



**HAL**  
open science

# Etude des oxydes lamellaires $\text{NaxVO}_2$ : électrochimie, structure et propriétés physiques

Christophe Gilbert René Didier

## ► To cite this version:

Christophe Gilbert René Didier. Etude des oxydes lamellaires  $\text{NaxVO}_2$ : électrochimie, structure et propriétés physiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14784 . tel-00860738

**HAL Id: tel-00860738**

**<https://theses.hal.science/tel-00860738>**

Submitted on 11 Sep 2013

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

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

N° d'ordre : 4784

# THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

Par

**Christophe DIDIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

## **Étude des oxydes lamellaires $\text{Na}_x\text{VO}_2$ : électrochimie, structure et propriétés physiques**

---

Thèse dirigée par :

Mr Claude DELMAS, Directeur de Recherche émérite, ICMCB – CNRS

Mr Jacques DARRIET, Directeur de Recherche émérite, ICMCB – CNRS

Soutenue le 23 Mai 2013 devant la commission d'examen formée par :

Mr Jacques DARRIET	Directeur de Recherche émérite, ICMCB – CNRS	Examineur
Mr Claude DELMAS	Directeur de Recherche émérite, ICMCB – CNRS	Examineur
Mme Marie GUIGNARD	Chargée de Recherche, ICMCB – CNRS	Examineur
Mme Marie-Bernadette LEPETIT	Directrice de Recherche, Institut Néel – CNRS	Examineur
Mr Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche, ICMCB – CNRS	Président
Mme Christine MARTIN	Directrice de Recherche, ENSICAEN – CNRS	Rapporteur
Mr Christian MASQUELIER	Professeur, LRCS – Université d'Amiens	Rapporteur
Mr Philippe MENDELS	Professeur, LPS d'Orsay – CNRS	Examineur





# Sommaire

Sommaire.....	2
<b>A. Bibliographie.....</b>	<b>6</b>
A.I. Introduction générale.....	6
A.II. Structure des oxydes lamellaires.....	7
A.III. Intercalation et désintercalation.....	10
A.IV. Changements structuraux au cours de la désintercalation.....	12
A.IV.1. Distances interatomiques.....	12
A.IV.2. Glissement des feuillets.....	12
A.IV.3. Mises en ordre des ions sodium.....	13
A.V. Les oxydes lamellaires $\text{Na}_x\text{VO}_2$ .....	14
A.V.1. $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ .....	14
A.V.2. $\text{P}2\text{-Na}_{-0.7}\text{VO}_2$ .....	16
A.V.3. $\text{P}'3\text{-Na}_{-0.6}\text{VO}_2$ .....	16
<b>B. Méthodologie et rappels théoriques.....</b>	<b>18</b>
B.I. Approche générale.....	18
B.II. Montage de la cellule électrochimique.....	19
B.III. Cyclage galvanostatique.....	19
B.IV. GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique).....	20
B.V. Synthèse potentiostatique.....	21
B.V.1. Synthèse potentiostatique avec graphite sous forme pulvérulente.....	23
B.V.2. Synthèse potentiostatique sans graphite sous forme de pastilles.....	24
B.VI. Diffraction des rayons X en porte-objet hygroscopique.....	24
B.VII. Diffraction des rayons X in situ lors du cyclage d'une cellule électrochimique.....	25
B.VIII. Diffraction des rayons X en température.....	25
B.IX. Dosages ICP.....	26
B.X. Résistivité électrique.....	26
B.X.1. Conditions expérimentales.....	26
B.X.2. Rappels théoriques sur les semi-conducteurs.....	27
B.XI. Propriétés magnétiques.....	30
<b>C. Étude du système <math>\text{O}3/\text{O}'3\text{-Na}_x\text{VO}_2</math>.....</b>	<b>32</b>
C.I. Préparation du précurseur $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ .....	32
C.I.1. Réduction sous hydrogène.....	32
C.I.2. Réintercalation chimique du sodium dans la phase $\text{NaVO}_2$ oxydée.....	35
C.II. Désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ .....	35
C.II.1. Cyclage galvanostatique.....	36
C.II.2. GITT.....	38
C.III. Diffraction des rayons X in situ sur une batterie faite à partir de $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ .....	40
C.III.1. Transitions structurales.....	40
C.III.2. Paramètres de maille des phases $\text{O}'3\text{-Na}_x\text{VO}_2$ .....	45
C.III.3. Domaine irréversible.....	47

C.IV. Synthèse potentiostatique de la phase O'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	49
C.IV.1. Désintercalation électrochimique .....	49
C.IV.2. Structure de la phase O'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	50
C.IV.2.a. Structure à température ambiante .....	50
C.IV.2.b. Structure à basse température .....	56
C.IV.2.c. Diffraction des neutrons .....	58
C.IV.3. Comportement magnétique de la phase O'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	61
C.IV.4. Résistivité de la phase O'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	66
C.V. Synthèse potentiostatique de la phase O'3-Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub> .....	69
C.V.1. Désintercalation électrochimique .....	69
C.V.2. Structure de la phase O'3-Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub> .....	70
C.V.3. Propriétés magnétiques de la phase O'3-Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub> .....	73
C.V.4. Résistivité de la phase O'3-Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub> .....	75
C.VI. Phase très désintercalée Na <sub>-0.2</sub> VO <sub>2</sub> .....	76
C.VII. Conclusions sur les phases obtenues de manière électrochimique à partir de O3-NaVO <sub>2</sub> .....	82
D. Étude du système P'3-Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> .....	86
D.I. Synthèse de la phase P'3-Na <sub>-0.6</sub> VO <sub>2</sub> .....	86
D.I.1. Etude en composition .....	86
D.I.2. Structure de P'3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> obtenue à partir de O'3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> .....	88
D.II. Evolution avec la température de la structure de O'3-Na <sub>-0.6</sub> VO <sub>2</sub> .....	90
D.II.1. Transition O'3 → P'3 .....	91
D.II.2. Transition P'3 ↔ P3 .....	94
D.II.3. Structure de P3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> à 280°C .....	95
D.III. Désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans P'3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> .....	97
D.III.1. Cyclage galvanostatique .....	97
D.III.2. GITT .....	100
D.IV. Diffraction des rayons X in situ sur une batterie faite à partir de P'3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> .....	102
D.IV.1. Description générale de l'expérience .....	102
D.IV.2. Description détaillée des transitions se produisant au cours de la première décharge .....	104
D.IV.3. Stabilité relative entre les empilements O'3 et P'3 dans les phases Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> .....	107
D.V. Synthèse potentiostatique de la phase P'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	111
D.V.1. Structure de la phase P'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	111
D.V.2. Comparaison entre les empilements P'3 et O'3 pour la composition Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	118
D.VI. Conclusions à propos des phases P'3-Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> .....	120
E. Étude du système P2-Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> .....	124
E.I. Synthèse de la phase P2-Na <sub>0.73</sub> VO <sub>2</sub> .....	124
E.II. Désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans P2-Na <sub>0.73</sub> VO <sub>2</sub> .....	127
E.II.1. Cyclage galvanostatique .....	127
E.II.2. GITT .....	130
E.II.3. Comparaison du comportement électrochimique des phases Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> avec un empilement P2 et O3/O'3 .....	131
E.III. Diffraction des rayons X in situ sur une batterie faite à partir de P2-Na <sub>0.73</sub> VO <sub>2</sub> .....	132
E.III.1. Transitions structurales .....	132
E.III.2. Paramètres de maille des phases P2-Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> .....	136

E.IV. Synthèse potentiostatique de la phase P2–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	137
E.IV.1. Désintercalation électrochimique .....	138
E.IV.2. Structure de la phase P2–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	138
E.IV.2.a. DRX de laboratoire .....	138
E.IV.2.b. DRX de synchrotron .....	140
E.IV.3. Propriétés magnétiques de la phase P2–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	145
E.IV.4. Résistivité de la phase P2–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	148
E.IV.5. Transition à 322 K dans P2–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	148
E.V. Conclusions à propos des phases obtenues de manière électrochimique à partir de P2–Na <sub>0.73</sub> VO <sub>2</sub> .....	151
E.VI. Comparaison entre les différents empilements à la composition Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	152
F. Conclusion générale et perspectives .....	156
G. Références .....	160
Annexe 1 : Calcul du taux de sodium lors des cyclages galvanostatiques .....	166
Annexe 2 : Calcul de la susceptibilité magnétique dans O'3–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> .....	168



# A. Bibliographie

## A.I. Introduction générale

Les oxydes lamellaires de sodium, de formule  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M = \text{élément de transition}$ ) sont connus depuis maintenant une trentaine d'années. [1-6] Cependant le nombre d'études concernant ces matériaux est beaucoup moins important comparé à leurs homologues au lithium  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , en raison de l'application de ces derniers en tant matériau d'électrode positive dans les batteries Li-ion. Très récemment, certains laboratoires ont revisité les oxydes lamellaires de sodium du point de vue électrochimique [7-9] dans une optique d'application comme matériau d'électrode dans les batteries Na-ion, le sodium étant plus abondant et moins cher que le lithium. Mais l'intérêt pour les phases au sodium a surtout été réveillé depuis la découverte d'un facteur de mérite élevé pour la thermoélectricité dans  $\text{P2-Na}_{-0.7}\text{CoO}_2^*$  [10] et l'apparition de la supraconductivité à 5 K dans  $\text{P2-Na}_{-0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ . [11] Pour ces raisons, les phases  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$  sont de loin le système le plus étudié. [12-16]

De nombreuses synthèses à différentes compositions ont montré que la minimisation des répulsions entre les différents cations peut conduire à diverses mises en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuille, qui dépendent de la quantité de sodium intercalée. Ces phénomènes ont été intensivement étudiés au cours des dix dernières années dans le système  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ . [17-22] En faisant varier le taux de sodium, le degré d'oxydation porté par l'élément  $M$  est modifié, ce qui permet de moduler les propriétés physiques. Leur étude fait apparaître des corrélations importantes entre électrons ; l'organisation des éléments de transition en réseau triangulaire peut être à l'origine de frustrations magnétiques. [23-25] De plus, le potentiel créé par les ions  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuille pourrait interagir avec les porteurs de charge dans les feuillets  $[\text{MO}_2]$ , d'où l'intérêt d'étudier les mises en ordre  $\text{Na}^+$ /lacunes. Cependant les relations entre l'organisation de la structure, les propriétés physiques et la composition sont complexes et encore mal comprises.

Dans cette optique, de nouveaux exemples de phases  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  sont requis pour mieux comprendre ces relations. Bien que  $\text{NaVO}_2$  ait été décrit dans la littérature depuis déjà une quarantaine d'années, [4] il existe peu de littérature sur le système  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  (3 publications

---

\* La composition annoncée était  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  [10]



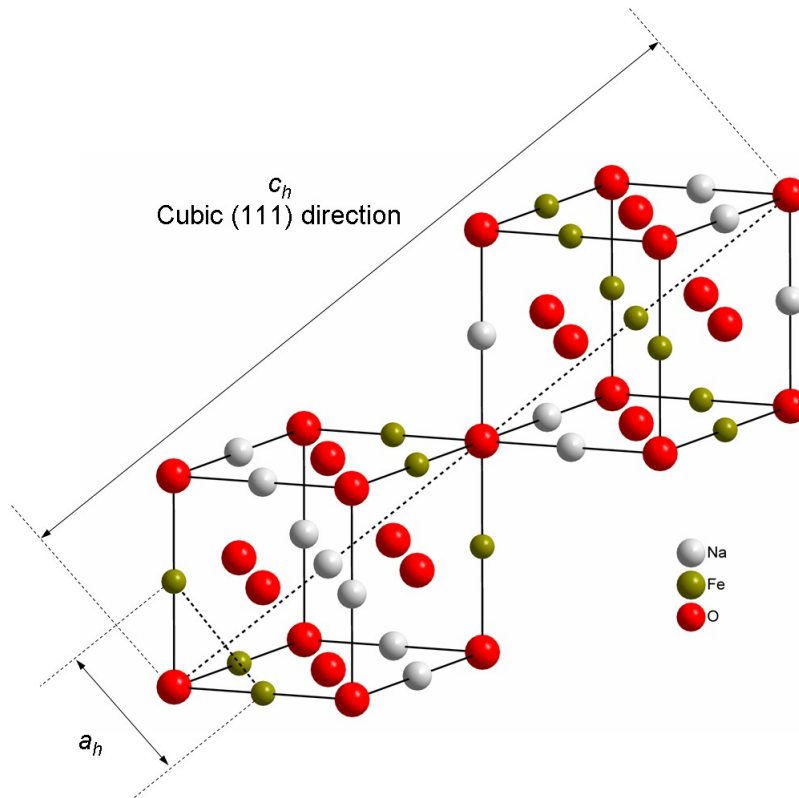
avant 2008). [4, 26, 27] Très récemment, ces matériaux ont été revisités par Onoda [28] et l'équipe de Cava [25] qui font apparaître des propriétés inhabituelles dans  $\text{NaVO}_2$ , avec notamment une mise en ordre orbitaire à basse température de manière à diminuer les frustrations magnétiques entre ions vanadium. Conjointement l'étude des phases avec  $x \neq 1$  est limitée. Onoda rapporte la structure et les propriétés de  $\text{P2-Na}_{0.7}\text{VO}_2$  mais l'obtient avec beaucoup d'impuretés. [28] Dans notre laboratoire, la phase  $\text{P'3-Na}_{0.6}\text{VO}_2$  a été obtenue par désintercalation chimique de  $\text{NaVO}_2$ . [29] Les propriétés magnétiques de ces deux phases ont été interprétées par un modèle de pseudotrimères. La formation de clusters d'ions vanadium a d'ailleurs été démontrée dans les phases homologues  $\text{Li}_x\text{VO}_2$ , [30] mais l'existence de tels clusters dans  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  n'avait pas été observée.

Ces travaux font donc apparaître que le système  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  est susceptible de présenter des propriétés intéressantes, mais aucune étude systématique en fonction de la composition n'a pour l'instant été exposée. Il a été montré que la désintercalation (intercalation) électrochimique était une manière très élégante d'explorer les oxydes lamellaires. Elle permet en outre la synthèse de compositions spécifiques parfois inaccessibles avec la chimie du solide traditionnelle. [16, 31] Par analogie avec l'étude électrochimique appliquée au système  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ , [16] nous avons entrepris la désintercalation électrochimique à partir de  $\text{O3-NaVO}_2$  (et indirectement  $\text{P'3-Na}_{0.6}\text{VO}_2$ ) et de  $\text{P2-Na}_{0.7}\text{VO}_2$ . L'exploration des diagrammes de phase du système  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  devrait permettre de répondre à deux questions : est-ce que ces matériaux présentent un intérêt en tant que matériau d'électrode positive dans les batteries au sodium et montrent-ils des mises en ordre structurales et des propriétés physiques intéressantes ?

## A.II. Structure des oxydes lamellaires

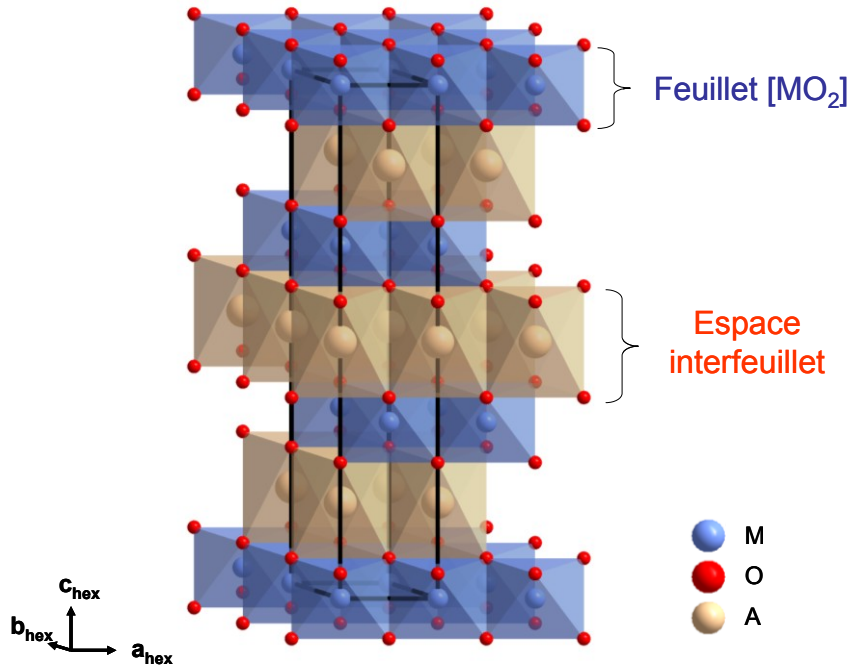
La structure des oxydes lamellaires de formule  $\text{A}_x\text{MO}_2$  ( $\text{A}$  = alcalin et  $\text{M}$  = élément de transition) est proche de la structure-type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  qui peut être décrite comme une mise en ordre des cations dans une structure  $\text{NaCl}$ . Les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, tandis que les cations  $\text{A}^+$  et  $\text{M}^{3+}$  occupent les sites octaédriques formés par les anions. Les différences de taille entre les deux cations fait qu'il est plus favorable d'alterner des plans de  $\text{A}^+$  et de  $\text{M}^{3+}$  le long de la direction  $[111]$  de la maille cubique, comme le montre la **Figure 1**. Cela entraîne une distorsion rhomboédrique de la maille cubique, qui conduit à la

structure-type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. On verra que cette structure correspond à l'empilement O3 dans la notation que l'on utilisera dans ce manuscrit.



**Figure 1:** Représentation de la pseudo-maille cubique dans la structure-type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> résultant d'une mise en ordre des cations dans une structure-type NaCl.

On utilise généralement une maille hexagonale pour décrire les oxydes lamellaires, car elle permet de visualiser l'empilement plus facilement, l'axe  $c_{\text{hex}}$  étant perpendiculaire aux plans (111) de la maille cubique et les axes  $a_{\text{hex}}$  et  $b_{\text{hex}}$  étant parallèles à ces plans. La **Figure 2** représente l'enchaînement des octaèdres AO<sub>6</sub> et MO<sub>6</sub> le long de la direction  $c_{\text{hex}}$ . Elle met en évidence le caractère bidimensionnel de la structure, qui peut être décrite comme étant une alternance entre des feuillets [MO<sub>2</sub>] constitués d'octaèdres MO<sub>6</sub> reliés par leurs arêtes, séparés par l'espace interfeuillelet dont les sites interstitiels sont occupés par des ions A<sup>+</sup>.

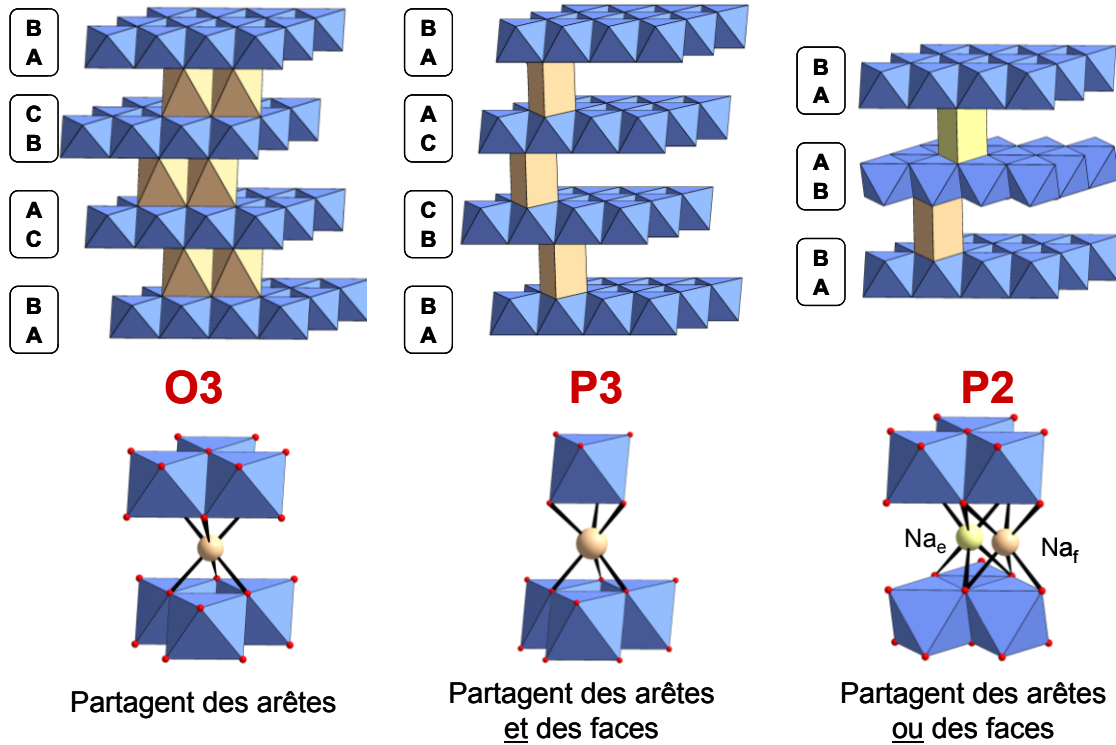


**Figure 2** : Représentation générale de la structure dans les oxydes lamellaires  $A_xMO_2$ . Le contour de la maille hexagonale est représenté.

Cette structure forme une base à partir de laquelle on peut imaginer différents types d'empilements, qui diffèrent dans la séquence des couches oxygénées, ce qui modifie l'agencement des feuillets  $[MO_2]$  et la géométrie du site occupé par les ions  $A^+$ . La notation à deux symboles que l'on utilisera dans ce manuscrit pour décrire chaque type d'empilement a été introduite par Delmas *et al.* [32] : une lettre donne la géométrie du site occupé par l'ion  $A^+$  (P = prismatique, O = octaédrique) et un chiffre donne le nombre de feuillets  $[MO_2]$  dans la maille élémentaire hexagonale, ces deux paramètres dépendant directement de la séquence oxygénée. Pour les phases qui présentent une distorsion monoclinique, on rajoute un "prime" dans la notation (O'3, P'3). Les matrices de transformation de la maille hexagonale à la maille monoclinique seront présentées dans le **Chapitre C.III.1**.

Dans le cas des oxydes lamellaires de sodium, seuls des empilements de type O3, P3 et P2 ont été observés, ceux-ci sont représentés sur la **Figure 3**. Dans l'empilement O3, la séquence oxygénée est ABCABC et les ions  $Na^+$  occupent des sites octaédriques partageant des arêtes avec les octaèdres  $MO_6$ . Dans l'empilement de type P3, la séquence oxygénée est ABBCA et les ions  $Na^+$  occupent des sites prismatiques partageant d'un côté des arêtes, de l'autre des faces avec les octaèdres  $MO_6$ . L'empilement P2 est associé à une séquence oxygénée ABBA, et les ions  $Na^+$  peuvent occuper deux sites prismatiques d'environnement différent. On

distingue les sites  $\text{Na}_f$  qui partagent des faces de chaque côté avec les octaèdres  $\text{MO}_6$ , et les sites  $\text{Na}_e$  qui partagent de chaque côté des arêtes. Du fait des répulsions entre les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{M}^{3+}$ , l'occupation des sites  $\text{Na}_f$  est moins favorable que celle des sites  $\text{Na}_e$ . Le type d'empilement adopté par un oxyde lamellaire dépend de la méthode de synthèse, des éléments qui composent l'oxyde et du taux  $x$  d'ions  $\text{Na}^+$  dans  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ .

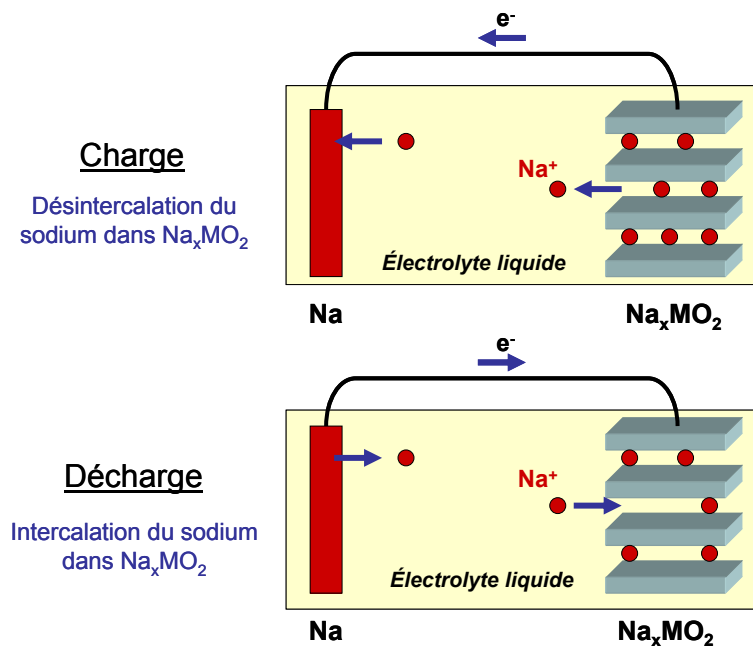


**Figure 3** : Représentation des empilements O3, P3 et P2, ainsi que la séquence oxygénée correspondante. L'environnement des sites  $\text{NaO}_6$  dans chaque empilement est aussi représenté.

### A.III. Intercalation et désintercalation

Comme cela a été montré dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [3], il est possible d'obtenir différents empilements par synthèse directe à haute température, cependant les domaines de composition en sodium accessibles par ce type de synthèse sont limités. Le caractère bidimensionnel de la structure associé à la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuillet rend possible des réactions d'intercalation (ou désintercalation) du sodium à température ambiante. Ces réactions à caractère topotactique conservent l'alternance des feuillets  $[\text{MO}_2]$  et l'électronéutralité est conservée par une modification du degré d'oxydation de l'élément de transition lorsque le taux d'ions  $\text{Na}^+$  est modifié. On accède ainsi à des compositions en sodium inaccessibles par synthèse directe.

Ces réactions peuvent se faire de manière dite chimique, en utilisant un oxydant ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ) en milieu liquide ou un réducteur ( $\text{Na}$ ). La réaction continue jusqu'à ce que le potentiel du matériau atteigne le potentiel du couple redox utilisé. Cependant la composition du matériau ainsi obtenu n'est pas toujours très bien contrôlée. Une autre méthode, qui sera celle employée dans ce manuscrit, est la méthode dite électrochimique. L'oxyde lamellaire est alors utilisé en tant que matériau d'électrode positive dans une batterie sodium et, en imposant un courant, on modifie le taux d'ions  $\text{Na}^+$  dans  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ . Le principe de fonctionnement d'une batterie sodium est résumé sur la **Figure 4**.



**Figure 4** : Principe de fonctionnement d'une batterie sodium lors de la charge et de la décharge.

Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à la méthode chimique : le contrôle de la composition est très précis et l'évolution du potentiel de la batterie au cours du cyclage donne des informations sur le diagramme de phase du système  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  à température ambiante, comme on le verra plus en détail dans le **Chapitre B.III**. Un désavantage de cette méthode est que la quantité de matériau que l'on peut faire cycliser est limitée par la taille de la cellule électrochimique et par la tenue du matériau en cyclage.

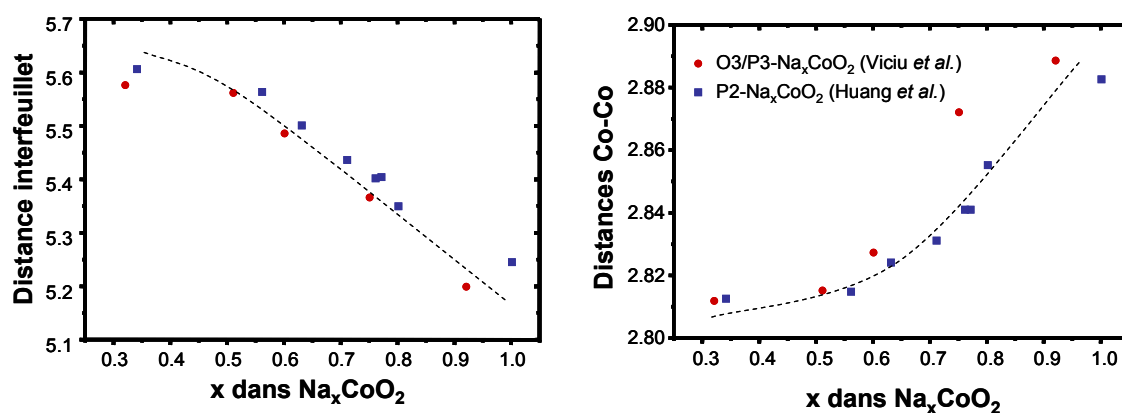
Les cyclages électrochimiques des phases  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  avec  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  [6, 33-37] sont connus depuis une trentaine d'année, et ont récemment fait l'objet de réinvestigations [7-9] dans une optique d'application de ces phases comme matériau d'électrode positive pour

les batteries Na-ion. Chamberland et Porter [27] ont déclaré que le cyclage électrochimique de  $\text{NaVO}_2$  est possible entre  $1 < x < 0.6$  mais les auteurs ne montrent pas la courbe de cyclage.

## A.IV. Changements structuraux au cours de la désintercalation

### A.IV.1. Distances interatomiques

Le changement de composition en sodium induit des modifications structurales dans le matériau. Lorsque le taux de sodium diminue, la distance entre deux feuillets  $[\text{MO}_2]$ , que l'on appelle distance interfeuillelet, augmente. Ceci est dû aux répulsions entre les couches oxygénées qui augmentent avec la diminution du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuillelet assurant la cohésion entre les feuillets. De même les distances M–O (et donc M–M) diminuent lorsque le taux de sodium diminue. Cela est dû à l'oxydation de l'élément de transition, qui passe de  $\text{M}^{3+}$  à  $\text{M}^{4+}$ . Ainsi ces deux paramètres sont directement reliés à la composition en sodium. À titre d'exemple, la **Figure 5** montre les variations de la distance interfeuillelet et des distances Co–Co intrafeuillelet dans les phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  en fonction du taux de sodium.



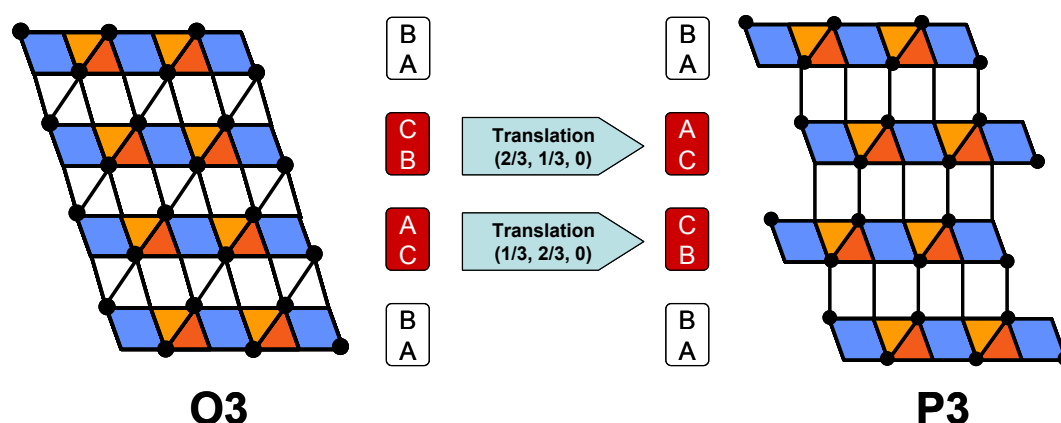
**Figure 5** : Evolution de la distance interfeuillelet et des distances Co–Co intrafeuillelet en fonction du taux de sodium dans les phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Les valeurs sont d'après Huang *et al.* [12] pour les empilements P2 et d'après Viciu *et al.* [14] pour les empilements O3 et P3. Les tirets sont un guide visuel montrant la tendance globale.

### A.IV.2. Glissement des feuillets

Les réactions d'intercalation (désintercalation) à température ambiante étant topotactiques, la structure adoptée par le matériau au cours du cyclage électrochimique est directement reliée à la structure du matériau introduit au départ dans la batterie. Lorsque le matériau de départ

présente un empilement de type P2, celui-ci est généralement conservé sur un large domaine de composition. [16]

En revanche, lorsque le matériau de départ possède une structure O3 ou P3, l'empilement adopté par le matériau dépend de la composition en sodium. En effet ces deux empilements sont structurellement très proches : il est possible de passer d'un empilement O3 (ou O'3) à un empilement P3 (ou P'3) par un glissement des feuillets  $[MO_2]$  dans le plan (a,b), tel que représenté sur la **Figure 6**.



**Figure 6** : Représentation en coupe du passage d'un empilement O3 à P3 par glissement des feuillets  $[VO_2]$ .

Une telle transition se produit dans les oxydes  $Na_xMO_2$  pour  $M = Cr, Co, Ni$  [34, 35], le passage d'un empilement à l'autre se produisant de manière réversible à température ambiante en fonction de la composition en sodium. Du fait des répulsions plus importantes entre les couches oxygénées pour une coordination prismatique que pour une coordination octaédrique, la structure P3 est généralement observée à des taux de sodium inférieurs à ceux où une structure O3 est observée.

La transformation d'un empilement P2 à un empilement O3 ou P3 exige une rotation d'un feuillet  $[VO_2]$  ou exige de casser des liaisons V–O, ce qui requiert une énergie d'activation importante. Ainsi une telle transformation n'a pour l'instant jamais été observée à température ambiante.

### A.IV.3. Mises en ordre des ions sodium

Les ions sodium sont généralement répartis de manière statistique entre les différents sites disponibles dans l'espace interfeuillet, sans ordre à longue distance. Il a été montré que des

surstructures peuvent se produire à certaines compositions, provenant d'une mise en ordre à longue distance, commensurable ou incommensurable, entre les ions  $\text{Na}^+$  et les lacunes de l'espace interfeuillet. Ce phénomène a été particulièrement étudié dans les phases  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ , [13, 17-19, 21, 38, 39]. Divers modèles théoriques, sur la base d'interactions purement électrostatiques, prévoient la formation de mises en ordre à différentes compositions. [40-42] L'origine d'une telle répartition proviendrait principalement de la minimisation des différentes répulsions entre cations ( $\text{Na}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Na}^+/\text{M}^{3+/4+}$ ).

La caractérisation de phases présentant ces mises en ordre présente un intérêt fondamental dans la compréhension des propriétés physiques des oxydes lamellaires. Le potentiel électrostatique généré par la couche d'ions sodium interagit avec les porteurs de charge des feuilletts  $[\text{MO}_2]$ , modifiant ainsi les propriétés physiques du matériau. [15] Cet effet est bien illustré par  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ , dans lequel un ordre fort des ions sodium dans l'espace interfeuillet entraîne une tendance à la localisation des charges dans la couche des ions cobalt, qui se traduit par une transition métal-isolant en dessous de 53 K, [18] cependant l'explication de ce phénomène est encore discutée. [18, 19, 43, 44]

L'intercalation (déintercalation) électrochimique est très avantageuse pour identifier les compositions auxquelles se produisent de telles mises en ordre, du fait d'un contrôle précis de la composition. Ainsi plusieurs études ont récemment utilisé cette méthode pour synthétiser diverses compositions présentant des mises en ordre  $\text{Na}^+/\text{lacunes}$ . [16, 31, 45]

## A.V. Les oxydes lamellaires $\text{Na}_x\text{VO}_2$

Avant le début de ces études au laboratoire en 2008, seules 3 publications [4, 26, 27] portaient sur les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ . Ce manque de littérature provient peut-être du fait que la manipulation de ces composés est délicate à cause de leur sensibilité à l'oxydation. Cependant des études récentes ont relancé un intérêt croissant pour ces matériaux, en particulier du point de vue fondamental en physique du solide, avec 10 nouvelles publications [25, 28, 29, 46-52] de 2008 à 2012. La plupart des études concernent  $\text{O3-NaVO}_2$ .

### A.V.1. $\text{O3-NaVO}_2$

Les paramètres de maille de  $\text{NaVO}_2$  ont été en premier publiés par Rüdorff et Becker en 1954 [26], mais ces paramètres correspondent en fait à ceux de la phase oxydée  $\text{O'3-Na}_{2/3}\text{VO}_2$



**(Chapitre C.III.2)** sans la distorsion monoclinique, la sensibilité des appareils de l'époque ne permettant peut-être pas de distinguer cette distorsion.

Barker et Hooper parviennent à synthétiser  $\text{NaVO}_2$  en 1973 [4, 53] soit par réaction en tube scellé d'un mélange équimolaire de  $\text{Na} + \text{VO}_2$  ou  $\text{Na}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_3$ , soit par réduction de  $\text{NaVO}_3$  sous hydrogène. Le diffractogramme du matériau à température ambiante montre des raies supplémentaires par rapport aux raies de la maille hexagonale, qui disparaissent réversiblement à  $200^\circ\text{C}$ . Ils indexent le diffractogramme à haute température avec la maille hexagonale correspondant à un empilement  $\text{O}3$ . Les auteurs interprètent les raies supplémentaires observées à température ambiante comme étant un dédoublement dû à une distorsion de la maille, mais on verra que ces raies correspondent en fait à la formation de  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  du fait de l'oxydation de  $\text{NaVO}_2$  par l'air (**Chapitre C.I**).

En 1988, Chamberland et Porter optimisent la synthèse de  $\text{NaVO}_2$  par réduction sous hydrogène de  $\text{NaVO}_3$  ou d'un mélange équimolaire de  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . [27] Ces auteurs mettent clairement en évidence la sensibilité du matériau vis-à-vis de l'air. Cependant, comme l'avaient supposé Barker et Hooper, ils indexent le diffractogramme de  $\text{NaVO}_2$  (en réalité un mélange de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  et  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$ ) à température ambiante avec une maille orthorhombique. Ils signalent, sans montrer la courbe galvanostatique, que la désintercalation électrochimique de ce matériau est possible et se fait de manière réversible jusqu'à  $x \approx 0.6$ .

En 2008, Onoda parvient à synthétiser  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  par réduction sous hydrogène d'un mélange équimolaire de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . [28] La structure adoptée par le composé est confirmée par affinement Rietveld, même si une légère impureté de  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  est encore présente. Les mesures de susceptibilité magnétique font apparaître un comportement inhabituel. Un accident de la courbe est visible à  $T \approx 98 \text{ K}$ . Les valeurs de la susceptibilité à haute température (de 100 à 900 K) peuvent être expliquées par un modèle de pseudotrimères, tandis que les valeurs à  $T < 98 \text{ K}$  semblent suivre une loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie très faible ( $C = 0.070(1) \text{ K.uem/mol}$ ) par rapport à celle attendue pour des ions  $\text{V}^{3+}$  en régime paramagnétique ( $1 \text{ K.uem/mol}$ ).

La même année, l'équipe de Cava met en évidence, par diffraction des rayons X au synchrotron et par diffraction des neutrons, que la transition observée sur la courbe de susceptibilité correspond en fait à deux transitions structurales successives à  $T = 98$  et  $93 \text{ K}$ .

[25] La maille hexagonale O3 subit une légère distorsion monoclinique à basse température, ce qui induit la formation de distances V–V longues et courtes (3.0050 Å et 2.9866(2) Å à 20 K). Cette distorsion est interprétée comme étant la cause d'une mise en ordre orbitalaire de manière à minimiser les frustrations magnétiques au sein du réseau triangulaire formé par les ions vanadium. Cette mise en ordre orbitalaire est différente de celle proposée par Goodenough pour la phase O3–Li<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> [54] et confirmée par Imai [30], dans laquelle les orbitales se recouvrent de manière à former des clusters triangulaires d'état fondamental de spin singulet. La formation de ces mises en ordre orbitales a été récemment confirmée sur la base de modèles théoriques. [46, 49, 50]

### **A.V.2. P2–Na<sub>0.7</sub>VO<sub>2</sub>**

Dans sa publication de 2008, Onoda présente le premier diffractogramme de la phase P2–Na<sub>0.7</sub>VO<sub>2</sub>, qu'il obtient par réduction sous hydrogène à haute température d'un mélange de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans les proportions molaires 1/0.7. [28] Les mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique montrent une transition vers  $T \approx 330$  K. Les valeurs de la susceptibilité magnétique à haute température ( $T > 330$  K) peuvent être expliquées par un modèle de pseudotrimères, tandis que l'affinement de la susceptibilité à basse température ( $T < 330$  K) avec une loi de Curie-Weiss conduit à une constante de Curie très faible ( $C = 0.0801(2)$  K.uem/mol). L'auteur propose que la transition à  $T \approx 330$  K puisse être due à la formation de clusters triangulaires d'ions vanadium, mais cette hypothèse doit être confirmée par d'autres études.

### **A.V.3. P'3–Na<sub>0.6</sub>VO<sub>2</sub>**

L'étude des phases Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> par désintercalation chimique ou électrochimique a été entreprise dans notre laboratoire. Elle a fait l'objet d'une publication en 2009, qui montre que la phase P'3–Na<sub>0.6</sub>VO<sub>2</sub> est obtenue par désintercalation chimique en faisant réagir NaVO<sub>2</sub> avec de l'iode en milieu acétonitrile. [29] Le diffractogramme de la poudre ainsi désintercalée montre que l'on obtient un mélange biphasé, avec un certain désordre structural au vu de l'élargissement des pics. Après un recuit à 200°C en tube scellé, on obtient une phase cristallisée. L'affinement Rietveld confirme que la structure du composé est P'3 (distorsion monoclinique de l'empilement P3).

Cependant des raies supplémentaires ne sont pas indexées par la maille monoclinique de  $P'3$ , ce qui indique la présence d'une surstructure. Une étude par diffraction des électrons au MET a montré que ces raies correspondent à une structure modulée dans la direction  $b^*$ , avec un vecteur de modulation  $\mathbf{q}$  de composantes  $(0, 0.44, 0)$ . Un affinement des données de diffraction par la méthode Rietveld dans le formalisme de superspace n'a pas pu être appliqué en raison du nombre restreint de pics satellites.

## B. Méthodologie et rappels théoriques

### B.I. Approche générale

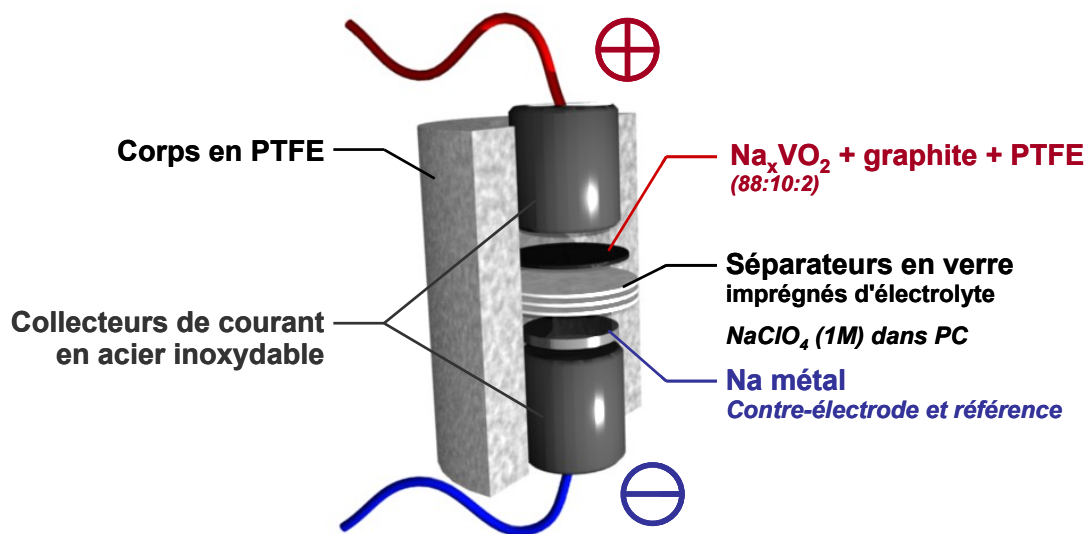
Peu d'études dans la littérature portent sur les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  avec  $x \neq 1$  (**Chapitre A.V**). Les travaux portant sur  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  font apparaître que ces composés sont susceptibles de présenter des propriétés inhabituelles du fait de corrélations électroniques importantes au sein du matériau. On se propose dans ce travail d'étudier les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  en utilisant l'électrochimie pour modifier le taux de sodium.

La thèse sera séparée en deux grandes parties : une partie utilisant comme précurseur de départ  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  et une deuxième partie utilisant  $\text{P}2\text{-Na}_{0.73}\text{VO}_2$ . Comme il n'est pas possible de passer d'un empilement à l'autre à température ambiante (**Chapitre A.IV.2**), on a donc deux systèmes distincts. Un chapitre supplémentaire portera sur les phases  $\text{P}'3\text{-Na}_x\text{VO}_2$ , qui sont obtenues à partir d'un empilement  $\text{O}'3$ . La transition  $\text{O}'3 \rightarrow \text{P}'3$  sera étudiée dans un premier temps, puis les premiers résultats en appliquant à  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  l'approche générale suivante seront avancés.

Le comportement électrochimique de ces matériaux ( $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ ,  $\text{P}2\text{-Na}_{0.73}\text{VO}_2$ ,  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$ ) en tant qu'électrode positive dans une batterie sodium sera étudié. Nous nous sommes ensuite attachés à décrire la structure adoptée par ces composés à différents taux de sodium, et avons tenté d'identifier les compositions où des mises en ordre  $\text{Na}^+$ /lacunes étaient susceptibles de se produire, notamment en utilisant des techniques de diffraction des rayons X (DRX) in situ lors du cyclage d'une batterie. Nous avons ensuite synthétisé de manière électrochimique diverses compositions, avec un intérêt particulier pour le composé  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  qui a pu être obtenu avec trois types d'empilement différents ( $\text{O}'3$ ,  $\text{P}'3$  et  $\text{P}2$ ). Une analyse structurale détaillée ainsi que les premières mesures des propriétés physiques de ce matériau, telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique, seront présentées dans ce manuscrit. Afin d'éviter les répétitions, certaines méthodes expérimentales sont décrites dans ce chapitre.

## B.II. Montage de la cellule électrochimique

Les études électrochimiques se font sur des batteries de type swagelock avec le corps en PolyTetraFluoroEthylene (PTFE). L'assemblage se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon ( $\text{H}_2\text{O} < 20 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 6 \text{ ppm}$ ). La poudre du précurseur est mélangée à du graphite (additif conducteur) et du PTFE (liant) dans les proportions massiques 88/10/2. Une fois le liant ajouté, le mélange forme une pâte qui est écrasée au pilon dans un mortier puis est découpée à l'emporte-pièce de manière à former un disque de masse comprise entre 25 et 50 mg, qui sera l'électrode positive de la batterie. La contre-électrode est constituée de sodium métallique empâté contre le collecteur de courant. Trois séparateurs en fibres de verre (porosité  $1.2 \mu\text{m}$ ) sont placés entre les deux électrodes et imprégnés de l'électrolyte  $\text{NaClO}_4$  dissous dans du Carbonate de Propylène (PC) (1 mol/L). Deux collecteurs de courant en acier inoxydable viennent presser l'ensemble du montage à l'intérieur de la cellule. Le schéma de la batterie est représenté sur la **Figure 7**. La batterie est ensuite placée à l'intérieur d'une cloche en verre étanche afin de pouvoir être cyclée à l'extérieur de la boîte sèche. Les batteries sont laissées au repos une nuit avant d'être cyclées.

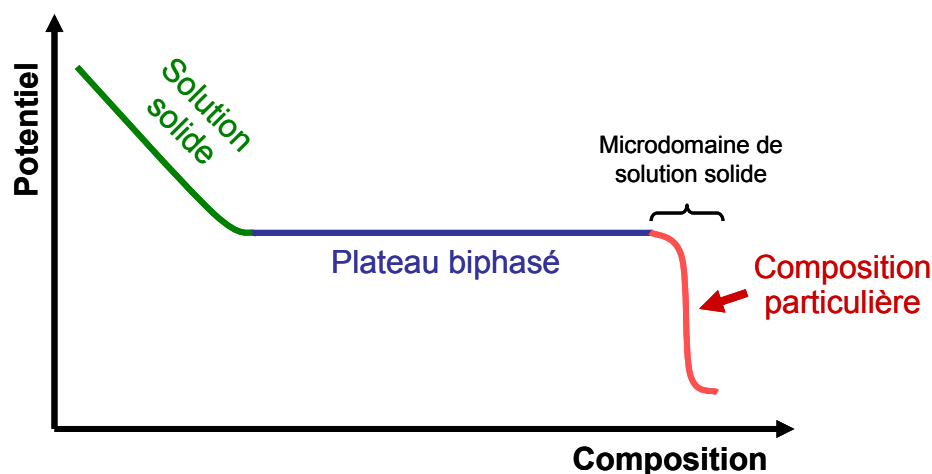


**Figure 7** : Schéma illustrant les différentes parties composant une batterie sodium.

## B.III. Cyclage galvanostatique

Les matériaux seront principalement désintercalés (intercalés) électrochimiquement par cyclage galvanostatique : un courant constant est appliqué et on mesure la différence de potentiel de la cellule. Le potentiel chimique du sodium métallique restant invariant au cours

du cyclage, les variations de potentiel mesurées sur la courbe électrochimique sont caractéristiques des transitions de phase qui se produisent à l'électrode de  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ . On observe en fait les variations du niveau de Fermi vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ .



**Figure 8** : Schéma illustrant les variations de potentiel observées sur la courbe galvanostatique en fonction du type transition structurale.

Ces variations de potentiel sont liées aux modifications structurales qui se produisent dans le matériau. Ainsi un plateau de potentiel est caractéristique d'un domaine biphasé, le taux global de sodium évoluant en changeant la proportion entre deux phases de compositions différentes. En revanche un saut de potentiel est caractéristique d'un domaine monophasé, le potentiel évoluant avec le taux de sodium. Selon l'étendue des domaines monophasés, on considérera l'existence soit d'une de solution solide (large domaine de composition), soit d'un composé défini (composition précise). Il existe toujours un microdomaine de solution solide autour d'un composé défini. Ces différentes considérations sont illustrées sur la **Figure 8**. Les études ont été effectuées à  $25^\circ\text{C}$ , sur un potentiostat VMP3 (Biologic), en courant  $C/100$  (1 mole de  $\text{Na}^+$  insérée / désinsérée par mole de  $\text{NaVO}_2$  en 100 h).

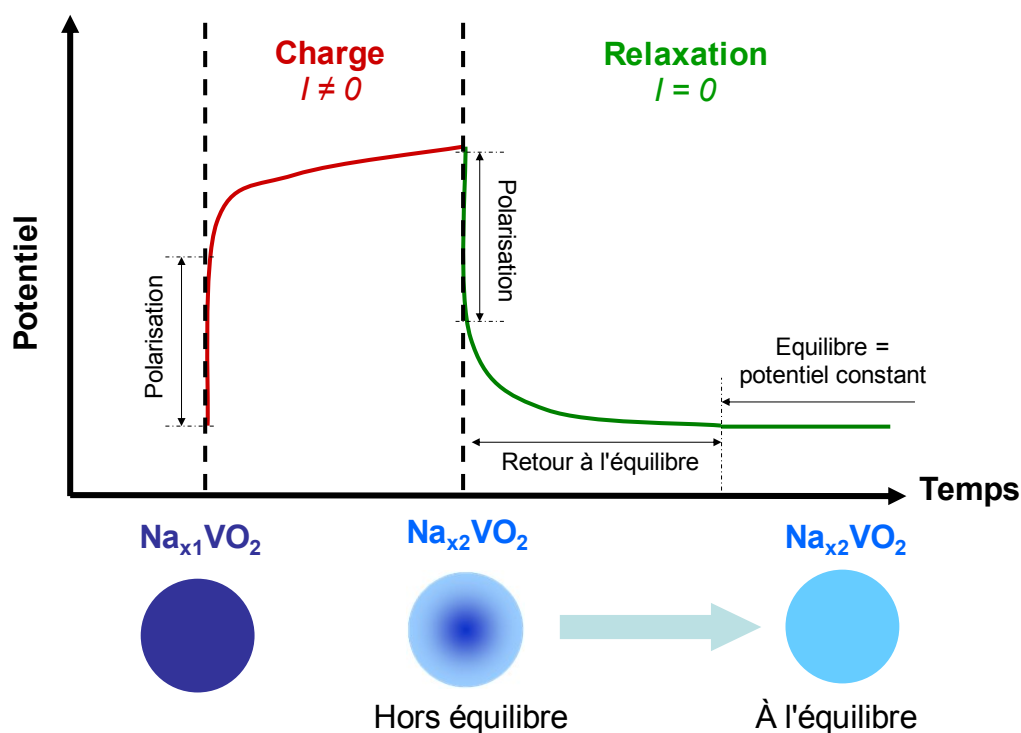
## B.IV. GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)

Dans certains cas nous avons entrepris une mesure appelée GITT qui consiste à appliquer un courant par intermittence, entrecoupé par des périodes dites de relaxation où aucun courant n'est imposé. La courbe obtenue nous donne des informations sur les effets de polarisation et la cinétique de relaxation, et permet de déterminer le potentiel à l'équilibre si celui-ci est atteint.

1) Lorsqu'un courant est appliqué, le potentiel mesuré est différent de celui mesuré en l'absence de courant à cause de phénomènes de polarisation, qui regroupent toutes les résistances de la cellule électrochimique. Une partie de ces résistances est extrinsèque au matériau, mais comme les batteries ont été cyclées dans les mêmes conditions, on comparera qualitativement l'influence de la structure et de la composition sur la polarisation.

2) Le matériau est légèrement hors équilibre lorsqu'on applique un courant et celui-ci revient à l'équilibre au bout d'un temps de relaxation suffisamment long. Le potentiel de la batterie en relaxation reste alors constant. Le temps de retour à l'équilibre dépend des cinétiques de transport de charge (électronique et ionique) au sein du matériau.

L'influence de ces deux effets sur la courbe de batterie est représentée sur la **Figure 9**.



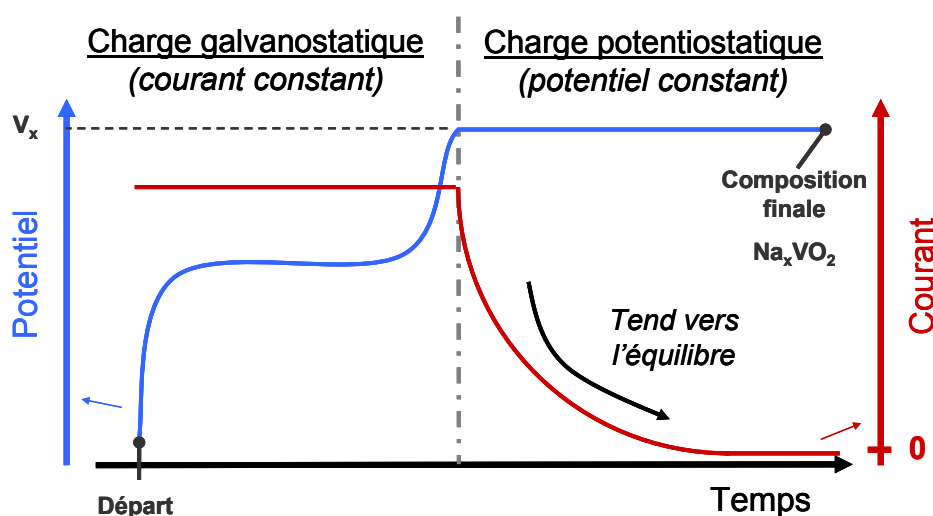
**Figure 9** : Schéma illustrant les effets de la polarisation et de la cinétique du retour à l'équilibre tels qu'observés sur la courbe de batterie, lors d'une charge de  $\text{Na}_{x_1}\text{VO}_2$  à  $\text{Na}_{x_2}\text{VO}_2$  suivie d'une relaxation.

## B.V. Synthèse potentiostatique

Bien que la diffraction des rayons X in situ au cours du cyclage d'une batterie (**Chapitre B.VII**) nous permette d'étudier les transitions structurales au cours de la désintercalation, la caractérisation de la structure est limitée par une orientation préférentielle

importante due à la mise en forme des électrodes avec du PTFE et souvent par un faible rapport signal sur bruit. Pour la détermination structurale des phases désintercalées  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  et, en aval, la mesure de leurs propriétés physiques, les oxydes sont obtenus par une méthode électrochimique que l'on référera par « synthèse potentiostatique ». Une méthode similaire avait déjà été employée pour obtenir des phases  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$  à certaines compositions. [16, 31]

Suite à l'étude de la courbe galvanostatique, on a déterminé les points singuliers composition – potentiel ( $\text{Na}_x\text{VO}_2 - V_x$ ) pour lesquels on veut préparer le matériau. L'obtention d'une composition  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  précise se fait en deux étapes. Dans un premier temps le matériau est désintercalé par charge galvanostatique ( $C/100$ ) ; le courant est alors fixe et on mesure l'évolution du potentiel de la batterie. Cette désintercalation se poursuit jusqu'à atteindre une composition voisine de  $x$ , qui correspond au potentiel  $V_x$  déterminé à partir de la courbe galvanostatique. Cependant lorsqu'on applique un courant, le système est légèrement hors-équilibre à cause de divers effets décrits au **Chapitre B.IV**. La poudre n'est alors pas homogène et des écarts de composition subsistent.



**Figure 10** : Schéma illustrant les courbes de potentiel et de courant mesurés ou imposés lors de chaque étape au cours de la synthèse potentiostatique.

Pour obtenir précisément la composition ciblée, une charge potentiostatique est imposée dans une seconde étape. Elle consiste à fixer le potentiel atteint dans l'étape précédente, et à mesurer le courant. Cela va forcer le matériau à changer sa composition jusqu'à atteindre celle correspondant au potentiel imposé. L'évolution de la composition se traduit par un courant, qui va diminuer jusqu'à devenir nul lorsque le matériau n'évolue plus. Les évolutions du



courant et du potentiel de la batterie lors de la synthèse potentiostatique sont représentées sur la **Figure 10**.

Selon les besoins, deux mises en forme différentes pour l'électrode de  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  ont été employées. Dans la plupart des synthèses, du graphite est ajouté au matériau et l'électrode est cyclée sous forme pulvérulente. Pour les mesures de résistivité électrique (**Chapitre B.X**), l'électrode est sous forme de pastille et ne contient pas de graphite.

### **B.V.1. Synthèse potentiostatique avec graphite sous forme pulvérulente**

Le montage de la batterie est essentiellement le même que celui décrit dans le **Chapitre B.II**, mis à part que l'électrode positive est formée d'un mélange de l'oxyde précurseur et de graphite dans les proportions massiques 90/10, cette fois-ci sans PTFE. Après cyclage, la récupération du matériau se fait en boîte à gant. La poudre est soigneusement rincée au DMC (DiMethylCarbonate) sur un verre fritté afin de retirer toute trace d'électrolyte, puis elle est séchée sous vide. On peut remarquer qu'à l'ouverture, les séparateurs, blancs à l'origine, ont une couleur jaune qui est caractéristique de la dégradation de l'électrolyte [55]. De plus, dans le cas des batteries faites à partir de  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$ , on observe la présence importante de dendrites de Na au sein des séparateurs (visibles à l'œil nu). Cela montre le manque actuel d'optimisation des batteries Na ; certains laboratoires commencent à se pencher sur ces problèmes. [55-59]

La récupération du matériau d'électrode dans le cas des batteries faites à partir de  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  est délicate. Les synthèses sans PTFE ont montré qu'une quantité parfois non-négligeable de poudre est perdue à travers les séparateurs (cette perte de masse active conduit à une modification de la courbe électrochimique observée expérimentalement), ainsi que dans le fritté au cours de la filtration. Cela pose un problème au niveau des caractérisations : peu d'intensité en DRX et plus assez de matériau pour d'autres mesures. Pour parer à ce problème, nous avons augmenté la quantité de poudre au sein de la batterie, qui est habituellement entre 30 et 100 mg pour des électrodes de 14 mm de diamètre. Ceci conduit à une augmentation de l'épaisseur de l'électrode qui entraîne alors une polarisation importante. Pour empêcher ce phénomène, il a fallu augmenter conjointement la surface de l'électrode. Dans certains cas il a été possible de synthétiser jusqu'à 1200 mg de matériau avec des électrodes de diamètre

82 mm. L'étape potentiostatique peut alors durer jusqu'à 2 semaines pour obtenir un courant proche de zéro.

### **B.V.2. Synthèse potentiostatique sans graphite sous forme de pastilles**

Des pastilles de 60 à 100 mg de l'oxyde précurseur sont pressées en boîte à gants pour être recuites à 600°C pendant 48 h en tube d'or scellé. Ces pastilles sont ensuite utilisées telles quelles comme matériau d'électrode positive sans graphite. On obtient la composition  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  voulue en appliquant la méthode potentiostatique précédemment décrite. Malgré l'absence du graphite, le cyclage galvanostatique est peu modifié. On observe toutefois une polarisation légèrement plus importante (la résistance de l'électrode est plus élevée).

## **B.VI. Diffraction des rayons X en porte-objet hygroscopique**

Comme les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  sont sensibles à l'air, les caractérisations par diffraction des rayons X sont faites dans des porte-échantillons étanches, une fenêtre en kapton formant un demi-cercle permettant le passage du faisceau. La poudre, dans certains cas tamisée, est déposée sur le plan du porte-échantillon à l'aide d'une lame de rasoir, ceci afin d'éviter une orientation préférentielle importante qui est classiquement observée pour des matériaux lamellaires. La plupart des acquisitions ont été réalisées (sauf mention contraire) dans un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec un rayonnement  $\text{Cu-K}_\alpha$  (collaboration avec Eric Lebraud, ICMCB). Dans le cas des empilements  $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$  qui présentent des distorsions orthorhombiques très faibles, un monochromateur sélectionnant  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  a été systématiquement utilisé, ce qui permet de séparer les raies de diffraction très proches.

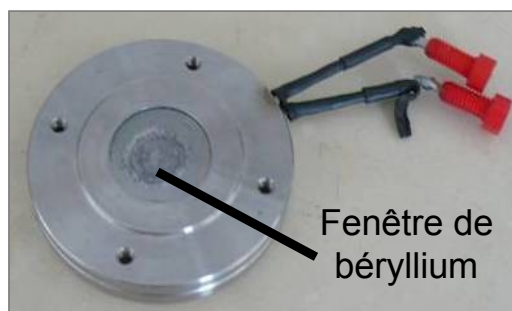
La signature du kapton est visible pour des angles  $2\theta$  très faibles ( $2\theta < 8^\circ$ ). Le graphite, ajouté lors de la mise en forme des électrodes (**Chapitre B.V.1**) afin d'améliorer les performances électrochimiques, n'est pas très gênant en DRX où seulement une raie est visible à  $26.5^\circ$ , mais cela peut poser des problèmes dans d'autres techniques, notamment en diffraction des neutrons.

Les affinements des diagrammes de diffraction avec la méthode de Le Bail ou de Rietveld ont été effectués avec le logiciel *Jana2006*. [60] Le fond continu est décrit par un polynôme de Legendre. La forme des raies est décrite par une fonction Pseudo-Voigt. [61] Une correction

d'absorption par les poudres en géométrie Bragg-Brentano [62] a été appliquée dans les affinements avec la méthode de Rietveld lorsque tous les facteurs de déplacement atomiques ( $B_{iso}$ ) étaient négatifs. Les incertitudes sont multipliées par le facteur de correction de Berar. Une description des différents facteurs de confiance ( $R_{wp}$ ,  $R_{Bragg}$ ,  $\chi^2$ ) peut être trouvée dans l'article de Toby *et al.* [63]

## B.VII. Diffraction des rayons X in situ lors du cyclage d'une cellule électrochimique

La diffraction des rayons X in situ sur une batterie au cours du cyclage électrochimique est une méthode puissante pour étudier ces matériaux. [16] Le cyclage s'effectue dans une cellule spéciale (**Figure 11**) placée dans le diffractomètre. Les rayons X diffractent après avoir traversé le collecteur de courant qui est dans ce cas une plaque de béryllium, le béryllium étant transparent aux rayons X. Ce montage en réflexion Bragg-Brentano permet de n'observer que les raies de diffraction de l'électrode et du béryllium. La mise en forme des électrodes est la même que celle décrite au **Chapitre B.II**. Le cyclage électrochimique se fait en mode GITT, l'acquisition des diffractogrammes se faisant en fin de relaxation afin d'étudier le matériau lorsqu'il est proche de l'équilibre. Le diffractomètre utilisé est équipé d'un monochromateur sélectionnant  $Cu-K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), ce qui permet de distinguer plus facilement le déplacement des pics de diffraction.



**Figure 11** : Photographie du porte-échantillon utilisé pour les acquisitions de DRX in situ lors du cyclage d'une batterie. La face externe du collecteur de courant en béryllium est visible.

## B.VIII. Diffraction des rayons X en température

Afin de suivre en détail les changements structuraux de certaines transitions qui se produisent lorsque l'oxyde est chauffé, nous avons effectué des acquisitions de DRX dans une chambre

en température. La chambre est étanche et les rayons X traversent une fenêtre en kapton. La température de la chambre est régulée par un four synchronisé avec le diffractomètre. À plus haute température, les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  s'oxydent très rapidement et en conséquence le montage a dû être optimisé afin d'éviter toute présence d'air (collaboration avec Cathy Denage, ICMCB). Avant l'expérience, la chambre est mise sous vide et chauffée à  $400^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes avant d'être refroidie à température ambiante. La chambre est ensuite purgée avec de l'hélium haute pureté, purifié en amont de la chambre par un "four à oxygène" (passage du gaz sur des copeaux de Ti portés à  $950^\circ\text{C}$ ).

En boîte à gants, la poudre à analyser est placée sur un porte-échantillon en alumine, puis on l'introduit rapidement dans la chambre, qui est alors purgée une deuxième fois à température ambiante. L'échantillon est exposé à l'air une dizaine de secondes. La chambre est ensuite remplie d'hélium et un léger flux est appliqué pendant le déroulement de l'expérience. On vérifie que le diffractogramme n'a pas évolué avant de commencer l'acquisition.

## B.IX. Dosages ICP

La composition des phases désintercalées  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  a été analysée par ICP-OES (collaboration avec Laetitia Etienne, ICMCB), qui permet de déterminer les concentrations des cations en solution, dans notre cas  $\text{Na}^+$  et  $\text{VO}^{2+}$ . Les échantillons sont dissous dans de l'eau régale portée à ébullition. Si la poudre contenait du graphite, la solution est ensuite filtrée. Enfin les solutions sont versées dans des fioles de 100 mL et complétées avec de l'eau distillée. La concentration de chaque élément pris séparément ne permet pas de remonter à la composition du matériau car l'oxydation spontanée des échantillons à l'air libre rend inconnue la masse réelle de  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  dissoute. En revanche il est possible de déterminer le taux de sodium dans  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  en calculant le rapport molaire Na/V.

## B.X. Résistivité électrique

### B.X.1. Conditions expérimentales

Pour mesurer la résistivité intrinsèque du matériau, il faut éliminer autant que possible les résistances dues à des facteurs externes. Ainsi la poudre ne doit pas contenir de graphite, élément conducteur qui agirait comme un court-circuit. De plus les mesures devraient

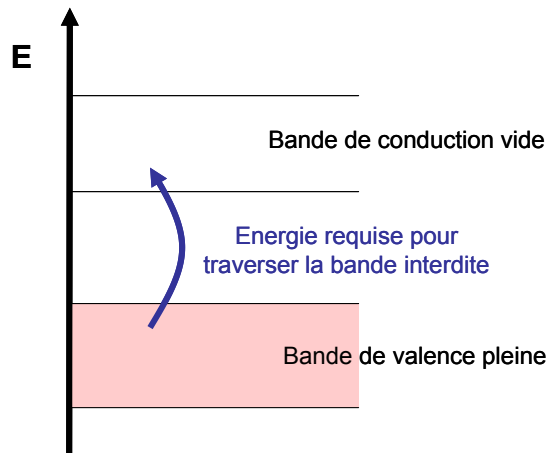
idéalement être faites sur des pastilles frittées, afin de diminuer la résistance due aux joints de grain, cependant la plupart des phases désintercalées se décomposent lors d'un traitement thermique. Nous avons donc choisi de fritter l'oxyde précurseur ( $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  ou  $\text{P}_2\text{-Na}_{0.73}\text{VO}_2$ ), qui s'obtient à haute température, avant d'obtenir électrochimiquement la composition que l'on veut étudier. La préparation de ces pastilles est décrite dans le **Chapitre B.V.2**. La surface de la pastille est d'abord polie au papier de verre très fin avant d'être placée dans le porte-échantillon.

La résistivité  $\rho$  en courant continu est mesurée dans un porte-échantillon étanche par la méthode des quatre pointes. Le contact entre les pointes et la pastille se fait par simple pression mécanique. Un courant  $I$  est appliqué entre les deux pointes externes et on mesure la tension  $U$  entre les deux pointes internes. La résistance  $R$  s'obtient en appliquant la loi d'Ohm  $R = U / I$ . Pour obtenir la résistivité  $\rho$ , on applique un facteur correctif  $K$  qui prend en compte le diamètre, l'épaisseur de la pastille et la distance entre les pointes. Le détail du calcul peut être trouvé dans l'article de Swartzendruber. [64] On trouve alors  $K \approx 15 \text{ cm}^{-1}$  avec  $\rho = R / K$ . Les mesures à basse température se font en immergeant progressivement le porte-échantillon dans l'hélium liquide (collaboration avec Rodolphe Decourt, ICMCB). Les mesures à haute température se font en plaçant le porte-échantillon dans un four thermostaté.

### **B.X.2. Rappels théoriques sur les semi-conducteurs**

Par analogie avec les niveaux d'énergie liants et anti-liants d'une molécule, les niveaux d'énergie électroniques d'un cristal sont décrits par des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites (bandgap). La bande de plus haute énergie occupée par des électrons est appelée bande de valence et la bande vide de plus basse énergie est appelée bande de conduction.

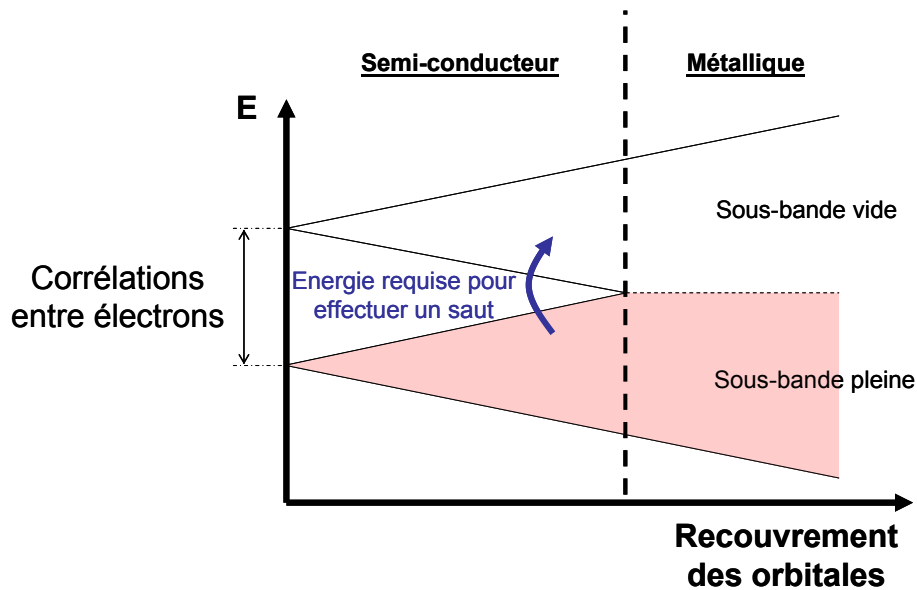
Pour qu'un comportement métallique soit observé, le niveau de Fermi du cristal doit se trouver dans une bande partiellement remplie. Lorsqu'il existe une bande interdite entre la bande de valence pleine et la bande de conduction vide, tel que représenté sur la **Figure 12**, le solide est non-métallique. La conduction résulte alors de l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction et celle-ci est thermiquement activée. On parle de semi-conducteur de bande.



**Figure 12** : Représentation schématique du diagramme de bande d'un semi-conducteur de bande

Cette approche simpliste implique qu'un oxyde de métal de transition avec des orbitales d partiellement remplies devrait être métallique. Cependant ce n'est pas le cas, beaucoup d'oxydes présentant des bandes d partiellement remplies sont semi-conducteurs. Dans ces composés, des corrélations entre électrons font que les porteurs de charge restent localisés au niveau des atomes du cristal. La conduction se fait par saut entre ions voisins de même nature et l'énergie requise pour faire un saut (hopping energy) est apportée par les vibrations du réseau. On parle de semi-conducteurs à hopping.

Le modèle de Hubbard [65] décrit ce phénomène de localisation mais en ne donnant qu'une description approximative des corrélations entre électrons. Ce modèle peut être schématisé par un splitting de la bande de valence incomplètement remplie en deux sous-bandes, [66] tel que représenté sur la **Figure 13**. Le degré de délocalisation des porteurs est relié à l'épaisseur des sous-bandes, qui dépend du recouvrement des orbitales entre les atomes de l'élément de transition.



**Figure 13** : Représentation du splitting d'une bande de valence partiellement remplie en deux sous-bandes du fait de corrélations entre électrons dans un semi-conducteur à hopping.

Le modèle prévoit une limite à partir de laquelle les porteurs de charges passent d'un comportement localisé à un comportement délocalisé, mais cette limite est difficile à déterminer d'un point de vue théorique. Goodenough [66] propose une formule empirique, applicable aux oxydes de métaux de transition de la première série en coordination octaédrique, qui permet de déterminer une distance critique  $R_C$  entre les atomes de l'élément de transition, en dessous de laquelle le recouvrement direct entre orbitales  $t_{2g}$  devrait être suffisant pour assurer un comportement métallique des porteurs de charge :

$$R_C = 3.20 - 0.05 m - 0.03 (Z - Z_{Ti}) - 0.04 S(S + 1)$$

Le premier terme est complètement empirique, les trois derniers termes traduisent la contraction des orbitales de l'élément de transition lorsque :

- \_ la charge formelle  $m$  portée par le cation  $M^{m+}$  augmente
- \_ le numéro atomique  $Z$  augmente dans la série des éléments de transition
- \_ l'écrantage de la charge portée par le noyau entre les électrons de valence diminue lorsque le spin total  $S$  augmente.

Ces deux mécanismes (bandgap et hopping) coexistent au sein d'un même cristal, mais très souvent l'énergie requise pour faire un saut est inférieure à la largeur de la bande interdite, l'activation des porteurs par hopping devient alors majoritaire. Dans la pratique, ces deux modes d'activation peuvent difficilement être différenciés uniquement à partir de la courbe de

résistivité car, dans les deux cas, la résistivité est activée thermiquement selon une même loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp\left[-\frac{E_A}{T}\right]$$

Avec  $\sigma_0$  une constante et  $E_A$  l'énergie d'activation. Dans un semi-conducteur de bande,  $E_A$  est reliée à la largeur de la bande interdite tandis que dans un semi-conducteur à hopping, l'énergie d'activation est reliée aux corrélations entre porteurs de charge et à leur degré de délocalisation qui dépend du recouvrement des orbitales.

## B.XI. Propriétés magnétiques

Les mesures des propriétés magnétiques ont été faites avec un magnétomètre SQUID. La poudre (~30 mg) est insérée dans une gélule qui sera fixée à l'intérieur d'une paille au bout de la canne introduite dans le magnétomètre. Les mesures d'aimantation  $M$  en fonction du champ  $H$  sont faites à différentes températures de  $-50$  à  $50$  kOe. Les mesures d'aimantation en fonction de la température sont faites en ZFC (refroidie sans champ) et FC (refroidie sous champ) sous  $1000$  Oe de  $350$  K à  $2$  K. Les contributions diamagnétiques de la poudre ( $\text{Na}_x\text{VO}_2 + \text{graphite}$ ) ont été soustraites des valeurs en utilisant les constantes de Pascal correspondantes [67], même si on peut remarquer que la contribution diamagnétique est négligeable. La susceptibilité  $\chi$  est déduite par  $\chi = M / H$ , cette approximation étant vraie lorsque la variation  $M = f(H)$  est linéaire.





## C. Étude du système O<sub>3</sub>/O'<sub>3</sub>–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>

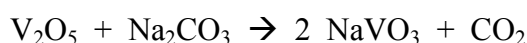
### C.I. Préparation du précurseur O<sub>3</sub>–NaVO<sub>2</sub>

La préparation du précurseur O<sub>3</sub>–NaVO<sub>2</sub> sera décrite dans ce chapitre. Certaines précautions doivent être prises en raison de sa sensibilité à l'air. On verra que les incertitudes quant aux raies additionnelles observées par de précédents auteurs dans les diffractogrammes de NaVO<sub>2</sub> ont pu être résolues par l'étude des phases désintercalées.

#### C.I.1. Réduction sous hydrogène

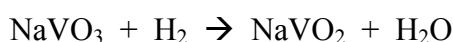
La méthode la plus utilisée dans la littérature pour synthétiser NaVO<sub>2</sub> consiste à réduire sous atmosphère d'hydrogène un mélange stoechiométrique de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [25, 27, 28] Nous nous sommes inspirés des travaux de Szajwaj *et al.* [29] qui réduisent NaVO<sub>3</sub> plutôt que le mélange des deux poudres. Cela permet d'avoir un mélange intime des éléments avant la réduction.

NaVO<sub>3</sub> est obtenu en faisant réagir V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, préalablement séchés à 150°C à l'étuve, dans les proportions stoechiométriques en nacelle d'or à 600°C (juste en dessous de la température de fusion de NaVO<sub>3</sub>) sous flux d'oxygène pendant 3 jours. Dans ces conditions, on limite la perte de Na<sub>2</sub>O par évaporation. La réaction s'écrit :



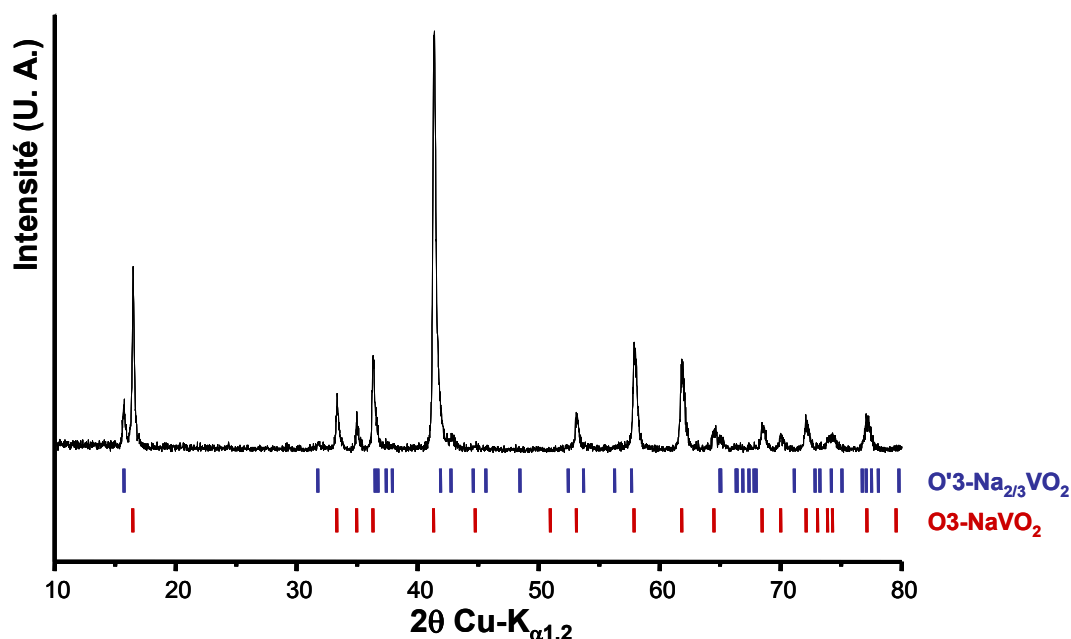
Cette réaction nécessite deux broyages intermédiaires avant de former un mélange homogène de couleur gris-crème. La pureté est confirmée par DRX et l'analyse ICP montre un rapport Na/V = 1.

NaVO<sub>3</sub> est ensuite réduit sous flux d'hydrogène pur en nacelle d'or, avec un traitement thermique à 500°C pendant 4 h, suivi d'un second traitement à 700°C pendant 4 h, d'après la réaction :



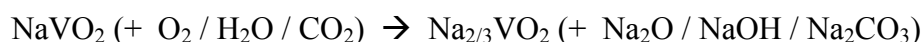
Comme le décrivent de précédents auteurs [27], NaVO<sub>2</sub> réagit très rapidement avec l'air en raison de son caractère fortement réducteur. Sur le diffractogramme ainsi obtenu, représenté

sur la **Figure 14**, on observe très souvent la présence d'une deuxième phase, dont les raies correspondent à O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> (voir **Chapitre C.III.2**). La présence systématique de cette phase a parfois conduit à des erreurs d'indexation dans le passé. [4, 27]



**Figure 14** : Diffractogramme de la phase NaVO<sub>2</sub> obtenue par réduction sous hydrogène, montrant la présence des raies de O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub>.

Le matériau subit en fait une désintercalation chimique par l'air :

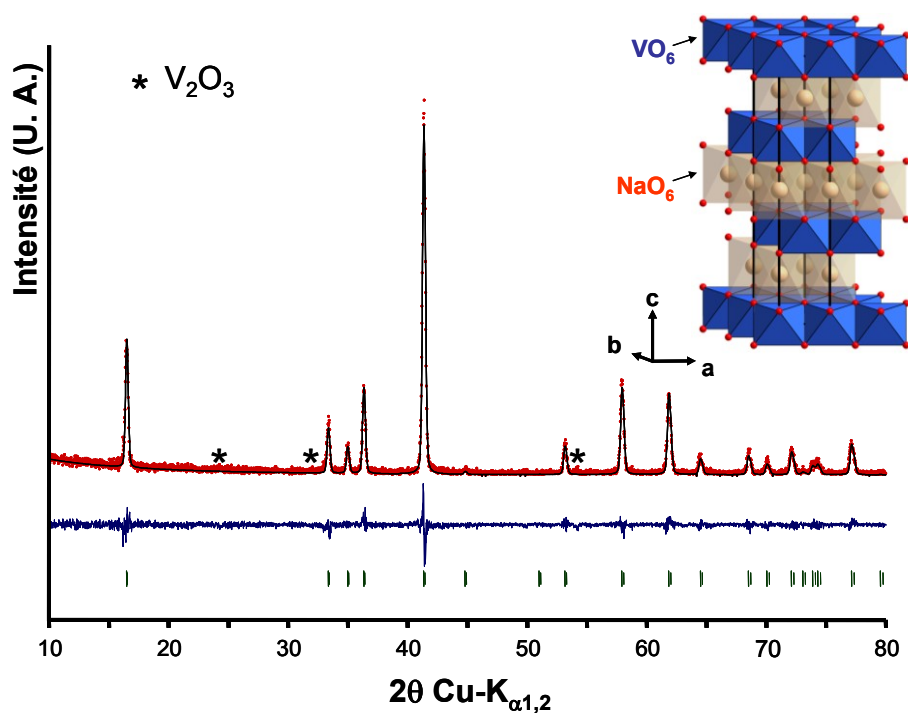


On peut cependant noter que les analyses faites par ICP montrent un rapport molaire Na/V qui reste proche de 1, même pour les phases légèrement oxydées. Cela signifie que des impuretés contenant du sodium restent présentes au sein de la poudre, même si elles ne sont pas visibles en DRX. Lorsqu'on laisse l'oxydation se prolonger plus longtemps, des réactions complexes se produisent et on récupère un mélange de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaVO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, comme l'avaient observé Chamberland *et al.* [27]

Pour éviter au maximum l'oxydation du produit, la sortie du four s'effectue très rapidement sous flux d'argon et la nacelle est directement mise sous vide dans un tube en verre. On estime le temps d'exposition à l'air inférieur à 10 s. Le produit est ensuite conservé en boîte à gants. En prenant toutes ces précautions, on parvient par cette technique à former du NaVO<sub>2</sub> de pureté convenable, le taux de Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> étant souvent négligeable. On verra que ce début d'oxydation aura tout de même une influence sur la position de départ des courbes

galvanostatiques obtenues lors du cyclage électrochimique de  $\text{O3-NaVO}_2$  en tant qu'électrode positive dans une batterie sodium (**Chapitre C.II.1**).

L'affinement du diagramme de DRX de  $\text{NaVO}_2$  par la méthode de Rietveld est représenté sur la **Figure 15**, et les paramètres atomiques déterminés à partir de l'affinement sont détaillés dans le **Tableau 1**. L'affinement confirme la structure O3 déterminée par Onoda [28] dont une représentation est rappelée dans l'encart de la **Figure 15**. L'empilement oxygéné est ABCABC et les ions  $\text{Na}^+$  occupent tous les sites octaédriques de l'espace interfeuillet. On observe souvent la présence d'un peu de  $\text{V}_2\text{O}_3$  (pourcentage molaire déterminé par affinement Rietveld inférieur à 2 %).



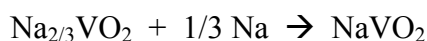
**Figure 15** : Affinement Rietveld du diffractogramme de la phase  $\text{O3-NaVO}_2$ . Les astérisques mettent en évidence la présence d'une faible impureté de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Une représentation de la structure O3 est donnée en encart. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural.

O3-NaVO <sub>2</sub> (Z = 3) ; R-3m						
a = 2.9981(2) Å ; c = 16.104(2) Å						
Atome	Wyckoff	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	3a	0	0	0	0.5(2)	1
Na	3b	0	0	1/2	0.5(3)	1
O	6c	0	0	0.2667(5)	0.4(3)	1

**Tableau 1** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de la phase O3-NaVO<sub>2</sub> avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 16.62$ ,  $R_{Bragg} = 9.60$ ,  $\chi^2 = 1.28$ .

### C.I.2. Réintercalation chimique du sodium dans la phase NaVO<sub>2</sub> oxydée

Quelques essais ont été effectués afin de tenter de réduire le mélange Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> + NaVO<sub>2</sub> en NaVO<sub>2</sub>. En boîte à gants, la poudre a été introduite dans un creuset de nickel avec des morceaux de sodium métallique en excès. On cherche à faire réagir Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> d'après la réaction suivante :



Le creuset est inséré dans un tube de pyrex qui sera scellé sous vide primaire. La réaction s'effectue à 400°C pendant 24 h. Le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue ne montre plus que NaVO<sub>2</sub>, on ne décèle plus aucune impureté de O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> en DRX (non représenté).

Ce protocole permet donc bien de transformer Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> en NaVO<sub>2</sub>, cependant nous avons choisi de ne pas utiliser cette méthode car les analyses ICP indiquent un rapport Na/V >> 1, ce qui signifie que des impuretés supplémentaires contenant du sodium ont probablement été introduites dans la poudre, bien qu'elles ne soient pas visibles en DRX. Dans les chapitres suivants, la poudre de O3-NaVO<sub>2</sub> utilisée a été obtenue par réduction sous hydrogène sans traitement chimique ultérieur.

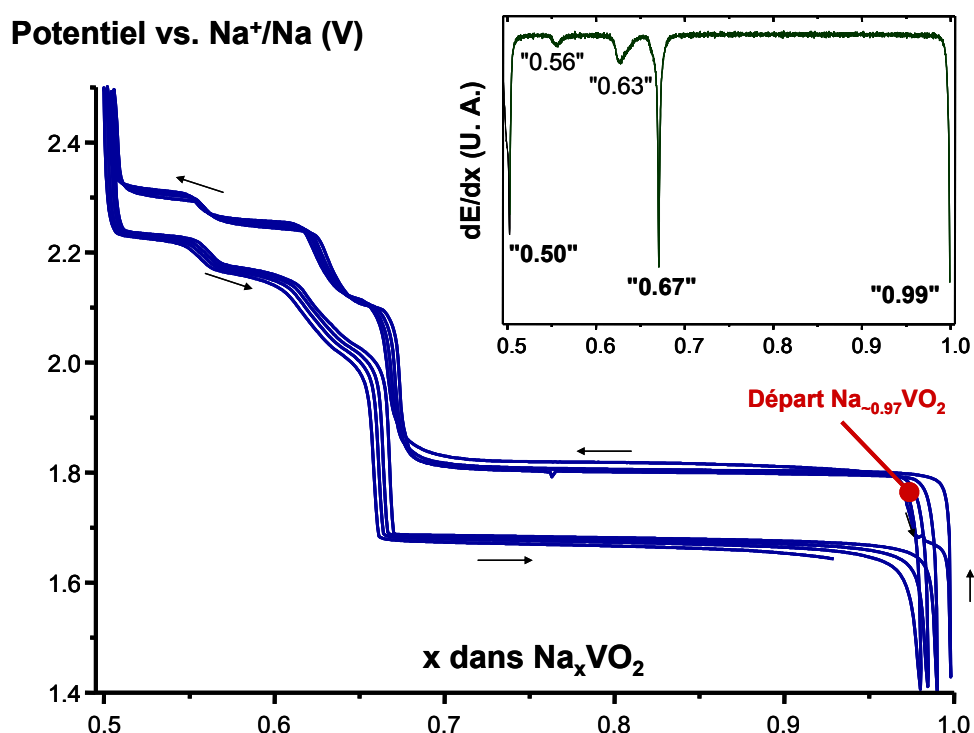
## C.II. Désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans O3-NaVO<sub>2</sub>

Le matériau O3-NaVO<sub>2</sub> est introduit dans une batterie sodium en tant qu'électrode positive, ce qui nous permet de désintercaler (intercaler) le sodium. La différence de potentiel de la batterie nous donne des informations sur les transitions structurales qui se produisent dans le

matériau. (**Chapitre B.III**) Nous rappelons qu'avant ce travail, la courbe électrochimique de  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  n'avait jamais été décrite dans la littérature.

### C.II.1. Cyclage galvanostatique

Le montage des batteries, ainsi que les conditions de cyclage sont décrits dans le **Chapitre B.II**. La courbe du cyclage galvanostatique d'une batterie utilisant  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  en tant que matériau initial à l'électrode positive en régime C/100 est représentée sur la **Figure 16**.



**Figure 16** : Cyclage galvanostatique d'une batterie au sodium ayant  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  en tant que matériau initial à l'électrode positive entre 1.4 V et 2.5 V sur 4 cycles. La composition réelle du matériau de départ est  $\text{Na}_{-0.97}\text{VO}_2$ . L'encart montre la dérivée  $dE/dx$  qui met en évidence les compositions auxquelles on observe des variations de potentiel.

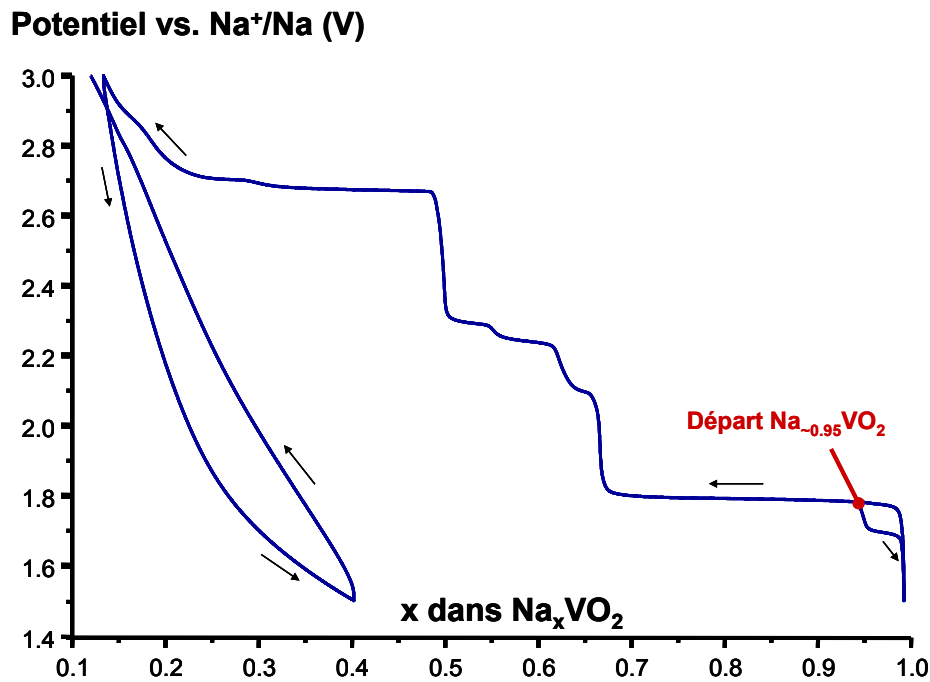
L'étude commence par une décharge, ce qui confirme que le matériau est légèrement oxydé, comme expliqué dans le **Chapitre C.I**. Pendant cette première décharge, on observe d'abord un plateau puis une diminution rapide du potentiel, qui est associée à la formation de  $\text{NaVO}_2$  (confirmée par DRX). Du fait de l'oxydation spontanée de  $\text{NaVO}_2$ , la composition  $\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2$  du matériau de départ n'est pas connue. Pour aligner correctement la courbe de cyclage, toutes les compositions sont recalculées en choisissant  $x_0$  de manière à ce que la composition en décharge à 1.5V corresponde à  $\text{Na}_1\text{VO}_2$ . Le détail du calcul des compositions est précisé

dans l'**Annexe 1**. Après cette correction, on trouve une composition de départ voisine de  $\text{Na}_{\sim 0.95}\text{VO}_2$  qui varie selon les échantillons. Dans le cas du matériau utilisé lors du cyclage représenté sur la **Figure 16**, la composition de départ a été estimée à  $\text{Na}_{0.97}\text{VO}_2$ .

Le cyclage est complètement réversible pour des compositions allant de  $\text{Na}_{0.5}\text{VO}_2$  à  $\text{Na}_1\text{VO}_2$ , ce qui correspond à une capacité de 126 mAh/g. Récemment et après soumission d'une première publication, [47] le cyclage électrochimique de  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  a fait l'objet d'une publication par un autre groupe dans la même année. [48] Ces auteurs obtiennent des résultats similaires et montrent que la réversibilité est conservée pendant au moins 15 cycles. Du point de vue application pour batteries, la capacité massique est relativement correcte, mais le profil accidenté de la courbe n'est pas idéal. De plus, le potentiel du matériau est intermédiaire entre celui d'une électrode positive ( $\sim 4$  V) et d'une électrode négative ( $\sim 0.5$  V), ce qui limiterait la tension de la batterie.

La courbe présente des variations de potentiel qui sont révélatrices de transitions structurales. Un très large plateau est visible entre  $x = 1$  et  $x = 2/3$ . Il traduit l'existence d'un plateau biphasé  $\text{NaVO}_2 + \text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ , qui sera confirmé dans la suite de ce manuscrit par l'étude en DRX in situ (**Chapitre C.III**). Deux sauts marqués apparaissent aux compositions  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  et  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ , qui traduisent l'existence de phases de composition définie. D'autres variations de potentiel sont visibles pour  $x \approx 0.63$  et  $x \approx 0.56$ . Ces variations sont plus progressives et traduisent des domaines monophasés de type solution solide. Tous les domaines monophasés sont séparés par des plateaux de potentiel traduisant des domaines biphasés. Les compositions auxquelles se produisent ces transitions sont particulièrement bien mises en évidence par la courbe dérivée  $dE/dx$ , représentée en encart sur la **Figure 16**.

Lorsque la charge est prolongée à des potentiels supérieurs à 2.5 V ( $x < 1/2$ ), le cyclage devient irréversible, comme le montre la **Figure 17**. Ceci est dû à un changement profond de la structure qui sera décrit dans le **Chapitre C.VI**.



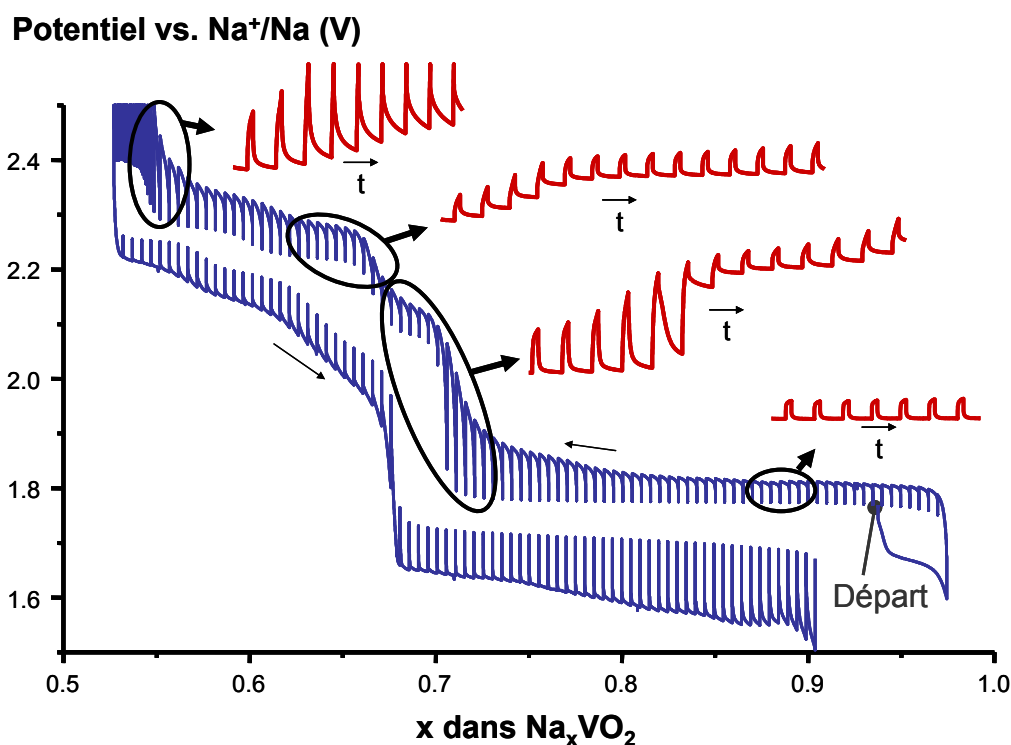
**Figure 17** : Cyclage galvanostatique d'une batterie au sodium réalisée avec O3-NaVO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive entre 1.5 V et 3.0 V. La composition de départ réelle est proche de Na<sub>-0.95</sub>VO<sub>2</sub>.

Il a été montré sur les phases P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> que certaines variations de la courbe électrochimique étaient différentes selon la température à laquelle s'effectue le cyclage. [16] Cependant le cyclage galvanostatique à -20°C (non représenté) à partir de O3-NaVO<sub>2</sub> n'a pas montré de différence avec le cyclage à température ambiante.

### C.II.2 GITT

Une mesure en mode GITT a été réalisée sur une batterie ayant O3-NaVO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive afin d'étudier les cinétiques de transport. Son principe est décrit dans le **Chapitre B.IV**. Le matériau est soumis à des périodes de charge/décharge de 30 minutes entrecoupées par des périodes de relaxation de 2 heures, au régime C/100. La courbe ainsi obtenue est représentée sur la **Figure 18**. On observe un décalage en composition entre la courbe en charge et la courbe en décharge, qui n'est pas observé sur les courbes en courant continu. Ce décalage provient probablement du fait qu'une partie de la première charge a été effectuée dans le domaine irréversible. On peut remarquer que la polarisation devient très importante dans le domaine irréversible : on passe de 2.35 V en relaxation à 2.80 V (non représenté sur le graphique) en charge.



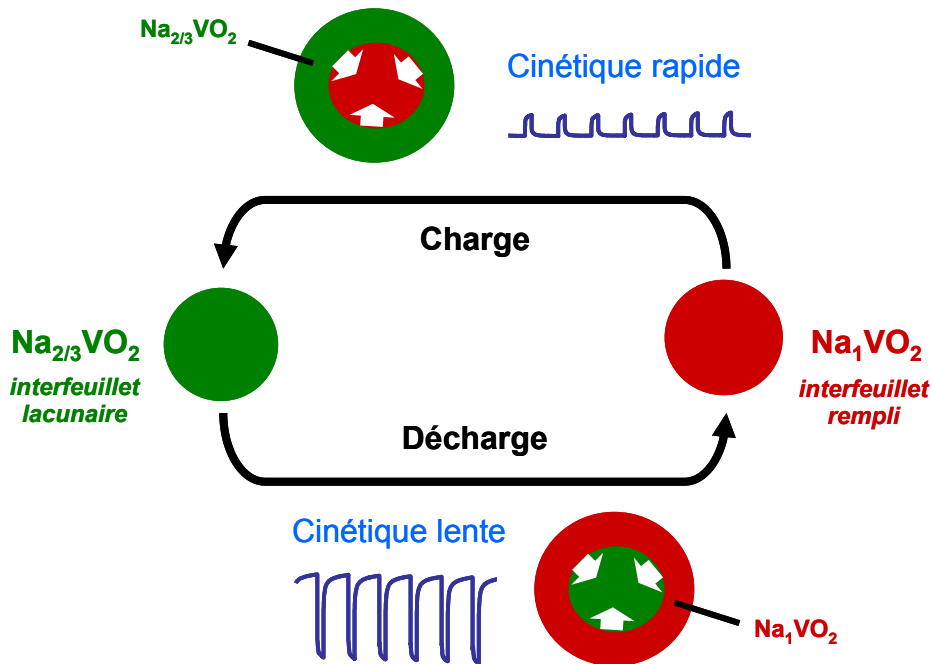


**Figure 18** : Cyclage en mode GITT d'une batterie au sodium ayant O3-NaVO<sub>2</sub> en tant que matériau initial à l'électrode positive. La composition de départ réelle est proche de Na<sub>0.94</sub>VO<sub>2</sub>. Les encarts montrent les variations de potentiel en fonction du temps à différentes compositions.

La courbe montre de manière générale une polarisation importante lors du cyclage, même à un courant relativement faible (C/100). Ceci explique le décalage de potentiel important entre les courbes de charge et de décharge en mode galvanostatique. L'étude électrochimique faite sur ce composé par Hamani *et al.* [48] montre le même phénomène qui serait donc intrinsèque aux espèces désintercalées à partir de O3-NaVO<sub>2</sub>. On peut aussi noter que le temps de relaxation est assez élevé, ce qui révèle une cinétique d'intercalation / désintercalation plutôt lente. Ces phénomènes sont discutés et comparés à l'empilement P'3 dans le **Chapitre D.III.2**. On peut remarquer que la relaxation est notamment plus lente au niveau des compositions Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> et Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>; cela pourrait traduire l'existence d'ordres Na<sup>+</sup>/lacunes à ces compositions, qui bloqueraient la diffusion des ions Na<sup>+</sup> au sein du matériau.

Enfin on remarque sur le plateau biphasé entre  $x = 1$  et  $2/3$  une différence dans les cinétiques de relaxation selon que l'on est en charge ou en décharge : la relaxation est rapide en charge avec une faible polarisation alors qu'en décharge elle est plus lente avec une forte polarisation. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est d'imaginer un modèle où la croissance d'une deuxième phase se ferait à partir de la surface des grains (croissance radiale vers l'intérieur du

grain), tel qu'illustré sur la **Figure 19**. Pendant la charge, les grains de  $\text{NaVO}_2$  seraient recouverts par  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  tandis qu'en décharge les grains de  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  seraient recouverts par  $\text{NaVO}_2$ . La phase  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  étant lacunaire, on peut penser que sa conductivité ionique et électronique est plus importante par rapport à  $\text{NaVO}_2$ . La mise à l'équilibre serait donc plus rapide en charge qu'en décharge, conformément à nos observations.



**Figure 19** : Schéma représentant l'hypothèse de croissance radiale expliquant les différences observées dans la relaxation au niveau du plateau biphasé entre  $x = 2/3$  et 1 d'une batterie ayant  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  en tant que matériau initial à l'électrode positive en mode GITT.

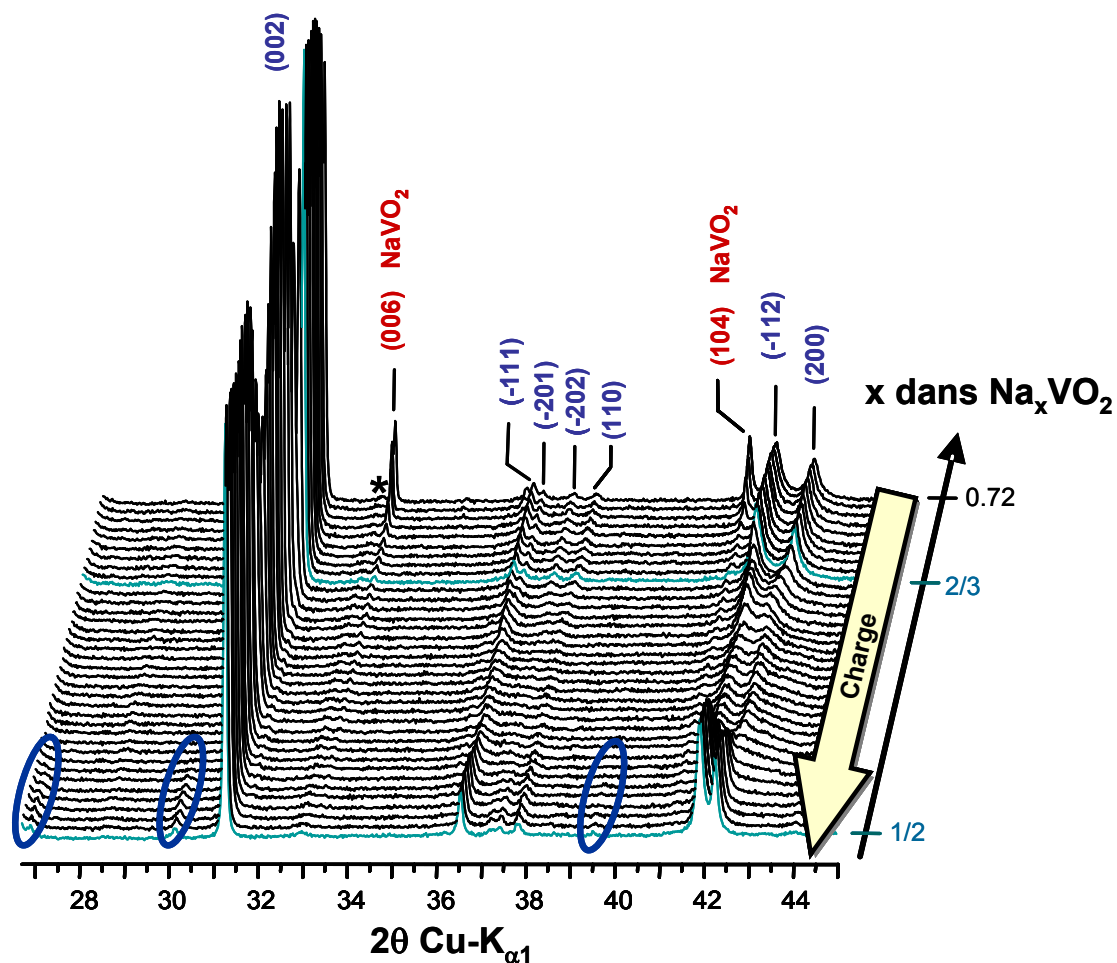
### C.III. Diffraction des rayons X in situ sur une batterie faite à partir de $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$

Afin de comprendre les changements structuraux se produisant lors de la désintercalation électrochimique de  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$ , nous avons entrepris une étude par DRX in situ au cours de la charge d'une cellule électrochimique.

#### C.III.1. Transitions structurales

La mise en forme des électrodes ainsi que la cellule utilisée sont décrites dans le **Chapitre B.VII**. Le cyclage électrochimique se fait en mode GITT, avec des charges de 45 minutes à  $C/100$  entrecoupées par des relaxations de 3 h 30. La cellule a été préalablement

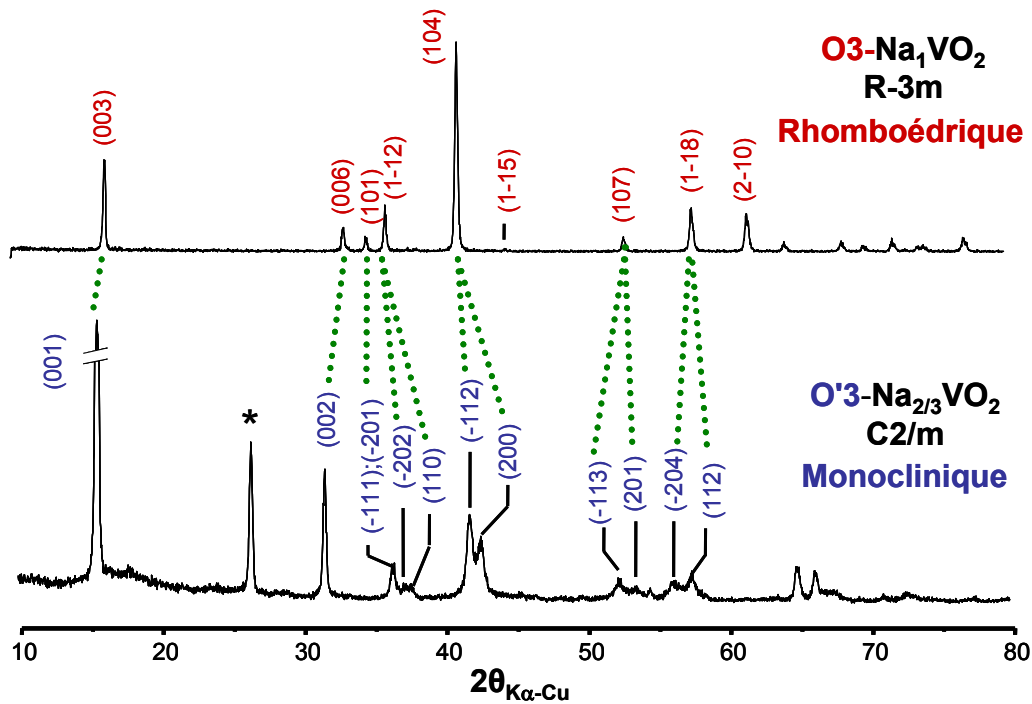
chargée jusqu'à  $\text{Na}_{0.72}\text{VO}_2$ , en fin du premier plateau biphasé, afin de diminuer la durée totale de l'expérience. Celle-ci a néanmoins duré deux semaines.



**Figure 20** : Evolution des diffractogrammes obtenus in situ lors de la charge d'une cellule ayant  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive. L'indexation dans la maille monoclinique d'une structure  $\text{O}3$  est représentée. Les raies correspondant à  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  et à une impureté de  $\text{V}_2\text{O}_3$  (\*) sont indiquées. Les cercles entourent les pics de surstructure de  $\text{O}3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ .

L'évolution des diagrammes de diffraction avec le taux de sodium est représentée sur la **Figure 20**. À la composition  $\text{Na}_{0.72}\text{VO}_2$ , les pics de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  sont encore visibles. Leur intensité décroît continuellement jusqu'à  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  correspondant à la fin du plateau biphasé. Une faible contribution de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  reste observée pour des compositions inférieures à  $x = 2/3$  et pourrait être attribuée à de la poudre électrochimiquement inactive piégée dans les séparateurs. C'est en effet ce que l'on observe à l'ouverture des batteries, ce qui montre que leur préparation reste encore à optimiser. L'utilisation de séparateurs moins poreux pourrait peut-être corriger ce problème.

Les pics de diffraction des phases comprises entre  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  et  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  peuvent être indexés par une maille monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . Cette maille monoclinique résulte de la distorsion d'un empilement O3, cette structure est appelée O'3. Le dédoublement des raies de la structure rhomboédrique O3 à la structure monoclinique O'3 est représenté sur la **Figure 21**.



**Figure 21** : Dédoublement des raies de diffraction de la structure rhomboédrique O3 dû à la distorsion monoclinique dans  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ . La raie (\*) à  $2\theta \approx 26.5^\circ$  correspond à la réflexion principale du graphite.

Dans un empilement O3 idéal, le passage de la maille hexagonale à la maille monoclinique s'effectue par la transformation suivante :

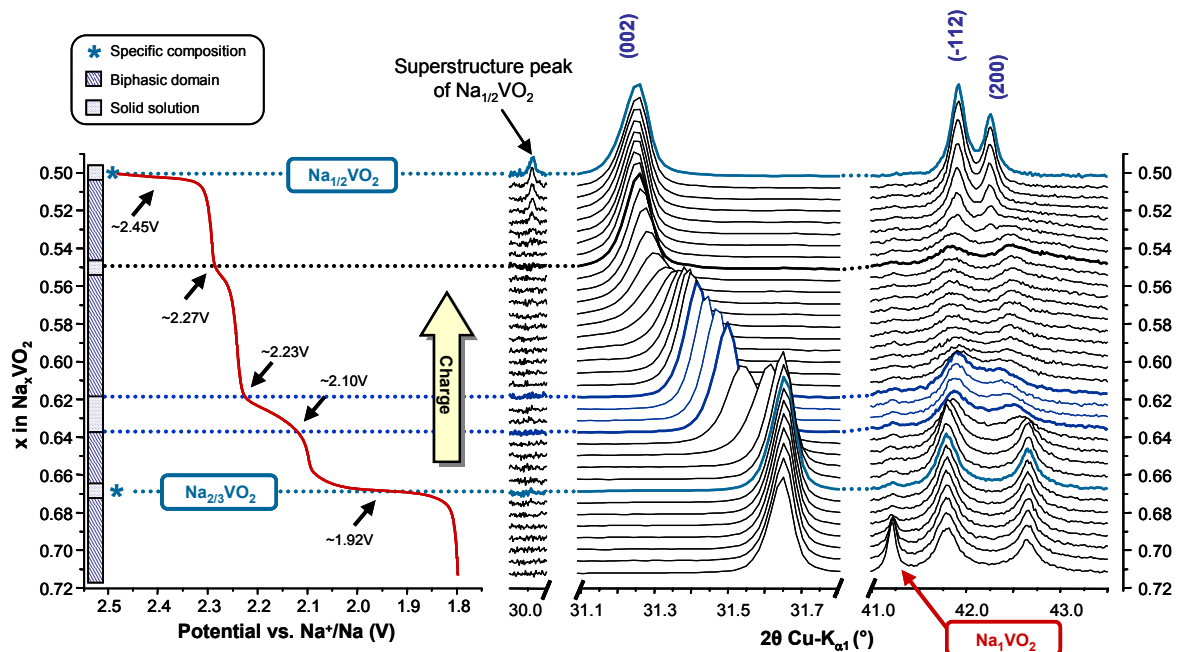
$$\begin{aligned}\vec{a}_{\text{mon}} &= 2\vec{a}_{\text{hex}} + \vec{b}_{\text{hex}} \\ \vec{b}_{\text{mon}} &= \vec{b}_{\text{hex}} \\ \vec{c}_{\text{mon}} &= -\frac{4}{3}\vec{a}_{\text{hex}} - \frac{2}{3}\vec{b}_{\text{hex}} + \frac{1}{3}\vec{c}_{\text{hex}}\end{aligned}$$

Le paramètre  $a_{\text{mon}}$  est égal à  $\sqrt{3} a_{\text{hex}}$ ,  $b_{\text{mon}}$  est égal à  $b_{\text{hex}}$  et on a la relation  $c_{\text{mon}} \sin \beta = c_{\text{hex}} / 3$ . L'angle  $\beta$  est proche de  $122^\circ$ . Il convient de noter qu'une deuxième maille monoclinique de même volume peut être déduite de la maille hexagonale par la matrice suivante :

$$\begin{aligned}\bar{a}_{\text{mon}} &= 2\bar{a}_{\text{hex}} + \bar{b}_{\text{hex}} \\ \bar{b}_{\text{mon}} &= -\bar{b}_{\text{hex}} \\ \bar{c}_{\text{mon}} &= -\frac{2}{3}\bar{a}_{\text{hex}} - \frac{1}{3}\bar{b}_{\text{hex}} - \frac{1}{3}\bar{c}_{\text{hex}}\end{aligned}$$

Dans cette seconde maille monoclinique, l'angle  $\beta$  est proche de  $107^\circ$ . Le choix de l'angle  $\beta$  a une influence directe sur l'indexation du diffractogramme. Afin de rester cohérent avec la littérature [6, 29, 34, 68], nous avons choisi de décrire la structure des phases O'3 avec la maille à  $\beta \approx 122^\circ$  et, comme on le verra par la suite, celle des phases P'3 avec la maille à  $\beta \approx 107^\circ$ . Ce choix permet en outre de relier la valeur de l'angle  $\beta$  au glissement des feuillets  $[\text{VO}_2]$  dans le plan (a,b).

Un agrandissement des pics les plus intenses est représenté sur la **Figure 22** avec la courbe électrochimique en vis-à-vis. La courbe en GITT a été remplacée par la courbe en courant continu pour plus de clarté, les variations observées étant les mêmes entre les deux courbes. On observe une très bonne corrélation entre les variations de la courbe électrochimique et les changements structuraux.



**Figure 22** : Agrandissement des raies (002), (-112) et (200) des phases O'3- $\text{Na}_x\text{VO}_2$  obtenus par DRX in situ. La courbe électrochimique a été placée en vis-à-vis. Le diagramme déterminé à partir des changements structuraux est représenté à gauche.

Dans le domaine de composition  $0.67 > x > 0.64$ , la position des pics de diffraction change continuellement, ce qui suggère un comportement de type solution solide. Cependant dans cette hypothèse aucun élargissement des pics de diffraction n'est attendu ; ici le pic (002) s'élargit à mi-composition. On peut imaginer que ce pic élargi serait en fait composé de deux pics accolés qui traduisent l'existence d'un domaine biphasé entre deux phases possédant des paramètres de maille très proches. Une observation similaire peut être faite pour le plateau entre  $0.62 > x > 0.55$ . Le plateau observé à  $0.55 > x > 0.50$  est caractéristique d'un domaine biphasé, comme le montre le changement graduel de l'intensité des pics.

Entre ces domaines biphasés, les diffractogrammes apparaissent monophasés. C'est le cas entre 0.64 et 0.62, où les diffractogrammes montrent une évolution progressive des paramètres de maille. Cela correspond à un domaine dit de solution solide. Le déplacement du pic (002) sans changement de sa largeur à mi-hauteur est caractéristique de ce comportement. Une phase unique est aussi observée aux compositions particulières  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  et  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , dont les structures seront décrites plus en détail dans le **Chapitre C.IV.2** et **Chapitre C.V.2**. Des pics supplémentaires pour la composition  $x = 0.50$ , apparents sur la **Figure 20** à  $2\theta = 26.7, 30.0^\circ$  et  $39.5^\circ$ , ne sont pas indexés dans la maille monoclinique. Ces pics additionnels suggèrent une surstructure pour  $\text{O}^3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , qui sera discutée plus loin.

Le diagramme de phase du système  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  déduit des remarques précédentes est représenté sur la **Figure 22**. Les grandes variations de potentiel sur la courbe électrochimique autour de 1.92 V et 2.45 V correspondent aux phases de compositions particulières  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  et  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  respectivement, tandis que la variation continue entre 2.10 V et 2.23 V coïncide avec un domaine de solution solide entre  $0.64 > x > 0.62$ . Le petit saut de potentiel à 2.27 V pourrait peut-être correspondre à un domaine monophasé de composition proche de  $\text{Na}_{\sim 0.55}\text{VO}_2$ . Il est cependant associé à un élargissement important des raies (-112) et (200), ce qui révèle un certain désordre de la structure à cette composition. Une explication de cet élargissement sera apportée dans le **Chapitre D.IV.3**. Ces divers domaines monophasés sont séparés par des domaines biphasés qui se traduisent par des plateaux sur la courbe électrochimique. Cela montre encore la bonne corrélation qui existe entre la courbe électrochimique et les changements structuraux qui se produisent au cours de la désintercalation.

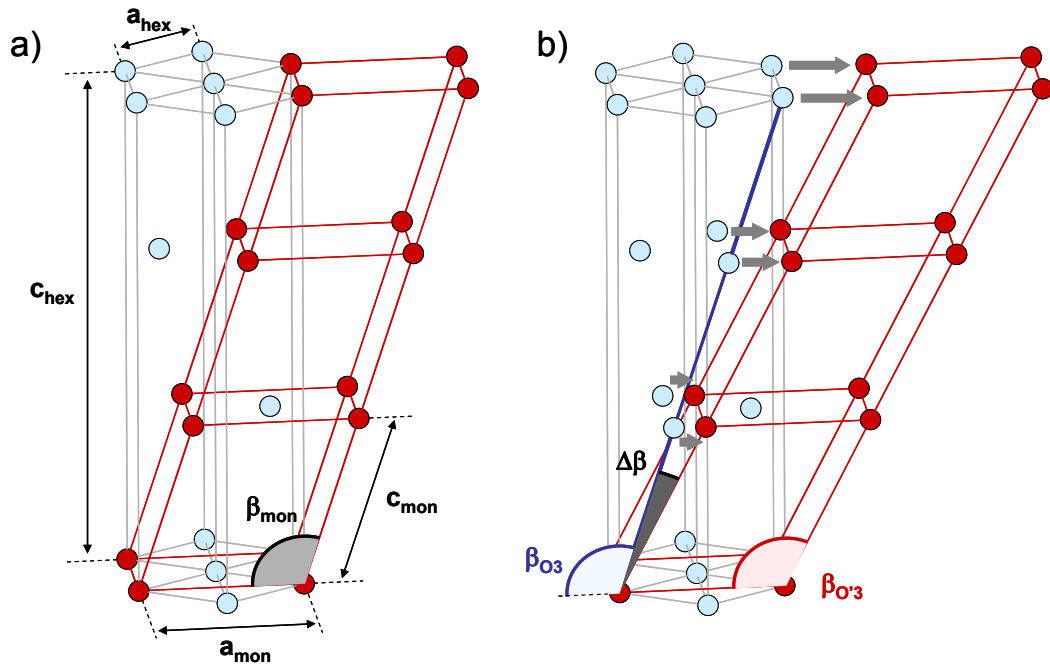
### C.III.2. Paramètres de maille des phases O'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>

Chaque diffractogramme a été affiné par la méthode de Le Bail en utilisant la maille monoclinique précédemment décrite (les pics de surstructure n'ont pas été considérés). Les paramètres de maille déterminés pour chaque domaine monophasé sont donnés dans le **Tableau 2**. Afin de permettre la comparaison avec les phases désintercalées, la structure de O3–Na<sub>1</sub>VO<sub>2</sub> a été décrite dans la maille monoclinique ( $\beta \approx 122^\circ$ ). La correspondance entre la maille monoclinique et la maille hexagonale est rappelée sur la **Figure 23**.

	Na <sub>1</sub> VO <sub>2</sub>	Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub>	Na <sub>~0.63</sub> VO <sub>2</sub>	Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub>
<b>a (Å)</b>	5.1929(3)	4.969(3)	4.950(6)	4.968(2)
<b>b (Å)</b>	2.9981(2)	2.866(2)	2.864(3)	2.852(2)
<b>c (Å)</b>	6.3875(7)	6.622(3)	6.606(7)	6.644(3)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	122.819(11)	121.72(4)	120.85(10)	120.86(4)
<b>Distance interfeuille c sin <math>\beta</math> (Å)</b>	5.3687(12)	5.633(5)	5.678(12)	5.709(5)
<b>Déformation du réseau triangulaire a/b</b>	$\sqrt{3} \approx 1.732$	1.734(2)	1.728(4)	1.741(2)
<b>Décalage de l'empilement <math>\Delta\beta</math> (°)</b>	0	-1.24(7)	-0.6(2)	-0.68(6)

**Tableau 2** : Paramètres de maille déterminés à partir des diagrammes de DRX in situ lors du cyclage d'une batterie ayant O3–NaVO<sub>2</sub> en tant que matériau initial à l'électrode positive à différentes compositions.

Les changements des paramètres de maille sont assez faibles ; on trouve des valeurs proches pour de faibles écarts de compositions. Les résultats font apparaître de fortes corrélations entre les différents paramètres de maille lors de l'affinement. Ainsi pour la solution solide  $0.64 > x > 0.62$ , bien qu'une tendance soit clairement observée (**Figure 22**) pour la position du pic (002) corrélée à la distance interfeuille qui augmente, la précision des données ne nous permet pas de trouver de tendance significative de l'évolution des paramètres de maille dans la solution solide. Une valeur moyenne est donc ici utilisée pour la composition moyenne Na<sub>~0.63</sub>VO<sub>2</sub>. Les paramètres de Na<sub>~0.55</sub>VO<sub>2</sub> ne sont pas donnés car le recouvrement important des raies à cette composition empêche un affinement convenable des paramètres de maille.



**Figure 23** : (a) Schéma représentant la relation entre la maille hexagonale et la maille monoclinique dans un réseau O3 idéal. (b) Schéma qui met en évidence le glissement des feuillets entre la structure O3 distordue (en rouge) et la structure O3 idéale (en bleu) qui se traduit par  $\Delta\beta$ . Seuls les atomes de vanadium sont représentés.

La comparaison des paramètres de maille des phases désintercalées  $Na_xVO_2$  ( $x < 2/3$ ) avec  $NaVO_2$  conduit à certains points :

1) La distance interfeuillelet s'obtient en calculant  $c \sin \beta$ . Elle est plus importante pour les phases désintercalées et augmente quand le taux de sodium diminue. Comme on l'a vu dans le **Chapitre A.IV.1**, cette observation est classique dans les oxydes lamellaires et résulte de l'augmentation des répulsions entre couches oxygénées lorsqu'on crée des lacunes dans l'espace interfeuillelet. La **Figure 22** montre que les variations de potentiel électrochimique sont fortement corrélées aux variations de la position du pic (002), qui dépend de la distance interfeuillelet dans le système monoclinique ( $d_{002} = c \sin \beta / 2$ ).

2) La valeur du paramètre b (et  $a \approx \sqrt{3} b$ ) est plus faible dans les phases désintercalées et diminue quand le taux de sodium diminue. Ceci traduit la diminution des distances V-V quand on oxyde  $V^{3+}$  en  $V^{4+}$ , conformément aux remarques faites dans le **Chapitre A.IV.1**.

3) Un des paramètres caractérisant la distorsion monoclinique est le rapport a/b, qui traduit la déformation du réseau triangulaire formé par les atomes de vanadium. Sa valeur est  $\sqrt{3}$  dans



une structure idéale (O3). De larges écarts à la valeur idéale ( $a/b \approx 1.85$ ) ont été observés dans les oxydes  $O'3-NaMnO_2$  [2] et  $O'3-NaNiO_2$ , [1] à cause d'un effet Jahn-Teller marqué des ions  $Mn^{3+}$  ou  $Ni^{3+}$  qui conduit à une déformation des octaèdres  $MO_6$ . Dans les phases  $O'3-Na_xVO_2$ , le rapport  $a/b$  reste proche de  $\sqrt{3}$ . On peut donc supposer que l'effet Jahn-Teller n'est pas présent dans les phases au vanadium, conformément à ce que l'on attend pour des ions en configuration électronique  $d^2$  ou  $d^1$ . On peut toutefois remarquer que le rapport  $a/b$  observé dans  $NaVO_2$  à très basse température ( $T = 20$  K) est proche de 1.75, [25] cette déformation très faible résultant d'une mise en ordre orbitaire. Le rapport  $a/b$  dans  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  est proche de cette valeur et, comme on le montrera dans le **Chapitre C.IV.2**, une mise en ordre des distances V-V est effectivement observée à cette composition.

4) Un autre paramètre caractérisant la distorsion monoclinique est  $\Delta\beta$ , qui est la différence entre l'angle  $\beta_{O'3}$  expérimental de la maille monoclinique et l'angle  $\beta_{O3}$  d'une structure idéale non distordue. Il rend compte d'un décalage de l'empilement dans le plan (a,b) par rapport à une structure idéale (O3), comme illustré sur la **Figure 23**. Son calcul dans la maille monoclinique avec  $\beta \approx 122^\circ$  est donné par :

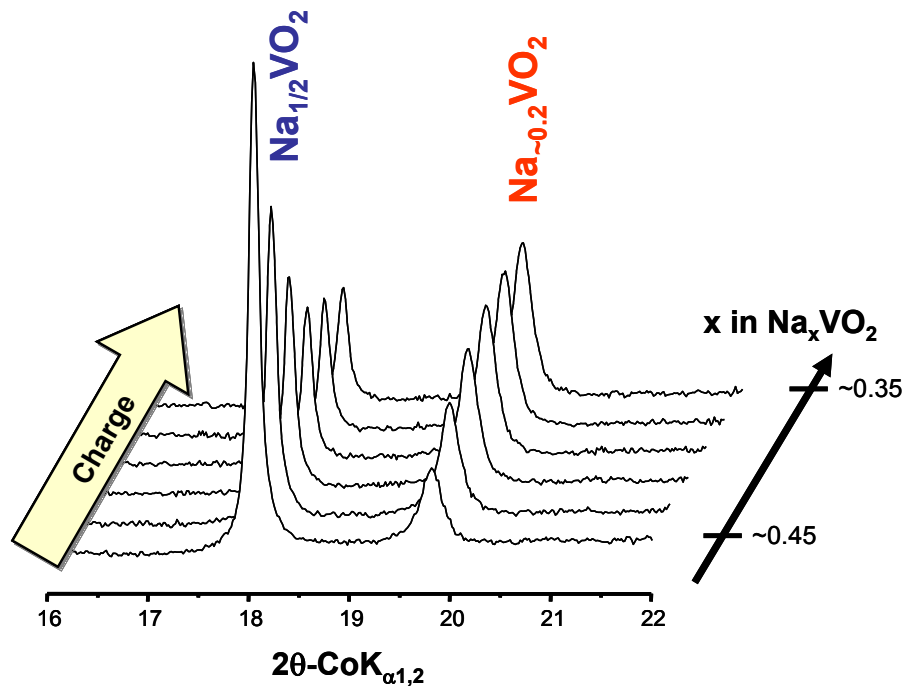
$$\Delta\beta = \beta_{O3} - \beta_{O'3} = 90 + \arctan\left(\frac{2a}{3c \sin \beta}\right) - \beta$$

Dans le cas des oxydes  $O'3-Na_{0.75}CoO_2$  [14] ou  $O'3-Na_{\sim 0.8}Ni_{0.6}Co_{0.6}O_2$ , [68] le rapport  $a/b$  est proche de  $\sqrt{3}$  mais  $\Delta\beta$  est de l'ordre de  $-6^\circ$ . Ce glissement des feuillettes a été interprété comme étant une forme intermédiaire entre un empilement O3 et P3. Dans le cas des phases  $O'3-Na_xVO_2$ , la valeur de  $\Delta\beta$  est très faible ( $\Delta\beta \approx -0.9^\circ$ ). Cela signifie que la structure O'3 des phases au vanadium est très peu distordue par rapport à une structure O3 idéale.

### C.III.3. Domaine irréversible

La structure adoptée par le matériau lorsque la désintercalation est poursuivie dans le domaine irréversible ( $x < 1/2$ ) a été observée en partie par DRX in situ. L'expérience décrite précédemment s'est terminée avec le matériau à une composition proche de  $Na_{\sim 0.45}VO_2$ . Pour des raisons logistiques, le montage a dû être transféré sur un autre diffractomètre fonctionnant avec la radiation  $Co-K\alpha_{1,2}$  ( $\lambda_1 = 1.7890$  Å;  $\lambda_2 = 1.7929$  Å). La charge de la cellule a été poursuivie en mode GITT, avec des charges de 2 heures à C/100 entrecoupées par des relaxations de 6 h. L'évolution du diffractogramme à bas angles est représentée sur la

**Figure 24.** La raie (001) de  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à  $2\theta \approx 18^\circ$  diminue tandis qu'une deuxième raie croît à  $2\theta \approx 20^\circ$ . La position de ce dernier pic correspond à la raie (002) de la phase  $\text{Na}_{\sim 0.2}\text{VO}_2$  décrite au **Chapitre C.VI**. On a donc un domaine biphasé comme le laissait supposer la courbe électrochimique (**Figure 17**) qui montre un plateau entre  $x = 1/2$  et  $x \approx 0.2$ .



**Figure 24 :** Raies (00 $l$ ) sur les diagrammes de DRX obtenus in situ lors de la charge d'une batterie avec  $\text{O3-NaVO}_2$  en tant que matériau de départ à l'électrode positive dans le domaine irréversible ( $x < 1/2$ ).

On observe que la raie de  $\text{Na}_{\sim 0.2}\text{VO}_2$  se trouve à une position en  $2\theta$  plus élevée que celle de  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , ce qui signifie qu'en désintercalant le sodium à  $x < 1/2$ , la distance interfeuillelet diminue. Cette tendance est opposée à ce que l'on observe habituellement dans les oxydes lamellaires (**Chapitre A.IV.1**). On peut remarquer que la désintercalation de  $\text{O3-LiNiO}_2$  et  $\text{O3-LiCoO}_2$  à des compositions inférieures à  $x = 1/2$  conduit aussi à une diminution de la distance interfeuillelet. [69-71] Le retrait des ions lithium entraîne une augmentation de la covalence des feuillettes  $[\text{MO}_2]$ , ce qui a pour effet de diminuer les répulsions entre feuillettes. Lorsque la désintercalation est poursuivie jusqu'à  $x \approx 0$ , la structure formée correspond alors à la structure-type  $\text{CdI}_2$ , les liaisons entre feuillettes étant principalement de type Van der Waals. On appelle cet empilement O1. Cependant dans ce cas la désintercalation est réversible.

Une interprétation différente avait été apportée pour la désintercalation de  $\text{O3-NaTiO}_2$  ; [6] lorsque le matériau est désintercalé électrochimiquement pour des compositions inférieures à

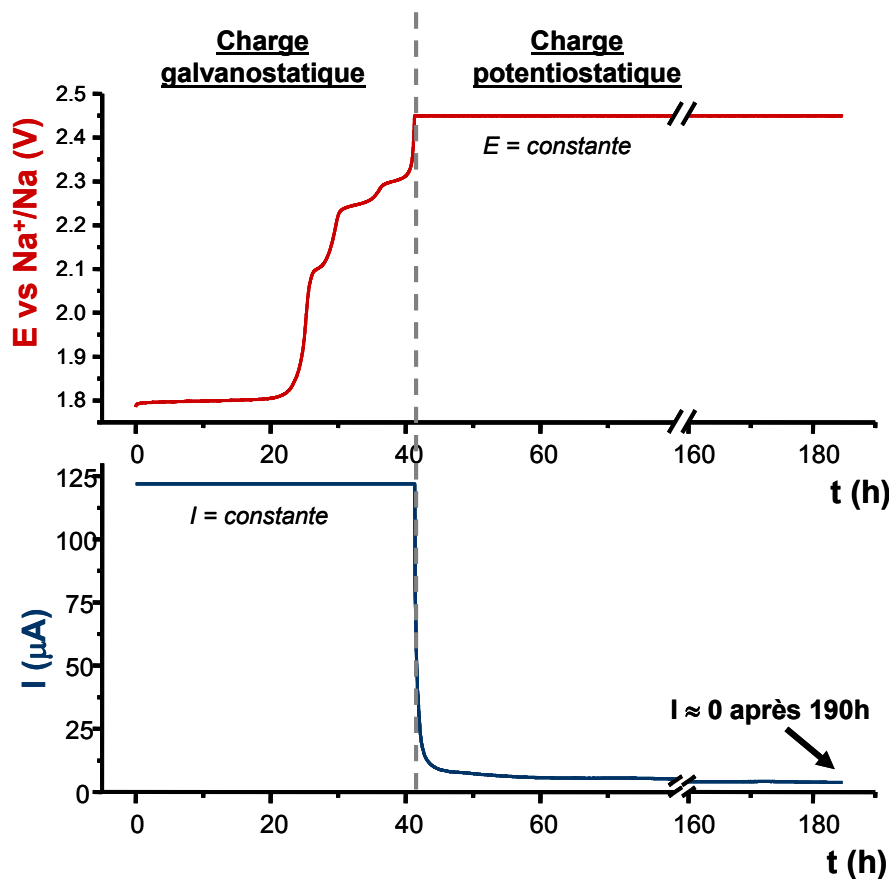
$\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_2$ , le matériau montre une distance interfeuille qui diminue et le cyclage devient irréversible. Cela avait été interprété par un déplacement des atomes de titane dans l'espace interfeuille, le matériau formé tendant vers une organisation 3D. Une étude théorique récente [72] a d'ailleurs montré que la diffusion de l'élément de transition vers l'interfeuille était plus facile dans  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  que dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , et les auteurs prévoient une énergie d'activation comparable dans les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ . Cette diffusion du métal de transition requiert une forte énergie d'activation et, comme observé expérimentalement, la polarisation de la cellule doit être élevée. Le comportement électrochimique observé dans les phases  $\text{O}'3\text{-Na}_x\text{VO}_2$  est plus proche de ce dernier cas. Ce mécanisme permet de proposer une structure pour  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$  au **Chapitre C.VI**.

## C.IV. Synthèse potentiostatique de la phase $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$

Afin de déterminer plus en détails leur structure et leurs propriétés physiques, certaines compositions  $\text{O}'3\text{-Na}_x\text{VO}_2$  ont été obtenues par synthèse potentiostatique. Un intérêt particulier a été apporté à la composition  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  car les observations faites en DRX in situ lors du cyclage d'une batterie ayant  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive ont permis de mettre en évidence une surstructure à cette composition. La détermination structurale à partir du diffractogramme de poudre de  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  obtenue par synthèse potentiostatique sera détaillée, puis les premières mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique seront présentées.

### C.IV.1. Désintercalation électrochimique

Le principe et les conditions expérimentales de la synthèse potentiostatique sont expliqués au **Chapitre B.V**. Pour la synthèse de  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  par la méthode potentiostatique, le potentiel de la batterie a été fixé à 2.45 V. La courbe électrochimique est représentée sur la **Figure 25**. On parvient à synthétiser le matériau à cette composition de manière très reproductible. On remarque que systématiquement le potentiel redescend à 2.35 V lorsqu'on laisse relaxer la cellule après la réaction potentiostatique, ce qui est cohérent avec la courbe GITT (**Chapitre C.II.2**). Le potentiel d'équilibre de cette phase est probablement plus proche de 2.35 V.

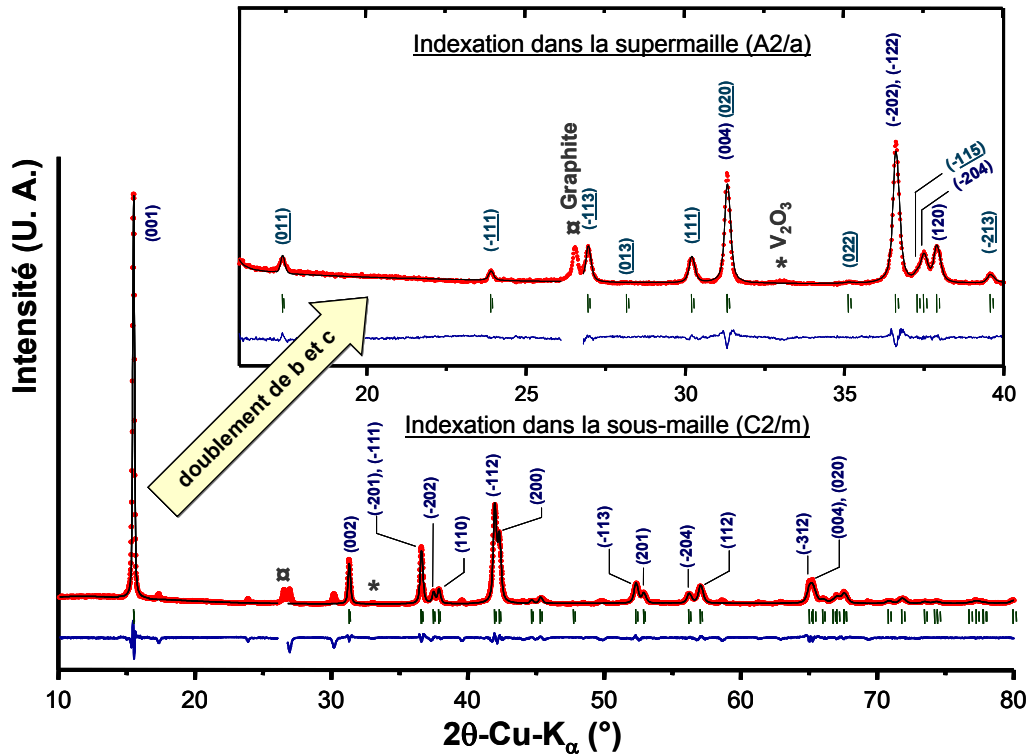


**Figure 25** : Evolution du potentiel et de l'intensité d'une batterie ayant  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  en tant que matériau de départ à l'électrode positive désintercalée jusqu'à la composition  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  par la méthode potentiostatique.

## C.IV.2. Structure de la phase $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$

### C.IV.2.a. Structure à température ambiante

Le diffractogramme de la phase  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  obtenu par synthèse potentiostatique est représenté sur la **Figure 26**. Le graphite (ajouté lors du montage de la batterie) ainsi que  $\text{V}_2\text{O}_3$  en petite quantité (présent dans le  $\text{NaVO}_2$  de départ) sont visibles. Le diagramme s'indexe dans une maille monoclinique (groupe d'espace  $C2/m$ ) avec les paramètres  $a = 4.972(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.8554(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.650(3) \text{ \AA}$  et  $\beta = 120.82(2)^\circ$ , en accord avec ceux déterminés en DRX in situ. Toutefois certains pics de faible intensité ne sont pas indexés. Il est possible d'indexer ces pics avec une maille plus grande, en doublant les paramètres  $b$  et  $c$ . Toutes les raies du diffractogramme sont alors indexées, comme le montre la **Figure 26** et les extinctions systématiques correspondent au groupe d'espace  $A2/a$ .



**Figure 26** : Indexation du diffractogramme de la phase O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> dans la sous-maille monoclinique (C2/m). La position des raies du graphite (□) et de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (\*) sont mentionnées. L'encart montre l'indexation des raies de surstructure en utilisant la supermaille (A2/a).

Afin de décrire la structure dans un groupe d'espace standard (C2/c), nous avons permuté les axes a et c. La transformation de la sous-maille (C2/m) à la maille de surstructure (C2/c) dans la convention axiale que nous avons choisie est donnée par :

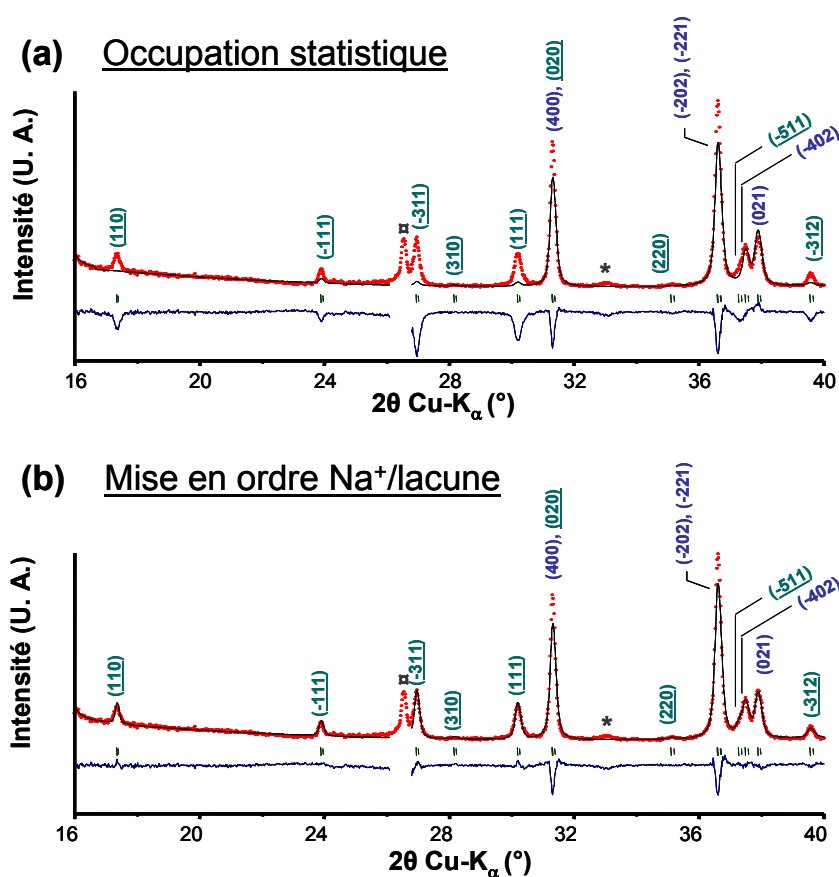
$$\begin{aligned} \bar{a}_{\text{supermaille}} &= 2 \bar{c}_{\text{sous-maille}} \\ \bar{b}_{\text{supermaille}} &= -2 \bar{b}_{\text{sous-maille}} \\ \bar{c}_{\text{supermaille}} &= \bar{a}_{\text{sous-maille}} \end{aligned}$$

Tous les pics sont alors indexés et les paramètres de la supermaille sont :  $a = 13.299(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7104(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9713(6) \text{ \AA}$  and  $\beta = 120.824(9)^\circ$ .

Pour la détermination structurale, la position atomique du vanadium a été déterminée en utilisant le programme de charge-flipping *Superflip* inclus dans *Jana2006*, en entrant une composition de départ Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> (Z=8). L'algorithme trouve une position 8f (x ; y ; z) pour le vanadium avec  $x \approx 0.25$ ,  $y \approx 0.13$  et  $z \approx 0.22$ . Les positions des autres atomes ont été déduites à partir des cartes de Fourier différence. Deux positions 8f situées à  $\sim 2 \text{ \AA}$  de la position de V ont été trouvées :  $x \approx 0.36$ ,  $y \approx 0.13$ ,  $z \approx 0.25$  assignée à O1 et  $x \approx 0.15$ ,  $y \approx 0.12$ ,  $z \approx 0.20$

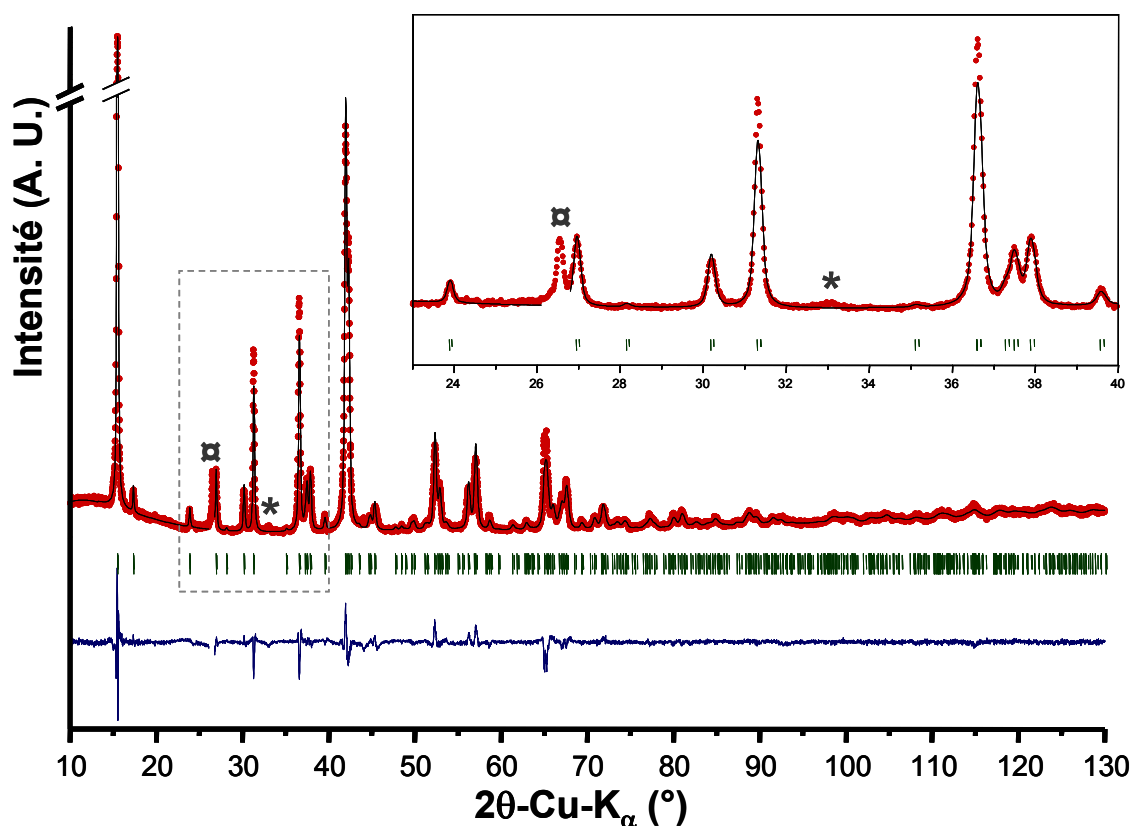
assignée à O2. Une nouvelle carte de Fourier différence nous a permis de localiser les atomes de sodium. Ils peuvent occuper deux positions 4e (0 ; y ; 1/4) situées à  $\sim 2.3$  Å des positions de l'oxygène :  $y \approx 0.35$  assignée à Na1 et  $y \approx 0.68$  assignée à Na2.

Une occupation totale de ces deux positions correspond à la composition  $\text{Na}_1\text{VO}_2$ . On peut donc s'attendre à deux possibilités de distribution des atomes de sodium afin de respecter la composition expérimentale  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  : une répartition statistique des atomes de sodium avec chaque site occupé à 50 % ou une mise en ordre avec un seul site occupé et l'autre vide. Lorsqu'une distribution statistique des sites du sodium est choisie, les pics correspondant au doublement des paramètres de maille ne sont pas bien affinés par le profil calculé comparé au cas où seulement un seul site est occupé, comme le montre la **Figure 27**. Il y a donc une mise en ordre des atomes de sodium dans l'interfeuillet et celle-ci est à l'origine de la surstructure. L'occupation de l'un ou l'autre des sites (Na1 ou Na2) conduit en fait à la même structure après affinement, avec un décalage de l'origine.



**Figure 27** : Affinement structural selon l'hypothèse choisie pour l'occupation des sites du sodium. L'intensité des raies de surstructures est mieux décrite par le modèle où seul un seul site est occupé.

Pour l'affinement Rietveld à partir des positions précédemment déterminées, les régions où le graphite et  $V_2O_3$  sont visibles ont été exclues. Les paramètres de déplacement atomiques ( $B_{iso}$ ) de O1 et O2 ont été choisis égaux. Après un premier affinement, tous les  $B_{iso}$  étaient négatifs, ce qui est un signe d'absorption. Cet effet a été corrigé en affinant un facteur correctif décrivant l'absorption par des poudres dans la géométrie Bragg-Brentano. [62] Le profil de l'affinement Rietveld de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  est donné sur la **Figure 28**. Les positions atomiques et les distances interatomiques déterminées à partir de l'affinement sont détaillées dans les **Tableaux 3** et **4** respectivement. Une représentation de la structure en perspective est donnée sur la **Figure 29**.



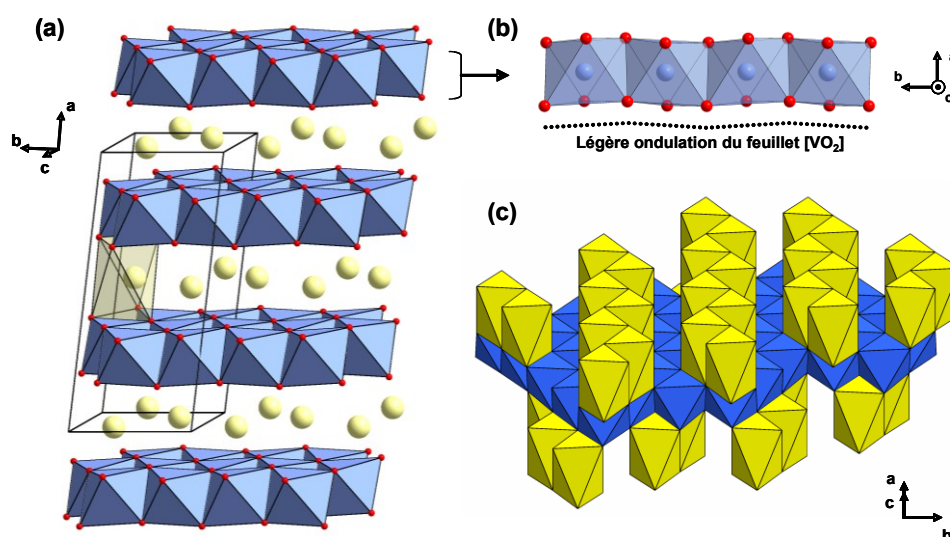
**Figure 28** : Profil de l'affinement du diagramme de DRX de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  avec la méthode de Rietveld à 298 K. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural.

O'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 8) ; C2/c						
a = 13.299(2) Å ; b = 5.7104(6) Å ; c = 4.9713(6) Å ; β = 120.824(9)°						
Atome	Wyckoff	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	8f	0.2487(6)	0.3666(11)	0.2276(13)	0.9(2)	1
O1	8f	0.3522(14)	0.124(3)	0.222(4)	1.0(2)	1
O2	8f	0.1614(13)	0.128(3)	0.291(4)	1.0(2)	1
Na	4e	0	0.301(2)	1/4	1.2(5)	1

**Tableau 3** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de rayons X de la phase O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 300 K avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 9.01$ ,  $R_{Bragg} = 8.98$ ,  $\chi^2 = 2.34$ .

Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)	
<u>Distances V-V</u>		<u>Distances V-O</u>		<u>Distances Na-O</u>	
V- V	1× 2.641(10)	V- O2	1× 1.92(2)	Na- O2	2× 2.28(2)
	2× 2.863(9)	O1	1× 1.931(16)	O1	2× 2.377(14)
	2× 2.916(10)	O2	1× 1.94(2)	O1	2× 2.65(2)
	1× 3.002(11)	O1	1× 1.96(2)	<u>Distances Na-Na</u>	
		O2	1× 2.055(17)	Na- Na	2× 3.367(12)
		O1	1× 2.09(2)		2× 4.243(14)

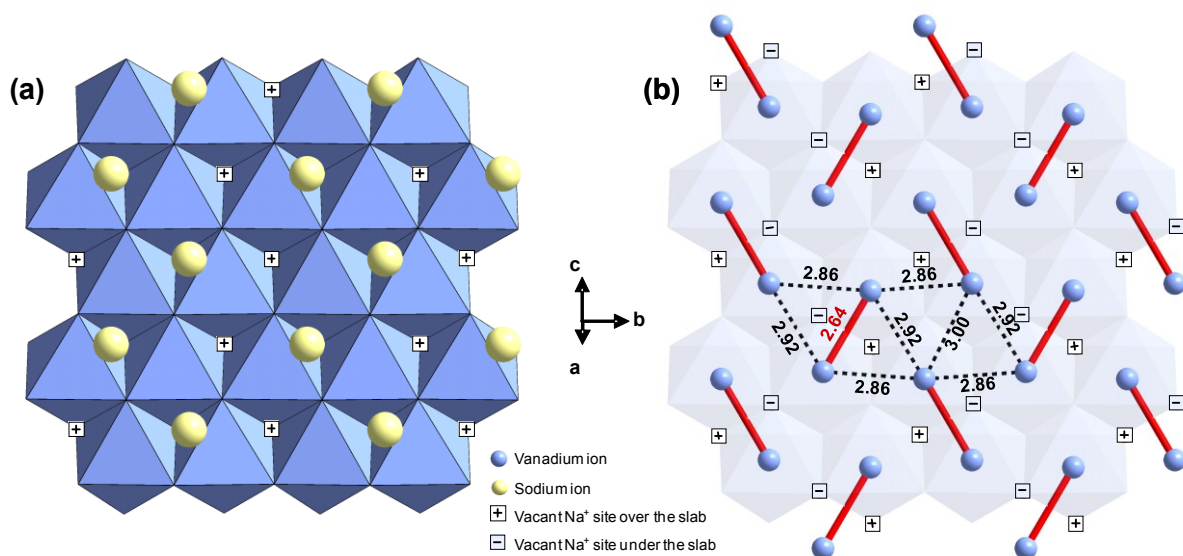
**Tableau 4** : Distances interatomiques déterminées par affinement Rietveld du diagramme de DRX de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 298 K.



**Figure 29** : Schémas de la structure de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>. a) Vue en perspective, montrant l'élongation des octaèdres NaO<sub>6</sub>. b) Feuille [VO<sub>2</sub>] vu de côté montrant la légère ondulation du feuillet. c) Organisation des sites occupés par le sodium dans l'espace interfeuille de part et d'autre du feuillet [VO<sub>2</sub>]



La distance interfeuillet vaut 5.71 Å, tel que déduit de l'étude par DRX in situ. Les octaèdres  $\text{NaO}_6$  sont fortement allongés parallèlement à la direction de l'empilement, comme le montre la **Figure 29**. Comme décrit précédemment, on observe une mise en ordre des ions sodium au sein de l'espace interfeuillet, qui est représentée à la **Figure 30**. C'est la première fois qu'un ordre  $\text{Na}^+$ /lacune est décrit dans une structure  $\text{O}'3$  à la composition  $\text{Na}_{1/2}\text{MO}_2$ . Les ions sodium sont fortement déplacés du centre des sites octaédriques, avec quatre distances  $\text{Na-O}$  longues et deux courtes. Ceci est probablement une conséquence des répulsions  $\text{Na}^+/\text{Na}^+$  car ce déplacement augmente la distance entre les ions  $\text{Na}^+$  par rapport à leur position idéale au centre des octaèdres. Le calcul de la valence de  $\text{Na}^+$  avec la méthode de Brown (Bond Valence Sum ou BVS) [73] est égal à +1.07(2), en bon accord avec la valeur théorique.



**Figure 30** : Schéma perpendiculaire à l'empilement montrant a) l'organisation des ions sodium dans l'espace interfeuillet et b) l'organisation des distances V-V dans les feuillets  $[\text{VO}_2]$ . Les lacunes des ions sodium sont aussi représentées.

L'abaissement de symétrie de rhomboédrique ( $\text{O}3$ ) à monoclinique ( $\text{O}'3$ ) permet la déformation du réseau triangulaire des plans de vanadium. Les ions vanadium sont légèrement décalés du centre des octaèdres  $\text{VO}_6$ , avec des distances  $\text{V-O}$  allant de 1.90 Å à 2.10 Å. Ces distorsions conduisent à l'existence d'une distribution particulière de distances  $\text{V-V}$  longues et courtes. On observe une organisation des ions vanadium en paires, avec des distances  $\text{V-V}$  très courtes (2.64 Å) tandis que les autres distances sont significativement plus longues (de 2.86 Å à 3.00 Å). La valeur de cette distance courte rappelle celle que l'on trouve dans d'autres oxydes de vanadium contenant aussi des paires de vanadium (2.62 Å dans  $\text{VO}_2$ , [74] 2.69 Å dans  $\text{V}_5\text{O}_9$ , [75] 2.69 Å dans  $\text{V}_4\text{O}_7$ , [76] 2.70 Å dans  $\text{V}_2\text{O}_3$  [77]). La valence

calculée pour les atomes de vanadium est +3.55(8), en accord avec un mélange formel de 0.5 V<sup>3+</sup> et 0.5 V<sup>4+</sup> dans Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>.

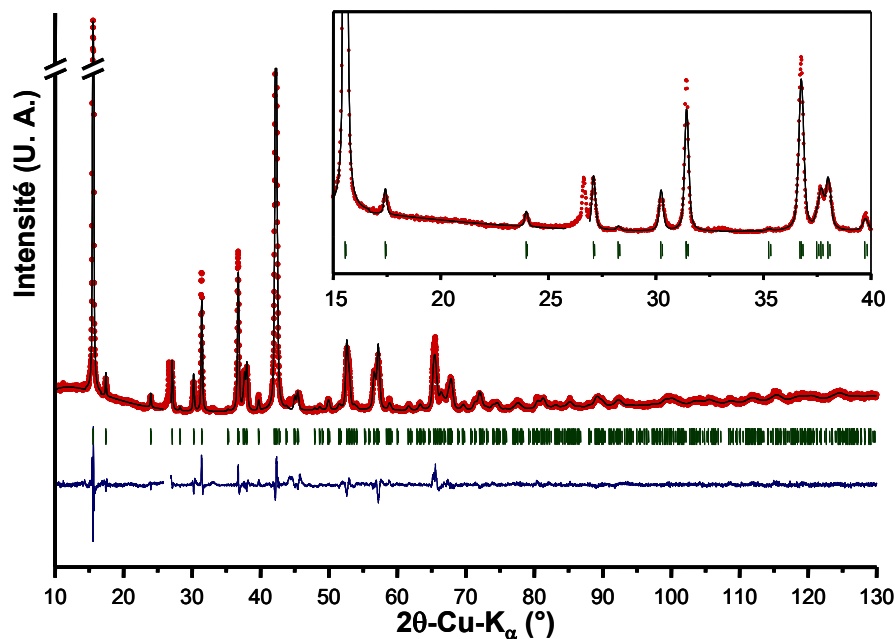
On peut remarquer que la distribution des ions Na<sup>+</sup> dans l'espace interfeuillet est liée à l'organisation des distances V–V au sein des feuillets [VO<sub>2</sub>]. La **Figure 30** montre que les lacunes dans l'espace interfeuillet de chaque côté du feuillet [VO<sub>2</sub>] sont proches des distances V–V les plus courtes ; inversement les ions sodium font face aux distances V–V les plus longues. Ceci est probablement le résultat de la minimisation des répulsions électrostatiques entre les ions V<sup>3+/4+</sup> et les ions Na<sup>+</sup>. La maille ne contenant qu'un seul site cristallographique pour V, aucune mise en ordre à longue distance des charges portées par les ions vanadium n'a pu être mise en évidence par DRX dans O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>.

#### C.IV.2.b. Structure à basse température

Une étude de la structure de O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> par DRX à basse température a été réalisée. L'échantillon est placé au sein d'une chambre sous vide dynamique, les rayons X atteignant la poudre en traversant une fenêtre en kapton. Cette étude n'a pas permis de détecter de transition structurale entre 300 K et 10 K, la même structure est observée à 10 K. On observe seulement une contraction de la maille. Cette contraction est légèrement anisotrope, du fait du caractère bidimensionnel de la structure, comme cela avait été observé dans P2–Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> à basse température en diffraction des neutrons. [19] Le profil de l'affinement Rietveld à 10 K est représenté sur la **Figure 31** et les paramètres atomiques ainsi que les distances interatomiques sont détaillés dans les **Tableaux 5** et **6**, respectivement.

O'3–Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 8) ; C2/c						
a = 13.224(2) Å ; b = 5.6894(8) Å ; c = 4.9539(7) Å ; β = 120.592(11)°						
Atome	Wyckoff	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	8f	0.2491(6)	0.3658(12)	0.2278(16)	0.9(2)	1
O1	8f	0.3529(15)	0.122(4)	0.218(4)	0.8(3)	1
O2	8f	0.1615(15)	0.125(4)	0.292(5)	0.8(3)	1
Na	4e	0	0.306(3)	1/4	0.3(5)	1

**Tableau 5** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diagramme de DRX de O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 10 K avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont R<sub>wp</sub> = 9.81, R<sub>Bragg</sub> = 7.98, χ<sup>2</sup> = 2.69.



**Figure 31** : Profil de l'affinement du diagramme de DRX de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 10 K avec la méthode de Rietveld. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural.

Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)	
<u>Distances V-V</u>		<u>Distances V-O</u>		<u>Distances Na-O</u>	
V- V	1× 2.624(12)	V- O2	1× 1.92(2)	Na- O2	2× 2.28(2)
	2× 2.852(10)	O1	1× 1.917(18)	O1	2× 2.382(16)
	2× 2.910(12)	O2	1× 1.92(2)	O1	2× 2.59(2)
	1× 2.991(12)	O1	1× 1.97(2)	<u>Distances Na-Na</u>	
		O2	1× 2.05(2)	Na- Na	2× 3.315(13)
		O1	1× 2.09(2)		2× 4.277(16)

**Tableau 6** : Distances interatomiques déduites de l'affinement Rietveld obtenu par DRX sur O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 10 K. Les valences des différents cations calculés par la méthode de Brown sont BVS(V) = +3.56(9), BVS(Na) = +1.06(3).

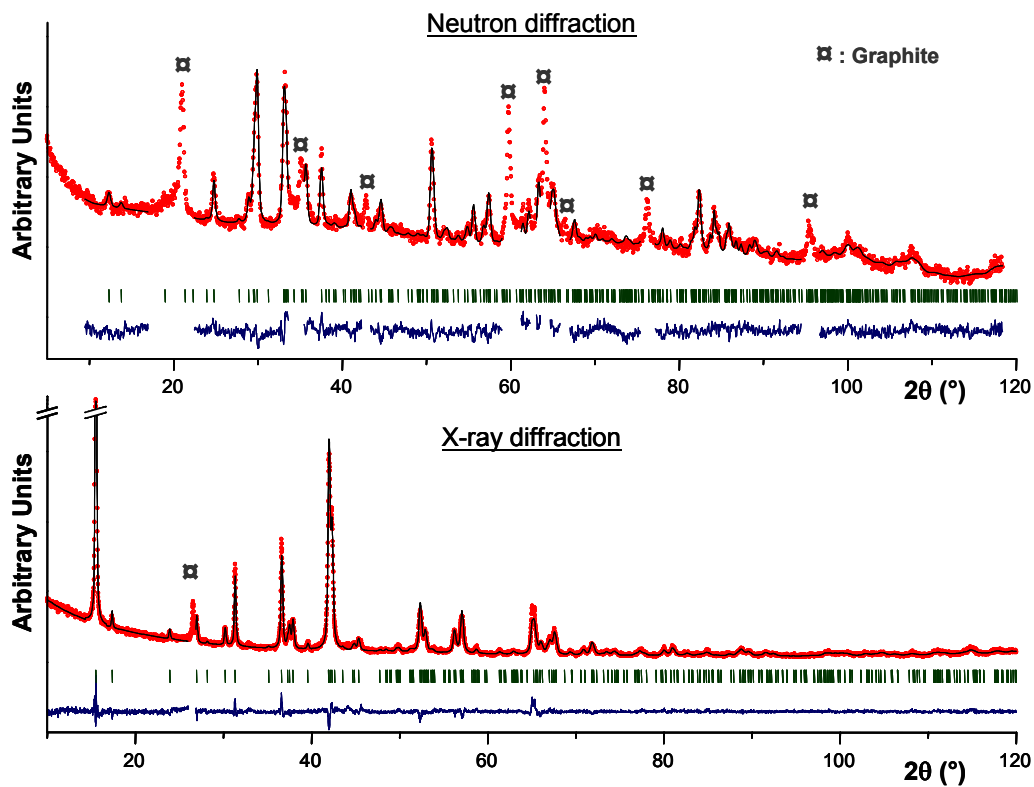
Les valeurs ne font apparaître aucune variation des distances V-O, dans les limites d'incertitudes, entre 300 K et 10 K. Les distances courtes V-V ont une valeur de 2.624(12) Å à 10 K ; cette distance légèrement plus courte que celle déterminée à température ambiante (2.641(10) Å) traduit peut-être des interactions au sein des paires qui sont plus importantes lorsque la température diminue, mais la différence entre ces deux valeurs n'est pas assez significative pour pouvoir l'affirmer.

### C.IV.2.c. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons a été réalisée au LLB de Saclay, en collaboration avec Gilles André, Françoise Damay et Florence Porcher, sur les diffractomètres G4-1 et 3T2. Environ 500 mg de poudre sont placés dans un porte échantillon étanche en vanadium (le vanadium absorbe très peu les neutrons).

Les acquisitions sur le diffractomètre 3T2 ont été effectuées à  $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$  entre  $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$  à 300 K. 3T2 permet une acquisition sur une large gamme d'angles afin de bien caractériser la structure. L'indexation des pics sur le diagramme de diffraction des neutrons est rendu difficile à cause d'un faible rapport signal sur bruit probablement dû à une quantité de poudre insuffisante. On remarque que le graphite, peu gênant en diffraction des rayons X, est très visible en diffraction des neutrons. De plus ces pics présentent une asymétrie importante due à des fautes d'empilement dans la structure du graphite. [78] Pour éviter d'apporter des erreurs dans l'intensité des raies, les régions du diffractogramme où le graphite est visible ont été exclues de l'affinement.

Du fait de ces problèmes, l'affinement des données de diffraction neutronique seules est ardu. Néanmoins nous avons effectué un affinement combiné des données de diffraction RX+neutrons sur le même matériau, qui met à profit les différences de longueurs de diffusion des différents éléments. En effet, le facteur de structure en diffraction des neutrons dépend de la longueur de diffusion  $b$ , ce qui permet d'observer dans notre cas les atomes légers qui diffractent peu en DRX. Ainsi O et Na diffractent plus les neutrons (et malheureusement C aussi, présent dans le graphite), tandis que V, atome relativement lourd bien visible en DRX, diffracte très peu les neutrons ( $b_V \approx 0$ ).



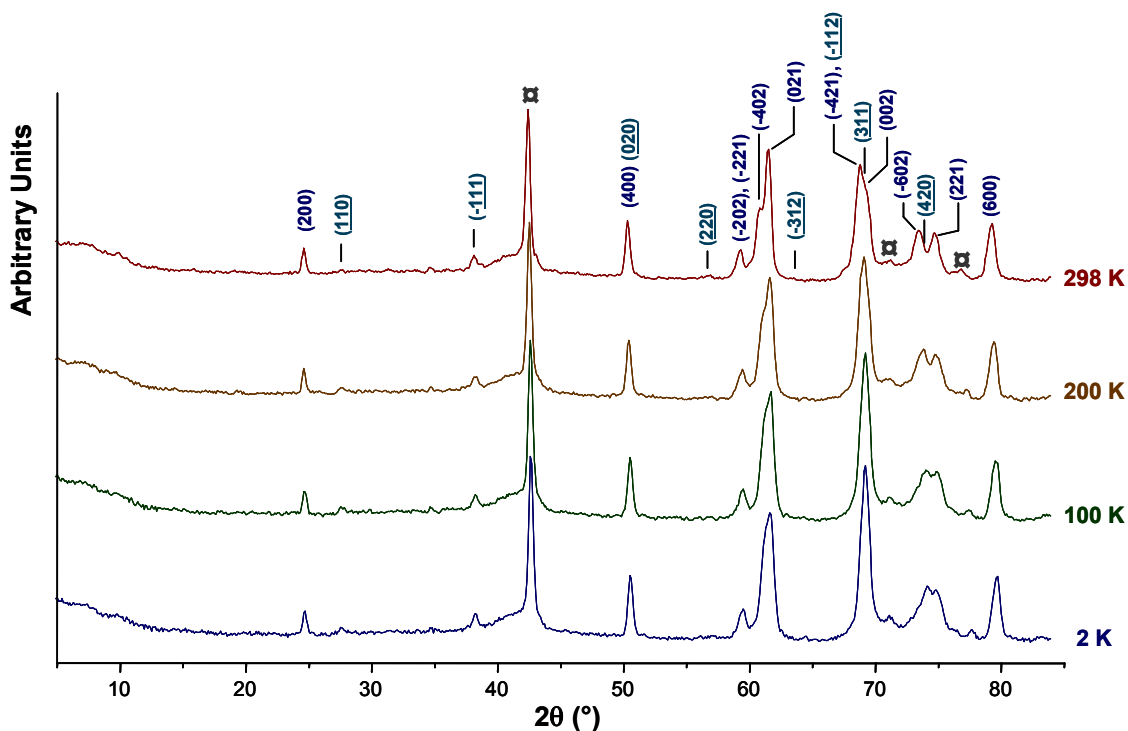
**Figure 32** : Profil de l'affinement Rietveld combiné RX + neutrons de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 300 K. Les raies du graphite sont signalées par □. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural.

Le profil de l'affinement combiné des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> avec la méthode de Rietveld est représenté sur la **Figure 32**. Les intensités déduites du modèle structural déterminé à partir de la DRX seule correspondent assez bien aux intensités observées en diffraction des neutrons. La sensibilité accrue sur les atomes légers réduit les incertitudes sur leurs positions et l'affinement converge très rapidement. Les paramètres structuraux déterminés à partir de l'affinement combiné sont mentionnés dans le **Tableau 7**. Ils confirment le modèle structural déterminé par DRX seule, avec une meilleure précision sur les valeurs.

O <sup>3-</sup> Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 8) ; C2/c						
a = 13.2982(5) Å ; b = 5.7112(2) Å ; c = 4.9712(2) Å ; β = 120.828(3)°						
Atome	Wyckoff	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	8f	0.2498(2)	0.3676(4)	0.2311(5)	0.93(4)	1
O1	8f	0.3529(4)	0.1190(10)	0.2202(10)	0.59(11)	1
O2	8f	0.1660(4)	0.1250(10)	0.2946(10)	0.82(11)	1
Na	4e	0	0.3061(7)	1/4	1.57(12)	1

**Tableau 7** : Paramètres structuraux déterminés par affinement combiné des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons de O<sup>3-</sup>Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 300 K avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 6.01$ ,  $R_{Bragg} = 14.03$ ,  $\chi^2 = 1.23$ .

Les acquisitions sur le diffractomètre G4-1 ont été effectuées à  $\lambda = 2.423$  Å entre  $4^\circ < 2\theta < 84^\circ$  à 298, 200, 100 et 2 K. G4-1 permet de caractériser finement la structure à bas angles à différentes températures, afin de déceler la présence éventuelle d'une structure magnétique. En effet, les neutrons possédant un spin, ceux-ci peuvent être diffractés par une mise en ordre des spins électroniques à longue distance, se traduisant par l'apparition de pics de diffraction magnétiques.



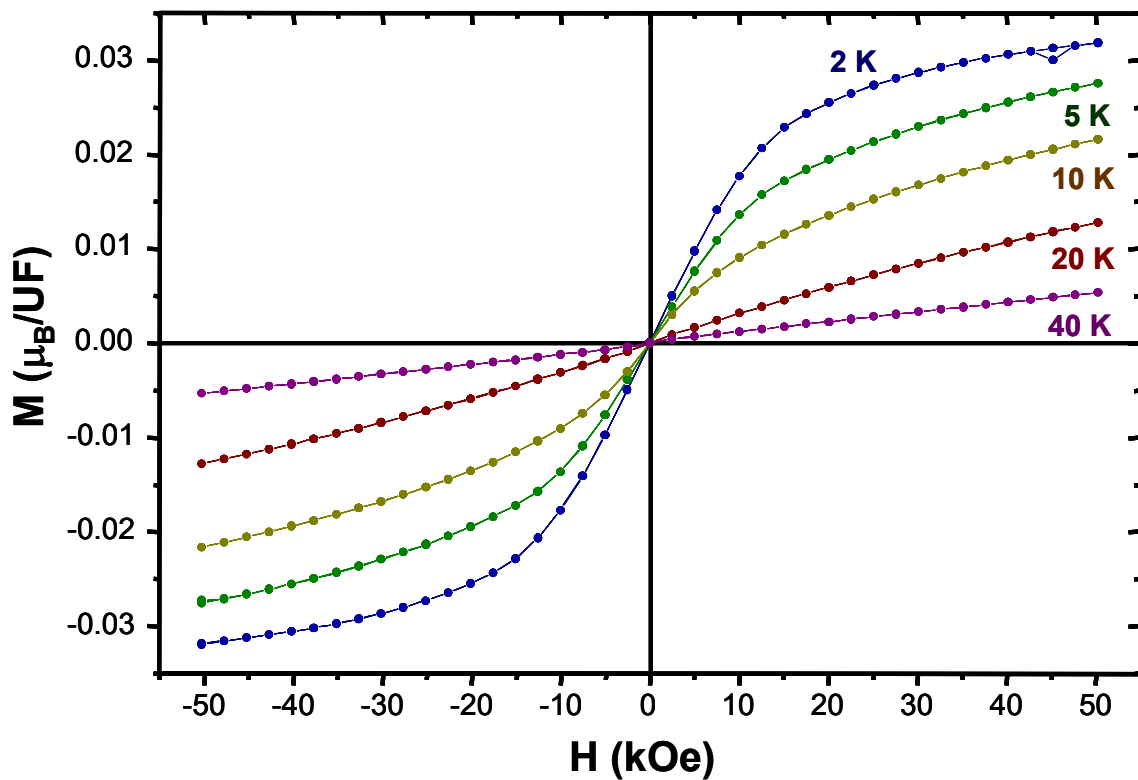
**Figure 33** : Indexation du diffractogramme de la phase O<sup>3-</sup>Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> obtenu par diffraction des neutrons à différentes température sur G4-1.

Les acquisitions à différentes températures sont représentées sur la **Figure 33**. Tous les pics sont indexés dans la maille C2/c. Aucun pic magnétique évident n'est détecté jusqu'à 2 K, ce

qui signifie qu'aucun ordre magnétique à longue distance n'est observé dans  $O'3-Na_{1/2}VO_2$ . Il est possible qu'un ordre magnétique existe tout de même, mais celui-ci n'est ordonné qu'à courte distance, ou bien si le moment porté par les espèces magnétiques est très faible, la qualité des données de diffraction n'est pas suffisante pour observer les pics magnétiques.

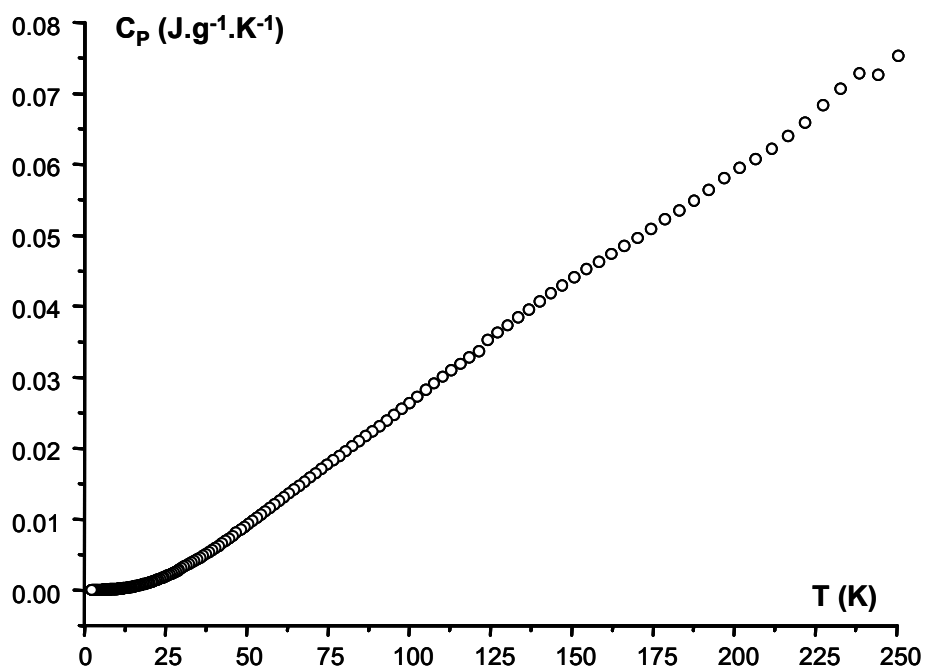
### C.IV.3. Comportement magnétique de la phase $O'3-Na_{1/2}VO_2$

La **Figure 34** représente l'aimantation de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  en fonction du champ à différentes températures. Celle-ci ne fait pas apparaître d'ouverture d'un cycle d'hystérèse. À  $T = 2$  K et pour des champs magnétiques élevés, l'aimantation reste très faible ( $0.03 \mu_B/UF$  pour 50 kOe à 2 K), ce qui peut être le signe de couplages antiferromagnétiques.



**Figure 34** : Aimantation en fonction du champ à différentes températures de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$ .

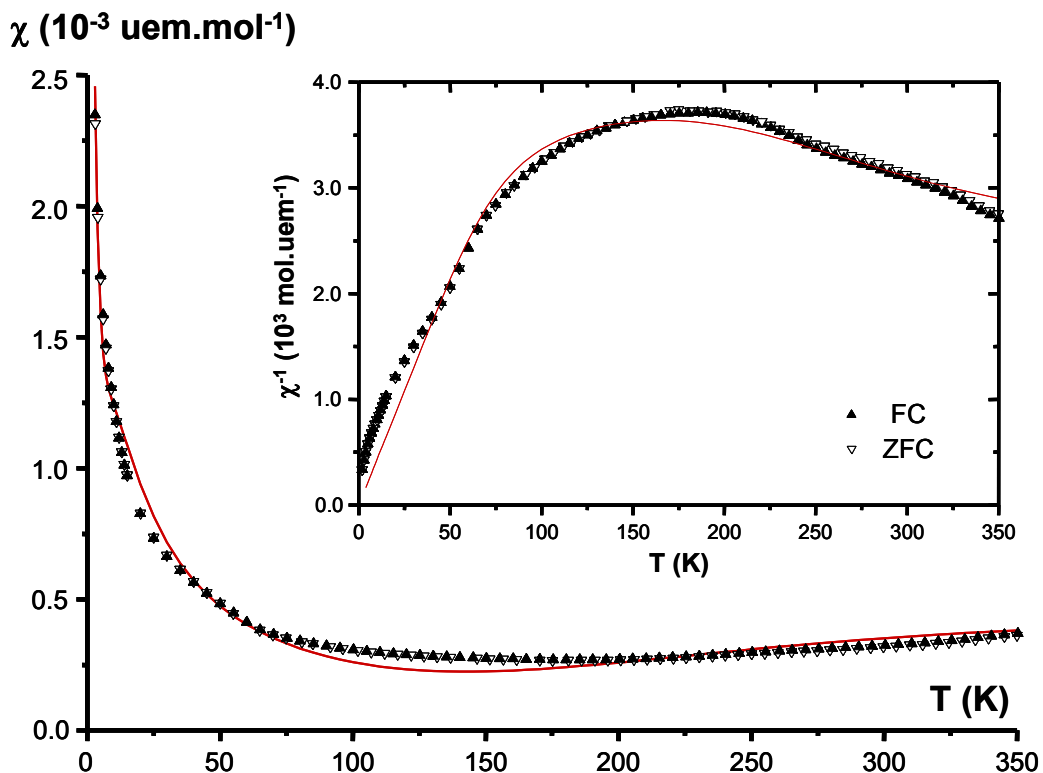
La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température, représentée sur la **Figure 35**, ne montre pas d'anomalie caractéristique d'une mise en ordre magnétique à longue distance.



**Figure 35** : Variation de la chaleur spécifique de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à basse température.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> est représentée sur la **Figure 36**. On n'observe pas de différence entre les courbes FC et ZFC. La susceptibilité augmente pour  $T < 60$  K, ce qui pourrait être attribué à des moments non couplés. Cependant on peut remarquer que les valeurs de la susceptibilité sont très faibles ( $\chi = 2.35 \times 10^{-3}$  uem/mol à  $T = 2$  K) ce qui impliquerait l'existence de forts couplages antiferromagnétiques. Un aspect notable de la courbe est la remontée de la susceptibilité magnétique aux plus hautes températures ( $T > 150$  K). Pour des températures encore plus élevées ( $T > 350$  K), celle-ci devrait éventuellement atteindre un maximum pour ensuite suivre un régime paramagnétique de type Curie-Weiss. Malheureusement il n'est pas possible de connaître la susceptibilité de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à plus haute température car le composé se transforme irréversiblement en une phase P'3 (**Chapitre D.I.1**) à  $T = 370$  K. Cette augmentation de susceptibilité avec la température est la signature de fortes interactions antiferromagnétiques qui pourraient résulter de l'appariement des ions vanadium observé dans la structure.





**Figure 36** : Susceptibilité magnétique de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> mesurée à 1000 Oe. L'encart montre la susceptibilité inverse. La courbe calculée à partir du modèle de paires est montrée en rouge.

Nous avons donc considéré une hypothèse où le magnétisme de O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> serait gouverné par des paires V-V isolées, avec les ions vanadium au sein d'une paire couplés antiferromagnétiquement. D'après l'affinement Rietveld, les atomes de vanadium occupent une seule position atomique avec une valence de +3.55(8), on s'attend donc à trouver une quantité égale de V<sup>3+</sup> et de V<sup>4+</sup> sur ce site. La diffraction ne donne d'information que sur l'ordre à longue distance ; on n'a donc aucune information sur l'arrangement atomique à courte distance au sein des paires. Différentes paires peuvent alors être considérées : un mélange aléatoire de paires V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup> et V<sup>3+</sup>-V<sup>3+</sup>, des paires V<sup>3+</sup>-V<sup>4+</sup> orientées aléatoirement, ou une combinaison des deux hypothèses.

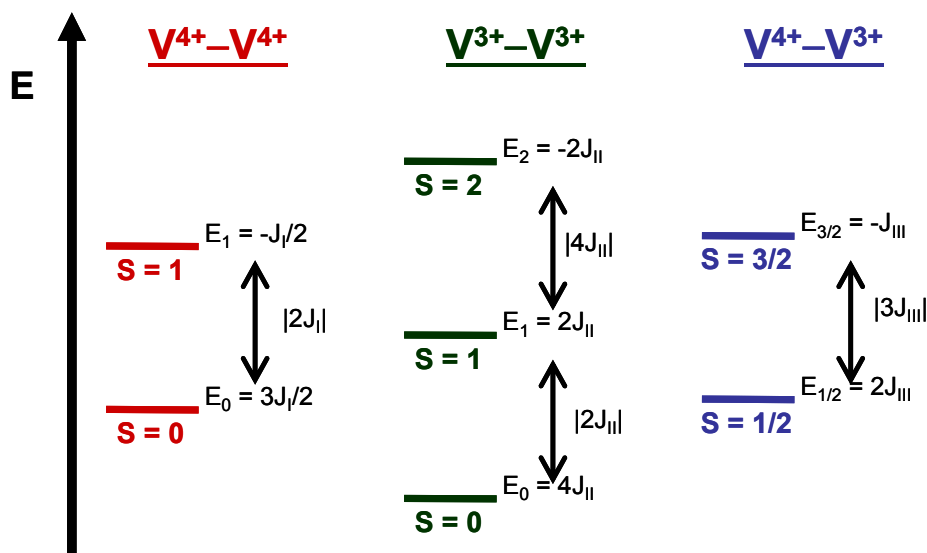
### 1) Aspect qualitatif

Pour un couplage antiferromagnétique, l'état fondamental des deux premières paires est un état singulet ( $S = 0$ ) alors que c'est un doublet ( $S = 1/2$ ) pour les paires V<sup>3+</sup>-V<sup>4+</sup>. Cela signifie que le magnétisme sera gouverné par les paires V<sup>3+</sup>-V<sup>4+</sup> à basse température. Cependant on s'attend à trouver une faible quantité de ces dernières en considérant les faibles valeurs de susceptibilité observées à basse température. Lorsque la température augmente, la

susceptibilité des paires  $V^{3+}-V^{4+}$  diminue en suivant une loi de type Curie ou Curie-Weiss. Simultanément la susceptibilité des paires  $V^{3+}-V^{3+}$  et  $V^{4+}-V^{4+}$  augmente puisque les états excités de spin, qui sont magnétiques, deviennent peuplés en suivant une distribution de Boltzmann. Il y a donc une compétition entre deux comportements magnétiques qui conduit à un large minimum de la susceptibilité, comme observé autour de 150 K. Alors que la contribution des paires  $V^{3+}-V^{3+}$  et  $V^{4+}-V^{4+}$  devient de plus en plus importante, la susceptibilité devrait augmenter jusqu'à un maximum corrélé à la force de l'interaction d'échange. Celui-ci ne peut pas être observé à cause de la transformation irréversible à  $T = 370$  K, comme mentionné plus tôt. Cependant comme l'augmentation de la susceptibilité est notable jusqu'à  $T = 350$  K, le couplage antiferromagnétique au sein des paires doit être fort.

## 2) Aspect quantitatif

Afin d'estimer les constantes de couplage et la proportion des différentes paires, nous avons affiné le calcul de la susceptibilité magnétique aux données expérimentales, en considérant un modèle avec des paires  $V-V$  isolées, les ions vanadium étant couplés antiferromagnétiquement au sein des paires.



**Figure 37** : Représentation des niveaux d'énergie de spin pour chaque paire  $V-V$ . Les échelles ne sont pas respectées.

Le calcul complet a été détaillé dans l'**Annexe 2** du manuscrit. Une représentation des états d'énergie de spin pour les différentes paires est donnée à la **Figure 37**. On rappelle ici l'expression de la susceptibilité magnétique de  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  :

$$\chi = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1-\alpha}{2} \right) \chi_{\text{I}} + \left( \frac{1-\alpha}{2} \right) \chi_{\text{II}} + \alpha \chi_{\text{III}} \right]$$

Où  $\chi_{\text{I}}$ ,  $\chi_{\text{II}}$  et  $\chi_{\text{III}}$  sont respectivement les susceptibilités magnétiques des paires  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{3+}$ ,  $\alpha$  est le taux de paires mixtes  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$ . Si l'organisation des ions  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$  était totalement aléatoire, on devrait trouver un taux  $\alpha = 0.5$ .

Les termes affinés sont :

- \_ Les facteurs g des ions  $\text{V}^{4+}$  ( $g_{\text{I}}$ ) et  $\text{V}^{3+}$  ( $g_{\text{II}}$ )
- \_ Les constantes de couplage au sein des paires  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$  ( $J_{\text{I}}$ ),  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}$  ( $J_{\text{II}}$ ) et  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{3+}$  ( $J_{\text{III}}$ )
- \_ Le taux  $\alpha$  de paires mixtes  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$ .

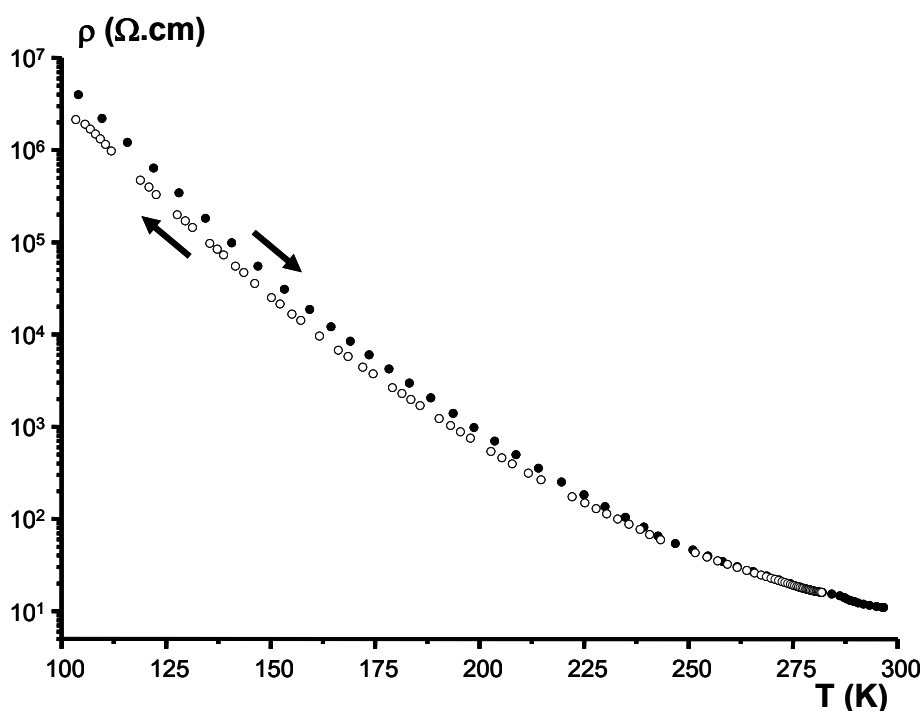
L'expression complète a été affinée à partir des données expérimentales. Cependant on remarque très rapidement que de fortes corrélations existent entre les différentes variables, ce qui conduit à des erreurs très importantes dans les valeurs calculées. Afin de réduire ce problème de surparamétrisation, certaines restrictions ont dû être imposées à la procédure. Les facteurs g de  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$  ont été considérés égaux et fixés à  $g_{\text{I}} = g_{\text{II}} = 2$ . Puisque les paires  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$  contribuent dans les deux cas à une augmentation de la susceptibilité à plus haute température, de fortes dépendances existent entre les paramètres  $J_{\text{I}}$  et  $J_{\text{II}}$  (une augmentation de l'un est contrebalancée par une diminution de l'autre). En conséquence une approximation grossière a été faite où  $J_{\text{I}} = J_{\text{II}}$ .

L'affinement a été fait sur la courbe de susceptibilité  $\chi$  et la courbe inverse  $1/\chi$ . Les résultats sont sensiblement différents entre les deux affinements. Le profil des courbes calculées est montré sur la **Figure 36**. Les valeurs calculées pour les variables affinées sont :  $J_{\text{I}}/k_{\text{B}} = -410(46)$  K,  $J_{\text{III}}/k_{\text{B}} = -7.5(4)$  K et  $\alpha = 0.039(4)$  pour l'affinement de  $\chi$  et  $J_{\text{I}}/k_{\text{B}} = -527(5)$  K,  $J_{\text{III}}/k_{\text{B}} = -109(4)$  K et  $\alpha = 0.10(3)$  pour l'affinement de  $1/\chi$ . Ces résultats montrent qu'ils doivent être interprétés avec prudence compte-tenu de la forte variation de  $J_{\text{III}}$ . Cependant, comme on pouvait l'anticiper, l'interaction d'échange au sein des paires  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}$  est fortement antiferromagnétique car  $J_{\text{I}} \ll 0$  dans les deux cas. La convergence de l'affinement n'est atteinte que quand le taux  $\alpha$  de paires mixtes  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{3+}$  est petit (entre 4

et 10 % des paires), comme attendu par rapport à la faible valeur de la susceptibilité magnétique. Cependant on ne peut pas exclure que l'augmentation de la susceptibilité à  $T < 60$  K soit le résultat d'une impureté paramagnétique ou d'espèces  $V^{3+}/V^{4+}$  isolées aux joints de grains. On peut néanmoins conclure que le magnétisme de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  à  $T > 150$  K peut être expliqué par un modèle de paires fortement couplées antiferromagnétiquement d'état fondamental de spin singulet ( $V^{3+}-V^{3+}$  et  $V^{4+}-V^{4+}$ ).

#### C.IV.4. Résistivité de la phase $O'3-Na_{1/2}VO_2$

Des pastilles de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  ont été obtenues avec la méthode décrite dans le **Chapitre B.V.2**. La résistivité est mesurée avec la méthode des 4 pointes dont le principe est expliqué aux **Chapitre B.X.1**. La courbe de résistivité  $\rho$  à basse température est donnée sur la **Figure 38**. La résistance de la pastille à  $T < 100$  K étant trop importante pour notre appareil de mesure, celle-ci n'est pas représentée.



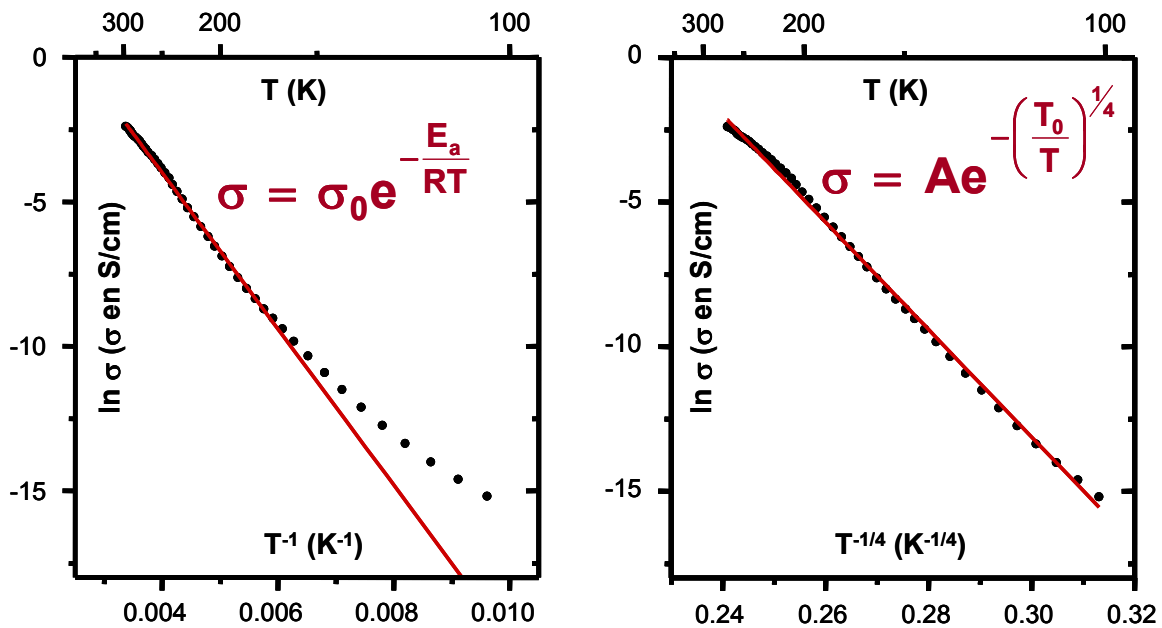
**Figure 38** : Résistivité de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  à basse température. Les cercles vides ont été mesurés lors de la descente en température et les cercles pleins lors de la montée en température.

La phase  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  montre un comportement de type semi-conducteur ( $\rho$  diminue quand  $T$  augmente). La résistivité passe de  $\sim 10^1 \Omega.cm$  à 300 K à  $\sim 10^7 \Omega.cm$  à 100 K. Aucune anomalie de la résistivité n'est observée dans cette gamme de température, ce qui est en

accord avec l'étude de DRX à basse température qui n'a montré aucune transition structurale. Pour un semi-conducteur, la conductivité  $\sigma = 1 / \rho$  suit généralement une loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp\left[-\frac{E_A}{T}\right]$$

Avec  $\sigma_0$  une constante et  $E_A$  l'énergie d'activation. La **Figure 39** montre les variations de  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $T^{-1}$ . Aux plus hautes températures, une variation linéaire est observée, correspondant à  $\sigma_0 \approx 9.2 \times 10^2$  S/cm et  $E_A \approx 0.23$  eV. Cependant un écart significatif à la loi d'Arrhenius est observé à plus basse température.



**Figure 39** : Régression linéaire de  $\ln(\sigma)$  avec différents modèles : (a) loi d'Arrhenius avec une dépendance en  $T^{-1}$  (affiné dans le domaine 297–169 K,  $R^2 = 0.9986$ ) et (b) Variable Range Hopping avec une dépendance en  $T^{-1/4}$  (affiné dans tout le domaine de température,  $R^2 = 0.9983$ )

Une représentation de  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $T^{-1/4}$  (**Figure 39**) montre une variation linéaire. Cela suggère une conduction de type Variable Range Hopping (VRH) introduite par Mott, [79] qui implique une variation de la conductivité avec la température de la forme :

$$\sigma = A \times \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$$

Où  $A$  et  $T_0$  sont des constantes. Cette loi est généralement appliquée à des solides amorphes, mais elle peut être observée dans des systèmes cristallins qui présentent un certain désordre ; [80-82] ce désordre conduit à une localisation supplémentaire des porteurs de charge au

niveau de Fermi (localisation d'Anderson). [83] La distance de saut des porteurs de charge est alors variable avec la température et conduit à une variation de la conductivité en  $T^{-1/4}$ . [79] Au dessus d'une certaine température, la distance de saut devient minimale : la conduction se fait alors par hopping entre plus proches voisins ("hopping classique") à haute température. [79, 80]

Comme on peut le voir sur la **Figure 39**, la courbe de  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $T^{-1/4}$  peut être décrite par la loi de Mott, avec  $A \approx 2.3 \times 10^{18}$  S/cm et  $T_0 \approx 1.2 \times 10^9$  K. Peut-être que le léger décrochement à  $T \approx 250$  K correspond à la transition vers un comportement de "hopping classique" mais il est difficile de déterminer une tendance sur un si petit domaine de température. On peut remarquer que pour une conduction 2D, on devrait théoriquement s'attendre à un comportement linéaire de  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $T^{-1/3}$ . Dans  $O'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  la courbe apparaît linéaire aussi bien en fonction de  $T^{-1/4}$  que de  $T^{-1/3}$  (non représenté), mais aucune des deux hypothèses n'apporte un meilleur affinement que l'autre. De plus il n'est pas rare d'observer un comportement linéaire en fonction de  $T^{-1/4}$  dans des structures bidimensionnelles. [81] Nous avons donc choisi de rester dans le cas général avec une variation en fonction de  $T^{-1/4}$ .

D'après la formule de Goodenough (**Chapitre B.X.2**), le rayon critique pour permettre un recouvrement direct entre les orbitales  $t_{2g}$  du vanadium est  $R_C(\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}) = 2.94 \text{ \AA}$ . Les distances entre ions vanadium déterminées par affinement du diffractogramme de la phase  $O'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  avec la méthode de Rietveld (**Tableau 4**) sont pour la plupart inférieures à  $R_C$ , on pourrait s'attendre à une délocalisation des électrons entre atomes de vanadium. Cependant la distance V-V très courte (2.64 Å) comparée aux autres distances suggère la formation de dimères d'ions vanadium.

La formation de dimères devrait conduire, par analogie avec les orbitales liantes et anti-liantes d'une molécule, à la création d'un gap au niveau de Fermi. [66] L'existence d'une bande interdite n'interdit pas un effet de localisation des porteurs de charge dans les bandes adjacentes. [79, 80] Le comportement magnétique de  $O'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , qui peut être expliqué par des paires isolées d'état fondamental de spin singulet, suggère en effet que les électrons sont localisés au niveau des paires. On peut remarquer que dans sa théorie du VRH, Mott propose que la présence d'états localisés à l'extrémité des bandes de valence et de conduction

(appelés "queue d'états localisés" ou encore "limite de mobilité") peut être un prérequis à un comportement VRH, [79] à condition que cette localisation proviennent d'un effet de désordre.

Ce type de localisation peut provenir soit d'un potentiel aléatoire au niveau des atomes où circulent les porteurs de charge, soit de fluctuations des distances interatomiques, soit de l'absence d'ordre à longue distance. [79] Il est difficile d'expliquer l'origine d'un tel mécanisme de conduction dans  $O_3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ . La distribution des distances V-V, si elle n'est pas ordonnée à longue distance (présence locale de défauts), pourrait peut-être induire une localisation d'Anderson. De plus on n'observe pas de mise en ordre des paires  $V^{3+}\text{-}V^{3+}$  et  $V^{4+}\text{-}V^{4+}$  déduites de l'affinement de la courbe de susceptibilité, ce qui contribueraient peut-être à un certain désordre. On peut remarquer que des monocristaux de  $O_3\text{-LiVO}_2$  font aussi apparaître un comportement VRH. [84] D'autres techniques de mesures de propriétés de transport telles que l'effet Hall ou l'effet Seebeck, ou une étude du diagramme de bande, sont requises pour comprendre les interactions à l'origine de ce comportement.

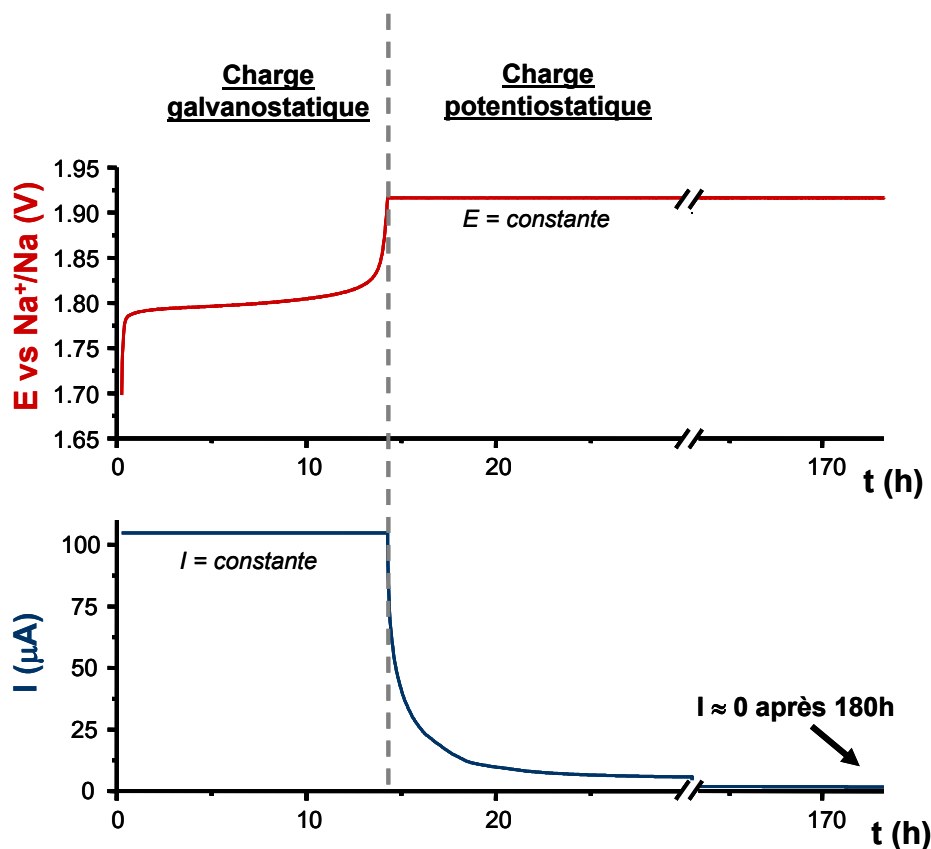
## C.V. Synthèse potentiostatique de la phase $O_3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$

Nous nous sommes intéressés à la composition  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ , pour laquelle on observe une variation importante de potentiel sur la courbe galvanostatique qui correspond à un domaine monophasé de composition particulière d'après les observations faites en DRX in situ. Les premières mesures des propriétés physiques seront présentées.

### C.V.1. Désintercalation électrochimique

Malgré un saut de potentiel marqué à 1.92 V, l'obtention de la phase  $O_3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  par synthèse potentiostatique n'est pas facile. Souvent le matériau évolue dans la batterie avant ouverture : le potentiel passe de 1.92 V à 1.79 V, ce qui correspond au plateau biphasé  $\text{NaVO}_2 + \text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ . Dans d'autres cas, le matériau obtenu ne montre pas la présence de  $\text{NaVO}_2$ , mais selon les expériences, la valeur de  $c \sin \beta$  varie légèrement, ce qui indique que la composition exacte varie d'un échantillon à l'autre. Ce dernier cas pourrait résulter d'une oxydation du matériau, en boîte à gants ou dans le porte-échantillon, à cause du caractère réducteur des phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  aux compositions riches en sodium. Nous avons choisi de faire nos analyses sur un échantillon présentant le premier type de diffractogramme (mélange biphasé), afin d'éviter une incertitude sur la composition  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ . L'échantillon présenté

contient donc une faible proportion de  $O_3\text{-NaVO}_2$ . Les courbes de potentiel et de courant imposés ou mesurés au cours de la synthèse de ce matériau sont représentées sur la **Figure 40**.

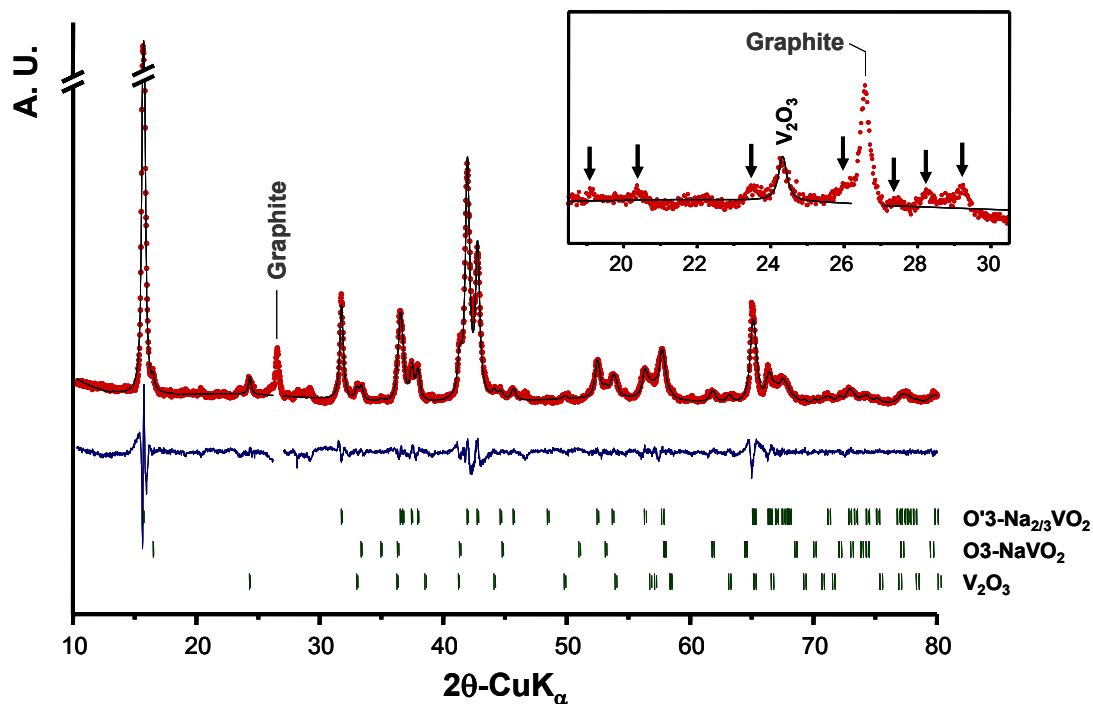


**Figure 40** : Evolution du courant et de la différence de potentiel imposés ou mesurés aux bornes de la batterie lors de la synthèse potentiostatique de la phase  $O_3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  dans une batterie ayant  $O_3\text{-NaVO}_2$  en tant que matériau initial à l'électrode positive.

### C.V.2. Structure de la phase $O_3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$

Le diffractogramme représenté sur la **Figure 41** montre un mélange de  $O_3\text{-NaVO}_2$  et  $O_3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$ . Le graphite (ajouté lors du montage de la batterie) ainsi qu'une faible impureté de  $V_2O_3$  (présent dans le  $\text{NaVO}_2$  de départ) sont visibles. Comme ces phases sont bien connues, il est possible d'affiner les paramètres de  $O_3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  en incluant les impuretés dans l'affinement. Le graphite a simplement été exclu compte-tenu que seule une raie isolée est visible à  $26.5^\circ$ .

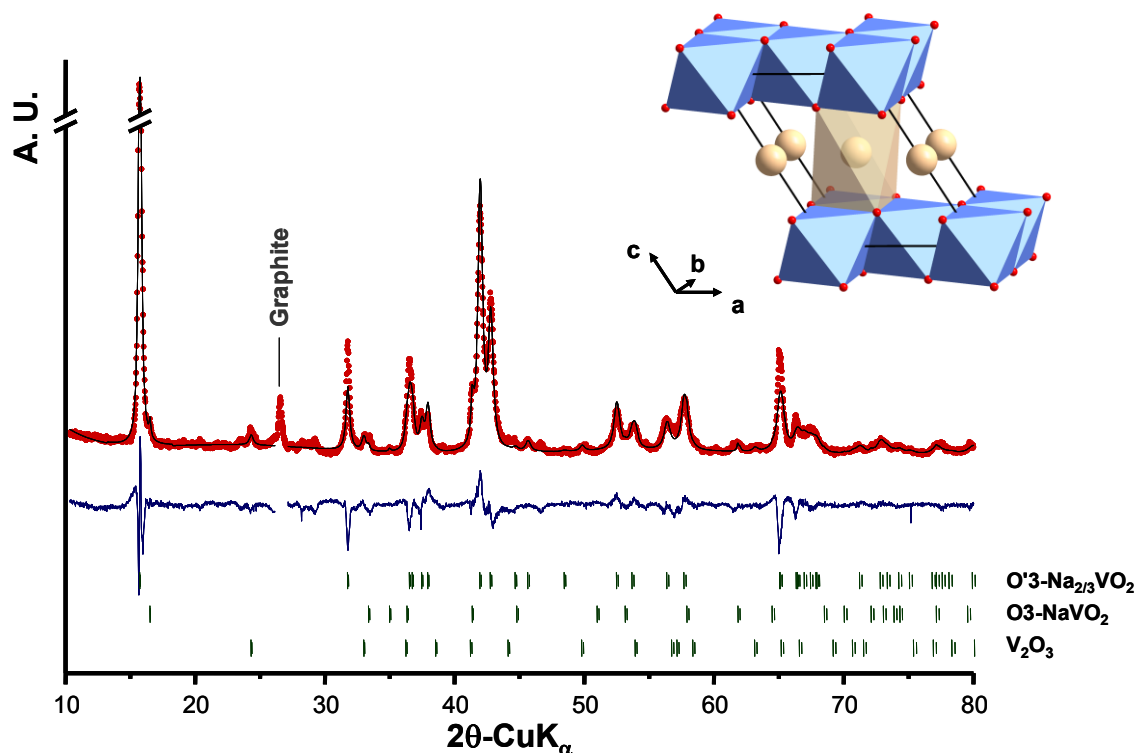




**Figure 41** : Affinement du diffractogramme de la phase O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> avec la méthode de LeBail. Les paramètres de maille des impuretés O3-NaVO<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont fixes. Le graphite a été exclu de l'affinement. L'encart met en évidence une possible surstructure.

Les raies du diffractogramme correspondant à la phase O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> sont indexées dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/m, avec les paramètres :  $a = 4.964(4) \text{ \AA}$  ;  $b = 2.864(2) \text{ \AA}$  ;  $c = 6.616(5) \text{ \AA}$  et  $\beta = 121.63(5)^\circ$ . Ceux-ci correspondent aux paramètres déterminés à partir de l'étude en DRX in situ. Quelques pics ne sont pas indexés entre 18° et 30°, comme on peut le voir sur l'encart de la **Figure 41**. Tous les échantillons synthétisés à cette composition montrent ces raies additionnelles, ce qui suggère une surstructure dans O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub>. Cependant leur intensité est trop faible pour proposer une indexation correcte. Une étude par diffraction des rayons X au synchrotron et par diffraction des électrons est en cours afin d'indexer cette surstructure.

Un affinement Rietveld de la structure moyenne de O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> a été effectué, sans prendre en compte les pics de surstructure, et en fixant les positions atomiques des phases connues NaVO<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les positions atomiques de départ de O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> sont déterminées à partir d'une structure O3 idéale à laquelle on applique la matrice de transformation décrite au **Chapitre C.III.1** pour obtenir la maille monoclinique. Le profil de l'affinement Rietveld de O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> est montré sur la **Figure 42** et les positions atomiques sont mentionnées dans le **Tableau 8**.



**Figure 42** : Affinement du diffractogramme de la phase O'3–Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> avec la méthode de Rietveld en ne considérant que la structure moyenne. Les paramètres structuraux des impuretés O3–NaVO<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont fixes. Le graphite a été exclu de l'affinement. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural. L'encart montre une représentation de la structure en perspective.

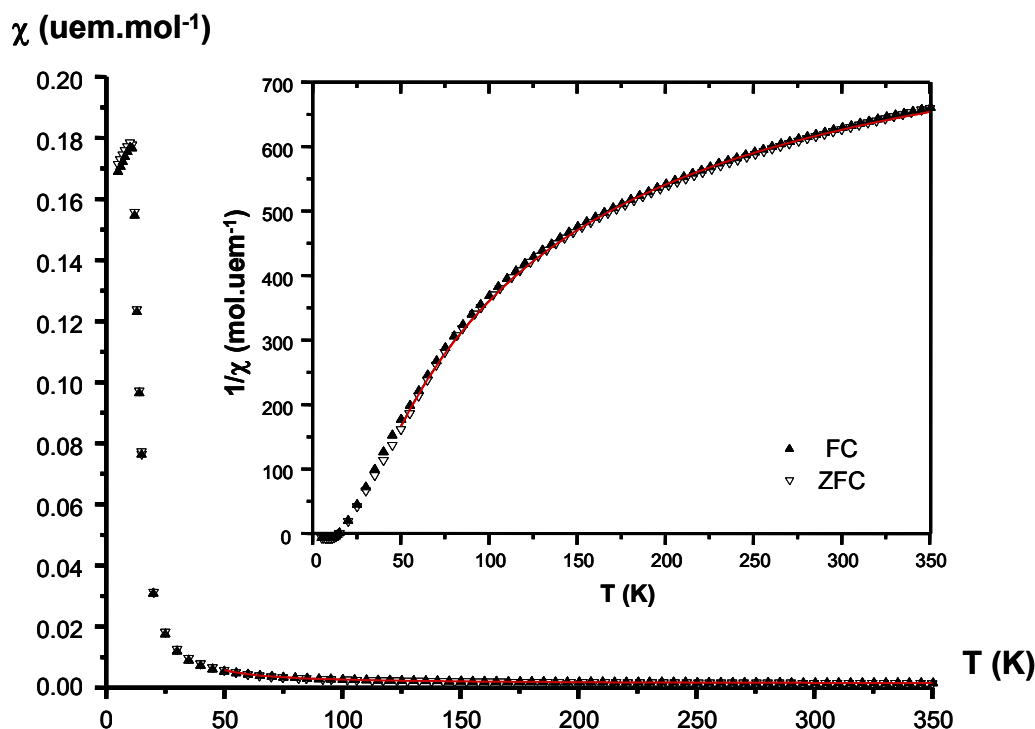
O'3–Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 2) ; C2/m						
a = 4.964(4) Å ; b = 2.864(2) Å ; c = 6.616(5) Å ; β = 121.63(5)°						
Atome	Wyckoff	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	2a	0	0	0	1.2(7)	1
Na	2c	0	0	1/2	4.8(14)	2/3
O	4i	0.526(7)	0	0.805(5)	0.8(6)	1

**Tableau 8** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de la phase O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 14.51$ ,  $R_{Bragg} = 10.33$ ,  $\chi^2 = 6.86$ .

Les proportions des différentes phases obtenues, graphite exclu, déterminées à partir de l'affinement conduisent à 94% de Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub>, 3% de NaVO<sub>2</sub> et 3% de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pourcentages molaires). Dans l'ensemble, les intensités du profil calculé sont assez proches de celles du profil expérimental, ce qui confirme une structure de type O'3 (empilement ABCABC distordu, Na<sup>+</sup> en octaèdre), cependant l'affinement montre des écarts d'intensité entre les profils expérimental et calculé. De plus le paramètre de déplacement atomique pour l'atome de sodium (**Tableau 8**) est très élevé. Ceci traduit peut-être un problème dans le modèle

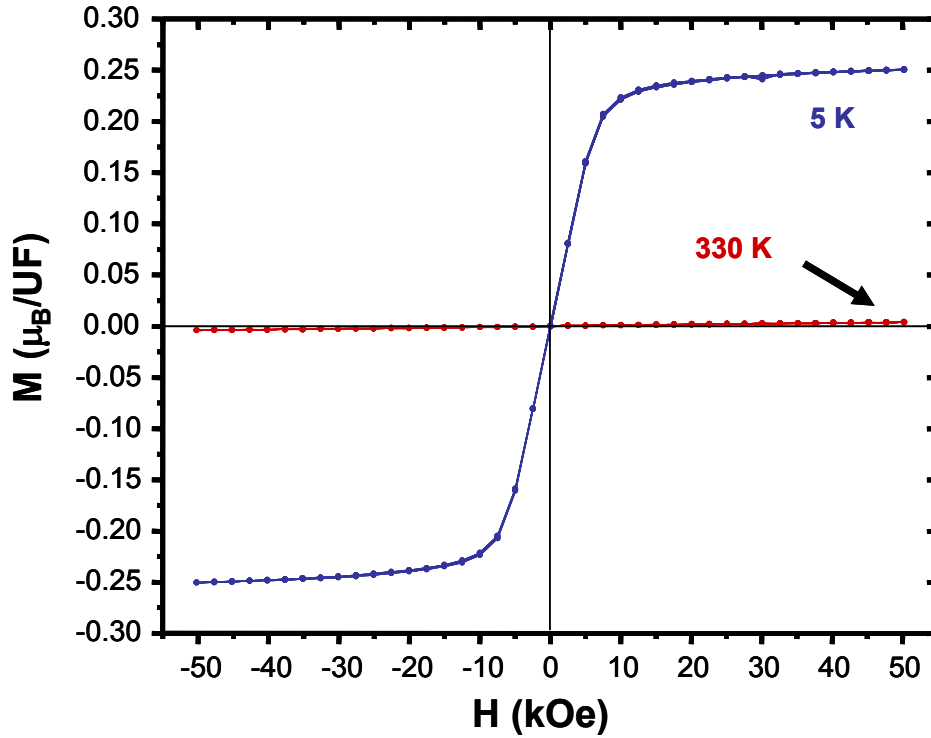
structural ou dans les intensités mesurées compte tenu de la mauvaise qualité du diffractogramme. De plus, la surstructure résultant certainement d'une mise en ordre  $\text{Na}^+$ /lacunes et peut-être d'un déplacement des ions  $\text{V}^{3+/4+}$  du centre des octaèdres, un affinement précis est illusoire. La synthèse du matériau étant délicate, il ne nous a pas été possible d'obtenir un diffractogramme de meilleure qualité.

### C.V.3. Propriétés magnétiques de la phase $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$



**Figure 43** : Susceptibilité magnétique de  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  mesurée à 1000 Oe. L'encart montre la courbe de susceptibilité inverse. Le tracé rouge correspond à l'affinement des données entre 50 et 350 K en considérant un paramagnétisme de Curie-Weiss corrigé d'un paramagnétisme indépendant de la température.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi$  de  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  mesurée sous un champ magnétique de 1000 Oe est représentée à la **Figure 43**. On n'observe pas de différence entre les courbes FC et ZFC. La contribution de l'impureté  $\text{V}_2\text{O}_3$  est négligeable compte tenu de l'absence de l'anomalie caractéristique à  $T = 160 \text{ K}$ . Un maximum de la susceptibilité est observé à  $T = 11 \text{ K}$ , que l'on peut attribuer à ordre antiferromagnétique. La **Figure 44** montre l'aimantation en fonction du champ à 5 K et 330 K. Les mesures à  $T = 5 \text{ K}$  montrent une saturation à  $M \approx 0.25\mu_B/\text{UF}$ , cette faible valeur suggère des interactions antiferromagnétiques entre moments.



**Figure 44** : Aimantation de O'3-Na<sub>23</sub>VO<sub>2</sub> en fonction du champ à 5 K et à 330 K.

Pour  $T > 11$  K, la variation thermique de la susceptibilité inverse  $1/\chi$  montre une variation non linéaire (**Figure 43**). Un affinement effectué entre 350 et 50 K a été effectué en considérant un paramagnétisme de Curie-Weiss corrigé d'un paramagnétisme indépendant de la température  $\chi^0$ , d'après la relation :

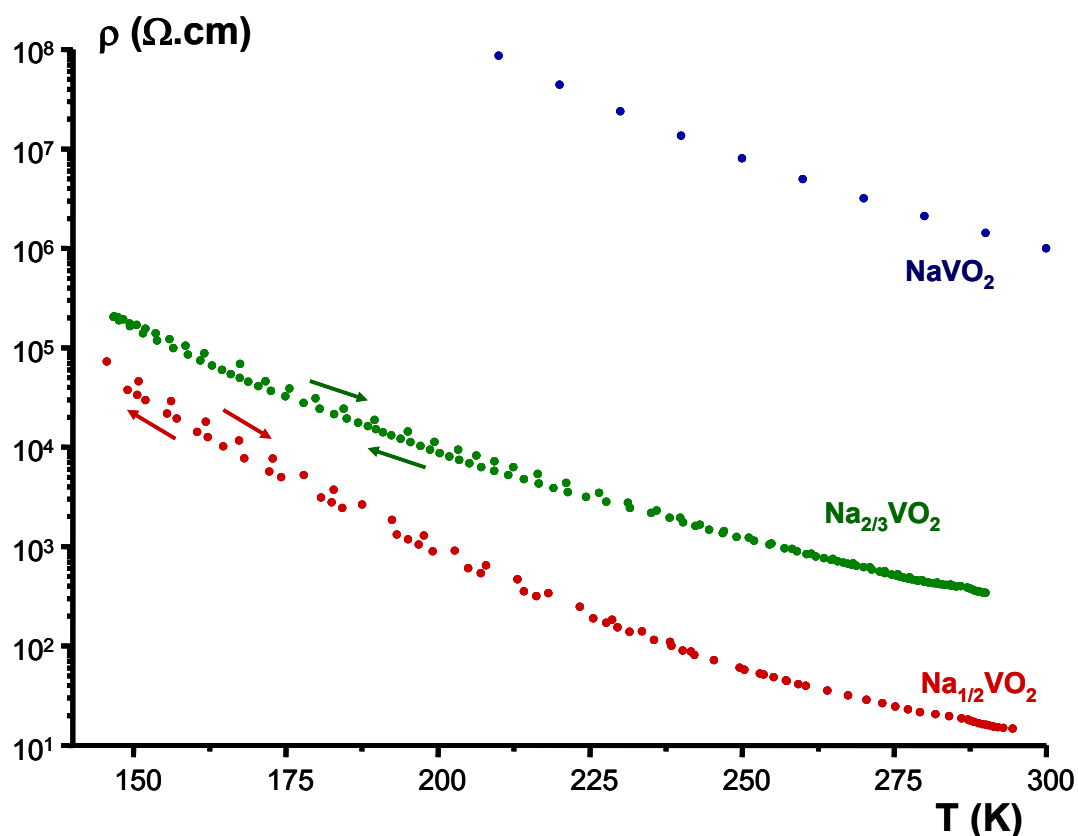
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi^0$$

Cela conduit aux valeurs suivantes :  $\chi^0 = 1100(30) \times 10^{-6}$  uem/mol,  $C = 0.110(4)$  K.uem/mol et  $\theta_p = 26(3)$  K. La valeur de la constante de Curie est très inférieure à celle que l'on pourrait attendre pour un régime parfaitement paramagnétique ( $C = 0.792$  K uem/mol pour  $1/3 V^{4+}$  et  $2/3 V^{3+}$  en ne considérant que la seule contribution des spins). Les ions vanadium ont tendance à former des clusters pour réduire les frustrations magnétiques dans les feuillets [VO<sub>2</sub>] (voir les **Chapitres C.IV** et **E.IV**, et aussi [25] et [30] ), ce qui pourrait expliquer la faible valeur du moment résultant. La surstructure observée par DRX traduirait peut-être la formation de tels clusters. La valeur positive de  $\theta_p$  suggère des interactions ferromagnétiques, ce qui va à l'encontre des considérations faites à partir de l'allure des courbes de susceptibilité et d'aimantation. De plus la valeur de  $\chi^0$  est très élevée. Il faut donc considérer ces valeurs avec prudence, peut-être que le matériau est dans un régime transitoire et qu'un comportement

paramagnétique n'apparaît qu'à des températures plus élevées, auquel cas l'équation de Curie-Weiss n'est pas applicable.

#### C.V.4. Résistivité de la phase O'3–Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub>

On peut remarquer que les mesures de résistivité faites sur des pastilles de O'3–Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> évoluent dans le temps si le porte-objet est conservé trop longtemps à l'air libre avant la mesure. Il est possible qu'une oxydation lente se produise, ce qui montre la sensibilité du matériau à cette composition. La résistivité de O'3–Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> (le porte-objet ayant passé un minimum de temps à l'air libre) est représentée sur la **Figure 45**. Les résistivités de O3–NaVO<sub>2</sub> (d'après Onoda [28] ) et de O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> (**Chapitre C.IV.4**) sont représentées pour comparaison.

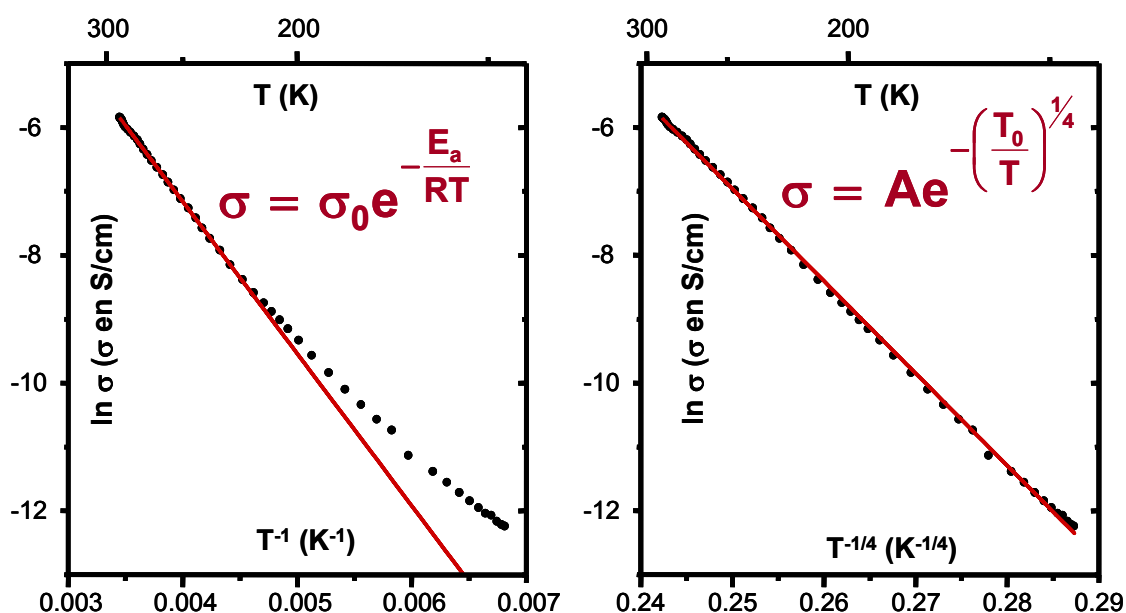


**Figure 45** : Résistivité dans les phases désintercalées O'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>. Les valeurs de O3–NaVO<sub>2</sub> ont été déterminées par Onoda [28] et sont représentées pour comparaison.

La résistivité de O'3–Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> suit un comportement de semi-conducteur. On peut remarquer que les distances V–V moyennes (2.86 Å) sont inférieures au rayon critique déterminé à partir de la formule de Goodenough (**Chapitre B.X.2**)  $R_C(V^{3+}/V^{4+}) = 2.94 \text{ Å}$ , on s'attend donc à un recouvrement suffisant des orbitales  $t_{2g}$  pour permettre un comportement délocalisé des

porteurs de charge. Par analogie avec  $O'3-Na_{1/2}VO_2$ , la formation de clusters d'ions vanadium dans les plans  $[VO_2]$  pourrait peut-être être à l'origine d'un comportement localisé, bien que leur existence n'a pas pu être démontrée dans  $O'3-Na_{2/3}VO_2$ .

Les courbes de la **Figure 45** font apparaître que la résistivité diminue quand le taux de sodium diminue. Ceci est en accord avec un modèle de conduction par hopping : la conduction des porteurs de charge se fait entre ions de valence différente et la mobilité des porteurs de charge dépend du nombre de places vacantes pour effectuer un saut. [66] La conductivité augmente donc lorsqu'on passe d'une valence 3+ à une valence mixte 3.5+ pour le vanadium.



**Figure 46** : Régression linéaire de la courbe de  $\ln(\sigma)$  dans  $O'3-Na_{2/3}VO_2$  avec différents modèles : (a) loi d'Arrhenius avec une dépendance en  $T^{-1}$  (affiné dans le domaine 290–222 K,  $R^2 = 0.9997$ ) et (b) Variable Range Hopping avec une dépendance en  $T^{-1/4}$  (affiné dans tout le domaine de température,  $R^2 = 0.9996$ )

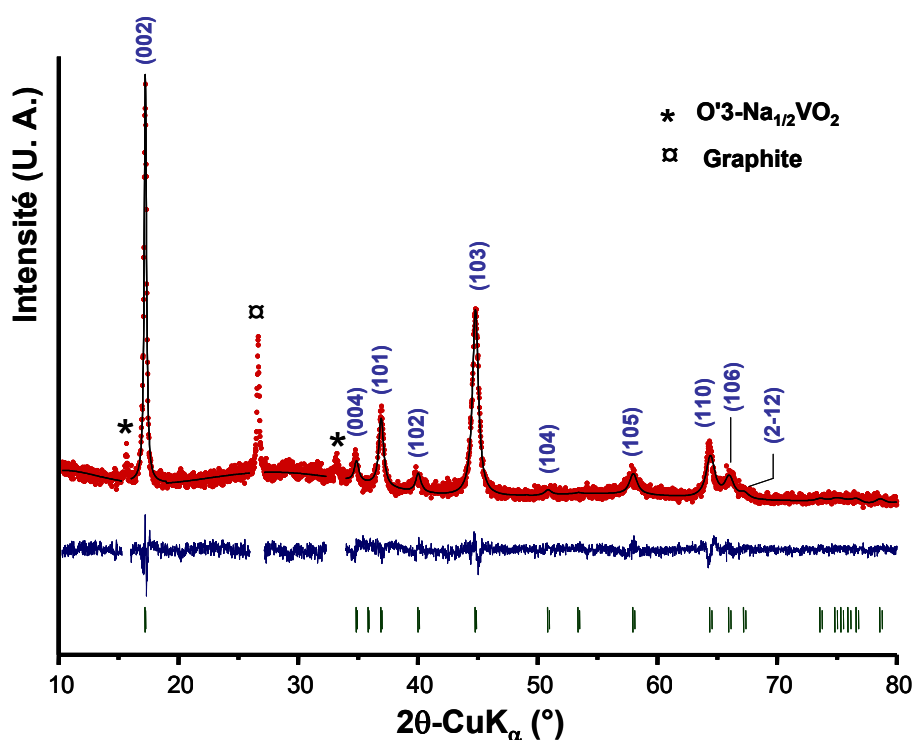
Comme on l'avait observé pour  $O'3-Na_{1/2}VO_2$ , la courbe de  $\ln(\sigma)$  de  $O'3-Na_{2/3}VO_2$  n'est pas linéaire en  $1/T$  mais en  $T^{-1/4}$ , comme le montre la **Figure 46**, ce qui suggère une conduction de type VRH. Des études plus approfondies sont requises pour comprendre l'origine de ce mécanisme de conduction au sein des phases  $O'3-Na_xVO_2$ .

## C.VI. Phase très désintercalée $Na_{\sim 0.2}VO_2$

Pour comprendre les changements structuraux qui se produisent lorsque  $O3-NaVO_2$  est désintercalé à  $x < 1/2$  (domaine irréversible lors du cyclage en batterie), une composition proche de  $Na_{\sim 0.2}VO_2$  a été obtenue par synthèse potentiostatique en fixant le potentiel à

2.70 V. Cela correspond à la fin du plateau biphasé compris entre  $0.2 < x < 1/2$  (**Figure 17**) dans le domaine irréversible (**Chapitre C.II.1**).

Le diffractogramme de la phase  $\text{Na}_{0.2}\text{VO}_2$  est représenté sur la **Figure 47**. La raie du graphite est visible. Le matériau est probablement toujours sur le plateau biphasé car les raies (00 $l$ ) de  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  ( $2\theta \approx 16^\circ$  et  $33^\circ$ ) sont encore présentes. Il est possible d'indexer les raies de  $\text{Na}_{0.2}\text{VO}_2$  dans une maille hexagonale avec les paramètres  $a = 2.8918(7) \text{ \AA}$  et  $c = 10.293(7) \text{ \AA}$ . Les extinctions systématiques pourraient correspondre au groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ .



**Figure 47** : Affinement du diffractogramme de la phase  $\text{Na}_{0.2}\text{VO}_2$  avec la méthode de Le Bail dans une maille hexagonale  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . L'indexation est précisée sur chaque raie. Les raies (00 $l$ ) de  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  (\*) ainsi que la raie du graphite ( $\alpha$ ) sont visibles.

La première raie correspond à l'indexation (002). Dans la maille hexagonale utilisée pour décrire les oxydes lamellaires, ceci indique que la maille contient deux couches "espace interfeuillet + feuillet [ $\text{VO}_2$ ]". Comme on l'avait observé par DRX in situ (**Chapitre C.III.3**), la distance interfeuillet est plus faible dans  $\text{Na}_{0.2}\text{VO}_2$  (5.15 Å) que dans  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  (5.71 Å) ou  $\text{NaVO}_2$  (5.37 Å). D'après les considérations faites à partir de l'étude par DRX in situ lors du cyclage d'une batterie au sodium ayant  $\text{O}'3\text{-NaVO}_2$  en tant que matériau initial à l'électrode positive chargée dans le domaine irréversible (**Chapitre C.III.3**), la diminution de la distance

interfeuillet pourrait être due à la migration d'atomes de vanadium vers l'espace interfeuillet. Une telle migration a été observée dans de nombreux oxydes  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  incluant  $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$ . [85-88] Dans certains cas extrêmes, cela peut conduire à la formation d'une structure spinelle, cependant il ne nous a pas été possible d'indexer les raies de  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$  avec une maille cubique.

Les raies de diffraction de  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$  sont relativement élargies, ce qui traduit une mauvaise cristallinité. Une estimation de la taille des domaines cohérents a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies (00 $l$ ) et (hk0) obtenues par affinement des diffractogramme avec la méthode de Le Bail des composés  $\text{Na}_1\text{VO}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ ,  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  et  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$ , en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Avec  $D$  la taille des domaines cohérents,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur et  $\theta$  l'angle de Bragg. La largeur des raies (00 $l$ ) dépend de la longueur de cohérence perpendiculairement aux plans  $[\text{VO}_2]$ , tandis que la largeur des raies (hk0) dépend de la longueur de cohérence parallèlement aux plans  $[\text{VO}_2]$ . Les valeurs détaillées dans le **Tableau 9** montrent que les domaines de cohérence perpendiculairement aux plans  $[\text{VO}_2]$  restent relativement constants entre les différentes compositions. En revanche la taille des domaines cohérents parallèlement aux plans  $[\text{VO}_2]$  est significativement plus faible pour  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$ , ce qui traduit un désordre important parallèlement aux feuillets  $[\text{VO}_2]$  à cette composition.



Composition	Na <sub>1</sub> VO <sub>2</sub>	Na <sub>2/3</sub> VO <sub>2</sub>	Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub>	Na <sub>-0.2</sub> VO <sub>2</sub>
Taille des domaines cohérents perpendiculairement aux plans [VO <sub>2</sub> ] (μm)	0.47	0.38	0.57	0.36
Taille des domaines cohérents parallèlement aux plans [VO <sub>2</sub> ] (μm)	0.45	0.28	0.30	0.12

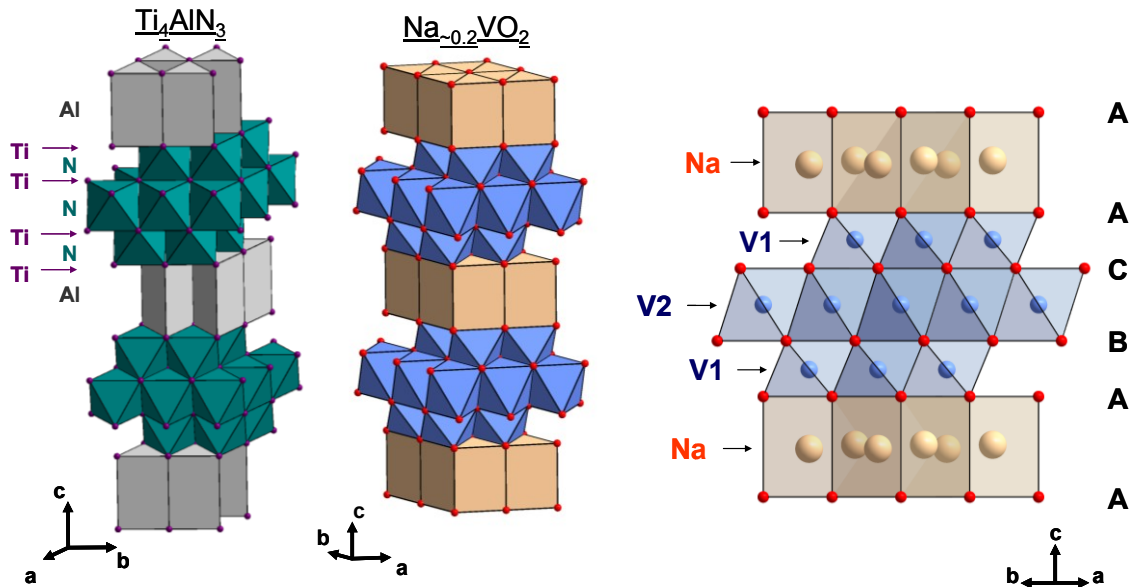
**Tableau 9** : Longueurs de cohérence calculées avec la formule de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur des raies (00 $l$ ) et (hk0) déterminées par affinement de Le Bail des diffractogrammes des phases Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> obtenues par désintercalation de O3-NaVO<sub>2</sub> à différentes compositions. L'incertitude sur les valeurs est de l'ordre de  $\pm 0.06 \mu\text{m}$ .

Les intensités observées ont été comparées à celles que l'on obtiendrait pour différents empilements hexagonaux connus dans la littérature des oxydes lamellaires. Cependant les intensités mesurées sont très différentes des intensités simulées pour une composition Na<sub>-0.2</sub>VO<sub>2</sub> avec les empilements suivants : O3, P3, O2, P2 ou O1. Nous avons alors essayé de formuler un nouveau modèle structural qui soit en accord avec les considérations suivantes :

- 1) Les réactions de désintercalation électrochimique étant topotactiques, la structure ne doit pas être complètement différente de l'empilement O3/O'3 de départ. La composition finale doit être proche de Na<sub>-0.2</sub>VO<sub>2</sub>.
- 2) La première raie dans l'indexation hexagonale correspond à la raie (002), ceci indique que la maille doit contenir deux couches "espace interfeuille + feuillet [VO<sub>2</sub>]".
- 3) La diminution de la distance interfeuille suggère une migration des ions vanadium dans l'espace interfeuille, nous avons donc imaginé plusieurs hypothèses de modèles structuraux conservant les feuillets [VO<sub>2</sub>] mais où une partie des atomes de vanadium auraient migré dans l'espace interfeuille.

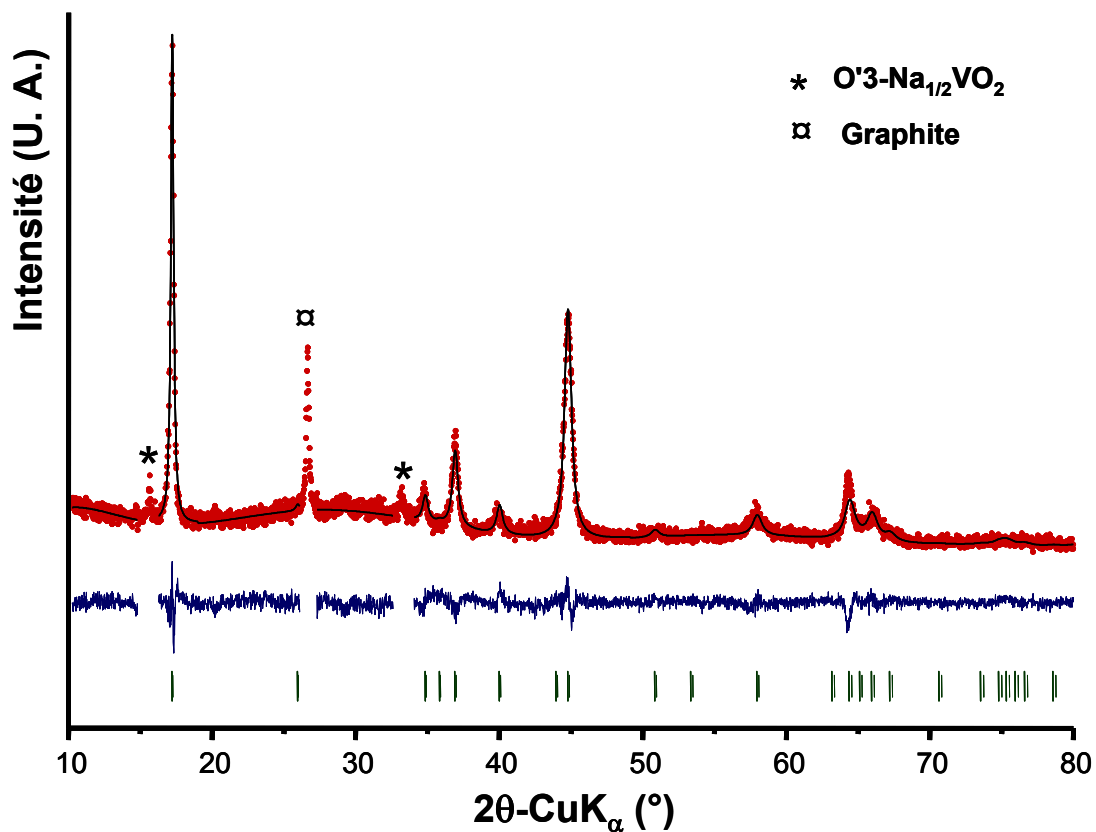
Par méthode d'essais et erreurs, on finit par obtenir un modèle structural dont les intensités correspondent aux intensités expérimentales. Celui-ci est représenté sur la **Figure 48**. La maille contiendrait deux feuillets [VO<sub>2</sub>] et le vanadium aurait migré vers l'espace interfeuille mais seulement d'un espace interfeuille sur deux, ce qui expliquerait la périodicité observée sur deux couches. On s'attend à ce qu'une telle transformation à température ambiante génère des défauts dans la structure, ce qui explique l'élargissement des raies à cette composition. Le sodium occuperait donc un interfeuille sur deux et serait en coordination prismatique. L'empilement oxygéné est ABCA. La symétrie de la maille a dû être abaissée à P-3m1 pour pouvoir positionner les atomes conformément à ce modèle. Cette structure rappelle la

structure lamellaire observée dans  $Ti_4SiC_3$  [89] ou  $Ti_4AlN_3$  [90] dont la structure est rappelée sur la **Figure 48**.



**Figure 48** : Comparaison entre la structure de  $Ti_4AlN_3$  et le modèle pour  $Na_{\sim 0.2}VO_2$  avec un espace interfeuillet sur deux occupé par des atomes de vanadium. Les positions atomiques de  $Ti_4AlN_3$  sont tirées de la publication de Rawn *et al.* [90] Dans le cas de  $Na_{\sim 0.2}VO_2$ , tous les sites cationiques sont partiellement occupés.

Ce modèle a été affiné par la méthode de Rietveld sur le diffractogramme de la phase  $Na_{\sim 0.2}VO_2$ . Les taux d'occupation des deux sites occupés par le vanadium ainsi que du site occupé par le sodium ont été affinis. Les paramètres de déplacement atomique ( $B_{iso}$ ) et les taux d'occupation pouvant se compenser, les paramètres  $B_{iso}$  ont été fixés à des valeurs raisonnables. En effet lorsque ceux-ci sont affinis, les facteurs de confiance ne sont pas améliorés et les positions atomiques sont très peu modifiées, cependant les valeurs de  $B_{iso}$  obtenues sont incohérentes et l'affinement montre alors de très fortes corrélations entre les différents paramètres. Le profil de l'affinement est montré sur la **Figure 49** et les positions atomiques sont détaillées dans le **Tableau 10**.



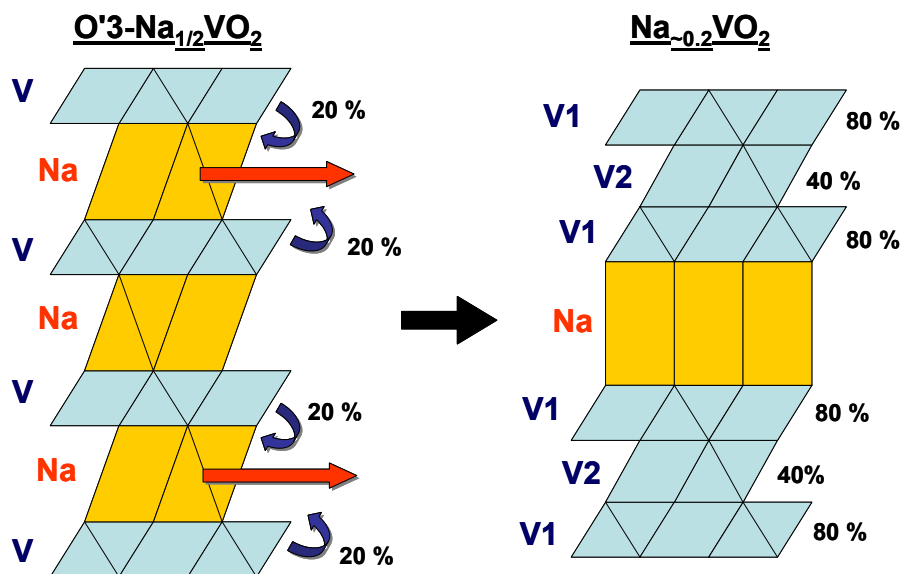
**Figure 49** : Affinement du diffractogramme de la phase  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$  par la méthode de Rietveld avec le modèle structural où un espace interfeuillet sur deux serait occupé par des atomes de vanadium. Les raies (00 $l$ ) de O'3- $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  ainsi que la raie du graphite ont été exclues. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural.

Na <sub>-0.2</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 2) ; P-3m1						
a = 2.8918(7) Å ; c = 10.293(7) Å						
Atome	Wyckoff	x	y	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V1	2d	1/3	2/3	0.272(2)	1	0.73(3)
V2	1b	0	0	1/2	1	0.40(3)
O1	2c	0	0	0.177(4)	0.8	1
O2	2d	2/3	1/3	0.373(4)	0.8	1
Na	2d	2/3	1/3	0.007(7)	1.5	0.27(5)

**Tableau 10** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de la phase  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$  avec la méthode de Rietveld en considérant le modèle avec une migration des ions vanadium d'un feuillet sur deux vers l'espace interfeuillet. Les facteurs de mérite sont  $R_{\text{wp}} = 12.64$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 12.41$ ,  $\chi^2 = 1.46$ .

L'occupation affinée pour le site du sodium est ~30 %, ce qui est relativement proche de la composition  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$ . L'occupation des sites du vanadium est ~80 % pour V1 et ~40 % pour V2. Cela peut s'expliquer en considérant que lors du passage de O'3- $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à

$\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$ , 20 % des atomes de vanadium des feuillets  $[\text{VO}_2]$  se déplacent d'un espace interfeuillet sur deux. Cette hypothèse est schématisée sur la **Figure 50**.



**Figure 50** : Représentation de la transition de  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à  $\text{Na}_{-0.2}\text{VO}_2$  dans l'hypothèse d'une migration des ions vanadium vers l'espace interfeuillet, d'un interfeuillet sur deux. Les flèches indiquent une migration des ions, les pourcentages indiquent les taux de migration ou d'occupation.

Bien que ce modèle explique les intensités de diffraction expérimentales, la mauvaise qualité du diffractogramme et, de manière inhérente aux affinements structuraux sur poudre, fait que cette hypothèse doit être confirmée par d'autres techniques. Une collaboration avec Adrien Boulineau (CEA Grenoble) est en cours afin de vérifier la présence de vanadium au sein d'un espace interfeuillet sur deux par imagerie en MET à haute résolution.

## C.VII. Conclusions sur les phases obtenues de manière électrochimique à partir de $\text{O}'3\text{-NaVO}_2$

La désintercalation électrochimique de  $\text{O}'3\text{-NaVO}_2$  est réversible dans le domaine de composition  $1/2 < x < 1$ . L'empilement est conservé sur tout ce domaine avec une distorsion monoclinique ( $\text{O}'3$ ) entre  $1/2 < x < 2/3$ . La structure à des taux de sodium plus faibles ( $x < 1/2$ ) semble traduire la migration d'atomes de vanadium dans l'espace interfeuillet.

Par synthèse potentiostatique, il nous a été possible d'obtenir le composé  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ . L'analyse de la surstructure par DRX sur poudre a révélé l'existence d'une mise en ordre  $\text{Na}^+$ /lacunes dans l'espace interfeuillet. On peut remarquer que c'est la première fois qu'une

surstructure est identifiée à la composition  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  dans un empilement de type O'3. L'examen des distances V-V montre l'existence de paires d'ions vanadium qui conduisent à un comportement particulier de la susceptibilité magnétique. Celle-ci peut être interprétée selon un modèle de paires antiferromagnétiques d'état fondamental de spin singulet. Dans l'avenir proche, une acquisition du diffractogramme de ce composé au synchrotron est prévue afin de préciser sa structure. L'obtention de O'3- $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  par synthèse potentiostatique est délicate et doit être optimisée. Le diffractogramme à cette composition suggère l'existence d'une surstructure qui n'a pas pu être déterminée. La résistivité des composés étudiés montre un comportement VRH dont l'origine est difficile à expliquer sans d'autres mesures complémentaires. Cela montre les fortes corrélations qui existent dans cette famille de matériaux. Une phase de composition proche de  $\text{Na}_{\sim 0.2}\text{VO}_2$  a été obtenue par synthèse potentiostatique. Nous avons proposé une hypothèse quant à la structure de ce composé qui doit être confirmée par d'autres techniques. Ce travail sera ensuite étendu à d'autres compositions.





## D. Étude du système P'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>

Comme précisé dans le **Chapitre A.V.3**, un empilement de type P'3 a déjà été rencontré dans les phases Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>, il s'obtient par désintercalation chimique de NaVO<sub>2</sub> par l'iode jusqu'à la composition Na<sub>~0.6</sub>VO<sub>2</sub>, suivie d'un recuit à 200°C. [29] Nous avons voulu étudier cette transformation en partant cette fois-ci d'une phase obtenue par désintercalation électrochimique. En effet dans ce dernier cas la structure obtenue est O'3 (empilement oxygéné ABCABC) qui est différente de la structure P'3 (empilement oxygéné AABBC) obtenue par désintercalation chimique. Dans leurs travaux, Szajwaj *et al.* précisent que P'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> est obtenu à  $x \approx 0.6$  avec une structure modulée. Un petit domaine de composition avec la structure P'3 semble exister (0.55~0.60) et la valeur du vecteur de modulation semble dépendre de la composition. [29]

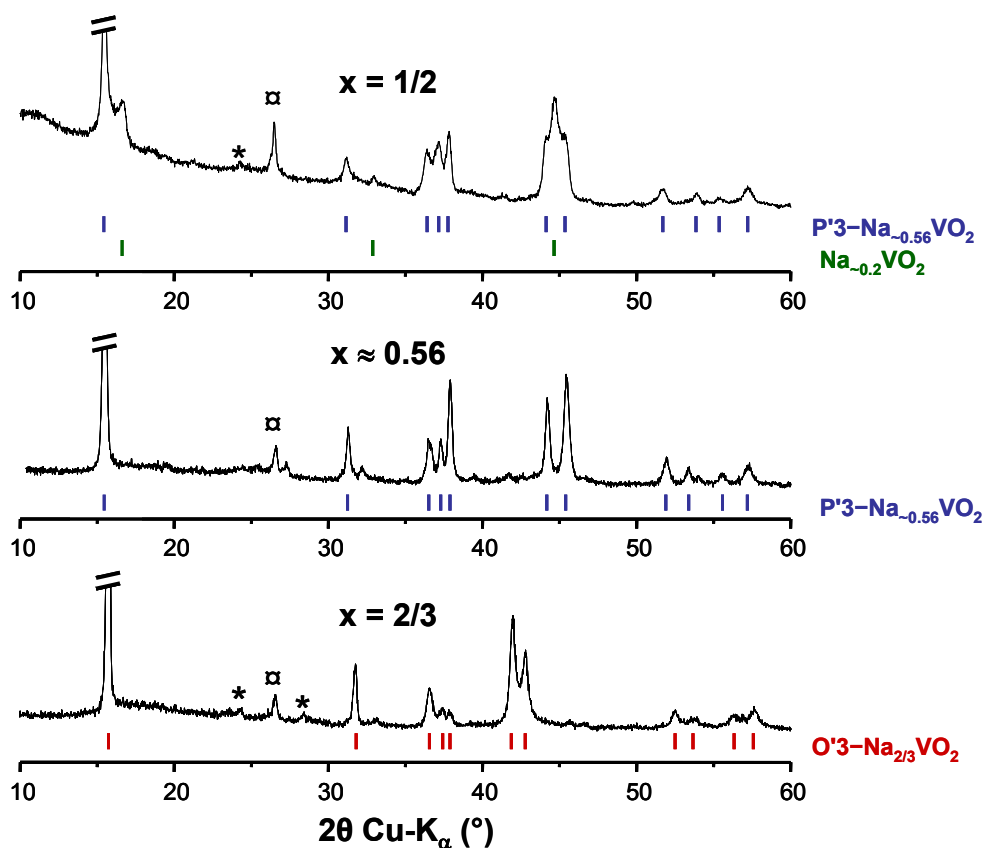
### D.I. Synthèse de la phase P'3–Na<sub>~0.6</sub>VO<sub>2</sub>

#### D.I.1. Etude en composition

Plusieurs phases O'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> ont été obtenues par synthèse potentiostatique à partir de O3–NaVO<sub>2</sub> aux compositions  $x = 1/2$ ,  $x \approx 0.56$  et  $x = 2/3$  en imposant un potentiel de 2.45 V, 2.25 V et 1.92 V respectivement (les détails expérimentaux sont précisés dans le **Chapitre B.V**). On vérifie par DRX que les diffractogrammes correspondent à ceux qui ont été observés par DRX in situ. Dans le cas de Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub>, une faible impureté de NaVO<sub>2</sub> était encore présente (voir **Chapitre C.V.I**).

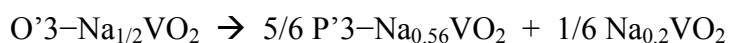
Les poudres de O'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> sont introduites dans des tubes d'or qui sont ensuite scellés. On peut remarquer qu'il est important d'empêcher le corps du tube de chauffer lors du scellement sinon la poudre commence à se décomposer. Le matériau subit un traitement thermique à 200°C pendant 24 h, et on le récupère en boîte à gants. Les diffractogrammes obtenus après recuit des différentes compositions Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> sont représentés sur la **Figure 51**.





**Figure 51** : Diffractogrammes obtenus après recuit de phases O'3-Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> obtenues par désintercalation électrochimique de O3-NaVO<sub>2</sub> à différents taux x de sodium. Les différentes phases lamellaires identifiées sont indexées. Lorsqu'elles sont visibles, les raies du graphite (□) et de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (\*) sont indiquées.

Seule une composition proche de Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> permet de synthétiser une phase P'3 sans impuretés, ce qui confirme les observations faites par Szajwaj *et al.* qui l'avaient obtenue à une composition proche de  $x \approx 0.6$  par désintercalation chimique. Dans la suite de ce manuscrit, cette phase sera notée P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>. Le recuit de la composition O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> forme un mélange de P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> et de la phase Na<sub>0.2</sub>VO<sub>2</sub>, ce qui correspond à la réaction :



En revanche, le recuit de O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> ne conduit pas à la formation de P'3. Des recuits de cette composition à plus haute température ont montré que l'empilement O'3 est conservé jusqu'à 400°C, avant de se décomposer à plus hautes températures (formation de P2-Na<sub>0.7</sub>VO<sub>2</sub> + impuretés).

Dans certains cas, le recuit à 200°C de la phase O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> conduit à l'obtention d'une phase P'3 pure ; c'est le cas de la poudre observée par DRX dans la chambre en température

**(Chapitre D.II).** Cependant, bien qu'aucune impureté ne soit détectée par DRX sur le matériau de départ, des mesures en RMN du  $^{23}\text{Na}$  ont détecté la présence d'une quantité non négligeable de composés diamagnétiques de sodium au sein de ces échantillons. Ces composés pourraient correspondre aux phases  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  issues de l'oxydation du précurseur  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ , tel que décrit dans le **Chapitre C.I**. Ces impuretés réagiraient avec  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  lors du traitement thermique pour former  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  selon la réaction :



Cet écart à la composition 0.5 est confirmé par les mesures ICP qui indiquent un rapport molaire Na/V proche de 0.6 avant et après recuit.

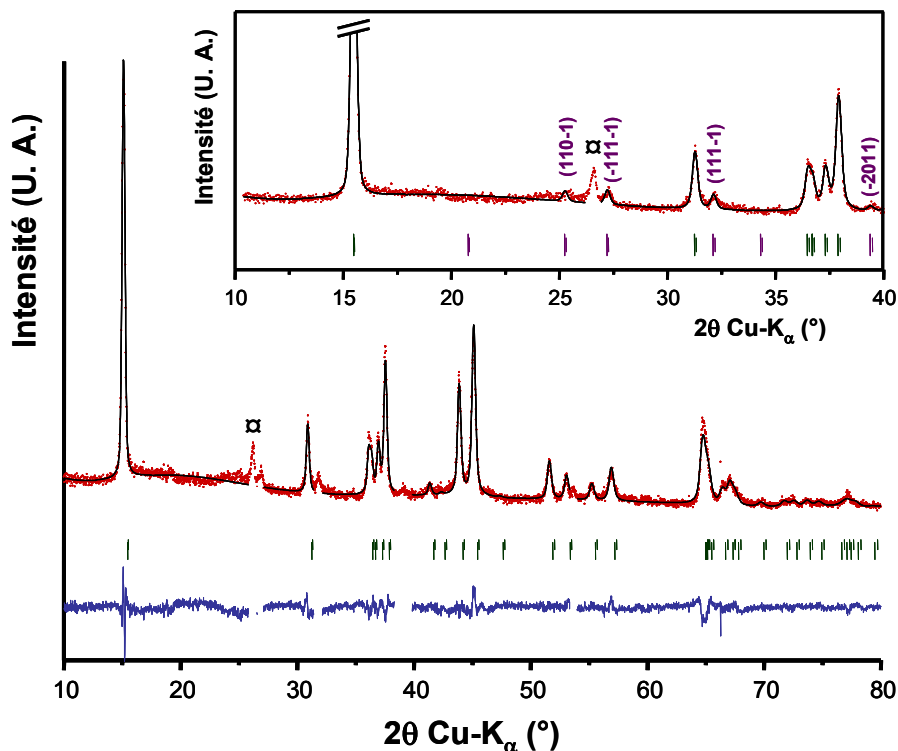
Par ailleurs, les observations faites par Barker et Hooper [4] et Chamberland *et al.* [27] suggèrent qu'une réaction similaire se produit lors du chauffage de  $\text{NaVO}_2$  légèrement oxydé (**Chapitre A.V.1**). La phase  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  et des composés riches en sodium, tous deux issus de l'oxydation de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ , réagiraient à haute température pour former à nouveau la phase  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ .



### **D.I.2 Structure de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$ obtenue à partir de $\text{O}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$**

Les matrices de transformations décrites dans le **Chapitre C.III.1** pour passer d'une maille hexagonale  $\text{O}3$  à une maille monoclinique  $\text{O}'3$  sont aussi valables pour passer de la maille hexagonale  $\text{P}3$  à la maille monoclinique  $\text{P}'3$ . Pour rester cohérent avec la littérature, la maille monoclinique avec  $\beta \approx 106^\circ$  est ici utilisée pour décrire les empilements  $\text{P}'3$ . Le diffractogramme de la phase  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  s'indexe dans la maille monoclinique  $\text{C}2/\text{m}$  de paramètres :  $a = 4.9721(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.8649(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.904(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 104.25(2)^\circ$ . Les raies de modulation observées par Szajwaj *et al.* sont présentes et peuvent être indexées avec un vecteur de modulation  $\mathbf{q}$  de composantes  $(0 ; 0.446(2) ; 0)$ . Le groupe de superspace est  $\text{C}2/\text{m}(0\beta 0)s_0$ .

La structure moyenne de  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$ , en excluant les raies de modulation, a été affinée par la méthode de Rietveld et les résultats correspondent complètement à la structure déterminée par Szajwaj *et al.* Le profil de l'affinement est représenté sur la **Figure 52** et les paramètres structuraux déterminés à partir de l'affinement sont détaillés dans le **Tableau 11**.

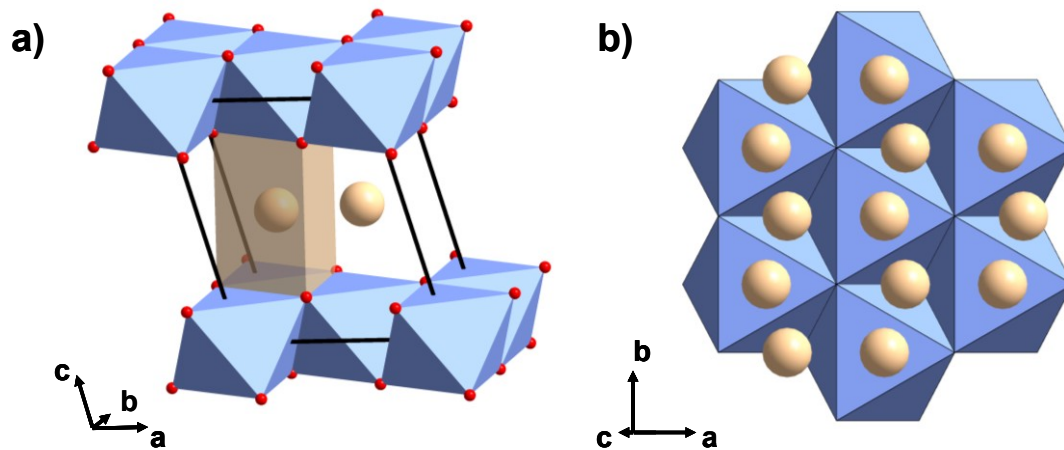


**Figure 52** : Affinement Rietveld de la structure moyenne de P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>. L'encart montre l'indexation des raies de modulation par affinement de Le Bail. La raie du graphite est indiquée par □. Le profil calculé (en noir) est superposé aux points expérimentaux (en rouge), et la différence entre les deux est représentée en dessous (en bleu). Les traits verts indiquent la position des raies du modèle structural.

P'3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 2) ; C2/m						
a = 4.9721(12) Å, b = 2.8649(6) Å, c = 5.904(2) Å et β = 104.25(2)°						
Atome	Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	2a	0	0	0	0.3(4)	1
Na	4i	0.209(7)	0	0.509(6)	1.5(9)	0.28
O	4i	0.610(3)	0	0.818(2)	0.3(4)	1

**Tableau 11** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de la phase P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 8.40$ ,  $R_{Bragg} = 6.08$ ,  $\chi^2 = 2.25$ .

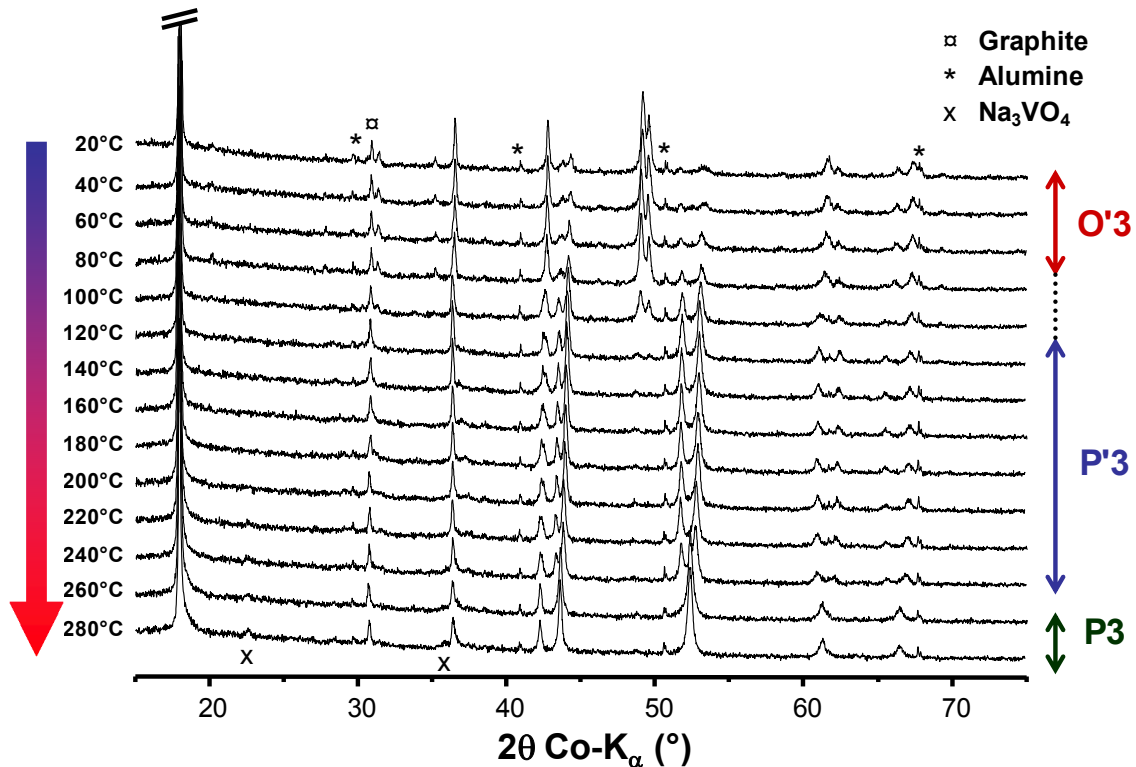
Une représentation de la structure en perspective est donnée sur la **Figure 53**. Dans cette structure moyenne, tous les sites prismatiques de l'espace interfeuillet sont occupés de manière statistique par les ions sodium. Les octaèdres VO<sub>6</sub> sont peu déformés. Les valeurs convenables des distances interatomiques (les distances V–O varient de 1.947(9) à 1.970(11) Å et les distances Na–O de 2.33(4) à 2.61(3) Å) confirment que cette structure moyenne est raisonnable.



**Figure 53** : a) Représentation en perspective de la maille de  $P'3-Na_{0.56}VO_2$ . b) Projection dans le plan  $(a,b)$  montrant l'occupation statistiques de tous les sites prismatiques dans la structure moyenne. On rappelle que l'occupation des sites du sodium est partielle (0.28).

## D.II. Evolution avec la température de la structure de $O'3-Na_{\sim 0.6}VO_2$

Afin de suivre en détail les changements structuraux qui se produisent au cours de la transition  $O'3 \rightarrow P'3$ , des acquisitions DRX ont été réalisées dans une chambre en température. Le montage est décrit au **Chapitre B.VIII**. Les acquisitions ont été faites tous les  $20^\circ C$  de la température ambiante à  $280^\circ C$ , sous atmosphère d'argon. Des redescentes en température ont été effectuées pour tester la réversibilité de certaines transitions. L'évolution générale du diffractogramme lors de la montée en température est représentée sur la **Figure 54**.



**Figure 54** : Evolution du diffractogramme de O'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> lors de la montée en température de 20°C à 280°C.

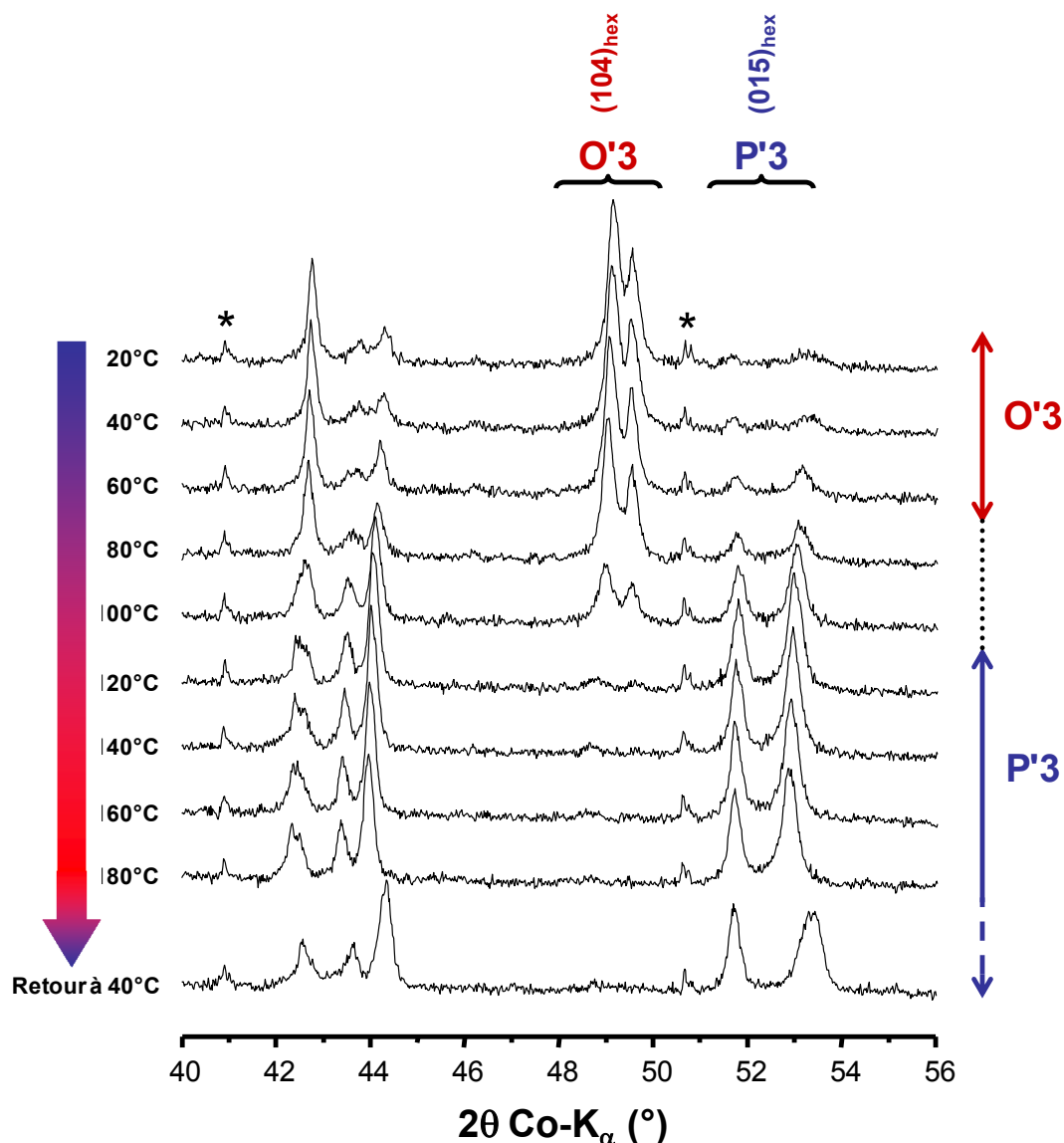
Le diffractogramme initial correspond à O'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>, mais la composition réelle du mélange est probablement proche de Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> (voir **Chapitre D.I.1**). La raie principale du graphite et une faible impureté de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont visibles. Certaines raies de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont apparentes car la poudre ne recouvrait pas complètement le porte-échantillon. A partir de 240°C, des pics d'impuretés apparaissent sur le diffractogramme et croissent avec le temps passé dans la chambre. Le matériau commencerait à se décomposer à ces températures. À la fin de l'expérience, quand la décomposition est bien avancée, ces impuretés ont été identifiées comme étant Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Plusieurs transitions structurales sont observées dans cette gamme de température : une transition irréversible O'3 → P'3 à ~100°C et une transition réversible P'3 ↔ P3 à 250°C. Ces deux transitions sont détaillées dans les paragraphes suivants.

### D.II.1. Transition O'3 → P'3

Un agrandissement des diffractogrammes entre 40° et 56° lors de la montée en température jusqu'à 180°C est représenté sur la **Figure 55**. Une transition structurale a lieu à environ 100°C. Cette transformation commence à partir de 60°C mais elle n'est totale qu'à 120°C. La

phase formée correspond alors à  $P'3-Na_{0.56}VO_2$ . Aucun pic de modulation n'est visible sur les diffractogrammes obtenus lors du traitement thermique, peut-être parce que la statistique de comptage n'est pas suffisante dans la chambre en température. Un retour à température ambiante montre que cette transformation est irréversible.

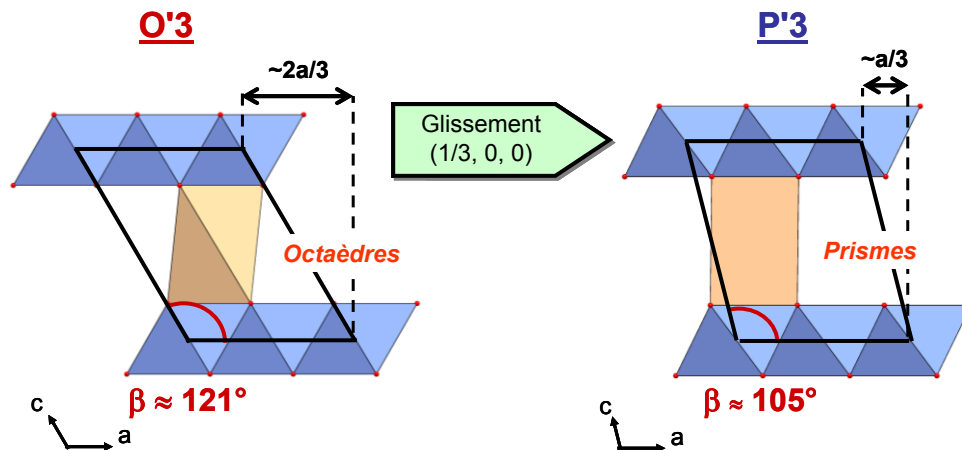


**Figure 55** : Agrandissement des diffractogrammes de la phase  $O'3-Na_{0.56}VO_2$  entre 20 et 180°C mettant en évidence la transition  $O'3 \rightarrow P'3$ . Le diffractogramme retour à 40°C montre l'irréversibilité de la transition. Les raies surmontées d'un astérisque correspondent aux raies de  $Al_2O_3$  (porte-échantillon).

Les paramètres de maille étant très proches, la position des raies entre les structures  $O'3$  ou  $P'3$  est presque la même, cependant les facteurs de structure sont très différents et nous permettent de distinguer les deux empilements : dans la structure  $O'3$  rhomboédrique, la raie  $(104)_{hex}$  est très intense tandis que la raie  $(015)_{hex}$  est quasiment éteinte ; l'inverse est observé

dans la structure P3. Ainsi la transformation à  $T \approx 100^\circ\text{C}$  correspond à une transition  $O'3 \rightarrow P'3$  car les raies à  $49^\circ$  et  $49.5^\circ$ , correspondant au dédoublement de la raie  $(104)_{\text{hex}}$ , disparaissant au profit des raies à  $52^\circ$  et  $53^\circ$ , correspondant au dédoublement de la raie  $(015)_{\text{hex}}$ .

Lors du traitement thermique, la structure passe ainsi d'un empilement oxygéné ABCABC ( $O'3$ ) à un empilement ABBCA ( $P'3$ ). Les ions  $\text{Na}^+$  qui occupaient des sites octaédriques sont maintenant dans des sites prismatiques. Le passage d'un empilement  $O'3$  à un empilement  $P'3$  consiste en un glissement des feuillets  $[\text{VO}_2]$  dans la direction  $a$ , tel que représenté sur la **Figure 56**. L'énergie d'activation pour ce type de transformation topotactique devrait être faible, ce qui est en accord avec la température de transition proche de  $100^\circ\text{C}$ .



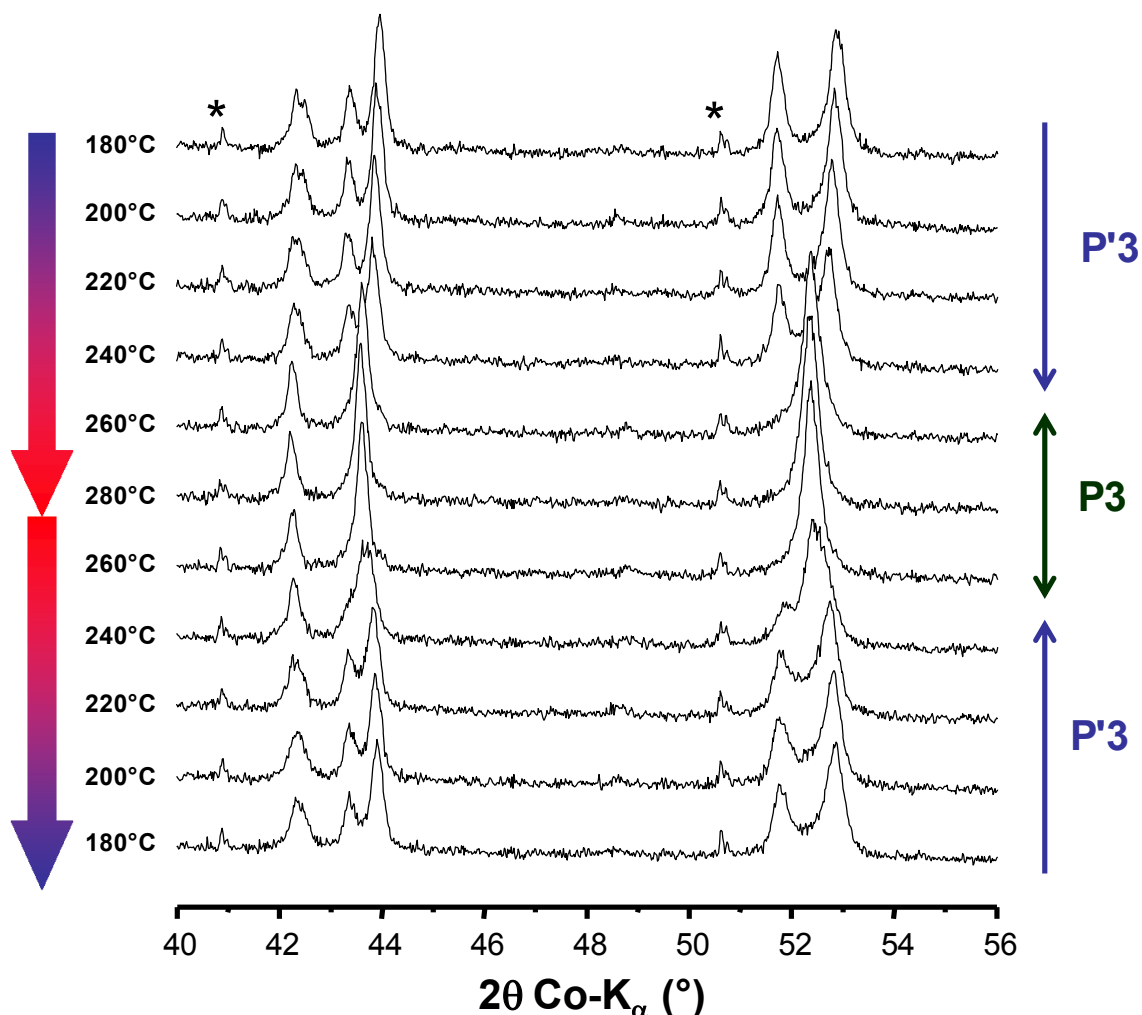
**Figure 56** : Schéma représentant la transition d'une structure  $O'3$  à une structure  $P'3$  par glissement des feuillets  $[\text{VO}_2]$ .

Comme on l'avait mentionné dans le **Chapitre A.IV.2**, le passage entre les empilements  $O'3$  et  $P'3$  avait déjà été observé dans d'autres oxydes lamellaires. La structure adoptée par le matériau  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  passait réversiblement d'une forme à l'autre en fonction du taux de sodium lors d'une intercalation / désintercalation électrochimique à température ambiante. Dans le cas de  $\text{Na}_{0.56}\text{VO}_2$ , l'irréversibilité de la transition suggère qu'à cette composition la structure  $P'3$  est thermodynamiquement plus stable que la structure  $O'3$ . Dans ce cas la conservation de l'empilement  $O'3$  par désintercalation électrochimique serait due à un blocage cinétique, l'énergie d'activation n'étant pas atteinte dans les conditions de synthèse relativement douces de la désintercalation électrochimique. On peut cependant remarquer que, sur le diffractogramme de la phase de départ, des raies de faible intensité correspondant à

l'empilement P'3 étaient déjà présentes. Même si d'après notre hypothèse la structure O'3 est bloquée cinétiquement, les conditions de synthèse pourraient être suffisantes pour initier la transition d'une partie des grains à température ambiante.

### D.II.2. Transition P'3 ↔ P3

L'agrandissement entre  $2\theta = 40^\circ$  et  $56^\circ$  des diffractogrammes obtenus lors de la montée et de la descente en température entre  $180^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$  est représenté sur la **Figure 57**. Une transition structurale est visible à partir de  $250^\circ\text{C}$ . Le retour à  $180^\circ\text{C}$  montre que cette transition est réversible. À  $T > 250^\circ\text{C}$ , le dédoublement des raies dû à la distorsion monoclinique disparaît. La symétrie du cristal augmente sans changer l'empilement, on passe alors de la maille monoclinique P'3 à la maille hexagonale P3 (de symétrie rhomboédrique).

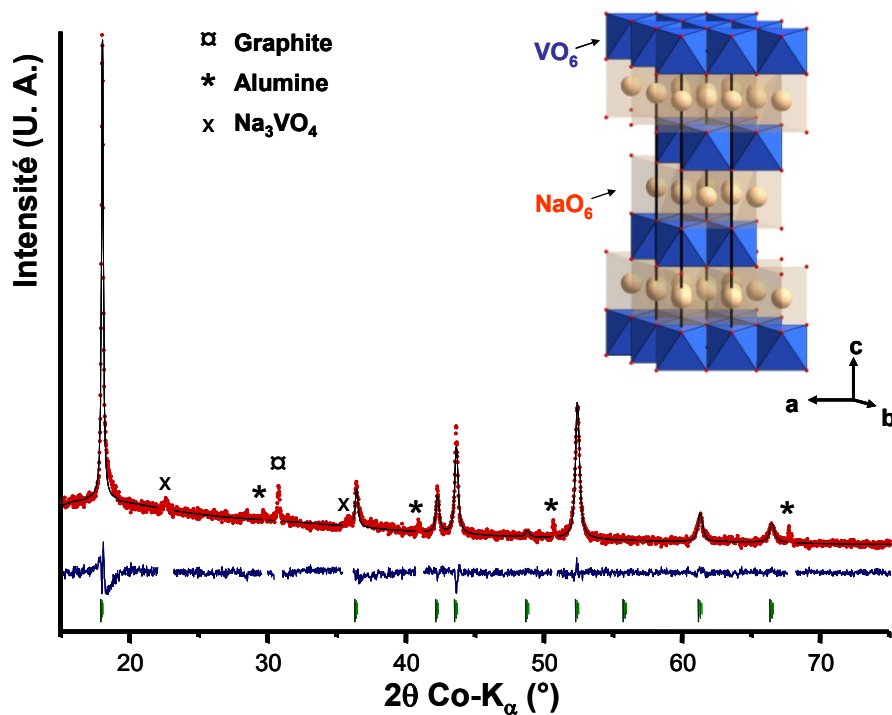


**Figure 57** : Agrandissement des diffractogrammes de la phase O'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> entre 180 et 260°C mettant en évidence la transition P'3 ↔ P3. La descente à 180°C montre la réversibilité de la transition. Les raies surmontées d'un astérisque correspondent aux raies de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



### D.II.3. Structure de P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à 280°C

Le diffractogramme de la phase P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à 280°C s'indexe dans une maille hexagonale de groupe d'espace R-3m avec les paramètres  $a = 2.9007(3) \text{ \AA}$  et  $c = 17.216(6) \text{ \AA}$ . Deux raies ne sont pas indexées à  $2\theta = 22^\circ$  et  $35^\circ$ , elles pourraient correspondre à une impureté de Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> due à un début de décomposition à cette température. Ces raies sont visibles sur le diffractogramme à partir de 220°C (**Figure 54**). Un affinement par la méthode de Rietveld de la structure de P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>, en excluant les raies des impuretés, a été réalisé. Le profil de l'affinement est représenté sur la **Figure 58** et les paramètres structuraux sont présentés de façon détaillée dans le **Tableau 12**.



**Figure 58** : Affinement Rietveld du diffractogramme de la phase P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à 280°C. Une représentation en perspective de la structure est rappelée en encart. On rappelle que les sites du sodium sont partiellement occupés.

P3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 3) ; R-3m						
a = 2.9007(3) Å; c=17.216(6) Å						
Atome	Wyckoff	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V	3a	0	0	0	1.3(6)	1
Na	6c	0	0	0.170(3)	1.5(15)	0.28
O	6c	0	0	0.3948(10)	1.2(7)	1

**Tableau 12** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de la phase P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à 280°C avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 5.88$ ,  $R_{Bragg} = 7.80$ ,  $\chi^2 = 1.37$ .

Une comparaison des distances interatomiques entre la phase P'3 à température ambiante et la phase P3 observée à 280°C est donnée dans le **Tableau 13**. Du fait de l'absence de distorsion monoclinique dans P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>, les octaèdres VO<sub>6</sub> ne sont pas distordus et les distances V-O et V-V sont toutes équivalentes. Dans les structures P3 (et P'3), les sites prismatiques occupés par le sodium partagent d'un côté une face (distances Na-O<sub>f</sub>) et de l'autre côté des arêtes (distances Na-O<sub>e</sub>) avec les octaèdres VO<sub>6</sub>. Du fait des répulsions Na<sup>+</sup>/V<sup>3+/4+</sup>, les distances Na-O<sub>f</sub> sont supérieures aux distances Na-O<sub>e</sub> dans les deux structures, ce qui se traduit par un léger décalage des ions sodium parallèlement à l'axe c<sub>hex</sub>.

	P'3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> (T <sub>amb</sub> )	P3-Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub> (280°C)
Na-O <sub>e</sub> (Å)	1 × 2.35(3) 2 × 2.46(3) Moyenne : 2.42(3)	3 × 2.42(4)
Na-O <sub>f</sub> (Å)	1 × 2.33(4) 2 × 2.61(3) Moyenne : 2.51(3)	3 × 2.51(4)
V-O (Å)	4 × 1.947(9) 2 × 1.970(11) Moyenne : 1.955(10)	6 × 1.981(9)
V-V (Å)	2 × 2.8649(12) 4 × 2.8692(11) Moyenne : 2.8678(11)	6 × 2.9007(10)
Épaisseur des feuillets [VO <sub>2</sub> ]	2.08(2)	2.117(2)
Épaisseur des feuillets [NaO <sub>2</sub> ]	3.65(3)	3.61(4)
Distance interfeuille	5.722(2)	5.739(2)
Rapport a/b	1.7355(8)	$\sqrt{3} \approx 1.732$
$\Delta\beta$ (°)	+1.9(2)	0

**Tableau 13** : Comparaison des distances interatomiques dans P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> (T<sub>amb</sub>) et dans P3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> (280°C)

La principale différence entre les deux structures concerne le déplacement des ions sodium dans le plan (a,b). Dans la structure distordue P'3, les ions sodium quittent le centre des

prismes dans le plan (a,b) alors que ce n'est pas le cas dans la structure rhomboédrique P3. Le déplacement des ions  $\text{Na}^+$  dans la direction (a,b) est souvent une conséquence des répulsions  $\text{Na}^+/\text{Na}^+$ , qui conduit parfois à des mises en ordre  $\text{Na}^+/\text{lacunes}$ . La structure modulée observée dans  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  pourrait ainsi correspondre à une mise en ordre des ions  $\text{Na}^+$ , qui serait incommensurable avec le réseau  $[\text{VO}_2]$ .

Une transition similaire  $\text{P}'3 \leftrightarrow \text{P}3$  avait été observée dans  $\text{P}'3\text{-Na}_{-0.6}\text{CoO}_2$  et  $\text{P}'3\text{-K}_{1/2}\text{CoO}_2$  [91, 92]. Cette perte de la distorsion monoclinique s'accompagnait de la disparition des raies de surstructure associées à un ordre sodium/lacune. La disparition de cette mise en ordre résulterait de l'agitation thermique des ions  $\text{Na}^+$ . Il est possible que la transition observée dans  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  soit aussi le résultat d'une perte de mise en ordre des ions  $\text{Na}^+$ . On devrait alors observer la disparition des raies de modulation mais celles-ci ne sont pas visibles sur les diffractogrammes obtenus dans la chambre en température, peut-être à cause d'un temps de comptage insuffisant.

La transition observée dans  $\text{Na}_{-0.6}\text{CoO}_2$  et  $\text{K}_{1/2}\text{CoO}_2$  [91, 92] s'accompagnait d'accidents dans les courbes de résistivité et de susceptibilité magnétique. Il serait aussi intéressant d'étudier l'évolution des propriétés physiques au moment de cette transition dans  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$ . Des études sont en cours afin de caractériser cette transition du point de vue des propriétés physiques.

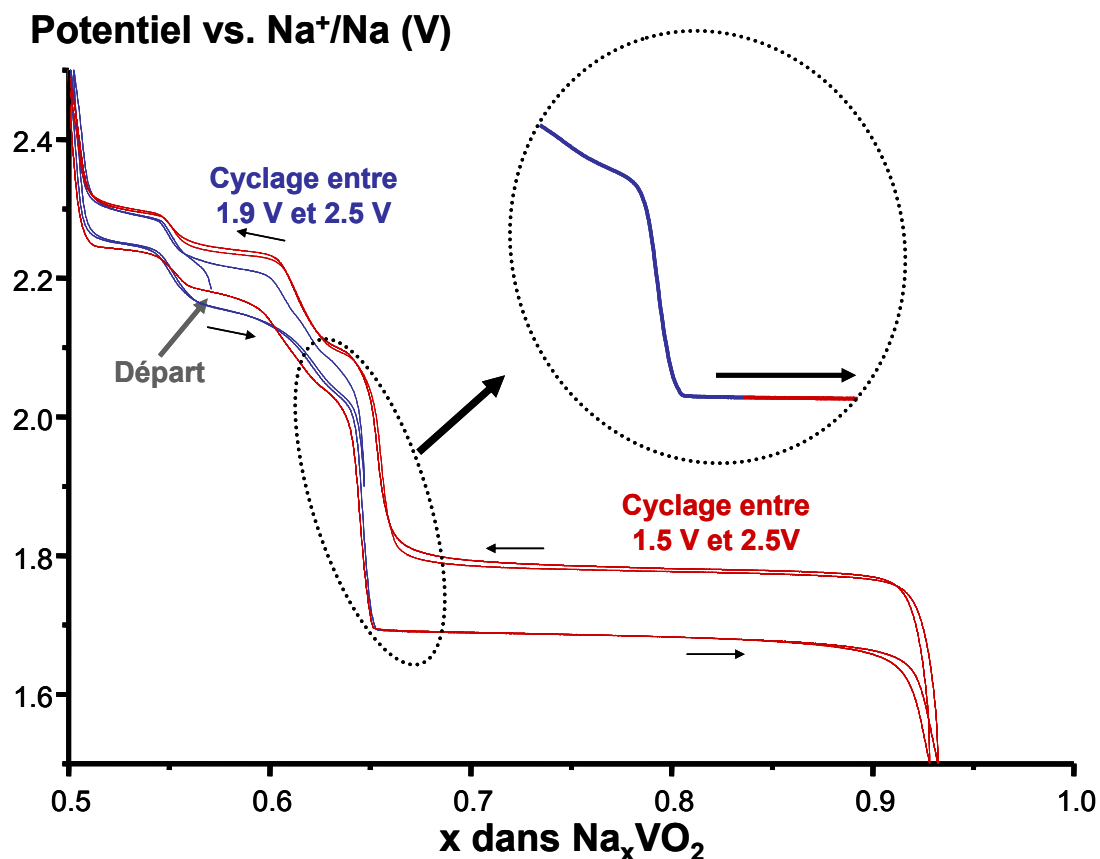
### D.III. Désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$

La phase  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  possède un empilement oxygéné différent de  $\text{O}3/\text{O}'3\text{-Na}_x\text{VO}_2$ , il est donc intéressant d'étudier son comportement électrochimique. Dans ce chapitre, nous étudions le cyclage électrochimique d'une batterie réalisée avec  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  en tant que matériau initial à l'électrode positive.

#### D.III.1. Cyclage galvanostatique

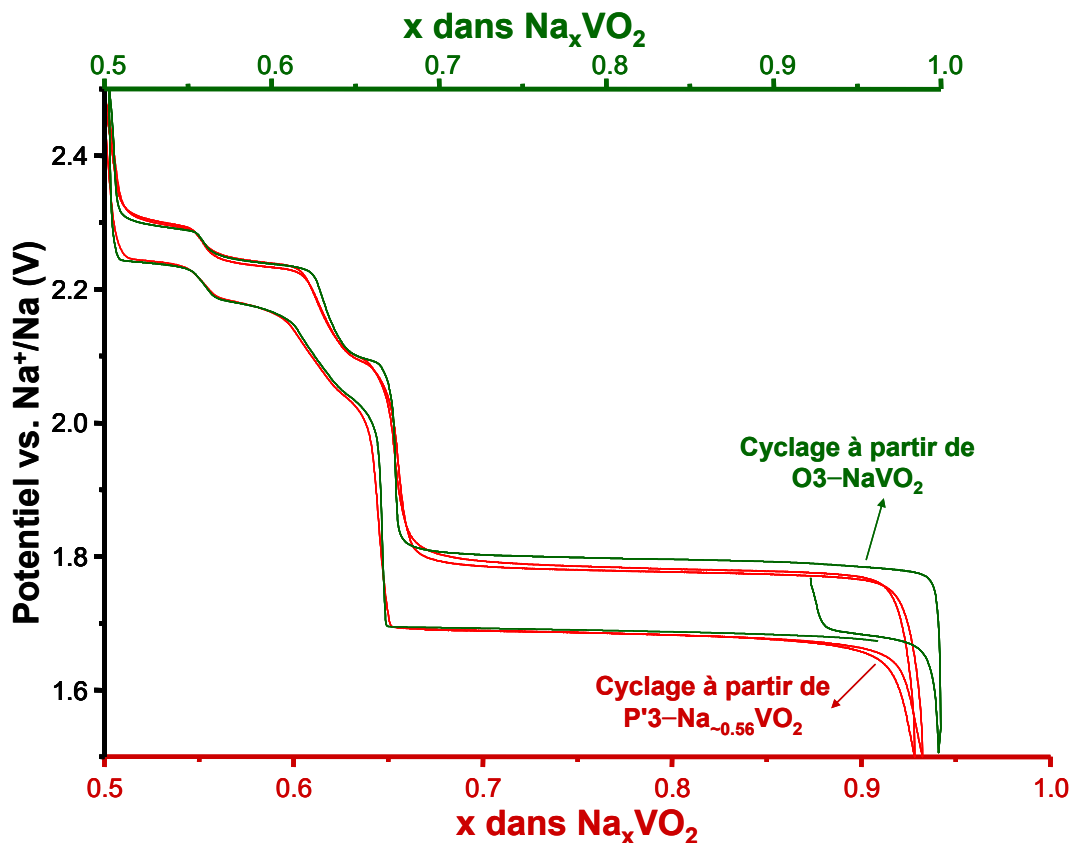
L'oxyde  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  est synthétisé par traitement thermique à partir de la phase  $\text{O}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  obtenue de manière électrochimique, tel que décrit dans le **Chapitre D.I.1**. Le cyclage galvanostatique d'une batterie réalisée avec ce matériau en tant qu'électrode positive

utilise la chaîne électrochimique suivante: Na | NaClO<sub>4</sub> (1M) dans PC | P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> + graphite + PTFE. Le montage des batteries est décrit au **Chapitre B.II**. Le potentiel de la cellule avant cyclage se situe autour de 2.17 V. Le cyclage galvanostatique a été effectué à un courant correspondant à une vitesse C/100.



**Figure 59** : Cyclage galvanostatique d'une même batterie ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive cyclée dans deux domaines de composition : cyclage entre 1.9 V et 2.5 V (en bleu) puis cyclage entre 1.5 V et 2.5 V (en rouge). L'encart montre la limite arbitrairement choisie entre les deux cyclages.

La **Figure 59** montre la courbe de cyclage galvanostatique d'une même batterie utilisant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> en tant que matériau de départ à l'électrode positive, cyclée dans un premier temps entre 1.9 V et 2.5 V ( $1/2 < x < 2/3$ ), puis déchargée jusqu'à 1.5 V ( $x \approx 0.93$ ), et enfin cyclée entre 1.5 V et 2.5 V ( $1/2 < x < 0.93$ ). On observe une bonne réversibilité au sein de chaque domaine de composition étudié ( $1/2 < x < 2/3$  en bleu et  $1/2 < x < 0.93$  en rouge sur la **Figure 59**). Bien que de fortes similitudes existent entre les deux cyclages, des écarts sont apparents, en particulier au niveau du palier entre  $0.55 < x < 0.60$ . Ceci indique que les transformations qui se produisent lors de la première décharge à 1.5 V ne sont pas totalement réversibles.

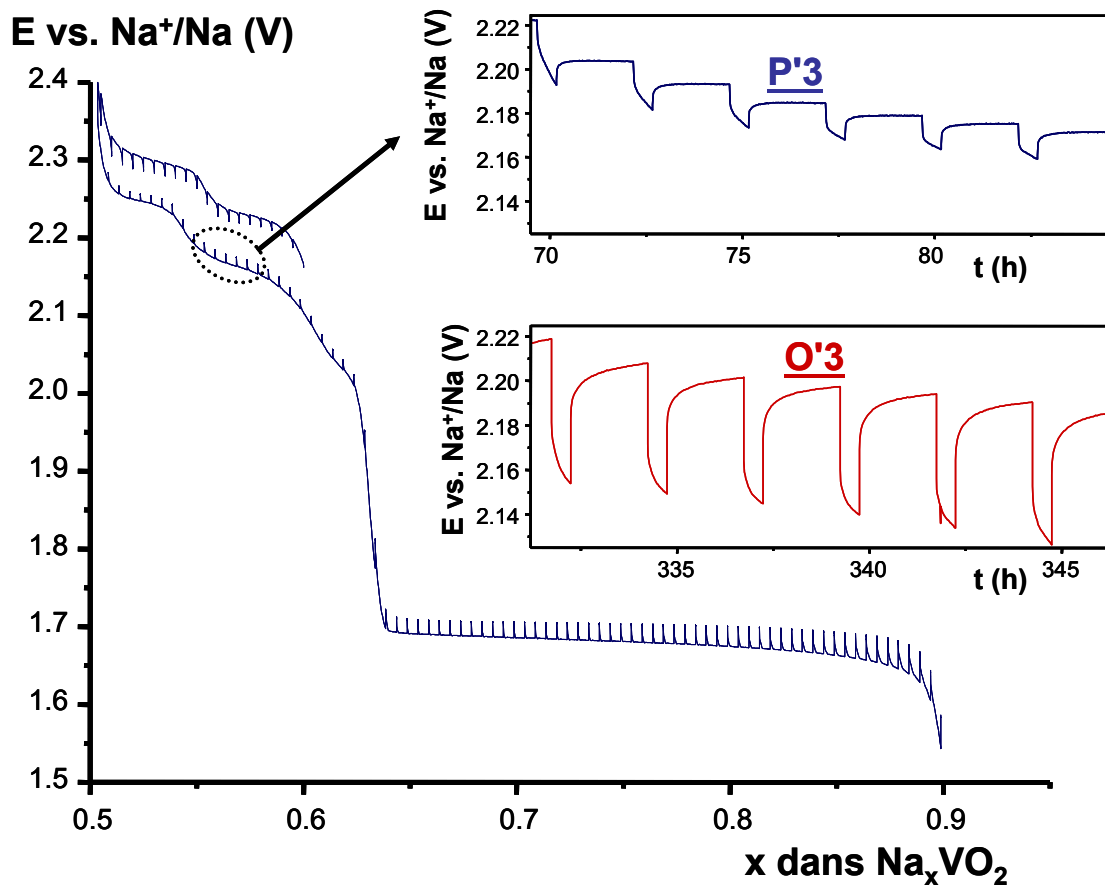


**Figure 60** : Superposition des courbes de cyclage galvanostatique entre 1.5 V et 2.5 V de deux batteries au sodium; l'une utilisant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> (en rouge), l'autre utilisant O3-NaVO<sub>2</sub> (en vert) comme matériau de départ à l'électrode positive. Les échelles en composition ont été modifiées de manière à établir une correspondance entre les deux courbes.

La courbe du cyclage galvanostatique entre 1.5 V et 2.5 V (en rouge sur la **Figure 59**) est comparée sur la **Figure 60** à la courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie faite à partir de O3-NaVO<sub>2</sub>, cyclée dans les mêmes conditions. Cette figure fait apparaître que le comportement électrochimique d'une batterie faite à partir de P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>, cyclée après une première décharge à 1.5 V entre 1.5 V et 2.5 V, est proche de celui observé dans une batterie réalisée avec O3-NaVO<sub>2</sub> à l'électrode positive. Ainsi le comportement électrochimique d'une batterie ayant initialement P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à l'électrode positive montre un cyclage réversible pour  $1/2 < x < 2/3$  puis, après une première décharge à 1.5 V, le comportement électrochimique est modifié et se rapproche de celui observé lors du cyclage d'une batterie ayant O3-NaVO<sub>2</sub> à l'électrode positive. La structure observée par diffraction des rayons X in situ lors du cyclage d'une batterie faite à partir de P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> permettra d'apporter une explication à ces observations (**Chapitre D.IV**).

### D.III.2. GITT

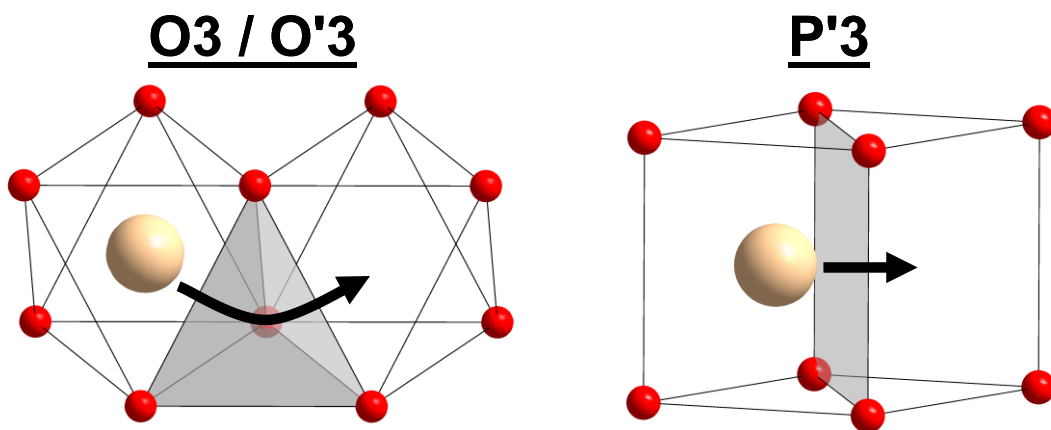
Un cyclage en mode GITT, dont le principe est rappelé dans le **Chapitre B.IV**, a été réalisé sur une batterie au sodium ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive. La cellule est soumise à des périodes de charge/décharge de 30 minutes entrecoupées par des périodes de relaxation de 2 heures, au régime C/100. La cellule a d'abord été chargée jusqu'à 2.4 V ( $x = 1/2$ ), puis déchargée jusqu'à 1.5 V ( $x \approx 0.9$ ). L'évolution du potentiel lors de la décharge en mode GITT d'une batterie ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau de départ à l'électrode positive est représentée sur la **Figure 61**.



**Figure 61** : Charge puis décharge d'une batterie en mode GITT ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive. L'encart montre la variation du potentiel avec le temps lors de la décharge autour de 2.15 V. Une représentation avec les mêmes échelles a été faite pour une batterie faite à partir de O3-NaVO<sub>2</sub> cyclée en mode GITT lors de la décharge autour de 2.15 V, afin de permettre une comparaison directe entre les deux empilements.

La courbe GITT présente les mêmes variations de potentiel que celles observées sur la courbe galvanostatique. L'encart sur la **Figure 61** compare la variation du potentiel avec le temps autour de 2.15 V lors de la décharge d'une batterie ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> ou O3-NaVO<sub>2</sub>

comme matériau de départ à l'électrode positive (l'expérience de cette dernière est décrite dans le **Chapitre C.II.2**). Les phases de type P'3 présentent une polarisation plus faible et une relaxation plus rapide que les empilements de type O3/O'3. Cette différence peut être interprétée d'un point de vue cristallographique en comparant le chemin de diffusion des ions sodium dans les deux empilements, tel que l'avait décrit Delmas *et al.* lors de l'étude des phases  $K_x(\text{In}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ . [93] Le profil de l'énergie d'activation ainsi déduit à partir de considérations géométriques a récemment été confirmé par une étude théorique pour les empilements O3. [94]



**Figure 62** : Représentation des chemins de diffusion des ions sodium entre les sites de l'espace interfeuillet dans le cas d'un empilement O3/O'3 et dans le cas d'un empilement P'3.

Le chemin de diffusion des ions sodium au sein des deux types d'empilements est représenté sur la **Figure 62**. Pour passer d'un prisme à un autre dans un empilement de type P'3, les ions  $\text{Na}^+$  doivent traverser une face rectangulaire, tandis que le chemin de diffusion entre les sites octaédriques de O3/O'3 se fait via un tétraèdre en passant par deux faces triangulaires. L'énergie d'activation est donc plus importante pour un empilement de type O3/O'3 que pour un empilement de type P'3. Ainsi on s'attend à une diffusion plus facile des ions sodium au sein d'un empilement P'3 qu'au sein d'un empilement O3/O'3, ce qui explique les différences constatées du point de vue de la relaxation et de la polarisation sur les courbes électrochimiques. Des résultats similaires avaient été observés en comparant le temps de relaxation lors du cyclage électrochimique des phases  $\text{Na}_x(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ . [68]

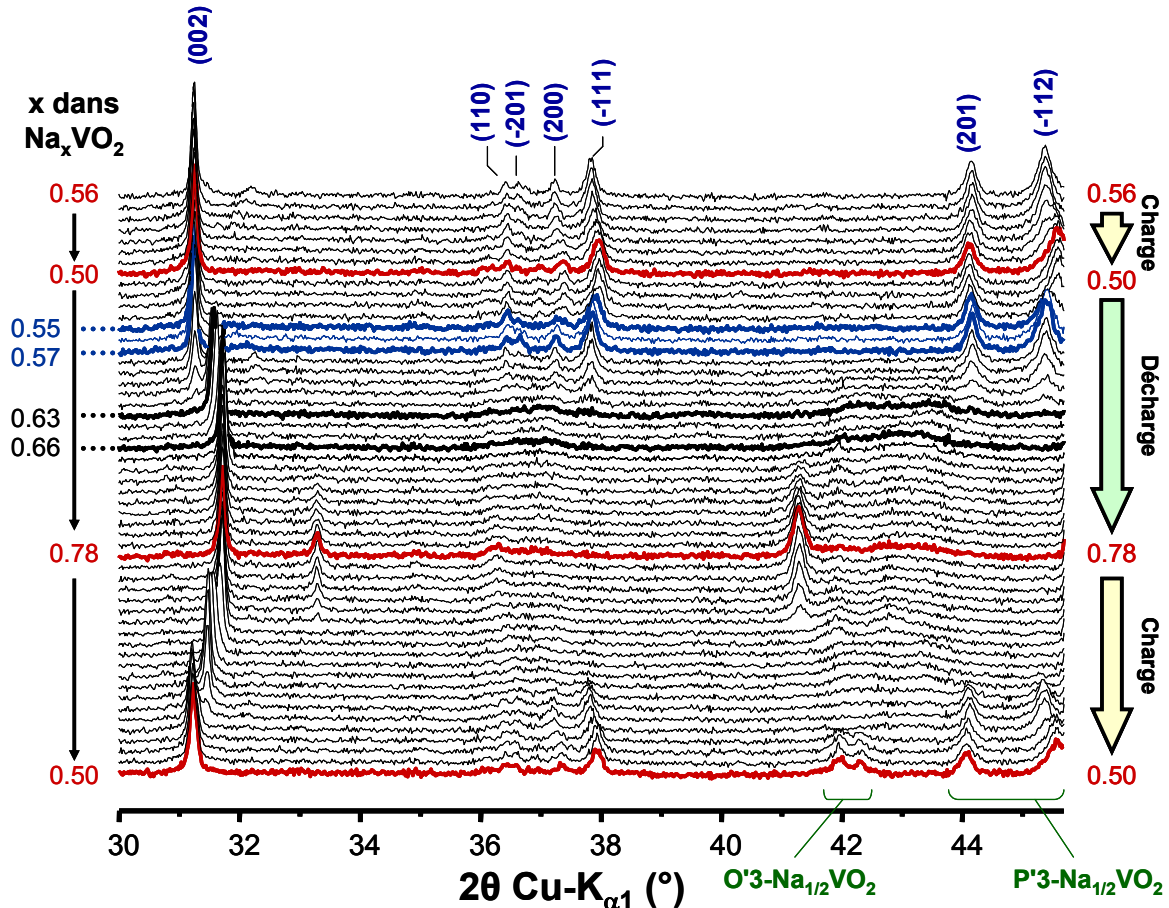
## D.IV. Diffraction des rayons X in situ sur une batterie faite à partir de $P'3-Na_{0.56}VO_2$

L'étude électrochimique a montré que le cyclage galvanostatique de  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  en batterie sodium était réversible entre  $1/2 < x < 2/3$ . Après une première décharge jusqu'à 1.5 V, le profil du cyclage galvanostatique est modifié et se rapproche de celui d'une batterie ayant  $O3-NaVO_2$  comme phase de départ à l'électrode positive. Afin de comprendre les changements structuraux se produisant lors de la désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans  $P'3-Na_{0.56}VO_2$ , nous avons entrepris une étude par DRX in situ au cours de la charge d'une cellule électrochimique ayant  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  comme matériau initial à l'électrode positive.

### D.IV.1. Description générale de l'expérience

La phase  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  a été obtenue après traitement de  $O'3-Na_{0.56}VO_2$  obtenue de manière électrochimique, tel que décrit dans le **Chapitre D.I.1**. La chaîne électrochimique suivante a été utilisée :  $Na | NaClO_4 (1M) \text{ dans } PC | P'3-Na_{0.56}VO_2 + \text{graphite} + \text{PTFE}$ . Le détail de la cellule électrochimique utilisée lors de l'étude en DRX in situ est décrit au **Chapitre B.VII**. Le cyclage électrochimique se fait en mode GITT, avec des charges (ou décharges) de 45 minutes à  $C/100$  entrecoupées par des relaxations de 3 h 30. La batterie a d'abord été chargée une première fois à 2.45 V ( $x \approx 0.5$ ) puis a été déchargée jusqu'à 1.65 V ( $x \approx 0.78$ ) avant de subir une deuxième charge à 2.45 V. L'acquisition des données se fait en fin de relaxation (acquisition de  $2\theta = 25^\circ$  à  $45^\circ$  pendant 2 h).



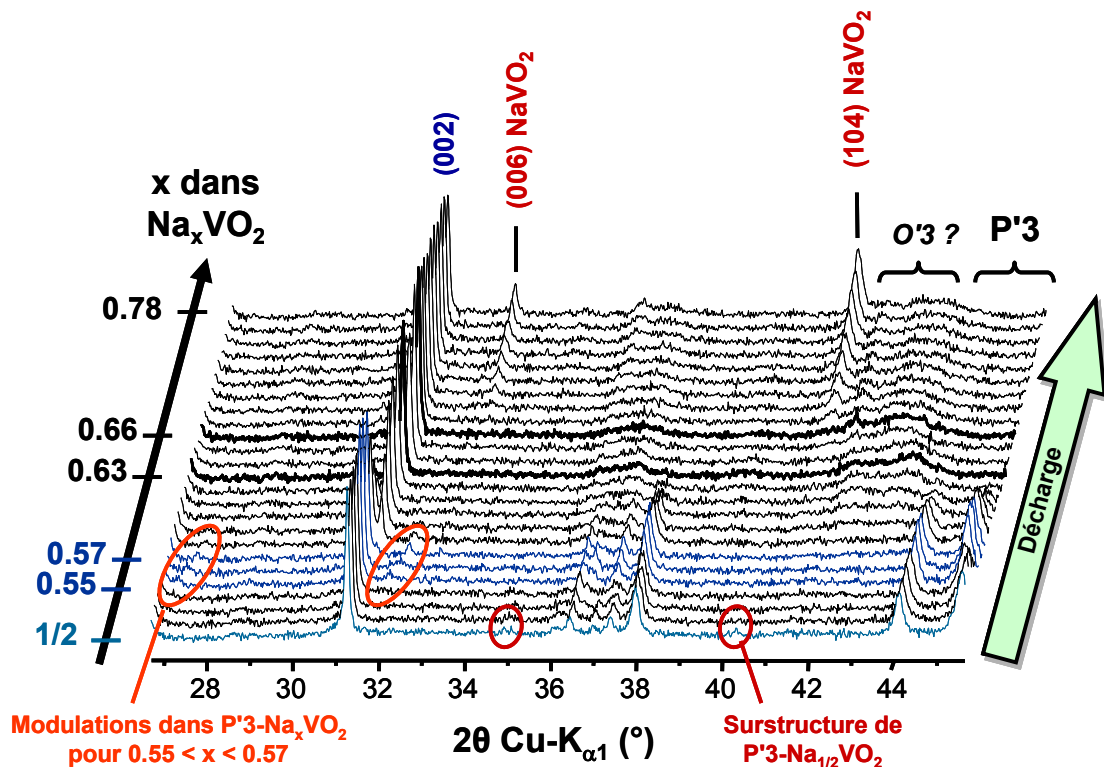


**Figure 63** : Diffractogrammes obtenus par DRX in situ sur une batterie ayant P'3–Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau de départ à l'électrode positive au cours de la première charge à  $x = 0.50$ , première décharge à  $x \approx 0.78$  et deuxième charge à  $x = 0.50$ .

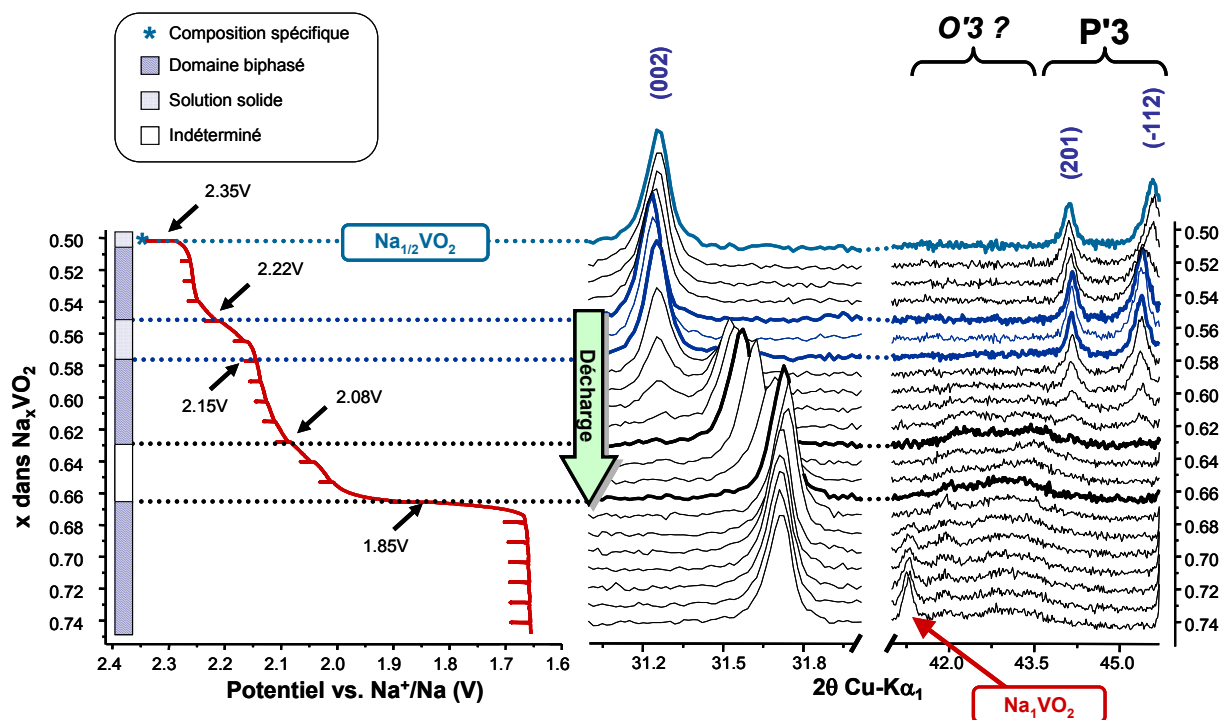
L'évolution du diffractogramme du matériau au cours du cyclage est représentée sur la **Figure 63**. Les diffractogrammes obtenus ne sont représentés que jusqu'à l'angle  $2\theta = 45.6^\circ$  car les raies de diffraction du béryllium masquent les raies du matériau actif aux angles plus élevés. On constate que l'évolution des raies de diffraction entre  $0.50 < x < 0.57$  lors de la première charge et première décharge est complètement réversible à température ambiante. Au delà de  $x \approx 0.57$ , on note une perte d'intensité importante des raies de diffraction autres que celle relative à la distance interfeuillet ( $2\theta \approx 31^\circ$ ) et une réversibilité partielle lors de la recharge de la batterie. Afin de mieux comprendre le comportement général, la première décharge entre  $x = 0.50$  et  $x = 0.78$  sera décrite en détail dans le paragraphe suivant.

## D.IV.2. Description détaillée des transitions se produisant au cours de la première décharge

Les diffractogrammes obtenus par DRX in situ au cours de la première décharge d'une batterie ayant initialement  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  à l'électrode positive après avoir été chargée à un taux de sodium voisin de  $x \approx 0.5$  sont représentés sur la **Figure 64**. Un agrandissement des raies les plus intenses est donné dans la **Figure 65**.



**Figure 64** : Diagrammes de DRX obtenus in situ lors de la première décharge d'une batterie ayant  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  comme matériau initial à l'électrode positive, après avoir été chargée à  $x = 0.5$ . L'indexation du pic (002) dans la maille monoclinique ainsi que les raies de  $O3-NaVO_2$  sont indiquées. Les accolades montrent les pics attendus intenses dans l'hypothèse d'un empilement  $P'3$  ou  $O'3$ . Les cercles entourent des raies de modulation ou de surstructure.



**Figure 65** : Agrandissement des raies (002), (201) et (-112) des diffractogrammes obtenus par DRX in situ lors de la première décharge d'une batterie sodium ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive, après avoir été chargée à x = 0.5. La courbe GITT de l'expérience est placée en vis-à-vis. Le diagramme de phase déduit des observations est représenté à gauche.

Comme le montre la **Figure 63**, les modifications structurales qui se produisent entre  $0.50 < x < 0.57$  sont réversibles. Dans ce domaine de composition, les raies s'indexent dans une maille monoclinique et leur intensité correspond à un empilement de type P'3. L'analyse des diffractogrammes sur la **Figure 65** fait apparaître deux domaines monophasés. Une phase de composition définie P'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> est associée à un saut de potentiel à 2.35 V et une solution solide P'3-Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> s'étendant sur le domaine de composition  $0.55 < x < 0.57$  est associée à une variation continue de potentiel entre 2.15 V et 2.22 V. Ces deux domaines sont séparés par un plateau biphasé, au vu de la raie (-112) qui s'élargit à mi-composition. Les paramètres de maille monoclinique déterminés par affinements de Le Bail, sont regroupés dans le **Tableau 14**. Dans le cas de la solution solide comprise entre  $0.55 < x < 0.57$ , la qualité des mesures ne permet pas de donner une tendance pour les paramètres de maille, on ne donne donc ici que les paramètres moyens correspondant à P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>. Les valeurs font apparaître que la distance interfeuillet est relativement inchangée à ces compositions. La distorsion monoclinique dans les phases P'3-Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> provient principalement du décalage de l'empilement ( $\Delta\beta$ ) par rapport à la structure idéale, le rapport a/b étant proche de  $\sqrt{3}$ .

Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Interfeuillet c sin $\beta$ (Å)	Réseau triangulaire a/b	Décalage de l'empilement $\Delta\beta$ (°)
Na <sub>0.56</sub> VO <sub>2</sub>	4.985(2)	2.870(2)	5.914(3)	104.33(2)	5.730(3)	1.737(2)	+1.8(2)
Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub>	4.949(2)	2.872(2)	5.891(4)	103.52(3)	5.728(5)	1.723(2)	+2.5(3)

**Tableau 14** : Paramètres de maille déterminés par affinement de Le Bail sur les diffractogrammes obtenus in situ sur une batterie ayant P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau de départ à l'électrode positive

Dans la solution solide P'3-Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> avec  $0.55 < x < 0.57$ , les deux raies supplémentaires observées à  $2\theta \approx 27^\circ$  et  $32^\circ$  (**Figure 64**) correspondent à une structure modulée, telle qu'on l'observe dans la phase P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> obtenue par traitement thermique (**Chapitre D.I.2**). Le vecteur de modulation  $\mathbf{q}$  de composantes  $(0 \beta 0)$  varie avec la composition,  $\beta$  variant de 0.455(2) à 0.438(2) pour  $x \approx 0.55$  à 0.57 respectivement. On remarque alors que la valeur du vecteur de modulation peut être reliée à la composition en sodium par l'équation  $\beta = 1 - x$ . Ceci est caractéristique d'une structure composite, où plusieurs sous-réseaux cristallins coexistent avec des périodicités incommensurables entre elles. Il est possible qu'un ordre des ions Na<sup>+</sup> se produise dans l'espace interfeuillet, mais de périodicité qui serait incommensurable avec le sous-réseau formé par les plans [VO<sub>2</sub>]. Il existe aussi une surstructure pour la phase P'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>, que l'on étudiera plus en détail dans le **Chapitre D.V.1**, mais seules quelques raies sont visibles en DRX in situ ( $2\theta \approx 35^\circ$  et  $40^\circ$  sur la **Figure 64**) à cause du mauvais rapport signal sur bruit inhérent à la technique.

Pour des taux de sodium supérieurs à  $x \approx 0.57$ , les raies de P'3-Na<sub>~0.57</sub>VO<sub>2</sub> disparaissent tandis que croît une deuxième phase (**Figure 65**). La phase ainsi formée à  $x \approx 0.63$  possède une seule raie bien définie à  $2\theta = 31.46^\circ$  tandis que les autres raies sont très élargies. En considérant que la structure reste lamellaire, cette raie correspondrait à une raie  $(00l)$  ; il existerait donc dans cette phase des défauts structuraux, mais l'ordre à longue distance serait conservé dans la direction de l'empilement des feuillets [VO<sub>2</sub>] (c sin  $\beta$  est cohérent à longue distance). La distance interfeuillet de la phase désordonnée à  $x = 0.63$  est plus petite (5.68 Å) que dans la phase P'3-Na<sub>~0.57</sub>VO<sub>2</sub> (5.73 Å). La structure reste désordonnée pour des compositions comprises entre  $0.63 < x < 0.66$ , simultanément la distance interfeuillet décroît jusqu'à 5.64 Å pour la phase désordonnée à  $x \approx 0.66$ . On peut remarquer que cette distance correspond à celle observée dans O'3-Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub>. De plus, bien que les raies soient très élargies, on constate que l'intensité n'est pas nulle pour  $42^\circ < 2\theta < 44^\circ$ , ce qui pourrait

correspondre à un empilement de type O'3. Il est possible que la formation de défauts dans la structure corresponde en fait à une transition incomplète vers une structure O'3. Lorsque l'intercalation est poursuivie pour  $x > 0.66$ , un plateau biphasé est observé, il correspond à la formation de la phase cristallisée O3-NaVO<sub>2</sub>, tel qu'on peut l'observer sur les **Figures 64** et **65** avec l'apparition des raies (006) et (104) de cette phase sur les diagrammes de diffraction.

Le diagramme de phase déduit de l'étude de DRX in situ au cours de la première décharge d'une batterie ayant au départ P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à l'électrode positive, précédemment chargée à  $x = 0.5$ , est représenté sur la **Figure 65**. Lors de l'intercalation du sodium, l'oxyde Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> subit plusieurs transformations :

\_ Dans le domaine de composition compris entre  $0.50 < x < 0.57$ , l'empilement P'3 du matériau de départ est conservé. Deux domaines monophasés ont été observés, une phase de composition définie à P'3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> et une solution solide P'3-Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> s'étendant sur le domaine de composition  $0.55 < x < 0.57$ , les deux étant séparées par un plateau biphasé.

\_ Entre  $x \approx 0.57$  et  $0.63$ , l'intercalation du sodium dans P'3-Na<sub>0.57</sub>VO<sub>2</sub> conduit à la formation d'une nouvelle phase dont les raies autres que (00 $l$ ) sont très élargies. Cependant un examen du diffractogramme suggère que cette phase désordonnée pourrait correspondre à une transition incomplète vers une structure O'3. La structure reste désordonnée jusqu'à  $x \approx 0.66$  et l'élargissement important des raies ne permet pas d'identifier les transitions qui se produisent entre  $0.63 < x < 0.66$ .

\_ L'intercalation du sodium à des taux supérieurs à  $x > 0.66$  conduit à la formation de O3-NaVO<sub>2</sub>.

Ces observations font apparaître que pour des taux de sodium plus élevés, la structure P'3 du matériau de départ tend à disparaître pour devenir O3. La stabilité relative entre ces deux empilements sera étudiée dans le chapitre suivant.

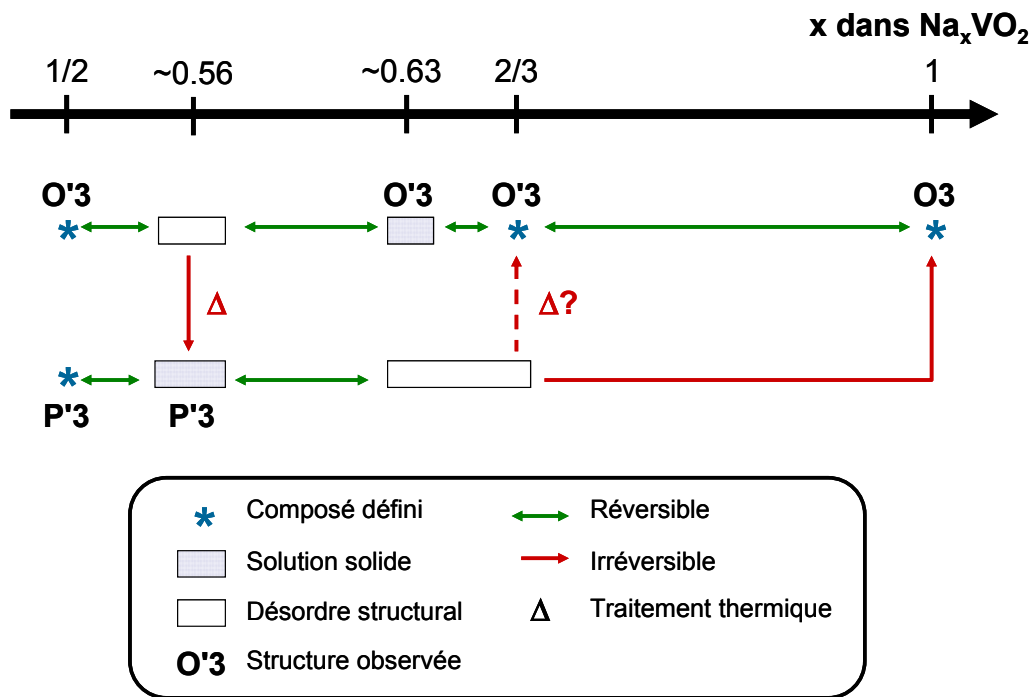
### **D.IV.3. Stabilité relative entre les empilements O'3 et P'3 dans les phases Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>**

Dans l'expérience précédemment décrite, la décharge de la batterie a été arrêtée au niveau du plateau biphasé à 1.65 V, à une composition proche de  $x \approx 0.78$ . A cette composition, on obtient un mélange de la phase désordonnée "Na<sub>0.66</sub>VO<sub>2</sub>" et de la phase O3-NaVO<sub>2</sub> (**Figure 63**). La cellule a ensuite été chargée jusqu'à 2.45 V, ce qui correspond à une

composition proche de  $x = 0.50$ . On observe à cette composition un mélange de  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  et  $O'3-Na_{1/2}VO_2$ . Comme on l'a montré dans le **Chapitre C.III.1**, la désintercalation électrochimique de  $O3-Na_1VO_2$  jusqu'à la composition  $x = 1/2$  conduit à la formation de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  et ne conduit pas à la formation de phases  $P'3-Na_xVO_2$ . Cela signifie que la désintercalation de la phase désordonnée " $Na_{-0.66}VO_2$ " a conduit à la formation de  $P'3-Na_{1/2}VO_2$ . Il est intéressant de noter que la structure peut passer réversiblement d'une phase présentant des défauts à une phase ordonnée  $P'3-Na_xVO_2$ , comme le montre la **Figure 63**.

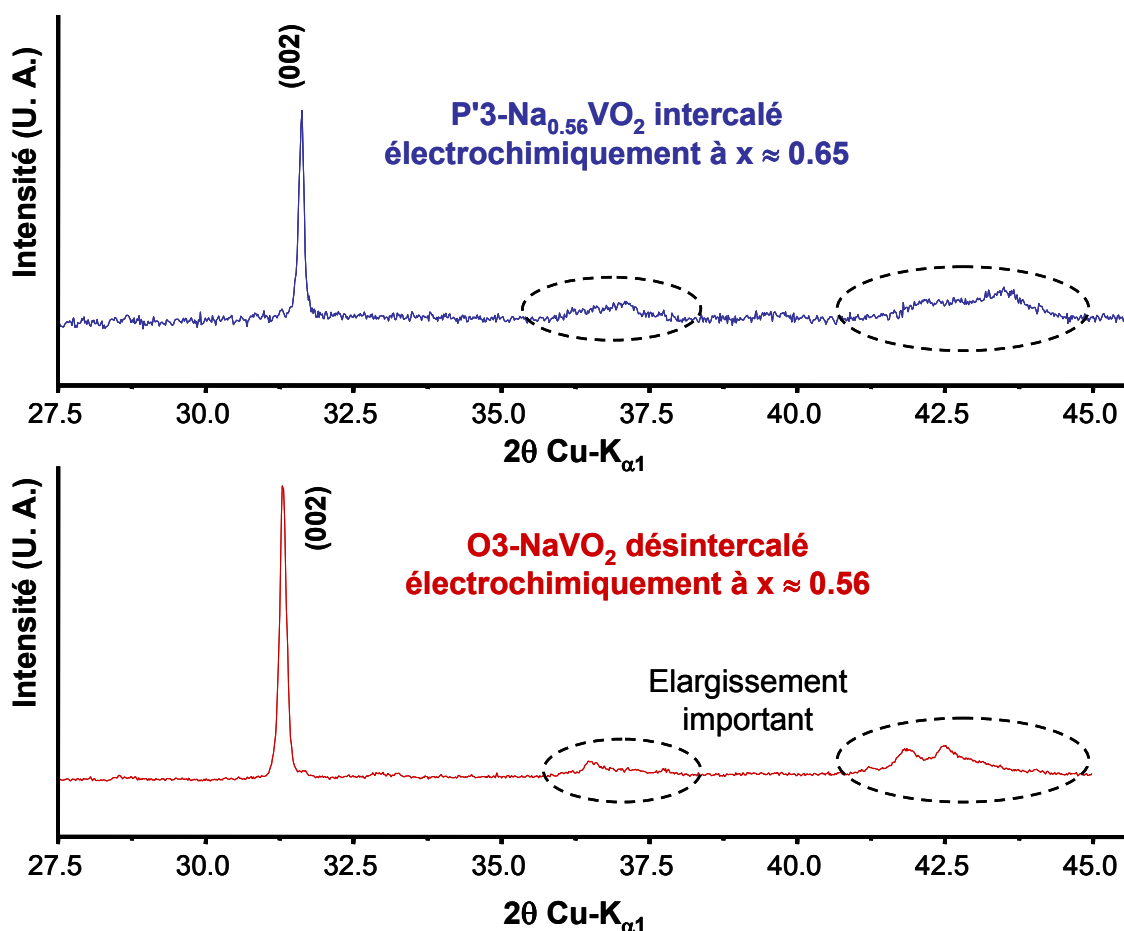
La formation de  $O3-NaVO_2$  est donc irréversible à température ambiante. Cette perte de réversibilité après une décharge à  $x > 2/3$  avait été observée dans l'étude électrochimique d'une batterie ayant  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  comme matériau de départ à l'électrode positive (**Chapitre D.III.1**). Après une décharge complète à 1.5 V ( $x \approx 0.93$ ), la courbe galvanostatique correspond à celle observée pour une batterie ayant initialement  $O3-NaVO_2$  à l'électrode positive, ce qui est cohérent avec la transformation du matériau en  $O3-NaVO_2$  à des taux de sodium élevés. On remarque cependant que la décharge ne revient pas complètement à la composition  $Na_1VO_2$ . La formation de  $O3-NaVO_2$  par intercalation de  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  se faisant à température ambiante, il est possible que des défauts subsistent dans la structure qui pourraient gêner l'intercalation complète du sodium dans l'espace interfeuillet.

La **Figure 66** résume les domaines d'existence des différentes phases observées lors du cyclage électrochimique de batteries ayant  $O3-NaVO_2$  ou  $P'3-Na_{0.56}VO_2$  au départ à l'électrode positive, ainsi que les transformations qui permettent de passer d'un empilement à l'autre. Dans le système  $O3/O'3$  les transitions de phase sont complètement réversibles dans le domaine de composition  $1/2 < x < 1$ . Pour les phases formées à partir de  $P'3-Na_{0.56}VO_2$ , la réversibilité se limite au domaine  $1/2 < x < 2/3$ . Lorsque le taux de sodium dépasse  $2/3$ , la phase  $O3-NaVO_2$  est formée et une évolution vers le système  $O'3/O3$  est alors observée.



**Figure 66** : Schéma représentant les domaines d'existence des différentes phases observées lors du cyclage électrochimique d'une batterie ayant au départ soit  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ , soit  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  à l'électrode positive, ainsi que les transformations qui permettent de passer d'un empilement à l'autre.

Il est intéressant de noter qu'entre  $0.63 < x < 2/3$ , les phases obtenues à partir de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  sont bien cristallisées alors que les phases obtenues à partir de  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  présentent un désordre structural. Inversement pour des compositions proches de  $x \approx 0.56$ , ce sont les phases obtenues à partir de  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  qui sont bien cristallisées tandis que les phases obtenues à partir de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  présentent un désordre structural. Les diffractogrammes des phases montrant des défauts structuraux sont représentés sur la **Figure 67**. Comme on l'avait supposé dans le **Chapitre D.IV.2**, il est possible que ce désordre soit la conséquence d'une transition incomplète d'un empilement à l'autre, l'énergie d'activation n'étant pas atteinte à température ambiante dans les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  pour provoquer une transition complète vers une structure ordonnée à longue distance. Cela entraînerait tout de même des transformations locales qui génèrent des défauts dans la structure. Il serait possible de tester cette hypothèse en chauffant la phase désordonnée " $\text{Na}_{\sim 0.66}\text{VO}_2$ ", qui devrait alors se transformer en  $\text{O}'3\text{-Na}_{2/3}\text{VO}_2$  (on a d'ailleurs vu dans le **Chapitre D.I.1** que cette dernière ne se transformait pas en phase  $\text{P}'3$  par traitement thermique). Le traitement thermique de la phase désordonnée  $\text{O}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  conduit bien à la formation de  $\text{P}'3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$ .



**Figure 67** : Diagrammes de rayons X obtenus in situ sur une batterie réalisée avec initialement P'3-Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> à l'électrode positive déchargée à  $x \approx 0.65$  et d'une batterie ayant O3-NaVO<sub>2</sub> comme matériau de départ à l'électrode positive chargée à  $x \approx 0.56$ , mettant en évidence le désordre structural important à ces compositions.

Tel que présenté au **Chapitre A.IV.2**, la transition entre un empilement O'3 et P'3 se fait généralement à température ambiante et dépend uniquement de la composition en sodium. Une étude théorique récente par l'équipe de Ceder [72] a montré que la transition O'3  $\rightarrow$  P'3 était défavorable dans Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> pour M = Ti et V, et favorable pour les autres métaux de transition. Ceci expliquerait pourquoi le passage entre les empilements O'3 et P'3 ne se fait pas à température ambiante dans Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> contrairement aux oxydes Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> avec M = Cr, Co, Ni. On peut d'ailleurs remarquer qu'aucune phase P'3-Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> n'a été identifiée lors du cyclage électrochimique de O3-NaTiO<sub>2</sub> à température ambiante. [6]

Ainsi les empilements O3/O'3 sont favorisés pour des taux de sodium élevés tandis que les empilements P'3 sont favorisés pour des taux de sodium plus faibles, conformément aux remarques faites dans le **Chapitre A.IV.2**. Toutefois la composition Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> serait une exception, les deux empilements présentant une structure ordonnée à longue distance. Les



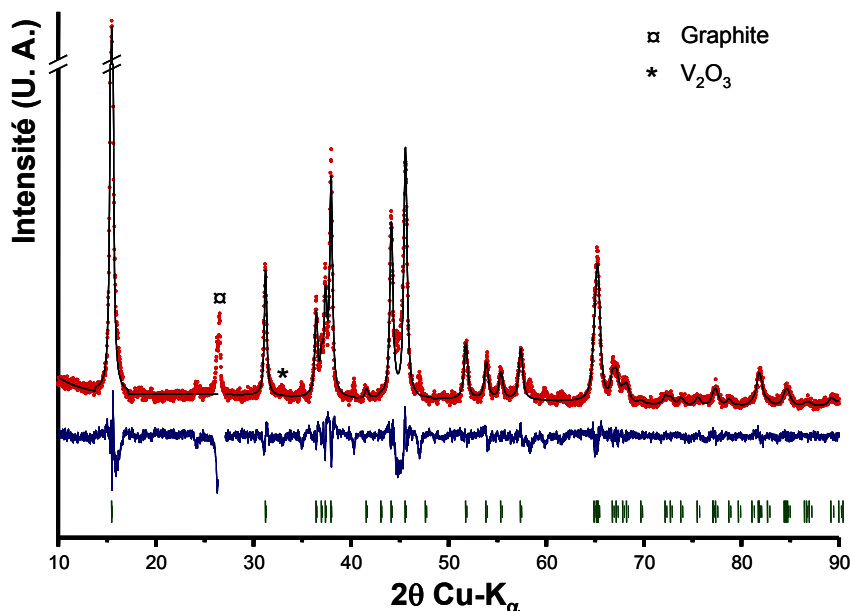
phases O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> (**Chapitre C.IV.2**) et P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> (**Chapitre D.V.1**) présentent toutes les deux une surstructure associée à un ordre Na<sup>+</sup>/lacunes. On peut penser qu'une forte tendance à l'ordre dans l'espace interfeuillet pourrait peut-être stabiliser une organisation à longue distance.

## D.V. Synthèse potentiostatique de la phase P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>

Par analogie avec O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>, un deuxième polytype ayant la même composition P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> a pu être obtenu par synthèse potentiostatique dans batterie sodium ayant P'3–Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive. Le potentiel a été fixé à 2.45 V. L'étude in situ a montré que cette phase était susceptible de présenter une surstructure.

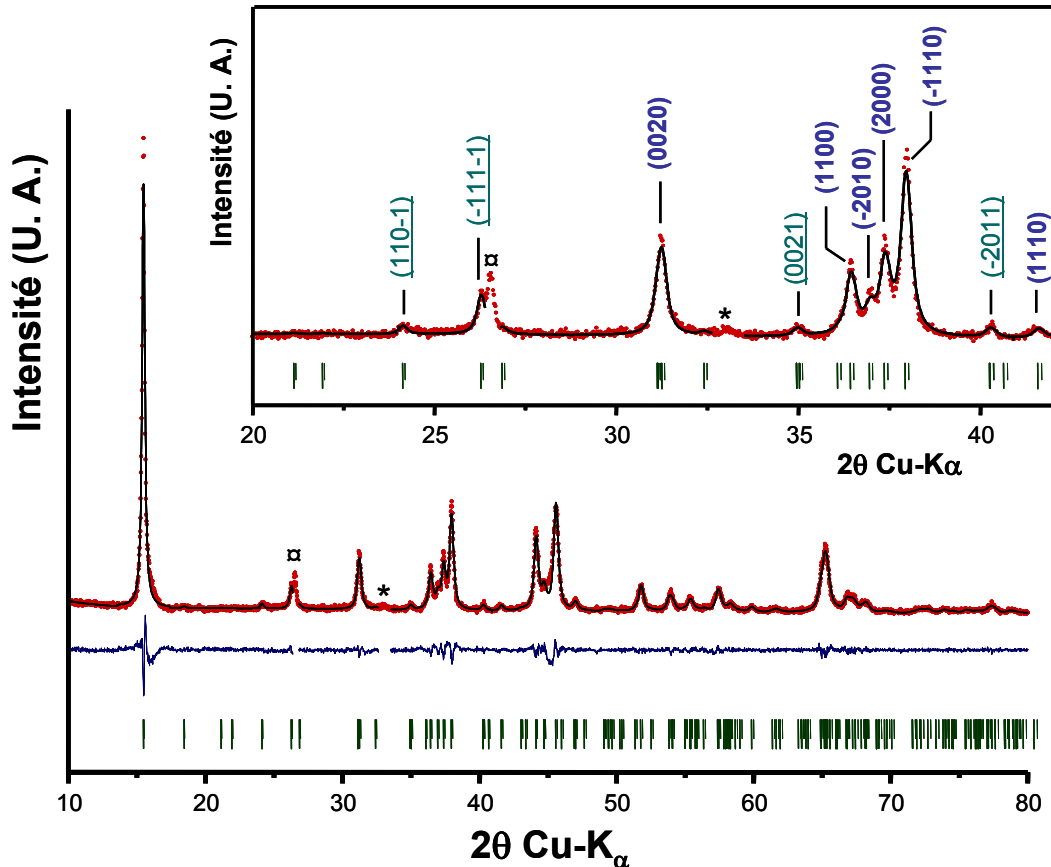
### D.V.1. Structure de la phase P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>

Le diffractogramme obtenu est représenté sur la **Figure 68**. Les raies de P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> peuvent être indexées dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/m avec les paramètres  $a = 4.972(2)$  Å,  $b = 2.8708(7)$  Å,  $c = 5.888(2)$  Å et  $\beta = 103.59(3)^\circ$ , proches de ceux déterminés par DRX in situ. La raie de diffraction principale du graphite est visible, ainsi qu'une faible quantité de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On remarque alors que des raies de faible intensité ne sont pas indexées, ce qui suggère une surstructure.



**Figure 68:** Affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme de la phase P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> dans la sous-maille monoclinique. Les raies du graphite (□) et de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (\*) sont indiquées.

Dans le **Chapitre D.III.1**, nous avons montré que pour la solution solide  $P'3-Na_xVO_2$  ( $0.55 < x < 0.57$ ), la structure était modulée selon  $b^*$  avec un groupe d'espace  $C2/m(0\beta 0)s_0$  et un vecteur de modulation  $\vec{q} = (0 \beta 0)$  où  $\beta = 1 - x$ . Le même formalisme peut être appliqué à la phase  $P'3-Na_{1/2}VO_2$ , le vecteur de modulation devient  $\vec{q} = (0 \ 1/2 \ 0)$ . Comme le montre la **Figure 69**, les raies additionnelles sont alors indexées. Le profil n'est cependant toujours pas très bien affiné à  $2\theta = 44.8^\circ$ , cela pourrait provenir d'une impureté de  $Na_{-0.2}VO_2$ .



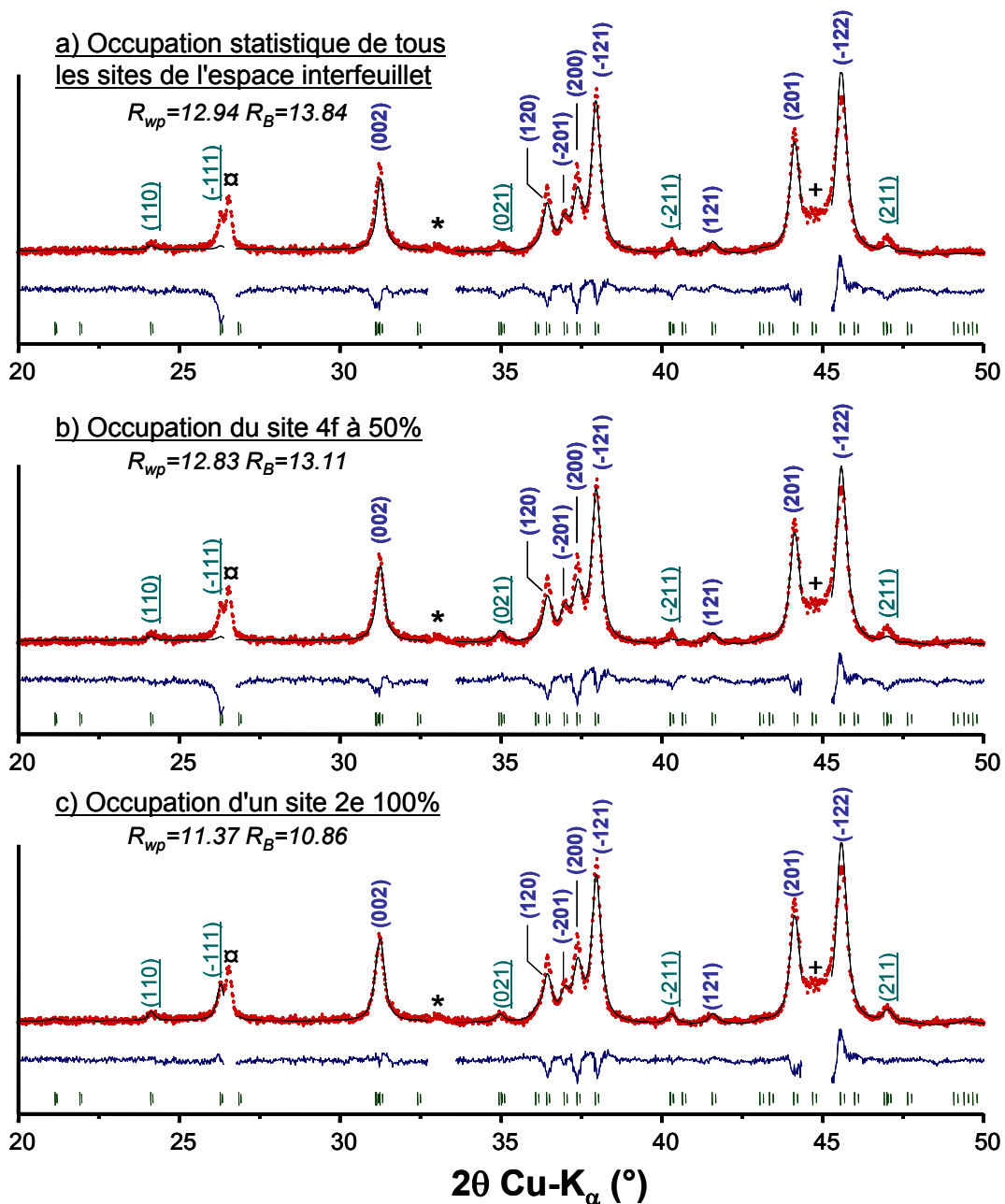
**Figure 69:** Affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme de la phase  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  en considérant une modulation commensurable  $\mathbf{q}$  de composantes  $0 \ 1/2 \ 0$ ). Les raies du graphite ( $\alpha$ ) et de  $V_2O_3$  (\*) sont indiquées. L'encart montre l'indexation des raies à bas angles. Les indexations soulignées correspondent aux raies de modulation.

La modulation étant commensurable avec la sous-maille, il est possible de décrire la structure dans une maille commensurable plus grande. Les paramètres de maille deviennent  $a = 4.9479(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7412(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.8856(9) \text{ \AA}$  et  $\beta = 103.576(10)^\circ$  (le paramètre  $b$  est doublé). Les groupes d'espace possibles déterminés à partir du formalisme de superspace sont  $P2_1/m$  et  $P2_1/a$ . Ce travail a été fait en collaboration avec Jacques Darriet.

Un affinement de la structure par la méthode de Rietveld a donc été tenté dans chacun de ces deux groupes d'espace. En considérant le groupe d'espace  $P2_1/a$ , l'affinement conduit à une structure où les atomes de sodium sont répartis statistiquement entre plusieurs sites voisins. Cependant les valeurs de déplacement atomique  $B_{iso}$  sont très élevées pour certains atomes et négatives pour d'autres, ce qui peut traduire des défauts dans le modèle structural. De plus, les facteurs de confiance sont sensiblement plus élevés dans l'affinement avec  $P2_1/a$  ( $R_{wp} = 11.65$  et  $R_{Bragg} = 11.13$ ) que dans celui avec  $P2_1/m$  ( $R_{wp} = 11.37$  et  $R_{Bragg} = 10.86$ ) comme groupe d'espace.

La structure affinée en considérant un groupe d'espace  $P2_1/m$  semble plus raisonnable et sera décrite par la suite. La position de départ des atomes correspond à une structure  $P3$  idéale. Le sodium peut alors occuper trois positions possibles dans l'espace interfeuillet : deux sites  $2e$  ( $x \ 1/4 \ z$ ) avec  $x \approx 0.3$  et  $z \approx 0$  et  $x \approx 0.7$  et  $z \approx 0$  ; et un site  $4f$  ( $x \ y \ z$ ) avec  $x \approx 0.2$ ,  $y \approx 0$  et  $z \approx 0$ . L'occupation de tous les sites conduit à une composition  $Na_2VO_2$ , par conséquent, pour satisfaire à la composition expérimentale  $Na_{1/2}VO_2$ , tous les sites du sodium ne peuvent pas être occupés à 100 %.

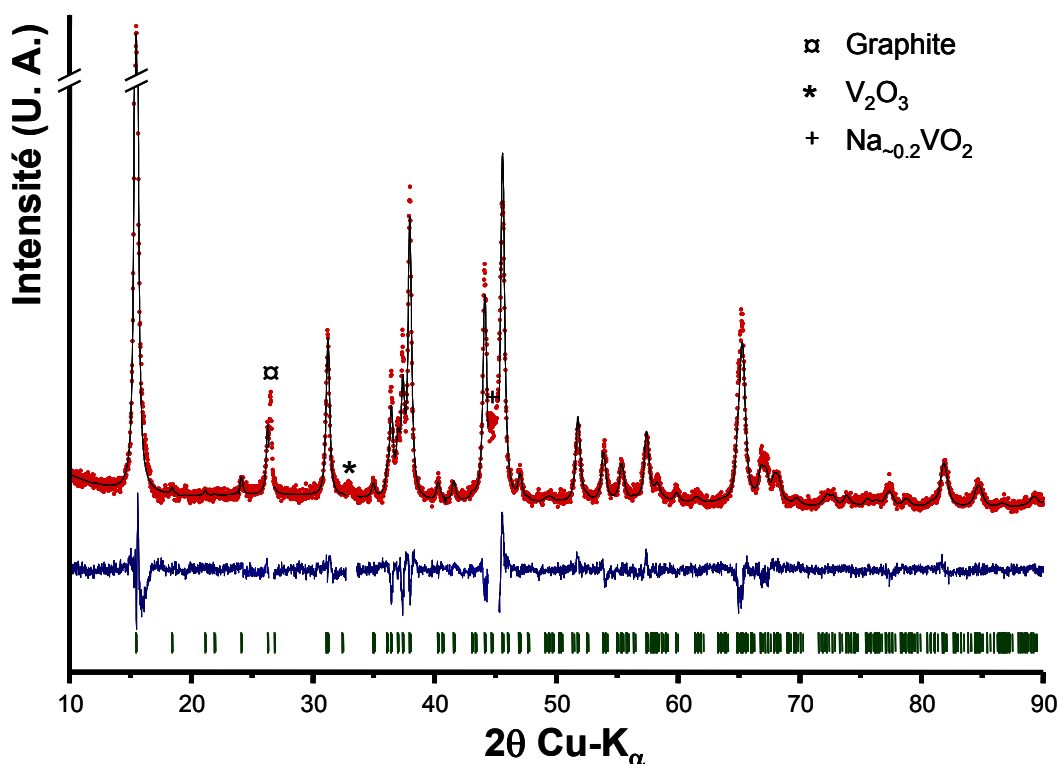
Le diffractogramme de la phase  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  a été affiné avec la méthode de Rietveld en considérant différentes hypothèses de remplissage des sites du sodium et le profil de chaque affinement est représenté sur la **Figure 70**. Celle-ci met en évidence que les raies de diffraction correspondant au doublement du paramètre  $b$  ne sont pas bien affinées lorsqu'on considère une occupation statistique sur tous les sites du sodium ou une occupation à 50 % du site  $4f$ . En revanche l'occupation d'un seul site  $2e$  conduit à un meilleur affinement. On peut remarquer que l'occupation de l'un ou l'autre site  $2e$  conduit, après affinement, à la même structure avec un décalage de l'origine. Il existerait donc une mise en ordre des atomes de sodium au sein de l'espace interfeuillet dans  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  et celle-ci serait à l'origine de la surstructure.



**Figure 70** : Affinement avec la méthode de Rietveld du diffractogramme de la phase P3-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> dans la maille P2<sub>1</sub>/m en considérant pour le sodium a) une occupation statistique de tous les sites prismatique de l'espace interfeuillelet ou b) le site 4f occupé à 50 % ou c) un des sites 2e occupé à 100 %. Les indexations soulignées correspondent aux raies de surstructure indexées après doublement du paramètre b. Les raies du graphite (□), de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (\*) et de Na<sub>-0.2</sub>VO<sub>2</sub> (+) sont indiquées.  $R_{wp}$  et  $R_{Bragg}$  sont les facteurs de confiance des affinements dans les différentes hypothèses.

Pour l'affinement structural, les régions où des impuretés sont visibles ont été exclues. Les paramètres de déplacement atomique des atomes d'oxygène ont été contraints à être les mêmes. Un facteur correctif d'absorption par les poudres dans la géométrie Bragg-Brentano

[62] a été introduit dans l'affinement. Le profil de l'affinement du diffractogramme de la phase  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  avec la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace  $P2_1/m$ , avec un site 2e occupé à 100 % par les atomes de sodium, est représenté sur la **Figure 71**. Une vue de la structure résultant de cet affinement est donnée en perspective sur la **Figure 72**. Les paramètres structuraux ainsi que les distances interatomiques sont détaillés dans les **Tableaux 15** et **16** respectivement.



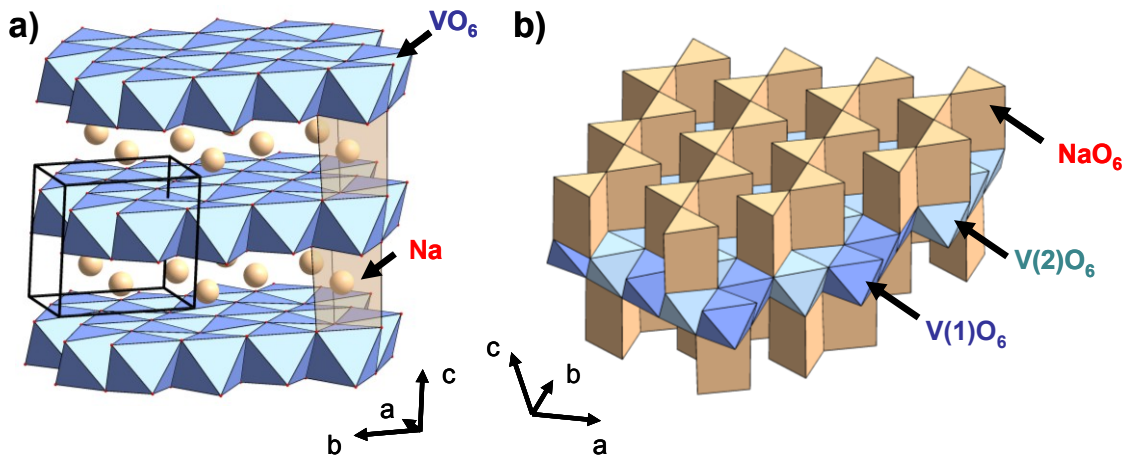
**Figure 71** : Affinement du diffractogramme de la phase  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  avec la méthode de Rietveld. L'affinement a été effectué jusqu'à  $2\theta = 120^\circ$  mais la figure a été limitée à  $90^\circ$  pour faciliter la lecture.

P'3-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 4) ; P2 <sub>1</sub> /m						
a = 4.9480(8) Å ; b = 5.7414(8) Å ; c = 5.8857(11) Å ; β = 103.577(13)°						
Atome	Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V(1)	2c	0	0	1/2	1.2(4)	1
V(2)	2e	0.532(2)	1/4	0.509(2)	0.7(3)	1
O(1)	2e	0.131(5)	1/4	0.340(8)	0.3(2)	1
O(2)	2e	0.902(5)	1/4	0.702(6)	0.3(2)	1
O(3)	4f	0.396(4)	0.990(4)	0.690(4)	0.3(2)	1
Na	2e	0.305(4)	1/4	0.998(3)	1.6(5)	1

**Tableau 15** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme de la phase  $P'3-Na_{1/2}VO_2$  avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont  $R_{wp} = 11.37$ ,  $R_{Bragg} = 10.86$ ,  $\chi^2 = 1.80$ .

Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)	
<u>Distances V–V</u>		<u>Distances V(1)–O</u>		<u>Distances V(2)–O</u>	
V(1)– V(2)	2× 2.735(9)	V(1)– O(1)	2× 1.91(3)	V(2)– O(3)	2× 1.90(3)
V(1)– V(1)	2× 2.8707(8)	O(2)	2× 1.99(2)	O(2)	1× 1.91(3)
V(2)– V(2)	2× 2.887(2)	O(3)	2× 2.02(2)	O(1)	1× 2.00(3)
V(1)– V(2)	2× 2.988(9)			O(3)	2× 2.04(3)
<u>Distances Na–O</u>		<u>Distances Na–Na</u>		<u>Distances Na–V</u>	
Na– O(2)	1× 2.32(3)	Na– Na	2× 3.456(16)	Na– V(2)	1× 2.95(2)
O(1)	1× 2.37(5)		2× 4.17(2)	V(1)	2× 3.29(2)
O(3)	2× 2.47(3)				
O(3)	2× 2.49(2)				

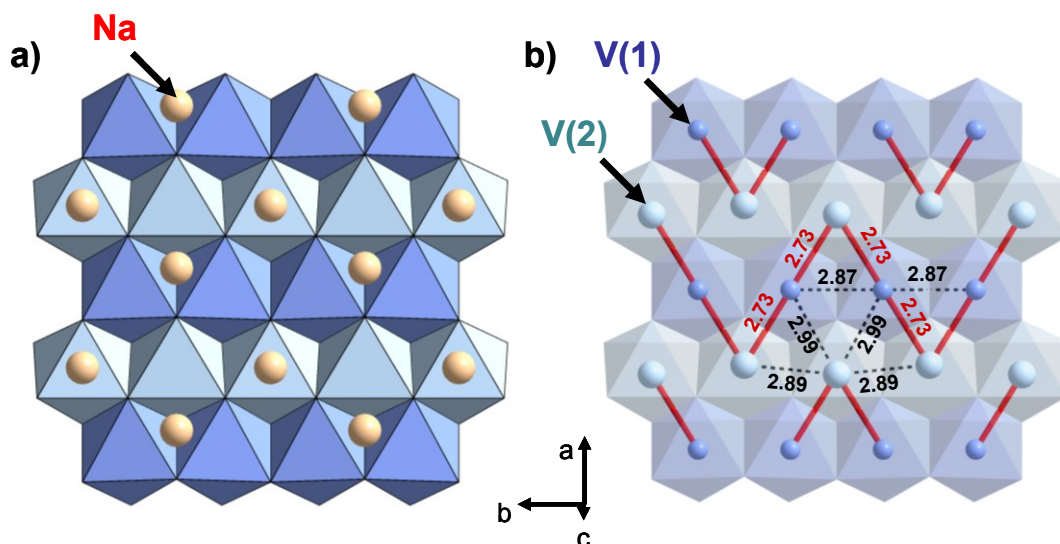
**Tableau 16** : Distances interatomiques déterminées à partir de l'affinement du diffractogramme de la phase P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> par la méthode de Rietveld.



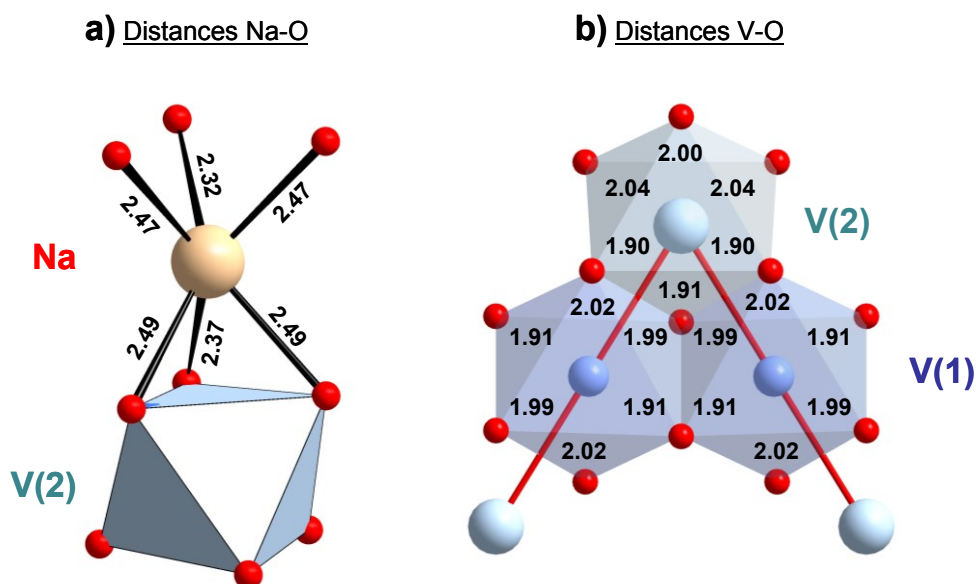
**Figure 72** : a) Représentation générale de la structure de P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>. b) Organisation des différents polyèdres de coordination.

Comme précédemment décrit, la phase P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> présente une mise en ordre Na<sup>+</sup>/lacunes dans l'espace interfeuillet. Celle-ci est mise en évidence sur la **Figure 73**. Cette structure est similaire à celle observée dans la phase P'3–K<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub>, [92] dans laquelle on retrouve une mise en ordre semblable des ions potassium. Les ions sodium sont légèrement décalés du centre des prismes dans la direction (a,b) probablement à cause de répulsions Na<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> de manière à augmenter les distances Na–Na. Une représentation des distances Na–O dans les prismes NaO<sub>6</sub> est donnée sur la **Figure 74**. Dans les empilements de type P'3, tous les sites prismatiques occupés par le sodium partagent d'un côté des arêtes et de l'autre une face avec

les octaèdres  $\text{VO}_6$ . Les distances moyennes  $\text{Na}-\text{O}$  sont légèrement plus grandes du côté de la face commune aux octaèdres  $\text{VO}_6$  que du côté de la face partageant des arêtes ( $2.44 \text{ \AA} < 2.41 \text{ \AA}$ ), du fait des répulsions  $\text{Na}^+/\text{V}^{3+/4+}$ . La valeur du BVS déterminée pour les atomes de sodium est  $+0.98(4)$  conformément à la valeur attendue.



**Figure 73** : a) organisation des ions sodium au sein de l'espace interfeuillet, b) organisation des distances V-V dans les feuilletts  $[\text{VO}_2]$ . Les traits rouges symbolisent les distances courtes.



**Figure 74** : a) Distances  $\text{Na}-\text{O}$  dans les prismes  $\text{NaO}_6$  et b) distances  $\text{V}-\text{O}$  dans la structure de  $\text{P}3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ . Les traits rouges symbolisent les distances V-V courtes.

Les atomes de vanadium sont distribués entre deux sites V(1) et V(2). Les octaèdres  $\text{V}(1)\text{O}_6$  ne partagent que des arêtes avec les prismes  $\text{NaO}_6$ , tandis que les octaèdres  $\text{V}(2)\text{O}_6$  partagent

d'un côté des arrêtes, de l'autre une face avec les prismes  $\text{NaO}_6$ . Comme le montre la **Figure 74**, les atomes V(2) sont décalés du centre de l'octaèdre, probablement à cause de répulsions entre V(2) et les ions  $\text{Na}^+$ . Ceci conduit à une organisation particulière des distances V–V, représentée sur la **Figure 73**. Certaines distances V–V sont relativement plus courtes (2.73 Å) comparées aux autres distances qui varient entre 2.87 et 2.99 Å. Les distances entre les atomes de l'élément de transition sont plus inhomogènes dans  $\text{P}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  que dans la structure déterminée dans  $\text{P}'3\text{-K}_{1/2}\text{CoO}_2$  [92] (distances Co–Co allant de 2.80 Å à 2.86 Å). Dans  $\text{P}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , les distances V–V courtes forment des zig-zags. Les BVS déterminés par la méthode de Brown sont +3.58(10) pour V(1) et +3.71(12) pour V(2), ce qui est proche de la valeur attendue +3.5.

Une telle organisation devrait conduire à un comportement particulier des propriétés physiques de  $\text{P}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , leur étude en cours. Il faut cependant rester vigilant par rapport à la structure proposée car les raies de surstructure sont de faible intensité. La qualité du diffractogramme peut encore être améliorée et des expériences sont en cours pour optimiser la synthèse de ce matériau. Par ailleurs une étude par DRX haute résolution sur synchrotron est programmée.

### **D.V.2. Comparaison entre les empilements P'3 et O'3 pour la composition $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$**

Dans ce chapitre, on se propose de comparer les structures à la composition  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  présentant un empilement P'3 (**Chapitre D.V.1**) ou O'3 (**Chapitre C.IV.2**). Dans les deux cas, une surstructure a été observée mais on ne comparera ici que la structure moyenne. Une comparaison des mises en ordre dues à la surstructure sera donnée dans le **Chapitre E.VI**. Les paramètres de maille sont ceux de la sous-maille monoclinique (C2/m). Les distances interatomiques ont été calculées en prenant la moyenne des distances interatomiques déterminées par affinement avec la méthode de Rietveld. Une comparaison de certaines distances dans la structure moyenne de  $\text{O}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  et  $\text{P}'3\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est donnée dans le **Tableau 17**.

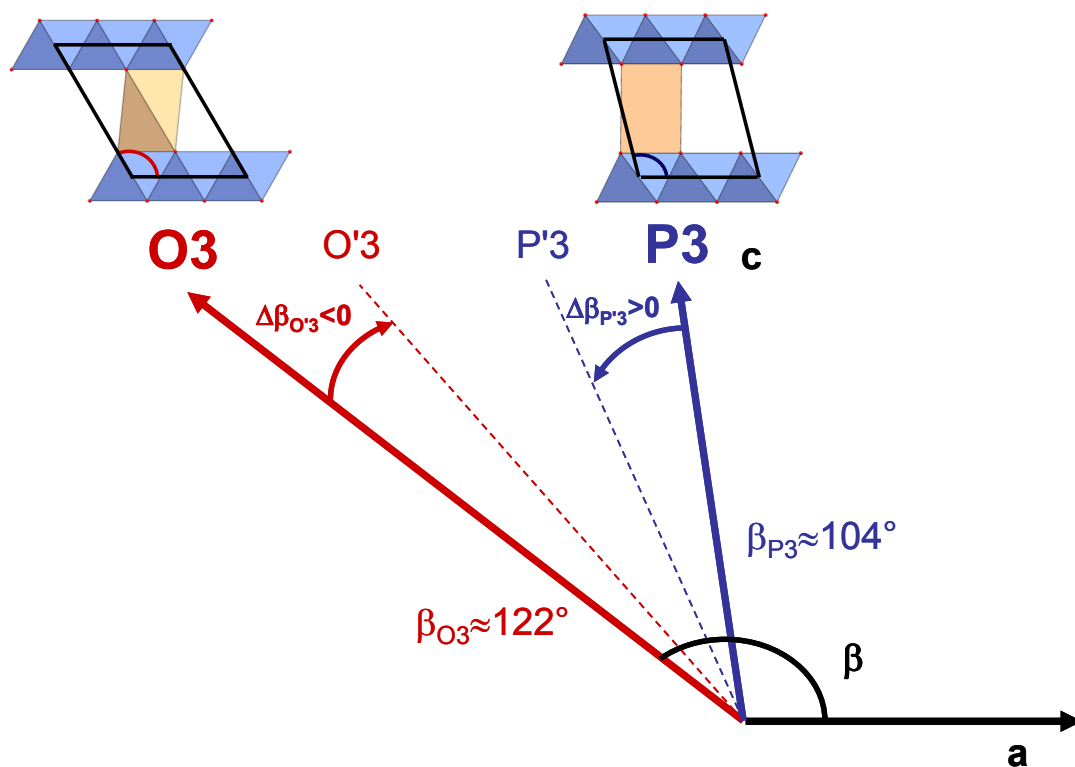


	<b>O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub></b>	<b>P'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub></b>
<b>Distances moyennes Na–O (Å)</b>	2.41(2)	2.44(3)
<b>Distances moyennes V–O (Å)</b>	1.98(2)	1.97(3)
<b>Distances moyennes V–V (Å)</b>	2.867(10)	2.865(6)
<b>Épaisseur des feuillets [VO<sub>2</sub>] (Å)</b>	2.27(2)	2.14(2)
<b>Épaisseur des feuillets [NaO<sub>2</sub>] (Å)</b>	3.44(2)	3.58(2)
<b>Distance interfeuillelet c sin β (Å)</b>	5.711(2)	5.721(2)
<b>Rapport a/b</b>	1.7411(6)	1.7236(8)
<b>Décalage de l'empilement par rapport à une structure idéale Δβ (°)</b>	-0.70(2)	+2.5(2)

**Tableau 17** : Comparaison de certaines distances dans les structures moyennes de O'3–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> et P'3–Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub>. L'expression de Δβ dépend de l'empilement.

Les distances interatomiques Na–O et V–O restent dans l'ensemble très proches dans les deux empilements. On observe cependant un changement significatif au niveau de l'épaisseur des feuillets : les feuillets [NaO<sub>2</sub>] sont plus épais lorsque le sodium est en coordination prismatique plutôt qu'octaédrique, du fait de répulsions plus fortes entre couches oxygénées superposées. On peut remarquer que l'épaisseur du feuillet [VO<sub>2</sub>] varie dans le sens opposé. Ceci se répercute au niveau des distances interfeuillelet, qui sont légèrement plus importantes dans P'3 que dans O'3.

Dans les deux cas, les distorsions monocliniques sont peu marquées. Le rapport a/b reste proche de  $\sqrt{3}$  et Δβ est relativement faible. On peut rappeler que dans la convention choisie pour les paramètres de maille monocliniques, la valeur de l'angle β est directement reliée au glissement des feuillets [VO<sub>2</sub>]. Ainsi on passe d'une maille avec β ≈ 121° pour la structure O'3 à une maille avec β ≈ 105° pour la structure P'3. On observe que Δβ<sub>O'3</sub> < 0 tandis que Δβ<sub>P'3</sub> > 0 ce qui est cohérent si on considère que les structures O'3/P'3 sont des structures intermédiaires entre les empilements idéaux O3 et P3. C'est l'interprétation qui a été donnée pour les phases Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [14] et Na<sub>x</sub>Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>. [68] La correspondance entre l'angle β et le type d'empilement est illustrée sur la **Figure 75**.



**Figure 75** : Correspondance entre l'angle  $\beta$  et le type d'empilement (O3 ou P3).

## D.VI. Conclusions à propos des phases P'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>

La désintercalation de O3–NaVO<sub>2</sub> à  $x \approx 0.56$  conduit à une phase de structure O'3 présentant des défauts structuraux. Un glissement des feuillets [VO<sub>2</sub>] se produit en chauffant ce composé à 100°C qui conduit à la formation de la phase P'3–Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> correspondant à la phase que Szajwaj *et al.* avaient caractérisé. À plus haute température, un changement de symétrie P'3  $\leftrightarrow$  P3 réversible se produit. Une étude afin de suivre l'évolution des propriétés physiques au cours de cette transition structurale est prévue.

Le cyclage électrochimique de P'3–Na<sub>0.56</sub>VO<sub>2</sub> montre que l'empilement P'3 est conservée à température ambiante entre  $1/2 < x < 0.57$ , puis la structure devient désordonnée à plus haut taux de sodium avant de se transformer en O3–NaVO<sub>2</sub>. La stabilité relative entre les empilements O'3 et P'3 dans Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> est relativement différente de celle observée dans les phases Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> pour M = Cr, Co, Ni. Bien que l'empilement P'3 soit plus stable à bas taux de sodium, l'empilement O'3 est cinétiquement conservé lors de la désintercalation électrochimique.

Par synthèse potentiostatique nous avons obtenu  $P3-Na_{1/2}VO_2$  qui présente aussi une surstructure. Une première analyse a montré que la structure présente un ordre  $Na^+$ /lacunes, ainsi qu'une organisation particulière des distances V-V en zig-zag. Des études complémentaires viendront préciser la structure de ce composé ainsi que ses propriétés physiques.





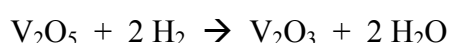
## E. Étude du système P2–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>

Les travaux sur les phases P2–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> ont été effectués par Marie Guignard. Il nous a tout de même semblé intéressant de mentionner ces travaux dans ce manuscrit car la méthodologie employée dans l'étude de ces phases est la même que celle appliquée pour les phases O'3/P'3–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>. Ces deux études sont très voisines et ont été faites en collaboration constante simultanément à ceux que je viens de présenter. Comme décrit dans le **Chapitre A.IV.2**, les structures P2 et O3/P3 diffèrent dans l'agencement des feuillets [VO<sub>2</sub>] et il n'est pas possible de passer d'un système à l'autre à température ambiante.

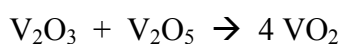
### E.I. Synthèse de la phase P2–Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub>

P2–Na<sub>0.7</sub>VO<sub>2</sub> avait été synthétisé dans la littérature par Onoda, [28] mais le matériau ainsi formé contenait des impuretés et la composition du matériau n'était pas connue avec précision (**Chapitre A.V.2**). Nous avons donc essayé d'optimiser la synthèse de ce composé.

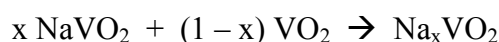
Dans notre protocole, la réaction de P2–Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> fait intervenir NaVO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>. La synthèse de NaVO<sub>2</sub> est décrite dans le **Chapitre C.I**. La synthèse de VO<sub>2</sub> se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le pentoxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est réduit à 800°C sous hydrogène dans une nacelle d'alumine pour former le sesquioxyde V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :



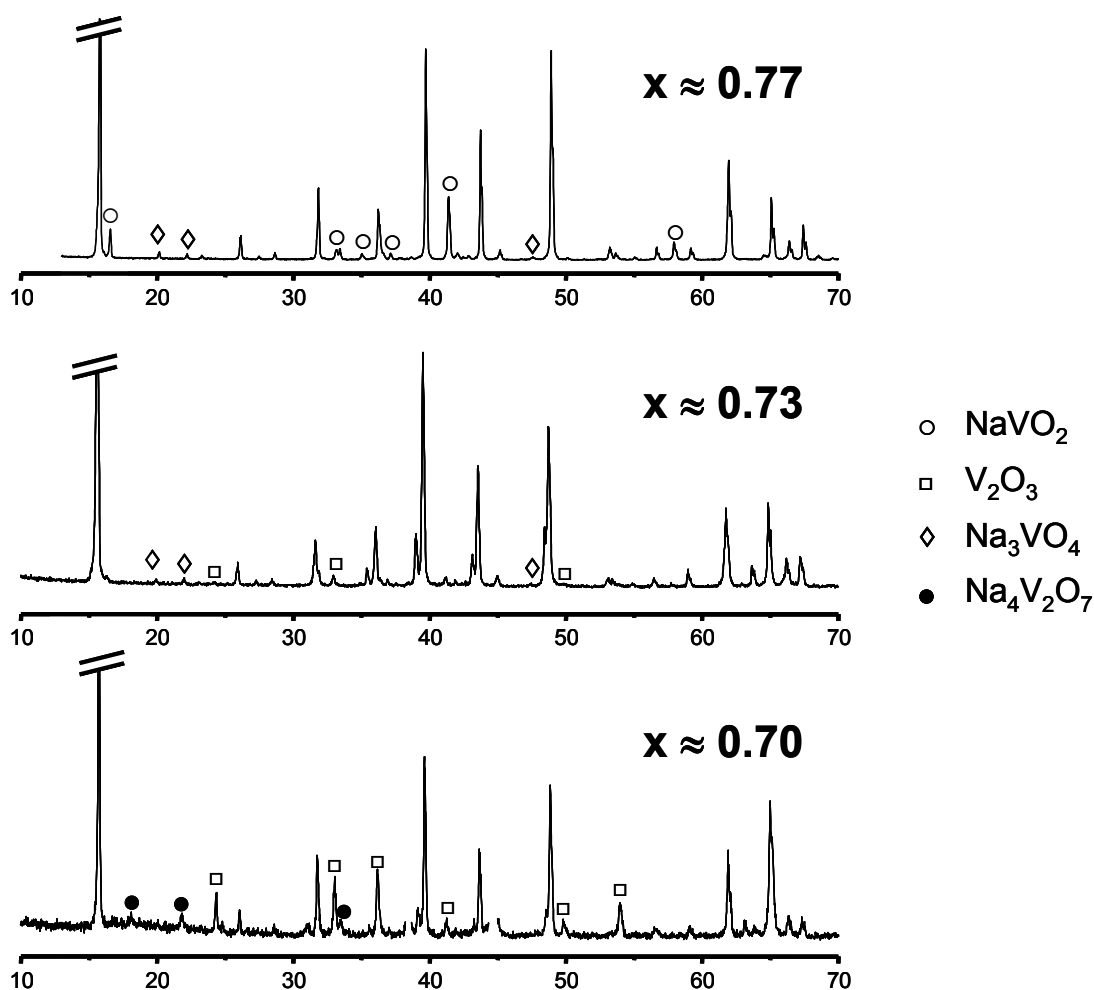
On obtient ensuite le dioxyde VO<sub>2</sub> par rétrodismutation des oxydes de vanadium à 700°C en tube scellé de silice :



La pureté des oxydes ainsi formés est confirmée à chaque étape par DRX. Pour obtenir une composition Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>, on fait réagir NaVO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>, selon la réaction :

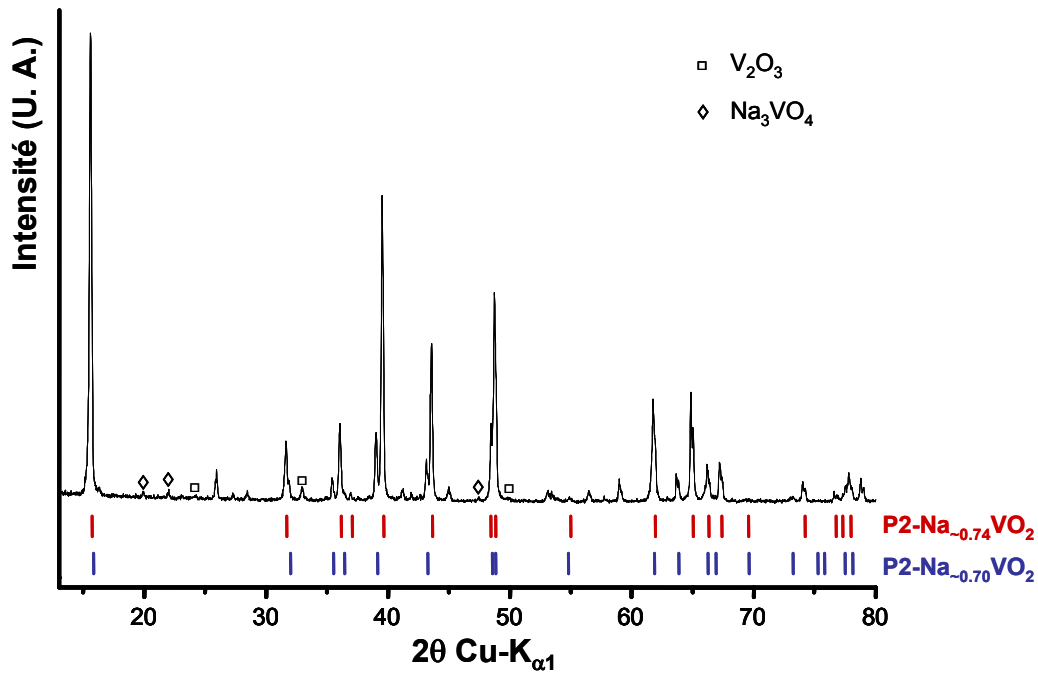


Les poudres de NaVO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub> sont intimement broyées en boîte à gants puis sont introduites dans un tube d'or qui sera scellé, pour ensuite subir un traitement thermique à 850°C pendant 24 h. Comme dans le cas de O3–NaVO<sub>2</sub>, les phases P2–Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> réagissent rapidement à l'air, le matériau est donc manipulé en boîte à gants.



**Figure 76** : Diffractogrammes des poudres obtenues après synthèse à haute température en utilisant différentes compositions  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ . Les différentes impuretés sont indiquées.

La synthèse à haute température des oxydes lamellaires présentant un empilement de type P2 se fait généralement à une composition proche de  $\text{Na}_{\sim 0.7}\text{MO}_2$ , [32] différentes compositions autour de  $x \approx 0.7$  ont donc été tentées avec cette méthode de synthèse. Les diffractogrammes des poudres obtenues à différentes compositions  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  sont représentés sur la **Figure 76**. On observe que P2- $\text{Na}_x\text{VO}_2$  s'obtient avec le moins d'impuretés dans un très petit domaine de composition, autour de  $x \approx 0.73$ . Lorsque  $x > 0.73$ , on récupère un mélange de P2- $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$  et de O3- $\text{NaVO}_2$  tandis que lorsque  $x < 0.73$ , des impuretés telles que  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , ou  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  deviennent non négligeables.



**Figure 77** : Indexation du diffractogramme de Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> avec deux phases P2. Les pics d'impuretés de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> sont indiqués.

Le diffractogramme obtenu pour Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> est représenté sur la **Figure 77**. Celui-ci s'indexe avec deux phases P2 hexagonales, de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc, avec les paramètres de maille  $a_1 = 2.865(1) \text{ \AA}$ ,  $c_1 = 11.260(3) \text{ \AA}$  et  $a_2 = 2.912(1) \text{ \AA}$ ,  $c_2 = 11.172(3) \text{ \AA}$ . Des raies de faible intensité de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> sont présentes. On peut cependant remarquer que le matériau obtenu par cette méthode montre une phase mieux cristallisée et avec beaucoup moins d'impuretés que ce qui été précédemment présenté dans la littérature. [28] Quelques pics supplémentaires non indexés font apparaître qu'au moins une des deux phases possède une surstructure.

De nombreux essais ont été tentés afin d'obtenir une seule phase en modifiant les conditions de synthèse, mais sans succès. Ce n'est que l'étude électrochimique, décrite ultérieurement dans le **Chapitre E.II.1**, qui permet de donner une explication à ce résultat. À température ambiante, la composition Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> correspond à un mélange biphasé de Na<sub>0.70</sub>VO<sub>2</sub> et Na<sub>0.74</sub>VO<sub>2</sub>. On peut penser qu'à la température de synthèse (850°C), il n'existe qu'une seule phase de composition Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> qui, lors du refroidissement, se dismute en Na<sub>0.70</sub>VO<sub>2</sub> + Na<sub>0.74</sub>VO<sub>2</sub>. L'intercalation réversible du sodium étant possible à température ambiante, une trempe est sans effet sur la stabilisation de Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub>.

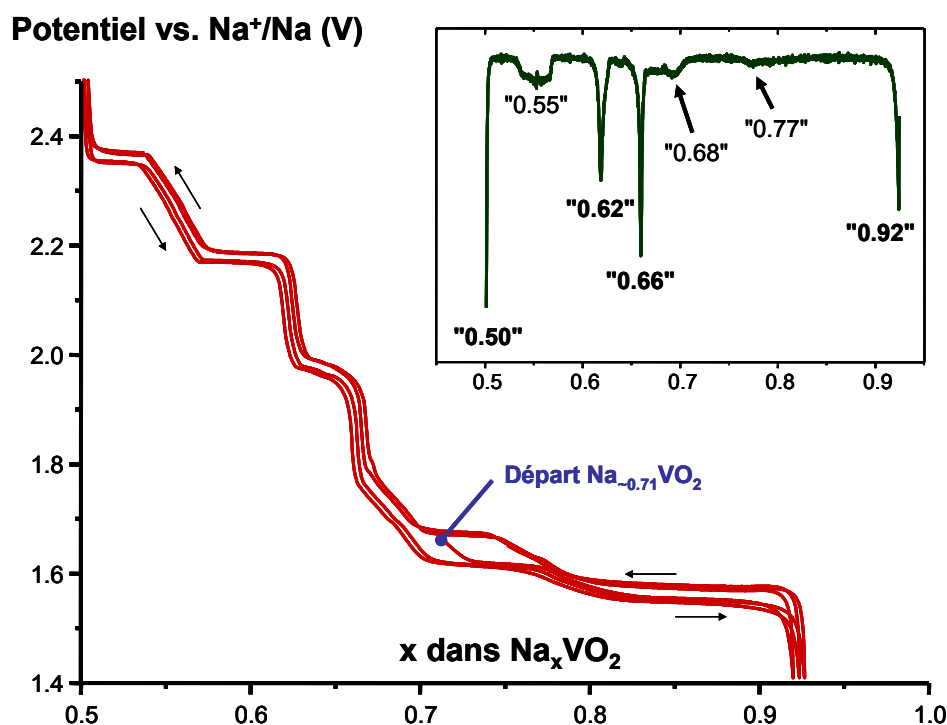


## E.II. Désintercalation (intercalation) électrochimique du sodium dans $P2-Na_{0.73}VO_2$

La phase  $P2-Na_{0.73}VO_2$  obtenue par la méthode de synthèse décrite dans le **Chapitre E.I** est introduite dans une batterie sodium en tant qu'électrode positive. Les détails expérimentaux concernant le montage des batteries sont décrits dans le **Chapitre B.II**.

### E.II.1. Cyclage galvanostatique

Une batterie ayant  $P2-Na_{0.73}VO_2$  comme matériau initial à l'électrode positive a été cyclée galvanostatiquement au régime C/100. D'après le mélange effectué dans la synthèse du matériau, la composition de départ en sodium est proche de  $x \approx 0.73$ . Cependant entre différentes batteries, un très léger décalage en composition est observé. Nous avons supposé que ce décalage était le résultat d'une erreur sur la composition de départ, qui pourrait provenir d'une légère oxydation du matériau avant cyclage ( $P2-Na_{0.73}VO_2$  ou, comme on l'a vu au **Chapitre C.I**, le précurseur  $O3-NaVO_2$ ). Pour corriger ce problème, les compositions ont été déterminées d'après le calcul décrit dans l'**Annexe 1**, en modifiant la composition de départ  $x_0$  jusqu'à ce que le saut de potentiel à 2.5 V corresponde à  $Na_{1/2}VO_2$ . On peut cependant remarquer que ce décalage est bien plus faible pour les batteries faites à partir de  $P2-Na_{0.73}VO_2$  que de  $O3-NaVO_2$  à l'électrode positive.



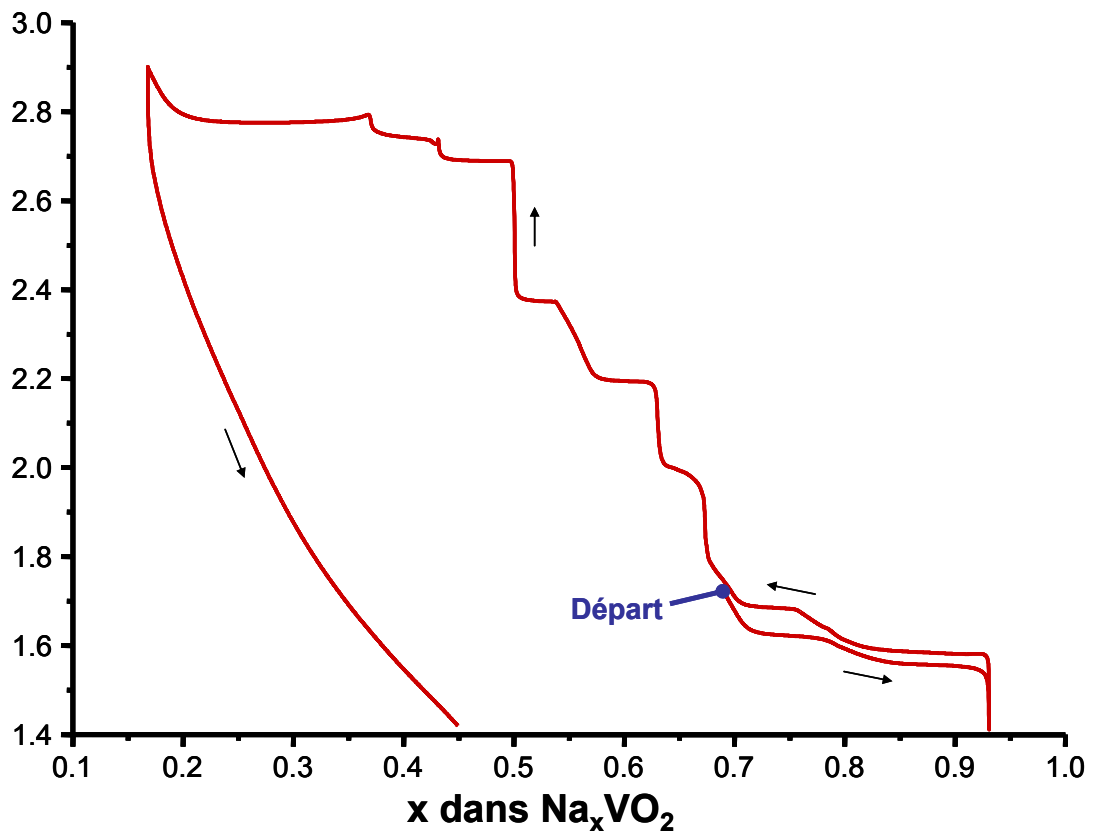
**Figure 78** : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  en tant que matériau de départ à l'électrode positive. La composition de départ réelle est proche de  $\text{Na}_{-0.71}\text{VO}_2$ . L'encart montre la dérivée  $dE/dx = f(x)$  et met en évidence les compositions auxquelles se produisent des sauts de potentiel.

La courbe du cyclage galvanostatique entre 1.4 V et 2.5 V d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive est représentée sur la **Figure 78**. Celle-ci montre un cyclage réversible pour des compositions allant de  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à  $\text{Na}_{-0.92}\text{VO}_2$ , ce qui correspond à une capacité de 123 mAh/g. En même temps que ce travail, le groupe de Tarascon a étudié de façon ponctuelle le cyclage de  $\text{P2-Na}_{-0.7}\text{VO}_2$  en batterie; [48] ils ont montré que la réversibilité est conservée pendant au moins 15 cycles. Du point de vue application pour batteries, le matériau  $\text{P2-Na}_{-0.7}\text{VO}_2$  présente des défauts similaires à ceux présentés pour  $\text{O3-NaVO}_2$  dans le **Chapitre C.II.1**. Le profil très accidenté de la courbe galvanostatique, ainsi que le potentiel intermédiaire entre celui d'une électrode positive et celui d'une électrode négative n'est pas adapté pour des applications en tant que matériau d'électrode.

La composition maximale en décharge est inférieure à  $\text{Na}_1\text{VO}_2$ . La distance interfeuillet diminuant avec le taux de sodium, on peut penser que la présence de faces partagées entre les octaèdres  $\text{VO}_6$  et les prismes  $\text{NaO}_6$  devient trop importante et déstabilise la structure P2 aux taux de sodium élevés. Le début du cyclage se situe sur un plateau biphasé (confirmé par DRX in situ dans le **Chapitre E.III**). Ceci explique pourquoi on obtient un mélange biphasé à

la composition  $x \approx 0.73$  lors de la synthèse à haute température. La courbe galvanostatique est très structurée, ce qui montre que de nombreuses transitions de phase ont lieu au cours de l'intercalation/désintercalation. Ces variations sont marquées pour les compositions  $x = 1/2$ ,  $5/8$ ,  $2/3$  et  $0.92$ ; on s'attend à y trouver des phases uniques de compositions définies. Les variations de potentiel pour les compositions  $0.53 < x < 0.57$ ,  $0.63 < x < 0.67$ ,  $0.68 < x < 0.70$  et  $0.75 < x < 0.79$  sont plus progressives et correspondent à des domaines monophasés dits de solution solide. Tous ces domaines monophasés sont séparés par des plateaux biphasés. Les compositions auxquelles se produisent ces transitions sont mises en évidence sur la courbe dérivée  $dE/dx$  représentée dans l'encart de la **Figure 78**.

### Potentiel vs. $\text{Na}^+/\text{Na}$ (V)



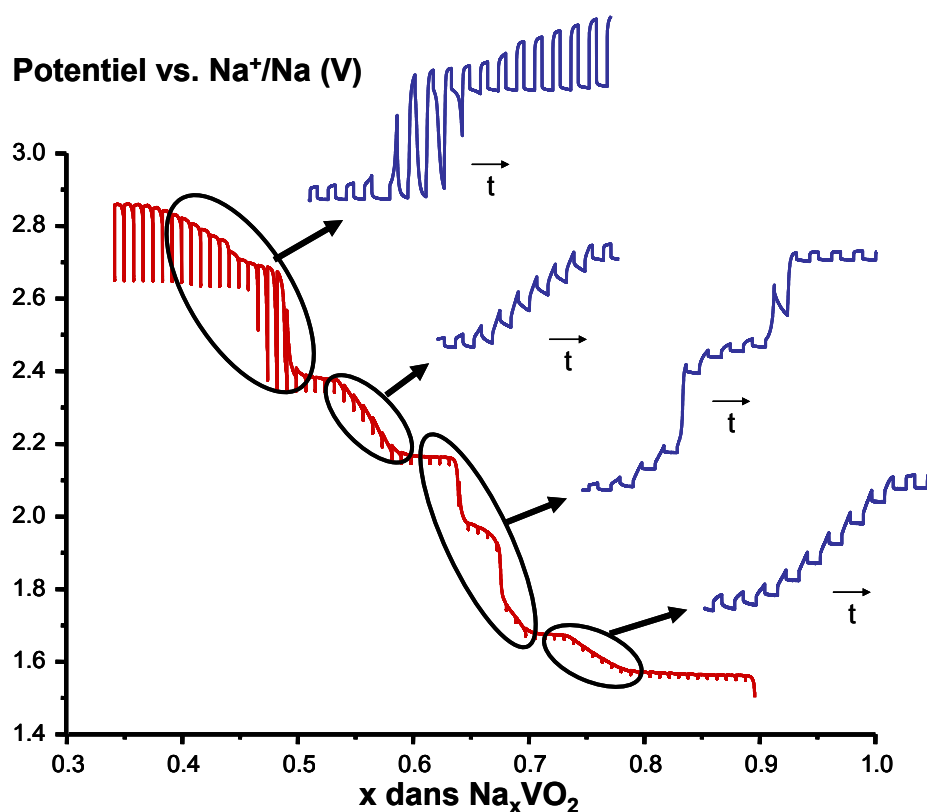
**Figure 79** : Cyclage galvanostatique d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive entre 1.4 V et 2.9 V. La composition de départ réelle est  $\text{Na}_{\sim 0.70}\text{VO}_2$ .

La courbe du cyclage galvanostatique entre 1.4 V et 2.9 V d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive est représentée sur la **Figure 79**. Lorsque la charge est prolongée à des compositions en sodium inférieures à  $x \approx 0.4$ , le cyclage devient irréversible. Des transitions sont tout de même observées entre  $0.35 < x < 0.5$ , avec des sauts de potentiel à  $x \approx 0.37$  et  $0.43$  séparés par des plateaux. On peut penser qu'un comportement

similaire à celui observé pour  $\text{Na}_{0.2}\text{VO}_2$  obtenu à partir de  $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$  (**Chapitre C.VI**) peut se produire dans les phases  $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$  fortement désintercalées. Des travaux sont en cours afin d'analyser la structure du matériau à bas taux de sodium.

### E.II.2. GITT

Afin d'étudier les cinétiques de transport au sein des phases  $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ , un cyclage en mode GITT a été effectué sur une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive. Après une première décharge à 1.4 V ( $x \approx 0.92$ ), la cellule est soumise à des charges en courant  $C/100$  pendant 1 h, entrecoupées par des relaxations de 1 h 30. La courbe ainsi obtenue est représentée sur la **Figure 80**.



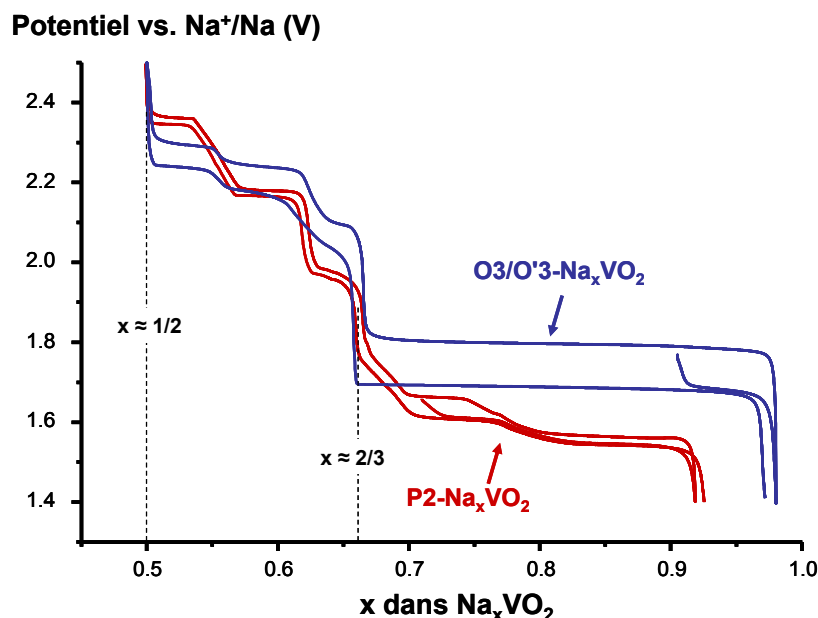
**Figure 80** : Charge en mode GITT d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive après une première décharge à 1.5 V ; les encarts montrent la variation du potentiel avec le temps à différentes compositions.

On retrouve les mêmes variations de potentiel que celles observées lors du cyclage de la batterie en courant continu. Dans le domaine réversible ( $1/2 < x < 0.92$ ), la polarisation est faible, ce qui explique les faibles écarts de potentiel entre les courbes de charge et décharge. La polarisation devient importante pour des compositions inférieures à  $x < 1/2$ , ce qui pourrait traduire une structure différente à ces compositions. De manière générale, le temps de

relaxation est faible, ce qui traduit une cinétique rapide d'intercalation. Au niveau des plateaux biphasés entre  $1/2 < x < 0.92$ , la pente de la courbe en fonction du temps au cours de la relaxation est nulle après un temps très court, tel qu'on l'attend pour des domaines biphasés. À l'inverse, la pente en fonction du temps au cours de la relaxation n'est pas nulle pour la solution solide  $0.53 < x < 0.57$ , ainsi qu'aux compositions  $x = 1/2$  et  $5/8$ , ce qui résulte peut-être de fortes mises en ordre des ions sodium au sein de l'espace interfeuillet à ces compositions.

### E.II.3. Comparaison du comportement électrochimique des phases $\text{Na}_x\text{VO}_2$ avec un empilement P2 et O3/O'3

En comparant les études GITT faites sur une batterie ayant P2- $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$  (**Chapitre E.II.2**) ou O3- $\text{NaVO}_2$  (**Chapitre C.II.2**) comme matériau de départ à l'électrode positive, on peut remarquer que, de manière générale, les phases P2 présentent une polarisation plus faible et une relaxation plus rapide que les empilements de type O3/O'3. Le chemin de diffusion des ions sodium étant similaire dans les empilements P2 et P'3, les remarques faites dans le **Chapitre D.III.2** s'appliquent ici aussi et on s'attend donc à une diffusion plus aisée des ions  $\text{Na}^+$  dans les empilements P2 que dans les empilements O3/O'3, ce qui explique les différences de polarisation et de vitesse de relaxation.



**Figure 81** : Superposition des courbes galvanostatiques d'une batterie ayant soit P2- $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$ , soit O3- $\text{NaVO}_2$  comme matériau de départ à l'électrode positive.

La **Figure 81** montre la superposition des courbes galvanostatiques de batteries sodium ayant soit P2–Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> (en rouge), soit O3–NaVO<sub>2</sub> (en bleu) comme matériau de départ à l'électrode positive, obtenues dans les mêmes conditions de cyclage. Elle fait apparaître des similarités entre les deux systèmes. Dans les deux cas, le cyclage devient irréversible pour des compositions inférieures à Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>. Dans le domaine de composition  $1/2 < x < 2/3$ , des variations de la courbe se produisent à des compositions similaires : des sauts de potentiel marqués sont observés aux compositions Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> et Na<sub>2/3</sub>VO<sub>2</sub> et des variations, plus progressives dans les empilements O3/O'3, se produisent autour de  $x \approx 0.56$  (4/7 ?) et 0.62 (5/8 ?).

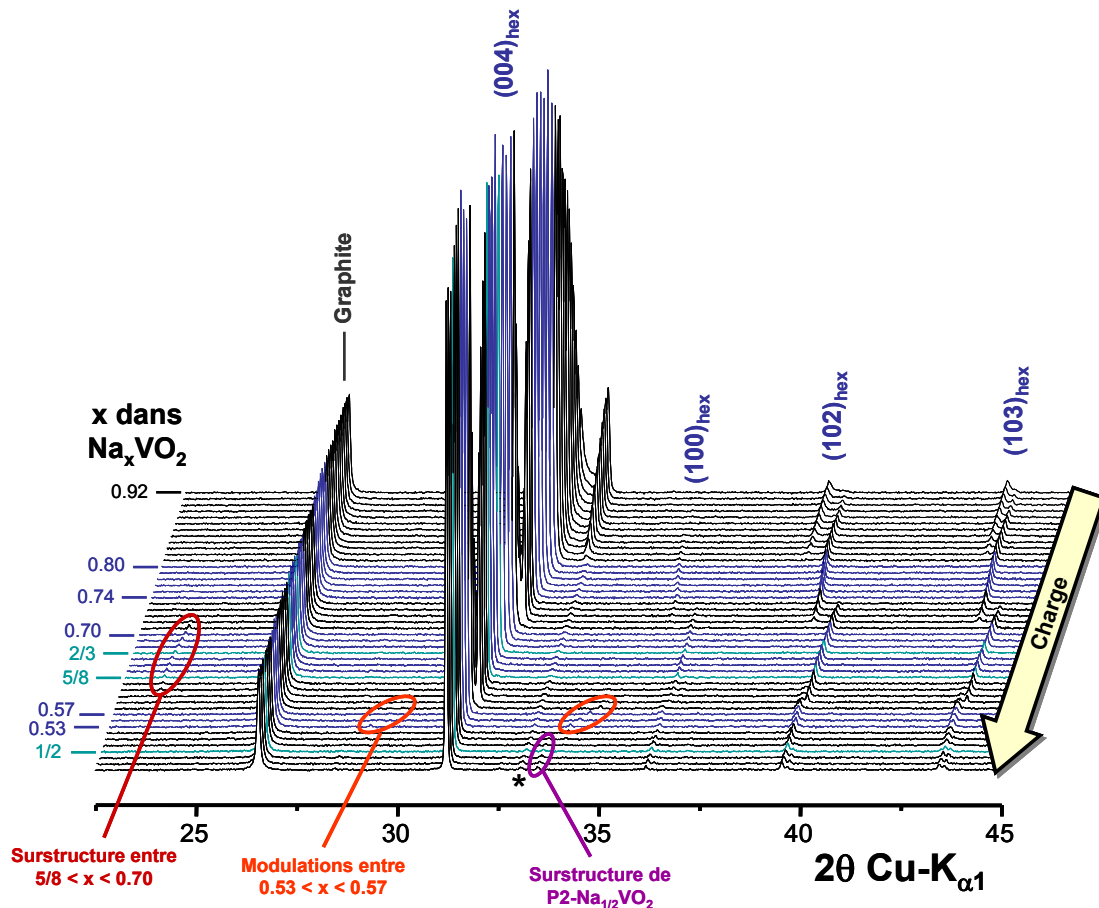
Des mises en ordre alcalin/lacunes dans l'espace interfeuillet ont été observées à ces compositions dans d'autres oxydes lamellaires ( $x = 1/2$ , [18, 95]  $x = 2/3$ , [21, 38]  $x = 4/7$  [96, 97]). La théorie prévoit d'ailleurs de telles mises en ordre à  $x = 2/3$  et  $1/2$  dans les deux types d'empilements. [40, 42] Il est donc possible que les variations de potentiel observées dans Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> correspondent à des mises en ordre Na<sup>+</sup>/lacunes.

### E.III. Diffraction des rayons X in situ sur une batterie faite à partir de P2–Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub>

Pour confirmer le diagramme de phase déduit de la courbe galvanostatique, une expérience de DRX in situ a été effectuée au cours de la charge d'une cellule électrochimique à partir de P2–Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub>.

#### E.III.1. Transitions structurales

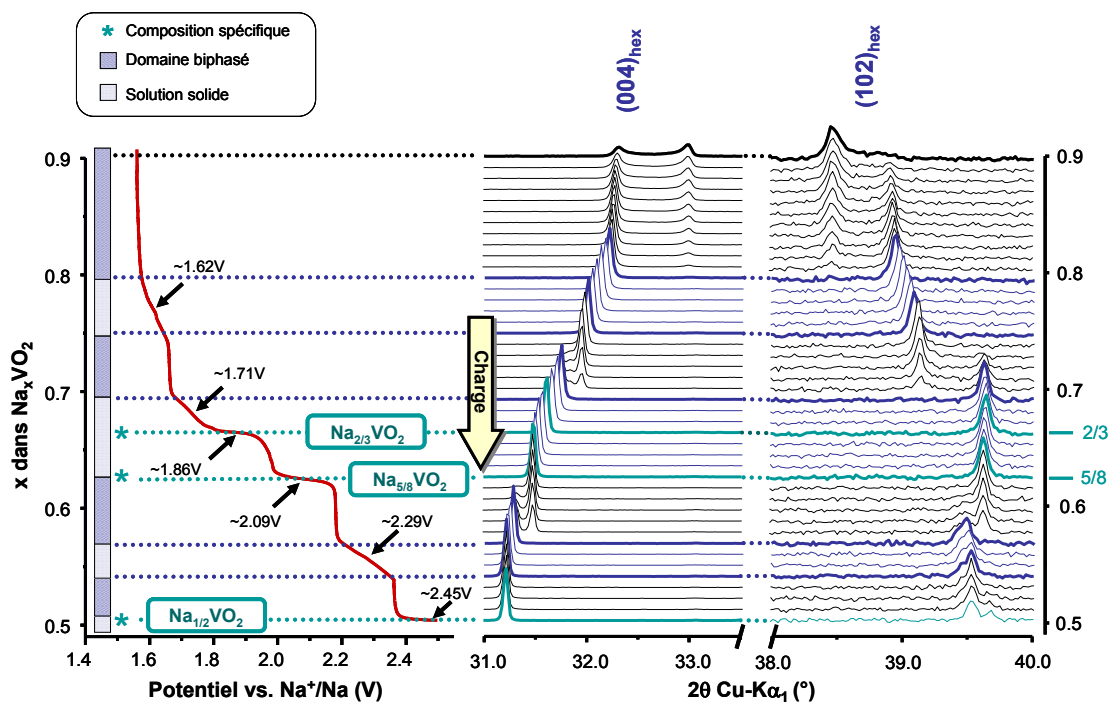
La mise en forme des électrodes ainsi que la cellule utilisée sont décrites au **Chapitre B.VII**. Le cyclage électrochimique se fait en mode GITT, avec des charges de 30 minutes à C/100 entrecoupées par des relaxations de 1 h 30. La cellule a été précédemment déchargée à 1.4 V, ce qui correspond à une composition proche de Na<sub>~0.92</sub>VO<sub>2</sub>. On observe que le potentiel de la cellule est remonté à 1.55 V lors de la relaxation avant d'appliquer la charge. La **Figure 82** montre les diffractogrammes obtenus entre  $2\theta = 13^\circ$  et  $45^\circ$  dans le domaine de composition  $1/2 < x < 0.92$ .



**Figure 82** : Evolution des diagrammes de DRX obtenus in situ lors de la charge d'une batterie ayant P2-Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> comme matériau initial à l'électrode positive, préalablement déchargée à  $x \approx 0.92$ . L'indexation est celle de la maille hexagonale P2. La position d'une raie correspondant à l'impureté V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est indiquée par un astérisque (\*), sa position est confondue avec la raie (004)<sub>hex</sub> de Na<sub>0.92</sub>VO<sub>2</sub>. Les cercles entourent les pics de surstructure ou de modulations observés à diverses compositions.

Les diffractogrammes font apparaître de nombreuses transitions structurales qui montrent la complexité du diagramme de phase, en accord avec celui déduit de l'étude électrochimique. L'empilement de type P2 est conservé sur tout le domaine de composition  $1/2 < x < 0.92$ . Comme il sera discuté par la suite, certaines compositions présentent une distorsion orthorhombique de la maille hexagonale. On peut cependant remarquer que cette distorsion est très faible. Afin d'avoir une vue d'ensemble des variations structurales, tous les diagrammes de diffraction ont été indexés dans une maille hexagonale de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. La raie visible à  $2\theta \approx 33^\circ$  correspond à une impureté de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui était déjà présente dans la phase P2-Na<sub>0.73</sub>VO<sub>2</sub> de départ.

Un agrandissement des pics les plus intenses est représenté sur la **Figure 83** avec la courbe électrochimique en vis-à-vis. La courbe en GITT a été remplacée par une courbe en courant continu pour plus de clarté, les variations observées étant les mêmes entre les deux courbes. On observe une bonne corrélation entre les variations de la courbe électrochimique et les changements structuraux.



**Figure 83** : Agrandissement des raies  $(004)_{\text{hex}}$  et  $(102)_{\text{hex}}$  des diagrammes de DRX in situ lors de la désintercalation d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  en tant que matériau de départ à l'électrode positive, préalablement déchargée à  $x \approx 0.92$ . Les transitions structurales déduites de l'étude sont résumées dans le diagramme à gauche.

Comme décrit précédemment, la décharge a été arrêtée à la composition  $\text{Na}_{\sim 0.92}\text{VO}_2$ . A cette composition, le potentiel de la cellule après relaxation est 1.55 V, ce qui correspond au plateau biphasé qui va de  $x = 0.8$  jusqu'à au moins  $x \approx 0.92$ . La raie  $(004)_{\text{hex}}$  de  $\text{Na}_{\sim 0.80}\text{VO}_2$  étant encore visible. Les raies correspondant à la phase riche en sodium ( $x > 0.92$ ) formée lors de l'intercalation de  $\text{Na}_{\sim 0.80}\text{VO}_2$  peuvent être indexées dans une maille hexagonale de paramètres  $a = 2.990 \text{ \AA}$  et  $c = 10.851 \text{ \AA}$ .

Les diffractogrammes font apparaître un matériau monophasé dans le domaine de composition  $0.74 < x < 0.80$ . On observe une évolution des paramètres de maille associée à une variation continue du potentiel lors de la désintercalation. Ce comportement est typique d'une solution solide. L'indexation fait apparaître une maille hexagonale non distordue.



L'analyse des transitions structurales entre  $5/8 < x < 0.70$  est plus compliquée. Bien que la courbe électrochimique montre des variations marquées de potentiel, le diffractogramme évolue peu. Dans ce domaine de compositions, la maille est hexagonale et les paramètres de maille sont très proches entre les différentes compositions. Des pics de faible intensité à  $2\theta \approx 23.5^\circ$  et  $26^\circ$  ne sont pas indexés, ils traduisent l'existence de surstructure ou de modulations dans ce domaine de composition. Les domaines de composition  $5/8 < x < 2/3$  et  $2/3 < x < 0.70$  correspondent à des domaines monophasés de type solution solide avec, au sein de chaque domaine, une variation continue de potentiel associée à une évolution des paramètres de maille sans élargissement des raies. Aux compositions  $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$  et  $\text{Na}_{5/8}\text{VO}_2$ , on observe des variations marquées de potentiel spécifiques de phases de compositions définies. Les paramètres de maille sont très proches pour ces deux compositions ( $a_{2/3} = 2.865 \text{ \AA}$ ,  $c_{2/3} = 11.298 \text{ \AA}$  et  $a_{5/8} = 2.864 \text{ \AA}$ ,  $c_{5/8} = 11.353 \text{ \AA}$ , respectivement). L'évolution des paramètres de maille sur les deux domaines ( $5/8 < x < 0.70$ ) peut sembler discontinue à  $x = 2/3$  (**Figure 84**), mais la précision moindre en DRX in situ ne permet pas de l'affirmer. Il semble que les composés entre  $5/8 < x < 0.70$  appartiennent tous à une même solution solide avec des mises en ordre supplémentaires se produisant à  $x = 2/3$  et  $5/8$ .

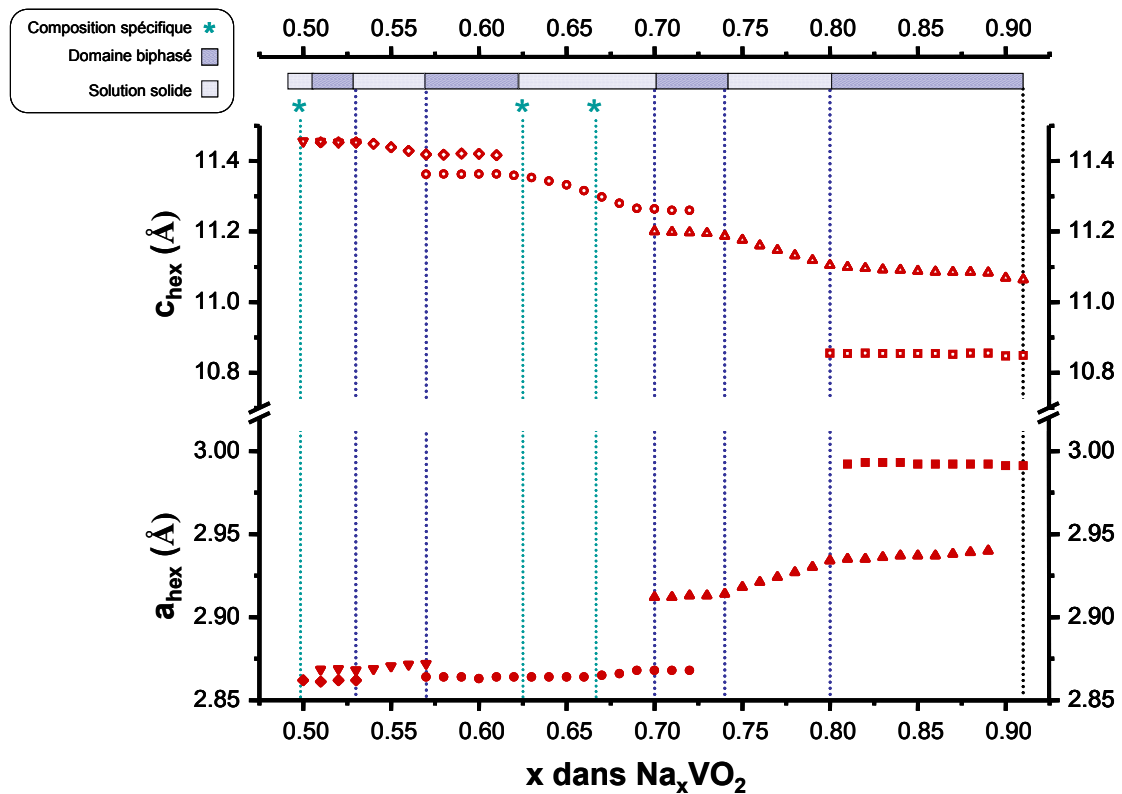
Le domaine de composition  $0.53 < x < 0.57$  montre également un comportement de type solution solide. Les raies  $(10l)_{\text{hex}}$  ( $l = 0, 2, 3$ ) sont dédoublées, ce qui indique que la maille n'est plus hexagonale mais orthorhombique. Des raies de faible intensité à  $2\theta \approx 29^\circ$  et  $34^\circ$  ne sont pas indexées. Lors du processus de désintercalation, la position de ces raies varie de façon significative comparée aux positions des réflexions principales. Cela suggère l'existence d'une structure modulée, avec le vecteur de modulation qui varierait avec la composition.

Pour  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , on retrouve une variation marquée de potentiel qui suggère une phase de composition définie. Une analyse détaillée du diagramme de DRX montre là encore une distorsion orthorhombique avec un dédoublement des raies  $(10l)_{\text{hex}}$ . On observe une raie supplémentaire à  $2\theta \approx 33.5^\circ$ , ce qui indique une surstructure à cette composition. Cette dernière sera étudiée en détail dans la partie synthèse potentiostatique (**Chapitre E.IV**). Les paramètres de maille orthorhombique à cette composition, sans tenir compte d'une éventuelle surstructure, sont  $a_{\text{orth}} = 4.946 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{orth}} = 2.869 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{orth}} = 11.456 \text{ \AA}$ .

Tous ces domaines monophasés sont séparés par des domaines biphasés, correspondant à des plateaux sur la courbe électrochimique. Comme attendu les paramètres de maille restent constants dans les régions biphasées. On peut cependant remarquer que dans le domaine entre  $x = 0.80$  et  $x = 0.92$ , les paramètres de la phase formée au cours de la désintercalation ( $\text{Na}_{0.80}\text{VO}_2$ ) varient légèrement. Ce comportement peut provenir d'une inhomogénéité du matériau qui ne serait pas complètement à l'équilibre.

### E.III.2. Paramètres de maille des phases $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$

Les paramètres de maille ont été calculés après indexation des raies du diffractogrammes dans la maille hexagonale. Dans le cas des phases présentant une distorsion orthorhombique, une valeur moyenne est donnée pour  $a_{\text{hex}}$  telle que  $a_{\text{hex}} = (a_{\text{orth}}/\sqrt{3} + b_{\text{orth}}) / 2$ . L'évolution des paramètres de maille hexagonale avec la composition est représentée sur la **Figure 84**.



**Figure 84** : Evolution des paramètres de maille des phases  $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$  déterminés à partir des diagrammes de DRX in situ lors de la charge d'une batterie ayant  $\text{P2-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau de départ à l'électrode positive, préalablement déchargée à  $x \approx 0.92$ . Le diagramme de phase déduit de l'étude est rappelé en haut sur le schéma.

1) Dans la maille hexagonale, le paramètre  $c_{\text{hex}}$  est reliée la distance interfeuillelet ( $d_{\text{interfeuillelet}} = c_{\text{hex}} / 2$ ). L'évolution de  $c_{\text{hex}}$  représentée sur la **Figure 84** montre que la distance

interfeuillelet augmente quand le taux de sodium diminue. Tel que présenté dans le **Chapitre A.IV.1**, cette observation est classique dans les oxydes lamellaires, et elle est due aux répulsions entre les couches oxygénées qui augmentent avec la diminution du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  assurant la cohésion entre les feuillets  $[\text{VO}_2]$ .

2) Le paramètre  $a_{\text{hex}}$  correspond à la moyenne des distances V–V intraplanaires. La **Figure 84** montre que ces distances diminuent quand le taux de sodium diminue, comme on l'a vu au **Chapitre A.IV.1**, ce qui est cohérent avec l'oxydation des ions  $\text{V}^{3+}$  en ions  $\text{V}^{4+}$  plus petits.

3) Les diffractogrammes observés à la composition spécifique  $x = 1/2$  ainsi que pour les phases de la solution solide entre  $0.53 < x < 0.57$  font apparaître une distorsion orthorhombique. Le passage de la maille hexagonale à la maille orthorhombique peut se faire par la relation suivante :

$$\begin{aligned}\bar{a}_{\text{orth}} &= 2\bar{a}_{\text{hex}} + \bar{b}_{\text{hex}} \\ \bar{b}_{\text{orth}} &= \bar{b}_{\text{hex}} \\ \bar{c}_{\text{orth}} &= \bar{c}_{\text{hex}}\end{aligned}$$

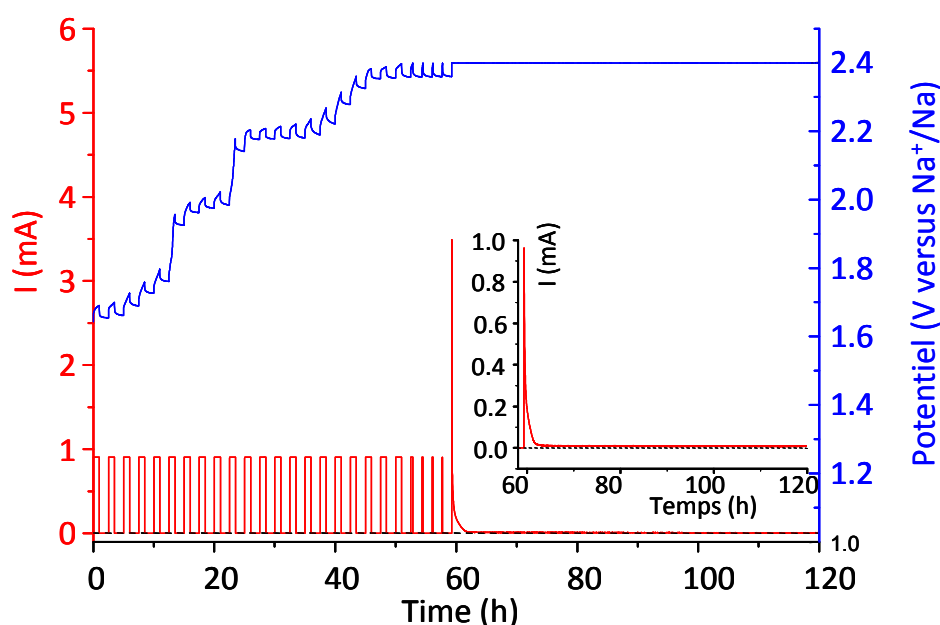
On observe une telle distorsion lorsque le rapport  $a_{\text{orth}} / b_{\text{orth}}$  est différent de la valeur idéale  $\sqrt{3} \approx 1.732$ . Cette distorsion traduit une déformation du réseau triangulaire formé par les atomes de la structure. Le rapport  $a_{\text{orth}} / b_{\text{orth}}$  calculé dans  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est 1.722, et dans la solution solide ce rapport est proche de 1.736. Dans les deux cas, les valeurs sont peu éloignées de  $\sqrt{3}$ , la distorsion orthorhombique à ces compositions est donc peu marquée.

## E.IV. Synthèse potentiostatique de la phase P2– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$

L'étude par DRX in situ lors du cyclage d'une batterie avec P2– $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau de départ à l'électrode positive ayant montré l'existence d'une surstructure à la composition P2– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , ce matériau a été obtenu par synthèse potentiostatique à partir d'une batterie ayant P2– $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$  comme matériau initial à l'électrode positive. Une description détaillée de la structure et une première interprétation de ses propriétés physiques sera présentée dans ce chapitre. Sa structure sera comparée à celles qui ont été observées dans les composés O'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  et P'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ .

## E.IV.1. Désintercalation électrochimique

Le principe et les conditions expérimentales de la synthèse potentiostatique sont décrits dans le **Chapitre B.V**. Les courbes de potentiel et d'intensité lors de la synthèse de  $P2-Na_{1/2}VO_2$  sont représentées sur la **Figure 85**. Cette expérience correspond à la synthèse du matériau analysé au synchrotron. La charge galvanostatique a été remplacée par une charge en mode GITT afin de permettre une synthèse plus douce. Le potentiel de la batterie a été fixé à 2.40 V dans la partie potentiostatique. Après synthèse, le potentiel de la cellule laissée en relaxation évolue à 2.36 V, en accord avec l'étude en mode GITT (**Chapitre E.II.2**). On parvient à synthétiser le matériau à cette composition de manière très reproductible.



**Figure 85** : Evolution du courant et du potentiel traversant la batterie lors de la synthèse potentiostatique de  $P2-Na_{1/2}VO_2$ . L'encart montre l'évolution du courant lors de la partie potentiostatique.

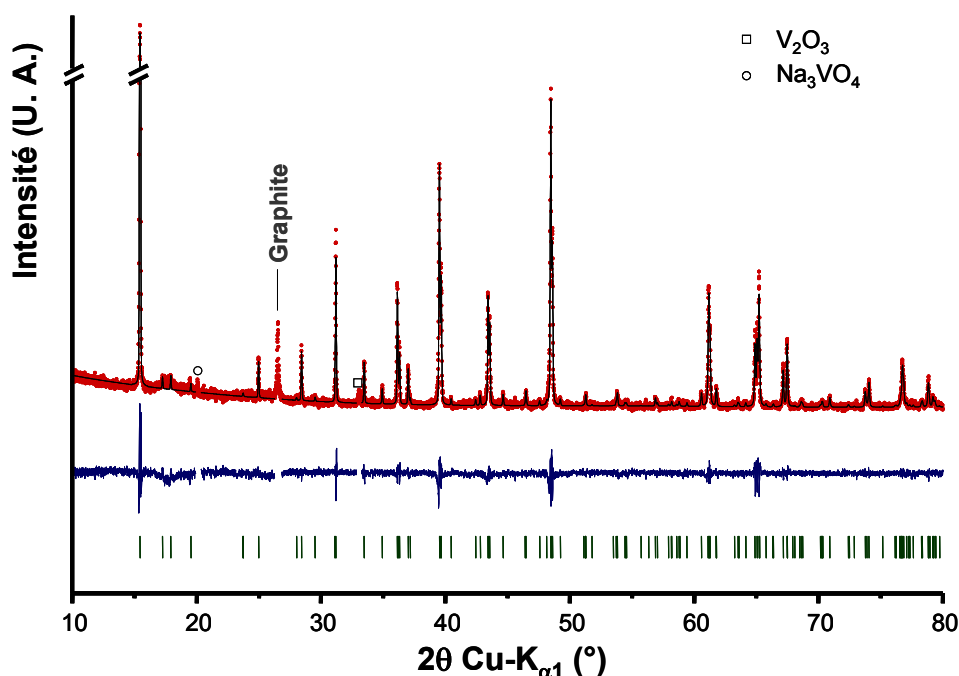
## E.IV.2. Structure de la phase $P2-Na_{1/2}VO_2$

### E.IV.2.a. DRX de laboratoire

Le diffractogramme obtenu en laboratoire de la phase  $P2-Na_{1/2}VO_2$  sur un diffractomètre fonctionnant avec un rayonnement  $Cu-K_{\alpha 1}$  est représenté sur la **Figure 86**. Celui-ci montre un dédoublement des raies  $(hkl)_{hex}$  avec  $h,k \neq 0$ , comme l'avait été observé par DRX in situ, ce qui traduit une distorsion orthorhombique de la maille hexagonale. La transformation de la maille hexagonale à la maille orthorhombique est décrite dans le **Chapitre E.III.2**. Après un affinement avec la méthode de Le Bail, les raies de diffraction principales peuvent être indexées dans une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Cmcm$  de paramètres

$a = 4.9439(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.87087(10) \text{ \AA}$  et  $c = 11.4580(5) \text{ \AA}$ . La raie principale du graphite (ajouté lors du montage de l'électrode), ainsi que des raies de faible intensité de  $V_2O_3$  et  $Na_3VO_4$  (présents dans la phase  $P2-Na_{0.73}VO_2$  de départ) sont visibles.

De nombreux pics de faible intensité ne sont pas indexés, ce qui indique l'existence d'une surstructure comme le supposaient l'étude par DRX in situ. Par analogie avec la structure de  $P2-Na_{1/2}CoO_2$ , pour laquelle le groupe de Cava avait déterminé une surstructure en doublant le paramètre  $b$  de la maille orthorhombique, [18] il est possible d'indexer toutes les raies du diffractogramme de la phase  $P2-Na_{1/2}VO_2$  obtenu en laboratoire avec une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Pnmm$  et de paramètres :  $a = 4.94400(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.74210(12) \text{ \AA}$  et  $c = 11.4577(3) \text{ \AA}$ . (**Figure 86**)



**Figure 86** : Affinement avec la méthode de Le Bail du diffractogramme de la phase  $P2-Na_{1/2}VO_2$ , obtenu par DRX de laboratoire, avec la maille orthorhombique ( $Pnmm$ ) déterminée par le groupe de Cava. Toutes les raies du diffractogramme sont indexées.

Un affinement avec la méthode de Rietveld du diffractogramme obtenu en laboratoire a donc été fait dans un premier temps en considérant la structure déterminée par l'équipe de Cava, [18] ce qui conduit à un affinement acceptable des données expérimentales (non représenté). Cependant l'intensité de certaines raies de diffraction n'était pas très bien simulée. Comme l'intensité des raies de surstructure est très faible, une expérience de DRX haute résolution sur synchrotron a été effectuée.

#### E.IV.2.b. DRX de synchrotron

Une acquisition de DRX au synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France) sur la ligne CRISTAL, en collaboration avec Erik Elkaim, a été effectuée sur  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , avec une radiation  $\lambda = 0.6679 \text{ \AA}$ . Il apparaît, après comparaison entre le diffractogramme obtenu au synchrotron et celui obtenu au laboratoire, que des pics de faible intensité n'étaient pas visibles dans ce dernier (voir par exemple le pic à  $2\theta \approx 5^\circ$  sur le diffractogramme synchrotron). La maille de surstructure proposée à partir du diffractogramme de laboratoire était donc une sous-maille de la maille réelle.

Les raies du diffractogramme de synchrotron peuvent en fait être indexées en multipliant par 2 le paramètre  $a$  de la maille de surstructure proposée dans l'indexation du diffractogramme de laboratoire. Toutes les raies sont alors indexées et les extinctions systématiques correspondent au groupe d'espace  $\text{Pnma}$ . La transformation de la sous-maille orthorhombique ( $\text{Ccm}$ ) à la supermaille utilisée ( $\text{Pnma}$ ) est :

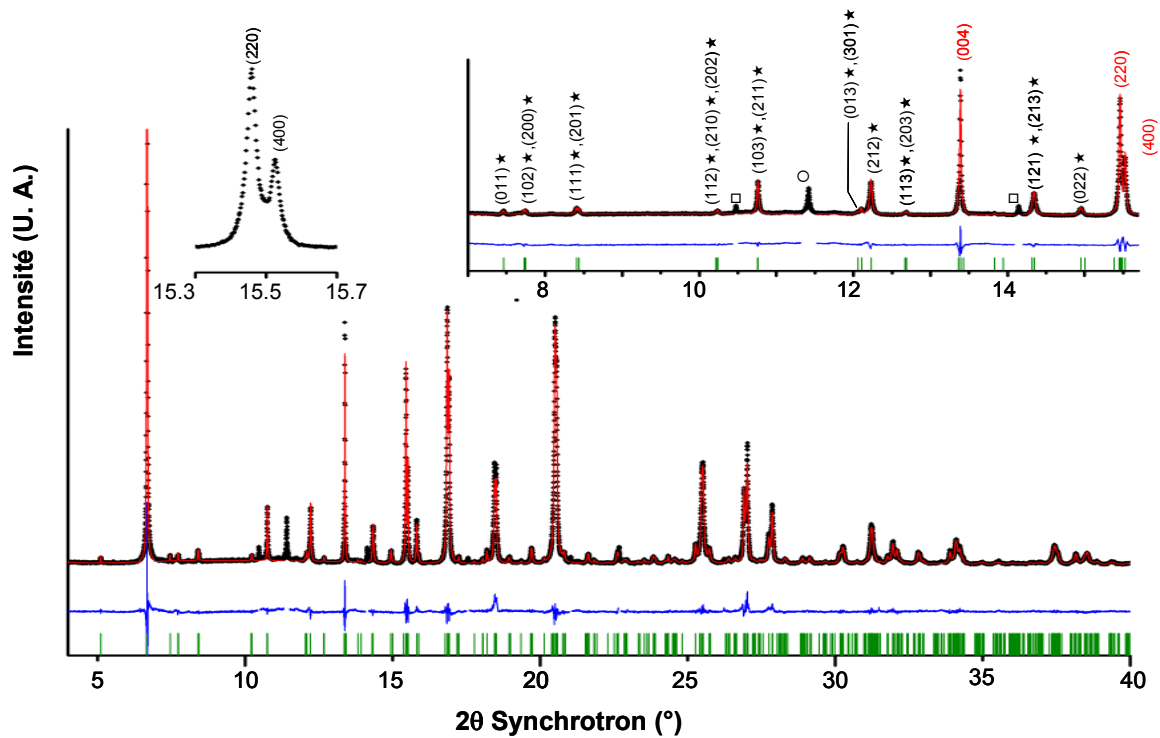
$$\vec{a}_{\text{supercell}} = 2 \vec{a}_{\text{orth}}$$

$$\vec{b}_{\text{supercell}} = 2 \vec{b}_{\text{orth}}$$

$$\vec{c}_{\text{supercell}} = \vec{c}_{\text{orth}}$$

Et les paramètres de maille deviennent  $a = 9.8880(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7418(2) \text{ \AA}$  et  $c = 11.4581(6) \text{ \AA}$ .

Un affinement de la structure a été effectué. Les positions de départ des atomes V et O correspondent à celles d'un empilement P2 idéal, et les positions de départ des atomes de Na sont les mêmes que celles observées dans  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ . Tous les paramètres de position atomiques ont été affinés lorsque la symétrie  $\text{Pnma}$  le permettait. Cependant, afin de limiter le nombre de variables, les paramètres de déplacement atomiques ont été restreints à être les mêmes pour chaque type d'atome et ceux de l'oxygène ont été fixés à une valeur raisonnable  $B_{\text{iso}}(\text{O}) = 0.5 \text{ \AA}^2$ . L'absorption du rayonnement par la poudre en capillaire a été corrigée.



**Figure 87** : Affinement avec la méthode de Rietveld du diagramme de  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  obtenu par DRX au synchrotron. L'encart met en évidence le dédoublement des raies dû à la distorsion orthorhombique et l'indexation des raies de surstructure ( $Pnma$ ) à bas angle. Les étoiles correspondent aux raies de surstructure.

Le profil de l'affinement Rietveld est représenté sur la **Figure 87**. Les intensités calculées montrent un bon accord avec le diffractogramme expérimental. Les positions atomiques déterminées à partir de l'affinement ainsi que les principales distances interatomiques dans  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  sont détaillées dans les **Tableaux 18** et **19** respectivement. La **Figure 88** donne une vue de la structure en perspective et la **Figure 89** montre une projection des feuillet le long de l'axe  $c$ .

P2-Na <sub>1/2</sub> VO <sub>2</sub> (Z = 16) ; Pnma						
a = 9.8880(4) Å ; b = 5.7418(2) Å ; c=11.4581(6) Å						
Atome	Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occ.
V(1)	8d	0.2598(6)	0.0161(11)	0.5073(7)	0.14(6)	1
V(2)	4c	0.4826(10)	1/4	0.5050(12)	0.14(6)	1
V(3)	4c	0.4848(10)	1/4	-0.0144(11)	0.14(6)	1
Na <sub>e</sub>	4c	0.167(2)	1/4	0.750(3)	1.1(3)	1
Na <sub>f</sub>	4c	0.029(2)	1/4	0.256(3)	1.1(3)	1
O(1)	8d	0.418(2)	0.004(5)	0.098(2)	0.5	1
O(2)	8d	0.085(2)	0.002(5)	0.905(2)	0.5	1
O(3)	4c	0.162(4)	1/4	0.087(4)	0.5	1
O(4)	4c	0.164(4)	1/4	0.412(4)	0.5	1
O(5)	4c	0.329(4)	1/4	0.612(3)	0.5	1
O(6)	4c	0.334(4)	1/4	0.907(4)	0.5	1

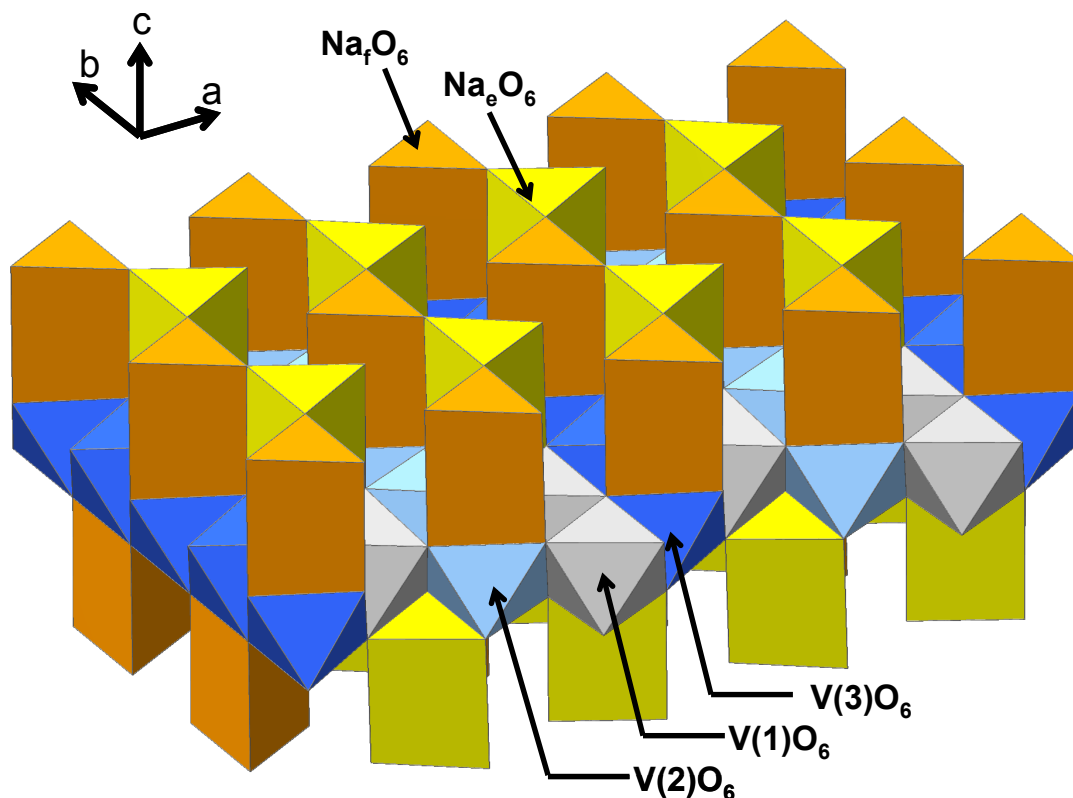
**Tableau 18** : Paramètres structuraux déterminés par affinement du diffractogramme sur synchrotron de la phase P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> avec la méthode de Rietveld. Les facteurs de mérite sont R<sub>wp</sub> = 9.44, R<sub>Bragg</sub> = 7.07,  $\chi^2 = 1.96$ .

Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)	
V(1)– V(2)	1× 2.581(10)	V(2)– V(1)	2× 2.581(10)	V(1)– O(5)	1× 1.93(3)
V(1)	1× 2.687(9)	V(2)	2× 2.894(2)	O(2)	1× 1.94(3)
V(3)	1× 2.872(11)	V(2)	2× 2.973(10)	O(3)	1× 1.94(3)
V(2)	1× 2.973(10)	V(3)– V(1)	2× 2.872(11)	O(4)	1× 1.97(3)
V(3)	1× 3.034(11)	V(3)	2× 2.905(3)	O(1)	1× 2.05(3)
V(1)	1× 3.055(9)	V(1)	2× 3.034(11)	O(6)	1× 2.13(3)
V(2)– O(5)	1× 1.95(4)	V(3)– O(6)	1× 1.75(4)	V(1)– Na <sub>e</sub>	1× 3.22(3)
O(2)	2× 1.96(3)	O(1)	2× 1.99(3)	Na <sub>f</sub>	1× 3.40(3)
O(2)	2× 2.03(3)	O(2)	2× 2.02(3)	V(2)– Na <sub>f</sub>	1× 3.03(4)
O(3)	1× 2.07(4)	O(5)	1× 2.12(4)	Na <sub>e</sub>	1× 3.35(3)
Na <sub>e</sub> – O(5)	1× 2.25(5)	Na <sub>e</sub> – O(4)	1× 2.23(5)	V(3)– Na <sub>f</sub>	1× 2.99(4)
O(1)	2× 2.42(4)	O(3)	1× 2.34(5)	Na <sub>e</sub>	1× 3.25(3)
O(2)	2× 2.42(4)	O(1)	2× 2.45(4)	Na <sub>e</sub> – Na <sub>f</sub>	2× 3.466(14)
O(6)	1× 2.44(5)	O(2)	2× 2.60(4)	Na <sub>f</sub>	2× 4.156(18)

**Tableau 19** : Distances interatomiques déterminées à partir de l'affinement avec la méthode de Rietveld du diagramme de P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> obtenu par DRX au synchrotron



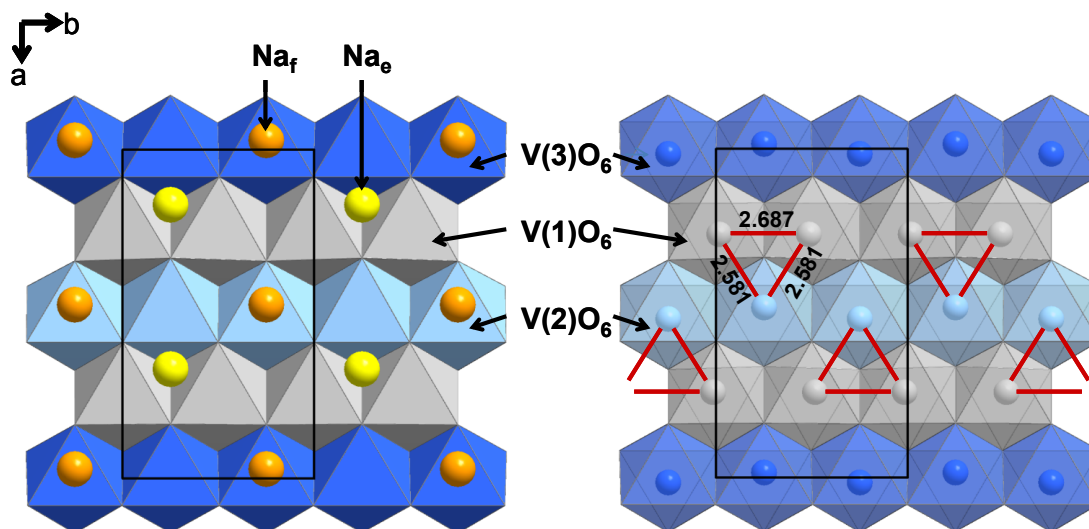
Les ions  $\text{Na}^+$  occupent deux sites prismatiques d'environnements différents : une moitié ( $\text{Na}_e$ ) occupe des prismes qui partagent seulement des arêtes avec les octaèdres  $\text{VO}_6$ , tandis que l'autre moitié ( $\text{Na}_f$ ) occupe des prismes qui partagent des faces avec les octaèdres  $\text{VO}_6$ . Bien que ces derniers soient électrostatiquement moins favorables, la distribution des ions sodium observée dans  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  permet une augmentation des distances Na–Na. En effet les répulsions  $\text{Na}^+/\text{Na}^+$  plutôt que les répulsions  $\text{V}^{3/4+}/\text{Na}^+$  sont la cause principale des mises en ordre des ions sodium, comme l'avait été montré dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . [42] Chaque ion  $\text{Na}^+$  est entouré de quatre autres ions sodium (deux à 3.466 Å et deux à 4.156 Å). La présence de ces deux types de distances interatomiques conduit à la formation de chaînes de sodium en pseudo zig-zag le long de l'axe b (**Figure 89**) tel qu'on l'observe dans  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ . [18] Un arrangement similaire des ions alcalino-terreux a été observé entre les feuillets  $[\text{CrO}_2]$  des phases  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  (A=Ca, Sr ou Ba). [98-102]



**Figure 88** : Organisation des polyèdres  $\text{NaO}_6$  et  $\text{VO}_6$  dans  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$

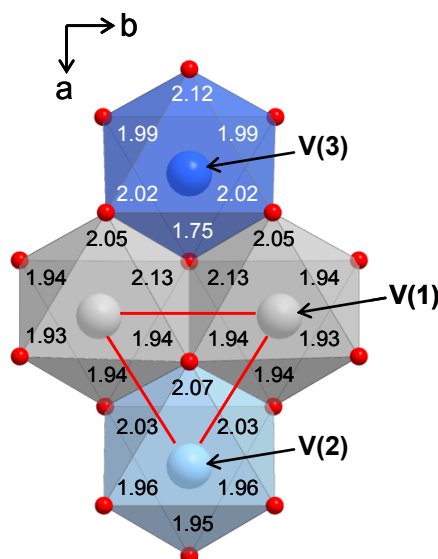
Cependant l'agencement des ions vanadium dans les feuillets  $[\text{VO}_2]$  de  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  diffère de celui du cobalt dans  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ . Tandis que les atomes de cobalt forment un réseau triangulaire presque régulier, tous les atomes de vanadium sont décalés de leur position idéale. En particulier  $\text{V}(1)$  et  $\text{V}(2)$  se déplacent du centre des octaèdres pour former des pseudo-

trimères dans le plan (a,b), avec des distances V–V très courtes allant de 2.581 Å à 2.687 Å (Figure 89).



**Figure 89** : Projection perpendiculairement à l'axe c montrant (a) l'organisation des ions sodium par rapport aux feuillets [VO<sub>2</sub>] et (b) l'organisation des distances V–V en pseudotrimères dans P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>

L'existence de tels trimères dans les oxydes lamellaires de vanadium avait été suggérée par Goodenough [54] et des distances V–V aussi courtes que 2.56 Å ont été observées dans Li<sub>0.8</sub>VO<sub>2</sub> [30] ainsi que dans Li<sub>1+x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. [103] Une optimisation géométrique de la structure de P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> à 0 K par calculs DFT est en cours d'étude, et les premiers résultats montrent que ces groupements triangulaires formés par V(1) et V(2) peuvent être énergétiquement favorables. Enfin les atomes V(3) dans P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> sont impliqués dans des distances V–V beaucoup plus longues et ils forment des chaînes entre les pseudo-trimères (Figure 89).



**Figure 90** : Organisation des distances V–O dans les feuillets  $[\text{VO}_2]$  de  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ . Le triangle rouge symbolise un pseudotrimère.

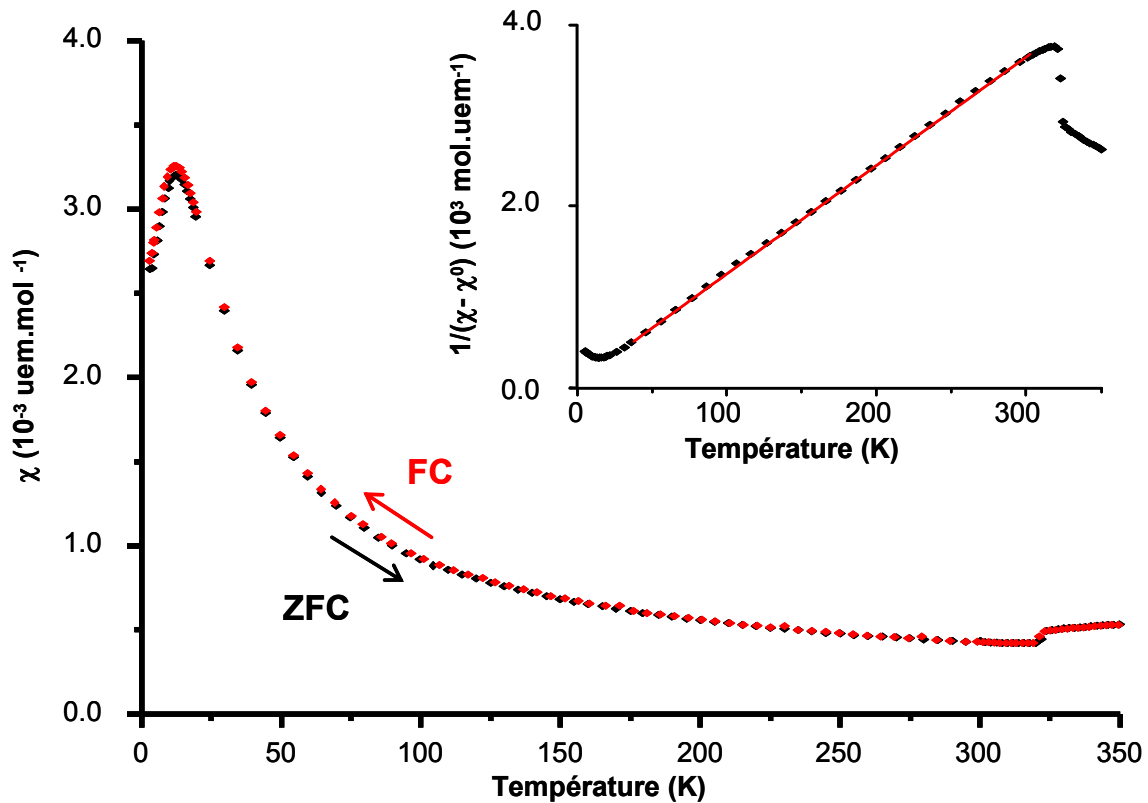
Enfin cet arrangement d'atomes de vanadium conduit aussi à une distorsion générale des octaèdres  $\text{VO}_6$ , en particulier les octaèdres  $\text{V(3)O}_6$  montrent une distance V–O très courte (1.75 Å) et une longue (2.12 Å) dans la direction opposée (**Figure 90**). Dans les composés contenant du vanadium tétravalent, une distance courte V–O appelée vanadyle est parfois observée et sa longueur est de 1.60 Å. [104] La distance courte observée dans  $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est en conséquence trop grande pour pouvoir affirmer qu'elle correspond à une liaison vanadyle. On peut toutefois remarquer que comme les atomes d'oxygène sont partagés par plusieurs octaèdres  $\text{VO}_6$ , cela pourrait contraindre la structure et empêcher des déformations trop importantes.

Le calcul de la valence en utilisant le modèle de Brown (BVS) ne permet pas de faire la distinction entre la charge formelle portée par les trois types d'atomes de vanadium. Les BVS sont égaux à +3.49, +3.37 et +3.69 pour V(1), V(2) et V(3) respectivement. Ceci conduit à une valence moyenne de +3.51 en accord avec la formule chimique  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ . Ces résultats montrent que la distribution électronique est complexe et demande des études plus approfondies.

### E.IV.3. Propriétés magnétiques de la phase $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$

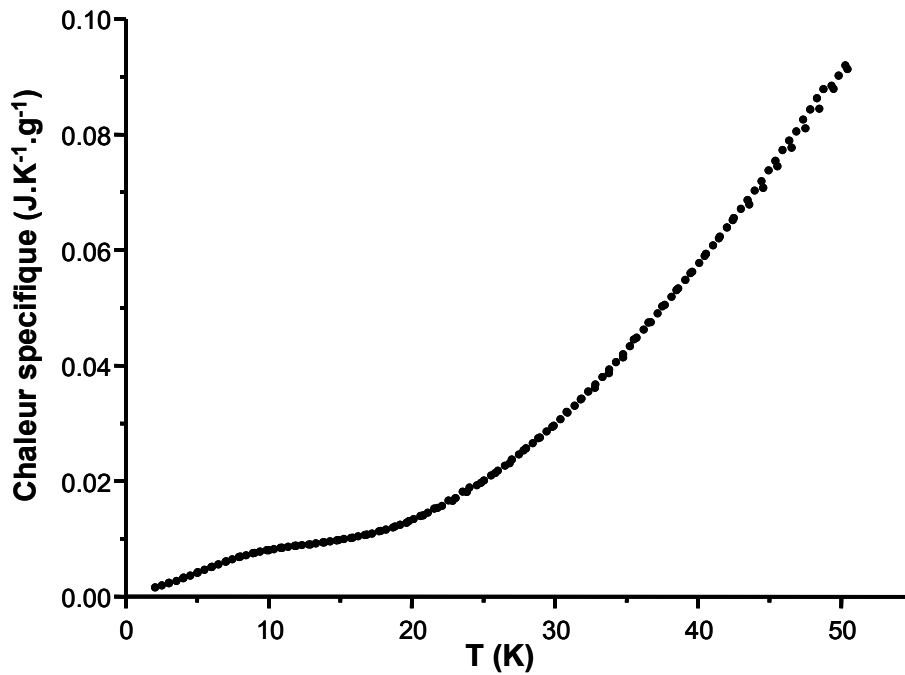
La distribution originale des atomes de vanadium à l'intérieur des feuillets  $[\text{VO}_2]$  conduit à des propriétés magnétiques particulières. L'évolution de la susceptibilité magnétique  $\chi$  avec la

température dans  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est donnée sur la **Figure 91**. On n'observe pas de différence entre les courbes FC et ZFC. Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique montrent un maximum à basse température ( $T = 13 \text{ K}$ ) qui pourrait être attribué à une mise en ordre antiferromagnétique. Cependant la diffraction des neutrons n'a pas montré d'ordre magnétique à longue distance (non représenté).



**Figure 91** : Variation de la susceptibilité magnétique de la phase  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  avec la température. L'encart montre l'évolution de la susceptibilité inverse.

La variation thermique de la chaleur spécifique de  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à basse température est représentée sur la **Figure 92**. Celle-ci présente une anomalie très large autour de  $10 \text{ K}$  qui suggère que l'ordre antiferromagnétique à basse température n'est pas relié à une mise en ordre magnétique 3D mais qu'elle se produirait uniquement au sein des plans  $[\text{VO}_2]$ . Cependant la distribution de charge sur les ions vanadium au sein du réseau triangulaire est assez compliquée et il est difficile de clairement identifier l'ordre local des spins.



**Figure 92** : Chaleur spécifique à très basse température de P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>.

L'inverse de la susceptibilité  $1/\chi$  est représentée sur la **Figure 91**. Celle-ci a été affinée entre 30 et 300 K par une loi de Curie-Weiss corrigée d'un paramagnétisme indépendant telle que :

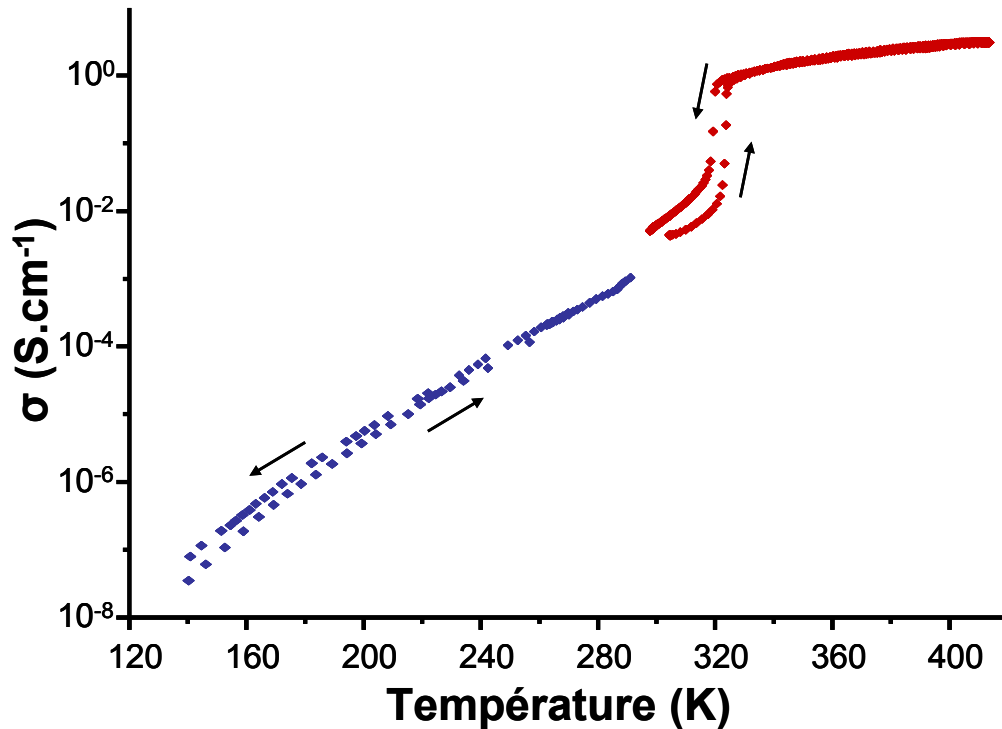
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi^0$$

On trouve les valeurs  $C = 0.084$  uem.K/mol,  $\theta_p = -7.4$  K et  $\chi^0 = 140 \times 10^{-6}$  uem/mol. La constante de Curie calculée est très faible comparé à celle calculée pour un mélange équimolaire d'ions  $V^{3+}$  ( $S = 1$ ) et  $V^{4+}$  ( $S = 1/2$ ) isolés ( $C = 0.69$  uem.K/mol). Cela pourrait s'expliquer par la présence de pseudo-trimères de vanadium au sein des feuillets [VO<sub>2</sub>], comme le suggère le modèle structural. Une organisation des ions vanadium en trimères a d'ailleurs été observée dans O3-LiVO<sub>2</sub>, [30] les clusters triangulaires formant un état fondamental non magnétique ( $S = 0$ ). Cependant dans P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>, la présence d'ions  $V^{4+}$  ainsi que la distribution de charge inconnue sur les ions vanadium conduisent à un comportement plus compliqué qui requiert une étude plus poussée.

Enfin un autre point intéressant est l'anomalie sur la courbe de susceptibilité magnétique observée autour de 322 K. Cette anomalie est associée à une augmentation de la susceptibilité lorsque  $T > 322$  K. On verra que cette anomalie est aussi visible sur la courbe de résistivité et est associée à des changements structuraux qui seront décrits dans le **Chapitre E.IV.5**.

#### E.IV.4. Résistivité de la phase P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>

Des pastilles de P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> ont été obtenues avec la méthode décrite dans le **Chapitre B.V.2**. La variation thermique de la conductivité, à haute et basse températures, est représentée sur la **Figure 93**. Les mesures de résistivité à haute et basse température se font dans des porte-objets différents (**Chapitre B.X.1**). Les valeurs à  $T < 140$  K ne sont pas représentées car le matériau devient trop résistif pour notre appareil de mesure.



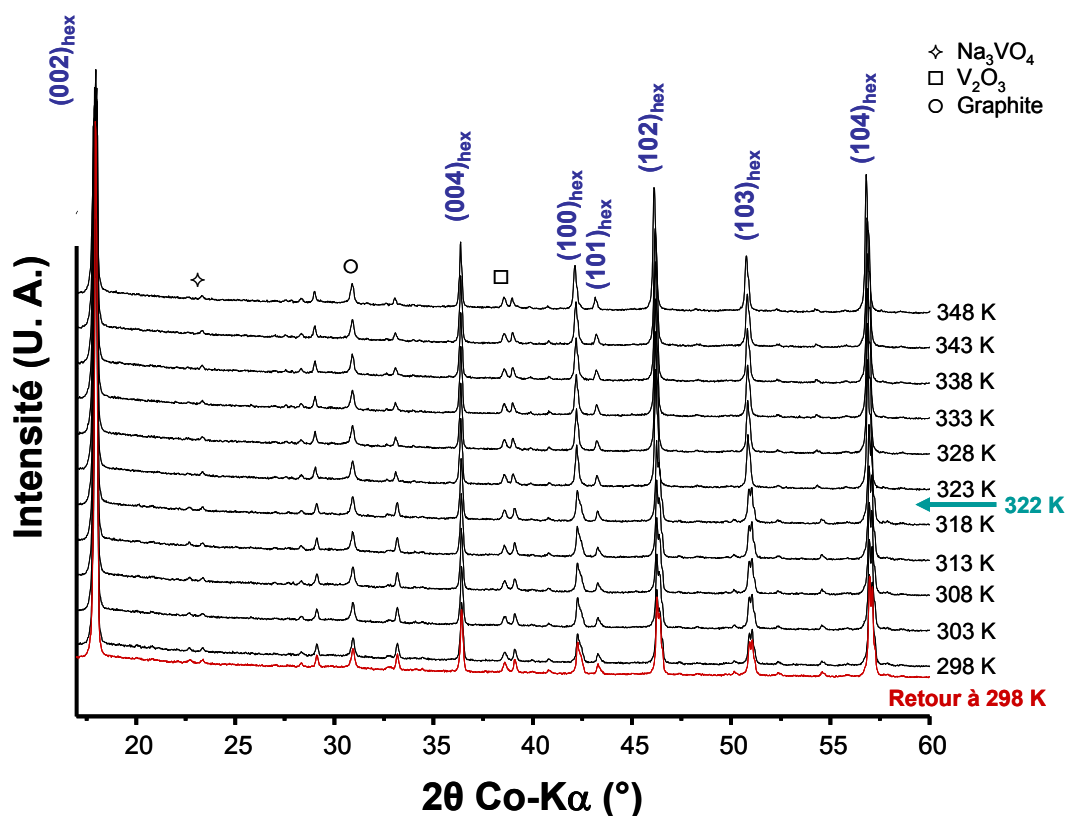
**Figure 93** : Courbe de conductivité de P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> combinant les mesures faites dans le porte-objet prévu pour les basses températures (en bleu) et dans celui prévu pour les hautes températures (en rouge)

La courbe met clairement en évidence une anomalie à  $T \approx 322$  K, la conductivité augmente alors de 2 ordres de grandeur lorsque  $T > 322$  K. Cette transition est réversible avec une légère hystérèse. Une anomalie est observée à la même température sur la courbe de susceptibilité magnétique et correspond à la transition structurale décrite dans le **Chapitre E.IV.5**. Avant et après la transition, le matériau montre un comportement réversible de type semi-conducteur. L'énergie d'activation calculée avec une loi d'Arrhenius en dessous et au dessus de 322 K est proche de 0.20 eV et 0.14 eV respectivement.

#### E.IV.5. Transition à 322 K dans P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub>

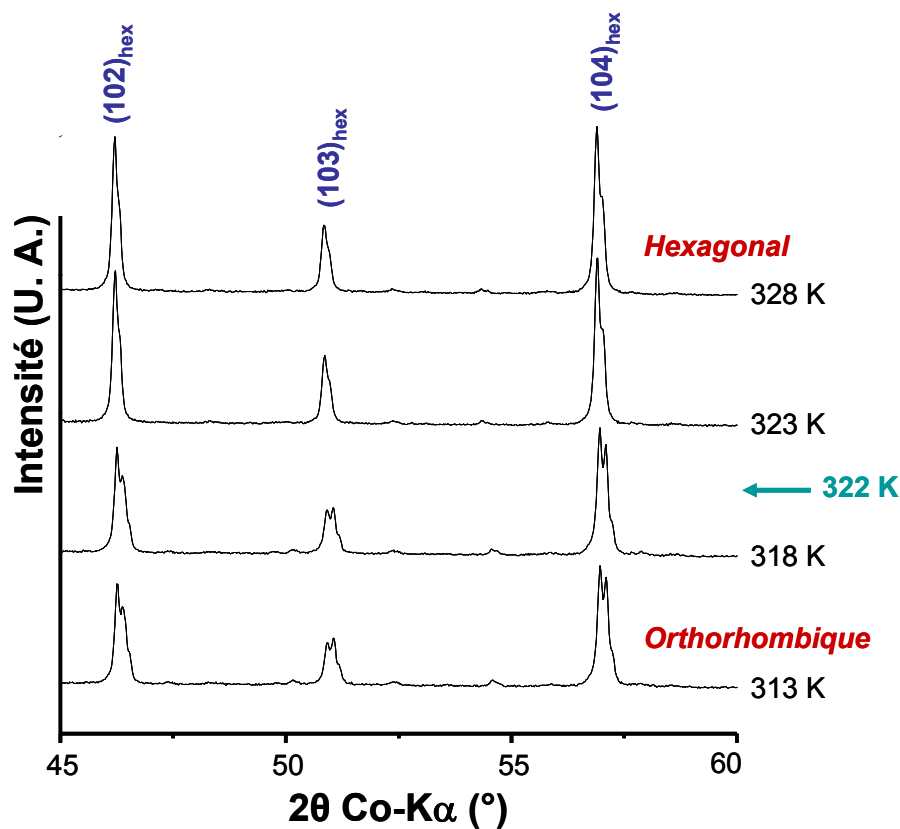
L'étude des propriétés physiques de la phase P2–Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> a montré qu'une anomalie était observée sur les courbes de résistivité et de susceptibilité magnétique à  $T \approx 322$  K, une étude

de DRX en température a donc été entreprise pour savoir si une transformation structurale était associée à cette transition. Les conditions de mesure de la chambre en température sont décrites dans le **Chapitre B.VIII**. L'acquisition a été faite tous les 5 K entre 298 K et 348 K. Les diffractogrammes de la phase P2- $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à différentes température sont montrés sur la **Figure 94**.



**Figure 94** : Evolution du diffractogramme de la phase P2- $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  lors du chauffage à  $T > 298 \text{ K}$ . Le diffractogramme après le retour à 298 K est aussi représenté. L'indexation correspond à celle de la sous-maille hexagonale.

Le diffractogramme de départ correspond à P2- $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , cependant certaines raies de surstructure ne sont pas visibles, du fait de la faible sensibilité en DRX de laboratoire, comme on l'a montré au **Chapitre E.IV.2**. La raie principale du graphite, ainsi que des raies de faible intensité des impuretés de  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  sont présentes. Un agrandissement des diffractogrammes entre  $45^\circ < 2\theta < 60^\circ$  autour de 322 K est donné sur la **Figure 95**. Le dédoublement des raies  $(10l)_{\text{hex}}$  dû à la distorsion orthorhombique est clairement visible à  $T < 322 \text{ K}$ . Au dessus de 322 K, ce dédoublement n'est plus visible, ce qui indique que la distorsion orthorhombique disparaît au delà de la température de transition. Le retour à 298 K montre que cette transformation est réversible avec la température (**Figure 94**).



**Figure 95** : Agrandissement des diffractogrammes de la phase  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  juste avant et après la transition à  $T = 322\text{ K}$ , mettant en évidence la perte de la distorsion orthorhombique. L'épaule observé à haute température est dû à l'utilisation d'un rayonnement  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .

Le diffractogramme de la phase  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  à  $T = 348\text{ K}$  peut être indexé dans une maille hexagonale de paramètres :  $a_{\text{hex}} = 2.87208(10)\text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 11.4732(7)\text{ \AA}$ . On remarque alors que des raies de surstructure sont toujours présentes à  $T > 322\text{ K}$ . Il est possible d'indexer ces raies avec la maille orthorhombique déterminée par Cava pour  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ . [18] Dans ce dernier cas, la mise en ordre provenait d'un agencement particulier des ions  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuillet, sans déformation du réseau formé par l'élément de transition. On peut supposer que la surstructure observée à haute température dans  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est identique à celle de  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ , auquel cas elle serait uniquement la conséquence d'une mise en ordre des ions  $\text{Na}^+$  et le réseau triangulaire formé par les ions vanadium est peu distordu.

L'étude des propriétés physiques  $P2\text{-Na}_{1/2}\text{VO}_2$  a montré que la résistivité chute abruptement tandis que la susceptibilité magnétique augmente brusquement lorsque  $T > 322\text{ K}$ . Des variations similaires ont été observées à  $T \approx 500\text{ K}$  sur les courbes de susceptibilité magnétique et de résistivité de  $\text{O}3\text{-Li}_x\text{VO}_2$ . Dans ce matériau, les ions vanadium s'associent à température ambiante de manière à former des trimères d'état fondamental de spin singulet et



la transition à  $T \approx 500$  K correspond à la disparition de ces trimères. [30, 105] Il est possible qu'une telle transition se produise dans  $P2-Na_{1/2}VO_2$  puisque l'étude structurale a montré l'existence de trimères à température ambiante dans ce matériau (**Chapitre E.IV.2**). En conséquence, par analogie avec la transition observée dans  $O3-Li_xVO_2$ , la transition du premier ordre observée à  $T = 322$  K dans  $P2-Na_{1/2}VO_2$  concernerait principalement la perte de la distorsion du réseau triangulaire formé par les ions vanadium, et donc une disparition des pseudo-trimères. Les variations de la résistivité et de la susceptibilité magnétique qui se produisent à la même température sont en accord avec une telle hypothèse. Des études par DRX haute résolution sur synchrotron sont en cours afin de déterminer la structure du matériau au dessus de la transition.

## E.V. Conclusions à propos des phases obtenues de manière électrochimique à partir de $P2-Na_{0.73}VO_2$

L'étude électrochimique des phases  $P2-Na_xVO_2$  dans des batteries sodium, associée à des expériences de diffraction des rayons X in situ, a permis pour la première fois d'obtenir une vue d'ensemble du diagramme de phase de ce système à température ambiante. L'empilement P2 est conservé dans le domaine de composition entre  $0.5 < x < 0.9$ . Les variations de la courbe électrochimique font apparaître de nombreuses transitions structurales. Trois compositions ( $x = 1/2, 5/8$  et  $2/3$ ) possèdent une surstructure et un domaine de solution solide suggère l'existence d'une modulation. Ces raies supplémentaires traduiraient peut-être l'existence de mises en ordre  $Na^+$ /lacunes à ces compositions.

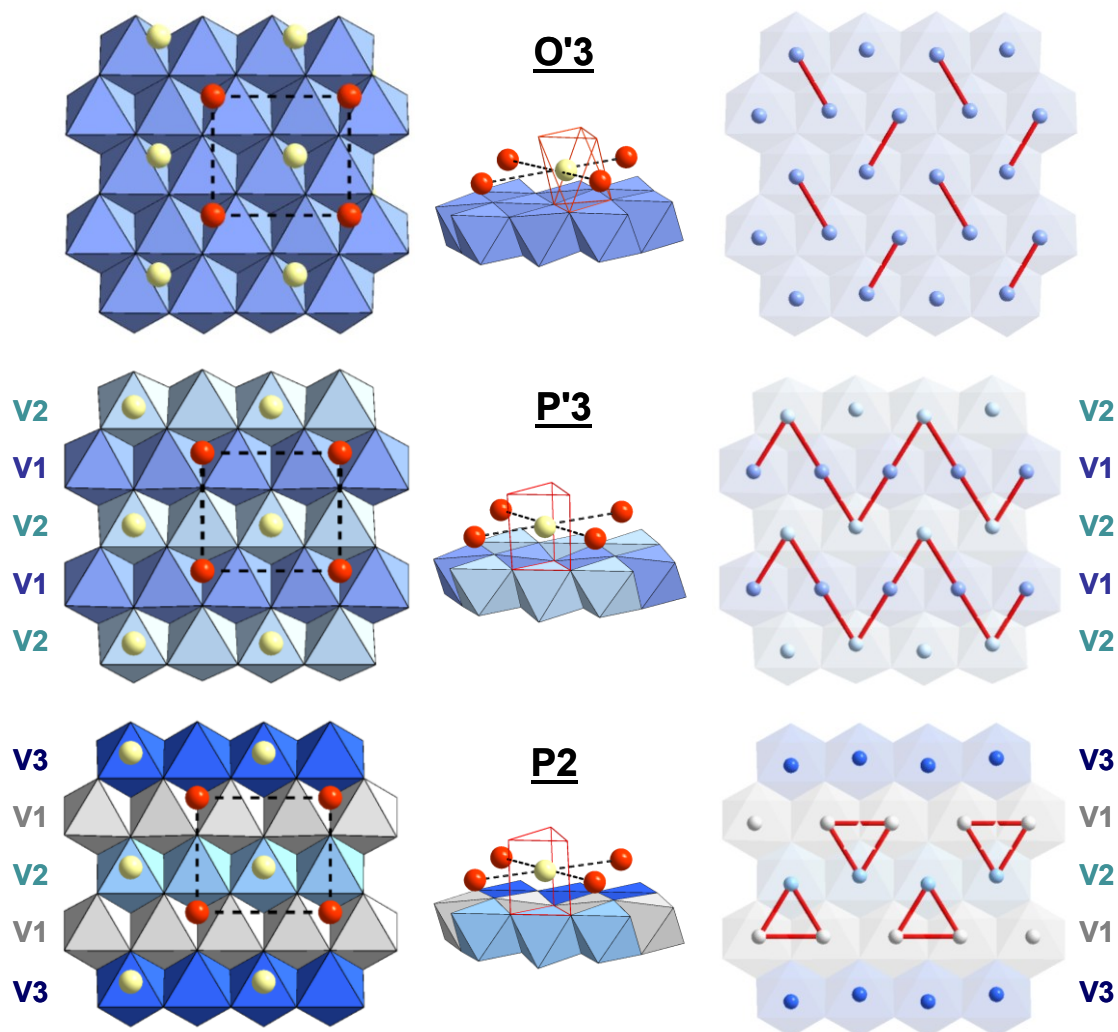
Nous avons concentré nos efforts à la caractérisation de la phase  $P2-Na_{1/2}VO_2$ , qui pu être obtenue par synthèse potentiostatique. La détermination structurale au synchrotron à partir d'un échantillon polycristallin fait apparaître un ordre  $Na^+$ /lacunes dans l'espace interfeuillet, similaire à celui qui avait été observé dans  $P2-Na_{1/2}CoO_2$ . [18] Cependant, contrairement aux oxydes de cobalt, les distances V-V forment des trimères avec des distances V-V très courtes (2.581 Å et 2.867 Å) qui proviendraient du recouvrement direct entre orbitales  $t_{2g}$  à travers les arrêtes communes des octaèdres  $VO_6$ . Cet arrangement original des ions vanadium à l'intérieur des feuillets  $[VO_2]$  conduit à des propriétés magnétiques inhabituelles loin de celles attendues pour un comportement paramagnétique de Langevin. Une transition structurale se produit à 322 K, qui s'accompagne d'accidents sur les courbe de susceptibilité magnétique et

de résistivité et qui correspondrait peut-être à la disparition de ces trimères. Une étude au synchrotron est en cours afin de caractériser la structure de ce composé à haute température. Ce matériau montre que les phases  $P2-Na_xVO_2$  sont susceptibles de présenter des propriétés inhabituelles. Des études complémentaires sont en cours afin de caractériser d'autres compositions du point de vue de la structure et des propriétés physiques.

## E.VI. Comparaison entre les différents empilements à la composition $Na_{1/2}VO_2$

Nous avons montré dans ce travail que les phases  $Na_xVO_2$  pouvaient présenter trois types d'empilements :  $O3/O'3$ ,  $P3/P'3$  ou  $P2$ . La courbe galvanostatique montre pour chaque système un saut marqué du potentiel à la composition  $x = 1/2$ . Par synthèse potentiostatique, il nous a été possible d'obtenir des phases de composition  $Na_{1/2}VO_2$  pour chaque type d'empilement. Dans chaque cas, une surstructure est observée. Dans ce chapitre, on se propose de comparer les différentes structures entre elles.

Pour chaque empilement, la surstructure est associée à une mise en ordre  $Na^+$ /lacunes dans l'espace interfeuillet, dont l'organisation est représentée sur la **Figure 96**. Le motif formé par les ions sodium est similaire entre les trois empilements. Soit le rectangle représenté sur la **Figure 96** tel qu'un site favorable pour les ions sodium (octaèdre dans  $O'3$ , prisme  $Na_{ef}$  dans  $P'3$  et prisme  $Na_e$  dans  $P2$ ) est placé à chaque sommet. Pour respecter la composition  $Na_{1/2}VO_2$ , celui-ci doit contenir deux ions  $Na^+$ . En plaçant le premier ion  $Na^+$  (en orange) au sommet du motif, la position qui minimise les distances  $Na-Na$  est le centre de ce rectangle. Dans  $P2$  ou  $P'3$ , le centre du rectangle se trouve dans le site prismatique occupé expérimentalement (en jaune). Dans le cas de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$ , le centre du rectangle se trouve hors des sites octaédriques que peut occuper le sodium, les octaèdres les plus proches étant de part et d'autre du centre et leur position est relativement proche des premiers ions  $Na^+$ . Expérimentalement on trouve qu'un seul de ces octaèdres est occupé et les répulsions  $Na^+/Na^+$  font que les ions sont fortement décalés du centre des octaèdres dans la direction (a,b) de manière à maximiser les distances  $Na-Na$  (ce qui revient à placer la position occupée par le deuxième atome de sodium près du centre du rectangle). Ainsi les ordres  $Na^+$ /lacune dans  $Na_{1/2}VO_2$  peuvent être interprétés sur la base d'une minimisation des répulsions électrostatiques entre ions  $Na^+$ .



**Figure 96** : Représentation de la structure de  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  dans les empilements O'3, P'3 et P2. Les schémas à gauche représentent l'organisation des ions sodium dans l'espace interfeuillet. Les schémas du milieu montrent que la position du site occupé par l'ion  $\text{Na}^+$  correspond à la distance maximale entre les ions  $\text{Na}^+$ . Les schémas à droite montrent l'organisation des distances V-V courtes au sein des feuillets  $[\text{VO}_2]$ .

La mise en ordre  $\text{Na}^+$ /lacunes dans les empilements de type P'3 ou P2 dans  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est identique. Bien que la géométrie des sites  $\text{NaO}_6$  soit la même dans les deux empilements, l'environnement des prismes  $\text{NaO}_6$  est différente, comme on l'a vu dans le **Chapitre A.II**. Il a été montré dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , sur la base de considérations théoriques, [40, 42] que la position des ions sodium dans l'espace interfeuillet dépend principalement des répulsions électrostatiques entre ions sodium et dépend peu des répulsions  $\text{Na}^+/\text{Co}^{3+/4+}$ . Cela explique pourquoi l'ordre  $\text{Na}^+$ /lacunes est identique dans les empilements P'3 et P2, avec dans le cas de P2 l'occupation d'un site  $\text{Na}_f$  qui, bien que électrostatiquement défavorable du point de vue des répulsions  $\text{Na}^+/\text{V}^{3+/4+}$ , maximise les distances Na-Na

Les surstructures observées dans  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  font apparaître que certains atomes de vanadium sont déplacés du centre des octaèdres dans la direction (a,b), ce qui conduit à des distances V–V très courtes. (2.64 Å dans O'3, 2.74 Å dans P'3 et 2.58 Å/2.69 Å dans P2). L'organisation de ces distances courtes dans les feuillets  $[\text{VO}_2]$  est représentée sur la **Figure 96**. Ces distances font apparaître des dimères dans O'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , des zig-zag dans P'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  et des trimères d'ion vanadium dans P2– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ . Ces distances très courtes sont probablement dues à la tendance qu'ont les ions vanadium à s'associer pour former des clusters [30, 74, 77, 106] ou des mises en ordre orbitales. [25, 107] La distance moyenne entre ions vanadium est effectivement inférieure au rayon critique de Goodenough (**Chapitre B.X.2**), on s'attend donc à un recouvrement direct entre orbitales  $t_{2g}$  des atomes de vanadium dans les feuillets  $[\text{VO}_2]$ .

Comme on l'a montré dans le **Chapitre C.IV.2**, l'organisation des distances courtes dans O'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  est reliée à l'organisation des ions sodium de part et d'autre du feuillet  $[\text{VO}_2]$  : les distances V–V courtes font face aux lacunes de l'interfeuillet. Dans le cas des structures P'3 et P2, l'influence des ions  $\text{Na}^+$  sur l'organisation des distances V–V est moins évidente, certains sommets des trimères/zig-zags font face à un ion  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuillet.

Il faut cependant rester vigilant du point de vue de ces surstructures, notamment dans le cas de la phase P'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , pour laquelle la qualité du diffractogramme (**Chapitre D.V.1**) doit être améliorée. De plus la structure obtenue après affinement dépend fortement du choix du groupe d'espace. On peut aussi remarquer que, comme l'ont montré les études faites sur P2– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$ , des raies peuvent ne pas être visibles en diffraction des rayons X de laboratoire, auquel cas la maille utilisée pour l'affinement structural est plus petite qu'en réalité. Des acquisitions sur synchrotron des diffractogrammes des phases O'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  et P'3– $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  ont été programmées. Néanmoins cette étude montre les particularités structurales intéressantes dans ces matériaux.



## F. Conclusion générale et perspectives

Ce travail donne, pour la première fois, une vue d'ensemble de la structure adoptée par les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  en fonction du taux de sodium. Nous avons montré que la désintercalation électrochimique du sodium était possible et réversible à partir de  $\text{O}3\text{-NaVO}_2$  dans le domaine de composition  $1/2 < x < 1$  tandis que celle de  $\text{P}2\text{-Na}_{0.73}\text{VO}_2$  est réversible entre  $1/2 < x < 0.92$ . Le profil accidenté des courbes de cyclage galvanostatique ainsi que le domaine de potentiel vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$  n'est pas idéal pour des applications en tant que matériau d'électrode en batteries Na-ion mais, comme dans le cas des oxydes de lithium, leur comportement sera peut-être optimisé par des substitutions chimiques adaptées. En effet, les transitions de phase avec une mise en ordre des ions sodium ne sont généralement pas observées dans les oxydes lamellaires constitués de plusieurs éléments de transition.

Les variations de potentiel de la courbe de cyclage galvanostatique traduisent la présence de nombreuses transitions structurales. Celles-ci ont été étudiées par diffraction des rayons X in situ au cours du cyclage d'une batterie. Dans les deux cas, l'empilement de l'oxyde précurseur est conservé avec, à certaines compositions, une distorsion monoclinique ou orthorhombique de la maille hexagonale. Des surstructures ou des modulations sont présentes à diverses compositions qui traduisent l'existence de mises en ordre  $\text{Na}^+/\text{lacunes}$  au sein de l'espace interfeuillet. Ces compositions feront prochainement l'objet d'études afin de caractériser ces mises en ordre.

La stabilité relative des empilements  $\text{O}3$  et  $\text{P}3$  est différente de celle qui est généralement observée dans les oxydes lamellaires de sodium. L'empilement  $\text{O}3$  serait conservé à température ambiante pour des raisons cinétiques et un traitement thermique est requis pour provoquer le glissement des feuillets  $[\text{VO}_2]$  nécessaire à la transition  $\text{O}3 \rightarrow \text{P}3$ . La phase  $\text{P}3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$ , obtenue par traitement thermique à partir de  $\text{O}3\text{-Na}_{0.56}\text{VO}_2$  synthétisée de manière électrochimique, correspond à la phase qui avait été caractérisée par Szajwaj *et al.* Une perte réversible de la distorsion monoclinique se produit à haute température, qui sera étudiée du point de vue des propriétés physiques. L'étude électrochimique a été appliquée aux oxydes  $\text{P}3\text{-Na}_x\text{VO}_2$ . L'empilement  $\text{P}3$  est conservée sur un petit domaine de composition

entre  $1/2 < x < 0.57$  et le système tend à revenir vers le comportement de  $O3-NaVO_2$  aux taux de sodium élevés.

En utilisant une méthode potentiostatique, nous avons pu synthétiser plusieurs compositions  $Na_xVO_2$ . Nous nous sommes principalement intéressés à la composition  $Na_{1/2}VO_2$ , qui a été obtenue avec divers empilements (O'3, P'3 et P2). Elles présentent toutes une surstructure qui correspond à une mise en ordre  $Na^+$ /lacunes dans l'espace interfeuillet. L'analyse des distances V-V fait apparaître des distances très courtes qui traduisent l'existence de clusters (dimères dans O'3- $Na_{1/2}VO_2$ , trimères dans P2- $Na_{1/2}VO_2$ ) ou une possible mise en ordre orbitalaire (zig-zag dans P'3- $Na_{1/2}VO_2$ ). La formation de trimères d'ions vanadium avait auparavant été observée dans les phases  $O3-Li_xVO_2$ , [30] la formation de dimères dans divers oxydes de vanadium tels que  $VO_2$  [74] ou  $V_2O_3$ , [77] et une mise en ordre orbitalaire se produit dans  $O3-NaVO_2$ . [25] Cette tendance serait spécifique au vanadium et proviendrait d'un recouvrement direct entre orbitales  $t_{2g}$  des ions  $V^{3+}$  ( $d^2$ ) et  $V^{4+}$  ( $d^1$ ) dans les feuillets [ $VO_2$ ].

Cette organisation des distances V-V conduit à des propriétés magnétiques particulières. Le comportement de la susceptibilité magnétique de  $O'3-Na_{1/2}VO_2$  a pu être interprété sur la base de dimères antiferromagnétiques d'état fondamental de spin singulet. Dans le cas de  $P'3-Na_{1/2}VO_2$ , le diffractogramme doit être amélioré et l'étude des propriétés physiques de ce composé est prévue. L'organisation plus compliquée des distances V-V dans  $P2-Na_{1/2}VO_2$  requiert des études supplémentaires pour interpréter le comportement magnétique. Une transition structurale se produit peu au dessus de la température ambiante dans ce dernier. Les accidents dans les courbes de résistivité et de susceptibilité magnétique associés à cette transition semblent indiquer que cette transformation correspondrait à la disparition des trimères d'ions vanadium. Une étude en température au synchrotron est prévue pour comprendre la structure du matériau à haute température.

D'autres compositions ont été obtenues par synthèse potentiostatique. La synthèse de  $O'3-Na_{2/3}VO_2$  est délicate et doit être optimisée. La surstructure observée à cette composition n'a pas pu être déterminée. La résistivité des phases  $O'3-Na_xVO_2$  semble suivre un comportement VRH qui demande des études complémentaires pour pouvoir en expliquer l'origine. Ce travail sera bien sûr étendu à d'autres compositions.

Tous ces résultats montrent que cette famille de matériaux présente des propriétés intéressantes qui, on l'espère, vont intéresser la communauté des physiciens. Les oxydes lamellaires sont des matériaux à électrons fortement corrélés et les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  démontrent bien cette caractéristique. Leur étude permettra peut-être de mieux comprendre les relations structure/propriétés dans ces oxydes.





## G. Références

- [1] L. Dyer, B. Borie Jr. and G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1499 (1954).
- [2] J.-P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **3**, 1 (1971).
- [3] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **6**, 532 (1973).
- [4] M. Barker and A. Hooper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1517 (1973).
- [5] S. Miyazaki, S. Kikkawa and M. Koizumi, *Synth. Met.*, **6**, 211 (1983).
- [6] A. Maazaz, C. Delmas and P. Hagemuller, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **1**, 45 (1983).
- [7] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata and N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 355 (2010).
- [8] X. Ma, H. Chen and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1307 (2011).
- [9] X. Xia and J. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15**, A1 (2012).
- [10] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **56**, 50 (1997).
- [11] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian and T. Sasaki, *Nature*, **422**, 53 (2003).
- [12] Q. Huang, M. Foo, J. Pascal, J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen and R. Cava, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **70**, 1 (2004).
- [13] M. Foo, Y. Wang, H. r. H. T. Watauchi, S. and Zandbergen, R. Cava and N. Ong, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 247001 (2004).
- [14] L. Viciu, J. Bos, H. Zandbergen, Q. Huang, M. Foo, S. d. Ishiwata, A. Ramirez, M. Lee, N. Ong and R. Cava, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **73**, 174104 (2006).
- [15] M. Roger, D. Morris, D. Tennant, M. Gutmann, J. Goff, J.-U. Hoffmann, R. Feyerherm, E. Dudzik, D. Prabhakaran, A. Boothroyd, N. Shannon, B. Lake and P. Deen, *Nature*, **445**, 631 (2007).
- [16] R. Berthelot, D. Carlier and C. Delmas, *Nat. Mater.*, **10**, 74 (2011).
- [17] H. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar and R. Cava, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **70**, 024101 (2004).

- [18] Q. Huang, M. Foo, J. Lynn, H. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. Toby, A. Ramirez, N. Ong and R. Cava, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, 5803 (2004).
- [19] A. Williams, J. Attfield, M. Foo, L. Viciu and R. Cava, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **73**, 1 (2006).
- [20] F.-T. Huang, M.-W. Chu, G. Shu, H. Sheu, C. Chen, L.-K. Liu, P. Lee and F. Chou, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **79**, 014413 (2009).
- [21] H. Alloul, I. Mukhamedshin, T. Platova and A. Dooglav, *Europhys. Lett.*, **85**, 47006 (2009).
- [22] P. Foury-Leylekian, V. Poltavets, N. Jaouen, J.-P. Rueff, J. Lorenzo, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, C. Mazzoli and M. Greenblatt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **79**, 115101 (2009).
- [23] J. Sugiyama, H. Itahara, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, T. Motohashi, M. Karppinen and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **67**, 2144201 (2003).
- [24] F. L. Ning, T. Imai, B. W. Statt and F. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 237201 (2004).
- [25] T. McQueen, P. Stephens, Q. Huang, T. Klimczuk, F. Ronning and R. Cava, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 166402 (2008).
- [26] W. Rüdorff and H. Becker, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **9B**, 613 (1954).
- [27] B. Chamberland and S. Porter, *J. Solid State Chem.*, **73**, 398 (1988).
- [28] M. Onoda, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 145205 (2008).
- [29] O. Szajwaj, E. Gaudin, F. Weill, J. Dariet and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, **48**, 4197 (2009).
- [30] K. Imai, H. Sawa, M. Koike, M. Hasegawa and H. Takei, *J. Solid State Chem.*, **114**, 184 (1995).
- [31] F. Chou, E. Abel, J. Cho and Y. Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 155 (2005).
- [32] C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Physica B+C*, **99**, 81 (1980).
- [33] J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1797 (1980).
- [34] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **3/4**, 165 (1981).
- [35] J. Braconnier, C. Delmas and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 993 (1982).
- [36] A. Mendiboure, C. Delmas and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **57**, 323 (1985).
- [37] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano and R. Kanno, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 659 (1994).

- [38] T. Platova, I. Mukhamedshin, H. Alloul, A. Dooglav and G. Collin, *Condensed Mat.*, **80**, 224106 (2009).
- [39] D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani, *J. Electron. Mater.*, **39**, 1669 (2010).
- [40] P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **71**, 153102 (2005).
- [41] Y. Hinuma, Y. S. Meng and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **77**, 224111 (2008).
- [42] Y. Wang, Y. Ding and J. Ni, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 035401 (2009).
- [43] N. Wang, D. Wu, G. Li, X. Chen, C. Wang and X. Luo, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 147403 (2004).
- [44] J. Bobroff, G. Lang, H. Alloul, N. Blanchard and G. Collin, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 1 (2006).
- [45] G. J. Shu, A. Prodi, S. Y. Chu, Y. S. Lee, H. S. Sheu and F. C. Chou, *Phys. Rev. B*, **76**, 184115 (2007).
- [46] T. Jia, G. Zhang, Z. Zeng and H. Lin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **80**, 045103 (2009).
- [47] C. Didier, M. Guignard, C. Denage, O. Szajwaj, S. Ito, I. Saadoune, J. Darriet and C. Delmas, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, A75 (2011).
- [48] D. Hamani, M. Ati, J.-M. Tarascon and P. Rozier, *Electrochem. Commun.*, **13**, 938 (2011).
- [49] Z. Ouyang, N. Xia, S. Sheng, J. Chen, Z. Xia, G. Rao and X. Zheng, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **83**, 094417 (2011).
- [50] J. Yoshitake and Y. Motome, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 073711 (2011).
- [51] C. Didier, M. Guignard, J. Darriet and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, **51**, 11007 (2012).
- [52] M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaïm and C. Delmas, *Nat. Mater.* (2012), doi:10.1038/nmat3478.
- [53] M. Barker and A. Hooper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1520 (1973).
- [54] J. B. Goodenough, *Magnetism And The Chemical Bond*, Interscience, 1963.
- [55] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito and Y. Ohsawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165 (2011).
- [56] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).
- [57] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada and S. Komaba, *Nat. Mater.*, **11**, 512 (2012).

- [58] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* (2012), doi: 10.1002/adfm.201200691.
- [59] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon and M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8572 (2012).
- [60] V. Petricek, M. Dusek and M. Palatinus, *JANA2006 : The crystallographic computing system*, Institute of Physics of the ASCR, Prague, Czech Republic,, 2006.
- [61] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79 (1987).
- [62] W. Pitschke, H. Hermann and N. Mattern, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 132 (1993).
- [63] B. H. Toby, *Powder Diffr.*, **21**, 67 (2006).
- [64] L. J. Swartzendruber, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1964), technical Note 199.
- [65] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, A*, **276**, 238 (1963).
- [66] J. Goodenough, "*Metallic oxides*" in *Progress in solid state chemistry Volume 5*, Pergamon Press, 1971.
- [67] G. A. Bain and J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, **85**, 532 (2008).
- [68] I. Saadoune, A. Maazaz, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, **122**, 111 (1996).
- [69] G. Amatucci, J. Tarascon and L. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996).
- [70] L. Croguennec, C. Pouillier, A. N. Mansour and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **11**, 131 (2001).
- [71] T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen and H. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **19**, 5063 (2007).
- [72] S. Kim, X. Ma, S. P. Ong and G. Ceder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 15571 (2012).
- [73] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **41**, 244 (1985).
- [74] J. Longo and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 420 (1970).
- [75] Y. Le Page, P. Bordet and M. Marezio, *J. Solid State Chem.*, **92**, 380 (1991).
- [76] M. Marezio, D. McWhan, P. Dernier and J. Remeika, *J. Solid State Chem.*, **6**, 419 (1973).
- [77] P. Dernier, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2569 (1970).
- [78] D. DiJulio and A. Hawari, *J. Nucl. Mater.*, **392**, 225 (2009).
- [79] N. F. Mott, *Philos. Mag.*, **19**, 835 (1969).
- [80] M. Sayer, P. Chen, R. Fletcher and A. Mansingh, *J. Phys. C: Solid-State Phys.*, **8**, 2059 (1975).

- [81] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, C. Y. Chen, Y. M. Chiang, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, T. Junk, C. J. Peters, P. J. Picone, T. Thio, T. R. Thurston and H. L. Tuller, *Phys. Rev. B*, **37**, 111 (1988).
- [82] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, W. Su, X. Liu and H. J. Fan, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5174 (2010).
- [83] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**, 1492 (1958).
- [84] W. Tian, M. Chisholm, P. Khalifah, R. Jin, B. Sales, S. Nagler and D. Mandrus, *Mater. Res. Bull.*, **39**, 1319 (2004).
- [85] L. de Picciotto, M. Thackeray, W. David, P. Bruce and J. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1497 (1984).
- [86] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, R. Gitzendanner, C. S. Johnson and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2404 (1999).
- [87] G. Dutta, A. Manthiram, J. Goodenough and J.-C. Grenier, *J. Solid State Chem.*, **96**, 123 (1992).
- [88] Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1044 (2003).
- [89] M. W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.*, **28**, 201 (2000).
- [90] C. Rawn, M. Barsoum, T. El-Raghy, A. Prociopio, C. Hoffmann and C. Hubbard, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1785 (2000).
- [91] M. Blangero, D. Carlier, M. Pollet, J. Darriet, C. Delmas and J.-P. Doumerc, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **77**, 184116 (2008).
- [92] M. Blangero, *Cobaltites lamellaires d'alcalins : cristallographie et thermoélectricité*, Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2008).
- [93] C. Delmas, A. Maazaz, C. Fouassier, J.-M. Réau and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 329 (1979).
- [94] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma and G. Ceder, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3680 (2011).
- [95] H. Watanabe, Y. Mori, M. Yokoi, T. Moyoshi, M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, N. Igawa and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 034716 (2006).
- [96] M. Blangero, R. Decourt, D. Carlier, G. Ceder, M. Pollet, J.-P. Doumerc, J. Darriet and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, **44**, 9299 (2005).
- [97] D. Igarashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani and K. Yubuta, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **78**, 184112 (2008).
- [98] H. Pausch and H. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **405**, 1 (1974).
- [99] H. Pausch and H. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **405**, 113 (1974).

- [100] E. Cuno and H. Möller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **564**, 26 (1988).
- [101] L. C. Chapon, P. Manuel, F. Damay, P. Toledano, V. Hardy and C. Martin, *Phys. Rev. B*, **83**, 024409 (2011).
- [102] S. E. Dutton, E. Climent-Pascual, P. W. Stephens, J. P. Hodges, A. Huq, C. L. Broholm and R. J. Cava, *J. Phys. Condens. Matter*, **23**, 246005 (2011).
- [103] F. Pourpoint, X. Hua, D. S. Middlemiss, P. Adamson, D. Wang, P. G. Bruce and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **24**, 2880 (2012).
- [104] M. Schindler, F. C. Hawthorne and W. H. Baur, *Chem. Mater.*, **12**, 1248 (2000).
- [105] T. Hewston and B. Chamberland, *J. Solid State Chem.*, **65**, 100 (1986).
- [106] Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, N. Furukawa, S. Mori and T. Katsufuji, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 086406 (2006).
- [107] Y. Motome and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B*, **70**, 184427 (2004).

# Annexe 1 : Calcul du taux de sodium lors des cyclages galvanostatiques

Le calcul de la composition en sodium lors du cyclage électrochimique de  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  en batterie sodium est détaillé dans cette annexe.

La composition en sodium  $\text{Na}_{x_t}\text{VO}_2$  à un instant  $t$  est donnée par :

$$x_t = \frac{n_t}{n_{\max}} \quad (1)$$

Où  $n_t$  est le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  présents dans le matériau à un instant  $t$  et  $n_{\max}$  est le nombre maximal d'ions  $\text{Na}^+$  pouvant être intercalés dans la structure. La quantité d'ions  $\text{Na}^+$  intercalés/désintercalés  $\Delta n$  après un temps  $\Delta t$ , en appliquant un courant  $I$  est donnée par :

$$\Delta n = \frac{I\Delta t}{F} \quad (2)$$

Avec  $F$  la constante de Faraday. Ainsi le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  après un instant  $\Delta t$  est donné par :

$$n_{t+\Delta t} = n_t - \Delta n \quad (3)$$

Le signe négatif avant  $\Delta n$  signifie que, par convention, lorsque le courant est positif (charge), le sodium est désintercalé de  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ , et inversement. En combinant les équations (1) et (3), il vient que :

$$x_{t+\Delta t} = \frac{n_{t+\Delta t}}{n_{\max}} = \frac{n_t - \Delta n}{n_{\max}} = x_t - \frac{\Delta n}{n_{\max}} \quad (4)$$

Par itération on peut donc connaître le taux de sodium à condition de connaître la composition de départ  $x_0$  et la quantité maximale  $n_{\max}$  d'ions  $\text{Na}^+$  pouvant être insérés. Il vient de l'équation (1) que  $n_{\max}$  dépend de  $x_0$  :

$$x_0 = \frac{n_0}{n_{\max}} \Leftrightarrow n_{\max} = \frac{n_0}{x_0} \quad (5)$$

A une valeur de  $x_0$  donnée correspond une quantité  $n_0$  d'ions  $\text{Na}^+$  présents au départ :



$$n_0 = x_0 \times n(\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2) = x_0 \times \frac{m(\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2)}{M(\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2)} \quad (6)$$

Où  $n$ ,  $m$  et  $M$  de  $\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2$  sont respectivement la quantité de matière, la masse et la masse molaire de l'oxyde introduit au départ. Ainsi en imposant une valeur  $x_0$  pour la composition de départ, il est possible de calculer par incrément toutes les compositions de la courbe galvanostatique en combinant les équations (4), (5) et (6) :

$$x_{t+\Delta t} = x_t - \frac{I\Delta t}{F} \times \frac{M(\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2)}{m(\text{Na}_{x_0}\text{VO}_2)} \quad (7)$$

## Annexe 2 : Calcul de la susceptibilité magnétique dans $O_3-Na_{1/2}VO_2$

Le détail du calcul de la susceptibilité magnétique de  $O_3-Na_{1/2}VO_2$  dans un modèle de paires antiferromagnétiques isolées est décrit dans cette annexe.

L'énergie d'échange au sein de chaque paire V-V peut être calculée en considérant l'Hamiltonien isotrope de Heisenberg-Dirac-Van-Vleck (HDVV) :

$$\hat{H}_{ex.} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} (\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j) = -2J_{AB} (\hat{s}_A \cdot \hat{s}_B)$$

où  $J_{AB}$  est l'interaction d'échange intradimère (positif pour une interaction ferromagnétique, négatif pour une interaction antiferromagnétique) et  $\hat{s}_A$  et  $\hat{s}_B$  sont les opérateurs de spin associés aux spins  $s_A$  et  $s_B$  des deux atomes de vanadium au sein d'une paire. Soit  $S$  le nombre quantique associé à  $\hat{S}$  l'opérateur de spin total d'une paire, défini tel que  $\hat{S} = \hat{s}_A + \hat{s}_B$ . On a  $S$  qui varie de  $|s_A-s_B|$  à  $s_A+s_B$  par pas de 1.

L'énergie d'échange associée à chaque couple de spin ( $s_A ; s_B$ ) peut être obtenue de la manière suivante :

$$\text{Soit } \hat{S}^2 = \hat{s}_A^2 + \hat{s}_B^2 + 2\hat{s}_A \cdot \hat{s}_B \Leftrightarrow 2\hat{s}_A \cdot \hat{s}_B = \hat{S}^2 - \hat{s}_A^2 - \hat{s}_B^2$$

$$\text{D'où } \hat{H}_{ex.} = -2J_{AB} (\hat{s}_A \cdot \hat{s}_B) = -J_{AB} (\hat{S}^2 - \hat{s}_A^2 - \hat{s}_B^2)$$

Comme la valeur propre d'un opérateur de spin  $\hat{s}^2$  est  $s(s+1)$ , l'énergie d'échange  $E_S$  est donnée par :

$$E_S = -J_{AB} [S(S+1) - s_A(s_A+1) - s_B(s_B+1)]$$

Si l'occupation des différents niveaux d'énergie obéit à une statistique de Boltzmann, la susceptibilité magnétique d'une paire peut être calculée en utilisant l'équation dérivée par Van Vleck, ce qui donne :

$$\chi_{\text{pair}} = g^2 \frac{N_A \mu_B^2}{k_B T} \times \frac{\sum_S \sum_{m_S} m_S^2 \exp(-E_S/k_B T)}{\sum_S (2S+1) \exp(-E_S/k_B T)}$$

Avec  $m_S$ , les valeurs propres de  $\hat{S}_z$  qui est la projection de  $\hat{S}$  le long de l'axe de quantification z.  $m_S$  peut alors prendre  $2S+1$  valeurs qui vont de  $-S$  à  $+S$  par pas de 1. Cette multiplicité est incluse dans le calcul.

### I) Calcul pour les paires $V^{4+}-V^{4+}$ :

Dans les dimères  $V^{4+}-V^{4+}$ , on a  $s_A = s_B = 1/2$ , cela signifie que  $S$  peut prendre les valeurs 0 ou 1. Soit  $J_I$  l'interaction d'échange au sein des paires  $V^{4+}-V^{4+}$ , l'énergie d'échange est donnée par :

\_ Pour  $S = 1$ , le niveau d'énergie est un triplet ( $m_S = -1, 0, 1$ )

$$E_1 = -J_I [1(1+1) - 1/2(1/2+1) - 1/2(1/2+1)] = -J_I/2$$

\_ Pour  $S = 0$ , le niveau d'énergie est un singulet ( $m_S = 0$ )

$$E_0 = -J_I [0(0+1) - 1/2(1/2+1) - 1/2(1/2+1)] = 3J_I/2$$

Comme  $J < 0$  (interactions antiferromagnétiques), on a  $E_0 < E_1$ . La susceptibilité magnétique  $\chi_I$  des paires  $V^{4+}-V^{4+}$ , en prenant  $g_I$  comme facteur  $g$  pour les ions  $V^{4+}$  est donnée par :

$$\chi_I = g_I^2 \frac{N_A \mu_B^2}{k_B T} \times \frac{2 \exp(1/2 \times J_I/k_B T)}{3 \exp(1/2 \times J_I/k_B T) + \exp(-3/2 \times J_I/k_B T)}$$

### II) Calcul pour les paires $V^{3+}-V^{3+}$ :

Dans les dimères  $V^{3+}-V^{3+}$ , on a  $s_A = s_B = 1$ , cela signifie que  $S$  peut prendre les valeurs 0, 1 ou 2. Soit  $J_{II}$  l'interaction d'échange au sein des paires  $V^{3+}-V^{3+}$ , l'énergie d'échange est donnée par :

\_ Pour  $S = 2$ , le niveau d'énergie est un quintuplet ( $m_S = -2, -1, 0, 1, 2$ )

$$E_2 = -J_{II} [2(2+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -2J_{II}$$

\_ Pour  $S = 1$ , le niveau d'énergie est un triplet ( $m_S = -1, 0, 1$ )

$$E_1 = -J_{II} [1(1+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = 2J_{II}$$

\_ Pour  $S = 0$ , le niveau d'énergie est un singulet ( $m_S = 0$ )

$$E_0 = -J_{II}[0(0+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = 4J_{II}$$

Comme  $J < 0$ , on a  $E_0 < E_1 < E_2$ . La susceptibilité magnétique  $\chi_{II}$  des paires  $V^{3+}-V^{3+}$ , en prenant  $g_{II}$  comme facteur  $g$  pour les ions  $V^{3+}$  est donnée par :

$$\chi_{II} = g_{II}^2 \frac{N_A \mu_B^2}{k_B T} \times \frac{10 \exp(2 \times J_{II}/k_B T) + 2 \exp(-2 \times J_{II}/k_B T)}{5 \exp(2 \times J_{II}/k_B T) + 3 \exp(-2 \times J_{II}/k_B T) + \exp(-4 \times J_{II}/k_B T)}$$

### III) Calcul pour les paires $V^{4+}-V^{3+}$ :

Dans les dimères  $V^{4+}-V^{3+}$ , on a  $s_A = 1$  et  $s_B = 1/2$ , cela signifie que  $S$  peut prendre les valeurs  $1/2$  ou  $3/2$ . Soit  $J_{III}$  l'interaction d'échange au sein des paires  $V^{4+}-V^{3+}$ , l'énergie d'échange est donnée par :

\_ Pour  $S = 3/2$ , le niveau d'énergie est un quadruplet ( $m_S = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ )

$$E_{3/2} = -J_{III}[3/2(3/2+1) - 1(1+1) - 1/2(1/2+1)] = -J_{III}$$

\_ Pour  $S = 1/2$ , le niveau d'énergie est un doublet ( $m_S = -1/2, 1/2$ )

$$E_{1/2} = -J_{III}[1/2(1/2+1) - 1(1+1) - 1/2(1/2+1)] = 2J_{III}$$

Comme  $J < 0$ , on a  $E_{1/2} < E_{3/2}$ . La susceptibilité magnétique  $\chi_{III}$  des paires  $V^{4+}-V^{3+}$  pourrait être calculée de la même manière que précédemment si on considère les facteurs  $g$  de  $V^{3+}$  et  $V^{4+}$  égaux. Si ce n'est pas le cas, la matrice n'est pas diagonale dans la base des  $|S, m_S\rangle$  et donc les états de spin doivent être exprimés dans la base des états non couplés  $|s_A m_{sA}, s_B m_{sB}\rangle$  avec  $s_A = 1$  et  $s_B = 1/2$  pour calculer l'effet Zeeman. Les éléments de la matrice ont été calculés et la susceptibilité magnétique à partir de l'équation de Van-Vleck devient :

$$\chi_{III} = \frac{N_A \mu_B^2}{k_B T} \times \frac{A \exp(J_{III}/k_B T) + B \exp(-2J_{III}/k_B T)}{4 \exp(J_{III}/k_B T) + 2 \exp(-2J_{III}/k_B T)}$$

avec  $A = \left[ \frac{5}{9} (g_I + 2g_{II})^2 + \frac{8}{27} (g_I - g_{II})^2 \right]$   
 et  $B = \left[ \frac{1}{18} (-g_I + g_{II})^2 - \frac{8}{27} (g_I - g_{II})^2 \right]$

Lorsque  $g_I = g_{II}$ , on retrouve l'équation que l'on avait utilisée pour les autres paires.

### IV) Susceptibilité magnétique totale

L'expression de la susceptibilité magnétique de  $Na_{1/2}VO_2$  est alors donnée par :

$$\chi = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1-\alpha}{2} \right) \chi_I + \left( \frac{1-\alpha}{2} \right) \chi_{II} + \alpha \chi_{III} \right]$$

Où  $\alpha$  est le taux de paires mixtes  $V^{3+}-V^{4+}$ .

# Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury : Marie-Bernadette LEPETIT, Christine MARTIN, Christian MASQUELIER, Philippe MENDELS ; pour avoir accepté de juger mon travail et avec qui, pour certains, de vives discussions se sont transformées en collaboration.

Je remercie mon directeur de thèse Claude DELMAS, qui m'a accordé beaucoup d'attention malgré son rôle de (ex) directeur de l'institut. Il a su trouver le juste milieu entre encadrement et travail personnel, ce qui m'a permis d'avoir une thèse bien cadrée tout en me permettant d'apprendre et de développer des compétences professionnelles. Il sait aussi détendre l'atmosphère sans sacrifier la rigueur.

Je remercie Jacques DARRIET, co-directeur de cette thèse, pour avoir été très patient lors de ses explications sur les propriétés magnétiques et les relations entre groupes d'espace voire de superspace. J'ai beaucoup appris à ses côtés.

Je remercie Marie GUIGNARD, dont une partie de son travail a été décrite dans cette thèse, et qui a aussi beaucoup participé à mon travail que ce soit lors des discussions, à la paillassette ou lors des corrections.

Je remercie Cathy DENAGE qui, même si elle préfère rester discrète au second plan, donne beaucoup de son temps pour permettre au groupe de fonctionner et m'a montré comment manipuler correctement.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer, qui ont toujours été disponibles lorsque j'avais des questions stupides : Laetitia ETIENNE pour l'ICP, Rodolphe DECOURT pour les mesures de conductivité, Olivier NGUYEN pour les mesures magnétiques, Joël VILLOT pour m'avoir appris l'art du scellement des tubes de silice, Dany CARLIER pour la RMN et les calculs compliqués, François WEILL pour le MET, encore Cathy DENAGE pour le MEB, Eric LEBRAUD et Stanislav PECHEV pour la DRX, Philippe DAGAULT pour l'ATG.

Je remercie les membres du groupe 2, au sein duquel une entraide permanente existe. Certains sont même devenus des amis qui m'ont soutenu et permis de m'épanouir personnellement. Je remercie Myriam pour nos moments passés ensemble qui m'ont permis de déstresser pendant la période de rédaction.





Titre : Étude des oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  : électrochimie, structure et propriétés physiques

Résumé : Cette thèse a pour objet l'étude des oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ . Différentes phases ont été obtenues qui diffèrent dans l'empilement des feuillets  $[\text{VO}_2]$  : O3- $\text{NaVO}_2$ , P'3- $\text{Na}_{0.56}\text{VO}_2$  et P2- $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$ . Ces trois matériaux ont fait l'objet d'une étude électrochimique en batterie sodium couplée à la diffraction des rayons X in situ afin de comprendre les transitions structurales qui se produisent en fonction de la composition. Une superstructure apparaît à  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  pour les trois types d'empilements. Cette composition a pu être obtenue par synthèse potentiostatique. La caractérisation structurale montre qu'à cette composition les trois polytypes présentent une mise en ordre  $\text{Na}^+$ /lacune et suggère la présence de clusters d'ions vanadium. De cette organisation particulière résulte un comportement inhabituel des propriétés physiques. Ce travail démontre les corrélations électroniques importantes dans cette famille de matériaux et ouvre la voie à de futures études en physique et chimie du solide.

Mots-clefs :  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  ; oxydes lamellaires ; désintercalation du sodium ; mise en ordre

---

Title : Study of  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  layered oxides : electrochemistry, structure and physical properties

Abstract : This thesis is about the study of the  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  layered oxides. Several phases have been obtained with different stacking of the  $[\text{VO}_2]$  sheets: O3- $\text{NaVO}_2$ , P'3- $\text{Na}_{0.56}\text{VO}_2$  and P2- $\text{Na}_{0.73}\text{VO}_2$ . These three materials have been the subject of an electrochemical study in sodium batteries coupled with in situ X-ray diffraction in order to understand the structural transitions taking place as a function of the composition. A superstructure appears at  $\text{Na}_{1/2}\text{VO}_2$  for the three stackings. This composition has been obtained by potentiostatic synthesis. The structural characterization shows that at this composition the three polytypes present a  $\text{Na}^+$ /vacancy ordering and suggests the presence of clusters of vanadium ions. An unusual behaviour of the physical properties is observed as a result of this peculiar organization. This work demonstrates the important electronic correlations in this family of materials and paves the path to future studies in solid-state chemistry and physics.

Keywords :  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  ; layered oxides ; sodium deintercalation ; ordering

---

*ICMCB – CNRS UPR9048  
87, Avenue du Docteur Schweitzer  
33608 PESSAC cedex (France)*