(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
6 mars 2014 (06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/033402 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 23/20 (2006.01) *H01M 10/00* (2006.01)
G01N 23/06 (2006.01) *G01R 31/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051981

(22) Date de dépôt international :
28 août 2013 (28.08.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12 58086 30 août 2012 (30.08.2012) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). **UNIVERSITE MONTPELLIER II SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC** [FR/FR]; Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs : **JUMAS, Jean-Claude**; 5 avenue Joseph Arlery, F-34830 Jacou (FR). **STIEVANO, Lorenzo**; 14 place de l'Horloge, F-34150 Montpeyroux (FR). **SOUGRATI, Moulay Tahar**; 22 rue du Sémaphore, F-30240 Le Grau Du Roi (FR). **FULLENWARTH, Julien**; 16 rue Alfred de Vigny, F-34920 Le Cres (FR). **FRAISSE, Bernard**; 749 B avenue du Pic Saint-Loup, F-34090 Montpellier (FR). **LERICHE, Jean-Bernard**; 907 rue Roger Salengro, F-80450 Camon (FR).

(74) Mandataires : **HERVOUET, Sylvie** et al.; Ipsilon Feray Lenne Conseil, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, F-92340 Bourg La Reine (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ANALYSIS OF THE FEATURES OF AN ELECTRODE MATERIAL OF AN ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Titre : ANALYSE DES CARACTERISTIQUES D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE D'UNE CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE

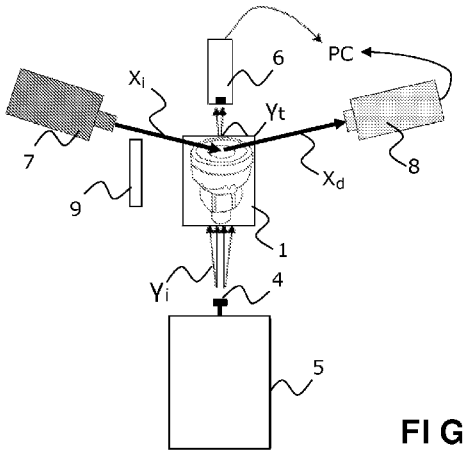


FIG.6

(57) Abstract : The invention relates to a system for measuring the features of an electrode material of an electrochemical cell (1) during a cycle of discharging and charging the electrochemical cell, combining a cycling means suitable for charging/discharging the electrochemical cell (1) in a measurement cycle and for providing measurements relative to an electrochemical cycle, a Mössbauer spectrometer (4, 5, 6), an X-ray diffractometer (7, 8) having a θ-θ configuration, and a shield (9) capable of being placed in the path of the incident X-rays (Xi) for at least one position of the generator (7) in order to prevent the incident X-rays (Xi) from reaching the cell. During the measurement cycle, incident gamma rays (Yi) and incident X-rays (Xi) are generated continuously and an acquisition system acquires the measurements relating to the electrochemical cycle and, in alternation, the data from the gamma-ray detector (6) of the spectrometer as well as from the X-ray detector (8) of the diffractometer; while data is being acquired from the gamma-ray detector (6), the X-ray generator (7) is placed behind the shield (9).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/033402 A1

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

L'invention est un système de mesure des caractéristiques d'un matériau d'électrode d'une cellule (1) électrochimique pendant un cycle de décharge et de charge de la cellule électrochimique, combinant des moyens de cyclage aptes à charger/décharger la cellule (1) électrochimique sur un cycle de mesure et à fournir des mesures relatives à un cycle électrochimique, un spectromètre Mossbauer (4, 5, 6), un diffractomètre à rayons X (7, 8) en configuration θ-θ, et un cache (9) apte à être interposé sur la trajectoire du rayonnement X incident (Xi) pour au moins une position du générateur (7) afin d'empêcher le rayonnement X incident (Xi) d'atteindre la cellule. Lors du cycle de mesure, un rayonnement gamma incident (yj) et un rayonnement X incident (Xi) sont générés continûment et un système d'acquisition acquiert les mesures relatives au cycle électrochimique et en alternance les données provenant d'une part, du détecteur (6) de rayonnement gamma du spectromètre, et d'autre part, du détecteur (8) de rayonnement X du diffractomètre; pendant les durées d'acquisition des données provenant du détecteur (6) de rayonnement gamma, le générateur (7) de rayonnement X est placé derrière le cache (9).

ANALYSE DES CARACTERISTIQUES D'UN MATERIAU D'ELECTRODE D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE

La présente invention concerne de manière générale l'analyse des caractéristiques électrochimiques et physico-chimiques d'un matériau composant une électrode d'une cellule électrochimique, en particulier une batterie rechargeable de type lithium ion.

Une telle analyse est par exemple nécessaire pour comprendre le mécanisme réactionnel d'un matériau d'électrode en vue d'optimiser ses performances.

Comme représentée sur la figure 1, une cellule électrochimique 1 comporte classiquement une électrode négative ou anode 10, par exemple en lithium, une électrode positive ou cathode 11, constituée d'un matériau à étudier, et un séparateur imbibé d'électrolyte 12 séparant l'anode 10 de la cathode 11. L'anode 10 et la cathode 11 sont connectées électriquement aux bornes d'un potentiostat/galvanostat 2 permettant de charger ou de décharger la cellule électrochimique 1.

De nombreux modes d'analyse électrochimique d'une telle cellule existent, tels que le mode galvano-statique qui consiste à suivre l'évolution du potentiel E aux bornes de la cellule lorsque l'on applique un courant constant. Lors de l'application du courant, on fait réagir le matériau à étudier avec le lithium. La réaction du lithium avec le matériau à étudier conduit à des modifications structurales et électroniques du matériau d'électrode qui gouvernent le mécanisme électrochimique. Plus spécifiquement, lors de la décharge de la cellule, l'anode 10 libère des ions lithium qui vont migrer à travers l'électrolyte 12 pour venir s'insérer dans le matériau actif de la cathode 11. Ce passage d'ions lithium au travers de l'électrolyte est exactement compensé par le passage d'électrons dans le potentiostat/galvanostat 2 de façon à conserver la neutralité électrique dans chacune des électrodes, générant ainsi un courant électrique. Une réaction d'oxydation se produit ainsi au niveau de l'anode 10 et une réaction de réduction se produit au niveau de la cathode 11. Les réactions d'oxydoréduction s'inversent pendant la charge de la cellule.

La figure 2 est un exemple d'un cycle électrochimique obtenu pour une cellule lithium ion, représentatif de l'évolution du potentiel E aux bornes de la cellule en fonction du nombre d'ions lithium par mole au niveau du matériau à étudier à différents instants de mesures t_0 à t_6. Sur cet exemple, les points de la courbe D obtenus aux instants t_0 à t_3 correspondent à la décharge de la cellule, alors que les points de la courbe L obtenus aux instants t_3 à t_6 correspondent à la charge de la cellule. Seuls quelques points de mesure ont été représentés ici, mais on comprendra aisément que le nombre de points intermédiaires nécessaires à une bonne caractérisation est en pratique plus élevé. La courbe D fait apparaître différents états successifs de l'électrode étudiée au cours de la décharge, en particulier :

- un état initial à l'instant t_0 de l'analyse électrochimique, dans lequel la cellule est complètement chargée ;
- des états intermédiaires aux instants t_1 et t_2 correspondant à l'insertion partielle du lithium dans le matériau de l'électrode étudiée ;
- un état de lithiation complète à l'instant t_3, dans lequel la cellule est complètement déchargée.

De façon similaire, la courbe L fait apparaître différents états successifs de l'électrode étudiée au cours de la charge, en particulier :

- des états intermédiaires aux instants t_4 et t_5 correspondant à l'extraction partielle du lithium du matériau de l'électrode étudiée ;
- un état final à l'instant t_6, dans lequel la cellule est complètement chargée (extraction complète du lithium du matériau de l'électrode étudiée).

Ainsi, lors d'un cycle de charge/décharge d'une cellule électrochimique, le matériau d'électrode subit plusieurs modifications structurales et électroniques. Pour comprendre les mécanismes réactionnels, il est indispensable de bien caractériser ces modifications à tout moment de la réaction. En d'autres termes, une analyse électrochimique seule n'est pas suffisante pour obtenir une caractérisation complète d'un matériau, et

nécessite d'être associée à d'autres types d'analyses physico-chimiques à différentes échelles, telles que des analyses structurales et électroniques.

Une technique connue pour faire une analyse électronique d'un matériau est la spectroscopie Mössbauer qui consiste à émettre un rayonnement gamma sur un échantillon du matériau et à mesurer le rayonnement gamma transmis au travers de l'échantillon. Comme illustré schématiquement sur la figure 3, l'échantillon 3 à étudier est placé dans un spectromètre Mössbauer composé essentiellement d'une source radioactive 4 apte à émettre un rayonnement gamma γ_i dit incident, d'un vibreur 5 sur lequel la source radioactive 4 est montée de manière à moduler l'énergie du rayonnement gamma incident γ_i, et d'un détecteur 6 de rayonnement gamma. Les différents composants sont fixes les uns par rapport aux autres, et l'échantillon 3 est placé entre la source radioactive 4 et le détecteur 6 de manière à être effectivement traversé par une partie du rayonnement gamma incident γ_i. Le détecteur 6 est ainsi apte à mesurer le rayonnement gamma transmis γ_t au travers de l'échantillon, et à fournir les mesures à un système d'acquisition et de traitement de données (non représenté), typiquement un PC.

Une autre technique connue, permettant quant à elle de faire une analyse structurale d'un matériau, est la diffraction de rayons X, ou DRX, qui consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X, et à observer l'intensité des rayons X qui est diffusée par l'échantillon selon l'orientation dans l'espace. Ici, comme illustré sur les figures 4a à 4c, l'échantillon 3 à étudier est placé dans un diffractomètre à rayons X comportant essentiellement un générateur 7 de rayons X, et un détecteur 8 de rayons X relié à un système d'acquisition et de traitement de données (non représenté), typiquement un PC. Le diffractomètre est utilisé dans une configuration dite θ-θ, pour laquelle le générateur 7 et le détecteur 8 sont mobiles symétriquement en rotation autour de l'échantillon 3 placé horizontalement et immobile, de sorte que le rayonnement incident X_i généré par le générateur 7 et le rayonnement diffracté X_d capté par le détecteur 8 forment à chaque instant un

même angle θ avec la surface de l'échantillon 3. Les figures 4a à 4c représentent schématiquement trois positions successives des différents éléments satisfaisant à ce critère.

A ce jour, deux approches ont été adoptées pour associer l'analyse électrochimique à une analyse par spectroscopie Mössbauer ou à une analyse par DRX :

La première approche repose sur des analyses ex situ consistant à réaliser successivement les étapes suivantes :

- étape 1 : préparation de la cellule électrochimique ;
- étape 2 : analyse électrochimique, par exemple de type galvano statique ;
- étape 3 : extraction de la matière active ;
- étape 4 : analyse physico-chimique ex situ sur la matière extraite (soit par DRX, soit par spectroscopie Mössbauer).

Cette première approche pose un certain nombre de problèmes, le principal problème étant le temps nécessaire pour couvrir un cycle électrochimique qui peut varier en moyenne de dix à vingt jours. En effet, les étapes 1 à 4 précédentes doivent être réitérées pour chaque point d'analyse, typiquement aux instants t_0 à t_6 de la figure 2.

En outre, cette approche n'offre aucune garantie sur la stabilité du matériau. En particulier, l'étape 3 peut entrainer une détérioration plus ou moins importante du matériau. Enfin, si les échantillons analysés par différentes techniques ne sont pas identiques, la comparaison des résultats est problématique.

Plus récemment, des analyses en mode dit operando permettant de combiner l'analyse électrochimique par cyclage d'une cellule et l'une ou l'autre des analyses de Mössbauer ou DRX ont pu être réalisées grâce au développement d'une cellule électrochimique spécifique, décrite notamment dans le document intitulé « An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation », publié le 8 avril 2010 (Journal of the Electrochemical Society, 157 (5) A606-A610 (2010)) et incorporé par référence.

Une telle cellule spécifique 1 est représentée schématiquement en perspective et en coupe respectivement sur les figures 5a et 5b :

Cette cellule 1 de forme sensiblement cylindrique comporte une partie supérieure percée d'un orifice circulaire derrière laquelle est placée une première fenêtre 13 en Béryllium, transparente aux rayonnements X et gamma. Le matériau à étudier au niveau de la cathode 11 peut être placé directement derrière la première fenêtre 13 en Béryllium. Un plongeur cylindrique creux, formé essentiellement de trois parties 10A, 10B et 10C, constitue l'anode 10 de la cellule avec, en partie supérieure, une deuxième fenêtre 14 en Béryllium, transparente aux rayonnements X et gamma. Comme illustré sur la figure 5b, une telle cellule utilisée en diffractométrie X reçoit le rayonnement incident X_i et diffracte le rayonnement X_d. La cellule peut aussi être utilisée en transmission grâce au plongeur creux : elle peut ainsi recevoir le rayonnement incident γ_i et transmettre le rayonnement γ_t.

Durant l'analyse en mode operando, on réalise les étapes suivantes :

- étape 1 : préparation de la cellule électrochimique ;
- étape 2 : analyses simultanées électrochimique et physico-chimique (soit par DRX, soit par spectroscopie Mössbauer);

Contrairement à l'analyse ex situ, l'analyse en mode operando ne nécessite qu'une seule cellule pour l'étude d'un cycle entier de charge/décharge. La durée des mesures est donc considérablement réduite par rapport à l'analyse ex situ puisqu'une une expérience combinant l'électrochimie et une autre technique dure en moyenne de deux à quatre jours.

Cependant, si l'on souhaite disposer des deux analyses physico-chimiques, DRX d'une part, et spectroscopie Mössbauer d'autre part, il est nécessaire de mener deux expériences sur deux cellules différentes. Cela conduit à une incertitude sur l'interprétation des résultats des deux analyses physico-chimiques effectuées.

Il est donc souhaitable de pouvoir concevoir un unique système qui permette de faire, sur une même cellule, une analyse électrochimique par cyclage, combinée à une analyse Mössbauer et à une analyse DRX.

Un autre but de l'invention est de pouvoir réaliser de telles analyses combinées sur une durée limitée à la durée nécessaire à une analyse électrochimique, typiquement de l'ordre de quarante-huit heures.

Ces buts sont atteints grâce à l'invention qui a pour objet un système apte à mesurer les caractéristiques d'un matériau d'électrode d'une cellule électrochimique pendant un cycle électrochimique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- des moyens de cyclage aptes à charger/décharger la cellule électrochimique sur un cycle de mesure et à fournir des mesures relatives au cycle électrochimique ;

- un spectromètre Mössbauer comportant des moyens de génération d'un rayonnement gamma à énergie modulée et un détecteur de rayonnement gamma, positionnés de manière fixe de part et d'autre de ladite cellule électrochimique de façon à ce que le matériau d'électrode de la cellule soit soumis à un rayonnement gamma incident provenant desdits moyens de génération et que le détecteur de rayonnement gamma détecte un rayonnement gamma transmis au travers du matériau d'électrode de la cellule;

- un diffractomètre à rayons X comportant un générateur de rayonnement X et un détecteur de rayonnement X, montés en configuration θ-θ, aptes à être déplacés symétriquement en rotation autour de la cellule de sorte qu'un rayonnement X incident généré par le générateur et le rayonnement associé diffracté par une surface du matériau d'électrode de la cellule et capté par le détecteur forment à chaque instant un même angle avec ladite surface ; et

- un système d'acquisition des données détectées par le détecteur de rayonnement gamma et par le détecteur de rayonnement X, et des mesures relatives au cycle électrochimique ; et

- un cache apte à être interposé sur la trajectoire du rayonnement X incident pour au moins une position du générateur afin d'empêcher le rayonnement X incident d'atteindre la cellule,

le système étant apte à être commandé sur le cycle de mesure de façon à ce que :

- un rayonnement gamma incident et un rayonnement X incident soient générés continûment;

- le système d'acquisition acquière pendant toute le durée du cycle les mesures relatives au cycle électrochimique et en alternance les données provenant d'une part, du détecteur de rayonnement gamma, et d'autre part, du détecteur de rayonnement X ; et

- le générateur de rayonnement X soit dans ladite au moins une position dans laquelle le cache est sur la trajectoire du rayonnement X incident pendant les durées d'acquisition des données provenant du détecteur de rayonnement gamma.

Selon d'autres caractéristiques possibles additionnelles :

- le cache est en plomb ;

- les moyens de cyclage comportent un potentiostat/galvanostat permettant la mesure de l'évolution du courant/potentiel entre les électrodes de la cellule électrochimique ;

- les durées d'acquisition des données provenant d'une part, du détecteur de rayonnement gamma, et d'autre part, du détecteur de rayonnement X, sont égales ou différentes en fonction du matériau analysé et de l'information recherchée.

L'invention a également pour objet un produit programme d'ordinateur comprenant des portions de code de programme enregistrées sur un support lisible par un ordinateur composant un système d'acquisition de données du système, comprenant:

- un premier module logiciel d'acquisition des données comprenant des instructions de code lisibles par ordinateur pour acquérir des données issues du détecteur de rayonnement gamma ;

- un deuxième module logiciel d'acquisition comprenant des instructions de code lisibles par ordinateur pour acquérir des données issues du détecteur de rayonnement X et pour commander le placement du générateur de rayonnement X derrière le cache à la fin de chaque durée d'acquisition des données issues du détecteur de rayonnement X ;

- un module logiciel de synchronisation comprenant des instructions de code lisibles par ordinateur pour lancer ou arrêter le premier module

logiciel d'acquisition des données à des instants prédéfinis correspondant respectivement au début ou à la fin d'une durée d'acquisition des données issues du détecteur de rayonnement gamma.

La présente invention et ses avantages seront mieux compris au vu de la description détaillée qui suit, faite en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

- la figure 1, déjà décrite, est une représentation schématique d'une cellule électrochimique de type lithium ion ;
- la figure 2, déjà décrite, représente un exemple de cycle électrochimique obtenu pour la cellule de la figure 1 ;
- la figure 3, déjà décrite, représente schématiquement des éléments composant un spectromètre Mössbauer ;
- les figures 4a à 4c, déjà décrites, illustrent schématiquement trois positions relatives de certains éléments composant un diffractomètre à rayons X lors de l'analyse d'un échantillon ;
- les figures 5a et 5b illustrent schématiquement, respectivement en perspective et en coupe longitudinale, une cellule électrochimique connue particulièrement adaptée pour une analyse électrochimique combinée à une analyse de type Mössbauer ou de type DRX ;
- la figure 6 illustre schématiquement un mode de réalisation conforme à l'invention d'un système de mesure des caractéristiques d'une cellule selon les figures 5a et 5b, dans une première position ;
- La figure 7 illustre schématiquement le système dans une deuxième position ;
- la figure 8 représente un exemple de séquencement pour les acquisitions alternées de données DRX et de données Mössbauer sur un cycle de charge/décharge sur un système conforme à l'invention ;
- la figure 9 illustre d'autres exemples de séquencement alterné possibles.

En référence aux figures 6 et 7, un système de mesure selon la présente invention résulte de l'association d'un spectromètre Mössbauer et

d'un diffractomètre à rayons X tels que décrits précédemment. On retrouve ainsi :

- les éléments d'un spectromètre Mössbauer, et plus particulièrement les moyens de génération d'un rayonnement gamma à énergie modulée comportant la source radioactive 4 et le vibreur 5, et le détecteur 6 de rayonnement gamma;
- les éléments d'un diffractomètre à rayons X comportant le générateur 7 de rayonnement X et le détecteur 8 de rayonnement X.

Le système est représenté ici lors d'une opération d'analyse d'une cellule électrochimique 1. Ainsi, les moyens 4, 5 de génération du rayonnement gamma à énergie modulée et le détecteur 6 de rayonnement gamma sont positionnés de manière fixe de part et d'autre de la cellule 1 électrochimique, selon l'axe longitudinal de la cellule, de façon à ce que le matériau d'électrode à étudier de la cellule 1 soit soumis à un rayonnement gamma incident γ_i et que le détecteur 6 de rayonnement gamma détecte le rayonnement gamma γ_t transmis au travers de ce matériau d'électrode de la cellule 1. Le générateur 7 de rayonnement X et le détecteur 8 de rayonnement X sont quant à eux montés en configuration θ-θ, ce qui signifie, comme indiqué précédemment, qu'ils sont aptes à être déplacés symétriquement en rotation autour de la cellule de sorte qu'un rayonnement incident X_i généré par le générateur 7 et le rayonnement associé X_d diffracté par une surface de la cellule 1 et capté par le détecteur 8 forment à chaque instant un même angle avec la surface de l'électrode à étudier.

La cellule 1 est de préférence placée au-dessus des moyens 4, 5 de génération du rayonnement gamma. Le générateur 7 et le détecteur associé 8 de rayonnement gamma évoluent quant à eux dans une partie de l'espace située sensiblement au-dessus d'un plan horizontal passant par le plan de l'électrode à étudier.

Le système comporte en outre des moyens de cyclage aptes à charger/décharger la cellule 1 électrochimique sur un cycle de mesure et à fournir des mesures relatives à un cycle électrochimique. Ces moyens de cyclage n'ont pas été représentés sur les figures 6 et 7 pour ne pas surcharger

ces figures et comprennent typiquement un potentiostat/galvanostat pour la mesure de l'évolution du courant à potentiel constant (mode potentiostatique) ou du potentiel à courant constant (mode galvanostatique) entre les deux électrodes de la cellule lors du cycle de charge/décharge.

Le système comporte également un système d'acquisition des données détectées par le détecteur 6 de rayonnement gamma et par le détecteur 8 de rayonnement X, et des mesures relatives au cycle électrochimique. Ici encore, par souci de clarté, ce système d'acquisition de données, sous la forme par exemple d'un ou plusieurs PC, n'a pas été représenté.

Le système comporte enfin un cache 9 en un matériau formant blindage contre les rayons X, par exemple en plomb, dont le rôle sera explicité ultérieurement.

Pour pouvoir réaliser les trois types de mesures (électrochimiques, structurales par DRX et électroniques par Mössbauer sur la durée de cyclage, tous les équipements électroniques du diffractomètre et du spectromètre, en particulier les générateurs et détecteurs, sont mis sous tension et fonctionnent en continu sur la durée du cyclage.

Ainsi, pendant tout le cycle de mesure correspondant à une charge/décharge de la cellule 1, un rayonnement gamma incident γ_i et un rayonnement X incident X_i sont générés continûment, respectivement par le générateur 6 de rayonnement X et par la source radioactive 4.

De plus, le système d'acquisition est piloté de manière à acquérir, pendant toute la durée du cycle de mesure :

- les mesures relatives au cycle électrochimique, et
- en alternance les données provenant d'une part, du détecteur 6 de rayonnement gamma, et d'autre part, du détecteur 8 de rayonnement X.

Enfin, pendant les durées d'acquisition des données provenant du détecteur 6 de rayonnement gamma, le générateur 7 de rayonnement X est positionné dans une zone de l'espace telle que le cache 9 se retrouve interposé sur la trajectoire du rayonnement X incident X_i pendant les périodes d'acquisition des données. Le rayonnement X incident X_i est ainsi empêché de parvenir jusqu'à la cellule et le détecteur 6 ne risque pas d'être saturé. La

figure 7 illustre notamment l'état du système pendant une phase d'acquisition de données provenant du détecteur 6 de rayonnement gamma, dans lequel la position relative du générateur 7 et du cache 9 et telle que le rayonnement X incident X_i est bloqué, en particulier absorbé, par le cache 9. Dans l'exemple représenté, le cache 9 est positionné sensiblement à la même hauteur que la cellule 1, et bloque le rayonnement incident lorsque ce dernier est horizontal ou proche de l'horizontale (angle θ nul ou quasi nul). Pendant les phases d'acquisition des données DRX, le générateur 7, et par suite son détecteur 8 associé, sont positionnés dans des zones où le cache n'a aucune action, comme dans le cas de la figure 6.

En commandant le système de la sorte (acquisition intermittente des données et neutralisation du rayonnement X incident par utilisation du cache), on évite :

- d'une part, d'avoir à couper le générateur 7 de rayonnement X entre deux acquisitions de données provenant du détecteur associé 6, ce qui rendrait impossible les analyses physico-chimiques pendant une durée de cyclage compte tenu du temps nécessaire à un générateur de rayonnement X pour être opérationnel après une coupure ;
- d'autre part, que le détecteur 6 de rayonnement gamma se trouve exposé à une partie de rayonnement X qui serait inévitablement diffusée par la cellule 1 en l'absence du cache 9, conduisant à une saturation du détecteur 6 et à une impossibilité d'enregistrer un spectre Mössbauer.

Les moyens 4, 5 de génération du rayonnement gamma n'ont quant à eux pas besoin d'être coupés pendant les phases d'acquisition des données DRX, car les rayons gammas ne perturbent pas les autres techniques d'analyses.

Il convient de noter que si d'autres solutions semblent a priori convenir pour éviter la saturation du détecteur 6 par un rayonnement X, telles que l'utilisation de filtres capables d'absorber sélectivement les rayons X, les études menées par le Demandeur ont montré que ces solutions conduisent en fait à un allongement du temps d'acquisition (au moins vingt-quatre heures

dans le cas où le matériau étudié est du fer pur), incompatible avec le mode d'analyse operando qui exige des acquisitions de l'ordre de une à trois heures.

En pratique, la commande du système peut être mise en œuvre avec peu de modifications des équipements de base, outre l'ajout du cache 9 :

En l'occurrence, un diffractomètre à rayons X est déjà pourvu d'une fonctionnalité permettant de gérer d'une manière synchronisée l'acquisition des données de DRX. On peut utiliser aisément cette fonctionnalité pour commander le placement du générateur 6 de rayons X derrière le cache 9 à la fin de chaque période d'acquisition des données DRX.

Le fonctionnement d'un spectromètre Mössbauer est quant à lui piloté par un logiciel d'acquisition des données issues du détecteur de rayonnement gamma. Dans le cadre de l'invention, l'acquisition des données issues du détecteur 8 pour l'établissement d'un spectre Mössbauer peut être gérée facilement par un programme logiciel de synchronisation qui permet de lancer ou d'arrêter le logiciel d'acquisition à des instants prédéfinis et paramétrables.

A titre d'exemple, la figure 8 illustre un séquencement possible pour les acquisitions intermittentes de données DRX et de données Mössbauer (SM) sur un cycle de charge/décharge pour un système conforme à l'invention : la partie basse de la figure 8 indique, en fonction du temps, les phases durant lesquelles l'acquisition des mesures relatives au cycle électrochimique (EC) ou l'acquisition des données du détecteur 8 (DRX) ou l'acquisition des données du détecteur 6 (MS) sont actives ou non (indicateur à « 1 » sur la figure 8 pour une phase active, et à « 0 » pour une phase inactive). La partie supérieure de la figure 8 illustre un cycle de décharge/charge d'une cellule électrochimique, faisant apparaître les points particuliers correspondant aux instants auxquels l'acquisition des données DRX est successivement interrompue ou activée, sous le contrôle du logiciel d'acquisition. Conformément aux principes détaillés ci-dessus :

- l'analyse électrochimique EC est ininterrompue pendant tout le cycle de mesure ;

- l'acquisition des données SM est activée par intermittence par le programme de synchronisation, pendant les périodes de temps allant de t_a à t_1, t_b à t_2, t_c à t_3, t_d à t_4, t_e à t_5, et inactivée en dehors de ces périodes ;

- l'acquisition des données DRX est autorisée pendant les périodes où l'acquisition des données SM est désactivée.

D'autres séquencements peuvent être utilisés, comme illustrés schématiquement sur la figure 9 qui représente, à gauche, une courbe électrochimique (ici de LiFePO4) qui a été divisée en huit intervalles. A droite sont illustrés les exemples de séquences DRX et Mössbauer possibles. Dans chaque intervalle on peut acquérir un diffractogramme et un spectre Mössbauer (graphique (a)) ou un spectre Mössbauer encadré par deux diffractogrammes (graphique (b)), ou encore deux spectres et deux diffractogrammes en alternance (graphique (c)).

Grâce à l'invention, applicable notamment aux batteries lithium ion, il est possible d'obtenir une caractérisation très complète d'un matériau par DRX et spectroscopie Mössbauer au cours d'une réaction électrochimique.

REVENDICATIONS

1. Système apte à mesurer les caractéristiques d'un matériau d'électrode d'une cellule (1) électrochimique pendant un cycle électrochimique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- des moyens de cyclage aptes à charger/décharger la cellule (1) électrochimique sur un cycle de mesure et à fournir des mesures relatives à au cycle électrochimique ;

- un spectromètre Mössbauer comportant des moyens (4, 5) de génération d'un rayonnement gamma à énergie modulée et un détecteur (6) de rayonnement gamma, positionnés de manière fixe de part et d'autre de ladite cellule (1) électrochimique de façon à ce que le matériau d'électrode de la cellule (1) soit soumis à un rayonnement gamma incident (γ_i) provenant desdits moyens (4, 5) de génération et que le détecteur (6) de rayonnement gamma détecte un rayonnement gamma (γ_t) transmis au travers du matériau d'électrode de la cellule (1) ;

- un diffractomètre à rayons X comportant un générateur (7) de rayonnement X et un détecteur (8) de rayonnement X, montés en configuration θ-θ, aptes à être déplacés symétriquement en rotation autour de la cellule de sorte qu'un rayonnement X incident (X_i) généré par le générateur (7) et le rayonnement associé (X_d) diffracté par une surface du matériau d'électrode de la cellule (1) et capté par le détecteur (8) forment à chaque instant un même angle θ avec ladite surface ; et

- un système d'acquisition des données détectées par le détecteur (6) de rayonnement gamma et par le détecteur (8) de rayonnement X, et des mesures relatives au cycle électrochimique ; et

- un cache (9) apte à être interposé sur la trajectoire du rayonnement X incident (X_i) pour au moins une position du générateur (7) afin d'empêcher le rayonnement X incident (X_i) d'atteindre la cellule,

le système étant apte à être commandé sur le cycle de mesure de façon à ce que :

- un rayonnement gamma incident (γ_i) et un rayonnement X incident (X_i) soient générés continûment;
- le système d'acquisition acquière pendant toute le durée du cycle de mesure les mesures relatives au cycle électrochimique et en alternance les données provenant d'une part, du détecteur (6) de rayonnement gamma, et d'autre part, du détecteur (8) de rayonnement X ; et
- le générateur (7) de rayonnement X soit dans ladite au moins une position dans laquelle le cache (9) est sur la trajectoire du rayonnement X incident (X_i) pendant les durées d'acquisition des données provenant du détecteur (6) de rayonnement gamma.

2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cache (9) est en plomb.

3. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de cyclage comportent un potentiostat/galvanostat permettant la mesure de l'évolution du courant/potentiel entre les électrodes de la cellule (1) électrochimique.

4. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les durées d'acquisition des données provenant d'une part, du détecteur (6) de rayonnement gamma, et d'autre part, du détecteur (8) de rayonnement X, sont égales.

5. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les durées d'acquisition des données provenant d'une part, du détecteur (6) de rayonnement gamma, et d'autre part, du détecteur (8) de rayonnement X, sont différentes.

6. Produit programme d'ordinateur comprenant des portions de code de programme enregistrées sur un support lisible par un ordinateur

composant un système d'acquisition de données du système selon les revendications 1 à 5, comprenant:

- un premier module logiciel d'acquisition des données comprenant des instructions de code lisibles par ordinateur pour acquérir des données issues du détecteur (6) de rayonnement gamma ;

- un deuxième module logiciel d'acquisition comprenant des instructions de code lisibles par ordinateur pour acquérir des données issues du détecteur (8) de rayonnement X et pour commander le placement du générateur (6) de rayonnement X derrière le cache (9) à la fin de chaque durée d'acquisition des données issues du détecteur (8) de rayonnement X ;

- un module logiciel de synchronisation comprenant des instructions de code lisibles par ordinateur pour lancer ou arrêter le premier module logiciel d'acquisition des données à des instants prédéfinis correspondant respectivement au début ou à la fin d'une durée d'acquisition des données issues du détecteur (6) de rayonnement gamma.

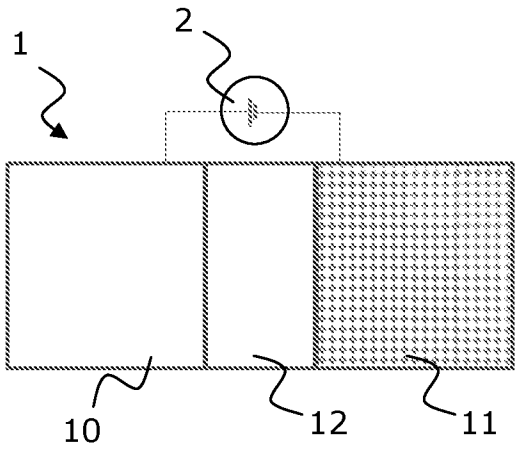


FIG.1

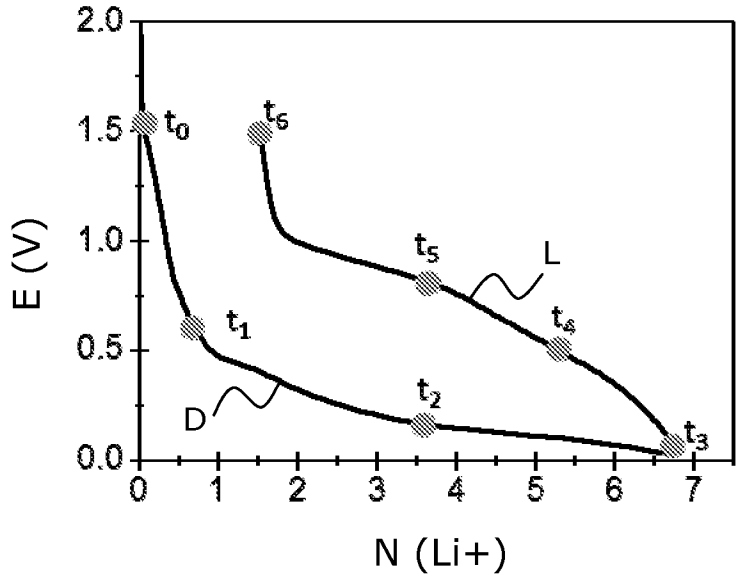


FIG.2

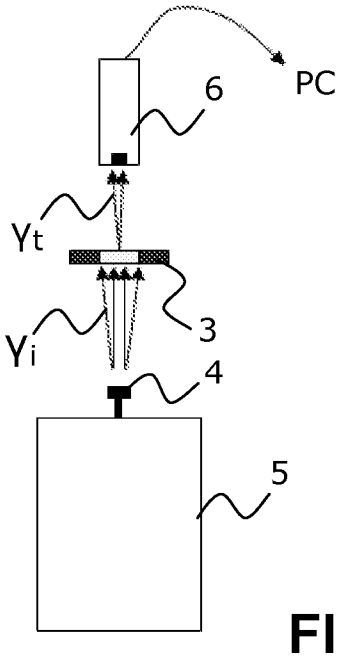


FIG.3

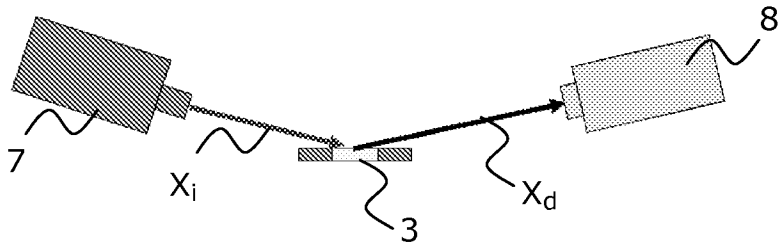


FIG.4a

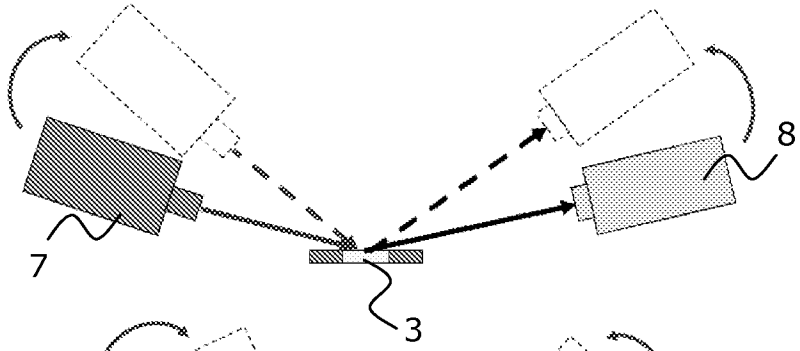


FIG.4b

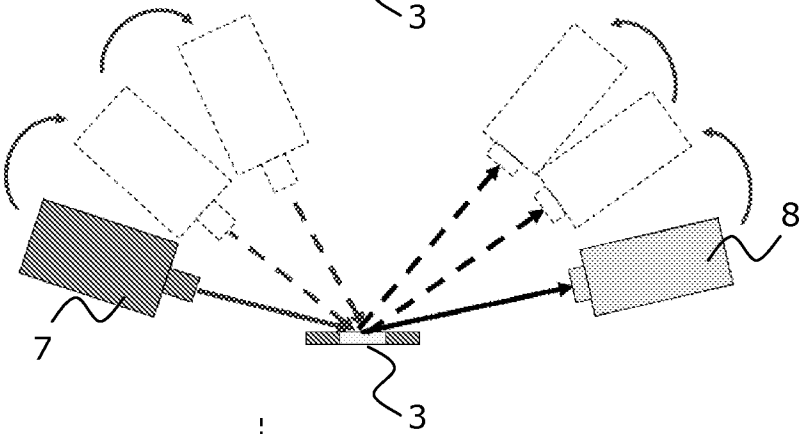


FIG.4c

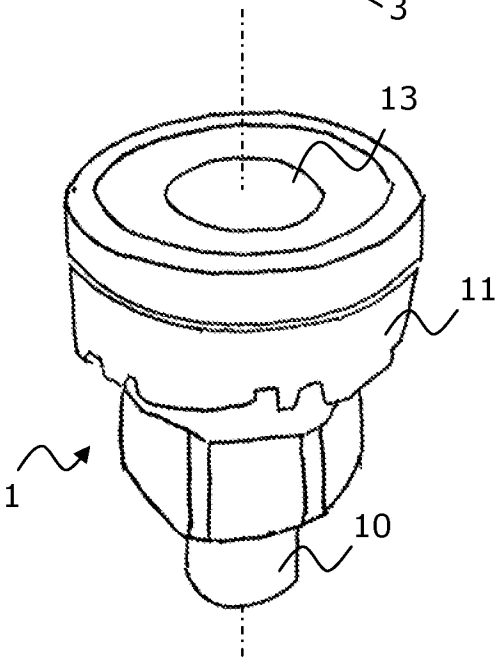


FIG.5a

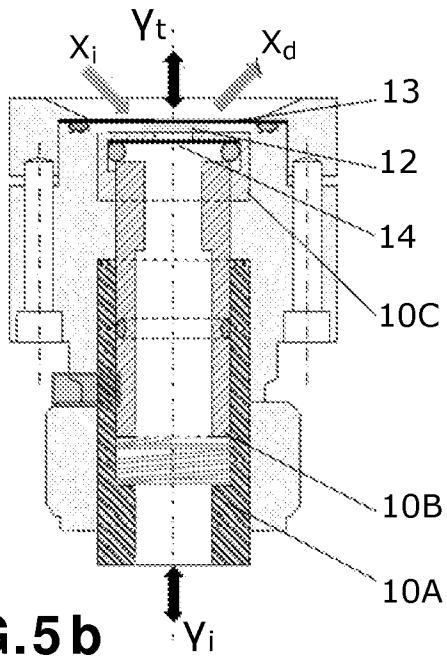
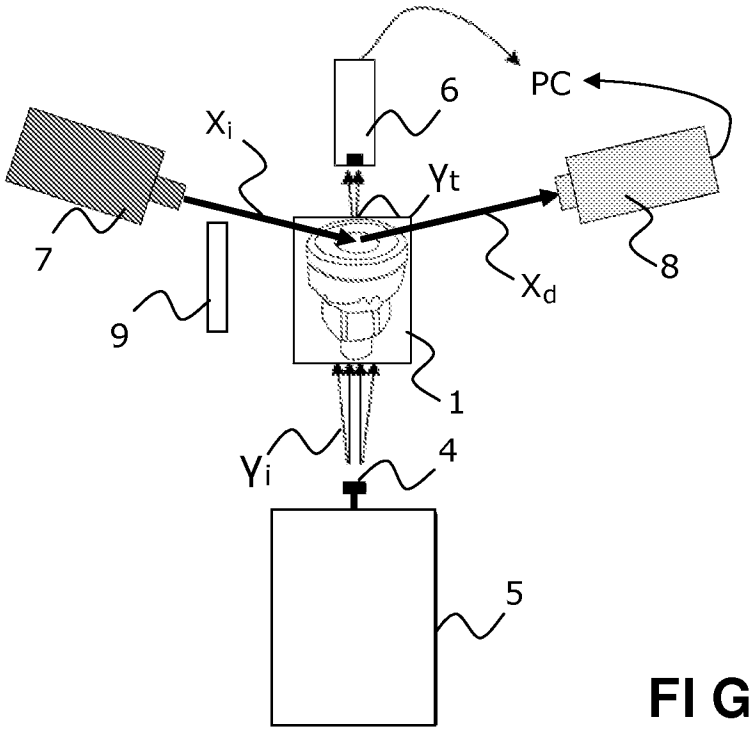
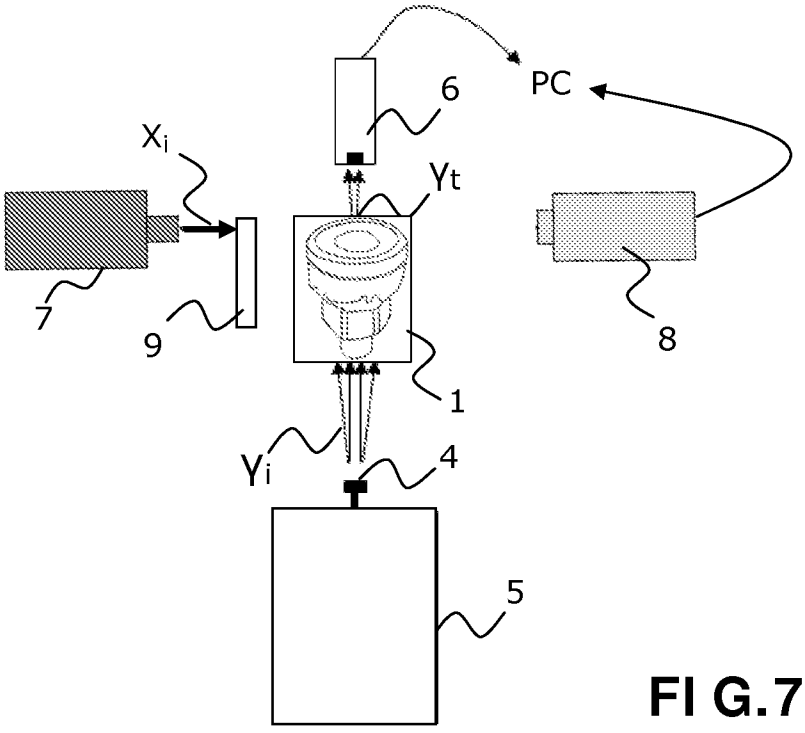


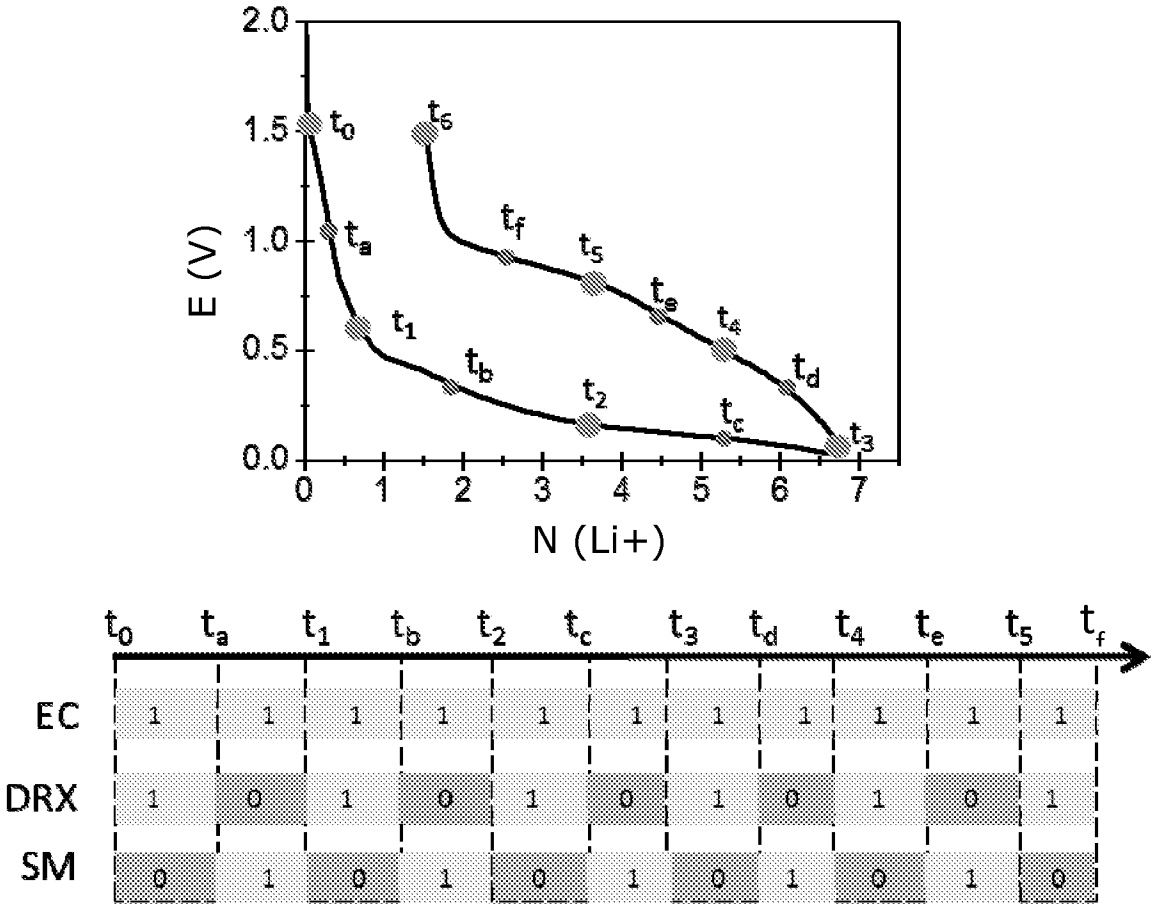
FIG.5b



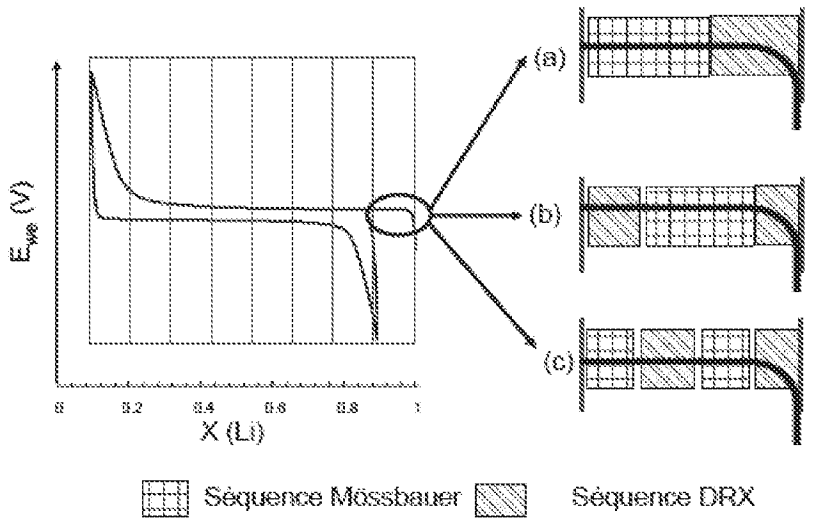
FI G.6



FI G.7


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
E (V)
0
1
2
3
4
5
6
7
N (Li+)
t_0 t_a t_1 t_b t_2 t_c t_3 t_d t_4 t_e t_5 t_f
EC
DRX
SM

FI G.8


E_{we} (V)
X (Li)
(a)
(b)
(c)
Séquence Mössbauer
Séquence DRX

FI G.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N23/20 G01N23/06
ADD. H01M10/00 G01R31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N G01R H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DONATO E. CONTE ET AL: "A combined Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction operando study of Sn-based composite anode materials for Li-ion accumulators", JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, vol. 16, no. 12, 24 July 2012 (2012-07-24) , pages 3837-3848, XP055067368, ISSN: 1432-8488, DOI: 10.1007/s10008-012-1824-2 abstract page 3838, column 1 page 3839, column 1, paragraph 3 - page 3840, column 1, paragraph 3 figures 1-14 ----- -/--	1-6

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 October 2013	04/11/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Dedman, Emma

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051981

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. B. LERICHE ET AL: "An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 157, no. 5, 1 January 2010 (2010-01-01), page A606, XP055067351, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3355977 cited in the application figures 1-4	1-6
A	M. T. SOUGRATI ET AL: "TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 27, 1 January 2011 (2011-01-01), page 10069, XP055067365, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm10710k the whole document	1-6
A	ALEXIS PEREA ET AL: "Operando57Fe Mössbauer and XRD investigation of LixMnyFe1-yPO4/C composites (y = 0.50; 0.75)", RSC ADVANCES, vol. 2, no. 25, 1 January 2012 (2012-01-01), pages 9517-9524, XP055067519, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c2ra20949g the whole document	1-6
A	US 2003/211390 A1 (DAHN JEFFREY R [CA] ET AL) 13 November 2003 (2003-11-13) paragraph [0031] - paragraph [0045]	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/051981

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003211390 A1	13-11-2003	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051981

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N23/20 G01N23/06
ADD. H01M10/00 G01R31/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N G01R H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DONATO E. CONTE ET AL: "A combined Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction operando study of Sn-based composite anode materials for Li-ion accumulators", JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, vol. 16, no. 12, 24 juillet 2012 (2012-07-24), pages 3837-3848, XP055067368, ISSN: 1432-8488, DOI: 10.1007/s10008-012-1824-2 abrégé page 3838, colonne 1 page 3839, colonne 1, alinéa 3 - page 3840, colonne 1, alinéa 3 figures 1-14 ----- -/--	1-6

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 octobre 2013	04/11/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Dedman, Emma

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051981

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	J. B. LERICHE ET AL: "An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 157, no. 5, 1 janvier 2010 (2010-01-01), page A606, XP055067351, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3355977 cité dans la demande figures 1-4	1-6
A	M. T. SOUGRATI ET AL: "TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 27, 1 janvier 2011 (2011-01-01), page 10069, XP055067365, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm10710k le document en entier	1-6
A	ALEXIS PEREA ET AL: "Operando57Fe Mössbauer and XRD investigation of LixMnyFe1-yPO4/C composites (y = 0.50; 0.75)", RSC ADVANCES, vol. 2, no. 25, 1 janvier 2012 (2012-01-01), pages 9517-9524, XP055067519, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c2ra20949g le document en entier	1-6
A	US 2003/211390 A1 (DAHN JEFFREY R [CA] ET AL) 13 novembre 2003 (2003-11-13) alinéa [0031] - alinéa [0045]	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051981

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003211390 A1	13-11-2003	AUCUN	