$ : temps de relaxation spin-réseau.

$T_2$  temps de relaxation spin-spin.

Dans ce modèle, la raie RPE résulte de la convolution  $l(\omega)$  par la fonction de distribution  $f(\omega-\omega_i)$  des pulsations  $\omega_i$  de résonance des différents paquets de spins. Si  $\Delta\omega_\alpha$  désigne la largeur en pulsation de cette distribution et si on suppose que cette distribution est une lorentzienne, alors:

$$\Delta\omega_{\text{exp}} = \Delta\omega_p + \Delta\omega_\alpha$$

où  $\Delta\omega_{\text{exp}}$  est la largeur de la pulsation expérimentale

La fréquence de saut de l'électron augmentant avec la température, il s'en suit une modulation du temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ). Lorsque  $T_1$  devient inférieur à  $T_2$ , la largeur du paquet de spin  $\Delta\omega_p$  dépend de la température, de sorte que la variation de la raie expérimentale ( $\Delta\omega_{\text{exp}}$ ) traduit la variation de largeur du paquet de spins.

La largeur d'un paquet de spins, dépend des interactions dipolaires magnétiques indépendantes de la température ( $\Delta\omega^D_p$ ) et de la relaxation spin-réseau [ $\Delta\omega^{SR}_p(T)$ ] qui dépend de la température.

$$\Delta\omega_p = \Delta\omega^D_p + \Delta\omega^{SR}_p(T)$$

On trouve bien qu'entre  $T = 0$  K et une température  $T$  où intervient la relaxation spin-réseau, la variation de la largeur de raie expérimentale est égale à la variation de la largeur d'un paquet de spin.

$$\Delta\omega_{\text{exp}}(T) - \Delta\omega_{\text{exp}}(0) = \Delta\omega_p(T) - \Delta\omega(0) = \Delta\omega^{SR}_p(T)$$

## ANNEXE 4

### LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

Une expérience d'absorption X consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser, un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde variable. La mesure de l'intensité du faisceau avant et après la traversée de l'échantillon permet d'en déterminer l'absorption ( $\mu$ ). On obtient une courbe  $\mu$  en fonction de l'énergie du faisceau (Figure A.3).

La variation de cette absorption présente, à condition d'être dans une gamme de d'énergie contenant le seuil de l'élément absorbeur, une brutale augmentation au niveau de ce seuil. C'est, par définition, l'énergie nécessaire pour extraire un électron du coeur des atomes de l'élément absorbeur contenu dans l'échantillon [Figure 1(b)]. Cette énergie est, bien sûr, caractéristique de cet élément. L'étude de cette partie de l'absorption est désignée par l'acronyme anglais XANES. A partir du seuil, l'absorption décroît en présentant des oscillations [Figure 1(c)] mises en évidence par Kronig [5] dans les années 30. Ces oscillations sont très importantes dans les environs immédiats du seuil à cause des phénomène de diffusion multiple. Ce n'est qu'au début des années 70 qu'a été décrite une théorie expliquant ce phénomène oscillatoire qui constitue aujourd'hui l'EXAFS [6].

#### I ABSORPTION AU SEUIL K D'UN ELEMENT: XANES

Le X.A.N.E.S (X-ray Absorption Near Edge Structure) concerne la partie du spectre d'absorption où l'on observe une augmentation brutale de celle-ci jusqu'aux environs de 50 eV après ce seuil [Figure A.3(b)]. La zone d'absorption proche du seuil (0 à 10 eV) peut être divisée en deux parties a savoir:

- la partie avant la rampe d'absorption: c'est le préseuil.
- la rampe jusqu'à son sommet: c'est le seuil proprement dit.

Les informations contenues dans l'étude du préseuil et du seuil sont à la fois d'origine électronique et structurale [7]. Les structures du seuil dépendent de plusieurs paramètres physiques parmi lesquels, le taux d'occupation des orbitales et donc le degré d'oxydation de l'élément absorbeur, et la symétrie de l'environnement de cet élément sont les facteurs les plus déterminants. Nous allons décrire l'influence de chacun de ces deux paramètres sur la structure du seuil.

Les niveaux orbitaux profonds doublement occupés n'autorisent aucune transition donc pas d'absorption; les niveaux fortement antiliants étant vacants, ils permettent des absorptions intenses qui peuvent être observées dans la montée du seuil ou au seuil lui-même. Entre les deux extrêmes on peut trouver des niveaux intermédiaires non liants ou faiblement antiliants. Les premières transitions observées avant la montée du seuil (préseuil) dans l'absorption X au seuil K des métaux de transition impliquent ces niveaux vides ou partiellement remplis dans lesquels interviennent les orbitales *d*. Le facteur  $N(E)$  joue donc un rôle important dans l'intensité du préseuil. C'est pourquoi, pour une symétrie donnée, l'intensité augmente lorsqu'on passe d'une configuration  $d^{10}$  [ $\text{Cu}^+$ ] où cette transition ne peut être observée (orbitales pleines), à une configuration  $d^0$  [ $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ] où elle est maximale (orbitales totalement vides).

Dans cette approche, et pour les éléments de transition, le préseuil peut en quelque sorte être considéré comme une sonde de l'occupation des niveaux *d*. Toutefois il faut tenir compte des nuances très importantes qu'introduit la symétrie du site dans l'analyse du préseuil tant dans son existence que sur son intensité.

Qui dit occupation des orbitales dit degré d'oxydation. L'influence du degré d'oxydation d'un élément sur les niveaux d'énergie moléculaire d'un complexe peut, en première approximation, s'analyser comme suit.

L'augmentation de la charge est une conséquence de la diminution de la population électronique de la couche de valence qui s'accompagne de phénomènes intéressants tous les niveaux électroniques. Ainsi, on a, d'une part, une stabilisation des niveaux occupés liants, et en particulier des niveaux profonds et d'autre part, une déstabilisation des niveaux non liants et antiliants impliqués dans les transitions vers des états liés. Ceci a pour conséquence le déplacement de la transition vers les hautes énergies à cause de l'augmentation de la différence énergétique entre les niveaux occupés et vides.

C'est pourquoi, la position du seuil est souvent prise comme point significatif de la détermination du degré d'oxydation formel de l'élément absorbant. Mais il faut pour cela que tous les autres paramètres soient identiques (état de spin, symétrie du site, etc...).

## 1.2 SYMETRIE DU SITE ET STRUCTURE DU SEUIL

C'est en 1949 que Hanson et coll [8] ont proposé d'attribuer les bandes observées avant le seuil à des transitions vers des états liés. Pour le seuil K, il s'agit de l'orbitale *1s* vers les premiers niveaux vacants *nd*. Il utilise alors la théorie des orbitales moléculaires (T.O.M.) pour

extraire des transitions avant le seuil, des informations sur la symétrie du site. Il n'est pas question ici de développer la théorie des orbitales moléculaires qui a fait l'objet de nombreuses investigations [9, 10].

Il faut toutefois éviter de simplifier le problème car l'approche "orbitale moléculaire" est une approche monoélectronique. En effet, les transitions n'interviennent pas entre orbitales mais entre états, et les états excités ne correspondent pas seulement à l'excitation d'un électron, mais à la relaxation de l'ensemble des niveaux moléculaires et à la polarisation des molécules non excitées du milieu par les molécules qui le sont.

L'intérêt de la théorie des orbitales moléculaires est que la symétrie orbitalaire est étroitement liée à la symétrie de la molécule: les orbitales moléculaires appartiennent à une représentation irréductible (R.I.) du groupe ponctuel de la molécule. Cela permet de déterminer simplement les transitions permises ou interdites. Pour y parvenir, on effectue le calcul direct correspondant à l'élément de matrice issu de la formulation la plus générale de la probabilité d'une transition électronique de l'état fondamental du système, décrit par une fonction d'onde polyélectronique  $\psi_f$  d'énergie  $E_f$  vers un état excité décrit par une fonction d'onde polyélectronique  $\psi_e$ , d'énergie  $E_e$ . Cette formulation est la suivante:

$$\alpha |\langle \psi_e | \vec{p} \cdot \hat{O} | \psi_f \rangle|^2 N(E_e) \delta[h\nu - (E_e - E_f)]$$

$\vec{p}$  est le vecteur champ électrique du rayonnement électromagnétique (dans le cas qui nous intéresse, les transitions magnétiques ne sont pas prises en compte).

$\hat{O}$  est l'opérateur de transition qui peut être dipolaire [ $\vec{r} = e(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$ ] ou quadripolaire  $(\vec{r})^2$ .

$N(E_e)$  est la densité électronique d'états vacants dans l'état excité d'énergie  $E_e$ .

$\delta$  est la fonction de Dirac. Elle est égale à 1 si  $h\nu = E_e - E_f$  et nulle dans le cas contraire.

Une transition pour laquelle le produit direct des représentations irréductibles associées à l'état fondamental, l'état excité et au moment de transition, contient la représentation totalement symétrique, est autorisée; les autres sont interdites. Considérons quelques groupes de symétrie ponctuels et appliquons cette théorie à ces groupes.

### I.2.1 Groupe ponctuel de symétrie $O_h$ .

C'est un groupe centrosymétrique dont les niveaux moléculaires intéressant notre discussion sont représentés sur la figure A.4.

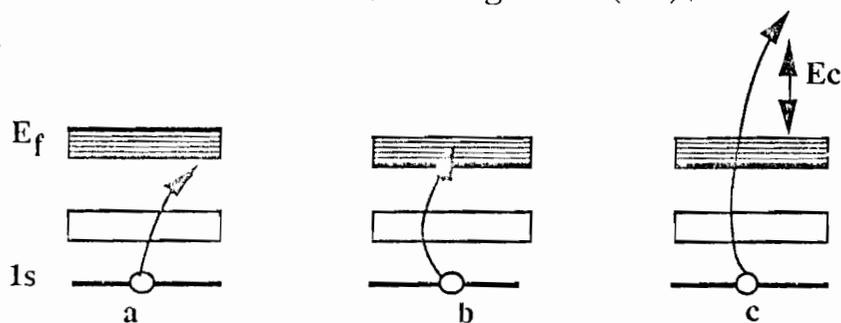
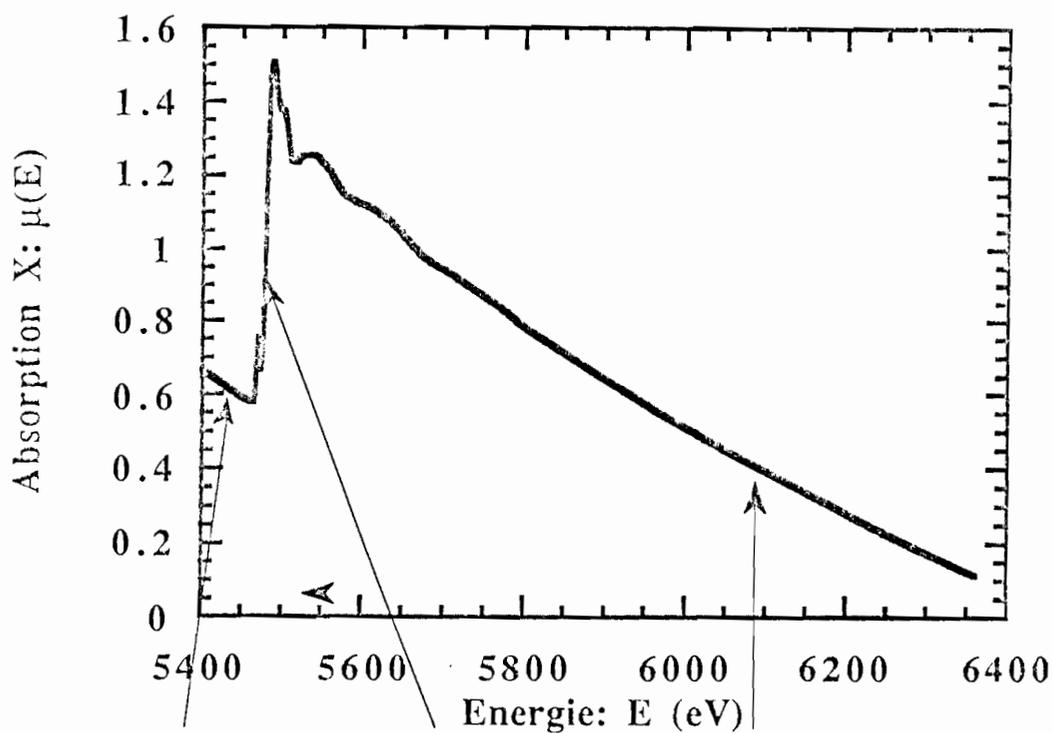


Figure A.3

*Représentation d'un spectre d'absorption X obtenu lors d'une expérience de transmission au seuil K du vanadium*

### I.1. INFLUENCE DE L'OCCUPATION ELECTRONIQUE DES ORBITALES

La règle d'or de Fermi montre que l'intensité du moment de transition est proportionnelle au nombre de sites vacants  $[N(E)]$  dans l'état susceptible de devenir l'état excité. Dans une description en terme d'orbitales moléculaires,  $N(E)$  vaut 0, 1 ou 2 pour une orbitale pleine, simplement occupée ou vacante. Ainsi, pour observer une transition vers un niveau moléculaire donné, il faut que ce niveau ne soit pas totalement rempli.

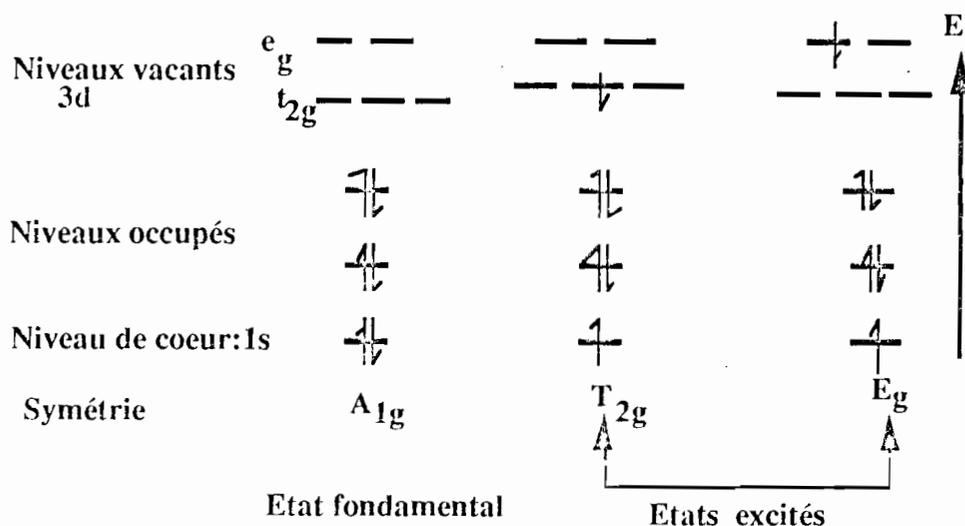


Figure A.4

*Schéma des niveaux moléculaires pour les configurations fondamentale ( $1s^2 3d^0$ ) et excitées  $1s^1(t_{2g})^1$  et  $1s^1(e_g)^1$  dans un complexe octaédrique [7]*

La représentation irréductible associée à l'opérateur dipolaire ( $x, y, z$ ) est  $T_{1u}$  (de symétrie  $u$  car antisymétrique par rapport à l'inversion). L'état fondamental ( $A_{1g}$ ) et les états excités ( $E_g, T_{2g}$ ) sont symétriques ( $g$ ) par rapport à l'inversion. Il est inutile dans ce cas d'effectuer le calcul complet du produit direct. Il suffit de s'intéresser au produit des étiquettes  $u$  et  $g$ :  $g \times u \times g = u$ . Le résultat est toujours de symétrie  $u$  et ne contient pas la représentation irréductible totalement symétrique. Les transitions vers les niveaux  $T_{2g}$  et  $E_g$  sont toujours interdites de symétrie. On peut donc généraliser à tous les groupes ponctuels centrosymétriques où le produit direct à évaluer est toujours  $g \times u \times g$  est égal à  $u$ . Dans ces conditions les transitions vers les niveaux moléculaires issus des niveaux  $3d_{\text{métal}}$  sont interdites.

### II.2.2 Groupe ponctuel de symétrie $T_d$

Pour des systèmes non centrosymétriques comme le groupe ponctuel tétraédrique ( $T_d$ ), l'opérateur dipolaire électrique étant en symétrie  $T_2$ , la transition de l'état fondamental  $A_1$  vers les états excités est permise car le produit direct  $(A_1 \times T_2 \times T_2) = (A_1 + E + T_1 + T_2)$  contient la la représentation irréductible totalement symétrique. La figure A.5 représente schématiquement les niveaux moléculaires d'un tel système dans l'état fondamental et les états excités.

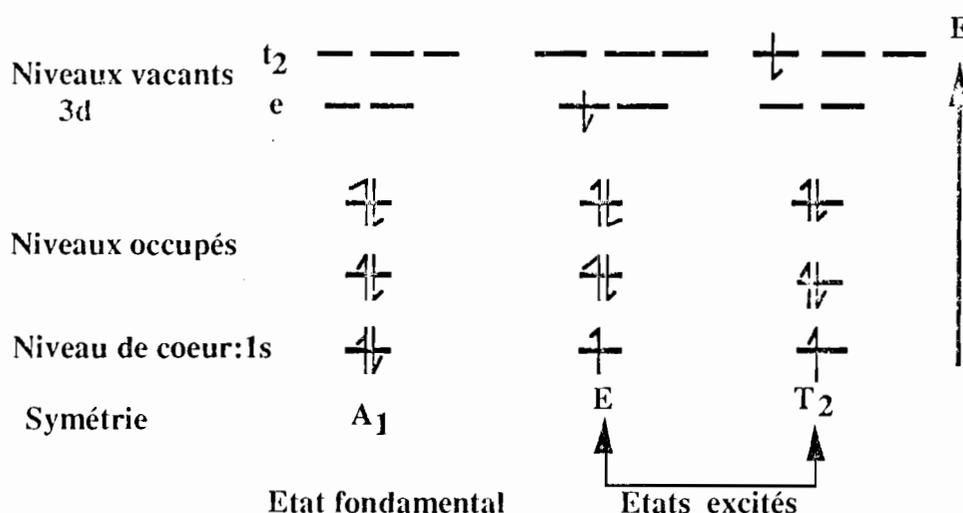


Figure A.5

*Schéma des niveaux moléculaires pour les configurations fondamentale  $1s^1 3d^0$  et excitées  $1s^1 e^1$  et  $1s^1 (t_2)^1$  dans un complexe tétraédrique [7]*

A travers ces considérations, on constate que l'étude de la structure du préseuil peut donner des informations intéressantes sur la nature de la symétrie du site dans lequel se trouve l'atome absorbteur.

## II ABSORPTION AU DELA DU SEUIL D'UN ELEMENT: EXAFS.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est l'acronyme anglais qui désigne l'analyse de la structure fine de l'absorption du rayonnement X en fonction de l'énergie. La partie du spectre d'absorption exploitée par l'EXAFS, commence environ 50 eV après la montée du seuil [Figure A.3(c)]. Le photoélectron provenant de l'état  $1s$  est, dans ces conditions, éjecté dans le milieu avec une énergie cinétique  $E_c$  égale à la différence entre l'énergie du photon et celle correspondant au seuil ( $E_0$ ).

$$E_c = h\nu - E_0$$

$\nu$  est la fréquence du photon incident

$h$  constante de Planck

Dans le cas d'atomes isolés, le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie décroît d'une façon monotone au delà du seuil. Par contre, lorsque l'atome excité est contenu dans une molécule ou une phase condensée (Figure A.6), la variation de  $\mu$  décrit une structure fine qui correspond à l'EXAFS.

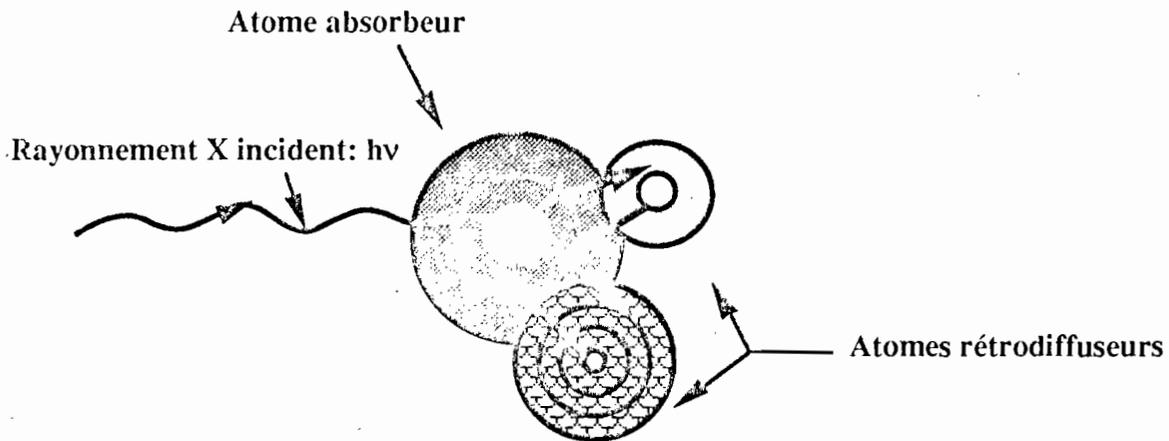


Figure A.6

*Schéma du phénomène d'interférence lié au photon X d'énergie supérieure au seuil et conduisant au signal d'EXAFS*

Le phénomène était connu depuis 1931 sous le nom d'oscillations de Kronig [5], ce n'est qu' dans les années soixante-dix que Sayers et coll. [6] ont mis en évidence l'importance des informations structurales qu'il peut contenir. Depuis, l'EXAFS a fait l'objet de très nombreux travaux. Nous ne reviendrons pas sur l'historique de ces travaux qui a été largement abordé dans des études récentes [11].

## II.1 ASPECT THEORIQUE

L'état final du photoélectron éjecté de l'atome peut être représenté par une onde sphérique dont l'origine est située sur l'atome absorbant du rayonnement X. Dans le cas d'une phase condensée, l'atome absorbant possède des atomes voisins qui vont rétrodiffuser l'onde initiale (Figure 4). L'état final est alors la somme de l'onde initiale et de toutes les ondes rétrodiffusées par tous les voisins de l'atome excité. C'est l'interférence entre ces ondes qui conduit à la variation sinusoïdale de l'absorption de l'énergie. L'amplitude et la fréquence de cette modulation dépendent respectivement de la nature et du nombre de ces atomes, du libre parcours moyen de l'électron dans le milieu et des distances par rapport à l'élément absorbant.

Dans le cas d'une diffusion simple à courte distance, l'EXAFS peut être exprimée et normalisée par l'équation:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Cette équation est valable pour des énergies suffisamment éloignées du seuil (supérieures à 50 eV du seuil) et des désordres statiques ou thermiques modérés.

Pour pouvoir relier  $\chi(E)$  aux paramètres structuraux, il est indispensable de convertir l'énergie dans l'espace des  $k$  à partir de la relation:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E-E_0)}{(\frac{h}{2\pi})^2}}$$

La théorie interprétée dans une approximation d'onde plane, conduit alors à l'expression de l'équation générale de l'EXAFS:

$$\chi(E) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{r_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \sin[2kr_j + \phi_{ij}(k)]$$

avec:

$S_0^2$ : le facteur d'échelle.

$N_j$ : le nombre de voisin de type  $j$ .

$F_j$ : l'amplitude de la rétrodiffusion par ces atomes  $j$ . Elle est caractéristique de leur pouvoir de rétrodiffusion.

$\sigma_j$ : le facteur de Debye-Waller qui prend en compte à la fois la vibration thermique et le désordre statique (distribution de distance).

$r_j$ : la distance qui sépare les atomes  $j$  de l'atome absorbeur.

$\lambda_j$ : le libre parcours moyen de l'électron entre l'absorbeur et le rétrodiffuseur.

$\phi_{ij}$ : le déphasage total du photoélectron qui dépend de la nature des atomes absorbeurs et rétrodiffuseurs. Ce déphasage n'est souvent pas corrigé lors du traitement mathématique du signal EXAFS ce qui introduit une différence entre la distance observée et la distance réelle qui sépare l'élément absorbeur et ses voisins.

Avec cette équation générale, il est possible de simuler un signal d'EXAFS et par un processus itératif, d'affiner un certain nombre des paramètres décrits ci-dessus, à partir d'un spectre expérimental. Les paramètres  $F_j$  et  $\phi_{ij}$  qui sont caractéristiques de la nature des atomes

absorbants et rétrodiffuseurs, peuvent être obtenus soit à l'aide de valeurs théoriques tabulées [12, 13] soit par le traitement de signaux EXAFS de composés modèles aussi proches que possible du produit étudié et dont les structures sont parfaitement connues. Dans ce cas, on admet qu'il n'y a pas de modification du libre parcours moyen  $\lambda$  de l'électron.

L'affinement portera donc sur la détermination de la nature, du nombre et des distances des atomes rétrodiffuseurs. Il faut aussi ajouter à ces paramètres, une éventuelle variation du seuil d'absorption  $E_0$  qui intervient dans l'équation générale à travers le vecteur d'onde  $k$ .

L'intérêt de la technique réside dans le fait qu'elle est sensible au très proche environnement de l'atome absorbant. On peut estimer que le signal EXAFS ne concerne que les trois ou quatre premières couches d'atomes à une distance inférieure ou égale à 6 Å. Dès lors, on comprend l'importance de cette technique dans l'étude de l'ordre local.

## II.2 TRAITEMENT MATHÉMATIQUE DES SIGNAUX EXAFS.

Ce paragraphe a pour objet de décrire les étapes de calculs permettant d'extraire les informations attendues d'un spectre EXAFS depuis l'enregistrement de spectres d'absorption  $X$  jusqu'aux procédures d'ajustement des paramètres structuraux. Michałowicz a effectué une étude approfondie sur ce traitement mathématique [14].

La première étape consiste en la transformation des triplets  $(E, I_0 \text{ et } I)$  en doublets  $(E, \mu.x)$  où  $x$  est l'épaisseur de l'échantillon. On obtient alors une courbe de variation  $\mu.x$  en fonction de  $E$  (figure 1).

### II.2.1 Extraction du signal d'EXAFS $\chi(k)$ .

Elle a pour objectif de calculer  $\chi(E)$  et d'obtenir sa représentation dans l'espace des  $k$  à partir du spectre  $\mu.x = f(E)$ . Cette extraction s'effectue en plusieurs étapes. On procède de la façon suivante:

*a) Détermination du fond continu  $\mu_0(E)$ :* On connaît son allure avant le seuil [Figure 1 (a)]; il s'agit maintenant de l'extrapoler sur l'ensemble du spectre. Plusieurs méthodes sont proposées dont les plus utilisées sont:

- la méthode linéaire qui consiste à considérer la variation de l'absorption avant seuil comme une droite d'équation:  $\mu_0(E) = \alpha E + \beta$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant déterminés par moindres carrés entre deux points pris sur la courbe  $\mu(E)$  avant la montée du seuil.

- la méthode de Victoreen [15] qui propose d'utiliser une formule empirique présentant l'ensemble des coefficients d'absorption X théoriques des éléments de la table périodique sur un domaine spectral étendu. L'expression de cette formule est:

$$\mu_0(E) = \gamma + \alpha(12385/E)^4 + \beta(12385/E)^3$$

Comme précédemment, les trois coefficients ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sont déterminés avant le seuil par moindres carrés. L'avantage de ces deux méthodes est que  $\mu_0(E)$  est déterminé directement par considération de la partie avant seuil du spectre où aucun phénomène d'EXAFS n'intervient généralement.

**b) Détermination de l'absorption atomique après seuil:** Le calcul de cette absorption que l'on peut désigner par  $\mu_1(E)$  se fait sur la partie du spectre  $\mu(E)$  après le seuil [Figure A.3 (c)].  $\mu(E)$ , dans cette partie, est en réalité constitué de deux termes à savoir un terme de décroissance lente correspondant à  $\mu_1(E)$  et un terme d'oscillations qui est le signal d'EXAFS proprement dit. Il est possible de séparer ces deux termes à condition qu'ils correspondent à des fréquences bien distinctes. Les fréquences pour  $\mu_1$  sont très basses tandis que celles de l'EXAFS sont moyennes. La méthode consiste à modéliser  $\mu_1(E)$  à l'aide d'un polynôme calculé par moindres carrés sur un domaine le plus large possible du spectre d'absorption [ $\mu(E)$ ] après le seuil. La détermination de l'absorption atomique est une phase très délicate du traitement EXAFS car un calcul erroné de  $\mu_1$  peut conduire à un signal distordu.

La difficulté le plus souvent rencontrée dans ce calcul est le choix du degré du polynôme. Ce choix incombe à l'utilisateur en fonction des spectres étudiés.

**c) Calcul de la contribution EXAFS  $\chi(k)$ :** C'est la mise en forme du signal EXAFS dans l'espace des k.

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu_1(k) - \mu_0(k)}$$

Rappelons que l'expression de k contient  $E_0$  (voir l'expression plus haut dans l'aspect théorique). Suivant les auteurs,  $E_0$  correspond au maximum d'absorption ou bien au point d'inflexion du seuil.

La figure A.7 représente le signal EXAFS de l'oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ )

### III.2.2 La transformée de Fourier:

C'est le calcul qui donne la première information structurale de cette étude. En effet, elle permet de visualiser la fonction de distribution radiale qui permet d'estimer les distances entre l'atome absorbeur et ces différents types de voisins. Comme nous l'avons déjà signalé un peu plus

haut, cette distance n'est pas corrigée du déphasage. Cette possibilité qui a donné une impulsion décisive à l'essor de la spectroscopie d'absorption X a été proposée par Sayers et coll [6]. C'est ainsi que dans certains cas, la transformée de Fourier suffit pour apporter des réponses au problème structural. Le calcul de la transformée de Fourier s'effectue de la façon suivante:

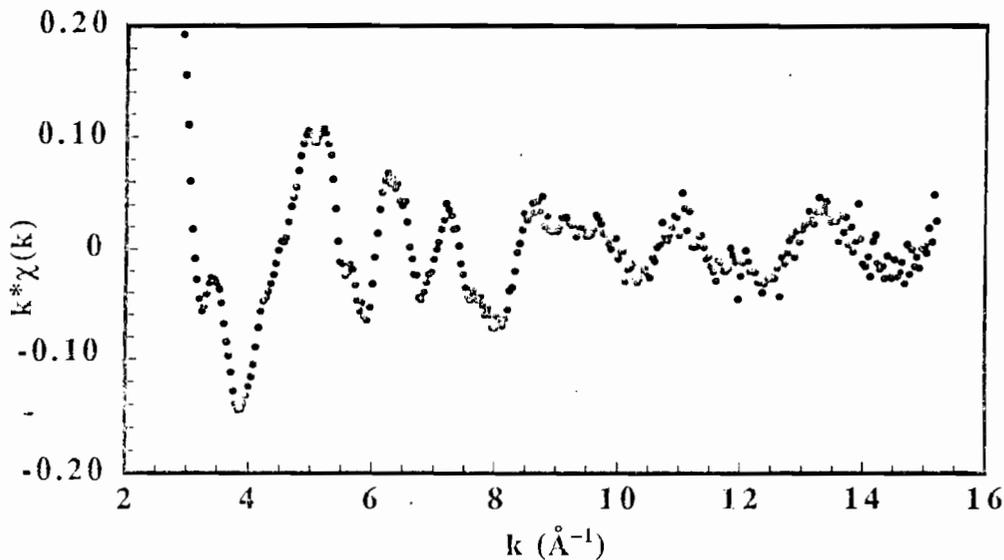


Figure A.7

Signal EXAFS du spectre d'absorption X au seuil K du vanadium dans de  $V_2O_5$ , issu des traitements décrits ci-dessus.

a) *Pondération en  $k^n$* : Le spectre  $\chi(k)$  est considéré comme une somme de sinusoides amorties, de telle sorte qu'au delà de  $k = 15 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal devient pratiquement nul. On procède alors à une amplification de la fin du spectre. La méthode la plus utilisée consiste à multiplier l'ensemble du spectre par  $k^n$   $n = 1, 2$  ou  $3$ .

b) *Choix du domaine des  $k$* : L'amortissement du signal EXAFS a une faible influence sur la largeur de sa transformée de Fourier. C'est plutôt la largeur  $\Delta k$  qui détermine celle-ci et donc sa résolution. Le choix du domaine des  $k$  devient très important surtout dans l'étude des composés présentant plusieurs types de voisins. Plus le domaine est large, plus on a de chances de bien séparer les pics correspondants à chaque couche.

c) *Choix de la fenêtre  $w(k)$* : La transformée de Fourier peut donner naissance à des pics secondaires dus à la limitation du domaine du spectre  $\chi(k)$  expérimental. Le choix de fenêtres d'apodisation permet d'éliminer en partie cet effet néfaste surtout si le spectre étudié comporte plusieurs pics voisins qu'il faudra séparer. Cela consiste à multiplier le spectre  $k^n \chi(k)$  par une

fonction  $w(k)$ , nulle en dehors du domaine des  $k$  appartenant au signal EXAFS, et évoluant progressivement vers la valeur 1. Dans la littérature, il existe essentiellement 3 types de fenêtre:

- Fenêtre de Hamming:  $w(k) = \alpha + (1-\alpha)\cos\left(\frac{\pi(k_2-k)}{k_2-k_1}\right)$ .

Le plus souvent, la valeur optimale est  $\alpha = 0,54$ .

-Fenêtre de Hanning: elle correspond à la formule générale ci-dessus avec  $\alpha = 0,5$ .

- Fenêtres de Kaiser: elles sont décrites entre deux points  $k_1$  et  $k_2$  par la formule:

$$w(k) = \frac{I_0\left[\tau \sqrt{1 - \left(\frac{2k - k_2 - k_1}{k_2 - k_1}\right)^2}\right]}{I_0[\tau]}$$

$I_0(x)$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0.

$\tau$  est le paramètre qui détermine à la fois les valeurs  $w(k_1) = w(k_2)$  et la forme plus ou moins arrondie de la fenêtre.

### III.2.3 Transformée de Fourier inverse.

Le plus souvent, le module de la transformée de Fourier comporte plusieurs pics. Ceci indique l'existence de plusieurs groupes d'atomes voisins à des distances différentes. L'intérêt de ce calcul est de mettre en évidence la contribution de chaque groupe de voisins au spectre EXAFS total. Cette contribution que l'on désigne par  $k\chi'(k)$  s'exprime de la façon suivante:

$$k\chi'(k) = \frac{\text{TF}^{-1}[\text{w}'(R)\text{TF}(w(k)k^n\chi(k))]}{w(k)k^2}$$

$w(k)$  est la fenêtre d'apodisation de la transformée de Fourier directe.

$w'(R)$  est la fenêtre de transformée de Fourier inverse qui isole le pic désiré.

### III.2.4 Affinement des paramètres structuraux.

Il s'agit d'effectuer un ajustement numérique des courbes théorique et expérimentale. C'est la dernière étape de l'analyse d'un spectre EXAFS, celle qui apporte l'information structurale quantitative par la détermination des paramètres de l'équation générale de l'EXAFS établie dans la partie théorique. Il est préférable, avant de commencer l'affinement du spectre EXAFS d'un composé inconnu, d'effectuer dans un premier temps un affinement sur des composés modèles

proches de celui-ci tant par la nature des voisins que par la structure envisagée. Ceci permettra de fixer un certain nombre de paramètres.

Ces paramètres peuvent être regroupés en deux groupes à savoir:

- Les paramètres d'amplitude ( $N_j$ ,  $\sigma_j$ ,  $\Gamma$  et  $S_0^2$ ).
- Les paramètres de phase ( $r_j$ ,  $\Delta E_0$ ).

La comparaison d'un spectre EXAFS expérimental et d'un spectre théorique consiste à effectuer une minimisation de la fonction des moindres carrés  $F(P_i)$  définie par:

$$F(P_i) = \sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i)]^2$$

$P_i$  désigne l'ensemble des paramètres à affiner.

$w(k)$  est une fonction de pondération.

Cette somme s'effectue en principe sur l'ensemble des points expérimentaux.

L'accord entre la théorie et l'expérimental est matérialisé par un facteur  $\rho$  ayant l'expression:

$$\rho = \frac{\sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i)]^2}{\sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

L'affinement des paramètres EXAFS est le résultat d'une série d'essais avec des valeurs initiales des paramètres variées. La solution retenue devra donc correspondre à la meilleure de ces différentes tentatives c'est à dire qu'il faut considérer celle dont le résultat est physiquement acceptable. Ainsi l'affinement n'est valable que si la distance obtenue est raisonnable par rapport à la nature du voisin. De même, un très grand décalage d'énergie par rapport au seuil de l'élément absorbeur est à exclure.

## REFERENCES DES ANNEXES

- [1] C. Kittel, "*Introduction à la physique du solide*", Dunod Editeur, 6<sup>ème</sup> Edition, (1982)
- [2] C. J. Ballhausen, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 14 (1962).
- [3] A. M. Portis, *Phys. Rev.*, 91, 102 (1966).
- [4] R. V. Bloembergen, N. Purcell, E. M. Pound, *Phys. Rev.*, 73, 679 (1948).
- [5] R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, 70, 317 (1931).
- [6] D.E. Sayers, F. W. Lytle, E. A. Stern, *Adv. X-Ray Anal.*, 13, 248 (1970).
- [7] C. Cartier, Thèse, Paris-Sud, (1988).
- [8] H. P. Hanson, W. W. Beeman, *Phys. Rev.* 76, 118 (1949).
- [9] J.E. Huhey, "*Inorg. Chem.*", S. I. Units édit., (1975).
- [10] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "*Advanced in Inorg.Chem.*", J. Wiley & Sons édit., (1980).
- [11] R. Stumm von Bordwehr, *Ann. Phys. Fr.*, 14, 377 (1989).
- [12] B. K. Teo, P.A. Lee, "*Logiciel pour la Chimie*", *Soc. Fr. Chim.* 102, (1991).
- [13] A. G. Mckale, G. S. Knapp, S. K. Chan, *Phys. Rev.*, B33, 841 (1985).
- [14] A. Michalowicz, Thèse, Paris Val de Marne, (1990).
- [15] J.A. Victoreen, *J. App. Phys.*, 14, 95 (1943); 19, 855 (1948); 20,1141 (1949).