



**HAL**  
open science

**Les accumulateurs au sodium et sodium-ion, une nouvelle génération d'accumulateurs électrochimiques : synthèse et électrochimie de nouveaux matériaux d'électrodes performants**

Le Thanh Nguyen Huynh

► **To cite this version:**

Le Thanh Nguyen Huynh. Les accumulateurs au sodium et sodium-ion, une nouvelle génération d'accumulateurs électrochimiques : synthèse et électrochimie de nouveaux matériaux d'électrodes performants. Catalyse. Université Paris-Est; Université de Sciences d'Hô-Chi-Minh-Ville. Faculté de chimie organique, 2016. Français. NNT : 2016PESC1123 . tel-01459340

**HAL Id: tel-01459340**

**<https://theses.hal.science/tel-01459340>**

Submitted on 23 May 2017

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

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

# THESE

Pour obtenir le grade de

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

**Ecole doctorale** : SIE - Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité « Sciences des Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement  
Par Monsieur

**HUYNH LE Thanh Nguyen**

Le 31 octobre 2016

« Structure et propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux d'insertion  
à base de pentoxyde de vanadium  
pour électrode positive de batteries Sodium-Ion »

## JURY

S. FRANGER	Professor, Univ. Paris Sud	Président
H. GROULT	Directeur de recherche CNRS, UPMC, Paris 6	Rapporteur
J. SANTOS PENA	Maître de conférences Univ. Tours	Rapporteur
P. BONNET	Maître de conférences Univ. Clermont Ferrand	Examineur
LE My Loan Phung	Maître de conférences, Univ. Science, HCMC	Examineur
R. BADDOUR-HADJEAN	Directeur de recherche CNRS, ICMPE, Thiais	Co-directeur de thèse
JP. PEREIRA-RAMOS	Directeur de recherche CNRS, ICMPE, Thiais	Co-directeur de thèse
D. MULLER-BOUVET	Maître de conférences, Univ. UPEC	Invitée

# REMERCIEMENTS

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE-UMR7182 CNRS-UPEC) en France et au Laboratoire de Chimie Physique Appliquée (APCLab)-l'Université des Sciences à Ho Chi Minh Ville-Vietnam.

Je voudrais remercier Monsieur Michel LATROCHE, directeur de l'ICMPE, pour m'avoir accueilli dans son unité.

Je voudrais remercier Monsieur Sylvain FRANGER, professeur de l'université UJF, m'a fait l'honneur d'accepter le président de jury et il m'a aidé pour les dossiers administratifs de soutenance.

Je suis reconnaissant à Monsieur Jesus SANTOS- PENA, maître de conférences à l'Université François Rabelais de Tours et à Monsieur Henri GROULT, directeur de recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie d'avoir examiné cette thèse en qualité de rapporteur. Je remercie également Monsieur Pierre BONNET, maître de conférences à l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, d'avoir accepté le travail d'examineur.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à mes directeurs de thèse, Monsieur Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, Madame Rita BADDOUR-HADJEAN et Madame LE My Loan Phung, qui m'a encadré lors de mes périodes au Vietnam. En particulier, je tiens à remercier Monsieur Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS et Madame Rita BADDOUR-HADJEAN qui m'ont consacré beaucoup de temps pour m'enseigner des méthodes, des techniques et des connaissances dans le domaine de l'électrochimie ainsi pour leur disponibilité et leur aide permanente pendant mes trois ans de thèse.

Je voudrais aussi remercier Madame Diane MULLER-BOUVET qui m'a orienté, aidé et formé à l'analyse structurale par diffraction RX des composés étudiés.

Je remercie sincèrement l'organisme « Agence Universitaire de la Francophonie » pour l'aide financière qu'elle m'a accordée pendant mes trois ans de thèse.

Enfin mes remerciements vont aussi à tous les membres de l'équipe GESMAT-ICMPE pour leur aide pendant le temps où j'ai travaillé au GESMAT. Merci à Stéphane BACH, Barbara LAIK, Nicolas EMERY, Marianne SAFRANY RENARD et Da HUO qui ont toujours été disponibles pour mes questions et mes demandes. Et plus particulièrement à Stéphane BACH qui m'a donné son aide concernant la technique d'impédance et la synthèse de  $K_{0.5}V_2O_5$ . Merci aussi à tous les anciens du GESMAT : Morito, Mélanie, Alicia, Thomas avec lesquels j'ai passé de bons moments.

J'adresse mes remerciements à Monsieur TRAN Van Man, Chef de Département de Chimie Physique l'Université des Sciences à Ho Chi Minh Ville-Vietnam, pour ses discussions scientifiques et son aide. J'envoie aussi tous mes remerciements aux collègues à l'APCLAB :

Duy Thanh, Gia Thinh, Giang Huong, Van Hoang pour vos collaborations et vos sourires dans le travail comme dans la vie.

J'adresse mes remerciements les plus affectueux à ma famille (mes parents, mon frère), à ma copine Mme LE Thi Bao Tran, à la famille de mon tonton Remi HOARAUX, aux amis en TAHUKY pour leur soutien continu et leur encouragement pendant ces années de thèse. Ce mémoire leur est particulièrement dédié.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	6
<b>Chapitre 1 : Intérêt des batteries sodium-ion</b>	
1-Rappels sur les batteries lithium-ion	12
1-1 Principe de fonctionnement	12
1-2 Les matériaux d'électrode positive	13
1-3 Les matériaux d'électrode négative et les électrolytes	16
2- Intérêt des batteries au sodium	17
3- Les batteries sodium-ion : état de l'art	19
3-1-Les matériaux d'électrodes positives	19
3-2 -Les matériaux d'électrodes négatives	24
4- Références	26
<b>Chapitre 2 : Étude du comportement électrochimique du système Na//V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	
Introduction	29
1-Rappels sur l'intercalation électrochimique du lithium dans V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29
1-1 Structure de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29
1-2 Intercalation électrochimique du lithium dans V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34
1-3 Données cristallographiques des phases Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36
2-Étude électrochimique et structurale du système Na <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42
2-1 Propriétés électrochimiques	42
2-2 Étude des changements structuraux du système Na <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pendant le premier cycle de décharge-charge	47
2-3 Étude de la cinétique du transport des ions sodium dans l'hôte α'-NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56
2-4 Conclusion	65
3-Étude électrochimique et structurale du système Li//α'-NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68
3-1. Introduction	68
3-2. Étude électrochimique de α'-NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68
3-3. Caractérisation des changements structuraux du système Li/α'-NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pendant le premier cycle de décharge-charge	74
3-4. Étude de la cinétique de transport des ions lithium dans α'-NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	82

3-5. Optimisation des performances de $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$	89
4- Conclusion	98
5- Références	100

### **Chapitre 3 : Étude du comportement électrochimique du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$**

1-Rappels sur les bronzes de vanadium au potassium système $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$	104
2-Structure et propriétés électrochimiques du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$	108
2-1 Rappels sur le système $\text{Li}/\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$	108
2-2 Synthèse et caractérisation physico-chimique et structurale du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$	112
2-3 Étude électrochimique et structurale du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ en milieu sodium	116
2-3-1 Performances électrochimiques du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$	116
2-3-2 Caractérisation structurale du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ après fonctionnement en décharge et charge.	123
2-3-3 Étude de la cinétique de transport des ions sodium	129
3-Étude électrochimique et structurale de la forme oxydée chimiquement du bronze $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$	138
4-Conclusion	152
5-Références	154

### **Chapitre 4 : Étude du comportement électrochimique de $\varepsilon'$ - $\text{V}_2\text{O}_5$**

1- Rappels sur la structure et les propriétés électrochimiques du bronze $\varepsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $0,85 \leq x \leq 1$ )	158
2- Étude structurale et électrochimique du composé $\varepsilon'\text{-Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$ ( $y \leq 0,01$ )	163
2-1 Étude structurale de $\varepsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$	163
2-2 Étude électrochimique et structurale de $\varepsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$	168
Caractérisation structurale $\varepsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$ après fonctionnement	177
Étude de la cinétique de transport des ions sodium	178
3- Conclusion	181
4- Références	183

<b>Annexe</b>	<b>185</b>
---------------	------------

# Introduction générale

Le stockage électrochimique de l'énergie permet à l'heure actuelle d'alimenter de nombreuses applications portables. Cette source d'énergie autonome possède l'avantage d'être aisément insaturables ce qui lui a permis de pénétrer rapidement le secteur émergent de l'électronique portable depuis les années 1990.

L'accumulateur Lithium-ion est en effet la technologie d'accumulateurs la plus performante du fait de sa grande densité d'énergie massique et volumique, sa densité puissance, sa durée de vie et son degré de sécurité. Certes puissance et sécurité sont des points qui demandent encore des améliorations notables. Le diagramme de Figure 1 indique clairement la supériorité de la batterie Li-ion en termes de la performance par rapport aux systèmes aqueux à électrolyte acide comme les batteries au plomb ou les batteries alcalines Ni-Cd et Ni-MH, si l'on excepte bien sûr les batteries Li métal dont la maturité technologique n'a jamais été atteinte du fait des problèmes importants de sécurité liés à la réactivité du lithium et sa croissance dendritique en cyclage. Cependant les batteries au plomb constituent une part encore importante du marché des batteries pour de nombreuses applications.

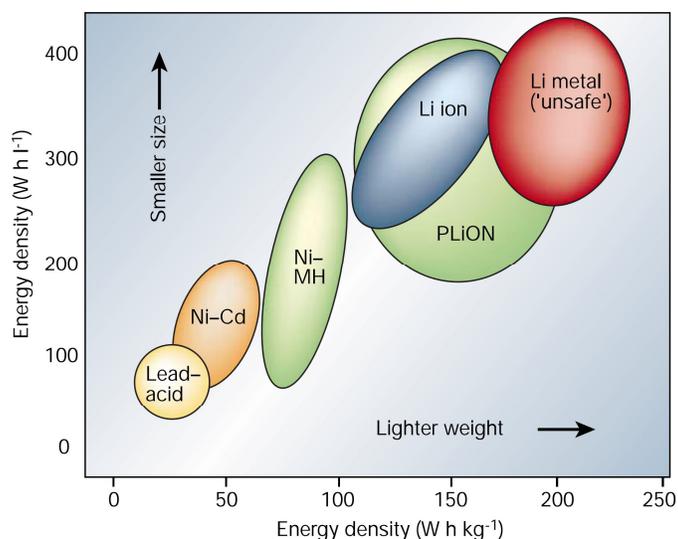


Figure 1 Principales technologies pour le stockage électrochimique de l'énergie dans le diagramme Ragone [JM Tarascon, M. Armand Nature 414 2001 259-267]

C'est l'utilisation du carbone graphite à la place du lithium métal qui a permis l'essor industriel de la technologie Li-ion. En effet, la circulation d'électron entre les deux électrodes de la batterie va s'accompagner cette fois du transfert de lithium uniquement sous forme d'ions lithium ce qui va supprimer les problèmes de sécurité dans une large gamme de régimes. Si la stabilité du carbone est excellente, sa capacité spécifique, seulement un dixième de celle du lithium peut être augmentée et de nombreux travaux de recherche portent sur des alternatives à l'électrode négative comme par exemple le silicium. Du côté de la positive, des oxydes de métaux de transition mais aussi de phosphates sont maintenant utilisés et il est clair qu'une demande croissante en énergie et en puissance, au moindre coût est le moteur de nombreuses

recherches. Une partie du chapitre 1 donne quelques éléments sur les directions de recherche dans ce domaine.

Cette technologie Li-ion été donc appliquée dans de nombreux secteur : le spatial, le militaire, le médical, l'électronique portable (ordinateurs, téléphones), l'outillage, les capteurs, la microélectronique, mais aussi des domaines exigeant la production de gros modules comme le vélo électrique, et le véhicule électrique. En outre, la maturité de la technologie lithium-ion fait qu'elle constitue maintenant une possibilité de stockage stationnaire associée à la production d'énergie par les énergies renouvelables comme l'éolien le photovoltaïque. Ce nouveau type d'application qui demande la production de grands modules couplé à l'essor future du véhicule électrique et l'augmentation constante de la demande des applications portables va renchérir le cout du lithium et donc de la technologie Li-ion. Le ressource en lithium sont de plus très limitées sur terre.

Pour ces raisons, d'autres technologies de batteries sont examinées à travers le monde. Les ressources illimitées en sodium, un autre alcalin aux propriétés chimiques proches du lithium éléments justifient les recherches visant la chimie d'insertion de cet élément dans divers réseaux hôtes. Il faut signaler que la première réaction d'insertion du sodium a été réalisées par diverses équipes français et américaines dans les années 1980 avant d'être abandonnées au profit des réactions avec les ions lithium.

Les travaux de Claude Delmas avaient montré l'intérêt d'oxydes lamellaires de type  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  de symétrie monoclinique (Tableau 1) avec des potentiels de travail assez élevées entre 3,5 V et 2 V.

*Tableau 1 Exemple de composés d'insertion lamellaires [Delmas Solid State Ionic 4 (1981) 165]*

	$\text{P3-Na}_{0,82}\text{CoO}_2$	$\text{P}'3\text{-Na}_{0,90}\text{CoO}_2$	$\text{O}'3\text{-Na}_{0,95}\text{CoO}_2$	$\text{O3-NaCoO}_2$
a / Å	4,874	4,839	4,880	4,988
b / Å	2,814	2,831	2,866	2,880
c / Å	5,750	5,74	5,77	6,17
$\beta / ^\circ$	106,4	106,3	111,3	122,6

Ces travaux précurseurs ont été accompagnés de ceux de K.M. Abraham, cette fois ci sur des chalcogénures de métaux transition (

Tableau 2) avec des tensions et des rechargeabilités intéressantes (Figure 3)

Tableau 2 Exemple de propriétés d'insertion du sodium dans des chalcogénures de métaux de transition

compound	$\Delta G$ (kcal/mole)	composition range, x	Maximum D (cm <sup>2</sup> /s)
Li <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub>	-57,4	0 < x < 1	$\sim 6 \times 10^{-9}$
Li <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub>	-50,5	0 < x < 1	$\sim 3 \times 10^{-8}$
Na <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub>	-48,4	0 < x < 1	$\sim 10^{-9}$
Na <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub>	-42,9	0 < x < 1	$\sim 3 \times 10^{-8}$

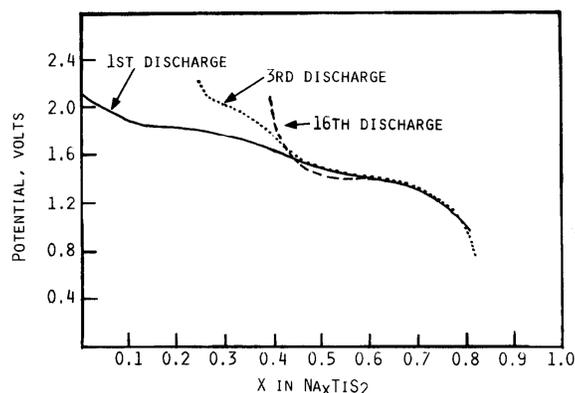


Figure 2 Courbes charge-décharge de TiS<sub>2</sub> dans un électrolyte organique a ions sodium [K.M. Abraham, solid state ionic 7 (1982) 199]

Après une longue parenthèse qui a duré jusqu'en 2010, les travaux ont repris sur les batteries au sodium ou sodium-ion et en particulier depuis les travaux de S. Komaba qui a vraiment démontré le concept de la batterie sodium-ion en utilisant une positive à bas d'oxyde lamellaire et une négative de carbone dur désordonné.

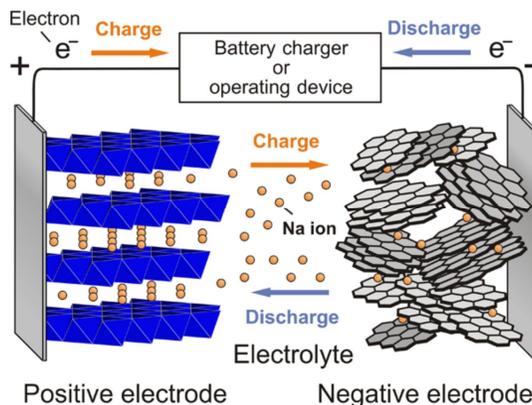


Figure 3 Concept de la batterie sodium-ion [S. Komaba]

Dans sa revue consacrée aux dernières avancées en matière, S. Komaba dénombre des matériaux d'intercalation varies comme composés d'insertion du sodium incluant les oxydes,

les phosphates, les pyrophosphates. Des capacités de 120 à 150 mAh/g sont disponibles pour des oxydes lamellaires travaillant entre 3,5 V et 2 V. Une analyse plus détaillée de l'état de l'art est donnée dans le chapitre 1

L'intérêt croissant des composés d'insertion du sodium pour la batterie sodium-ion combinée à l'expérience forte du groupe pour les composés de la famille de  $V_2O_5$  nous ont amenées à étudier l'insertion électrochimique des ions sodium dans  $V_2O_5$  qui constitue pour les oxydes de métaux de transition un composé d'intercalation idéal de par sa structure en feuillets et ouverte.

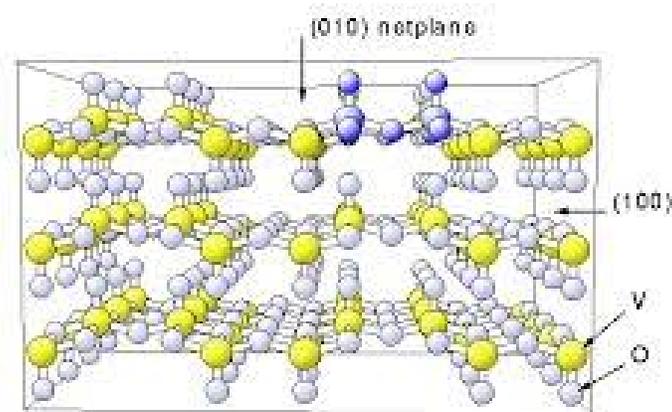


Figure 4 Représentation schématique de la structure de  $V_2O_5$  : les atomes de vanadium sont en jaune

D'autre part, dans le cadre des études menées pour comprendre les relations structure-propriétés électrochimiques, il y a un intérêt fondamental à comparer les signatures électrochimiques et les réponses structurales associées (à longue distance DRX, et à l'échelle de la liaison atomique, spectroscopie Raman). Il faut ajouter que le diagramme de phase de  $Li_xV_2O_5$  est très complexe et fait intervenir de nombreuses phases dans le domaine  $0 < x < 3$ .

Pour toutes ces raisons, nous avons entrepris ce travail de thèse. Il s'agit d'étudier la structure et les propriétés électrochimique de matériaux d'insertion du sodium dérivés de  $V_2O_5$ .

Dans le premier chapitre, nous développerons après un bref rappel sur la batterie Li-ion l'intérêt des batteries sodium-ion avec quelques exemples choisis.

Dans le second chapitre, nous détaillons l'insertion du sodium dans  $V_2O_5$ , la synthèse électrochimique du bronze  $NaV_2O_5$ , ses propriétés électrochimiques vis-à-vis du sodium mais aussi enfin de chapitre vis-à-vis du lithium avec des propriétés attractive dans les deux cas. Une étude structurale et systématiquement couplée à l'analyse du comportement électrochimique.

Le chapitre trois sera consacré à l'étude d'un nouveau bronze de vanadium au potassium  $K_{0,5}V_2O_5$  dont les potentialités vis-à-vis du lithium venaient d'être mises en évidence dans l'équipe au démarrage de la thèse. Nous considérerons aussi sa forme oxydée chimiquement.

Le dernier chapitre concernera la forme oxydée chimiquement du composé au cuivre  $Co_{0,85}V_2O_5$  également lamellaire,  $\epsilon'$ - $V_2O_5$ .

# **Chapitre 1**

## **Intérêt des batteries sodium-ion**

## 1-Rappels sur les batteries lithium-ion

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

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

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

Ces systèmes constituent des dispositifs de stockage d'énergie très performants du fait de leur haut potentiel (3,6V), de leur forte densité d'énergie (200 Wh/kg) et de leur grande durée de vie (> 1000 cycles). Les Batteries Lithium Ion (LIB) ont été pour la première fois commercialisées par Sony Energitech en 1991 (batterie  $\text{LiCoO}_2$ -graphite).

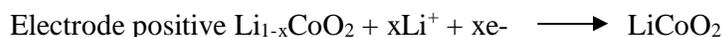
### 1-1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique et des LIB reposent sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique. Cette conversion se produit grâce à deux réactions électrochimiques à l'électrode négative et positive. Dans une batterie Lithium ion, l'électrode positive et l'électrode négative sont des matériaux d'intercalation du lithium. Typiquement, il s'agit de carbone graphite à l'électrode négative et d'un oxyde de cobalt lithié  $\text{LiCoO}_2$  à l'électrode positive. Le fonctionnement d'une LIB de ce type est illustré sur la Figure 5.

Au cours de la décharge (utilisation), le réducteur (carbone graphite) situé à la négative va s'oxyder en cédant des électrons au circuit extérieur, et des ions lithium à l'électrolyte :



En même temps, une réduction se produit à l'électrode positive, qui comporte un matériau capable d'insérer des ions lithium selon la réaction



Pendant le processus de décharge, les ions  $\text{Li}^+$  sont donc produits à l'électrode négative, transportés par migration d'une électrode à l'autre à travers l'électrolyte conducteur ionique et

consommés à l'électrode positive. Au cours de la charge, un courant électrique de sens opposé est imposé à l'aide d'un générateur extérieur. Il se produit alors les phénomènes inverses à la décharge, oxydation à l'électrode positive et réduction à l'électrode négative.

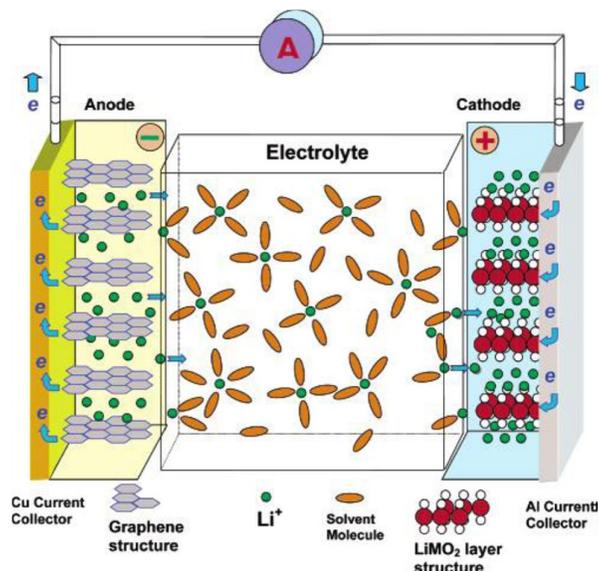


Figure 5 Principe de fonctionnement de la batterie Lithium-ion en décharge

Malgré son intérêt évident avec son fort pouvoir réducteur ( $E^{\circ} = -3,03 \text{ V vs. ENH}$ ) et sa capacité spécifique élevée (3800 mAh/g), le choix du lithium métal comme électrode négative présente des inconvénients majeurs en termes de sécurité, où la formation éventuelle de dendrites peut engendrer des courts-circuits en milieu organique. Des études ont montré que l'utilisation du carbone graphite comme électrode négative est moins dangereux et plus adapté dans les LIB grâce à l'intercalation de lithium entre les plans de graphite avec une variation minimale de volume ce qui garantit de nombreux cycles d'utilisation. Son potentiel moyen de fonctionnement est d'environ 0,15 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) donc très proche de celui du lithium mais sa capacité spécifique est limitée à 372 mAh/g.

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

Par ailleurs, pour être intégrés dans des systèmes commercialisables, les matériaux d'électrode doivent répondre au cahier des charges suivant : faible coût, facile à mettre en œuvre industriellement et non toxique.

L'enjeu actuel est de disposer de matériaux d'électrodes performants en termes d'énergie et de densité de puissance. Cette quête permanente a stimulé une recherche centrée sur l'étude des changements structuraux induits par la réaction d'insertion et de désinsertion des ions lithium et dont la nature et l'amplitude conditionnent les performances électrochimiques.

## 1-2 Les matériaux d'électrode positive

Le choix du couple du matériau d'insertion de l'électrode positive et de l'électrode négative, déterminera le niveau de tension de la cellule. Sur la figure 2, sont représentés en bleu et rouge, la plupart des matériaux d'électrodes positives utilisés, en fonction de leur tension et de leur capacité spécifique.

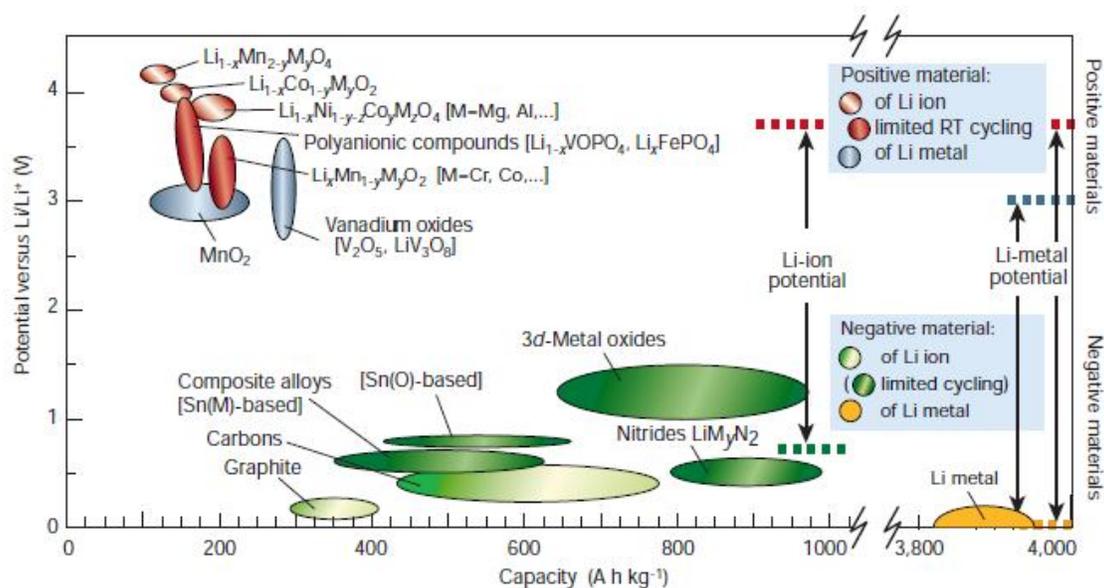


Figure 6 Principaux matériaux d'intercalation dans les batteries au lithium et lithium-ion [1]

Comme le montre la même figure, ces matériaux peuvent être classés en deux catégories :

Des composés dits « basse tension » non lithiés, comme  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  et  $\text{MnO}_2$  [2], généralement utilisés pour les batteries au lithium (anode en Lithium métal) et dont les potentiels moyens (en V) par rapport au lithium sont respectivement de 2.1; 2.4 ; 2.8 ; 2.8 ; 3V, et des matériaux lithiés fonctionnant à plus « haute tension » (3.5 - 4.5 V) comme  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  et leurs formes substituées qui, couplés à l'utilisation d'une électrode négative en carbone, constituent des matériaux de choix pour les batteries lithium-ion. Seules ces dernières ont acquis une maturité industrielle.

La figure 3 représente des cycles de charge-décharge de certains de ces matériaux et renseigne sur leur potentiel moyen de fonctionnement et sur les capacités (en mAh/g) atteintes.

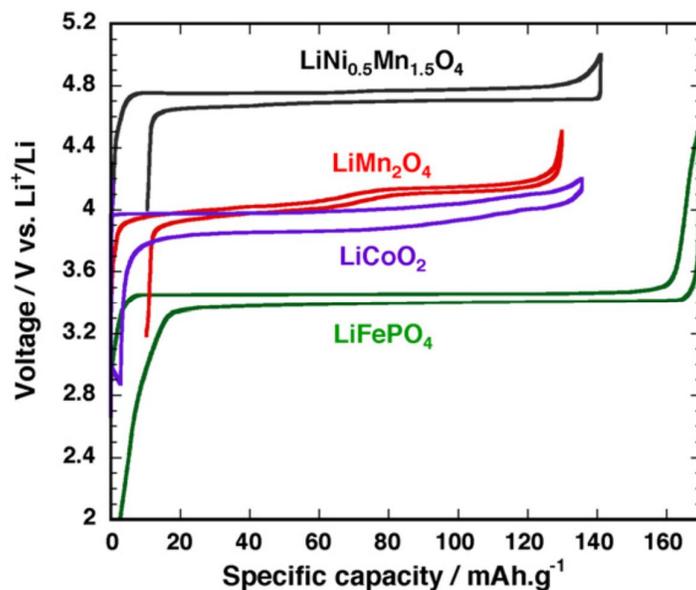


Figure 7 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique de certains matériaux d'électrodes positives, régime C/5, 20° [3]

LiCoO<sub>2</sub> est jusqu'à aujourd'hui, le matériau d'électrode le plus répandu grâce à son importante commercialisation initiée par la firme Sony en 1991. LiCoO<sub>2</sub> possède une structure lamellaire 2D de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, (succession de plans de Cobalt et de plans de lithium). La figure 3 illustre surtout l'enjeu en chimie du solide du choix approprié d'un couple redox et d'une structure afin de moduler la tension et la capacité d'accueil des ions lithium dans la structure et donc au final la densité d'énergie et la durée de vie.

Tout en restant dans la famille des lamellaires, l'oxyde LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> introduit pour la première fois par Ohzuku et al [4] est un matériau très performant avec des capacités de 200 mAh/g dans certaines conditions [5]. De plus cet oxyde possède des propriétés structurales intéressantes puisqu'il n'affiche que 1-2% de changement de volume dans la gamme 0 < x < 0.7 (dans Li<sub>1-x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>) [6].

LiFePO<sub>4</sub> qui appartient à la famille des olivines, est un matériau extrêmement utilisé sur le plan appliqué. Cet intérêt tout particulier pour les matériaux de type phosphate est lié à leur stabilité structurale très importante, due à la forte covalence de la liaison P-O. Ce composé a une structure hexagonale compacte distordue de type 3D dans laquelle les octaèdres MO<sub>6</sub> (M = Fe, Li) et les tétraèdres PO<sub>4</sub> sont liés par des arêtes et des sommets. Les phosphates de fer sont donc très intéressants du point de vue de la sécurité (émission de gaz limitée), mais également pour leur faible coût et leurs performances élevées (170 mAh/g, 80-110 Wh/kg), stables dans le temps et ce même à des régimes de cyclage élevés [7-8]. En outre, il s'agit d'un matériau peu cher, ayant une nocivité réduite, et stable thermiquement. L'inconvénient majeur de LiFePO<sub>4</sub> est sa faible conductivité électronique ( $\sim 10^{-9}$  S/cm à température ambiante) et ionique, ce qui limite ses performances électrochimiques mais cet obstacle a pu être levé par un coating de carbone, ou par diminution de la taille des particules (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) ou encore par un dopage approprié.

Des données portant sur les caractéristiques d'un grand nombre de matériaux cathodiques sont disponibles dans la référence [2].

La figure 4 compare les performances en termes de tension de travail, capacité spécifique et densité d'énergie d'électrode à base d'oxydes lamellaires (utilisés de nos jours dans les cellules commerciales) et de quelques composés polyanioniques à base de fer incluant de nouveaux sulfates synthés récemment [9]. On note que les performances des oxydes lamellaires surpassent celles des composés polyanioniques  $\text{LiFePO}_4$ , qui est le matériau le plus en vue pour les applications véhicule électrique. La stabilité en cyclage des Li-rich layered oxides n'est pas encore résolue et reste un enjeu de taille pour atteindre des densités d'énergie considérables.

Une recherche ciblée vers les polymorphes de  $\text{LiVOPO}_4$  a également été développée, avec à la clé des capacités importantes autorisées par l'utilisation des deux couples redox du vanadium  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  [10-11]. Le système du vanadium est ainsi mis en avant. En ce qui concerne l'augmentation de la tension de travail, la préparation de la triplite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  a été couronnée de succès et concurrence favorablement  $\text{LiFePO}_4$  [9]. Parmi toutes ces nouvelles phases, seulement celles contenant du fer, et plus spécifiquement la triplite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ , présentent un intérêt pour les applications à grande échelle.

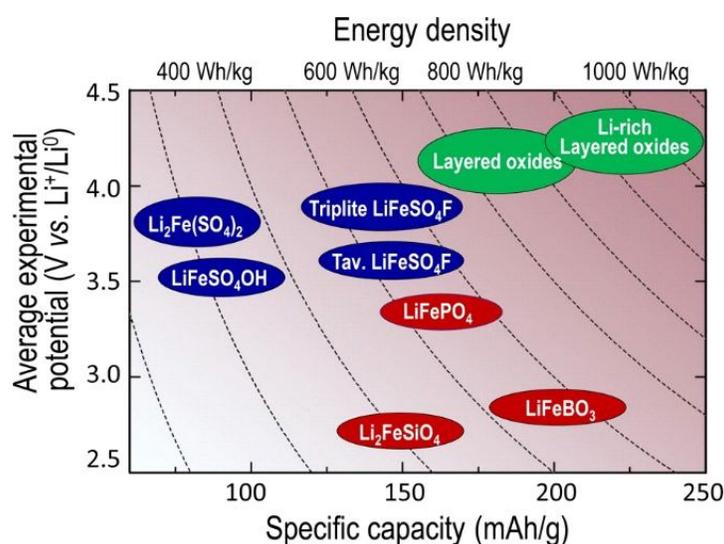


Figure 8 Performances comparées de différentes électrodes positives pour batteries Li-ion. D'après [9]

### 1-3 Les Matériaux d'électrode négative et les électrolytes

Bien entendu de nombreux travaux ont pour but d'améliorer les matériaux de négative, et pour cela, nous avons choisi de ne pas développer ce point mais de renvoyer à des revues [12] faisant le point sur cet aspect.

L'électrolyte est quant à lui un élément crucial en termes de performances, de sécurité et de coût [13]. Les électrolytes liquides sont constitués d'un sel de lithium et d'un solvant aprotique car tout proton mobile est inévitablement réduit en hydrogène à bas potentiel, et dipolaire pour favoriser une bonne dissolution du sel de lithium et donc une meilleure conductivité de l'électrolyte. Ils affichent des conductivités de l'ordre de  $10^{-2} / 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$  à

température ambiante. Après plusieurs années de recherche, le choix des alkylcarbonates s'est finalement imposé car c'est celui qui respecte le mieux le cahier des charges. Les solvants les plus employés sont des composés à forte constante diélectrique ( $\epsilon_r > 30$ ) comme par exemple le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC). Or une forte constante diélectrique liée à un moment dipolaire élevé ( $\mu$ ), engendre une forte viscosité ( $\eta$ ) comme le montre le tableau 1 qui rassemble les propriétés physico-chimiques de quelques solvants utilisés dans les batteries Li-ion. C'est la raison pour laquelle ces solvants sont utilisés en mélange avec des co-solvants de plus faible viscosité afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte par abaissement de viscosité globale. Parmi les co-solvants utilisés, on cite le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC)... Le sel de lithium doit être stable et très soluble dans le solvant utilisé et ce sur une large plage de température. Il doit également avoir un poids moléculaire assez faible et ne pas être la cause de réactions indésirables avec des composants de la batterie. Enfin, il doit être non toxique et si possible bon marché.

On trouve de nombreux sels de lithiums tels que  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiASF}_6$ , « LiTFSI » ou (bis(trifluorométhylsulfoyl amidure:  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ )),  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ , « LiBOB » (Lithium bis(oxalato) borate :  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ).  $\text{LiPF}_6$  est le sel le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il offre par rapport aux autres sels un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût. La composition la plus utilisée est basée sur  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC) et carbonate de diméthyle (DMC) connue sous la dénomination « LP30 ».

Tableau 3 Propriétés des alkylcarbonates utilisés à 25°C

Solvant	Structure	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fus</sub> (°C)	T <sub>éb</sub> (°C)	$\eta$ (mPa.s)	$\epsilon_r$	$\mu$ (D)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
EC		88	36,4	248	1,90 (40 °C)	89,78	4,61	1,321
PC		102	-48,8	242	2,53	64,92	4,81	1,200
DMC		90	4,6	91	0,59 (20 °C)	3,107	0,76	1,063
DEC		118	-74,3	126	0,75	2,805	0,96	0,969

## 2- Intérêt des batteries au sodium

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

Un des intérêts du sodium réside dans son abondance ce qui laisse présager l'avènement d'accumulateurs Na-ion peu coûteux et donc bien adaptés à la production de masse et à la fabrication de gros modules. En effet, les ressources en carbonate de sodium sont quasi illimitées, celui-ci est environ 30 à 40 fois moins cher que le carbonate de lithium. Un autre intérêt vient du fait que cet ion alcalin est proche du lithium, et d'un point de vue thermodynamique doté d'un pouvoir réducteur proche de celui du lithium (potentiel standard de -2.71 V au lieu de 3,04 V pour le lithium, soit seulement 300 mV supérieur à celui du lithium). Il présente pour de nombreux aspects des propriétés chimiques similaires. On peut donc espérer obtenir avec des matériaux d'intercalation appropriés, des tensions raisonnables. Par contre la taille plus importante de l'ion sodium (rayon ionique de 102 pm contre 76 pm pour le Li) laisse présager des capacités spécifiques (quantité d'électricité stockée par mole d'oxyde donc taux d'ions sodium intercalés) inférieures au cas du lithium et probablement une cinétique de réaction d'insertion plus lente.

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



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

Pour un bon nombre d'applications, pour lesquelles la puissance n'est pas la première nécessité, les batteries sodium-ion peuvent représenter une alternative économiquement intéressante aux batteries lithium-ion. Enfin, le sodium ne forme pas d'alliages avec Al ce qui permet d'utiliser ce collecteur de courant performant et bon marché au pôle négatif à la place du cuivre très coûteux. Au final l'argument économique est recevable (-40%) car il compense la densité d'énergie massique et volumique plus faible par rapport au lithium (-15/-20%) attendue pour les systèmes au sodium comme le montre le diagramme de la figure 5 sur la base d'une technologie à base de phosphate.

Pour ces différentes raisons, on assiste au niveau mondial à un regain d'intérêt pour évaluer de nombreux matériaux connus dans le système Li-ion, aujourd'hui réétudiés dans l'optique d'y insérer du sodium. La recherche sur le système Na-ion s'est intensifiée depuis 2011 avec maintenant environ 130 articles pour la seule année 2014. Le concept de batteries sodium-ion a été vraiment démontré en 2011 par l'équipe du professeur S. Komaba [14] avec une positive constituée d'un oxyde de métal de transition lamellaire et d'une négative en carbone dur (Figure 9).

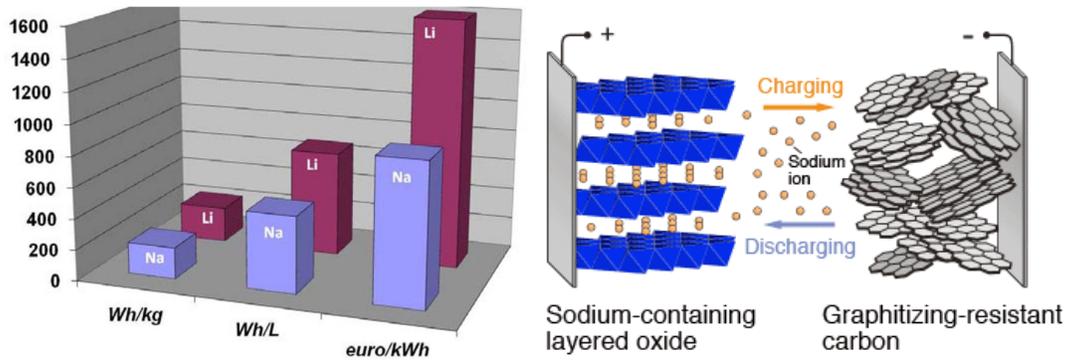


Figure 9 Comparaison des densités d'énergie massique et volumique pour les systèmes au Li et au Na et du prix au kWh dans les deux technologies Et Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Na-ion [14].

### 3- Les batteries sodium-ion : état de l'art

#### 3-1-Les matériaux d'électrodes positives

La comparaison des systèmes Li/LiCoO<sub>2</sub> et Na/NaCoO<sub>2</sub> de la figure 15 indique une tension inférieure de 1V dans le cas du sodium mais qui n'est plus que de 0.4V pour une capacité supérieure à 100 mAh/g. La stagnation des recherches des batteries sodium-ion s'est longtemps expliquée par l'absence d'électrode négative fiable. Ce verrou est maintenant levé avec les potentialités démontrées du carbone dur comme matériau d'électrode négative [14-15].

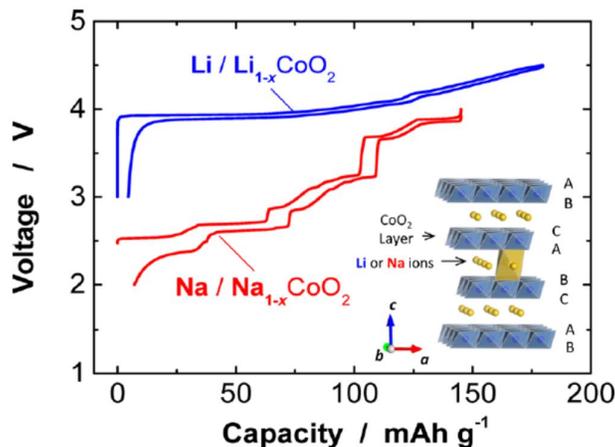


Figure 10 Comparaison des deux matériaux lamellaires MCoO<sub>2</sub> du lithium et du sodium [14]

De nombreuses communications sont données sur l'exploration des potentialités de matériaux oxydes et phosphates et près d'une centaine de publications est produite par an contre moins d'une dizaine sur le même thème il y a 5 ans par exemple.

Des travaux de l'équipe de S. Komaba [15] indiquent que le couple NaNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (120mAh/g)/hard carbon (240mAh/g) est performant grâce aux caractéristiques des deux électrodes en milieu PC/NaClO<sub>4</sub> 1M (Figure 7 et Figure 8). Une couche de passivation constituée surtout de composés inorganiques joue le même rôle que la SEI sur graphite pour le système au lithium.

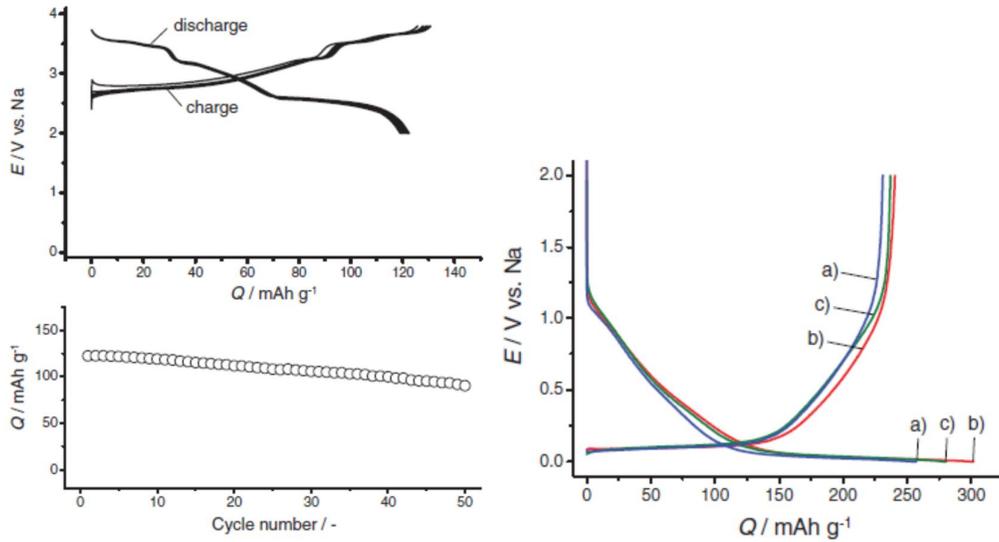


Figure 11 Profils de charge-décharge de  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  en milieu  $\text{PC}/\text{NaClO}_4$  1M (25mA/g) [15] et Profils de charge-décharge de carbone dur (carbotron Pj Kureha Co) en milieu  $\text{PC}/\text{NaClO}_4$  1 M (25mA/g) [15]

S. Komaba a pu faire cycliser des cellules  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /hard carbone sur plus de 80 cycles avec des capacités spécifiques très proches comprises entre 200 et 150 mAh/g de carbone pour des densités de courant de 25 et 300 mA/g. De façon surprenante, et il s'agit là d'une remarque faite par de nombreux groupes, l'aspect cinétique n'est pas aussi pénalisant que ne le laissait prévoir le critère de taille du cation.

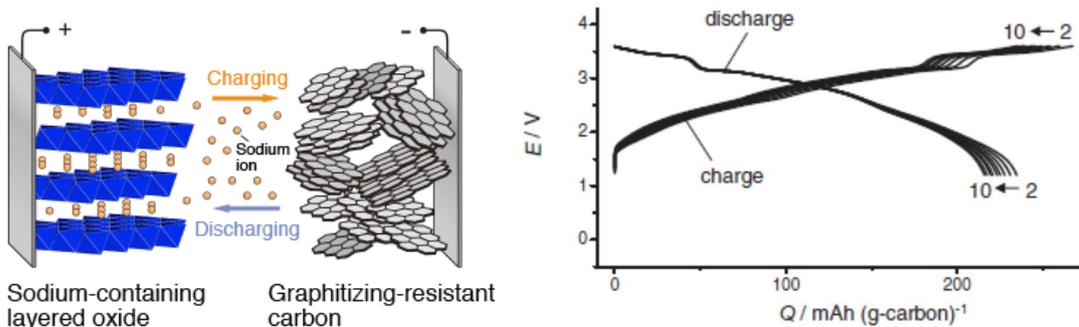


Figure 12 Schéma d'une batterie Na-ion utilisant du carbone dur à la négative et  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  à la positive [15]

Parmi la famille de composés attractifs oxydes, la figure 10 compare les performances de  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.66}[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$  et  $\text{Na}[\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}]\text{O}_2$  avec des capacités spécifiques entre 80 et 150 mAh/g selon le composé considéré [14]. Il s'agit déjà de capacités intéressantes par rapport aux systèmes du lithium et disponibles à des tensions élevées de 3V, voire plus. On note également que des valeurs élevées peuvent être obtenues même à des régimes élevés de plusieurs C et dans le cas de  $\text{Na}[\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}]\text{O}_2$ , 120 mAh/g peuvent être obtenus à 20C [14, 16] ce qui est remarquable.

Le concept de batterie Na-ion a été ensuite confirmé avec le système C/1M NaPF<sub>6</sub>-PC-EC-DMC/Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> [17].

La phase lamellaire Na(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>) qui correspond à son homologue NMC pour la batterie Li-ion est étudiée par les grands groupes de recherche [17]. Isostructural de NaCoO<sub>2</sub>, ce composé désintercale réversiblement le sodium à raison de 0.5 ion par mole d'oxyde ce qui permet d'accéder à une capacité de 120 mAh/g entre 3,75 V et 2 V avec une succession de transitions de phases (zônes mono et biphasées) faisant intervenir une transition hexagonale-monoclinique réversible. La tenue en cyclage à C/10 est remarquable sur une trentaine de cycles. De plus, ce matériau présente une bonne tenue aux régimes puisque 80 mAh/g sont encore obtenues au régime C. La tension maximum ne pouvant dépasser 4V en milieu électrolytique EC/DMC NaClO<sub>4</sub>, la capacité atteinte est intrinsèquement inférieure au LiNMC puisque le système du cobalt ne peut être engagé. (Figure 13) [18].

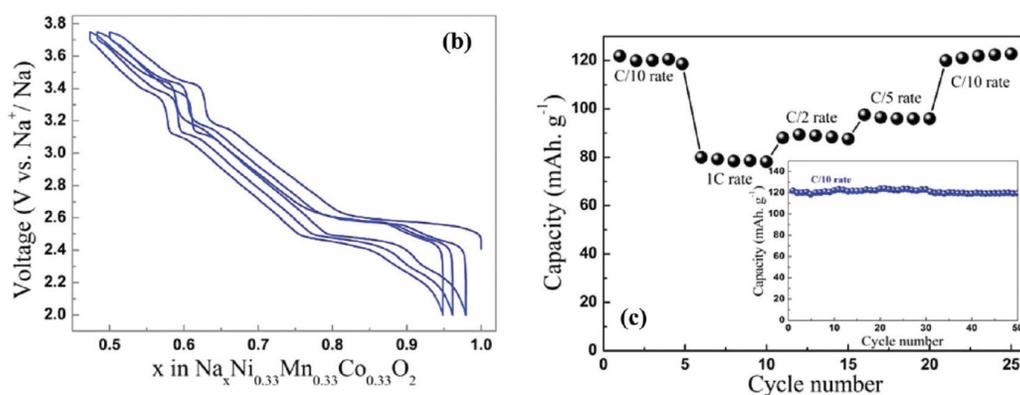


Figure 13 Tests en cyclage à C/10 de NaNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (b) et tests de tenue aux régimes (c) en milieu NaClO<sub>4</sub>/carbone dur [18]

Toujours dans la catégorie des composés lamellaires, C. Johnson et col. [19] ont proposé des performances attractives pour une cellule complète Na-ion utilisant du carbone et le composé lamellaire Na (Ni<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>) : tension moyenne de 2,75 V pour une capacité de 100mAh/g sur 150 cycles au régime de 1C (Figure 14).

D'autres variantes de matériaux sodiés sont en cours d'étude comme NaVO<sub>2</sub> [20], NaVO<sub>3</sub> [21], NaCrO<sub>2</sub> [22]. NaVO<sub>2</sub> et NaCrO<sub>2</sub> donnent des capacités de l'ordre de 100 mAh/g dans des domaines de tension différentes : 2,4-1,2 V pour le premier et 3,5-2,6 V pour le second. Par contre avec NaVO<sub>3</sub> on a une tension encore plus basse centrée sur 1,8-2 V mais un gain en capacité avec 120 mAh/g.

Les travaux de S.Tepavcevic et coll. sur des films de xérogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au régime de 20 mA/g annonçaient également l'intérêt du système du pentoxyde de vanadium avec la démonstration de capacité de l'ordre de 200 mAh/g aux alentours de 2,75 V [23]. En effet, des nanoparticules de xérogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> préparées par synthèse hydrothermale ont conduit récemment à de bonnes capacités stables reportées sur 100 cycles en configuration d'électrode composite classique [24] et ceci en tenant à l'application de forts courants (200 mA/g sous 80 mA/g par exemple (Figure 15). Ces résultats peuvent s'expliquer par l'usage favorable de structures lamellaires présentant

un espace très ouvert à l'accueil et la diffusion du sodium pratiquement double de celui connu pour l'oxyde de base  $V_2O_5$ .

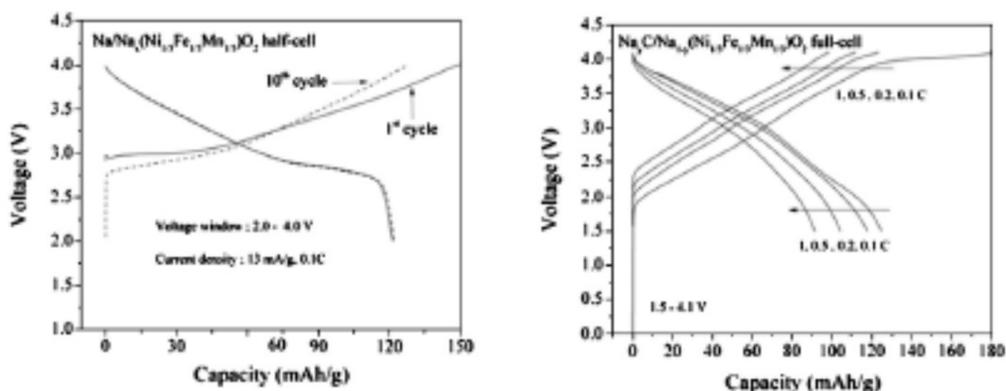


Figure 14 Performances d'une cellule  $Na/(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (A) et d'une cellule  $C/Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  [19]

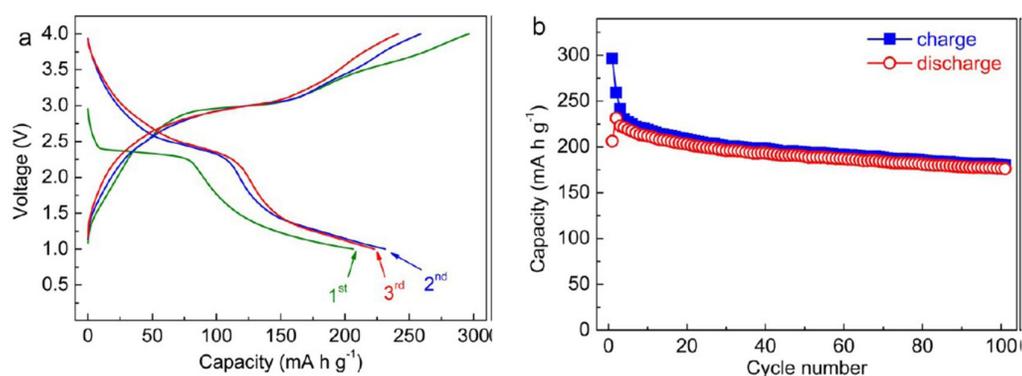


Figure 15 Comportement en cyclage de nanoparticules de xerogel (structure bicouches) en configuration électrode composite. [24] ;  $j = 80 \text{ mA/g}$

Très récemment la reprise par des équipes chinoise et coréenne de travaux initiés par l'équipe GESMAT en 1993 sur la birnessite qui est un oxyde  $MnO_2$  de structure lamellaire hydratée ou pas confirment les potentialités du système lamellaire au manganèse. L'avantage majeur de la birnessite est son faible coût du fait de sa composition en manganèse. Cependant si certains résultats justifient que ce système soit étudié, de nombreuses contradictions subsistent quant à l'intérêt de cycliser sur un composé hydraté ou non [25-26]. En effet l'équipe de H. Zhou [25] indique que les performances de  $Na_{0.33}MnO_{1.66}$  sont meilleures si l'oxyde est traité à  $200^\circ\text{C}$  alors que K. W. Nam et coll. [26] soulignent le rôle important de l'eau inter-feuillets dans la tenue en cyclage de  $Na_{0.7}MnO_{2,0.25}H_2O$  avec un large espace inter-plans de  $7,16 \text{ \AA}$ . La figure 13 montre la supériorité du matériau hydraté avec une bonne tenue en cyclage et une capacité supérieure à la forme déshydratée, ceci d'un facteur 3 par exemple au bout de 30 cycles à C/15. Au régime C/2, le matériau  $Na_{0.7}MnO_{2,0.25}H_2O$  présente une capacité de  $120 \text{ mAh/g}$  et encore  $100 \text{ mAh/g}$  après une centaine de cycles. Dans tous les cas, la durée de vie à long terme de ces oxydes n'est cependant pas résolue avec ou sans eau de réseau. De gros efforts doivent être accomplis pour améliorer la cyclabilité des oxydes de manganèse lamellaires.

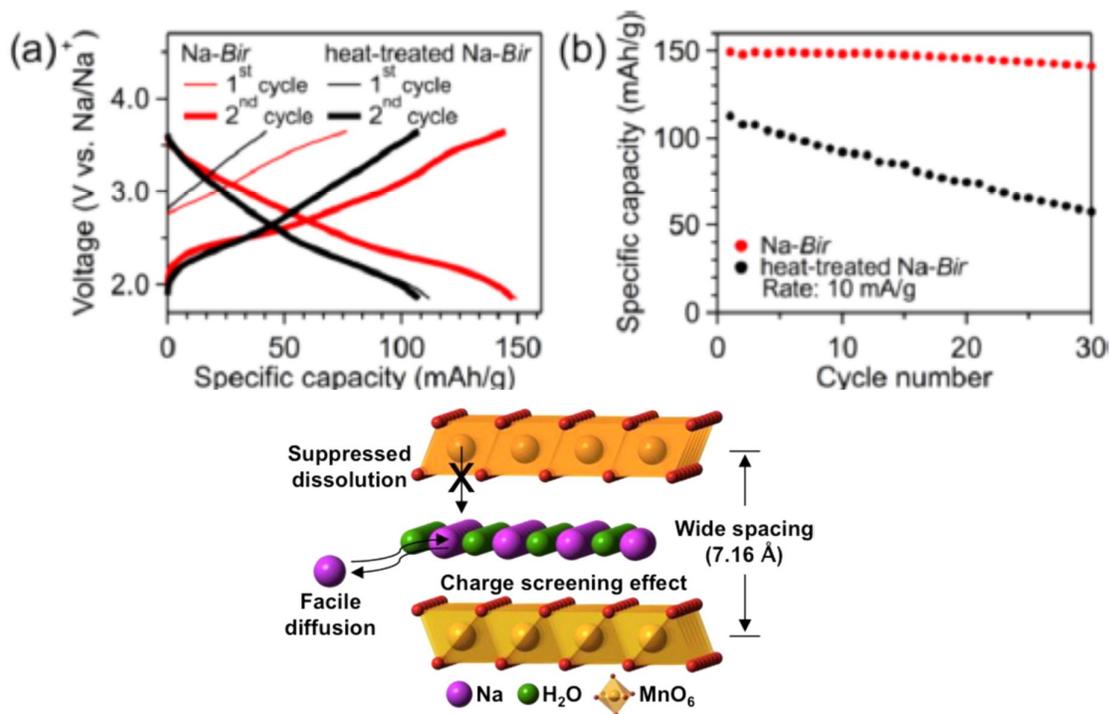


Figure 16: Performances d'une positive birnessite au sodium Na-Bir hydratée (en rouge) et anhydre (en noir) au régime C/15 [26]

Pour l'ensemble des composés d'insertion du sodium il faut noter que de façon surprenante la cinétique de diffusion du sodium semble beaucoup moins lente qu'attendue comparativement à ce qui était connu sur le lithium. Par exemple l'équipe de A. Yamada et coll. [27] a montré la possibilité d'utiliser un composé 3V de formule  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  basé sur le système redox du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  avec 80 mAh/g et qui délivre cette capacité à C/10 mais aussi à 1C et encore 50 mAh/g à 10 C.

Si les fluorophosphates de fer semblent prometteurs [14], des performances encore plus attractives ont vu le jour avec  $\text{NaV}(\text{PO}_4)\text{F}$  en 2003 [28]. Le matériau est préparé par mélange de réactifs solides entre NaF et  $\text{VPO}_4$  et 2 polymorphes existent avec une phase monoclinique basse température et une phase haute température de symétrie tétragonale. On a alors une capacité de 100 mAh/g réversible basée sur le couple redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ . Pour une tension proche de 4 V la durée de vie du système peut être améliorée en substituant le vanadium partiellement par Al ou Cr dans le cas de la phase basse température.

En 2006, deux autres structures sont décrites avec des performances remarquables, il s'agit de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  [29] et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$  [30] qui est un oxyfluorophosphate. La structure de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est reportée dans la figure 14 et comparée à celle de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Des études récentes sur  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  montrent un comportement attractif avec une capacité de 120 mAh/g et un profil de décharge-charge faisant apparaître deux plateaux de potentiel à 4,1 V et 3,6 V ce qui constitue des tensions élevées pour un composé au sodium (Figure 17).

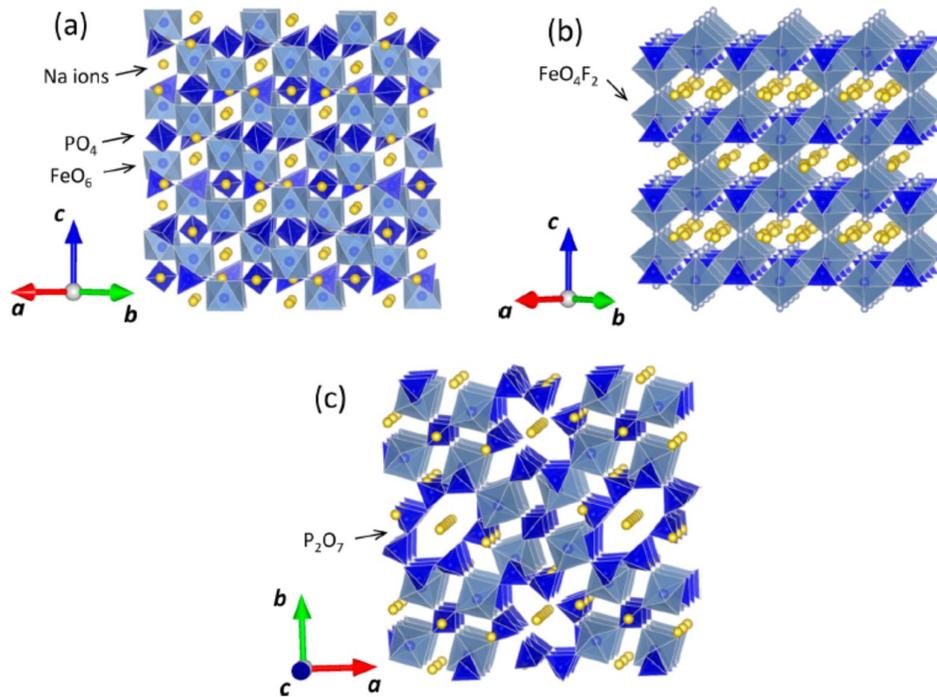


Figure 17 Structures de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (a) type NASICON ; (b)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  et (c)  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$

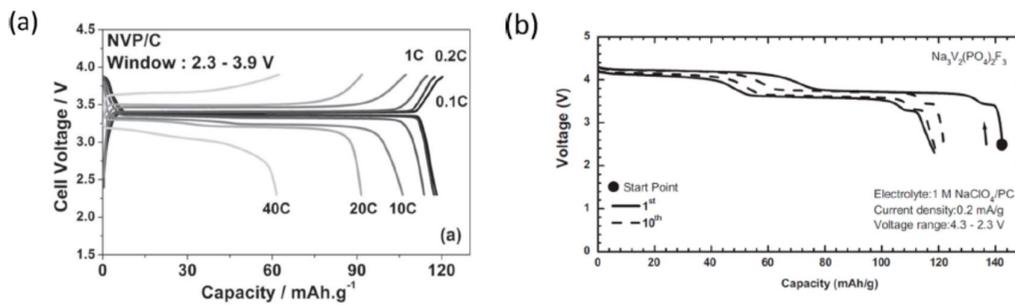


Figure 18 Comparaison des performances de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (a) type NASICON ;  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (b) ; [14, 29]

Tout dernièrement une équipe française vient de développer la première batterie utilisant des ions sodium au format « 18650 » délivrant une densité d'énergie de 90 Wh/kg sur 2000 cycles et une recharge rapide [http://www.energie-rs2e.com/fr/news/batteries-sodium-ion-prototype-plein-promesses]. Cette annonce démontre les potentialités réelles offertes par les batteries Na-ion. Dans le prototype cité la positive serait constituée de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

### 3-2 -Les matériaux d'électrodes négatives

Des avancées réelles du côté de la négative sont proposées avec  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [31] stable à l'air et capable de délivrer une capacité de 200 mAh/g à 0,3 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) sur la mise en jeu du couple Ti(IV)/Ti(III) (Figure 19). Il s'agit là d'un potentiel inhabituellement bas pour le système redox Ti(IV)/Ti(III). Un processus réversible biphasé est mis en jeu.

D'autres degrés d'oxydation du titane comme le couple  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  peuvent être utilisés comme dans le cas de la négative  $Na_3Ti_2(PO_4)_3$  et qui travaille vers 0.5 V pour 1 Faraday par titane. D'ailleurs le même matériau peut être dés-intercalé sur le même nombre de sodium, soit 2  $Na^+$  par mole et servir de positive avec le couple  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ .

Il faut souligner les derniers travaux d'équipes française et chinoise [32-33] sur la possibilité de former électrochimiquement des alliages amorphes sodium-Sb avec une remarquable tenue en cyclage dans la gamme 4C à C/10 pour des tensions en moyenne en décharge et en charge de 0,5V et 0,8 V respectivement et surtout une capacité spécifique ne variant que de 550 à 600 mAh/g dans cette large gamme de densité de courant, ceci sur 160 cycles (Figure 17) [32].

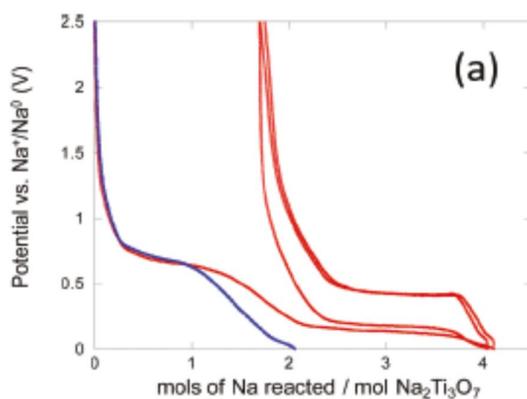


Figure 19 courbes de décharge-charge de  $Na_2Ti_3O_7$  au régime C/25 [31]

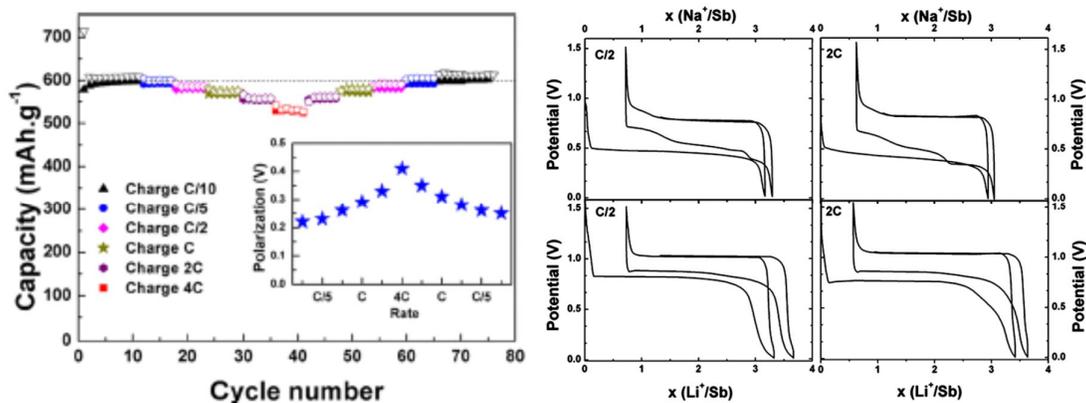


Figure 20 Cyclage et influence de la densité de courant sur les performances d'une électrode de Sb en milieu. Comparatif des courbes de décharge-charge de Sb dans le cas du sodium et du lithium. [32]

#### 4- Références

- 1- J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359
- 2- M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathodes*, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4301 ;  
J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, 2010, 22 (3), pp 587–60
- 3- S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, *J. Power Sources* 189 (2009) 344
- 4- T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* (2001) 744
- 5- N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources* 119 (2003) 171
- 6- J. M. Kim, H. T. Chung, *Electrochim. Acta* 49(2004) 937
- 7- M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *Electrochem. Solid- State Lett.* 10 (2007) A40
- 8- D. D. MacNeil, Z. H. Lu, Z. H. Chen, J. R. Dahn, *J. Power Sources* 108 (2002) 8
- 9- G. Rousse and J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials* 2014 26 (1), 394-406
- 10- Song, Yanning; Zavalij, Peter Y.; Whittingham, M. Stanley, *Journal of the Electrochemical Society* (2005), 152 (4)56,57 ;
- 11- Harrison, Katharine L.; Manthiram, Arumugam, *Chemistry of Materials* (2013), 25 (9), 1751
- 12- M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Chem. Rev.*, 2013, 113 (7), pp 5364–5457
- 13- K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303
- 14- N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komada, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 11636-11682
- 15- Komaba, S. Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., Ogata, A., Gotoh, K., Fujiwara, K. *Adv. Func. Mater.* 21, 3859 (2011).
- 16- H. Yoshida, N. Yabuuchi, S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, 34 (2013) 60
- 17- A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A. E. Demet, Ateba-Mba JM, Croguennec L, Masquelier C, Johansson P, M. R. Palacin. *Energy & Environmental Science*, 6(8) (2013) 2361
- 18- M. Sathiyam, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. S. Prakash, *Chem. Mater.* 24 (2012), 1846-1853
- 19- D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C. Johnson, *Electrochem. Comm.* 18 (2012) 66
- 20- D. Hamani, M. Ati, J. M. Tarascon, P. Rozier *Electrochem. Comm.* 13 (2011) 938
- 21- G. Venkatesh, V. Pralong, O. L. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau *Electrochem. Comm.*, 40 (2014) 100
- 22- J. J. Ding, Y. N. Zhou, Q. Sun, Z. W. Fu, *Electrochem. Comm.*, 22 (2012) 85

- 23- S. Tepavcevic, H. Xiong, V. R. Stamenkovic, X. Zuo, M. Balasubramanian, V. B. Prakapenka, C. S. Johnson, T. Rajh, ACS Nano, 6 (2012) 530-538
- 24- D. Su, G. Wan, ACS Nano 7 (2013) 11218-11226.
- 25- S. Guo, H. Yu, Z. Jian, P. liu, Y. Zhu, X. Guo, M. Chen, M. Ishida, H. Zhou, ChemSusChem 4 (2014) 2115-2121
- 26- K. W. Nam, S. Kim, E. Yang, Y. Jung, E. Levi, D. Aurbach, J. W. Choi, Chem. Mater. 27 (2015) 3721-3725
- 27- P. Barpanda, T. Ye, S. Nishimura, S. Chung, Y. Yamada, M. Okubo, H. Zhou, A. Yamada Electrochem. Comm., 24 (2012) 116
- 28- J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, Electrochem. Solid State Lett., 6 (2003) A1
- 29- J. Baker, R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, J. Electrochem. Soc. Solid State Lett., 9 (2006) A190
- 30- F. Sauvage, E. Quarez, J. M. Tarascon, E. Baudrin, Solid State Science 8 (2006) 1215
- 31- Senguttuvan P, Rousse G, V. Seznec V, Tarascon J-M, Palacin MR. Chem. Mater 23 (2011) 4109-4111
- 32- A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 20805-20811
- 33- L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik, Z. Nie and J. Liu, Chem Commun, 2012, 48, 3321-3323

# Chapitre 2

## Étude du comportement électrochimique du système Na//V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## Introduction

$V_2O_5$  de symétrie orthorhombique a été identifié comme matériau cathodique prometteur pour batteries rechargeables au lithium dès les années 1970. Les propriétés soulignées comme attractives pour réaliser l'insertion réversible du lithium sont bien sûr tout à fait valables pour le sodium : une structure lamellaire ouverte, en feuillets couplée à un couple redox  $V^{5+}/V^{4+}$  travaillant dans une large gamme de potentiel 3,8-2 V (vs.  $Li^+/Li$ ), une capacité d'accueil d'au moins deux ions lithium par mole d'oxyde. Malgré de telles caractéristiques, très peu de travaux concernent l'insertion électrochimique du sodium à température ambiante. En effet, les études les plus proches reportent le comportement à haute température de  $V_2O_5$  en milieu électrolyte sodié<sup>1,2</sup>. En effet West et coll.<sup>1</sup> décrivent le comportement de  $V_2O_5$  à 80 °C en milieu polymère PEO alors que Pereira-Ramos et coll.<sup>2</sup> ont travaillé en milieu  $NaClO_4$ -diméthylsulfone ( $DMSO_2$ ) fondue à 150 °C. À 80 °C, la décharge profonde de l'oxyde permet l'insertion de 2 ions sodium et l'extraction de 1,7 cation avec une forte modification de signaux de décharge-charge sur deux cycles. Si un changement de phase est invoqué, aucune donnée structurale n'est apportée pour expliquer ce comportement. À 150 °C en milieu  $DMSO_2$ , l'insertion du sodium est décrite pour des régimes modérés vers 2,2 V (vs.  $Li^+/Li$ ) pour des taux d'insertion maximum de 1,6 sodium par mole d'oxyde. Les données structurales sont limitées à des taux inférieurs à 0,6. Dans tous les cas aucune étude électrochimique complète ni investigation structurale n'ont été menées pour décrire l'insertion du sodium dans  $V_2O_5$ .

Sur la base de ces travaux préliminaires et compte tenu du regain d'intérêt pour les batteries Na-ion évoqué en introduction, nous avons entrepris l'étude électrochimique et structurale de  $V_2O_5$  à température ambiante en milieu électrolyte organique sodié du type  $NaClO_4$  1 M en milieu de carbonate de propylène.

Un rappel sera tout d'abord effectué sur les caractéristiques structurales des phases lithiées impliquées dans les réactions de décharge et charge de  $V_2O_5$  avant d'aborder la réaction d'insertion du sodium au cours de ce chapitre. Dans un second temps, les propriétés d'insertion électrochimique du lithium dans la nouvelle phase sodiée identifiée précédemment seront évaluées.

## 1-Rappels sur l'intercalation électrochimique du lithium dans $V_2O_5$

### 1-1 Structure de $V_2O_5$

Le pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$  cristallise dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pmmn$ . Les paramètres de maille déterminés par Galy<sup>3</sup> sont  $a = 11,512 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,564 \text{ \AA}$  et  $c = 4,368 \text{ \AA}$ . Les positions atomiques du vanadium et des oxygènes sont données dans le *Tableau 4*.

Tableau 4 : Positions atomiques de la structure de  $V_2O_5$  d'après Galy <sup>3</sup>

Atome	x	y	z	Position
V	0,1014	0,25	-0,105	4f
O(1)	0,1010	0,25	-0,458	4f
O(2)	-0,07	0,25	0,00	4f
O(3)	0,25	0,25	0,00	2a

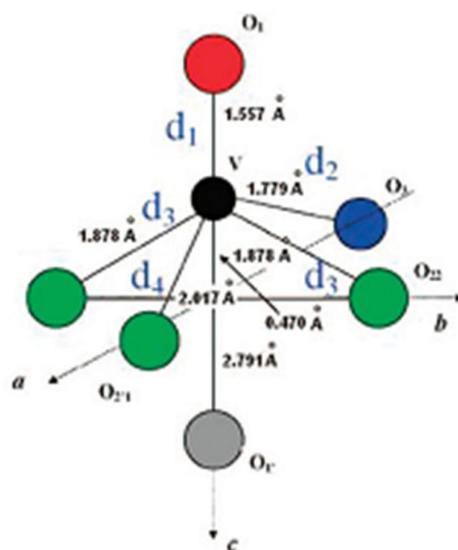


Figure 21 : Polyèdre de coordination du vanadium dans  $V_2O_5$

Cette structure peut être décrite à partir de blocs unitaires correspondants à des pyramides à base carrée  $[VO_5]$  (Figure 21). En effet, l'ion vanadium étant situé à une distance de  $0,4 \text{ \AA}$  du plan des quatre oxygène coplanaires (O2 et O3), il forme avec l'oxygène une distance  $V=O_1$  courte (appelée liaison vanadyle :  $1,57 \text{ \AA}$ ) et quatre liaisons  $V-O$  entre  $1,7$  et  $2,0 \text{ \AA}$  (trois liaisons  $V-O_2$  où l'oxygène est coordonné à trois atomes de vanadium et une liaison  $V-O_3$  où l'oxygène pontant est coordonné à deux atomes de vanadium puisqu'il relie deux unités  $[VO_5]$ ). De plus, cet ion est engagé dans une liaison longue ( $2,8 \text{ \AA}$ ) avec un atome d'oxygène du feuillet voisin ( $O_1'$ ). Cette liaison assure la cohésion des feuillettes entre eux.

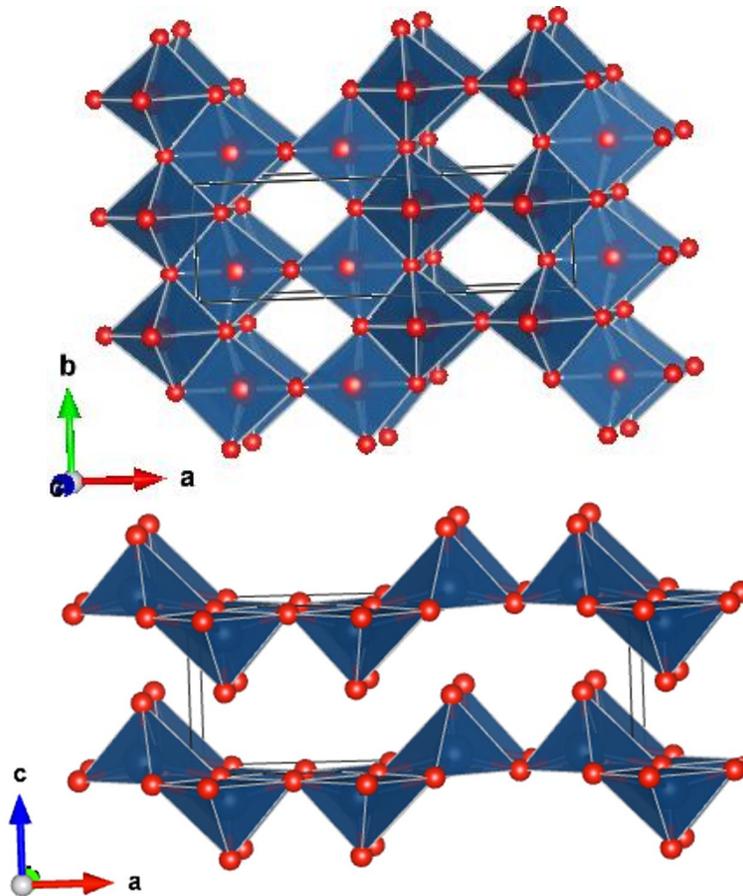


Figure 22 : représentation en perspective de la structure de  $V_2O_5$  avec un motif de base pyramidal :  
 (a) dans le plan (a, b) ; (b) dans le plan (a, c)

Le motif de base de la structure de  $V_2O_5$  est constitué de deux polyèdres joints par une arête commune. Ces motifs sont liés entre eux également par une arête commune et on obtient alors une double chaîne en zigzag le long de l'axe b (Figure 22b). Ces chaînes sont reliées les unes aux autres par des sommets suivant la direction a. La liaison longue V–O perpendiculaire au plan (a, b) assure la cohésion entre les couches de chaînes  $(V_2O_5)_n$ .

Il apparaît deux types de tunnels au sein de cette structure, l'un étant dirigé perpendiculairement au plan (a, b) et le second parallèlement à l'axe b. Ces tunnels confèrent au matériau la possibilité d'intercaler des ions suffisamment petits comme le lithium pour donner des composées au lithium de type  $Li_xV_2O_5$ .

Du point de vue de la spectroscopie Raman, une analyse des modes de vibration prévus pour le pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$  a été effectuée par Abello <sup>4</sup>. Dans le groupe de symétrie  $D_{2h}$ , les modes normaux de la structure  $V_2O_5$  s'écrivent :

$$\Gamma(V_2O_5) = 7A_g + 7B_{2g} + 3B_{1g} + 4B_{3g} + 6B_{1u} + 6B_{3u} + 3A_u + 3B_{2u}$$

Ainsi, il y a 21 modes attendus en spectroscopie Raman qui sont classés dans le *Tableau 5*. Les modes  $A_g$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$  sont actifs en Raman et les modes  $B_{1u}$ ,  $B_{3u}$ ,  $A_u$  et  $B_{2u}$  sont actifs en infra-rouge.

Tableau 5 : symétrie et fréquence de distribution des modes de vibration normaux de  $V_2O_5$  et leurs attributions<sup>4-7</sup>

	Attribution	$A_g$	$B_{2g}$
Z(O1)	$\nu(d_1)$	994	976
X(O3)	$\nu(d_2)$		848
X(O2')	$\nu(d_4)$	526	502
Z(O3)	$\delta(V-O3-V)$	480	
X(O1)	$\rho(V=O1)$	403	350
Z(O2)		302	310
X(V)	$\delta(O2-V-O2)$	195	195
Z(V)	$\delta(O3-V-O3)$	104	143
	Attribution	$B_{1g}$	$B_{3g}$
Y(O2)	$\nu(d_4)$	700	700
Y(O1)	$\rho(V=O1)$	282	282
Y(O3)	$\delta(O2-V-O2)$		220
Y(V)	$\delta(O3-V-O3)$	144	144

La Figure 23 représente le spectre Raman de  $V_2O_5$ . On observe dix bandes dans la région 100-1100  $cm^{-1}$ , situées à 995, 703, 528, 482, 406, 305, 287, 197, 147 et 105  $cm^{-1}$ . La bande intense située à plus haute fréquence (995  $cm^{-1}$ ), correspond aux modes d'élongation des liaisons courtes  $V=O1$  (liaisons vanadyls) qui sont orientées le long de l'axe c. L'oscillation de cette liaison étant pratiquement isolée, il ne présente aucun couplage avec les autres oscillations de  $V-O$ .

Les bandes situées dans la région de fréquence moyenne et basse peuvent être décrites par la flexion ou l'allongement de  $V-O-V$ . Les bandes à 702  $cm^{-1}$  et 526  $cm^{-1}$  sont attribuées à une vibration d'élongation des liaisons  $V-O2$  (1,88 Å), qui sont orientés le long de l'axe a et b. L'allongement de mode symétrique  $V-O3-V$  (pontage oxygène) est observé à 483  $cm^{-1}$  et le mode correspondant à la flexion du pontage oxygène est observé à 405  $cm^{-1}$ . En dessous de 400  $cm^{-1}$ , des résultats récents de calculs de spectres Raman permettent d'attribuer ces modes à des distorsions et rotations spécifiques des chaînes de  $V_2O_5$ <sup>4-7</sup> (Tableau 6). La bande située à 147  $cm^{-1}$  témoigne de l'ordre à longue distance dans le plan d'un feuillet. L'intensité de ce mode correspond à une vibration à la même fréquence de tous les atomes de vanadium d'une même chaîne.

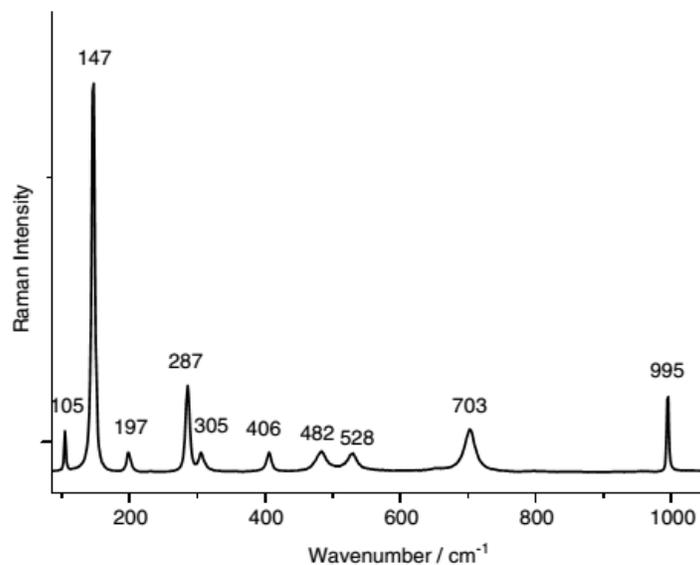


Figure 23 : spectre Raman de  $V_2O_5$  commercial <sup>6</sup>

Le Tableau 6 résume les données des attributions du spectre Raman de  $V_2O_5$ .

Tableau 6 : fréquence de distribution des modes de vibration normaux de  $V_2O_5$  et leurs attributions <sup>7</sup>

Fréquences observées ( $cm^{-1}$ )	Attribution
995	$\nu(V-O1)_{//z}$
702	$\nu_{as}(V-O2-V)_{//y}$
482	$\nu_s(V-O3-V)_{//x}$
528	$\nu(V-O2)_{//x}$
406	$\delta(V-O3-V)$
305	LM
287	LM
197	LM
147	LM
105	LM Rot

$\nu$  – la mode d'élongation des liaisons

$\delta$  – la flexion ou l'allongement des liaisons

LM – la distorsion de chaîne  $(VO_1O_2)_2$

LM Rot – la rotation de chaîne  $(VO_1O_2)_2$  autour de l'axe y

## 1-2 Intercalation électrochimique du lithium dans $V_2O_5$

La réaction électrochimique de l'ion lithium inséré dans la phase orthorhombique  $\alpha$ - $V_2O_5$  en milieu 1 M  $LiClO_4$ /propylène carbonate s'écrit :

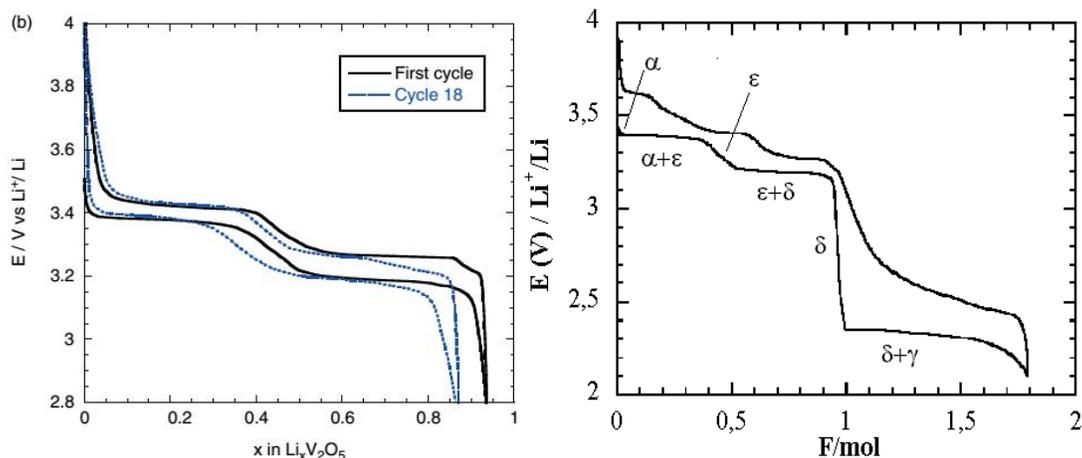


Figure 24 : (a) chronopotentiogramme du premier cycle et 18<sup>ème</sup> cycle (réduction-oxydation) sur la fenêtre 3,8-2,8 V<sup>6</sup> et (b) chronopotentiogramme du premier cycle (réduction-oxydation) sur la fenêtre 3,8-2,1 V du  $V_2O_5$ <sup>7</sup>

Le suivi structural le plus détaillé sur une électrode composite a été réalisé par Baddour-Hadjean et coll.<sup>6</sup> par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. La Figure 24 représente le chronopotentiogramme (l'évolution du potentiel en fonction du taux d'ions lithium inséré) de réduction électrochimique de  $V_2O_5$  au régime C/20 sur la fenêtre 3,8-2,8 V (Figure 24a) ou 3,8-2,1 V (Figure 24b), suivie d'une oxydation jusqu'à 3,8 V. L'intercalation électrochimique du lithium fait intervenir trois plateaux de potentiel (3,4V, 3,2V, 2,3V) qui correspondent à des transitions structurales successives et généralement associés à l'existence de domaines biphasés.

Au début de l'intercalation ( $x \leq 0,05$ ), on observe l'insertion de lithium dans la solution solide monophasée  $\alpha$ - $Li_xV_2O_5$ . Puis le premier plateau à 3,4 V correspond à une région biphasée des phases  $\alpha$  et  $\epsilon$ . Entre 3,4 V et 3,2 V ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ), on observe uniquement la phase  $\epsilon$ . Ensuite pour  $0,6 \leq x \leq 0,9$ , un deuxième plateau apparaît à 3,2 V, où les phases  $\epsilon$  et  $\delta$  coexistent. Pour un potentiel compris entre 3,1 V à 2,8 V, la solution solide pure de phase  $\delta$  est formée. La forme de la courbe d'oxydation est similaire à celle de la réduction (Figure 24a). À la fin de l'oxydation, on retrouve la phase initiale  $\alpha$ - $V_2O_5$ , tous les ions lithium insérés sont complètement extraits de la structure  $V_2O_5$ . Ces deux étapes de décharge présentent une réversibilité parfaite tant d'un point de vue électrochimique que structural<sup>6,8-12</sup>.

Lorsqu'on modifie la fenêtre de potentiel de 3,8 V à 2,1 V (Figure 24b), après deux étapes à 3,4 V et 3,2V, on observe un autre plateau à 2,3 V, correspondant à la transformation de la phase  $\delta$  en phase  $\gamma$ . Toutefois, on observe que cette étape n'insère plus réversiblement le lithium, et la capacité spécifique n'est pas stable au cours du cyclage. Baddour-Hadjean<sup>6</sup> a reporté une diminution significative de la capacité spécifique de  $V_2O_5$  après une vingtaine de

cycles à régime C/10. La formation irréversible de cette phase  $\gamma$   $\text{LiV}_2\text{O}_5$  fortement distordue est une caractéristique du système. Autrement dit après un cycle complet, on va cycloer sur un mélange de grains  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\gamma$   $\text{V}_2\text{O}_5$  du fait de cette irréversibilité structurale.

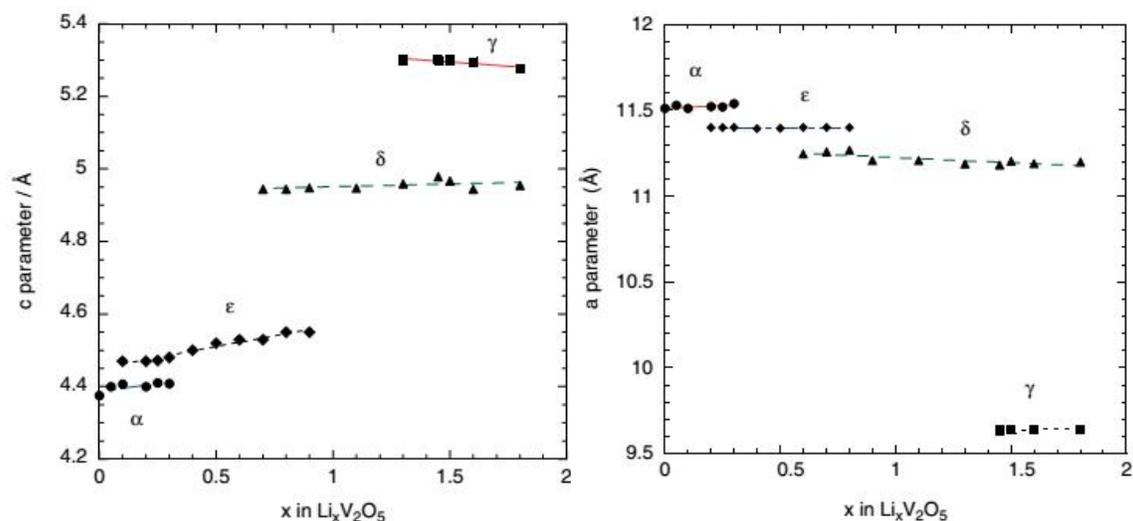


Figure 25 : évolution des paramètres de maille « a » et « c » en fonction de taux d'insertion du lithium [6]

L'évolution des paramètres de maille en fonction de  $x$  dans  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  illustrée par la Figure 5. Pour les faibles valeurs de  $x$ , les paramètres de maille de la phase  $\alpha$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  sont proches de ceux de la phase vierge  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ . Pour  $0,3 \leq x \leq 0,6$ , on observe une augmentation du paramètre inter-feuillets « c » caractéristique de la phase  $\epsilon$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  de  $4,47 \text{ \AA}$  à  $4,53 \text{ \AA}$  en raison de formation de la phase  $\epsilon$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en riche lithium. La phase pure  $\delta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  existe pour  $0,9 \leq x \leq 1,1$  avec l'intense augmentation du paramètre « c » à  $4,95 \text{ \AA}$ . Et la phase  $\gamma$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x \geq 1,3$ ) possède le plus grand paramètre « c » de  $5,3 \text{ \AA}$ . Le paramètre « a », quant à lui, diminue progressivement après les transformations de phase  $\alpha \rightarrow \epsilon$  ;  $\epsilon \rightarrow \delta$ . Particulièrement, lors de la transformation de phase  $\delta \rightarrow \gamma$ , il chute de  $11,2 \text{ \AA}$  à  $9,6 \text{ \AA}$ .

La diminution du paramètre « a » correspond à un plissement de plus en plus prononcé des couches vanadium-oxygène avec le taux de lithium. L'augmentation de la teneur en lithium provoque l'augmentation de paramètre « c » c'est-à-dire de l'espace inter-feuillets.

Les variations structurales ont également été étudiées par spectroscopie Raman (Figure 27). Pour  $x = 0,05$ , l'apparition d'un nouveau mode à  $982 \text{ cm}^{-1}$  et l'élargissement des bandes situées à  $147 \text{ cm}^{-1}$  et  $406 \text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de bi-phasage de  $\alpha$  et  $\epsilon$  riche en  $\alpha$ . Les vibrations caractéristiques de phase  $\epsilon$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  sont observées à  $x = 0,1$ . Les Raman bandes situent à  $91, 152, 214, 245, 278, 300, 354, 419, 473, 528, 706$  and  $980 \text{ cm}^{-1}$ . Pour  $x = 0,5$ , le spectre Raman de la phase  $\epsilon$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en riche lithium comporte des changements importants :

- La disparition du mode à basse fréquence à  $155 \text{ cm}^{-1}$
- Le déplacement vers la haute fréquence des modes :  $421$  à  $430 \text{ cm}^{-1}$  et  $707$  à  $720 \text{ cm}^{-1}$
- La disparition du mode à  $982 \text{ cm}^{-1}$  au profit d'un doublet à  $956 \text{ cm}^{-1}$  et  $977 \text{ cm}^{-1}$

- La présence du faible mode à  $1006\text{ cm}^{-1}$  confirmant de plissement des couches d'oxydes de vanadium.

Le spectre Raman de la phase  $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  peut être décelé dans  $0,6 \leq x \leq 0,8$  (le bi-phasage de  $\epsilon$  et  $\delta$ ) par les contributions croissantes à 93, 418, 630, 690 et  $1006\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations caractéristiques de phase  $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  sont observées dans le spectre Raman à  $x = 0,9$ .

À la fin de décharge ( $x = 1,8$ ), les bandes situées à 122, 173, 275, 321, 472, 531, 649, 706, 739, 888, 958, 973 and  $986\text{ cm}^{-1}$  caractérisent le spectre Raman de la phase  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Les deux bandes intenses situées à plus haute fréquence à 973 et  $987\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes d'élongation des liaisons courtes V=O (de l'ordre de  $1,6\text{ \AA}$ ) dans les deux types d'octaèdres distordus. Les bandes à 531, 649, et  $739\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons V-O plus longues ( $1,7\text{-}2\text{ \AA}$ ). Les bandes dessous  $400\text{ cm}^{-1}$  permettent d'attribuer ces modes à des distorsions spécifiques des chaînes de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . La bande Raman observée à  $472\text{ cm}^{-1}$  a pu être attribuée à un mode de vibration spécifique du lithium. Dans  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , le lithium se situe dans un octaédrique  $[\text{LiO}_6]$  très asymétrique. L'un des trois modes d'élongation Li-O a pu être calculé à un nombre d'onde où aucune autre vibration du réseau de  $\text{V}_2\text{O}_5$  n'est attendue, à savoir dans la région  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .

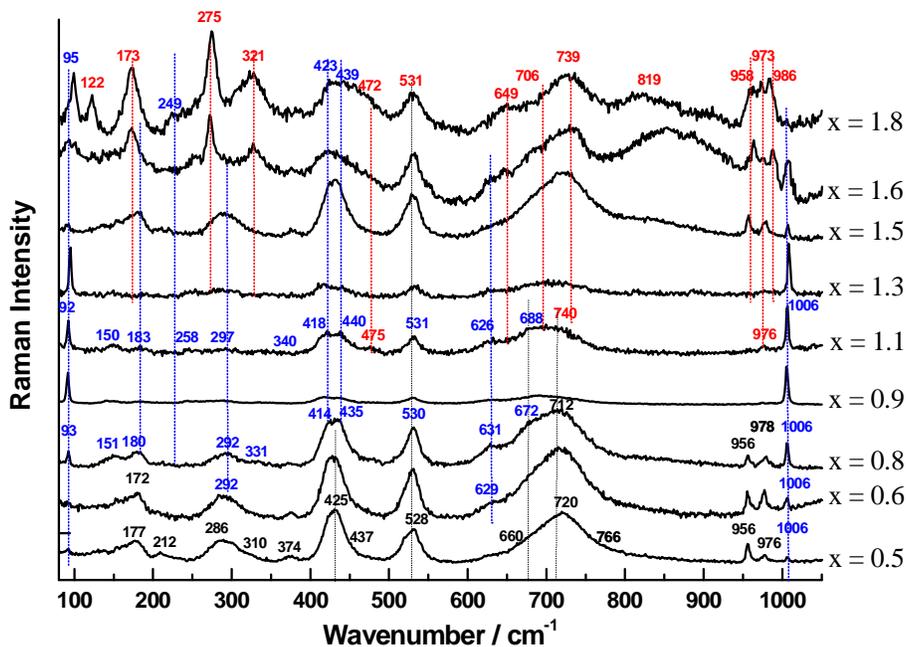


Figure 26 : évolution des spectres Raman d'électrode  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de taux d'insertion du lithium [6-7]

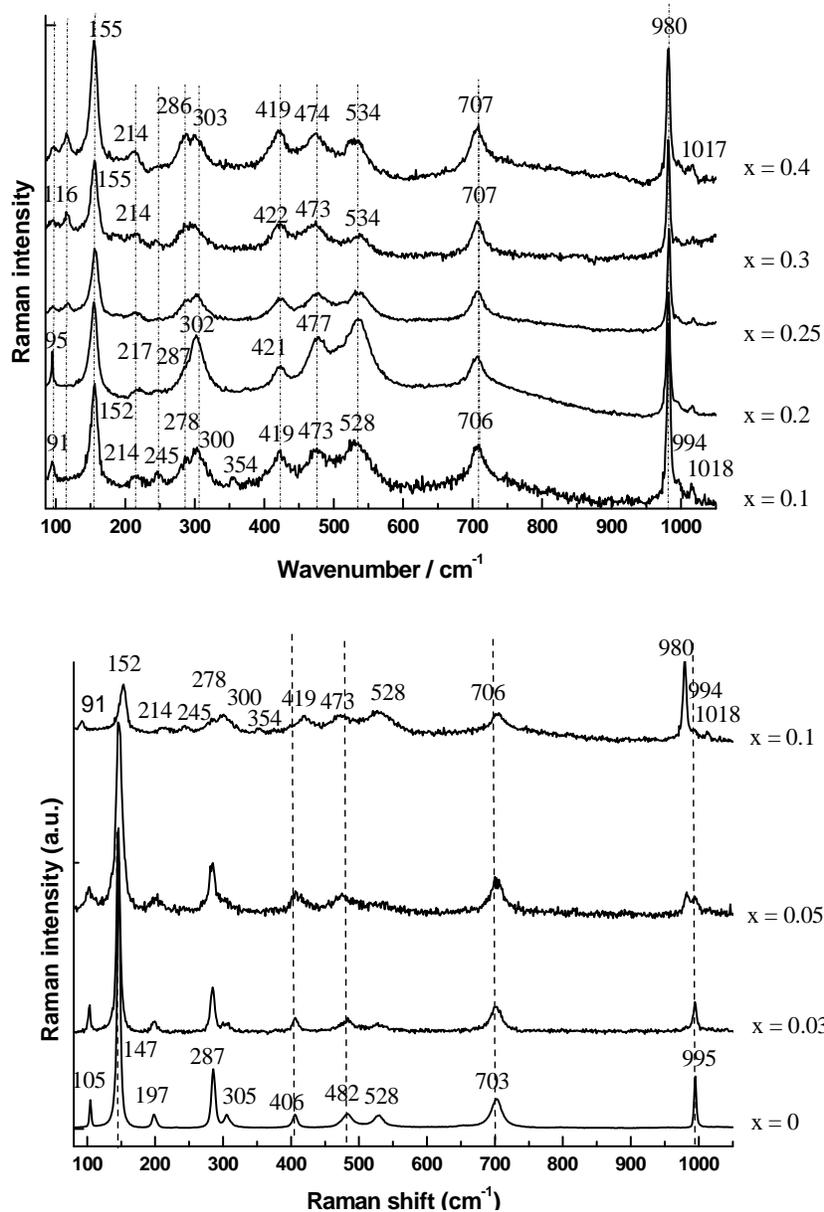


Figure 27 : évolution des spectres Raman d'électrode  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction de taux d'insertion du lithium [6-7]

### 1-3 Données cristallographiques des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

De nombreux auteurs ont rapporté l'identification des structures des phases  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  au cours de l'intercalation du lithium, <sup>6,8,9,12-16</sup>. La structure des trois phases lithiées  $\alpha$ -,  $\epsilon$ - et  $\delta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  est quasiment similaire à la structure de  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ . La différence provient d'un plissement des feuillets d'autant plus prononcé que la teneur en lithium est élevée, ainsi que d'une augmentation de la distance inter-feuillets.

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

La phase  $\alpha$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  possède une structure cristallographique similaire à celle de  $\text{V}_2\text{O}_5$  les paramètres de maille :  $a = 11,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,55 \text{ \AA}$  et  $c = 4,37 \text{ \AA}$  avec le groupe d'espace Pmmn

(Figure 28). Cette phase contient une petite quantité du lithium dans l'espace inter-feuillets et son domaine d'existence varie selon les auteurs et les modes de synthèses ( $x < 0,05$  ou  $x < 0,13$ )<sup>14,17</sup>.

Tableau 7 : positions atomiques de la phase  $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  d'après Hagemuller<sup>14</sup>

Atome	x/a	y/b	z/c	Position
V	0,1012	0,25	-0,0993	4f
O(1)	0,099	0,25	-0,455	4f
O(2)	-0,109	0,25	0,097	4f
O(3)	0,25	0,25	-0,002	2a
Li	0,25	0,75	0,397	2b

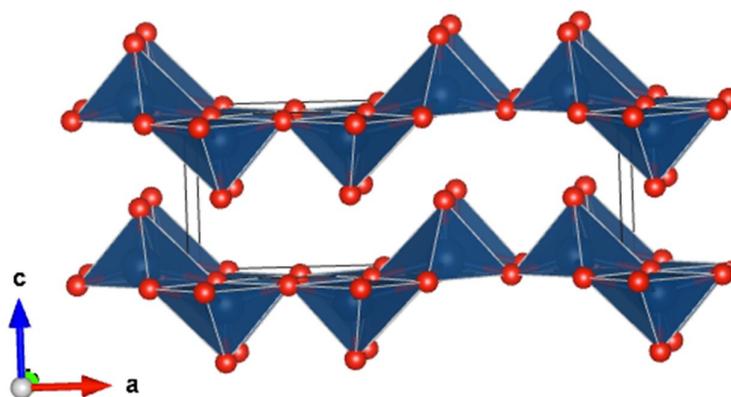


Figure 28 : la structure de phase  $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

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

Selon les auteurs<sup>9,11,12</sup>, le domaine d'existence de la phase  $\varepsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  varie de  $0,25 < x < 0,9$  à  $0,35 < x < 0,55$ . Elle possède une symétrie orthorhombique dont le groupe d'espace est Pmmn. Elle s'en distingue par une distance inter-feuillets plus élevée (environ  $0,14 \text{ \AA}$ ) et un léger plissement des feuillets de  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  dû au taux de  $\text{V}^{4+}$  plus important (le paramètre de maille a diminué). Les paramètres de maille sont :  $a = 11,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,56 \text{ \AA}$  et  $c = 4,51 \text{ \AA}$  (Figure 29).

Tableau 8 : positions atomiques de la phase  $\epsilon$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  d'après Cocciantelli <sup>12</sup>

Atome	x/a	y/b	z/c	Position
V	0,1006	0,25	-0,1053	4f
O(1)	0,1114	0,25	-0,459	4f
O(2)	-0,0716	0,25	-0,026	4f
O(3)	0,25	0,25	0,027	2a
Li	0,25	0,75	0,3383	4e

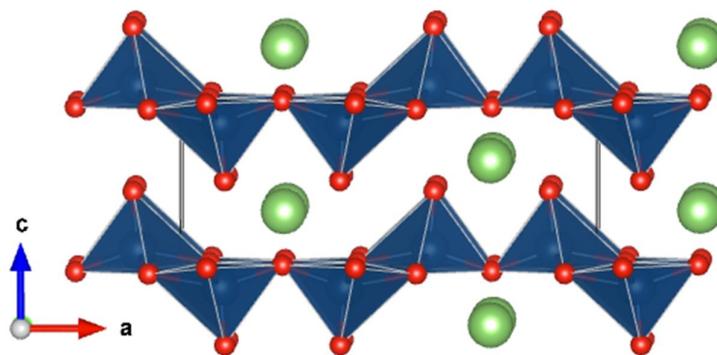


Figure 29 : La structure de phase  $\epsilon$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

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

La Figure 30 représente la structure de la phase  $\delta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  qui appartient à un domaine de composition très étroit, à savoir  $0,9 < x < 1$ . Cette structure est également orthorhombique et de groupe d'espace  $\text{Pmn}2_1$  <sup>9,13</sup>. Elle dérive de la phase  $\alpha$  mais les feuillets de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont plus plissés (le paramètre de maille « a » est de 11,24 Å contre 11,41 Å pour la phase  $\epsilon$ ) et le paramètre, qui est caractérisé la distance inter-feuillets, est double selon l'axe z (4,95 Å). Les paramètres de maille sont donc : a = 11,24 Å, b = 9,91 Å et c = 3,66 Å.

Tableau 9 : positions atomiques de la phase  $\delta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  d'après Cava <sup>13</sup>

Atome	x/a	y/b	z/c	Position
V	0,099	0,25	-0,044	8f
O(1)	0,1269	0,25	-0,2036	8f
O(2)	-0,0729	0,25	-0,0126	8f
O(3)	0,25	0,25	0,0355	4c
Li	0,25	0,75	0,3383	4c

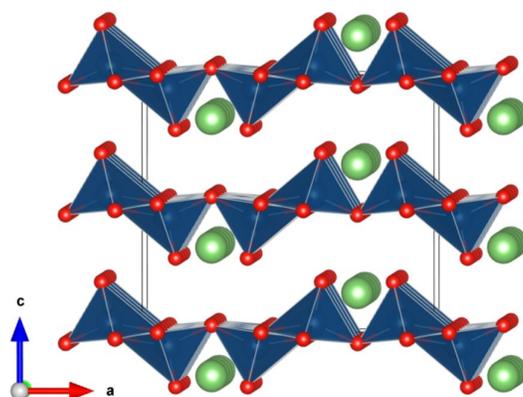


Figure 30 : la structure de phase  $\delta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

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

La phase  $\gamma$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (Figure 31) est une phase plus déformée que la phase  $\delta$  avec des ruptures de liaisons et des rotations de  $180^\circ$  d'un certain nombre de polyèdres. Elle présente un plissement des feuillets plus important que celui observé sur les phases précédentes. Les paramètres de maille sont :  $a = 9,70 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,61 \text{ \AA}$  et  $c = 10,66 \text{ \AA}$ . Du fait de cette modification structurale importante, cette transition de phase est en partie irréversible<sup>8,9,15,17</sup>.

Tableau 10 : positions atomiques de la phase  $\gamma$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [17]

Atome	x	y	z
V(1)	0,1238	0,25	-0,0009
V(2)	0,4339	0,25	0,0995
O(1)	0,218	0,25	-0,124
O(2)	-0,074	0,25	-0,049
O(3)	0,259	0,25	0,133
O(4)	0,517	0,25	0,23
O(5)	0,56	0,25	-0,046
Li	0,25	0,75	0,3383

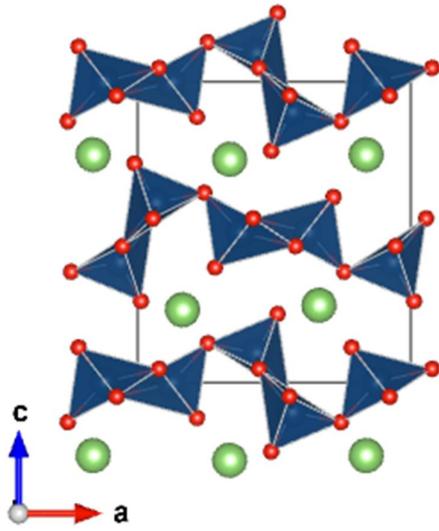


Figure 31 : la structure de phase  $\gamma$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

## 2-Étude électrochimique et structurale du système $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

### 2-1 Propriétés électrochimiques

La Figure 32a représente la courbe galvanostatique d'une électrode  $\text{V}_2\text{O}_5$  en milieu 1 M  $\text{NaClO}_4$ /carbonate de propylène dans la fenêtre de potentiel de 1,4-4,0 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) au régime C/20 (courbe bleue). La réduction s'effectue en une seule étape centrée vers 1,8V : le potentiel chute de 3V à 2V dès le début puis décroît régulièrement avec le bilan faradique pour atteindre 1F/mole ( $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$ ) pour une tension d'arrêt de 1,4V. Cette réaction électrochimique d'insertion est irréversible comme le montre l'absence de signal en oxydation. Dans ces conditions expérimentales, les ions sodium ne peuvent être extraits de la composition  $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$ . La réaction électrochimique d'insertion du sodium peut s'écrire s'écrit :



Ce résultat est cohérent avec les observations de K. West et coll. à 80°C qui soulignent également cette irréversibilité <sup>1</sup>.

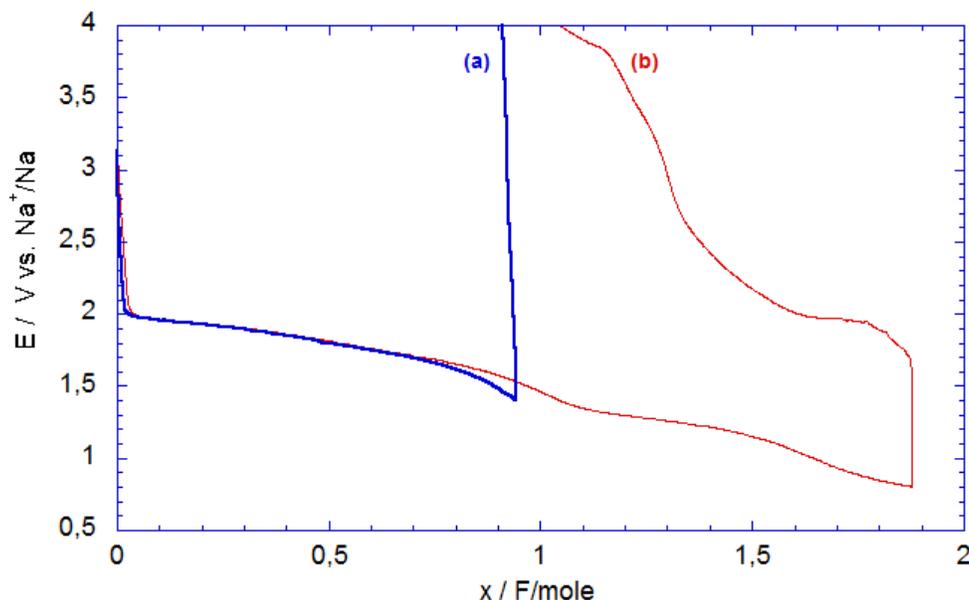
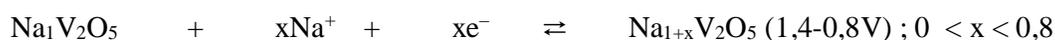


Figure 32 : courbes galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel de 1,4-4,0 V (a) 0,8-4,0 V et (b) régime C/20

Si l'on étend le domaine de potentiel pour réduire jusqu'au potentiel de 0,8 V (Figure 11b), on observe une deuxième étape de réduction réversible qui est localisée à 1,35 V, correspondant à un taux d'insertion de 0,8 F/mole (courbe rouge). Il faut souligner la complexité du signal retour avec la moitié du bilan faradique récupérée aux alentours de 2,1 V et l'autre moitié obtenue sur une grande plage de potentiel de 2,1 V à 4 V. La réaction de cette étape s'écrit :



On note une forte influence de la densité de courant sur l'efficacité des processus (Figure 33). En effet le bilan faradique de la seconde étape de réduction passe de 0,8F/mole à C/20 à 0,45 F/mole à C/5 (Figure 33a-b). L'efficacité de la charge est encore plus dépendante du régime :

on récupère une capacité de 80 mAh/g à C/20 mais 110 mAh/g à C/60 pour le même bilan en réduction atteint à C/20 (Figure 12 b et c). À C/60, la forme de la courbe oxydée montre deux processus séparés : un petit épaulement à 1,9 V avec un bilan de 0,3 F/mole et un quasi-plateau à 2,2 V correspondant à l'extraction de 0,5 ion sodium.

À 80 °C, une meilleure rechargeabilité est décrite grâce à l'apparition d'une seconde étape d'oxydation située vers 3,2V, mais même dans ces conditions de température près de 0,3-0,4 ions sodium restent piégés dans la structure hôte <sup>1</sup>.

Le potentiel à mi-décharge du sodium dans NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se trouve à environ 1,4 V ce qui est cohérent avec des travaux préliminaires portant sur l'insertion du lithium à 2 V dans un bronze de composition NaV<sub>2</sub>O de Bouhedja <sup>18</sup>. Cela signifie que l'insertion du sodium a lieu à un potentiel inférieur de 0,3 V à l'insertion du lithium en raison d'un effet de taille ( $r_{Li^+} = 0,76 \text{ \AA}$  et  $r_{Na^+} = 1,02 \text{ \AA}$ ).

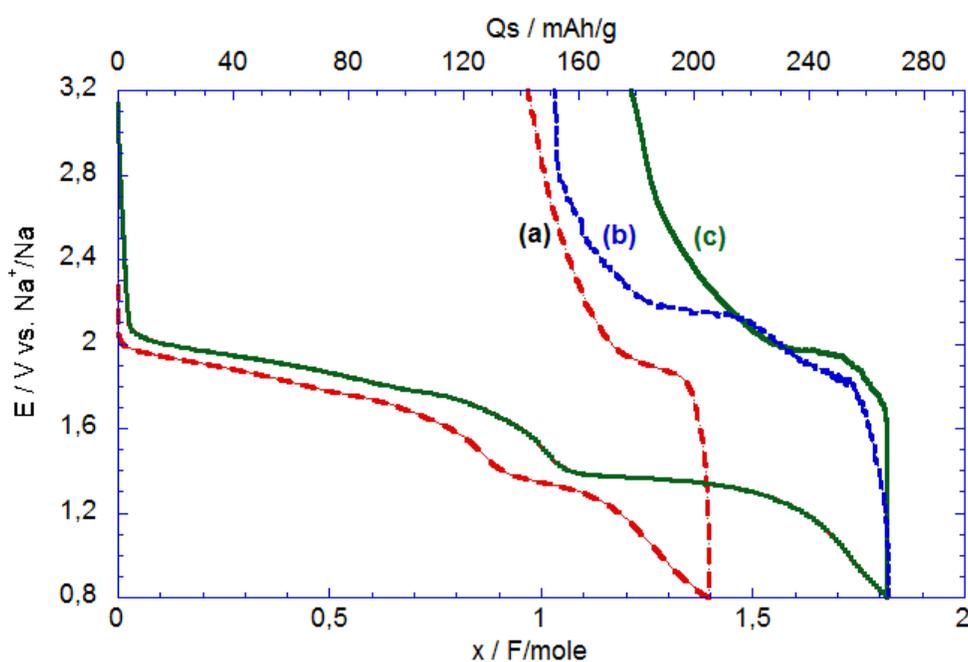


Figure 33 : (a) courbe galvanostatique au régime C/5 ; (b) courbe galvanostatique d'oxydation au régime C/20 et d'oxydation au régime C/60 ; (c) courbe galvanostatique au régime C/20

Les courbes de voltampérométrie cyclique sur la Figure 34 sont réalisées à une vitesse faible de 10  $\mu\text{V/s}$  qui permet une bonne observation en potentiel des pics de courant. Le processus d'insertion des ions sodium au sein de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est indiqué par trois pics de réduction à 1,9 V, 1,75 V et 1,3 V. Dans la fenêtre de voltage 1,5-3,3 V (Figure 34a), le voltampérogramme confirme l'irréversibilité totale de la première étape qui présente en fait deux pics à 1,9 V et 1,75 V, comme observé en chronopotentiométrie. Si l'on diminue la borne inférieure jusqu'à 0,8 V, un troisième pic cathodique intense est observé à 1,3 V et la courbe de retour montre deux pics anodiques bien définis à 1,9 V et 2,24 V. Le pic situé à 1,9 V correspond à un léger épaulement dans la courbe d'oxydation chronopotentiométrique au faible régime C/60. Dans le deuxième cycle de la courbe de voltampérométrie cyclique (Figure 34c) entre 0,8-2,5 V, on peut noter une paire de pics symétriques à 1,55 V (pic cathodique) et 2,1 V (pic anodique)

engageant la même quantité d'électricité, ce qui confirme l'intercalation réversible du sodium dans l'hôte  $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formé. Tous les résultats donnés par la voltampérométrie cyclique permettent donc de confirmer les résultats de chronopotentiométrie.

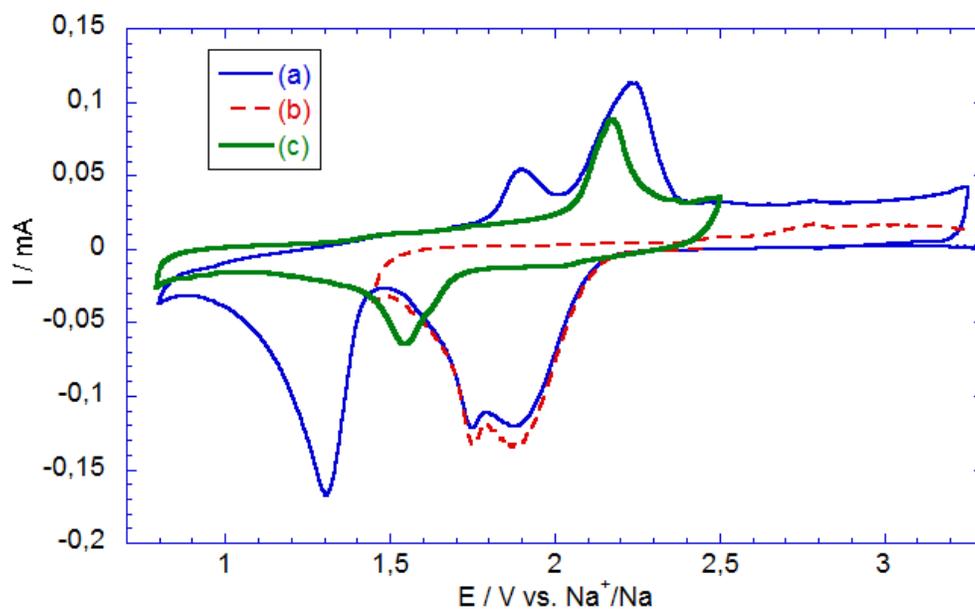


Figure 34 : premier cycle des courbes de voltamétrie cyclique à une vitesse faible de  $10 \mu\text{V/s}$  dans la fenêtre de voltage (a) 1,5-3,3 V et (b) 0,8-3,3 V ; (c) deuxième cycle de la courbe de voltampérométrie cyclique entre 0,8-2,5 V

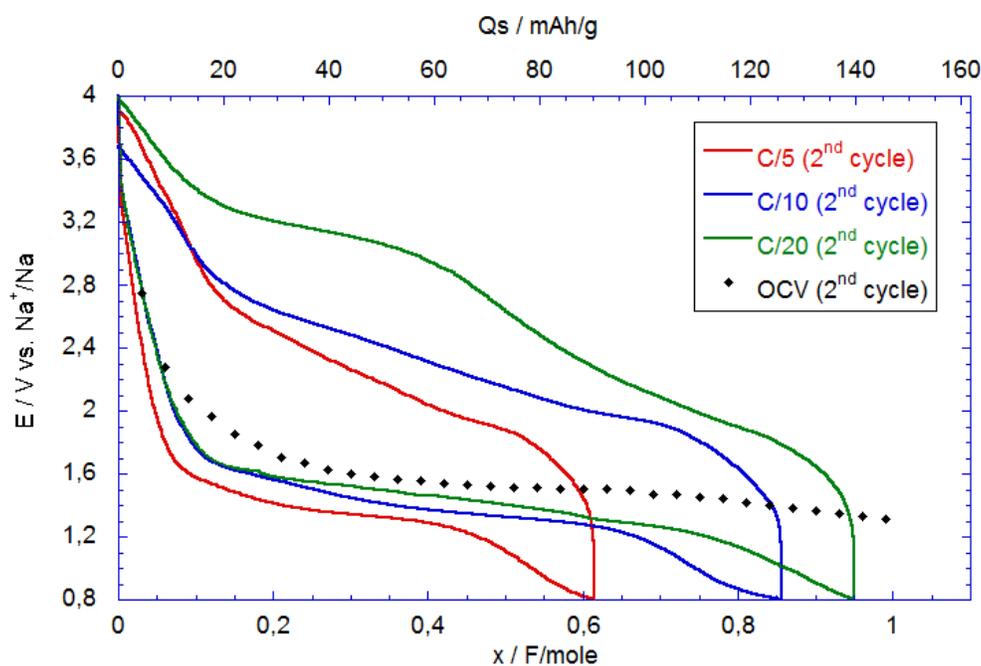


Figure 35 : courbes 2<sup>ème</sup> cycle décharge-charge de l'hôte  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  aux régimes C/20, C/10 ; C/5 et OCV dans la fenêtre de potentiel 0,8-4,0 V

Pour l'étude en cyclage, le matériau  $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$  a été électrochimiquement formé au régime C/20. On a reporté sur la Figure 35 les 2<sup>èmes</sup> cycles réalisés aux régimes C/20, C/10, au régime plus

rapide de C/5, et la 2<sup>ème</sup> réduction du second cycle réalisée dans des conditions d'Open Circuit Voltage (OCV) c'est-à-dire quasiment à l'équilibre thermodynamique.

On observe que la polarisation de l'électrode au régime C/5 est plus élevée que celle au régime C/10 ou en OCV, et la polarisation reflète une chute du bilan faradique. Au cours de la 2<sup>ème</sup> réduction à C/20 et C/10, on insère 0,95 (135 mAh/g) et 0,85 ion sodium (125 mAh/g), respectivement contre 0,6 (90 mAh/g) au régime C/5 et 1 (147 mAh/g) en OCV. Lors de ce 2<sup>ème</sup> cycle, l'insertion du sodium est parfaitement réversible aux régimes C/20, C/10 et C/5

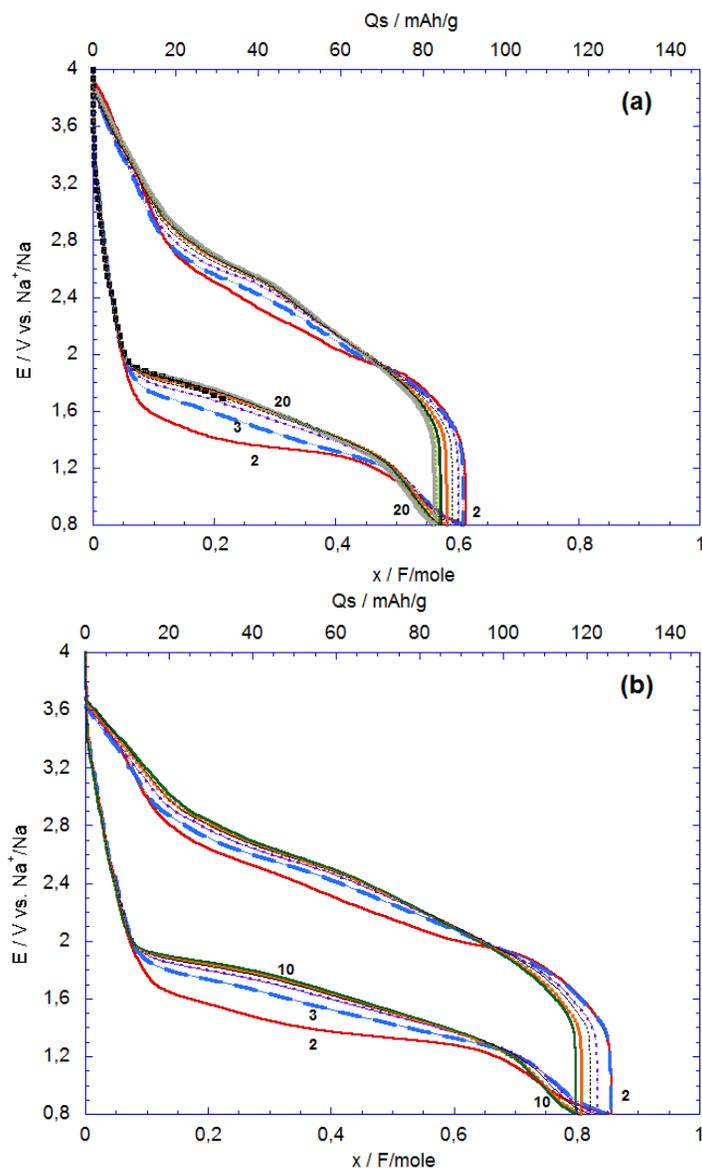


Figure 36 : courbes galvanostatiques de l'hôte  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  aux régimes C/5 (a) et C/10 (b) dans la fenêtre de potentiel 0,8-4,0 V

Les cyclages effectués aux régimes C/10 et C/5 dans la fenêtre de voltage 0,8-4 V sont présentés sur la Figure 36. On observe une diminution de la polarisation en décharge, qui reflète une insertion du sodium facilitée par le nombre de cycles. Au régime C/10, le potentiel de mi-décharge du sodium augmente de 1,3 à 1,6 V au bout de 10 à 20 cycles. Le bronze  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

montre un taux d'intercalation de sodium de 0,8 F/mole, correspondant à une capacité spécifique de 120 mAh/g après une dizaine de cycle au régime C/10. Pour un régime plus rapide de C/5, le cyclage est stabilisé à un taux d'insertion de 0,6 F/mole (90 mAh/g) après 20 cycles (

Figure 37). On observe une excellente rétention de la capacité de 94% au régime C/10 après 10 cycles. Cette remarquable stabilisation de la capacité sera évoquée et discutée au cours de l'étude structurale plus loin dans ce chapitre.

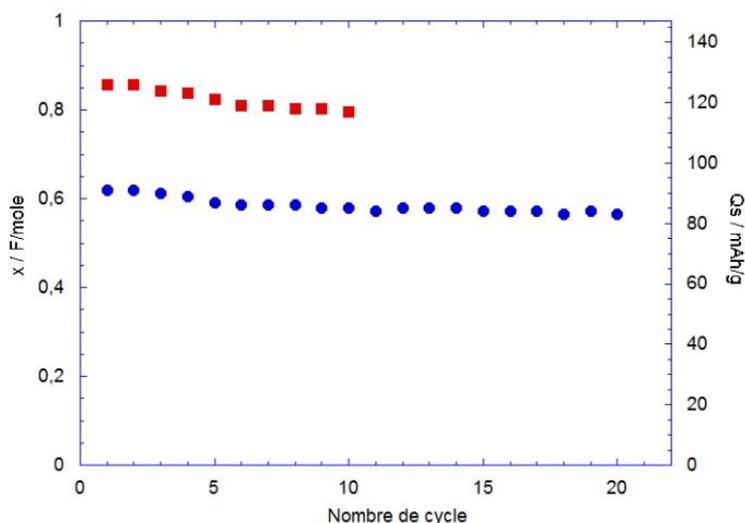


Figure 37 : (a) évolution de la capacité spécifique et (b) le rendement d'une électrode de  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction du nombre de cycles aux régimes C/5 et C/10

Au final, un taux de 0,8 ion sodium peut être réversiblement mis en jeu vers 1,8 V. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour  $\text{Na}_{1,5+x}\text{VO}_3$  opérant à 1,6V avec  $x_{\text{max}} = 0,7$  [20]. Dans ce cas, l'insertion du sodium dans  $\text{NaVO}_3$  conduit à la formation de  $\text{Na}_{1,5}\text{VO}_3$ , phase amorphe utilisée comme matériau d'électrode. Ici le bronze  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électro-formé à partir de  $\text{V}_2\text{O}_5$  constitue un composé d'insertion du sodium à bas potentiel. Un taux plus faible, aux alentours de 0,5 est échangé réversiblement dans les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  phases<sup>21</sup> avec l'apparition de nombreuses étapes redox. La capacité spécifique de 120 mAh g<sup>-1</sup> atteinte avec  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  rivalise avec celle connue pour  $\text{Na}_{1,5+x}\text{VO}_3$ <sup>20</sup>,  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ <sup>21,22</sup> and  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>23</sup>. Pour le premier composé une capacité spécifique de ~150 mAh/g est disponible mais à très faible régime du type C/50. Dans le cas des deux derniers matériaux, les profils de courbes de décharge-charge sont très complexes avec de nombreuses étapes redox qui contrastent avec le signal bien défini et l'étape unique obtenue 1,6-1,8 V pour  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

Des capacités plus importantes de l'ordre de 200 mAh/g sont obtenues pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  mais à 80 °C en milieu électrolyte polymère et à faible régime (C/25) [1]. D'autres structures dérivées de  $\text{V}_2\text{O}_5$  présentent des performances attrayantes. C'est le cas des matériaux nano structurés en bicouches de  $\text{V}_2\text{O}_5$  préparés par voie électrochimique<sup>24</sup> ou par synthèse hydrothermale<sup>25</sup> qui délivrent des capacités de 230 mAh/g disponibles dans le domaine 1,5-4 V avec une bonne durée de vie.

## 2-2. Étude des changements structuraux du système $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ pendant le premier cycle de décharge-charge

Dans cette partie, on se propose d'étudier l'évolution structurale du système  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  pendant le 1<sup>er</sup> cycle de décharge-charge par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Il s'agit de mesures ex situ. Après réduction à C/20 à un taux donné, un temps d'équilibre de quelques heures maximum permet d'obtenir une bonne homogénéité en composition avec un critère de stabilité du potentiel  $\Delta E \leq 0,2$  mV/h. Les électrodes sont ensuite lavées au DMC en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Des dispositifs appropriés étanches à l'air sont utilisés pour que les électrodes préparées puissent être examinées sans contamination par l'atmosphère. Les compositions  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  étudiées, correspondant à différents taux d'intercalation, ont été obtenues par chronopotentiométrie au régime C/20 et sont indiquées par des pointés sur la Figure 38.

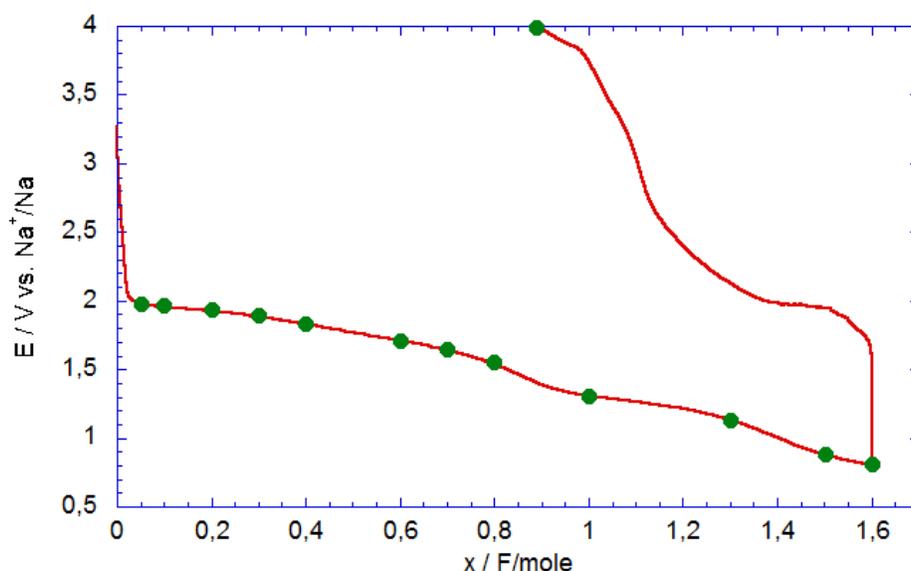


Figure 38 : courbe de décharge-charge de  $\text{V}_2\text{O}_5$  au régime C/20 dans la fenêtre de potentiel 0,8-4 V

L'évolution des diagrammes DRX des électrodes  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ) est représentée sur la Figure 39. Au départ ( $x = 0$ ), l'indexation de ce diffractogramme permet de proposer une maille orthorhombique avec les paramètres de maille suivants :  $a = 11,512 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,564 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,368 \text{ \AA}$  (groupe d'espace Pmmn). Tous les diffractogrammes présentent une série des raies de diffraction qui peuvent également être indexés sur la base d'une maille orthorhombique, ce qui signifie que l'intercalation du sodium dans  $\text{V}_2\text{O}_5$  ne conduit pas à une transition de phase, en contraste avec ce qui est observé dans le cas de l'intercalation du lithium. Cependant, on observe des décalages significatifs des positions des raies 00l, h01 et h00, en particulier pour  $0,3 \leq x \leq 0,7$ , qui indiquent des variations des paramètres de maille de la structure orthorhombique. Il faut signaler aussi une diminution rapide de la cristallinité de  $\text{V}_2\text{O}_5$  observée dès le début de l'insertion du sodium, combinée à une perte importante de l'orientation préférentielle (forte diminution de l'intensité de la raie 001). En effet, le rapport d'intensité  $I(001)/I(110)$  décroît d'un facteur 5 dans le domaine  $0,3 \leq x \leq 0,7$ . Pour un taux d'insertion compris entre 0,8 et 1,6, aucune évolution supplémentaire n'est à souligner.

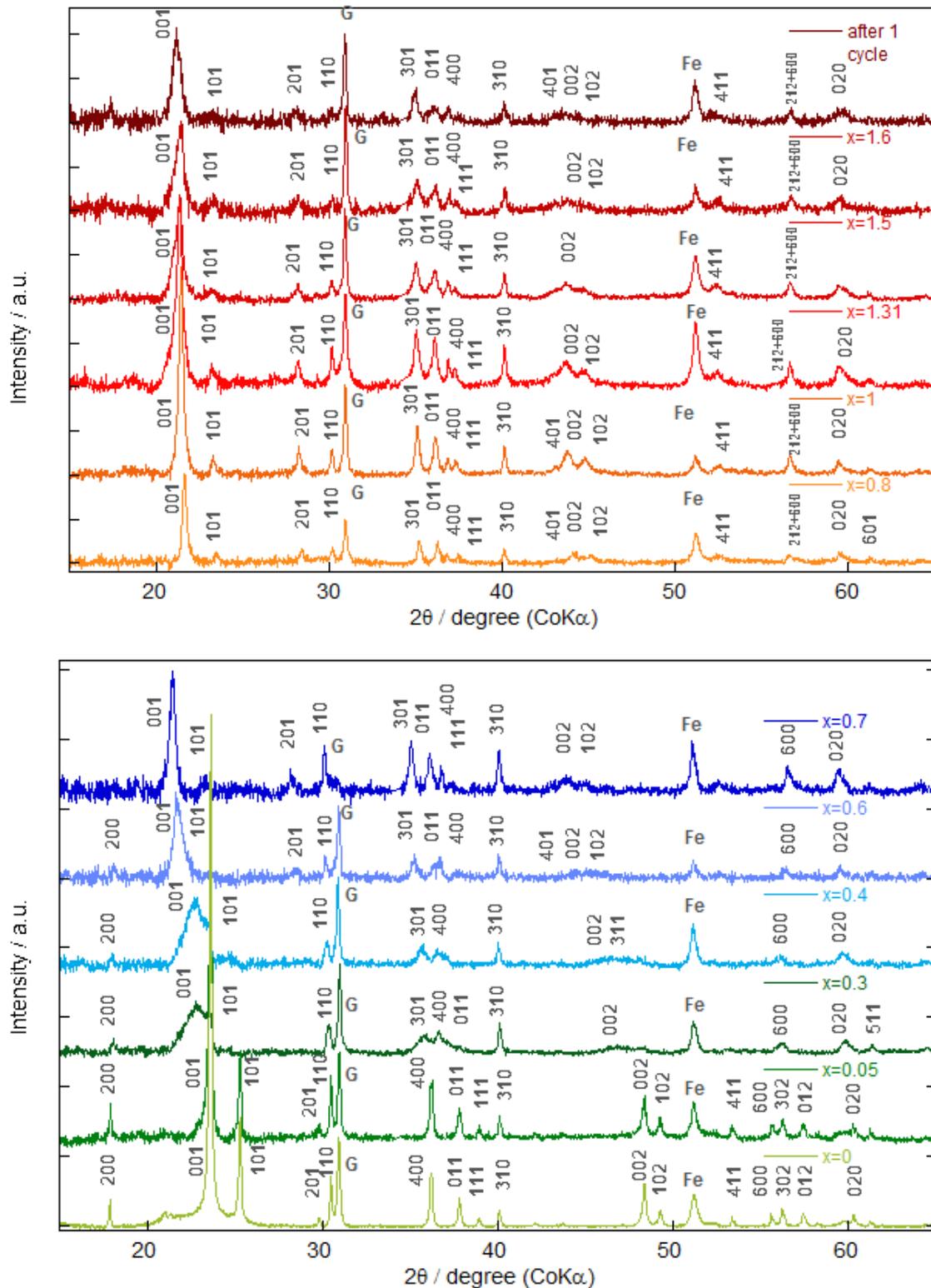


Figure 39 : évolution des diagrammes de diffraction RX d'électrodes  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction du taux d'insertion du sodium  $x$  pour  $0 \leq x \leq 1,6$  ; et après un cycle réduction-oxydation , courbe du haut.

Sur la Figure 40, on reporte les paramètres de maille calculés pour chaque stœchiométrie pendant la première réduction et on suit leur évolution avec le taux de sodium intercalé.

Pour un faible taux d'insertion de sodium ( $x \leq 0,2$ ), la structure initiale  $\alpha$ - $V_2O_5$  est conservée, et on observe uniquement une évolution minimale des paramètres de maille.

Pour un taux d'insertion de 0,2 à 0,7, on observe la diminution du paramètre « a » de 11,51 Å à 11,35 Å, ce qui indique un plissement des feuillets  $V_2O_5$  en raison de la diminution des distances vanadium-vanadium au cours de la réduction. Un tel effet a été également observé au cours du processus d'intercalation du lithium. Une augmentation significative du paramètre « c » est observée de 4,37 à 4,79 Å, ce qui reflète l'expansion des couches d'oxyde de vanadium en raison de la localisation des ions sodium dans l'espace inter-feuillets. Enfin, le paramètre « b » évolue de manière négligeable entre 3,56 Å et 3,61 Å, confirmant le fait que l'axe b est le chemin de diffusion des ions sodium.

Pour une teneur en sodium  $0,7 \leq x \leq 1,6$  les paramètres « a » et « b » semblent être stabilisés, il n'y a plus de changement structural significatif et une légère augmentation du paramètre « c » de 4,79 Å à 4,83 Å est observée.

Ces résultats indiquent que le processus d'insertion du sodium au sein de l'hôte  $\alpha$ - $V_2O_5$  pour un taux d'insertion compris entre 0,2 à 1,6 correspond à une solution solide avec 2 types d'évolutions structurales d'amplitudes différentes. Pour  $0,2 \leq x \leq 0,7$ , l'insertion de sodium dans l'hôte  $V_2O_5$  est accompagnée d'une évolution linéaire et significative des paramètres de maille, alors que pour  $0,7 \leq x \leq 1,6$ , l'insertion du sodium dans  $Na_{0,7/0,8}V_2O_5$  a lieu sans modification notable des paramètres de maille.

Les paramètres de maille obtenus pour  $0,7 \leq x \leq 1$  (Figure 19) sont en bon accord avec ceux publiés par Pouchard [21] sur les composés  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  préparés par réaction chimique tout solide à haute température. En effet celui-ci observait une augmentation du paramètre c dans ce domaine de composition en sodium.

Pour  $x = 1$ , on obtient la phase  $NaV_2O_5$ , avec les paramètres de maille :  $a = 11,33$  Å,  $b = 3,61$  Å et  $c = 4,81$  Å. L'étape de formation électrochimique située vers 1,8V, est irréversible comme illustré sur la Figure 11a ce qui signifie que les ions sodium sont, pour cette composition  $NaV_2O_5$ , fortement liés à l'oxyde. Pour  $x > 1$ , les ions sodium sont insérés en une seule étape vers 1,35 V/1,4 V pour former le composé au sodium  $Na_{1,8}V_2O_5$ . Le fait remarquable réside dans l'absence de variation structurale dans ce domaine de composition. En effet, le paramètre « c » correspondant à la distance inter-feuillet, n'augmente que de 0,4% entre  $NaV_2O_5$  et  $Na_{1,6}V_2O_5$

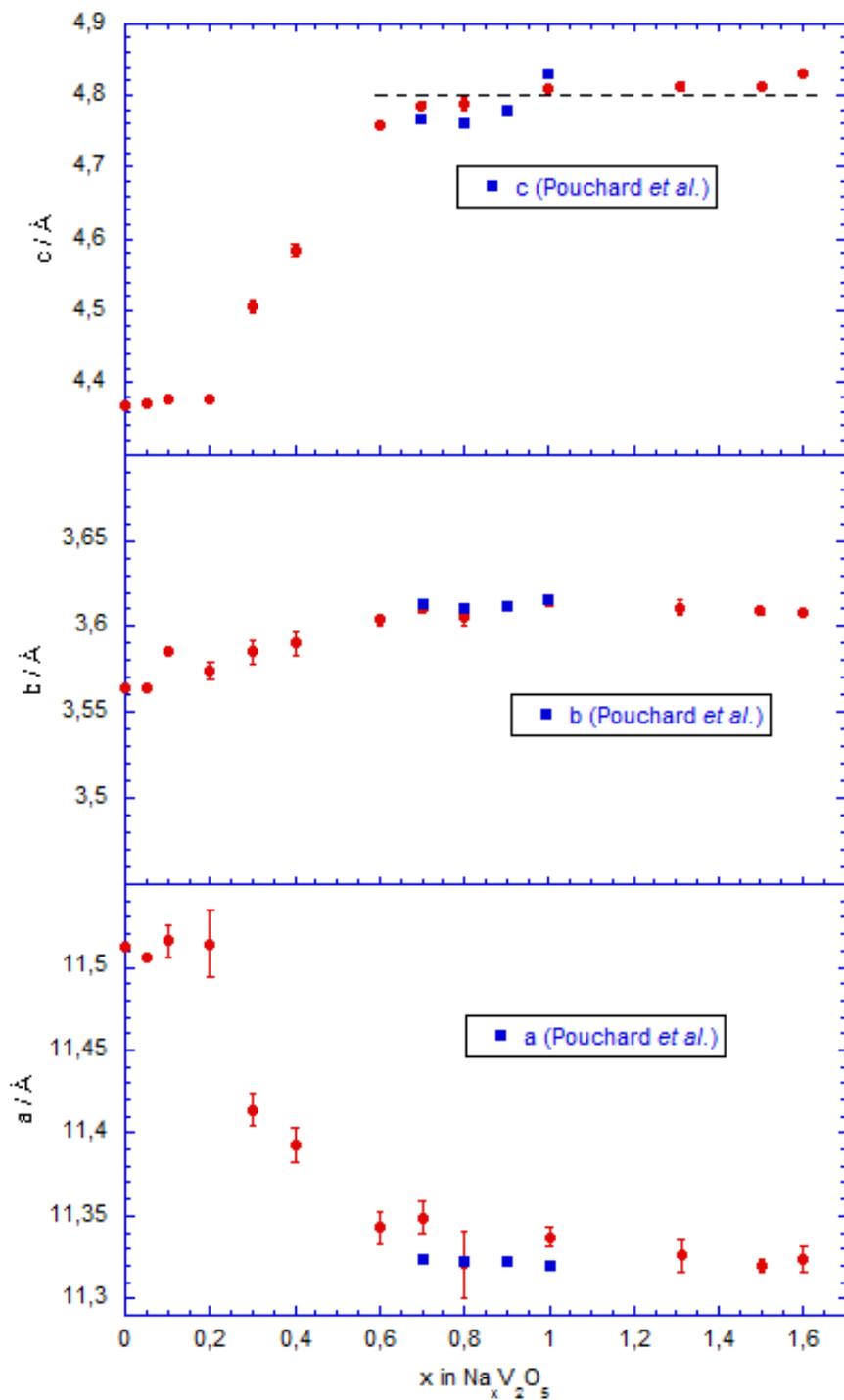


Figure 40 : évolution des paramètres de maille en fonction du taux de sodium inséré

Sur la Figure 41, on rapporte le diffractogramme RX de l'électrode  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électrochimiquement formée avec les raies précisées dans la zone d'acquisition de 10° à 65°. on observe que la phase NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électrochimiquement formée est bien cristallisée. Toutes les raies sont indexées selon une maille orthorhombique avec des paramètres proches de ceux de la phase

orthorhombique haute température  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  <sup>26</sup> synthétisée par un procédé de flux à partir des précurseurs  $\text{NaVO}_3$  et  $\text{VO}_2$ . <sup>27-29</sup> rapportée par Pouchard <sup>26</sup> et Carpy <sup>30</sup>. (

Tableau 11 et Figure 41). La phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est caractérisée par les paramètres de maille :  $a = 11,329 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,612 \text{ \AA}$  et  $c = 4,791 \text{ \AA}$ . Les atomes de vanadium sont au centre des bipyramides triangulaires déformées constituées par les atomes d'oxygènes. Les chaînes doubles formées par ces bipyramides constituent des feuillets entre lesquels s'insèrent les ions sodium. Les polyèdres oxygénés sont voisins d'une pyramide triangulaire idéale (Figure 43). Le degré d'oxydation de vanadium se rapproche de 4,5 occupe toutefois comme dans la phase  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  dans deux types de site différent. Le plus volumineux correspondant vraisemblablement à la présence préférentielle de vanadium tétravalent, le moins volumineux à celle du vanadium pentavalent. Les ions sodium sont localisés entre les feuillets<sup>28,29</sup>.

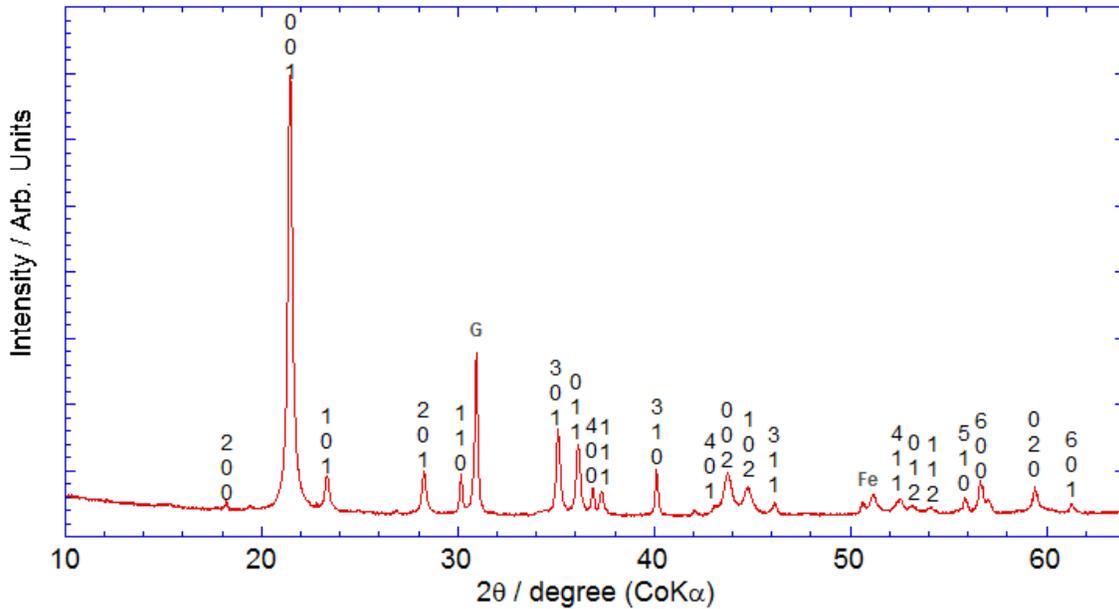


Figure 41 : diffractogramme RX d'une électrode de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formée

Le

*Tableau 11* rassemble les paramètres de maille des phases  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\delta$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de la phase NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formée électrochimiquement et de  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> préparée par voie chimique à haute température<sup>3,6,26,27</sup>. La comparaison des deux structures hôtes formées électrochimiquement ( $\delta$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), permet de noter que l'insertion des ions lithium ou sodium provoque une contraction du paramètre « a » et une expansion de la distance de la distance inter-feuillets (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Dans le cas de l'insertion du sodium on note un impact structural plus modéré que dans le cas de l'ion lithium, plus petit mais plus polarisant : plissement des feuillets plus modéré ( $\Delta a/a = 1,4\%$  contre  $2,6\%$  pour le lithium) et expansion inter-feuillets plus faible (10% contre 13%). La polarisabilité électronique supérieure de l'ion sodium peut expliquer de tels effets.

Tableau 11 : comparaison des paramètres de mailles pour les différentes structures

	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 3	$\delta$ -LiV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6	NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> formé électrochimiquement	$\alpha'$ -NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 26,27
a / Å	11,51	11,20	11,34	11,33
b / Å	3,56	3,56	3,61	3,61
c / Å	4,37	9,91 (c/2 = 4,95)	4,81	4,79

La structure de la phase  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électrochimiquement formée a été affinée par la méthode de Rietveld d'après la structure proposée par Galy. Les résultats de cet affinement des données de diffraction RX (Figure 21) sont caractérisés par des facteurs d'accord  $R_{wp} = 5,90\%$ ,  $R_f = 10,22\%$  et  $\chi^2 = 8,03$ . On extrait les données des positions et coordonnées des atomes récapitulatives sur le Tableau 12 et la structure récapitulative de  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est dessinée sur la Figure 43.

Tableau 12 : résultats de l'affinement Rietveld de la structure  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électrochimiquement formée. Positions et coordonnées des atomes

Name	x	y	z	B	occupé	Mult
V1	0.16100(0)	0.00000(0)	0.11840(0)	3.617(178)	0.500(0)	2
V2	0.85413(82)	0.00000(0)	0.08521(146)	3.617(178)	0.500(0)	2
O1	0.13442(179)	0.00000(0)	0.47005(315)	0.398(271)	0.500(0)	2
O2	0.34817(348)	0.00000(0)	-0.02600(385)	0.398(271)	0.500(0)	2
O3	0.02872(349)	0.00000(0)	-0.04144(292)	0.398(271)	0.500(0)	2
O4	0.68498(348)	0.00000(0)	0.03060(367)	0.398(271)	0.500(0)	2
O5	0.84926(226)	0.00000(0)	0.37174(405)	0.398(271)	0.500(0)	2
Na	0.52525(268)	0.00000(0)	0.36094(149)	1.719(349)	0.500(0)	2

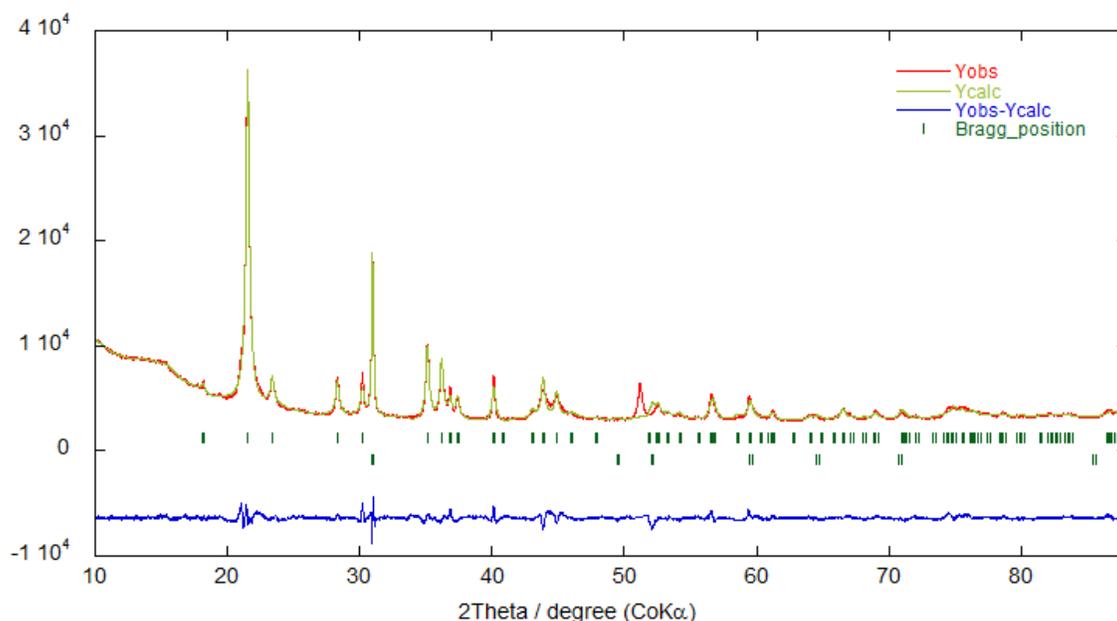


Figure 42 : affinement des données de DRX par la méthode de Rietveld pour la précédemment dans phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formée d'après la structure proposée par Galy<sup>27,30</sup>

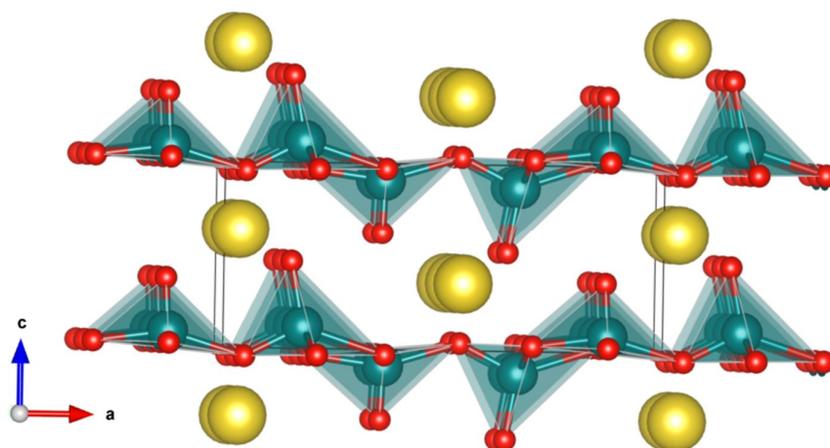


Figure 43 : structure de la phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

Les spectres Raman des électrodes  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ) sont présentés sur la Figure 44. Au départ, on observe clairement les dix modes du spectre Raman de  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  à 102, 147, 198, 284, 305, 405, 483, 530, 702 et 997  $\text{cm}^{-1}$ , dont les attributions sont rappelées précédemment dans les *Tableau 5* et *Tableau 6*.

Pour  $x = 0,3$ , les changements spectraux ont lieu. On observe de nouveaux modes à 963, 980, 1005 et 1021  $\text{cm}^{-1}$  qui apparaissent dans la région des hautes fréquences, où le mode d'élongation de la liaison vanadyl est observé. Cette observation suggère une forte interaction de l'ion sodium avec les atomes d'oxygène apicaux. À plus basse fréquence, un épaulement apparaît à 419  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'un nouveau pic à 224  $\text{cm}^{-1}$  puis un petit épaulement à 162  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour  $x = 0,4$ , les bandes à 405, 483 et 997  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux modes d'élongation et de déformation des atomes d'oxygène pontant et apicaux respectivement ont disparu. Au contraire,

les pics à 147, 530 et 702  $\text{cm}^{-1}$ , relatives aux vibrations de chaînes, ne sont pas affectées pendant l'insertion du sodium. L'ensemble de nouvelles bandes à 98, 162, 224, 419, 963, 1005 et 1021  $\text{cm}^{-1}$  est bien défini.

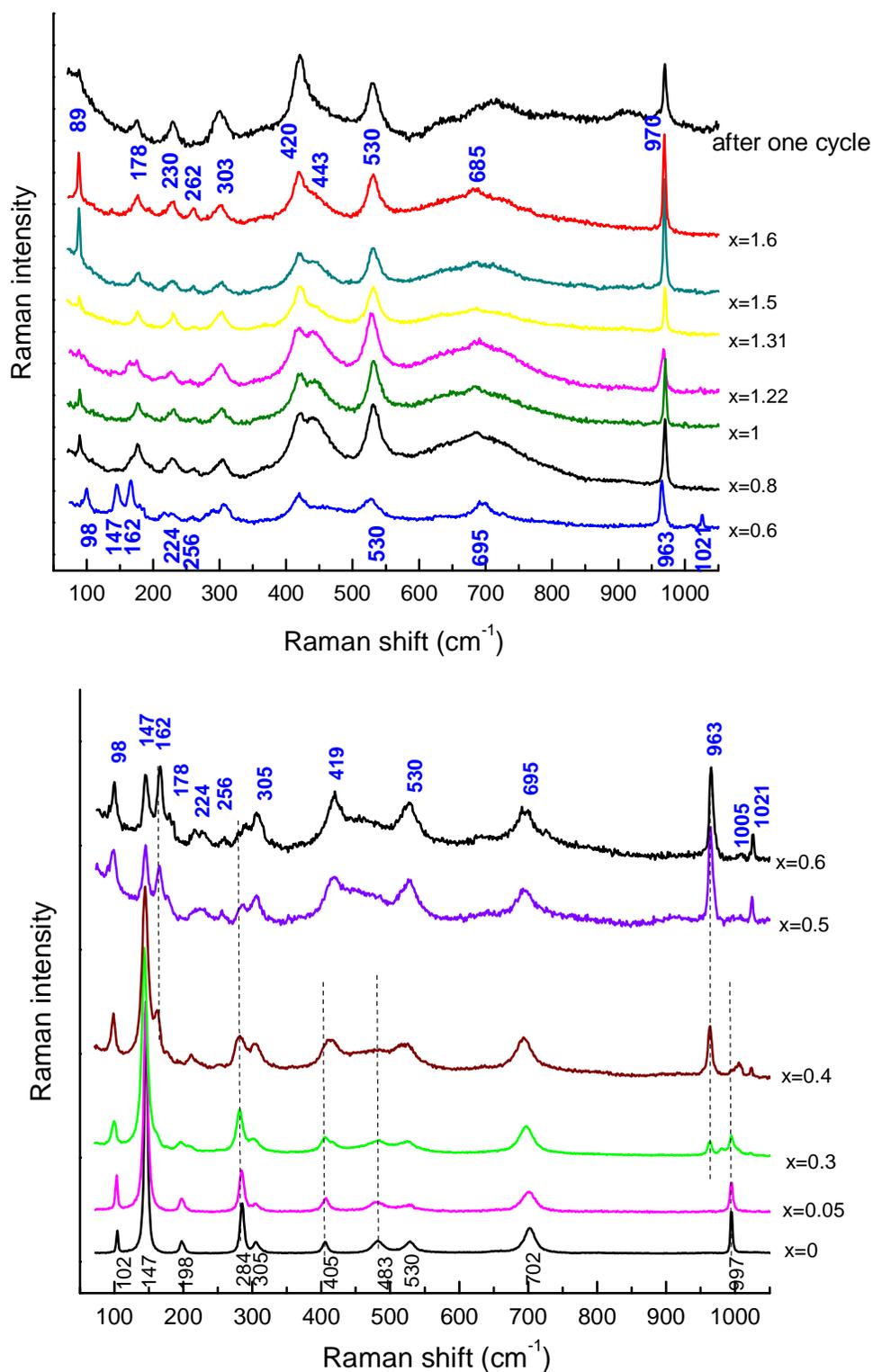


Figure 44 : évolution des spectres Raman de  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en fonction du taux d'insertion du sodium

Ces caractéristiques sont conservées jusqu'à  $x = 0,6$  et on observe clairement les modes Raman à 98, 147, 162, 178, 224, 256, 305, 419, 530, 695, 963, 1005 et  $1021 \text{ cm}^{-1}$ .

À partir de  $x = 0,8$ , les bandes se décalent légèrement, et sont identifiées à 89, 178, 230, 262, 303, 420, 443, 530, 685 et  $970 \text{ cm}^{-1}$  et les bandes à 1005 et  $1021 \text{ cm}^{-1}$  disparaissent.

Pour  $0,8 \leq x \leq 1,6$ , aucun changement supplémentaire n'est mis en évidence sur les spectres Raman.

Le Tableau 13 rassemble les fréquences des bandes Raman observées dans le cas de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formé, comparées avec celles de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  préparé par réaction tout solide à haute température.

*Tableau 13 : Comparaison des fréquences des bandes Raman observées pour  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formé avec celles de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  obtenu à haute température d'après Popovic et coll. <sup>31</sup>*

$\text{NaV}_2\text{O}_5$ électrochimiquement formé	$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ <sup>31</sup>	Attribution
Fréquences observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquences observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	
89	92	Chain rotation
178	175	Na//c
230	233	O–V–O bending
262	260	O–V–O bending
303	305	O–V–O bending
420	423	O–V–O bending
443	448	V–O3–V bending
530	534	V–O2 stretching
685	684	V–O2 stretching
970	969	V–O1 stretching

L'évolution des spectres Raman permet de mettre en évidence une forte interaction des ions sodium avec les atomes d'oxygène apicaux au cours de la première étape d'insertion du sodium, via l'allongement de liaison vanadyl et le plissement des feuilletts. Le spectre Raman obtenu à la fin de la réduction pour  $x = 1$  (tableau 10) confirme la formation d'une phase identique

structuralement à la phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  obtenue à haute température. Les positions des bandes Raman sont maintenues pendant la deuxième étape de réduction à 1,4 V, ce qui signifie que 0,8 ion sodium peut être inséré dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sans provoquer de distorsion structurale.

### 2-3. Étude de la cinétique du transport des ions sodium dans l'hôte $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

Dans cette partie, on étudie de la cinétique du transport des ions sodium dans  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formé vers 1,8V au régime C/20 par spectroscopie impédance complexe. Les mesures d'impédance complexe ont été effectuées avec le potentiostat-galvanostat VMP3 (BioLogic) en utilisant le logiciel EC-Lab. La gamme de fréquence explorée s'étend de  $10^5$  Hz à 3 mHz et l'amplitude de la perturbation en tension est de 10 mV crête à crête. La surface géométrique de l'électrode de travail de  $0,785 \text{ cm}^2$  (diamètre de  $1 \text{ cm}^2$ , surface géométrique de  $0,785 \text{ cm}^2$ ) pour une masse d'environ 8 mg de matériau actif  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

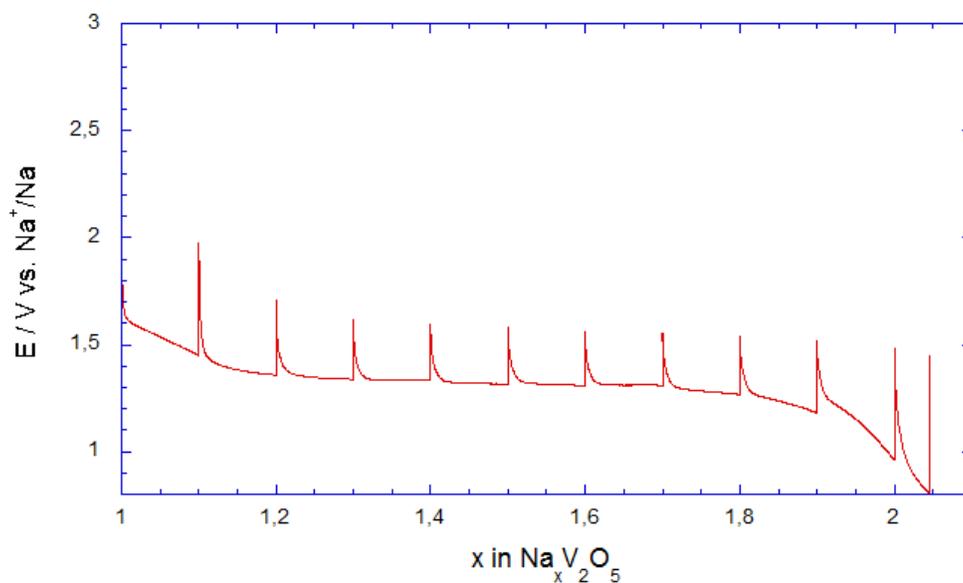


Figure 45 : courbe de réduction à C/20 réalisée de façon intermittente regroupant les différents taux  $x$  dans  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (par pas de  $\Delta x = 0,1$ ) étudiés par spectroscopie d'impédance complexe.

Les mesures d'impédance sont effectuées en pile bouton à deux électrodes tous les 0,1 F/mole de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  après réduction à C/40 pour la composition de  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1,1 \leq x < 2$ ). Pour chaque point, la mesure de l'impédance a été réalisée après la stabilisation du potentiel (critère de stabilité :  $\Delta E < 0,1 \text{ mV/heure}$ ). Sur la Figure 45, sont représentés différents taux de sodiation, objet des pointés d'impédance.

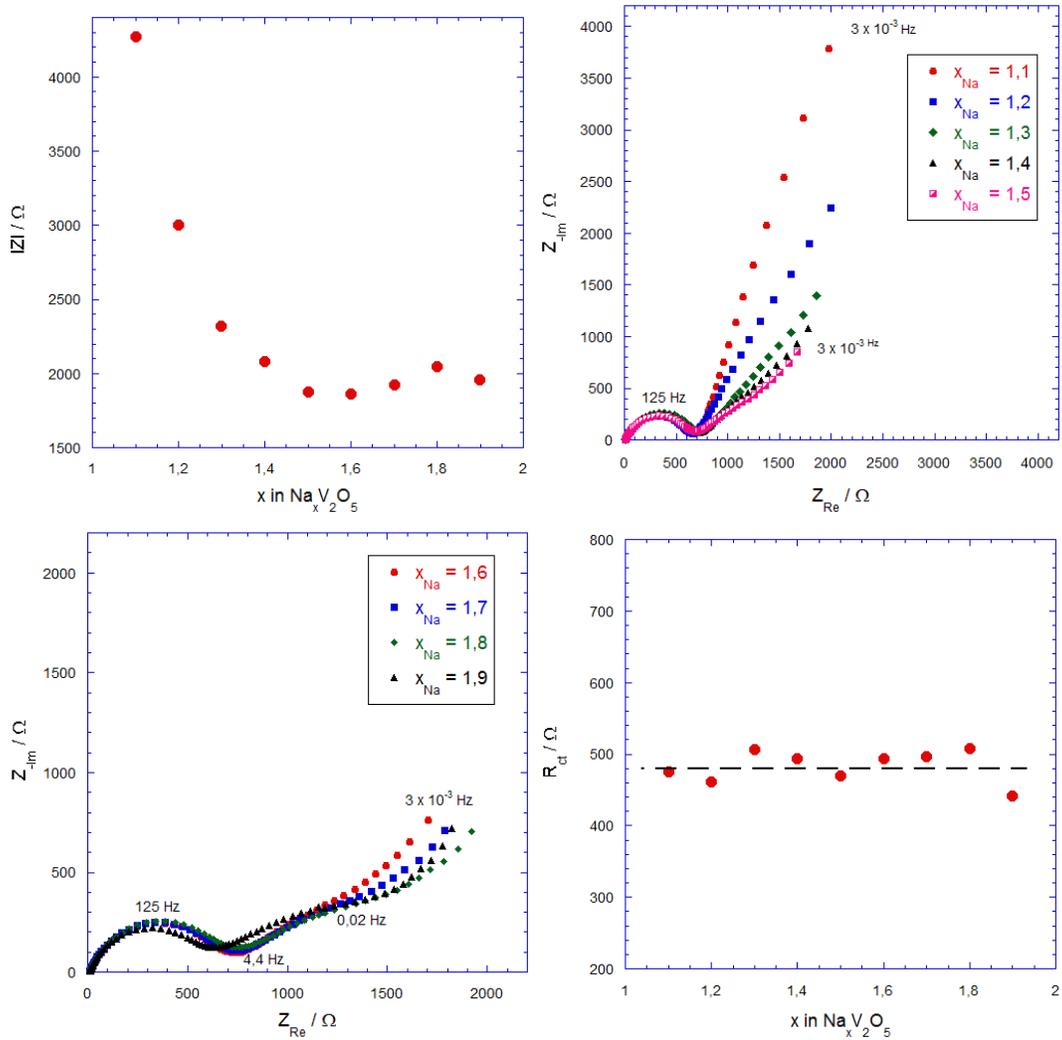


Figure 46 : (a, b) diagrammes d'impédance de l'électrode  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (les diagrammes sont présentées dans la gamme de la fréquence de  $10^5$  Hz à 3 mHz) ; (c) évolution de l'impédance globale et (d) résistance de transfert de charge en fonction du bilan faradique

Sur la Figure 46a-b, les diagrammes d'impédance obtenus dans le domaine de fréquence de  $10^5$  Hz à 3 mHz sont obtenus sur la même électrode en fonction de  $x$  dans  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_5$ . Pour la composition variant de  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1,1}\text{V}_2\text{O}_5$  à  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1,5}\text{V}_2\text{O}_5$ , on obtient une forme attendue pour un composé d'insertion avec à haute fréquence une boucle centrée sur 125 Hz de fréquence caractéristique qui contient l'information sur la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ . Cette valeur aux alentours de 500  $\Omega$  semble constante tout au long de la réduction ce qui révèle que la surface électrochimique est stable dans cette gamme de composition  $1 < x < 2$ . Sa valeur absolue en revanche inclut l'impédance de la négative de sodium ; pour cette raison une détermination des paramètres de transfert  $j_0$  et  $R_{tc}$  pour  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_5$  est délicate. En revanche, pour  $1,5 < x < 2$ , on observe à moyenne fréquence (Figure 46b) une zone mal définie de 4,4 Hz à 0,02 Hz qui peut révéler une porosité importante de l'électrode ou/et la présence d'un nouveau système comme un dipôle représentant une couche de passivation à la positive<sup>32</sup> et/ou à la négative. De ce fait aucune zone de Warburg n'est mise en évidence pour ces valeurs de  $x$ .

Enfin, la baisse importante de l'impédance pour les tout premiers taux d'insertion peut s'expliquer par une meilleure conductivité électronique du matériau Figure 25c.

Une exploitation du domaine moyenne fréquence est possible pour  $1,1 \leq x \leq 1,4$  (Figure 26). On observe une droite de Warburg (droite à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de réel) correspondant au domaine de diffusion semi-infinie, pour les compositions de  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1,1}\text{V}_2\text{O}_5$  entre  $1,1 \leq x \leq 1,4$  (Figure 47). Le domaine d'existence de la droite de Warburg passe de 1,71 Hz à 0,16 Hz pour  $x = 1,1$  ; de 1,07 Hz à 0,16 Hz pour  $x = 1,2$  ; de 0,66 Hz à 0,03 Hz pour  $x = 1,3$  et de 0,09 Hz à 0,003 Hz pour  $x = 1,4$ . Ce déplacement en fréquence du domaine Warburg vers les basses fréquences suggère qualitativement une baisse de la vitesse de diffusion du sodium avec le taux croissant en sodium.

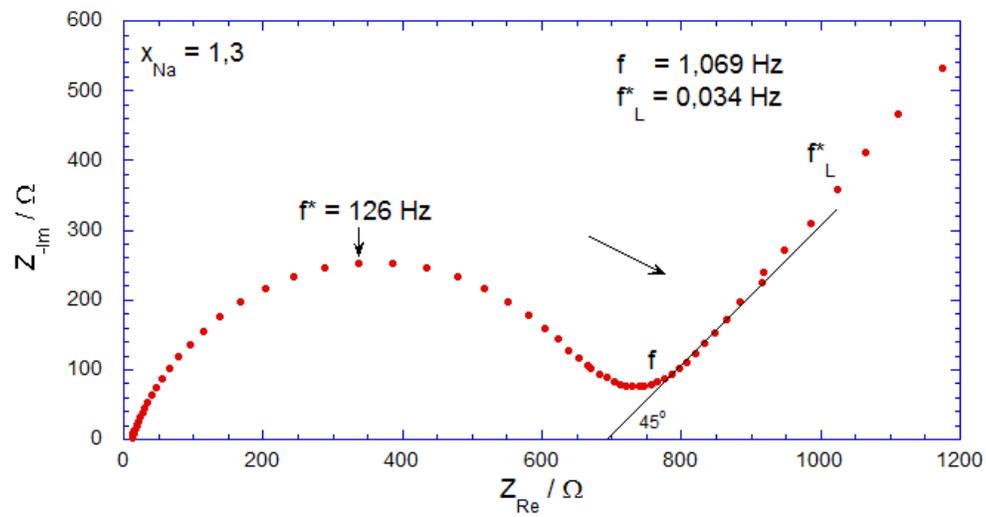
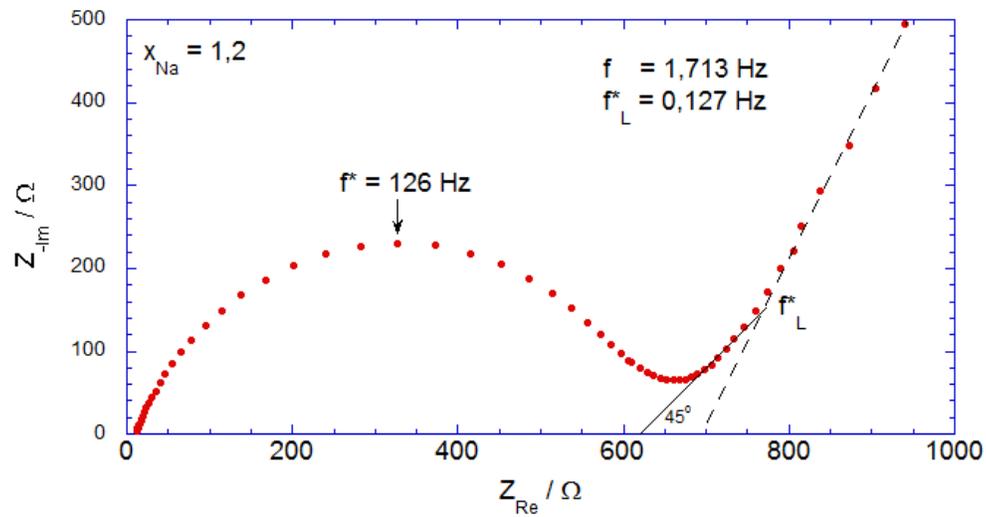
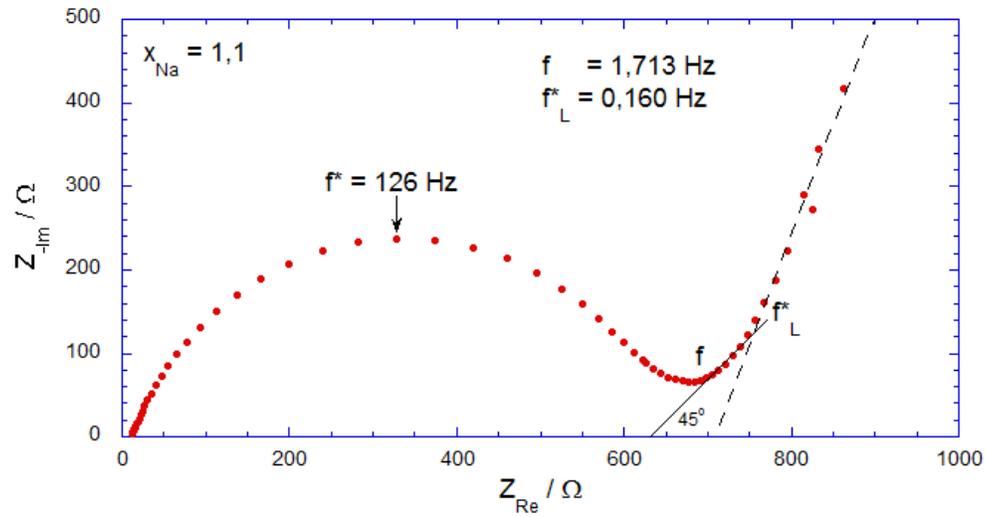
La valeur de pente de la droite définissant le domaine de Warburg permet de déterminer le coefficient de diffusion chimique apparente des ions sodium ( $D_{\text{Na}}$ ) dans le matériau. En effet, la pente  $A_w$  de la droite de Warburg à  $45^\circ$  est reliée à  $D_{\text{Na}}$  par la relation :

$$D_{\text{Na}} = \left( \frac{V_M}{\sqrt{2FS}} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{1}{A_\omega} \right)^2 \quad \text{equation 1}$$

$V_M$  en  $\text{cm}^3/\text{mole NaV}_2\text{O}_5$  :  $59 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ) est le volume molaire du composé. De plus, on a représenté la pente  $A_\omega$  de la droite de Warburg à  $45^\circ$  pour les différents teneurs en sodium dans  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1,1 \leq x \leq 1,4$ ) sur la Figure 48 et la surface géométrique est de  $0,785 \text{ cm}^2$ . La croissance de la pente  $A_\omega$  observée quand on passe de  $x = 1,1$  ( $A_\omega = 120 \text{ } \Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) à  $x = 1,4$  ( $A_\omega = 160 \text{ } \Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) suggère une décroissance de la diffusion chimique apparente des ions sodium ( $D_{\text{Na}}$ ) quand le taux d'insertion du sodium augmente. Pour évaluer  $D_{\text{Na}}$ , il faut calculer la valeur de  $|dE/dx|$  : la pente de la courbe au régime C/100 pour chaque valeur de  $x$  dans  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . La pente  $|dE/dx|$  vaut 3,27 V, 1,21 V, 1,21 V et 0,45 V pour les teneurs en sodium de 1,1, 1,2, 1,3 et 1,4 respectivement.

Le Tableau 11 rassemble les valeurs du coefficient de diffusion chimique apparent du sodium  $D_{\text{Na}}$ . On observe une baisse du coefficient de diffusion chimique apparent du sodium  $D_{\text{Na}}$ , de deux décades, de  $10^{-9,7} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour la composition  $\text{Na}_{1,1}\text{V}_2\text{O}_5$  à  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour la composition  $\text{Na}_{1,4}\text{V}_2\text{O}_5$ . Ce résultat est tout à fait cohérent avec la forte influence de la densité de courant mise en évidence sur l'efficacité de la charge après formation du composé sodié  $\text{Na}_{1,6/1,8}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Il est possible d'évaluer la longueur du chemin de diffusion  $L$  à partir de la fréquence limite  $f_L^*$  selon l'équation 2 :  $2\pi f_L^* = D_{\text{Na}}/L^2$  ; des valeurs de  $L \sim 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ , peuvent être calculées et sont inchangées sur ce domaine de composition ce qui indique qu'il n'y a pas de changement significatif de la taille des grains ou de leur morphologie.



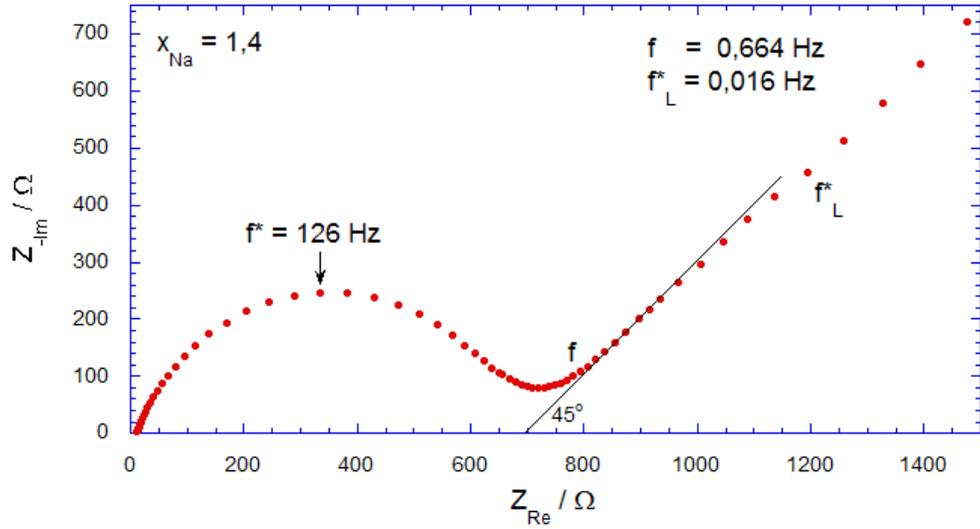


Figure 47 : diagrammes d'impédance des compositions de  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1,1 \leq x \leq 1,4$ )

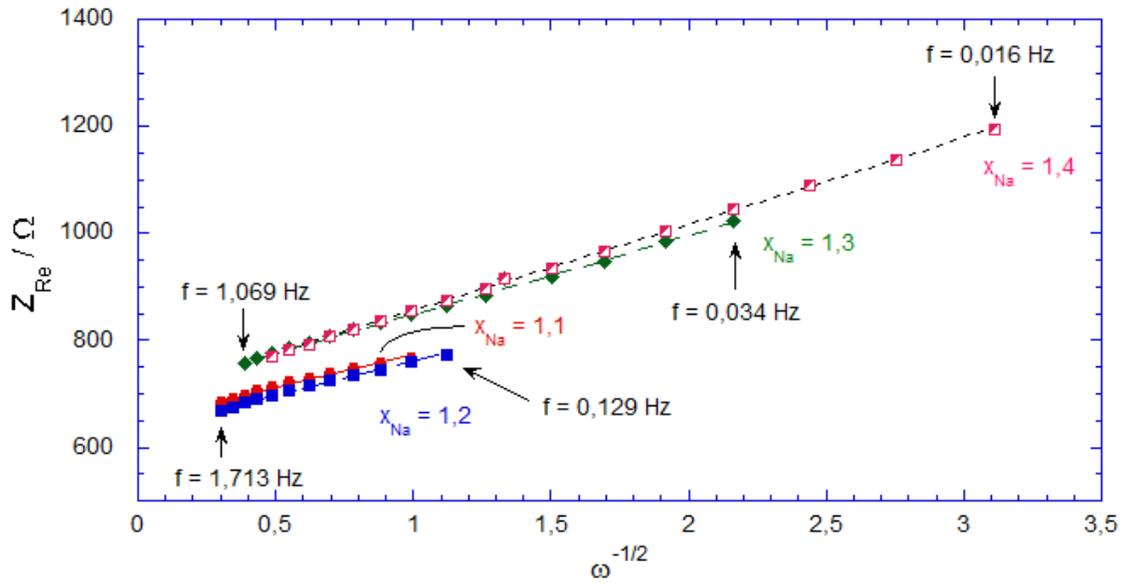


Figure 48 : évolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation du domaine de Warburg pour les compositions variant de  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1,1}\text{V}_2\text{O}_5$  à  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1,4}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Tableau 14 : coefficient de diffusion chimique apparent du sodium  $D_{Na}$  dans les compositions de  $\alpha'$ - $Na_{1+x}V_2O_5$  entre  $0,1 \leq x \leq 0,4$  à la 2<sup>ème</sup> étape de réduction.

	1,1	1,2	1,3	1,4
$ dE/dx $ (V)	3,27	1,21	1,21	0,45
$A_\omega$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )	121	128	147	162
$f^*_L$ (mHz)	127	160	34	16
$D_{Li}$ ( $cm^2/s$ )	$10^{-9,6}$	$10^{-10,3}$	$10^{-10,9}$	$10^{-12,1}$
$L / \mu m$	0,14	0,05	0,11	0,11

Ces valeurs du coefficient de diffusion chimique apparent du sodium au sein de  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  ( $\sim 10^{-10}$ - $10^{-12}$   $cm^2/s$ ) sont difficiles à comparer avec les données disponibles comme pour l'insertion du sodium dans  $Na_{0,33}V_2O_5$  <sup>23</sup> où des valeurs comprises entre  $10^{-8,5}$ - $10^{-11}$   $cm^2/s$  sont citées. En effet, pour ce dernier il s'agit d'un bronze de structure très différente, de symétrie monoclinique et de structure tridimensionnel et des sites d'insertion préférentiels existent pour intercaler les ions sodium.

Enfin, nous avons évalué également les performances d'un pentoxyde de vanadium présentant une morphologie très particulière et obtenu via un traitement de fluoration en milieu HF liquide, puis traité thermiquement sous vide à 230 °C. Ce matériau a été préparé par Pierre Bonnet de l'ICCF. Les photos MEB du composé font état de particules micrométriques en formes de calissons eux-mêmes constitués de domaines lamellaires et présentant une très importante porosité. Des mesures BET du composé réalisées par P. Bonnet de l'ICCF de Clermont-Ferrand indiquent une surface spécifique développée de 16  $m^2$ , soit une surface développée environ 20 fois supérieure à celle du composé classique utilisé dans nos études.

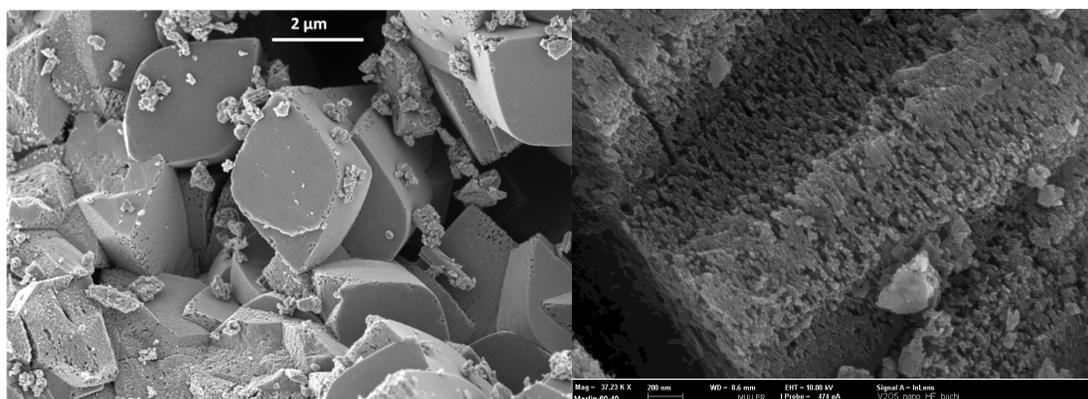


Figure 49 : Photos obtenues en microscopie à balayage électronique de  $V_2O_5$  obtenu après fluoration par HF liquide et traitement thermique.

La comparaison des diagrammes DRX du composé micrométrique et du composé obtenu après fluoration par HF liquide et traitement thermique indique des raies plus larges pour ce dernier

avec un domaine de cohérence calculé à 20 nm. Nous appellerons ce composé  $V_2O_5$  nano par la suite.

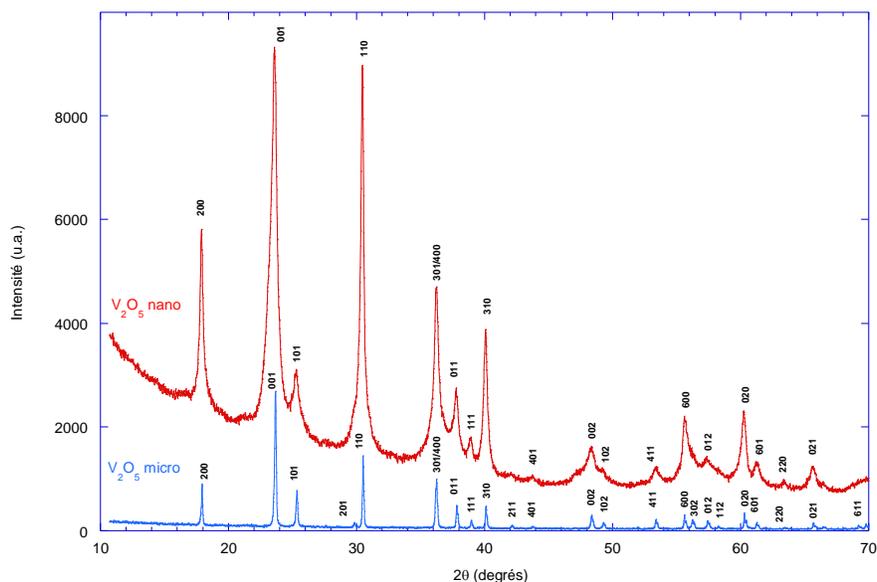


Figure 50 : Diagramme DRX de  $V_2O_5$  obtenu après fluoration par HF liquide et traitement thermique (en rouge)

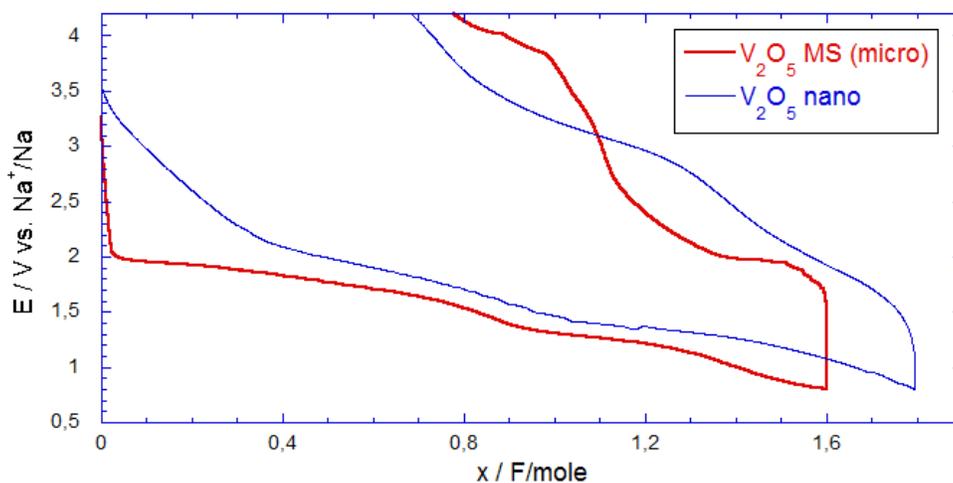
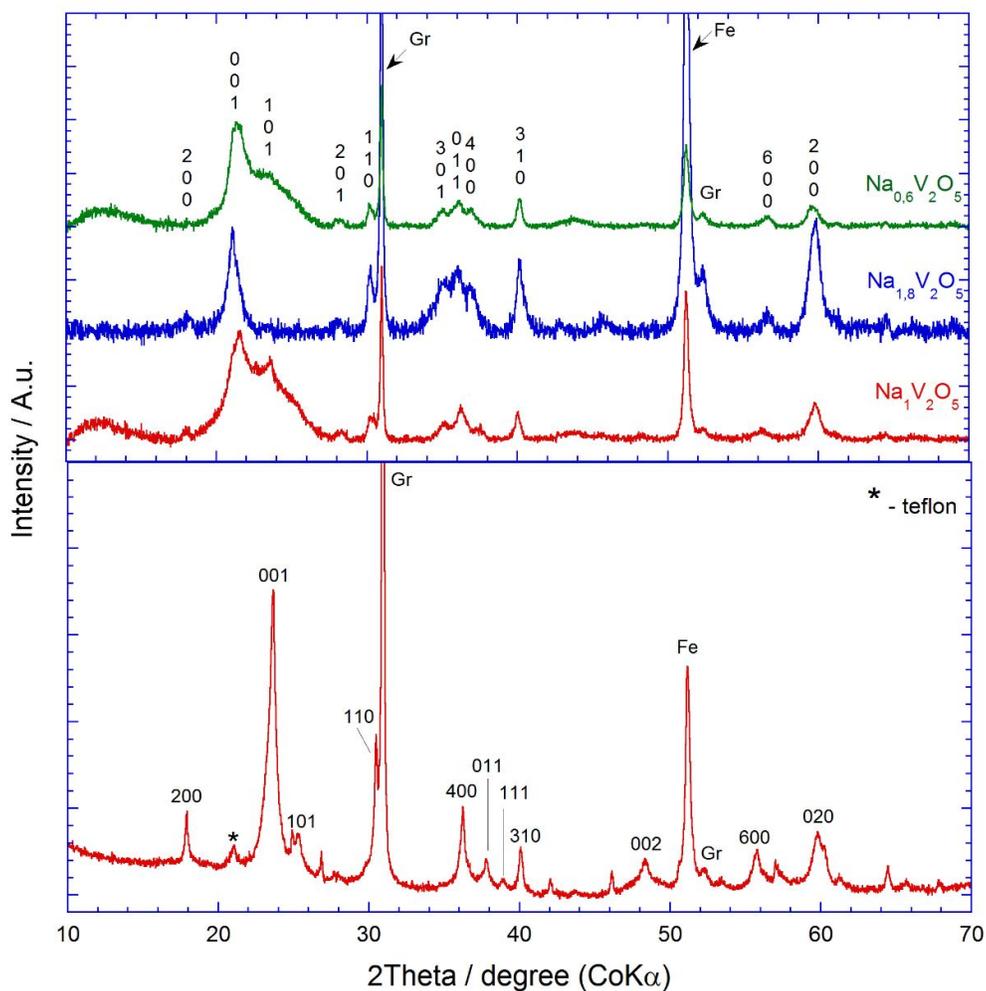


Figure 51 : Comparaison des courbes de décharge-charge de  $V_2O_5$  et de  $V_2O_5$  nano au régime C/10.

Avec cette surface active décuplée, on peut espérer des performances améliorées avec ce composé « nano ». Le chronopotentiogramme de la figure 30 réalisée à C/10 fait apparaître des points communs mais aussi des différences notables avec le comportement décrit pour  $V_2O_5$ . Si la réaction d'insertion s'effectue bien en 2 étapes vers 1,8 V et 1,4 V pour un bilan faradique de 1,7 F/mole, le profil de courbe est plus pentu. D'autre part la réaction est plus facile car l'insertion de sodium a lieu dès 3,5 V contre 2 V pour  $V_2O_5$  micrométrique. Par exemple, près de 0,4 ion sodium sont insérés pour une tension de 2V alors que la réaction commence à 2 V pour  $V_2O_5$  micrométrique. L'autre différence majeure réside dans l'efficacité remarquable de

l'oxydation qui atteint 1,1F/mole contre 0,75 au maximum à C/60 et 0,6 à C/20. Il est donc possible de désinsérer les ions sodium du bronze  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  mais également du sodium de ce bronze pour arriver à un matériau de formule approchée  $\text{Na}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Les matériaux d'électrode ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes correspondant sont rassemblés dans la *Figure 52*. Pour  $x = 1$ , on retrouve les raies caractéristiques du bronze orthorhombique  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Pour le composé très réduit  $x = 1,8$ , il y a conservation des pics de diffraction sans changement notable des paramètres de maille, tout comme pour le composé oxydé de composition  $\text{Na}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_5$ .



*Figure 52 : Comparaison des diagrammes RX du composé de départ  $\text{V}_2\text{O}_5$  nano, après réduction à  $x = 1$ ,  $x = 1,8$  et après réoxydation*

Tableau 15 : paramètres de maille orthorhombique du composé de départ  $V_2O_5$  nano, après réduction à  $x = 1$  ;  $x = 1,8$  et après ré oxydation

	a / Å	b / Å	c / Å
$V_2O_5$ nano	11,5010	3,5622	4,3710
$NaV_2O_5$ électro-formée	11,365	3,605	4,777
$Na_{1,8}V_2O_5$ (1 <sup>ère</sup> réduction)	11,320	3,602	4,857
$Na_{0,6}V_2O_5$ (1 <sup>ère</sup> oxydation)	11,321	3,600	4,818

Les courbes de cyclage galvanostatique à C/10 indiquent une perte importante de capacité entre le premier et le second cycle, puis on observe une stabilisation rapide de la capacité aux alentours de 120 mAh/g, c'est-à-dire au niveau des performances de  $V_2O_5$  micrométrique. De ce fait, on ne réussit pas à conserver l'avantage permis par  $V_2O_5$  nano en termes de capacité spécifique, ni d'ailleurs en tension de fonctionnement. Des études complémentaires devront être réalisées pour élucider ce point et tenter d'optimiser le comportement électrochimique.

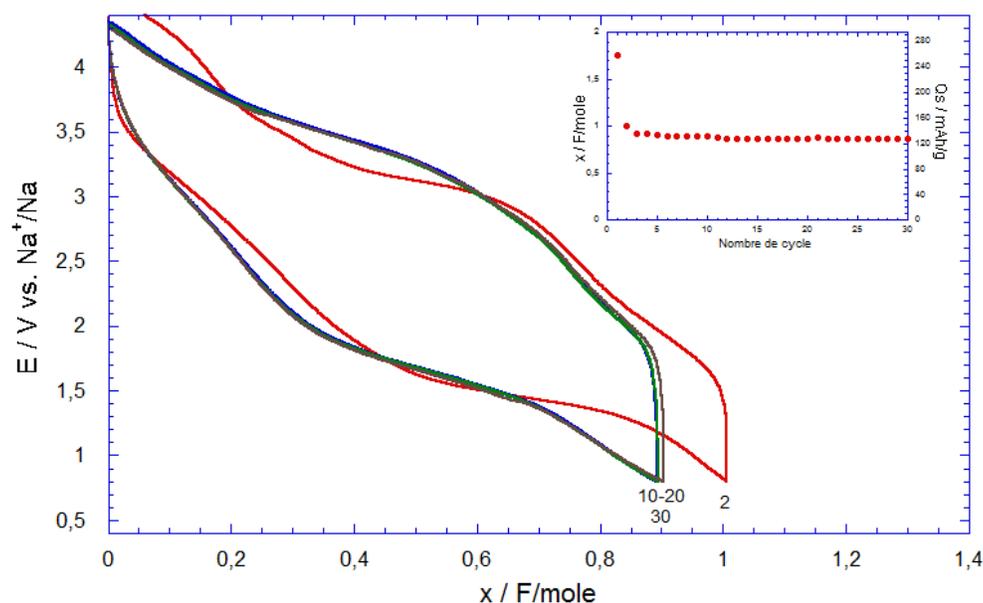


Figure 53 : comportement en cyclage galvanostatique de  $V_2O_5$  nano à C/10

#### 2-4 Conclusion

Les travaux présentés dans cette partie ont montré que la réduction de  $V_2O_5$  en milieu électrolyte sodié conduisait vers 1,8V en une seule étape à la formation irréversible du bronze orthorhombique  $NaV_2O_5$ . Sa structure a pu être déterminée sans ambiguïté par diffraction des RX et par spectroscopie Raman et affinée avec des paramètres de maille très proches de ceux de la même phase préparée à 600°C par mélange de réactifs solides. L'insertion réversible

d'ions sodium dans cette phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  caractérisée par une distance inter-feuillets importante de 4,81Å est possible en engageant 0,8 ion  $\text{Na}^+$  vers 1,6V (en cyclage) sans changement structural. Cette stabilité structurale permet une cyclabilité de plusieurs dizaines de cycles à C/5 et C/10 avec des capacités spécifiques respectivement de 90 et 120 mAh/g dans le domaine de potentiel 3.6 V-0.8 V. La tenue aux forts régimes reste problématique et les mesures cinétiques de diffusion indique effectivement une baisse sensible du coefficient de diffusion chimique du sodium de deux décades dans le domaine de composition  $0 < x < 0,8$  dans  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_5$ .

La possibilité d'améliorer ces performances ont été envisagées avec l'étude d'une forme très poreuse de  $\text{V}_2\text{O}_5$  fluoré par HF en voie liquide. Le pentoxyde de vanadium obtenu par P. Bonnet présente une porosité importante et un domaine de cohérence de 20 nm. Sa surface BET 20 fois supérieure à celle de  $\text{V}_2\text{O}_5$  commercial précédemment étudié, permet une insertion plus facile des ions sodium sans modifier le taux. Par contre, le rendement faradique charge/décharge est très en faveur de  $\text{V}_2\text{O}_5$  nano. Malgré une capacité spécifique très supérieure récupérée en charge avec 200 mAh/g, il est impossible de la stabiliser au-delà de 120 mAh/g. Des perspectives d'amélioration notamment par des opérations de coating par du carbone sont à prévoir tout comme la compréhension de la baisse de capacité pour le pentoxyde de vanadium nano.

### 3-Étude électrochimique et structurale du système Li// $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 3-1. Introduction

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ses dérivés comme les oxydes mixtes M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5+y</sub> et les bronzes M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été très étudiés comme matériaux d'insertion du lithium. En effet, l'introduction de cations de nature et de valence variées donne accès à une grande palette de composés à structure 2D ou 3D selon le cation incorporé (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> etc..). Un certain nombre de ces composés a été étudié avec au final des propriétés intéressantes dues à leur forte densité d'énergie<sup>32-37</sup>. Parmi eux cependant, le bronze lamellaire  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été très peu étudié alors que le bronze au sodium Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de structure rigide 3D connu pour présenter un comportement électrochimique complexe a été étudié en détail notamment au laboratoire<sup>38-42</sup>.

Seule une étude préliminaire des propriétés d'insertion du lithium dans  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été réalisée<sup>18,43,44</sup>. Ainsi l'insertion de 1 Li par mole de bronze semble possible mais des comportements électrochimiques contradictoires sont obtenus sans étude structurale à l'appui<sup>18,43</sup>. De ce fait le mécanisme de réaction reste inconnu même si données qualitatives concernant des films de  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soulignent une rechargeabilité potentiellement intéressante<sup>44</sup>.

À côté de la synthèse tout solide développée par Pouchard et coll.<sup>26,27</sup> à partir de NaVO<sub>3</sub> et VO<sub>2</sub> à 600°C sous argon,  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est majoritairement préparé par voie hydrothermale à 180-200 °C pendant 24 heures ou plusieurs jours par les chimistes<sup>18, 43-44</sup> mais aussi par les physiciens intéressés par ses propriétés magnétiques<sup>45-47</sup>

La synthèse électrochimique originale développée précédemment pour obtenir ce bronze au sodium, combinée à l'absence de données fiables sur  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nous a incité à étendre nos études aux propriétés d'insertion du lithium dans ce matériau d'électrode après avoir démontré des caractéristiques intéressantes vis-à-vis de l'insertion électrochimique du sodium.

#### 3-2. Étude électrochimique de $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Cette partie concerne l'étude de l'intercalation du lithium au sein de  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formé électrochimiquement. Au préalable, une électrode de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (surface géométrique de 0,785 cm<sup>2</sup> ; 10 mg de matériau actif/cm<sup>2</sup>) a été réduite à courant constant à C/20 en milieu 1 M NaClO<sub>4</sub>/carbonate de propylène de sorte à atteindre la composition x = 1 dans  $\alpha'$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Une période de relaxation de quelques heures est observée après réduction afin d'avoir une répartition la plus homogène du sodium dans le matériau hôte. La pile est démontée en boîte à gants sous argon et l'électrode  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électrochimiquement formée est rincée ensuite au carbonate de diméthyle (DMC) pour éliminer l'électrolyte. Cet échantillon est ensuite monté dans une nouvelle pile bouton mais cette fois en face d'une négative de lithium et avec un électrolyte lithié carbonate de propylène/LiClO<sub>4</sub> 1 M.

Sur la *Figure 54*, on compare les images MEB de la phase parent  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec la phase  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électrochimiquement formée. On observe une distribution régulière des grains de la phase parent avec des grains de taille micrométrique. Quant à la phase  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> électroformée, on voit au sein de l'électrode composite des petites particules, attribuées au noir d'acétylène et au graphite, qui entourent les plus grand particules  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et il semble que le processus électrochimique n'influence pas la forme ainsi que la taille des grains.

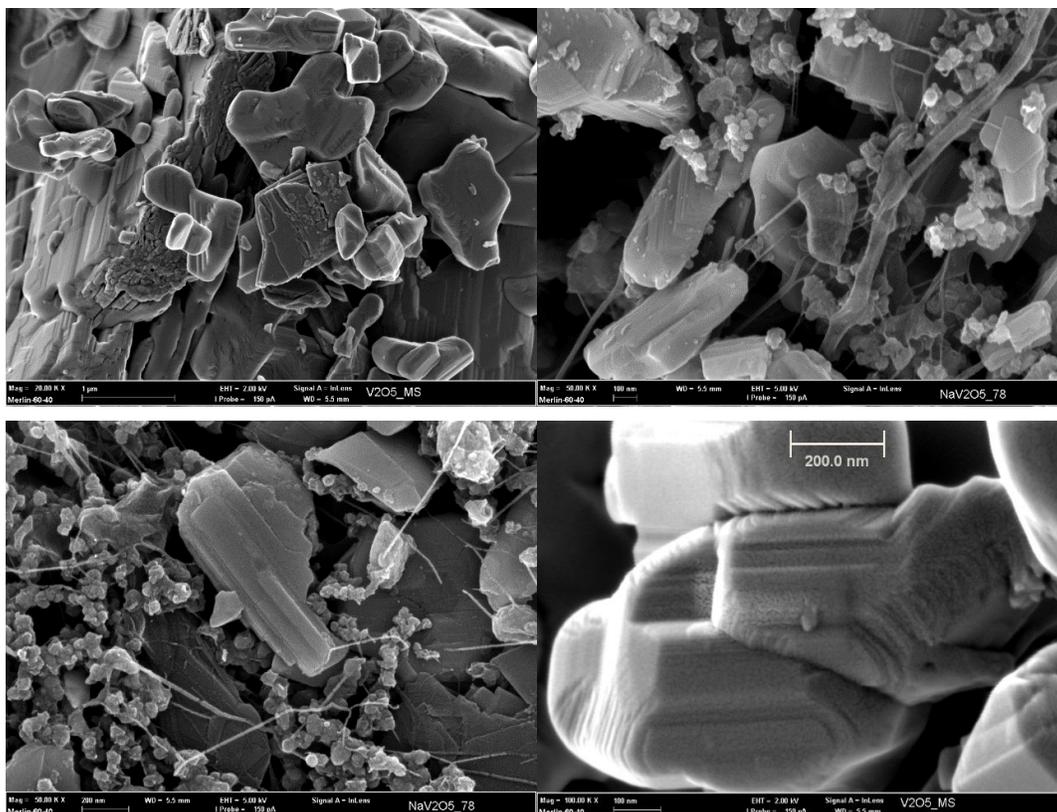
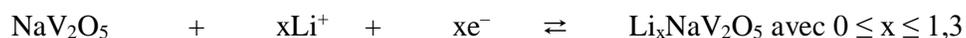


Figure 54 : images MEB de phase  $\alpha$ - $V_2O_5$  en poudre (a, b) et de l'électrode composite  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  électrochimiquement formée (c, d)

La Figure 55 représente les premières courbes galvanostatiques de décharge-charge de  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  en milieu 1 M  $LiClO_4$ /carbonate de propylène dans la fenêtre de potentiel 1,0-4,0 V réalisées aux régimes C/10, C/20 et au régime très faible C/60. La réaction d'intercalation électrochimique s'écrit :



Quelles que soient les conditions de régime, les trois courbes de réduction sont quasi superposables jusqu'à  $x \sim 0,8$ . Les courbes de réduction peuvent être séparées en trois parties. Au début de l'intercalation ( $0 < x \leq 0,2$ ), l'ion lithium s'insère dans  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  avec une variation du potentiel de travail qui suggère un domaine de solution solide. Ensuite, on observe un plateau de potentiel à 2,05 V pour  $0,2 \leq x \leq 0,8/0,95$  selon le régime. Ce domaine fait penser à un mécanisme biphasé. Après le domaine biphasé, un autre domaine de solution solide peut être suggéré pour  $0,8/0,95 \leq x \leq 1,3$ . À la fin de la première réduction,  $NaV_2O_5$  peut recevoir 1,1 ions lithium/mole au régime C/10 contre 1,17 ion lithium au régime C/20 et 1,32 ions au régime très faible C/60.

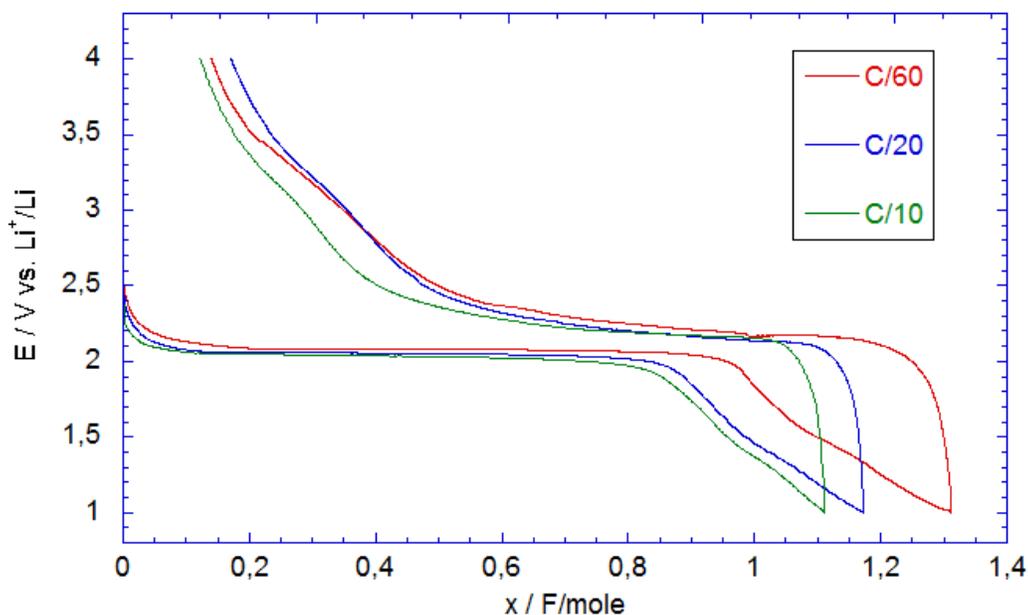


Figure 55 : chronopotentiogramme du premier cycle (réduction-oxydation) du réseau hôte  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  électrochimiquement formé sur la fenêtre 1,0-4,0 V au régime C/60 ; C/20 et C/10

L'observation des premières courbes d'oxydation, permet de mettre en évidence une extraction incomplète de l'ion lithium. Il faut noter qu'une petite quantité d'ion lithium environ 0,2 n'est pas extraite. Ces ions lithium restent dans la structure : 0,12 ; 0,17 et 0,14 ion/mole aux régimes C/10, C/20 et C/60, respectivement.

La Figure 56 représente la courbe en voltampérométrie cyclique de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  à faible vitesse de balayage ( $4 \mu\text{V/s}$ ). La courbe en réduction montre un pic cathodique bien défini à 2 V, correspondant à l'insertion du lithium sur le plateau de la courbe galvanostatique. Au retour, la courbe se présente sous la forme d'un pic anodique plus large et peu intense. Le rapport  $Q_{\text{Ox}}/Q_{\text{Red}}$  de 0,92 confirme que le processus d'extraction du lithium n'est pas quantitatif. Il faut noter également une seconde étape d'oxydation qui s'étale de 2,8V à 4V d'ailleurs en bon accord avec la chronopotentiométrie (Figure 55). Cette allure différente peut faire penser à un mécanisme d'extraction différent de celui d'insertion, comme vont le suggérer aussi les calculs de diffusion chimique du lithium à partir des variations d'intensité du pic cathodique et anodique.

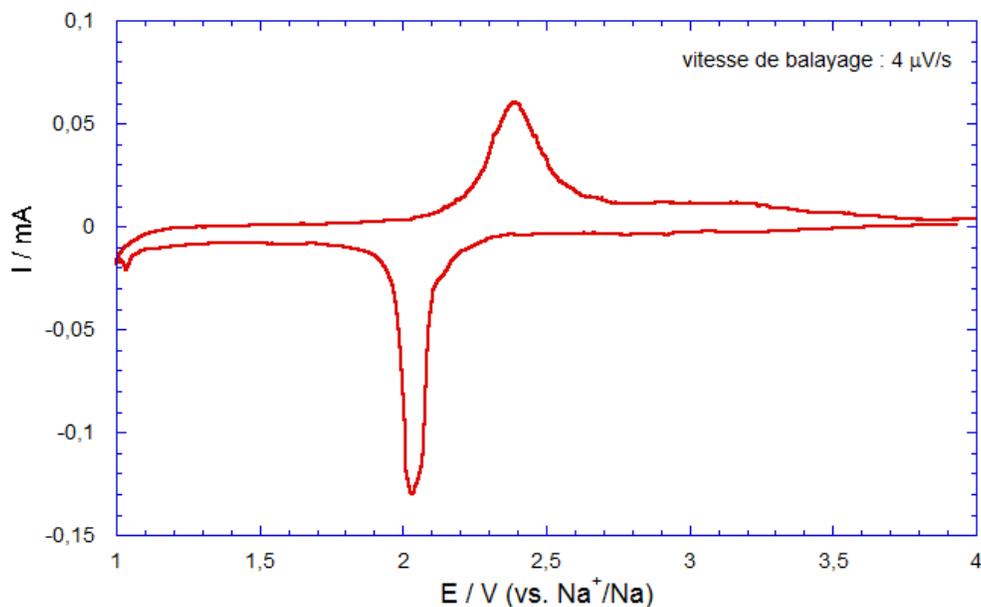


Figure 56 : courbe de voltampérométrie cyclique de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  à  $4 \mu\text{V/s}$  entre 1-4 V

Le coefficient de diffusion apparent du lithium ( $D_{\text{Li}}$ ) peut être évalué grâce à la relation de la relation de Randles-Sevcik qui décrit pour un système réversible l'évolution des courants de pics en fonction de la vitesse de balayage  $v$  selon :

$$i_p = 0,4463nFAC \left( \frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2}$$

qui devient à  $25^\circ\text{C}$  :

$$i_p = 268000n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

Avec :  $i_p$  : courant de pic (A),  $n$  le nombre d'électrons impliqué dans la réaction élémentaire ( $n = 1$ ),  $A$  la surface d'électrode ( $0,785 \text{ cm}^2$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ C/mole}$ ),  $C$  concentration initiale de l'espèce redox considérée ( $0,017 \text{ mol/cm}^3$ ),  $v$  la vitesse de balayage ( $\text{V/s}$ ),  $R$  la constant des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J/K.mole}$ ),  $T$  la température ( $^\circ\text{K}$ ).

L'influence de la vitesse de balayage est résumée dans la figure 36 pour une gamme de 2 à  $100 \mu\text{V/s}$ . Les valeurs de courant de pic de réduction et oxydation varient linéairement avec  $v^{1/2}$  sur l'ensemble de la gamme de vitesse, mais l'évaluation du coefficient de diffusion chimique du lithium conduit à des valeurs supérieures lors de l'extraction ( $1,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) contre  $2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le processus de réduction. Cela renforce l'hypothèse de mécanismes différents en réduction et oxydation.

Ces ordres de grandeur  $10^{-9}/10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  sont pertinents avec des valeurs usuellement reportées dans la littérature pour une grande variété de composés d'insertion du lithium.

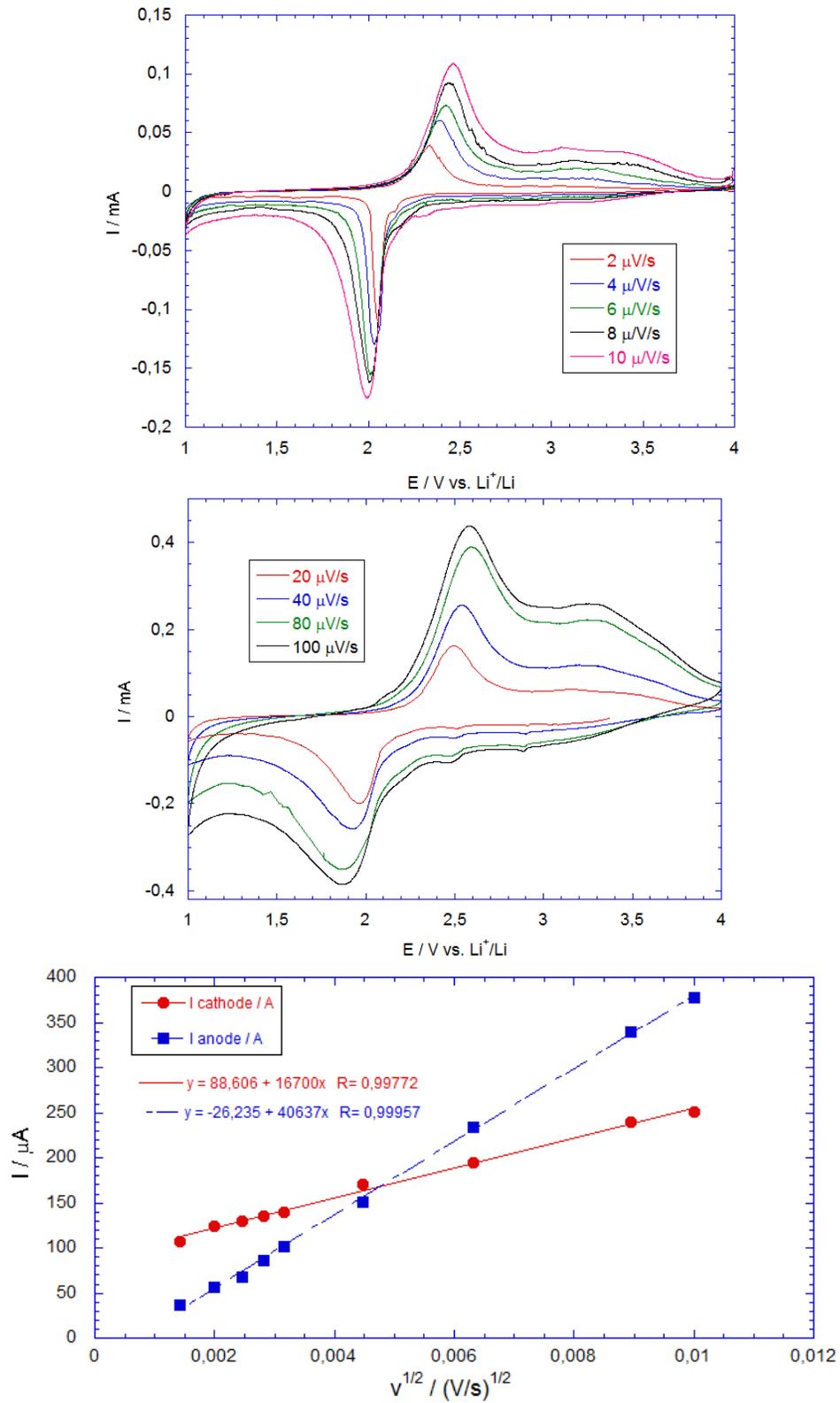
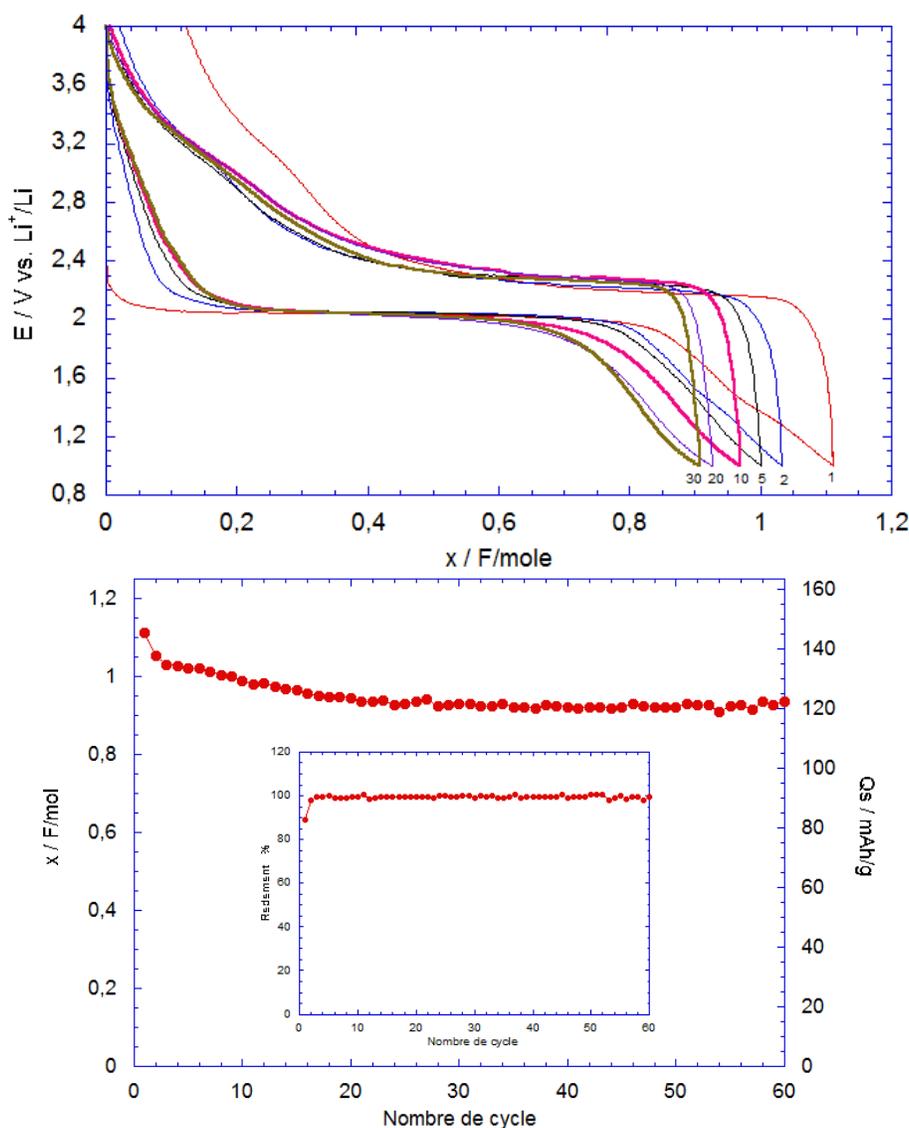


Figure 57 : évolution des courbes de voltampérométrie cyclique de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  en fonction de  $v$  dans la gamme de vitesse de 2  $\mu\text{V/s}$  à 100  $\mu\text{V/s}$  et évolution de l'intensité des pics cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage  $v^{1/2}$

Sur la *Figure 58a*, on a reporté les courbes de cyclage de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  au régime C/10 ( $j = 13,1 \text{ mA/g}$  ;  $j = 150 \mu\text{A/cm}^2$ ) dans la fenêtre de potentiel 1-4 V. Dès le 2<sup>ème</sup> cycle, la totalité des ions insérés en réduction est des-insérée en oxydation. La 2<sup>ème</sup> courbe décharge-charge montre une insertion de 1,05 ion lithium (137 mAh/g). Il faut noter l'absence de polarisation des courbes en réduction et une baisse du bilan faradique de 0,15 F/mole après une vingtaine de cycles puis une très bonne stabilité est établie au moins jusqu'au 60<sup>ème</sup> cycle. Les propriétés de cyclage de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sont marquées par une très bonne efficacité coulombique avec un excellent rendement, proche de 100% au régime C/10.



*Figure 58 : (a) courbes de décharge-charge de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  en fonction du nombre de cycles à C/10 entre 4 V et 1 V ; (b) évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles à C/10*

L'évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles est représentée sur la *Figure 58b*. On visualise très bien la diminution du bilan faradique pendant la première dizaine cycle, suivie d'une stabilité autour de 0,9 ion lithium soit une capacité spécifique de 120 mAh/g. Ces valeurs sont supérieures à celles mentionnées dans le travail de

Hu <sup>43</sup> qui n'apporte pas de preuve expérimentale alors qu'aucune donnée de rechargeabilité n'est présente dans l'article de Bouhedja <sup>18</sup>.

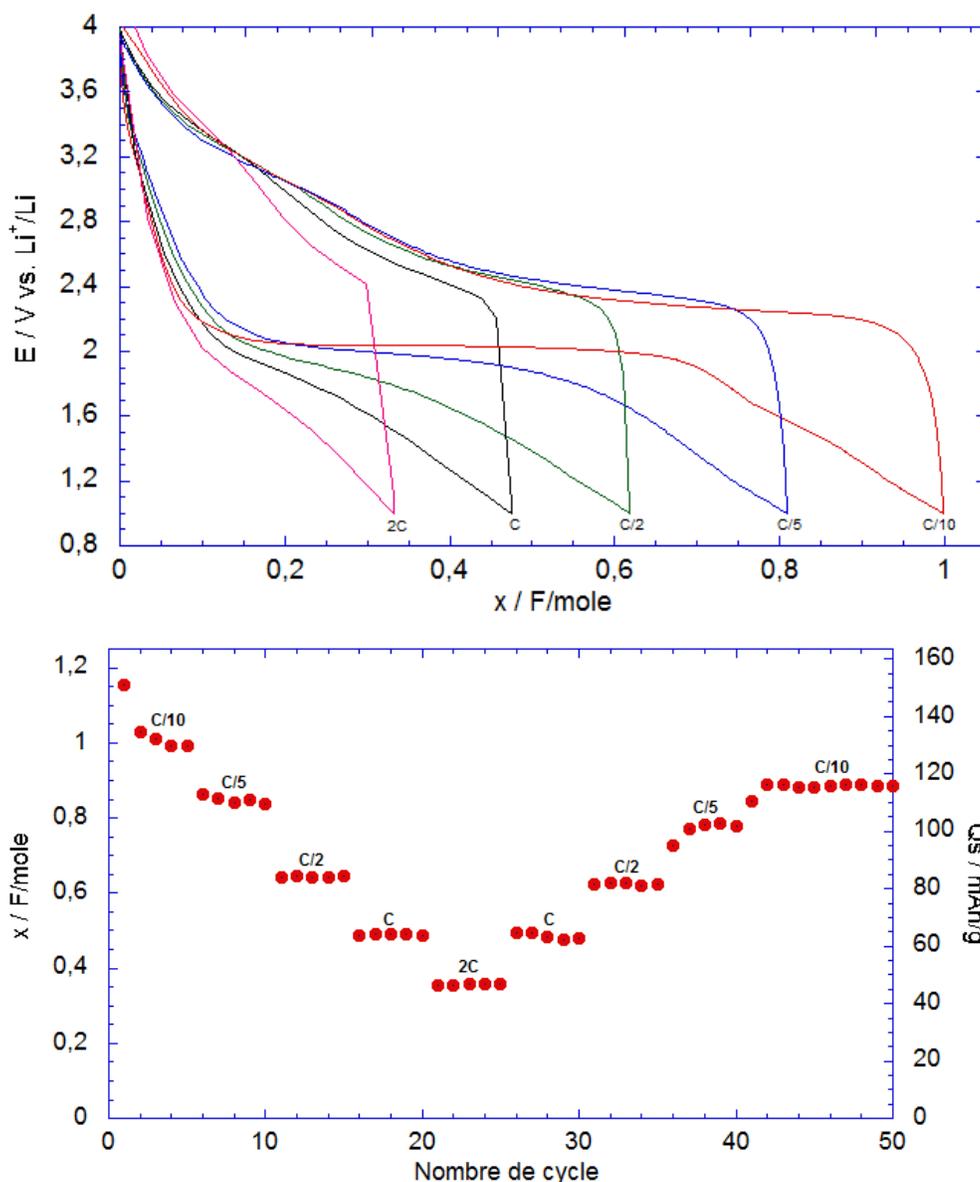


Figure 59 : (a) influence de la densité de courant sur les courbes de décharge-charge de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  entre 4 et 1V ; (b) évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour différents régimes de C/10 à 2C

Les performances de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sont étudiées en fonction de la densité de courant aux régimes de C/10 à 2C entre 1V et 4 V, et sont représentées sur la Figure 59a. On observe un raccourcissement du plateau à 2 V et une polarisation plus marquée des courbes de décharge-charge de l'électrode dès que le régime augmente avec une diminution sensible du bilan faradique avec le régime. D'après la Figure 59b, quel que soit le régime considéré, la stabilisation de la capacité obtenue à un régime donné, est maintenue. Le réseau hôte peut intercaler respectivement 1 ion lithium au régime C/10 (130 mAh/g) ; 0,8 au régime C/5 (105 mAh/g) ; 0,6 (80 mAh/g) au régime C/2 ; 0,48 (~65 mAh/g) au régime C et 0,35 (45 mAh/g)

au régime 2C. La diminution rapide et importante du bilan faradique en fonction du régime est un point faible de ce composé sur lequel des efforts restent à faire. Cependant, après l'application du plus fort régime et une capacité très faible de 0,35 F/mole, le matériau n'est pas endommagé car on retrouve un bilan faradique de 0,85 F/mole (~120 mAh/g) pour le régime C/10.

### 3-3 Caractérisation des changements structuraux du système $\text{Li}/\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ pendant le premier cycle de décharge-charge

Cette partie concerne l'étude de l'évolution structurale du système  $\text{Li}/\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  lors du 1<sup>er</sup> cycle de décharge-charge par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. Les compositions  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  étudiées, correspondant aux différents taux d'intercalation du lithium, ont été obtenues en mode galvanostatique au régime C/20 et sont indiquées par des pointés en vert sur la Figure 60.

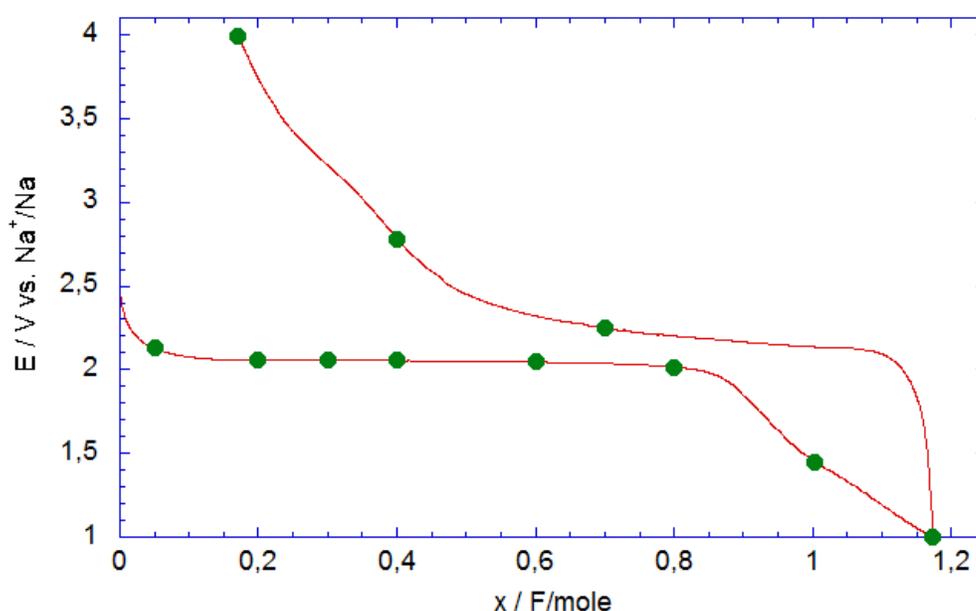


Figure 60: courbe galvanostatique de  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  au régime C/20 dans le domaine de potentiel 1-4 V

L'évolution des diagrammes RX des électrodes  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 1,16$ ) est présentée sur la Figure 61. Au début de l'insertion du lithium ( $0 \leq x \leq 0,2$ ), on observe un décalage vers les bas angles de la raie principale 001 de  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ; ceci indique une expansion de la distance inter-feuillets durant l'insertion du lithium des tout premiers ions lithium. Cette remarque est valable aussi pour la raie 002 beaucoup moins intense vers  $44^\circ$ . La phase  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  est maintenue jusqu'au bilan faradique de 0,2 sans apparition d'aucune nouvelle phase. On conserve la symétrie orthorhombique et des paramètres de maille voisins de ceux de départ.

À partir de  $x = 0,3$ , on note l'apparition d'une nouvelle raie très intense à  $20,4^\circ$  puis pour  $x = 0,4$ , cette raie croît rapidement avec l'apparition supplémentaire des raies situées à  $27,3^\circ$  et  $34^\circ$ ,  $41,5^\circ$  et  $55^\circ$ . Ceci marque le début d'un domaine biphasé (la transformation de la phase sodiée en une phase lithiée), correspondant au plateau à 2 V dans la courbe galvanostatique. Quand on observe un agrandissement des diagrammes DRX dans la zone angulaire  $19^\circ\text{-}24^\circ$  sur

la Figure 61, l'intensité de la raie principale (001) de la phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  diminue progressivement avec x au profit de la raie à  $20,4^\circ$  qui croit et se décale de  $20,4^\circ$  pour  $x = 0,3$  à  $20,2^\circ$  pour  $x = 1$ . Cette tendance indique une augmentation du paramètre inter-feuillets du nouveau système lithié dans l'hypothèse probable d'un matériau lamellaire.

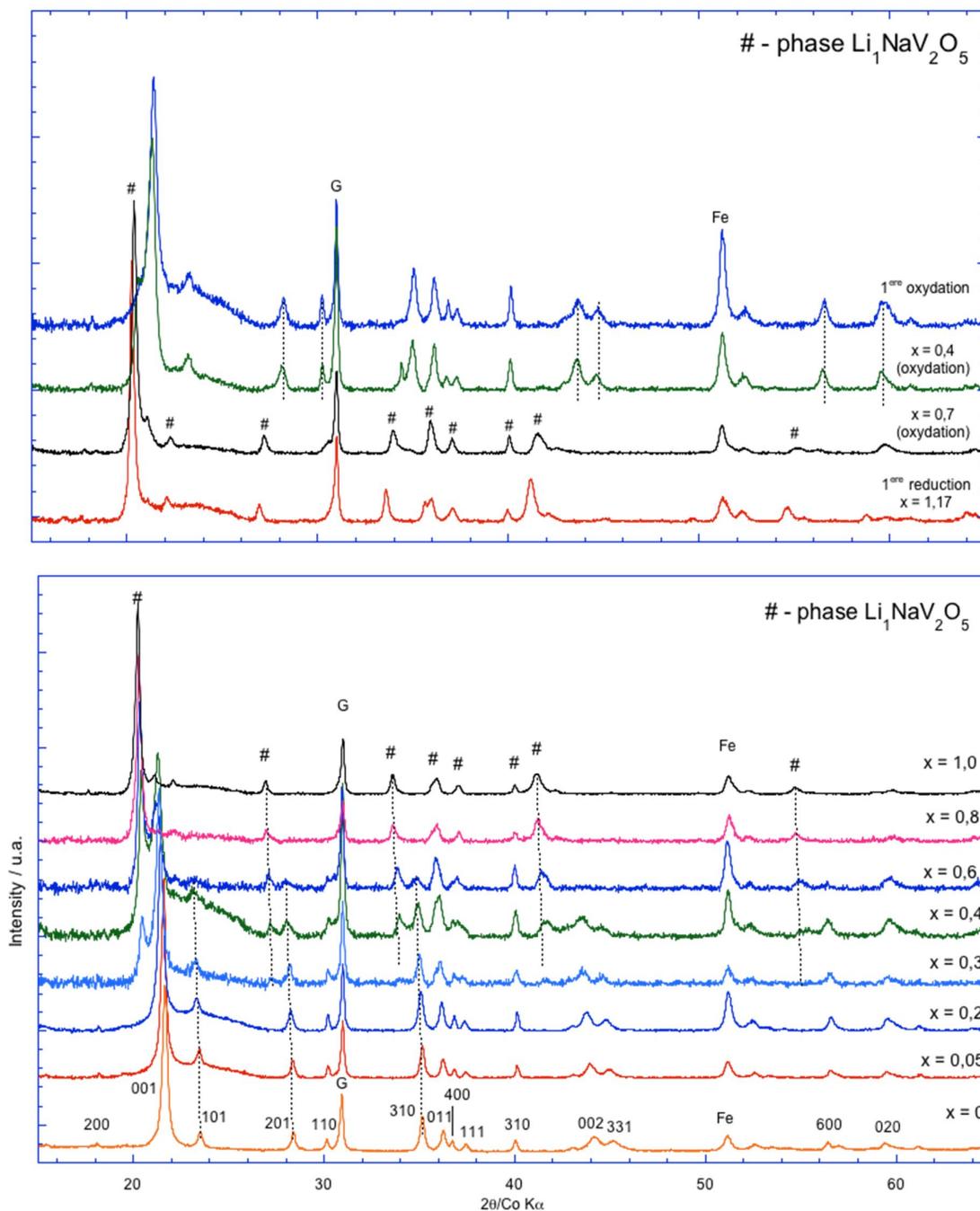


Figure 61: évolution des diagrammes RX de  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  pour le 1<sup>er</sup> cycle décharge-charge à C/20

La transformation de phase se produit complètement à  $x = 0,8$ , les principaux pics de diffraction RX de la phase initiale  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ayant totalement disparu : (001), (101), (201) et (310).

La comparaison des diagrammes de diffraction RX pour des électrodes ré-oxydées telles que le taux  $x = 0,4, 0,7$  est reportée dans la *Figure 61* et *Figure 62* (zoom). On a reporté également le diagramme pour le point de fin de charge c'est-à-dire  $x = 0,17$ . Les deux diagrammes RX à  $x = 0,7$  et  $0,4$  montrent la réapparition de la phase initiale  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $x = 0,7$ ) avec les pics (001) et (101) situés à  $21,3^\circ$  et  $23,2^\circ$ , respectivement ; la disparition progressive de la phase lithiée dont les pics principaux (002) et (102) situés à  $20,4^\circ$  et  $22,3^\circ$  décroissent ( $x = 0,4$  en oxydation). Enfin, après le 1<sup>er</sup> cycle ( $x = 0,17$ ), on retrouve le diagramme RX de la phase initiale  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

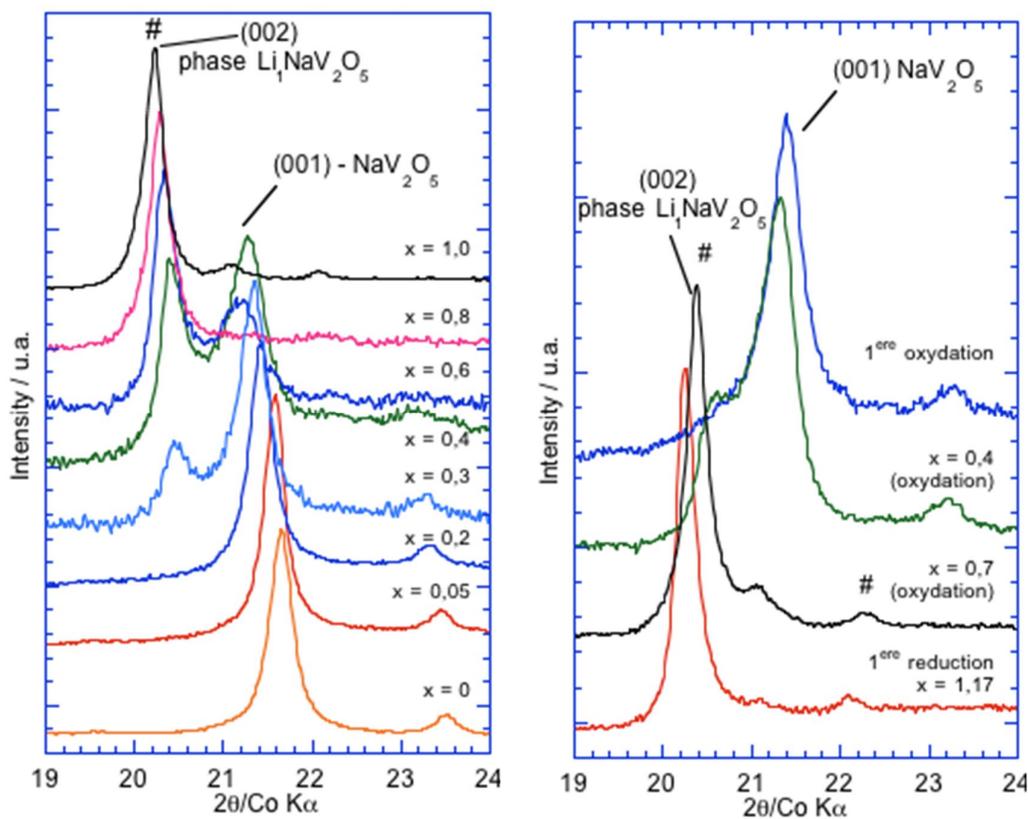


Figure 62: agrandissement de l'évolution des diagrammes RX de  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  en 1<sup>er</sup> cycle décharge-charge à C/20 dans la zone angulaire  $19^\circ$ - $24^\circ$

Sur la *Figure 63*, on reporte les paramètres de maille calculés pour chaque stœchiométrie  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  pendant le 1<sup>er</sup> cycle décharge-charge en fonction du taux d'insertion du lithium  $x$ . Au départ ( $x = 0$ ), l'indexation de ce diffractogramme permet de proposer la phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  avec les paramètres de maille :  $a = 11,329 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,612 \text{ \AA}$  et  $c = 4,791 \text{ \AA}$ . Pour  $0,05 \leq x \leq 0,6$ , on observe un décalage progressif vers les petits angles des raies principales (001), (101), (201) et (110) situés à  $21^\circ$ ,  $23,2^\circ$ ,  $28,3^\circ$  et  $30,4^\circ$  respectivement de la phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  qui reflète le changement des paramètres de maille de phase initiale, en l'occurrence une augmentation des paramètres  $a$  et  $c$ .

Le paramètre «  $a$  » diminue à peine de  $11,329$  à  $11,324 \text{ \AA}$  entre  $0,05 \leq x \leq 0,3$ , puis augmente fortement de  $11,324$  à  $11,392 \text{ \AA}$  entre  $0,3 \leq x \leq 0,6$ . De plus, une augmentation linéaire du paramètre «  $c$  » est observée de  $4,776$  à  $4,865 \text{ \AA}$  dans cet intervalle de composition, ce qui

reflète l'expansion de l'espace inter-feuillets des couches d'oxyde de vanadium en raison de la présence croissante d'ions lithium. Le paramètre « b » évolue de manière négligeable entre 3,607 Å et 3,612 Å, confirmant le fait que l'axe b est le chemin de diffusion de l'ion lithium. Après le 1<sup>er</sup> cycle, on retrouve la structure initiale  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec les paramètres de maille : a = 11,330 Å, b = 3,601 Å et c = 4,822 Å. Ces valeurs sont quasiment égales à celles de la phase initiale.

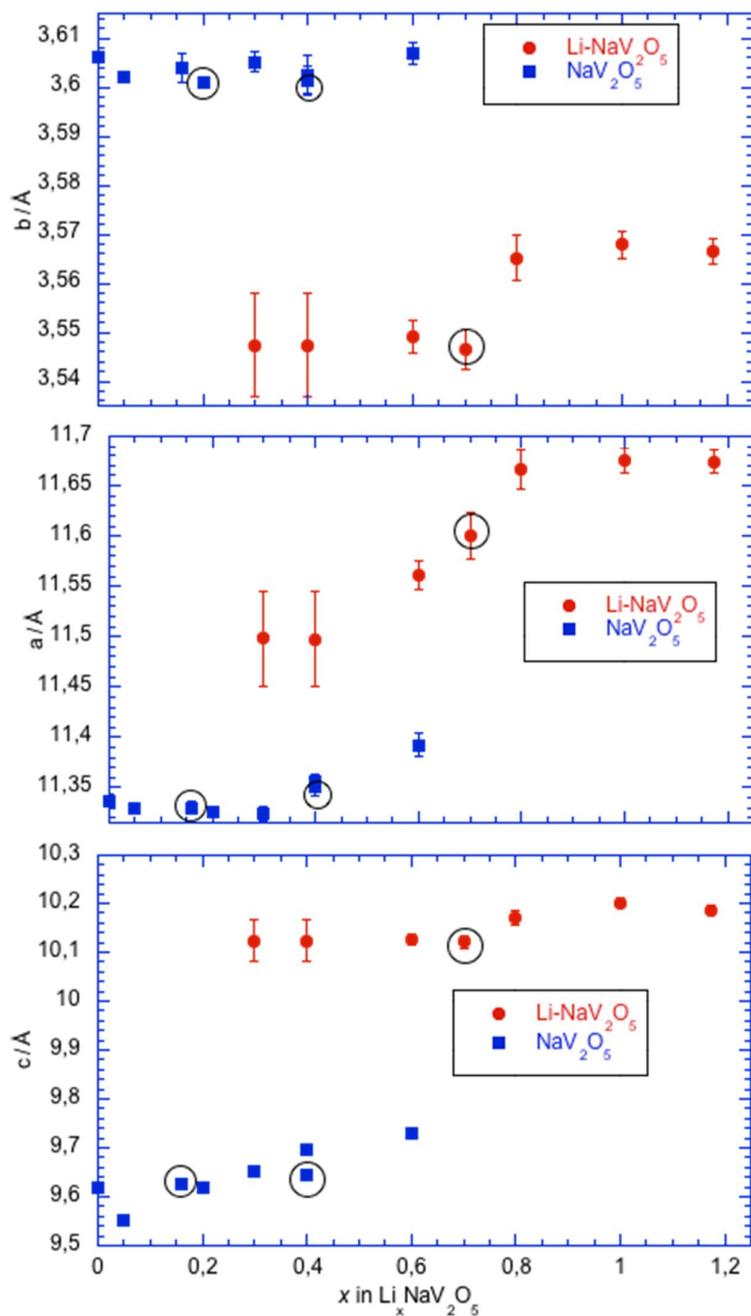


Figure 63 : évolution des paramètres de maille calculés pour chaque phase «  $\delta\text{-LiNaV}_2\text{O}_5$  » pendant le 1<sup>er</sup> cycle décharge-charge à C/20 en fonction du taux d'insertion global du lithium. Le point en cercle présente la première oxydation

Une des hypothèses pour déterminer la structure de la phase lithiée obtenue durant l'insertion du lithium, est la phase  $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$  avec le groupe d'espace  $\text{Pmn}2_1$ . Sur la Figure 64, on présente le diffractogramme RX de l'électrode  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  à la fin de la 1<sup>ère</sup> réduction ( $x = 1,17$ ) avec son indexation dans le groupe d'espace  $\text{Pm}2_1\text{n}$ . L'inversion des paramètres b et c par rapport à la structure décrite dans la fiche JCPDS 01-089-8319<sup>35</sup> nous permet une comparaison plus aisée avec les autres structures  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  rencontrées.

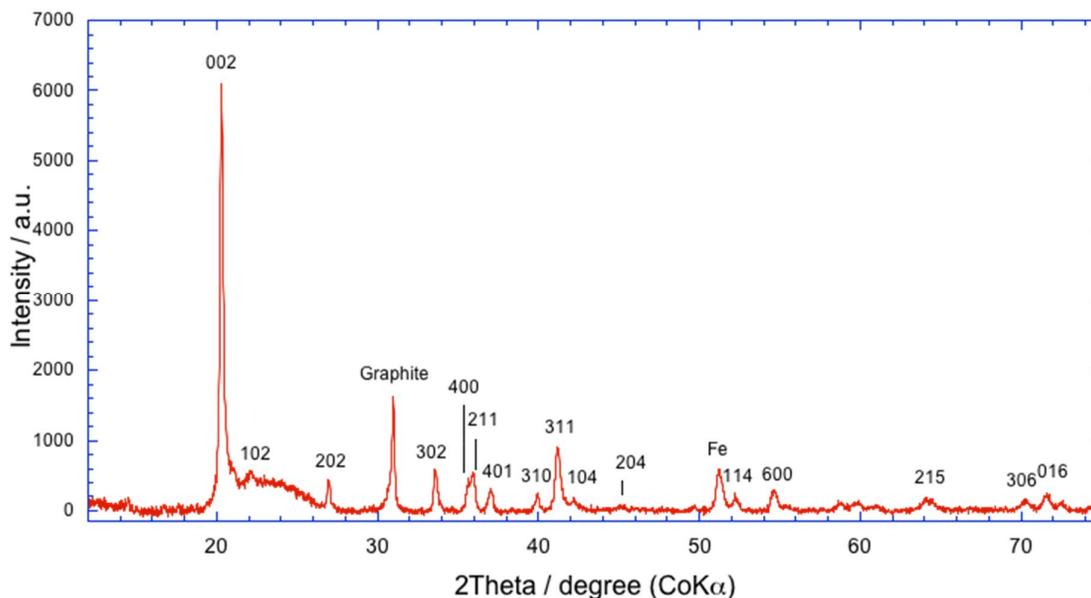


Figure 64 : diffractogramme RX de l'électrode  $\text{Li}_1\text{NaV}_2\text{O}_5$  indexé dans  $\text{Pm}2_1n$

Cette phase lithiée est observée à partir de  $x = 0,3$  par les raies à  $20,4^\circ$ ,  $27,3^\circ$  et  $34^\circ$ ,  $41,5^\circ$  et  $55^\circ$ . Sur la base de l'indexation proposée ci-dessus, de type  $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ , on a pu déterminer l'évolution des paramètres de maille orthorhombique de la nouvelle phase. Les paramètres de cette phase ne varient pratiquement pas, les variations calculées n'excèdent guère 1% : négligeable pour  $b$  (0,5%),  $c$  (0,7%) et  $a$  (1,3%). Cette nouvelle phase sodiée et lithiée présente donc les paramètres de maille  $a = 11,714 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,543 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,175 \text{ \AA}$ . Sur le Tableau 16, on rassemble les paramètres de mailles pour les structures  $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$  ;  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  électro-formée et la phase lithiée  $\text{LiNaV}_2\text{O}_5$ .

Tableau 16 : comparaison des paramètres de maille pour les structures  $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$  ;  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  et la phase lithiée  $\text{LiNaV}_2\text{O}_5$

	$\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 6	$\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ formé électrochimiquement	Phase lithiée $\text{LiNaV}_2\text{O}_5$
$a / \text{Å}$	11,20	11,34	$11,714 \pm 0,007$
$b / \text{Å}$	3,56	3,61	$3,543 \pm 0,004$
$c / \text{Å}$	9,91 ( $c/2 = 4,95$ )	4,81	$10,175 \pm 0,004$ $c/2 = 5,08$

Ces mêmes électrodes examinées par diffraction des rayons X ont été également étudiées par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus en fonction de  $x$  dans  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  sont présentés sur la Figure 65. Pour  $x = 0$ , on observe les bandes caractéristiques de  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  à  $89$ ,  $178$ ,  $230$ ,  $262$ ,  $303$ ,  $420$ ,  $443$ ,  $530$ ,  $685$  et  $970 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les composés totalement réduits  $x_{\text{Li}} = 1$  et  $x_{\text{Li}} = 1,15$  on observe une nouvelle signature correspondant à la nouvelle phase de structure de

type  $\delta$ -LiNaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec deux modes haute fréquence bien marqués à 915 et 883 cm<sup>-1</sup> et 3 modes de faible intensité à 204, 318 et 440 cm<sup>-1</sup> et aucun mode entre 500 et 850 cm<sup>-1</sup>. Pour les taux intermédiaires  $x=0,3$  et  $0,6$  on a des spectres qui contiennent les bandes caractéristiques des deux systèmes purs,  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et LiNaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la proportion de ce dernier étant plus forte pour  $x_{Li} = 0,6$  comme attendu.

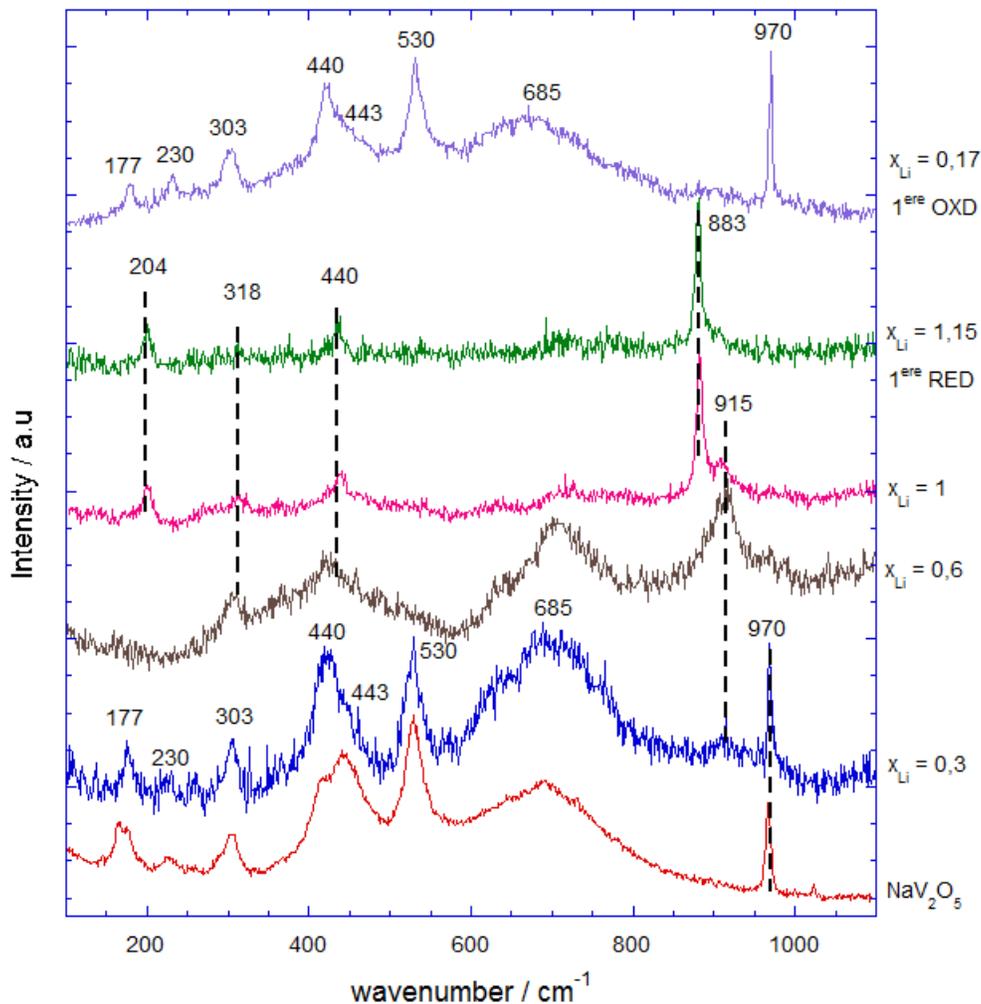


Figure 65: évolution des spectres Raman en fonction de la teneur du lithium dans  $\alpha'$ -Li<sub>x</sub>NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Enfin, on a aussi étudié la diffraction RX des électrodes de  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> après cyclage (60 cycles) au régime C/10 et à l'issue de cycles réalisés à des régimes variables de C/10 à 2C puis à C/10 dans les conditions de la Figure 59. La Figure 66 montre sans ambiguïté la restauration complète de la structure de départ de  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les paramètres de maille d'électrode  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculés dans les deux conditions de cyclage sont (a) :  $a = 11,341 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,607 \text{ \AA}$  et  $c = 4,804 \text{ \AA}$  ; et (b) :  $a = 11,3181 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,606 \text{ \AA}$  et  $c = 4,796 \text{ \AA}$ . La spectroscopie Raman permet de conclure qu'au niveau local la structure initiale est également récupérée après cyclages (Figure 67).

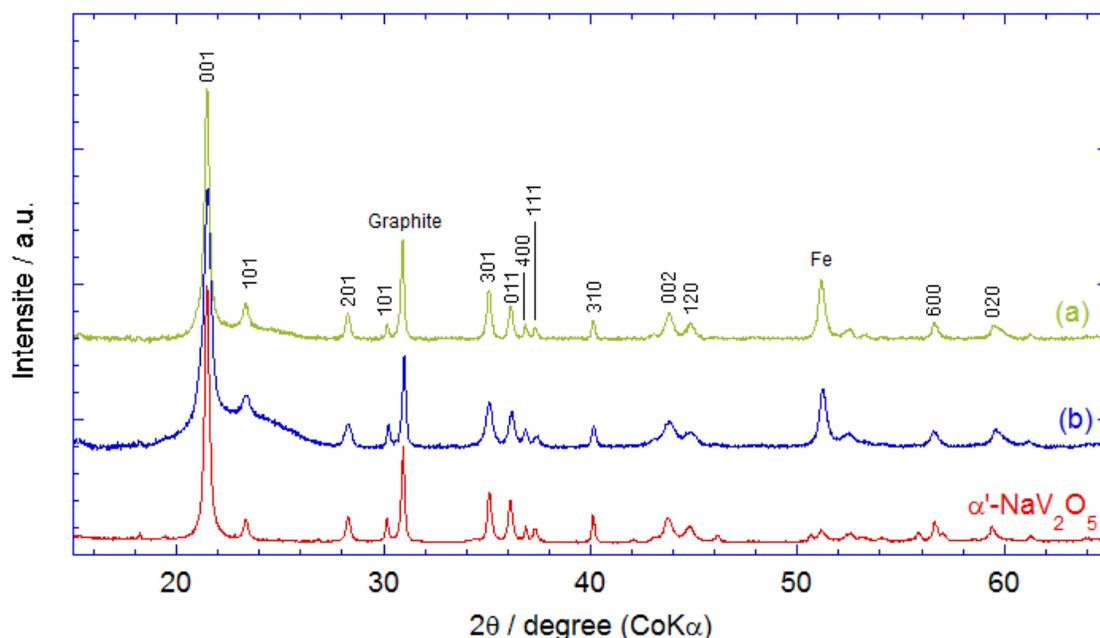


Figure 66: diagrammes DRX des électrodes de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ; (a) après 60<sup>ème</sup> cycle et (b) après cyclage dans les conditions de la figure 38 à différents régimes de C/10 à 2C

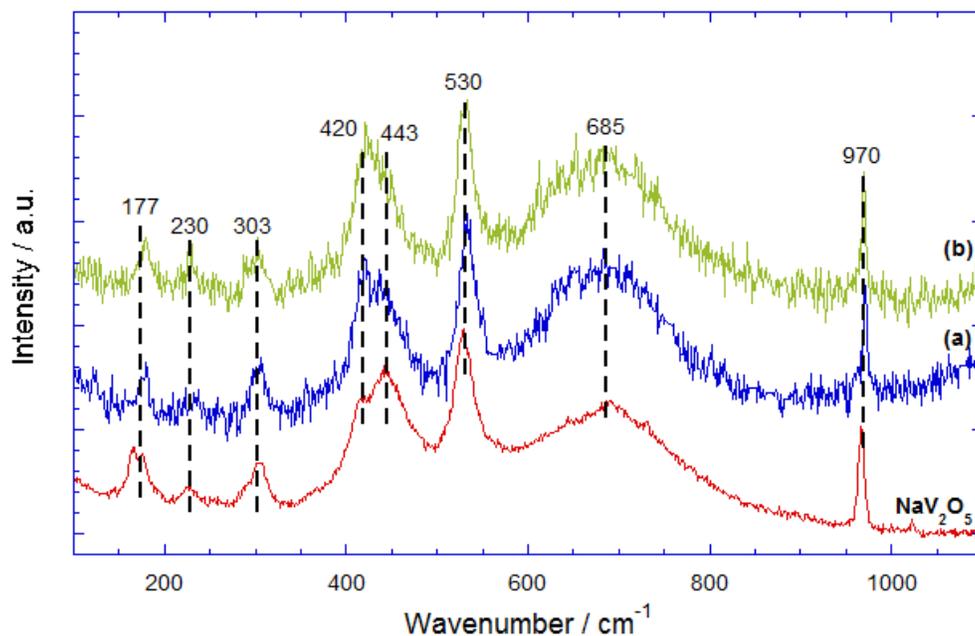


Figure 67 : spectres Raman des électrodes de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ; (a) après 60<sup>ème</sup> cycle et (b) après cyclage dans les conditions de la figure 38 à différents régimes de C/10 à 2C

### 3-4 Étude de la cinétique de transport des ions lithium dans $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

Dans cette partie, on étudie la cinétique de transport des ions lithium dans  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  par spectroscopie d'impédance complexe. Les électrodes de  $\alpha'$ - $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  sont préparées au régime C/40. Pour chaque point, la mesure d'impédance a été réalisée après la stabilisation du potentiel (critère de stabilité :  $\Delta E < 1$  mV/heure). Les mesures d'impédance complexe ont été effectuées en utilisant un appareil VMP3 (BioLogic) à l'aide du logiciel EC-Lab. La gamme de

fréquence explorée s'étend de  $10^5$  Hz à 3 mHz et l'amplitude de la perturbation est de 10 mV crête à crête.

Sur la *Figure 68*, on compare la courbe d'équilibre en fonction de  $x$  (OCV) et la courbe de réduction de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  réalisée au régime C/60. La courbe OCV souligne encore mieux qu'à C/60 les différentes régions de composition : une variation de potentiel compatible avec l'existence d'une solution solide pour  $x \leq 0,2$  (Domaine I) ; un plateau de potentiel à 2V correspondant à un bi-phasage très proche de la courbe au régime C/60 jusqu'à 0,90/95 (Domaine I+II) ; enfin un autre domaine de solution solide pour  $0,9 < x \leq 1,3$  (Domaine II).

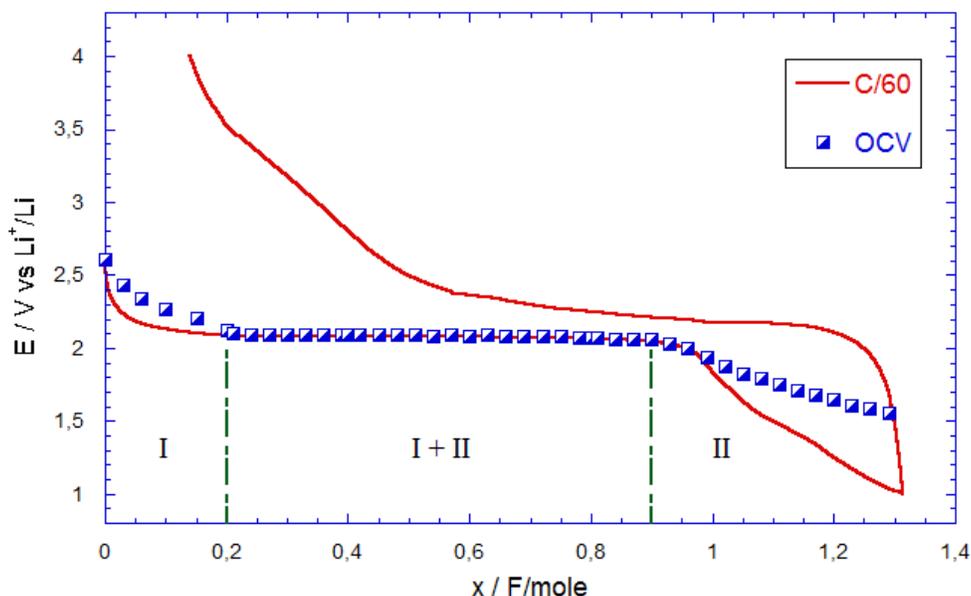


Figure 68 : OCV et courbe de décharge-charge de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  réalisée à C/60

Sur la *Figure 69* sont rassemblés les diagrammes d'impédance des électrodes  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  pour différentes valeurs de teneur en lithium comprises entre 0,03 à 1,1.

Pour  $0 < x \leq 0,2$  (Domaine I), les diagrammes d'impédance correspondent quasiment au cas théorique attendu pour un composé d'insertion : un demi-cercle centré sur l'axe des réels (correspondant au transfert de charge) dans les hautes fréquences, puis une région linéaire à  $45^\circ$  (domaine de Warburg) vers les moyennes fréquences, enfin, une remontée capacitive (relative à la diffusion restreinte) dans les plus basses fréquences.

Dans le domaine biphasé (Domaine I+II), pour  $0,2 < x \leq 0,90/95$ , la forme des spectres d'impédance change beaucoup, tous les spectres pouvant pratiquement se superposer, on a une stabilisation de l'impédance globale. Cependant, le domaine de diffusion de Warburg n'est plus discernable du fait de l'apparition d'un nouveau dipôle reflétant l'existence d'une réaction supplémentaire (adsorption, passivation) ; la cinétique de réaction d'insertion du lithium n'est pas contrôlée par la diffusion exclusivement dans cette zone biphasée.

Dans le second domaine de solution solide (Domaine II), on retrouve la forme théorique des diagrammes d'impédance attendue pour un composé d'insertion comme pour la région

$0 \leq x \leq 0,2$  : un demi-cercle suivi d'une région de Warburg. A plus basse fréquence par contre, l'allure des diagrammes peut indiquer l'amorce d'une autre composante au schéma de réaction.

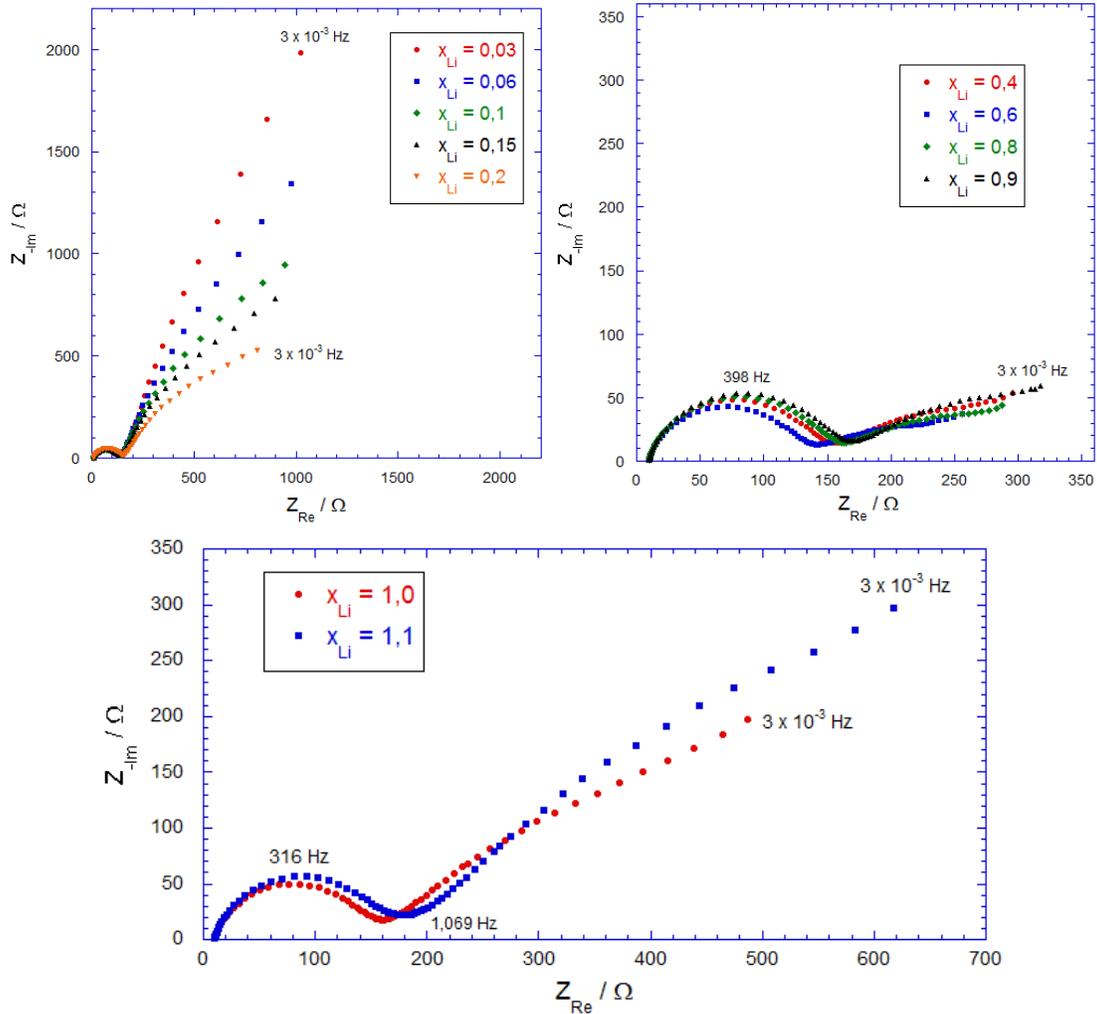


Figure 69 : diagrammes d'impédance d'électrodes  $Li_xNaV_2O_5$  pour  $0,03 \leq x \leq 1,1$ . (Les diagrammes sont présentés dans la gamme de fréquence de  $10^5$  Hz à 3 mHz)

D'après les Figure 70 et Figure 71, on observe une diminution importante de l'impédance globale en fonction de la teneur du lithium qui diminue d'un facteur 10, de 2300 à 300  $\Omega$  pour  $x = 0,4$  pour ensuite rester dans le même ordre de grandeur jusqu'à la fin du processus d'insertion. On peut faire une lecture plus précise de l'évolution de l'impédance en fonction des 3 domaines décrits sans qu'il soit possible d'apporter une explication. En effet on note la décroissance de l'impédance pour  $0 \leq x \leq 0,2$ , une stabilisation dans le domaine biphasé  $0,2 < x \leq 0,9$  puis une remontée pour le domaine II de solution solide, pour  $0,9 < x \leq 1,1$ .

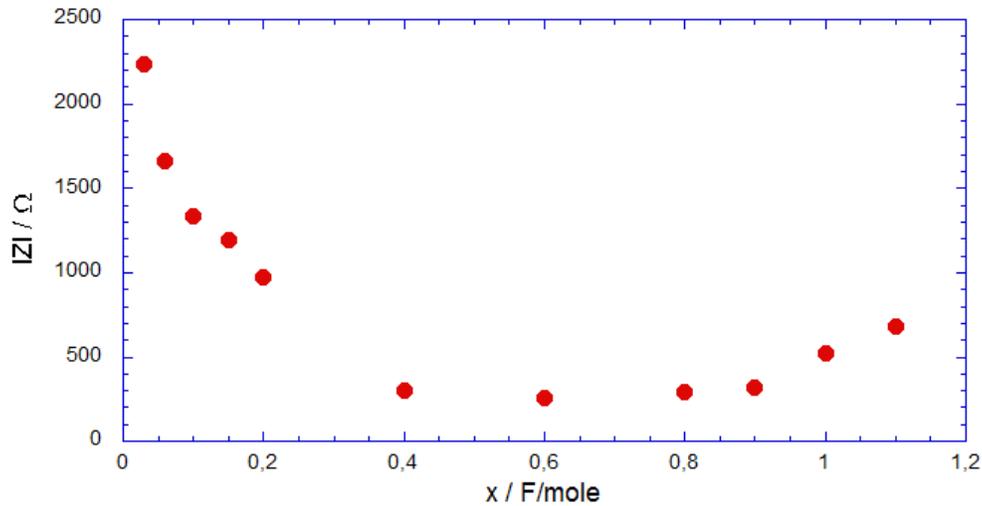


Figure 70: évolution de l'impédance globale en fonction de la teneur du lithium

Aux hautes fréquences  $10^5$ -10 Hz, on trouve un demi-cercle centré sur l'axe des réels, de fréquence caractéristique de 398 Hz à 316 Hz, qui caractérise la résistance de transfert de charge de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  mais qui inclut également la contribution de la négative de lithium dans ce dispositif à deux électrodes. L'évolution de cette « pseudo résistance de transfert de charge » est faible avec le taux x (Figure 70), de 80  $\Omega$  à 113  $\Omega$ .

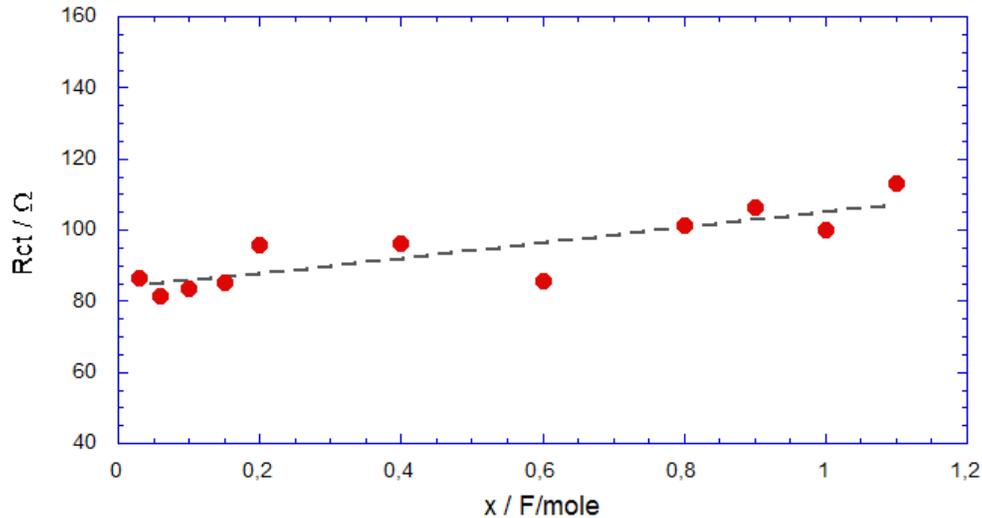
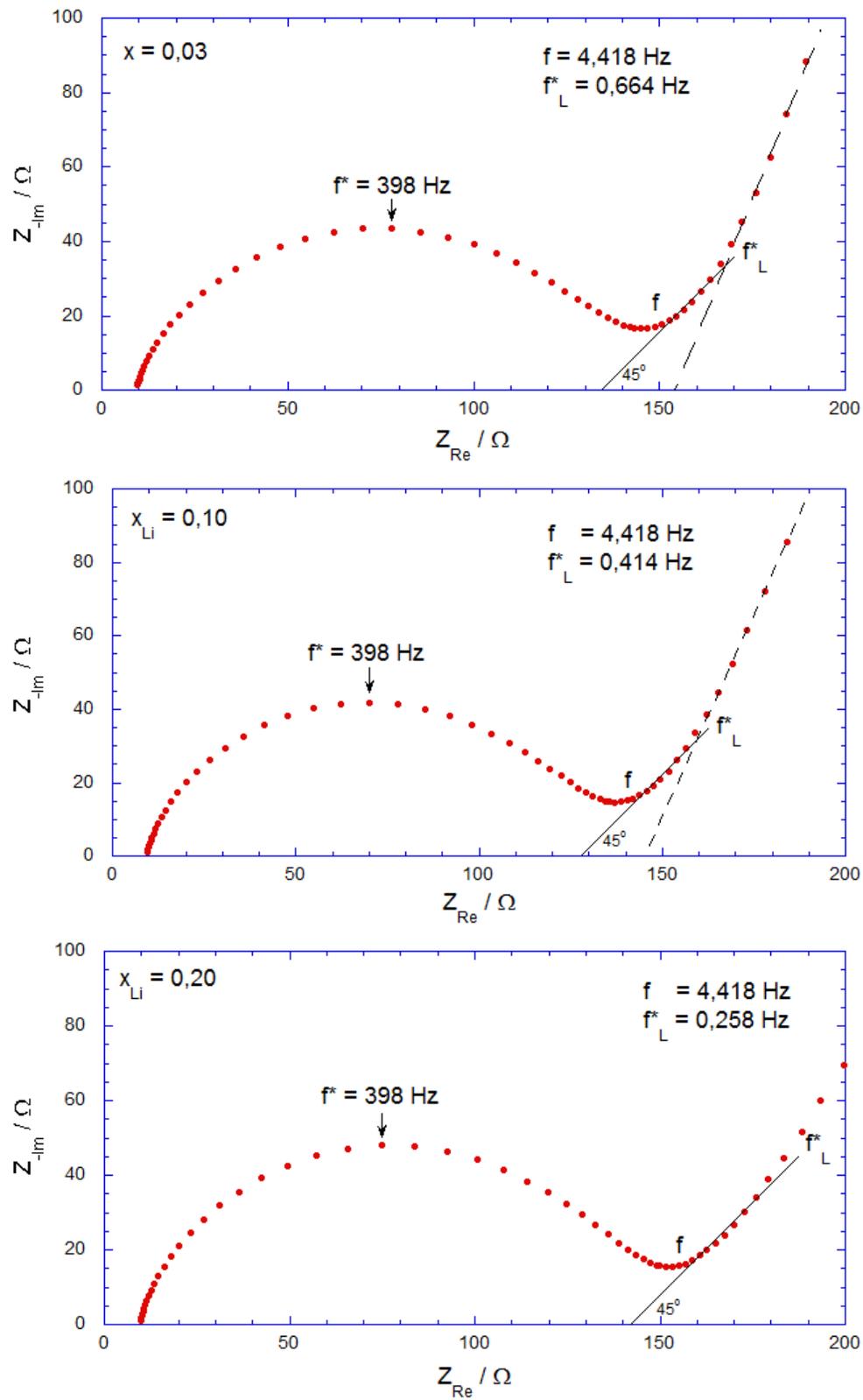


Figure 71 : évolution de la résistance de transfert de charge de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  en fonction du teneur du lithium

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les compositions  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $x=0,03, 0,10 ; 0,20$  et  $1,10$ ) sont rassemblés sur la Figure 72 avec un certain nombre de caractéristiques communes. Après la boucle de transfert de charge, une droite inclinée à  $45^\circ$  sur l'axe des réels aux moyennes fréquences est observée, correspondant au domaine de diffusion semi-infinie qui s'étend pour  $x = 0,10$  sur une décade de fréquence (4,418-0,414 Hz) ; pour  $x = 0,20$  sur un domaine de fréquence équivalent de 4,418 à 0,258 Hz et pour  $x = 1,10$  sur un domaine de fréquence plus basse de 0,664 à 0,034 Hz. Ce déplacement du domaine de fréquence vers les fréquences plus

basses suggère qualitativement une vitesse de diffusion plus lente des ions lithium pour  $x = 1,1$  comparativement aux taux de 0,1 et 0,2.



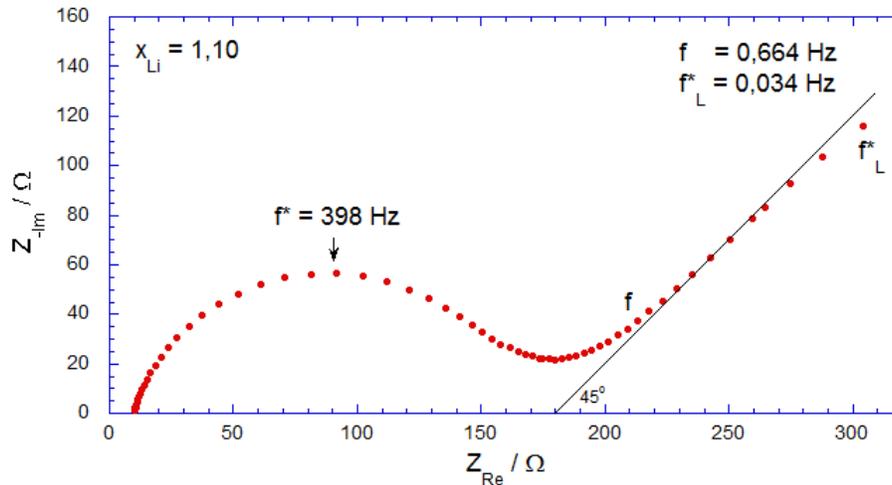


Figure 72: diagrammes d'impédance obtenus pour  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $x = 0,03, 0,1 ; 0,2$  et  $1,1$ )  
 Pour  $x = 1$  et  $1,1$ , on remarque également une amorce de grosse boucle dans le domaine des fréquences moyennes et très basses sur la Figure 69. Ce phénomène est à rapprocher de ce qui est observé sur  $\text{LiCoO}_2$ <sup>48, 49</sup> et  $\text{LiNiO}_2$ <sup>50</sup>, composés très oxydant et très réactif vis-à-vis du milieu électrolytique. On peut envisager différents processus conduisant à ce comportement : formation d'un film superficiel, réaction d'adsorption d'espèces en surface... Néanmoins, le domaine de fréquence concerné par ce phénomène est limité aux moyennes fréquences et ne nuit pas à la forme des diagrammes d'impédance aux basses fréquences. Il n'interfère pas avec le processus de diffusion dans le solide qui reste bien identifiable et exploitable.

On a représenté la relation  $Z_{\text{Re}} = f(\omega^{-1/2})$  dans le domaine de fréquence de Warburg pour différentes teneurs en ion lithium (

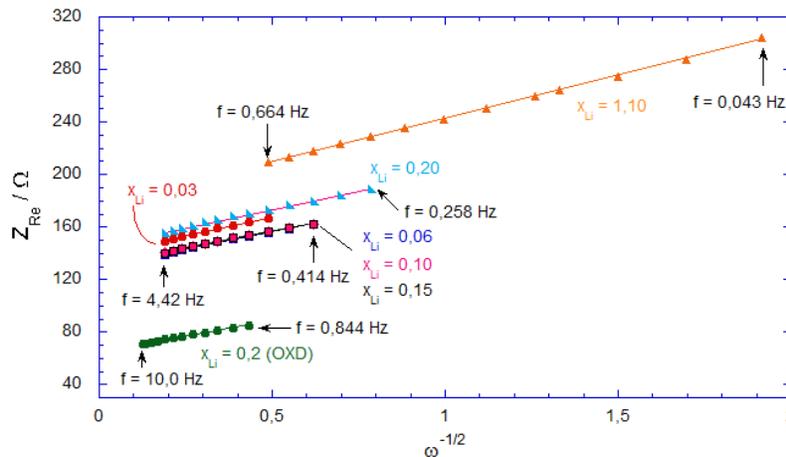


Figure 73). La pente des droites obtenues  $A_\omega$  varie faiblement de 50 pour  $x = 0,10$  à 55 pour  $x = 0,20$  et  $66,5 \Omega \cdot \text{Hz}^{1/2}$  pour  $x = 1,10$  ; ceci montre qualitativement un ralentissement significatif de la vitesse de diffusion du lithium quand le taux d'insertion du lithium augmente.

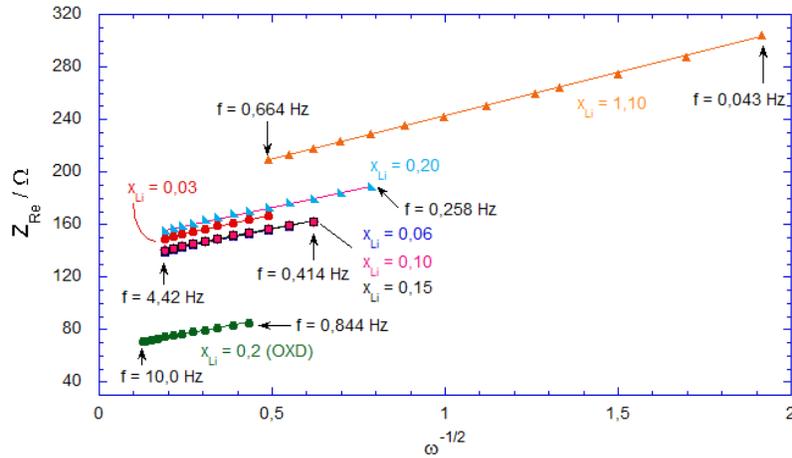


Figure 73 : évolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation du domaine de Warburg en fonction du bilan faradique au cours de la 1<sup>ère</sup> réduction

Pour évaluer  $D_{Li}$ , il faut calculer la valeur de  $|dE/dx|$  : pente de la courbe en l'OCV (Figure 68) pour chaque valeur de teneur du lithium. Pour  $0,03 \leq x \leq 0,10$ , la pente  $|dE/dx|$  est de 2,81 V ; pour  $x = 0,15$  et 0,20, la pente  $|dE/dx|$  est de 1,58 V ; pour  $x = 1,10$  la pente  $|dE/dx|$  est de 1,26 V.

Le Tableau 14 assemble les valeurs du coefficient de diffusion chimique apparent du lithium ( $D_{Li}$ ) pour  $x = 0,03 ; 0,06 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20$  et 1,10. On observe une valeur quasi constante de la cinétique de diffusion durant le premier domaine de solution solide ( $0 < x \leq 0,2$ ) avec  $D_{Li}$  d'environ  $10^{-9,3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , puis  $D_{Li}$  diminue d'une décade ce qui peut être considéré comme peu à  $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $x = 1,1$ .

Il faut noter que ces résultats sont proches de la valeur globale obtenue par la voltampérométrie cyclique ( $D_{Li} = 10^{-9,3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Enfin, il est intéressant de constater que les valeurs trouvées pour la cinétique de transport des ions lithium sont supérieures environ d'une décade à celles trouvées dans ce travail pour la diffusion du sodium dans le même composé  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $D_{Na} = 10^{-10}-10^{-11,6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Cette différence peut s'expliquer par la taille de supérieure de l'ion sodium.

Selon l'équation (2) dans la partie 1.3.3, on peut évaluer la longueur du chemin de diffusion  $L$  à partir de la fréquence limite  $f^*_L$  et de  $D_{Li}$ , On obtient une valeur de  $L \sim 0,15 \text{ } \mu\text{m}$ .

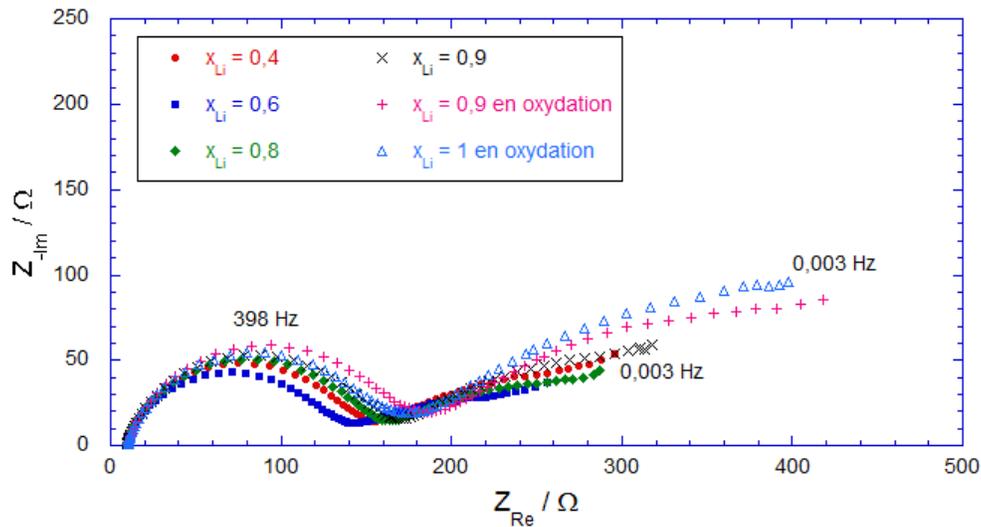
Tableau 17 : Valeurs du coefficient de diffusion chimique apparent du lithium dans  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  pour différentes valeurs de  $x$ . Estimation de la longueur maximale du chemin de diffusion du lithium.

	0,03	0,06	0,1	0,15	0,2	1,1
$ dE/dx $	2,81	2,81	2,81	1,58	1,58	1,26
$A_\omega (\Omega \text{ s}^{-1/2})$	58	53	50	51	55	63
$f^*_L$ (mHz)	664	414	414	524	258	34
$D_{Li}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$10^{-9,1}$	$10^{-9,1}$	$10^{-9,1}$	$10^{-9,5}$	$10^{-9,6}$	$10^{-10}$

L /  $\mu\text{m}$       0,14      0,18      0,12      0,12      0,12      0,13

Les valeurs du coefficient de diffusion du lithium au sein  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sont tout à fait cohérentes avec les données de la littérature pour de nombreux composés, pour lesquels  $D_{\text{Li}}$  est souvent compris entre  $10^{-8}$  et  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  en particulier dans les composés orthorhombique  $\text{V}_2\text{O}_5$  et bronzes  $\text{M}_y\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>51,52</sup>. Une valeur de diffusion du lithium au sein de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (préparée par voie hydrothermale) a été rapporté  $10^{-11,4}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  par l'auteur Mjejri et ses collaborateurs<sup>44</sup> à partir d'expériences de voltampérométrie cyclique de films de matériau pur sans critique du résultat.

La *Figure 74* représente les diagrammes d'impédance des compositions  $\text{Li}_1\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_{0,9}\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{Li}_{0,2}\text{NaV}_2\text{O}_5$  obtenus cette fois lors du processus d'oxydation. Pour les compositions  $\text{Li}_1\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{Li}_{0,9}\text{NaV}_2\text{O}_5$  on retrouve l'allure et l'amplitude des signaux apparentés au domaine biphasé des mêmes pointés réalisés en réduction : un demi-cercle correspondant la résistance de transfert de charge aux hautes fréquences et une absence du domaine Warburg et une absence de remontée capacitive aux basses fréquences.



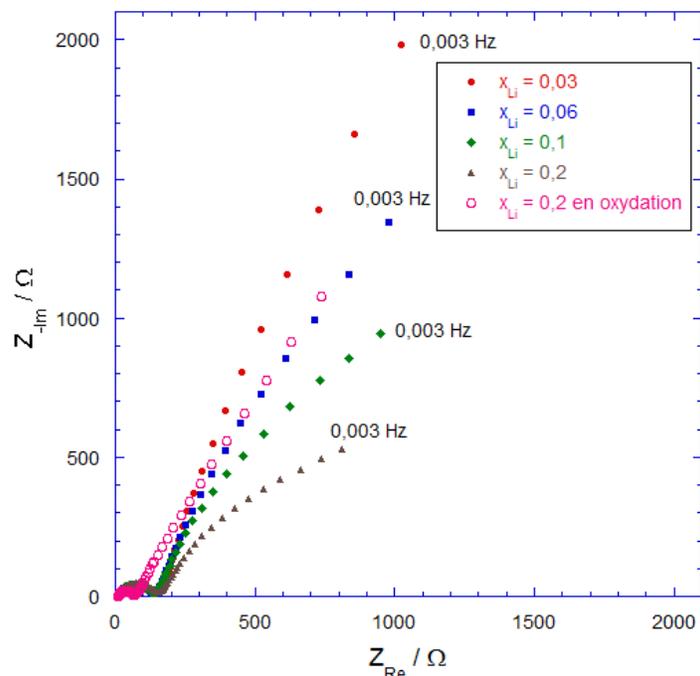


Figure 74: diagrammes d'impédance des composition (a)  $Li_1NaV_2O_5$ ,  $Li_{0,9}NaV_2O_5$  et (b)  $Li_{0,2}NaV_2O_5$  en oxydation

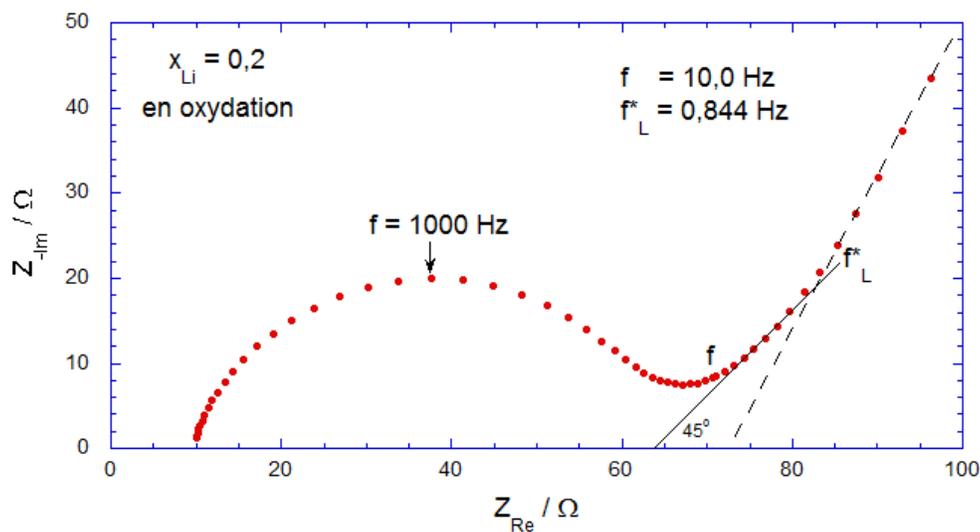


Figure 54b : diagramme détaillé d'impédance de  $Li_{0,2}NaV_2O_5$  obtenu en oxydation

Pour la valeur de  $x = 0,2$  en oxydation, le diagramme d'impédance (Figure 54b) correspond quasiment à celui enregistré en réduction : l'impédance est de  $1300 \Omega$  ; la résistance de transfert de charge est de  $40 \Omega$  et bien inférieure à celle en réduction. Au domaine des moyennes et basses fréquences, on retrouve un domaine de Warburg (diffusion semi-infinie) entre  $10 \text{ Hz}$  et  $0,844 \text{ Hz}$ , puis une remonté capacitive avec une augmentation de l'angle de phase observé aux très basses fréquences. L'ensemble de ces données soulignent l'excellente réversibilité du système puisque on tend à retrouver les caractéristiques électrochimiques de la phase initiale

$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ce qui est cohérent avec la réversibilité structurale démontrée auparavant dans ce travail.

### 3-5 Optimisation des performances de $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

La forte dépendance du comportement de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  avec le régime reste un problème important pour un matériau d'électrode. Dans ce cas, la capacité spécifique diminue significativement d'un facteur environ deux quand on passe de C/10 à C, c'est-à-dire de 130 à 60 mAh/g respectivement (Figure 38). Nous avons essayé d'améliorer cette tenue aux forts régimes en appliquant un protocole permettant une meilleure conductivité électronique du matériau. Ainsi, nous avons cobroyé  $\text{V}_2\text{O}_5$  avec du noir d'acétylène (N.A) pendant deux heures à 300 tours par minute (une pause 15 minutes après chaque 15 minutes de broyage) à l'aide d'un broyeur mécanique Fritsch dans les proportions massiques 80-15 pour  $\text{V}_2\text{O}_5$ -N.A.

La poudre ainsi obtenue présente la même structure que  $\text{V}_2\text{O}_5$  non broyé avec un léger élargissement des pics de diffraction (Figure 75) indiquant une diminution du domaine de cohérence d'un facteur 3 de 72 nm à 24 nm mais aucune amorphisation notable n'est visible. Les paramètres de maille du matériau broyé sont comparés dans le Tableau 18 à ceux de  $\text{V}_2\text{O}_5$  non broyé.

Sur la Figure 76, les images MEB de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cobroyé indiquent que les grains des  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont couverts par les petits grains de noir d'acétylène ce qui propose une augmentation de conductivité électronique.

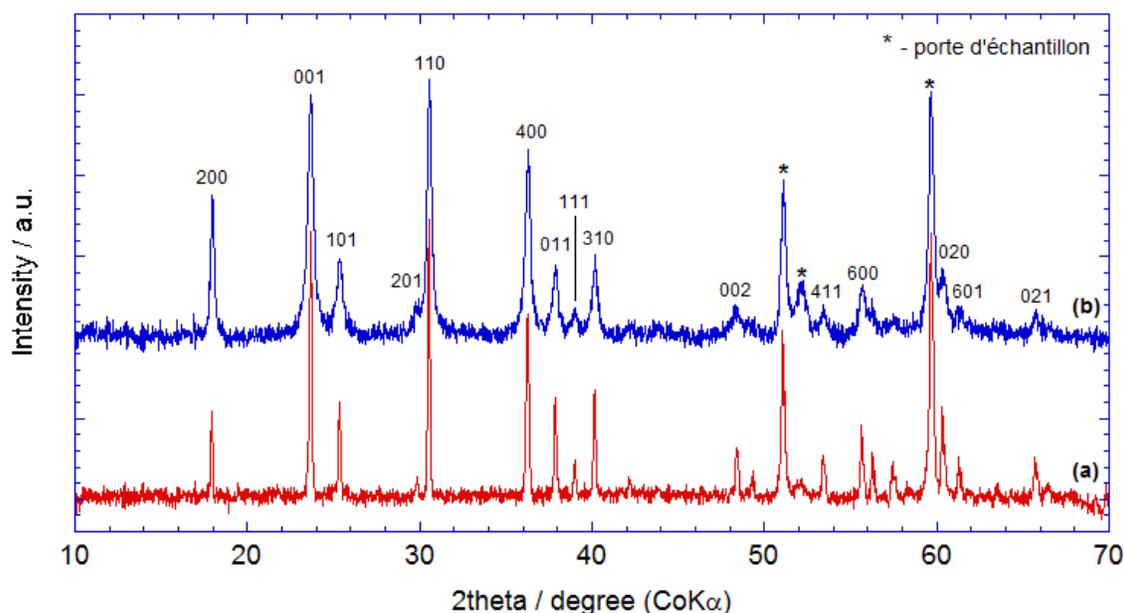


Figure 75 : diagramme RX de poudre de  $\text{V}_2\text{O}_5$  non-broyée et cobroyée

Tableau 18 : paramètres de maille de  $\text{V}_2\text{O}_5$  non broyée et  $\text{V}_2\text{O}_5$  cobroyée

	$\text{V}_2\text{O}_5$ non broyé	$\text{V}_2\text{O}_5$ cobroyé
a / Å	11,495 ± 0,004	11,455 ± 0,014

b / Å	3,556 ± 0,002	3,555 ± 0,003
c / Å	4,353 ± 0,002	4,358 ± 0,004
Taille de particule (Équation de Scherrer)	72 nm	24 nm

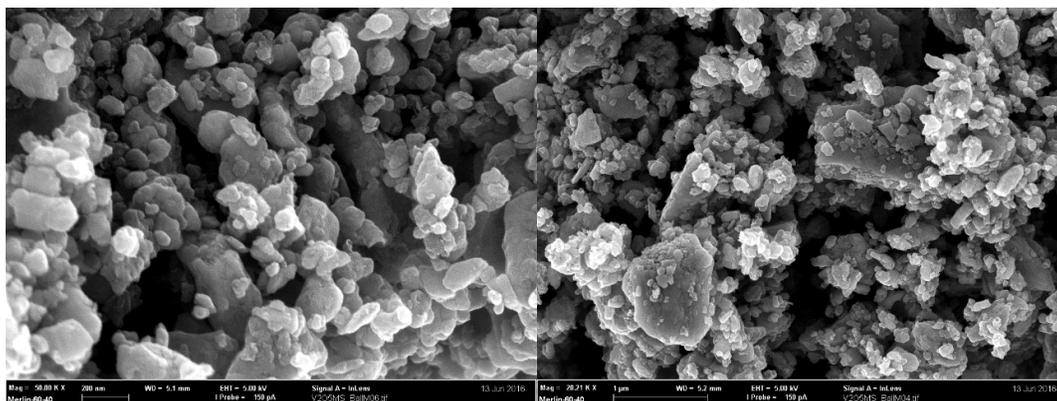


Figure 76 : images MEB de  $V_2O_5$  cobroyée

Le matériau cobroyée ainsi obtenu est mélangé avec 5% de téflon sec pour former un latex utilisé pressé sur une grille d'inox à  $5 \text{ T/cm}^2$ .

Le bronze  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  est ensuite électro-formé à C/20 en milieu  $NaClO_4/PC$  comme précédemment. Il sera nommé par la suite  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  COB pour faire référence au cobroyage de  $V_2O_5$ . L'électrode ainsi obtenue est rincée dans du DMC puis transférée dans une pile bouton en face d'une négative de lithium et en milieu électrolyte lithié habituel dans cette étude. Sur la Figure 77, on compare les diagrammes RX d'électrodes  $NaV_2O_5$  électro-formée soit à partir de  $V_2O_5$  après cobroyage avec du carbone (NA) ou non broyé..

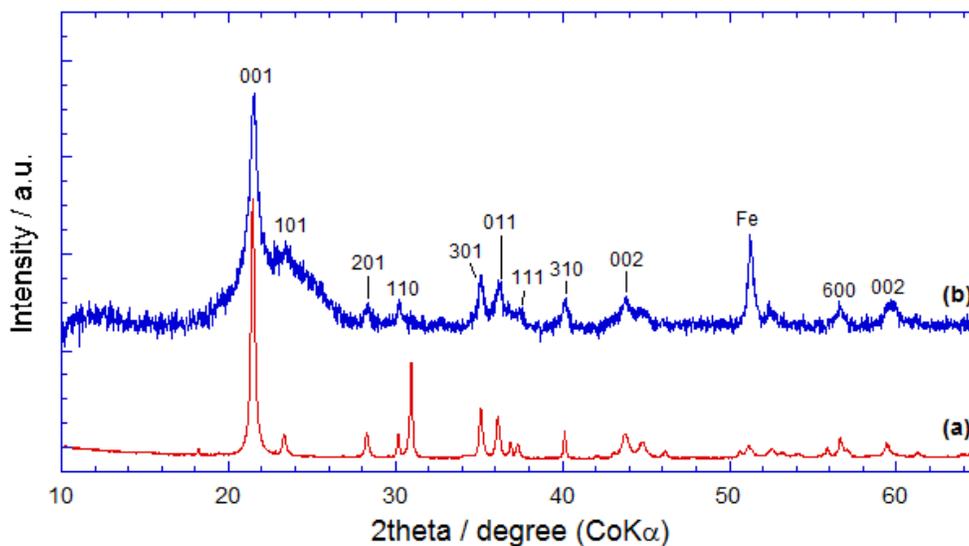


Figure 77 : comparaison des diagrammes RX pour une électrode  $NaV_2O_5$  (a) et une électrode  $NaV_2O_5$  COB (b)

Les cycles de décharge-charge à C/5 et C/10 de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  font état d'une excellente rechargeabilité à ces régimes (*Figure 78*). Avec un profil de décharge plus pentu que le composé non broyé, on observe encore une étape de réduction centrée vers 2 V mais très courte jusqu'à  $x = 0,5$  qui correspond à la moitié du plateau de potentiel ( $x = 1$ ) observé précédemment. A partir de  $x = 0,5$ , on observe une variation continue décroissante du potentiel avec le taux d'insertion pour atteindre un bilan faradique de 1,62F/mole contre 1,25 au maximum dans le cas du bronze au sodium obtenu à partir de  $\text{V}_2\text{O}_5$  non cobroyé. Contrairement à ce qui est observé *Figure 55*, la ré-oxydation est totale mais permet en plus d'extraire environ 0,25 ions sodium. De ce fait la capacité engagée dès le second cycle correspond à 1,9 F/mole ce qui est une valeur remarquablement élevée. On remarque que les cycles 2 à 5 se superposent totalement sans perte de capacité.

Au régime de C/5, on peut faire des observations similaires avec un bilan en première réduction de 1,2 F/mole auquel on ajoute la capacité liée à l'extraction de 0,25 ions sodium ce qui conduit à un bilan de 1,55 F/mole au second cycle soit une capacité spécifique de 200 mAh/g. Au trentième cycle on a encore 1,40 F/mole soit encore 180 mAh/g.

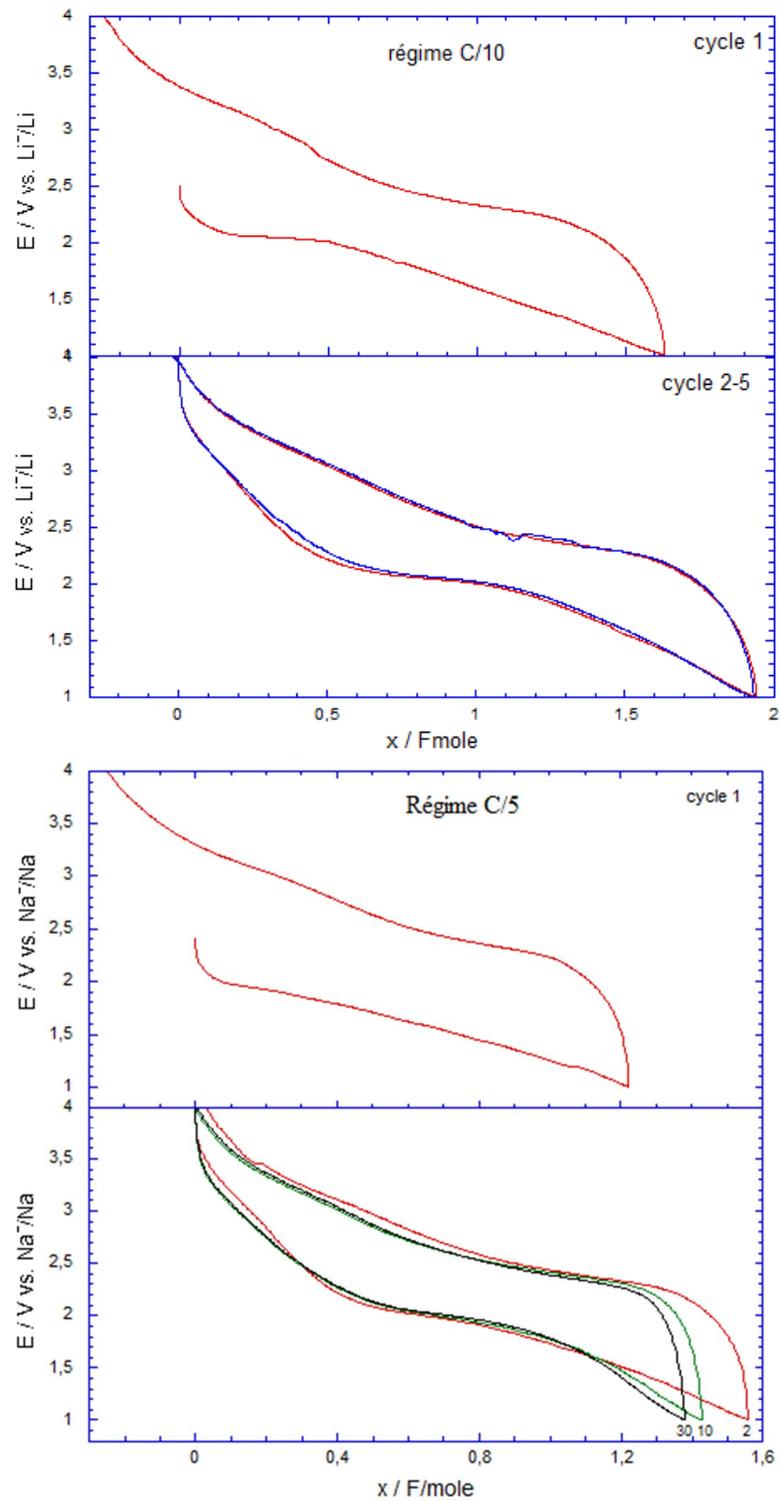


Figure 78 : Courbe de décharge-charge de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB à C/5 et C/10 obtenu à partir de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cobroyé avec noir d'acétylène

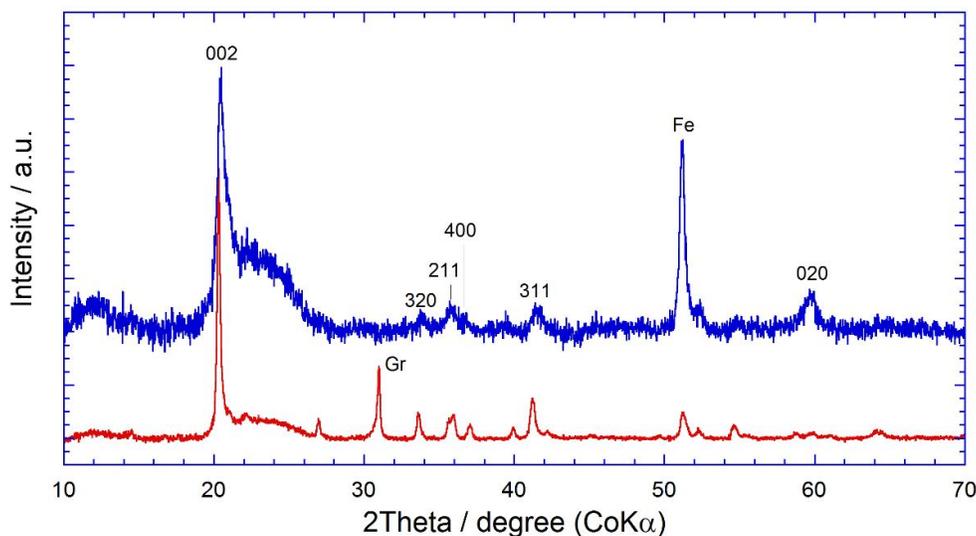


Figure 79 : comparaison des diagrammes DRX des composés réduits  $\text{Li}_{1,17}\text{NaV}_2\text{O}_5$  (rouge, non broyé) et  $\text{Li}_{1,65}\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB (bleu) fait en fin de réduction au régime C/20

Les diffractogrammes de la Figure 79 démontrent que la même phase réduite  $\text{Li}_{1,17}\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{Li}_{1,65}\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB est formée à la fin de réduction dans les deux protocoles.

La Figure 80 ci-dessous compare les diagrammes de diffraction RX obtenus pour une électrode réduite à  $x = 1,65$  au régime C/20 et pour une électrode ayant subi une oxydation. Le Tableau 19 récapitule les paramètres de maille des phases correspondantes pour lesquelles l'indexation en symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pm21 de la phase delta  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  a été utilisée. À l'issue de l'oxydation il est clair que le réseau hôte initial est restauré. L'existence d'un éventuel mécanisme de solution solide plutôt qu'un bi-phasage n'est pas résolue dans le cas présent.

Tableau 19 : paramètres de maille des phases  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB,  $\text{Li}_{1,65}\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB (1<sup>ère</sup> réduction) et  $\alpha'$ - $\text{Na}_{0,75}\text{V}_2\text{O}_5$  COB (1<sup>ère</sup> oxydation)

	a / Å	b / Å	c / Å
$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ COB	11,3283	3,6000	4,8010
$\text{Li}_{1,65}\text{NaV}_2\text{O}_5$ COB 1 <sup>ère</sup> réduction	n/a	n/a	10,0934 $c/2 = 5,0467$
$\alpha'$ - $\text{Na}_{0,75}\text{V}_2\text{O}_5$ COB 1 <sup>ère</sup> oxydation	11,3033	3,5968	4,7600

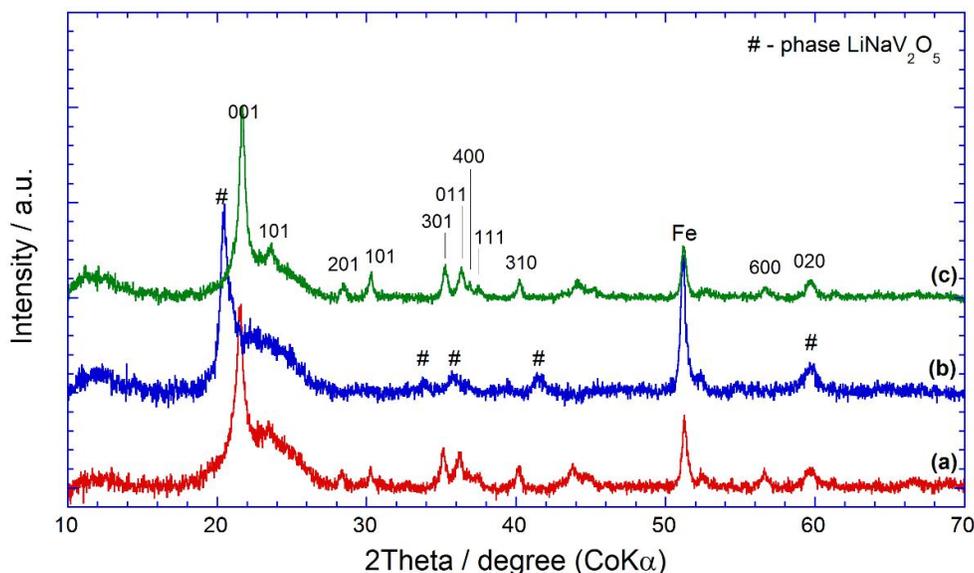


Figure 80 : comparaison des diagrammes RX pour une électrode  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB (a) ; une électrode réduite de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB au taux de 1,65 (b) et après oxydation (c)

L'effet du cobroyage assure certainement une meilleure conductivité électronique de chaque grain mais aussi un meilleur contact électrique entre les grains. Ce type d'effet mis en évidence pour divers matériaux porte ses fruits dans le cas présent car on améliore très fortement la « rate capability » illustrée par les courbes de la *Figure 81*. Les profils de décharge-charge sont reportés pour des régimes allant de C/10 à 5C. À C/10, près de 2 ions lithium sont réversiblement insérés pour une capacité de 250 mAh/g. Quel que soit le régime on obtient une capacité spécifique remarquablement stable, qui est de 210 mAh/g à C/5 mais encore de 120 mAh/g au régime C contre seulement 60 mAh/g sans le protocole du co-broyage de l'oxyde. On obtient au régime C une amélioration significative de la capacité spécifique d'un facteur 2.

Il faut noter que même après 40 ou 60 cycles à divers régimes, jusqu'à 5C, on conserve un comportement remarquablement stable avec plus de 200 mAh/g à C/5 ou C/10.

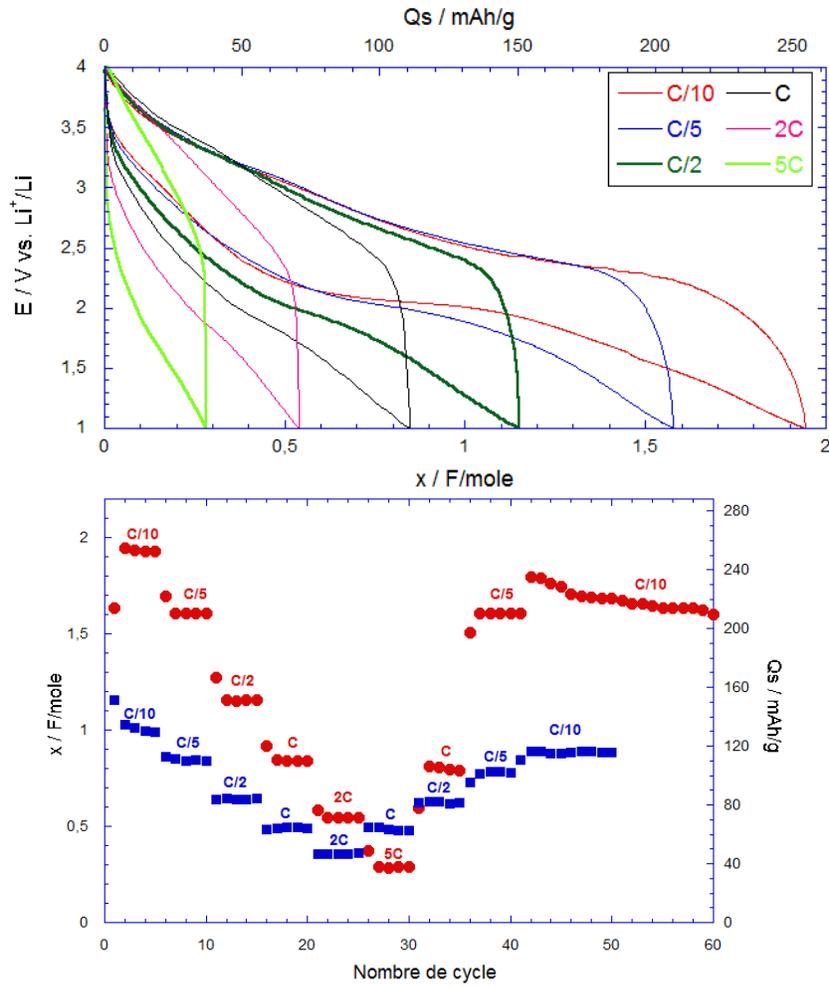


Figure 81 : Influence du régime sur les performances de  $NaV_2O_5 COB$

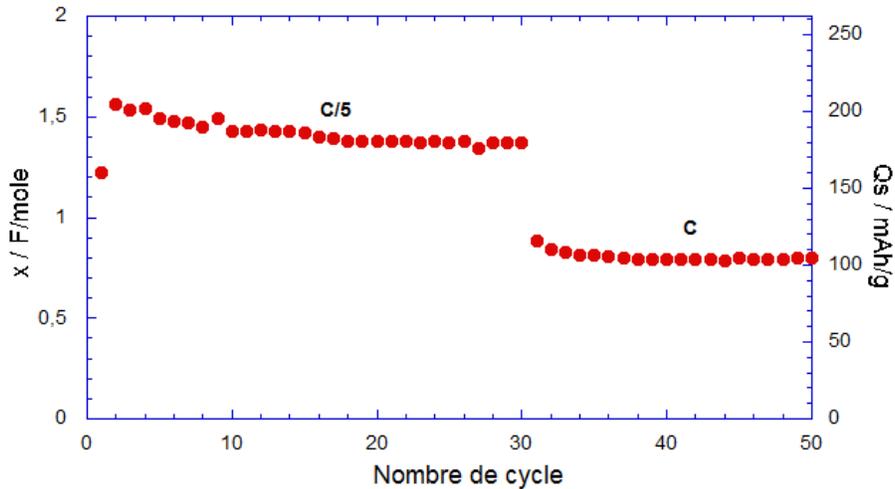


Figure 82 : Capacité en cyclage galvanostatique de  $NaV_2O_5 COB$  aux régimes de C/5 puis C

Enfin, des cyclages galvanostatiques prolongés à C/5 puis C démontrent bien tout l'intérêt du cobroyage avec le Noir d'acétylène car une capacité stable est obtenue sur 30 cycles avec 190 mAh/g à C/5 et encore 110 mAh/g au régime C (Figure 82). En conclusion, ce nouveau

protocole permet un comportement significativement amélioré des performances de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  d'un facteur 2.

#### 4- Conclusion

L'objectif de ce chapitre consistait à évaluer les potentialités électrochimiques de la phase  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  en milieu sodium en comparant avec le cas de l'insertion du lithium.

Nous avons démontré que l'insertion du sodium au sein de  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  est possible. En particulier sa réduction à 1,9V conduit en une étape irréversible à la formation du bronze au sodium  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  dont la structure n'évolue pas pour une teneur en sodium comprise entre 0,7 et 1 ion sodium. Sa structure a été résolue par Diffraction des RX et spectroscopie Raman : de symétrie orthorhombique elle présente les paramètres de maille :  $a = 11,34 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,61 \text{ \AA}$  et  $c = 4,81 \text{ \AA}$ . Elle est identique à celle du même composé obtenu à haute température par traitement thermique de réactifs solides. Par contre, ce bronze au sodium autorise l'insertion réversible d'ions sodium supplémentaires vers 1,4 V/1,6 V en décharge et 2,4 V en charge dans un domaine de composition allant jusqu'à la composition  $\text{Na}_{1,8}\text{V}_2\text{O}_5$ , correspondant à une capacité de 120 mAh/g disponible aux alentours de 2 V. De façon surprenante, aucune modification structurale n'est mise en évidence dans ce domaine de composition. D'un point de vue cinétique la diffusion du sodium semble décroître rapidement avec le taux en sodium, de deux décades entre les compositions 1,1 et 1,4, ce qui peut expliquer le comportement médiocre à fort régime.

Ces résultats se distinguent fortement du système au lithium tant du point de vue du comportement électrochimique que de la nature des phases impliquées. Contrairement au diagramme de phases du système  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$  très complexe avec au moins 4 phases et de grands domaines monophasés, le système du sodium s'avère plus simple et plus stable, peut-être du fait de la taille plus importante du sodium qui stabiliserait le réseau hôte.

D'autre part, on a aussi évalué le comportement électrochimique et structural de la phase électroformée  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  vis-à-vis de l'insertion du lithium. On peut insérer également près d'un ion lithium avec une bonne rechargeabilité dès le second cycle vers 2 V en une seule étape. La tenue aux forts régimes n'est pas excellente mais la cyclabilité du composé est intéressante à C/10 avec 120 mAh/g stable après 60 cycles. Contrairement au système du sodium, la cinétique de diffusion est plus rapide avec une baisse d'à peine une décade de la vitesse de diffusion sur l'ensemble du domaine de composition. Nous avons tenté de caractériser la phase lithiée de formule  $\text{LiNaV}_2\text{O}_5$ ; le mécanisme fait intervenir un large biphasage pour  $0,2 < x \leq 0,8/0,9$  dans  $\text{Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$  et des domaines de solution solide  $0 < x \leq 0,2$  et  $0,8 < x \leq 1,2$ . La lithiation de la phase  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  avec les paramètres de maille :  $a = 11,329 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,612 \text{ \AA}$  et  $c = 4,791 \text{ \AA}$  va conduire à une phase de composition  $\text{LiNaV}_2\text{O}_5$  de symétrie orthorhombique également mais avec une maille qui dans une première approche serait proche de celle de la phase  $\delta$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  avec le groupe d'espace  $\text{Pmn}2_1$  et les paramètres de maille  $a = 11,714 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,543 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,175 \text{ \AA}$ . On note ainsi que la lithiation provoquerait l'expansion du paramètre  $a$  et  $c$  avec un glissement dans la direction  $b$  d'un plan sur deux.

Il est évident que des efforts de caractérisation structurale à l'ordre locale et par diffraction DRX sont nécessaires pour mieux décrire cette nouvelle phase.

Enfin, il a été possible d'optimiser considérablement le comportement électrochimique du bronze  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  par cobroyage au préalable de l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  avec du noir d'acétylène. Le bronze est alors électroformé pour donner le bronze  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  COB. Testé vis-à-vis de l'insertion du lithium, sa tenue en régime est remarquable. Le meilleur chemin de percolation des électrons combiné aux domaines de cohérence plus petits d'un facteur 3 par rapport au composé non broyé peut expliquer les gains considérables enregistrés: capacité maximale double avec 240 mAh/g à C/10 et excellente stabilité de la capacité avec 200 mAh/g à C/5 et 100 mAh/g à C. Des études structurales supplémentaires sont à prévoir pour examiner la nature des éventuels changements induits par l'insertion d'un lithium supplémentaire.

## 5- Références

1. K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, and S. Skaarup, *Solid State Ion.*, **28–30**, 1128–1131 (1998).
2. J. . Pereira-Ramos, R. Messina, and J. Perichon, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 3050–3057 (1988).
3. R. Enjalabert and J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B Cryst. Structure Commun.*, **C42**, 1467–1469 (1986).
4. L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, and G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, **39**, 641–651 (1983).
5. R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, C. Navone, and M. Smirnov, *Chem. Mater.*, **20**, 1916–1923 (2008).
6. R. Baddour-Hadjean, A. Marzouk, and J. P. Pereira-Ramos, *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 153–160 (2012).
7. R. Baddour-Hadjean and J.-P. Pereira-Ramos, *Chem. Rev.*, **110**, 1278–1319 (2010).
8. J. . Cocciantelli et al., *Solid State Ion.*, **78**, 143–150 (1995).
9. B. Pequenard, D. Gouried, and N. Baffier, *Solid State Ion.*, **78**, 287–203 (1995).
10. C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, and J. P. Doumerc, *Solid State Ion.*, **69**, 257–264 (1994).
11. D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, and J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.*, **18**, 2800–2803 (1979).
12. J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, and J. Labat, *J. Power Sources*, **34**, 103–111 (1991).
13. R. J. Cava et al., *J. Solid State Chem.*, **65**, 63–71 (1986).
14. P. Hagemuller, J. Galy, M. Pouchard, and A. Casalot, *Mater. Res. Bull.*, **1**, 45–54 (1966).
15. J. M. Cocciantelli et al., *Solid State Ion.*, **50**, 99–105 (1992).
16. X. Rocquefelte, F. Boucher, P. Gressier, and G. Ouvrard, *Chem. Mater.*, **15**, 1812–1819 (2003).
17. J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **100**, 229–245 (1992).
18. L. Bouhedja, S. Castro-Garcia, J. Livage, and C. Julien, *Ionics*, **4**, 227–233 (1998).
19. C. Didier et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, A75 (2011).
20. G. Venkatesh, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau, *Electrochem. Commun.*, **40**, 100–102 (2014).

21. D. Hamani, M. Ati, J.-M. Tarascon, and P. Rozier, *Electrochem. Commun.*, **13**, 938–941 (2011).
22. M. Guignard et al., *Nat. Mater.*, **12**, 74–80 (2012).
23. S. Bach, N. Baffier, J.-P. Pereira-Ramos, and R. Messina, *Solid State Ion.*, **37**, 41–49 (1989).
24. V. Raju et al., *Nano Lett.*, **14**, 4119–4124 (2014).; D. Su, G. Wang, *ACS Nano* 7 (2013) 11218-11226
25. S. Tepavcevic et al., *ACS Nano*, **6**, 530–538 (2012).
26. M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy, and P. Hagenmuller, *Bull Soc Chim Fr*, **11**, 4343–4348 (1967).
27. J. Galy, A. Casalot, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *C R Acad Sc Paris C*, **262**, 1055–1058 (1966).
28. H. Smolinki, C. Gros, and W. Weber, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5164–5167 (1998).
29. H. G. Von Schnering et al., *New Cryst Struct*, **213**, 246–246 (1998).
30. A. Carpy and J. Galy, *Acta Crystallogr. B*, **31**, 1481–1482 (1975).
31. Z. V. Popovic et al., *Solid State Commun.*, **110**, 381–386 (1999).
32. M. S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4301.
- 33-M. Inagaki, K. Omori, T. Tsumura, A. Shimizu, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 849
- 34- M. Inagaki, K. Omori, T. Tsumura, T. Watanabe, A. Shimizu, *Solid State Ionics* 78 (1995) 275
- 35- J.P. Pereira-Ramos, P. Soudan, R. Baddour-Hadjean, S. Bach, *J. Power Sources* 196 (2011) 1392-1398
- 36-P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, J. Farcy, G. Grégoire, N. Baffier, *Solid State Ionics* 135 (2000) 291
- 37-D. McNulty, D. N. Buckley, C. O’Dwyer, *J. Power Sources* 267 (2014) 831-873
- 38- S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, R. Messina, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1042
- 39- J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, L.Znaidi, N. Baffier, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 886
- 40- R. Baddour-Hadjean, S. Bach, N. Emery, J. P. Pereira-Ramos, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 11296-11305
- 41- Y. Lu, J. Wu, J. Liu, M. Lei, S. Tang, P. Lu, L. Yang, H. Yang, Q. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 17433-17440

- 42- I. Seo, G. C. Hwang, J. K. Kim, Y. Kim, *Electrochim. Acta* 193(2016) 160-165
- 43- F. Hu, Y. J. Wei, T. Jiang, X. Ming, G. Chen, C. Z. Wang, *Chem. Res. Chinese Universities* 26 (2010) 291-293
- 44- I. Mjejri, N. Etteyeb, F. Sediri, *Ceramics International* 40 (2014) 5379-5386
- 45- F. Hu, X. Ming, G. Chen, C. Z. Wang, A. Li, J. Li, Y. Wei, *J. Alloys and Compounds* 479 (2009) 888-892
- 46- M. Isobe, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 1178
- 47- H. Fan , F. Du, Y. Wei, F. hu, X. Ming, C. Wang, G. Chen, *J. Alloys and Compounds* 479 (2009) 603-606
48. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1521–1528 (1985).
49. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Solid State Ion.*, **18**, 794–798 (1986).
50. O. Yamada, M. Ishikawa, and M. Morita, *Electrochimica Acta*, **44**, 1607–1615 (1999).
51. J. Farcy, R. Messina, and J. Perichon, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1337–1341 (1990).
52. J. P. Pereira-Ramos, *J. Power Sources*, **54**, 120–126 (1995).

## **Chapitre 3**

# **Étude du comportement électrochimique du bronze $K_{0,5}V_2O_5$**

## 1-Rappels sur les bronzes de vanadium au potassium système $K_xV_2O_5$

Les bronzes oxygénés  $M_xTO_y$  sont des phases non stœchiométriques caractérisées par un réseau oxygéné constitué de polyèdres  $[TO_y]$  (T : un élément de transition). Dans la structure des bronzes, T possède deux degrés d'oxydation pour assurer la neutralité électrique de réseau ; simultanément, l'ion d'insertion M se place dans les sites interstitiels de la structure. Les bronzes les plus connus sont les bronzes de tungstène  $M_xWO_3$ , les bronzes de vanadium  $M_xV_2O_5$  et les bronzes de titane  $M_xTiO_2$ .<sup>1</sup>

Dans les années 1965-1975, des études très approfondies des bronzes  $M_xV_2O_5$  sont réalisées par P. Hagenmuller et ses collaborateurs (comme Casalot, Galy, Pouchard)<sup>2,3</sup>. Ils ont déterminé les diagrammes de phase d'un très grand nombre de systèmes ternaires  $V_2O_5-VO_2-M_2O$ ,  $MO$  ou  $M_2O_3$  ; la nature des phases des bronzes dépend beaucoup de l'élément inséré avec des modifications considérables des diagrammes d'équilibre. Les bronzes sont préparés par calcination à 550-650 °C pendant 24 à 48 heures à partir d'un mélange de pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ , d'oxyde de vanadium tétravalent  $VO_2$  et d'oxyde de l'élément inséré M. Les synthèses des bronzes sont réalisées sous courant d'azote ou d'argon pour éviter l'oxydation du vanadium tétravalent. Si l'ion M est monovalent, la réaction de synthèse peut s'écrire :



Les structures des bronzes sont normalement constituées d'octaèdres  $[VO_6]$  en raison de l'effet de la structure de départ  $V_2O_5$ . Les bronzes sont formés de feuillets de  $[V_2O_5]_n$  eux-mêmes constitués de chaînes doubles généralement parallèles à l'axe b. Ces feuillets peuvent être isolés les uns des autres ou comporter des sommets communs : dans le premier cas les ions insérés se placent entre les feuillets, dans le second ils occupent de véritables tunnels.

La structure des bronzes dépend fortement de la valeur « x » de l'ion inséré. Toutes les séries  $M_xV_2O_5$  comportent une phase  $\alpha$  aux faibles taux d'ion inséré M (une solution solide de cation  $M^{n+}$  dans l'hôte  $V_2O_5$ ). La charge de l'ion inséré et le rayon ionique du cation  $M^{n+}$  influent beaucoup sur le domaine d'existence de la phase  $\alpha$ . Quant à la phase monoclinique  $\beta$ , les éléments monovalents ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ) et les éléments divalents les moins polarisés et de rayon ionique élevé ( $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) sont acceptés<sup>2,3</sup>.

Dans le cas du bronze  $Na_xV_2O_5$ , l'évolution structurale en fonction du taux d'insertion permet de mettre en évidence divers modes d'assemblages des chaînes d'octaèdres. La phase orthorhombique  $\alpha$  se trouve aux faibles taux d'insertion ( $x \leq 0,02$ ) et pour les taux très élevés la phase monoclinique  $\beta-Na_{0,33}V_2O_5$  est proposée<sup>4,5</sup>. Pour les cations alcalins et de métaux de transition, les teneurs moyennes en cations  $0,2 < x < 0,65$  donnent des phases généralement monocliniques.

Le Tableau 20 rassemble les domaines de composition des phases monocliniques  $\beta-M_xV_2O_5$  avec les paramètres de maille correspondant.

Tableau 20 : domaines de composition des phases monocliniques  $\beta$ - $M_xV_2O_5$  avec les paramètres de maille d'après<sup>1</sup>

Bronze	Domaine de composition	a / Å	b / Å	c / Å	$\beta$ / °
$Li_{0,30}V_2O_5$	$0,22 < x < 0,62$	10,03	3,60	15,38	110,40
$Na_{0,33}V_2O_5$	$0,22 < x < 0,40$	10,08	3,61	15,44	109,6
$K_{0,25}V_2O_5$	$0,19 < x < 0,27$	10,13	3,615	15,74	109,5
$Cu_{0,40}V_2O_5$	$0,26 < x < 0,64$	10,105	3,625	15,25	106,9
$Ag_{0,35}V_2O_5$	$0,29 < x < 0,41$	10,075	3,15	15,415	109,8
$Ca_{0,33}V_2O_5$	$0,17 < x < 0,33$	10,065	3,62	15,26	109,3
$Cd_{0,17}V_2O_5$	$0,17 < x < 0,25$	9,99	3,60	15,21	109,25
$Pb_{0,20}V_2O_5$	$0,15 < x < 0,33$	10,14	3,625	15,635	109,7

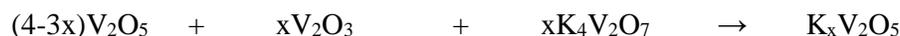
Les bronzes  $K_xV_2O_5$ <sup>6,7</sup>

Les structures des bronzes  $K_xV_2O_5$  ( $x \leq 2$ ) ont été étudiées par Pouchard et Hagenmuller en 1967<sup>6</sup>. Les différentes compositions des phases  $K_xV_2O_5$  sont préparées par voie céramique avec un mélange de  $V_2O_5$ , de  $VO_2$  ou  $V_2O_3$ , et de pyrovanadate de potassium. La calcination a été effectuée à 550 °C sous argon et selon les réactifs utilisés et les teneurs en potassium, on a les réactions décrites ci-dessous :

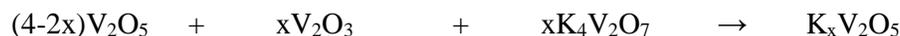
Pour  $x \leq 1$  :



Pour  $x \leq 1,33$  :



Pour  $x \leq 2$  :



Dépendant du taux d'insertion d'ion potassium ( $x \leq 2$ ), les phases  $K_xV_2O_5$  existent dans des domaines monophasés, mais également dans des domaines bi- ou triphasés. On dénombre les domaines monophasés ci-dessous.

$0 \leq x \leq 0,01$  : une phase orthorhombique  $\alpha$

$0,19 \leq x \leq 0,27$  : une phase monoclinique  $\beta$

$0,37 \leq x \leq 0,40$  : une phase métastable  $\lambda$

$0,42 \leq x \leq 0,44$  : une phase  $\mu$

$x \approx 0,51$  : une phase monoclinique  $\nu$

$0,61 \leq x \leq 0,65$  : une phase monoclinique  $\nu'$

$1,05 \leq x \leq 1,20$  : une phase quadratique  $\varphi$

Le diagramme de phase de  $K_xV_2O_5$  est donné ci-dessous

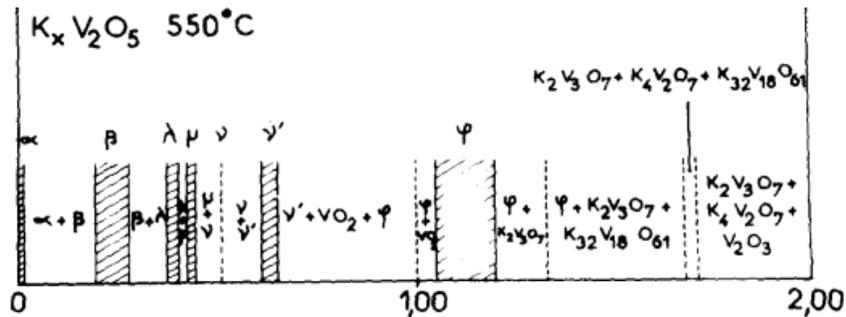


Figure 83 : comparaison des diagrammes de phase de  $K_xV_2O_5$ <sup>6</sup>

La phase orthorhombique  $\alpha$  est présente au taux très faible d'ion  $K^+$  ( $x \leq 0,01$ ). Elle peut être considérée comme une solution solide d'insertion d'ion  $K^+$  dans le réseau de  $V_2O_5$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 11,502 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,565 \text{ \AA}$  et  $c = 4,380 \text{ \AA}$ .

La phase monoclinique  $\beta$  qui a été préparée par Illarinov et Ozerov<sup>8</sup> avec la formule  $K_{0,33}V_2O_5$  en 1956. Cependant, une étude ultérieure de Pouchard<sup>6,9</sup> a expliqué l'impossibilité de l'existence de la zone monophasée  $K_{0,33}V_2O_5$ , à cause du rayon ionique élevé du potassium. Il a proposé une composition de phase monoclinique  $K_{0,25}V_2O_5$  avec une dilatation du paramètre « c » comparable avec celle de Ozerov.

La phase monoclinique  $\beta$ - $K_{0,25}V_2O_5$  est isomorphe de la phase  $\beta$ - $Na_{0,33}V_2O_5$  étudiée par Wadsley avec les paramètres de maille :  $a = 15,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,617 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,12 \text{ \AA}$  et  $\beta = 109,28^{\circ}$ <sup>10,11</sup>. Dans la structure de la phase monoclinique  $\beta$ - $K_{0,25}V_2O_5$ , deux atomes de vanadium sur trois sont au centre d'octaèdres oxygénés déformés  $[V(1)O_6]$  et  $[V(2)O_6]$ . Le troisième est au centre d'une pyramide oxygénée déformée  $[V(3)O_5]$ , qui sera couplée avec une seconde pyramide tête bêche à l'aide d'une arête mise en commun, afin de former une bipyramide. Les octaèdres sont également groupés deux par deux via la mise en commun d'une arête. Les octaèdres et les bipyramides sont reliés entre eux par la mise en commun de sommets. Les polyèdres sont agencés de manière à former des tunnels selon l'axe  $b$  dans lesquels viennent s'insérer les ions potassium.

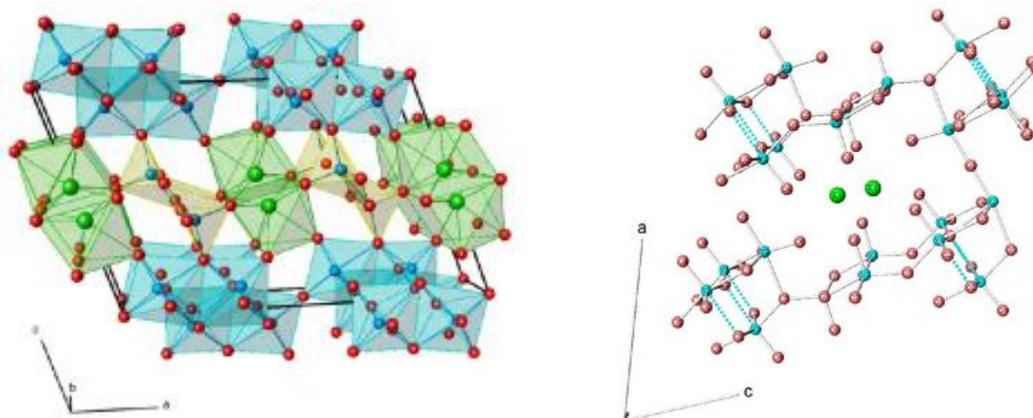


Figure 84 : représentation en perspective de la structure de  $K_{0,25}V_2O_5$  avec un motif de base octaèdre et bipyramides<sup>11</sup>

Les deux phases  $\lambda$  et  $\mu$  existent pour  $0,37 \leq x \leq 0,40$  pour la phase  $\lambda$  et  $0,42 \leq x \leq 0,44$  pour la phase  $\mu$ . La phase  $\lambda$  (préparée à 550°C) est métastable, elle se décompose en donnant les phases  $\beta$  et  $\mu$ . Quant à la phase  $\mu$ , elle possède des chaînes parallèles avec une augmentation du paramètre « b » qui atteint 3,658 Å correspondant à la hauteur d'un octaèdre ou d'une bipyramide oxygénée.

Les deux phases monocliniques  $\nu$  ( $x \approx 0,51$ ) et  $\nu'$  ( $0,61 \leq x \leq 0,65$ ) sont plus proches : elles ont une symétrie comparable, des paramètres de maille très voisins (à l'exception de l'angle  $\beta$ ). La phase  $\nu$  est préparée à haute température de 550 à 650 °C et varie des compositions  $K_{0,51}V_2O_5$ ,  $K_{0,50}V_2O_5$  à  $K_{0,48}V_2O_5$ . La structure de la phase  $\nu$  sera discutée page 6. La phase  $\nu'$  existe jusqu'à la composition  $K_{0,65}V_2O_5$ . Le Tableau 21 compare les paramètres de maille entre les phases  $\nu$ -  $K_{0,51}V_2O_5$  et  $\nu'$ - $K_{0,62}V_2O_5$ .

Tableau 21 : paramètres de maille des phases  $\nu$ -  $K_{0,51}V_2O_5$  et  $\nu'$ - $K_{0,62}V_2O_5$ <sup>6</sup>

	phase $\nu$ - $K_{0,51}V_2O_5$	phase $\nu'$ - $K_{0,62}V_2O_5$
Système	monoclinique	
Groupe d'espace	C2/m	
Paramètres de maille	a = 11,68 Å	a = 11,635 Å
	b = 3,662 Å	b = 3,668 Å
	c = 9,48 Å	c = 9,55 Å
	$\beta = 92,1^\circ$	$\beta = 101,05^\circ$
Z	4	4

D'autre part, Kanke et ses collaborateurs<sup>12</sup> ont proposé une autre phase orthorhombique de formule  $K_{0,5}V_2O_5$  avec le groupe d'espace de  $Cmcm$  (ou  $\rho$ - $K_{0,5}V_2O_5$  appelée par Savariault et Galy<sup>13</sup>), durant l'étude du diagramme de phase de  $KV_2O_5$ - $V_2O_4$ - $V_2O_5$ , cette phase possède le groupe d'espace de  $Cmcm$  et les paramètres de maille de cette phase sont rassemblés sur le Tableau 22.

Tableau 22 : paramètres de maille de la phase orthorhombique  $K_{0,5}V_2O_5$

Groupe d'espace	d'après Kanke <sup>12</sup>	d'après Savariault et Galy <sup>13</sup>
	Cmcm	
a / Å	3,6782	3,6741
b / Å	11,6120	11,6073
c / Å	18,6333	18,6708
V / Å <sup>3</sup>	795,88	796,16
Z	8	8

La dernière zone monophasée décrite pour la famille  $K_xV_2O_5$  est la **phase  $\phi$** , cependant sa structure est totalement différente de celles des autres bronzes oxygénés ci-dessus <sup>6</sup>.

## 2- Structure et propriétés électrochimiques du bronze $K_{0,5}V_2O_5$

### 2-1 Rappels sur le système $Li//K_{0,5}V_2O_5$

#### Structure du bronze $K_{0,5}V_2O_5$

Le bronze au potassium  $K_{0,5}V_2O_5$  (appelé aussi phase monoclinique  $\nu$ ) cristallise dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace C2/m (Z = 4). Les paramètres de maille sont : a = 11,688 Å, b = 3,668 Å, c = 9,505 Å et  $\beta = 92,24^\circ$ . Les positions atomiques sont données dans le Tableau 23<sup>6,11,14</sup>.

Tableau 23 : positions atomiques de la structure de  $K_{0,5}V_2O_5$ <sup>11</sup>

	x	y	z	position
K	0,5935	0	0,4763	4i
V1	0,9391	0	0,1543	4i
V2	0,2370	0	0,1552	4i
O1	0,4036	0	0,1244	4i
O2	0,0830	0	0,0952	4i
O3	0,7633	0	0,1096	4i
O4	0,9573	0	0,3227	4i
O5	0,2277	0	0,3227	4i

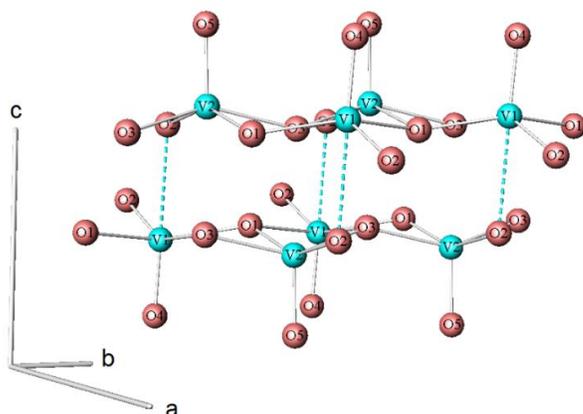


Figure 85 : (a) les deux octaèdres  $[V(1)O_6]$  et  $[V(2)O_6]$  du vanadium et (b) schéma de structure polyédrique V–O des doubles feuillets<sup>11</sup> **il manque la figure des 2 octaèdres (a)**

La structure  $K_{0,5}V_2O_5$  est souvent décrite d'une manière similaire à celle de  $\delta\text{-Ag}_xV_2O_5$ , puisqu'elle possède le même caractère lamellaire<sup>6,15</sup>. Les atomes de vanadium sont au centre des octaèdres oxygénés fortement distordus  $[V(1)O_6]$  et  $[V(2)O_6]$ . Sur la Figure 85a, ces octaèdres sont regroupés en blocs de quatre grâce à la mise en commun d'arêtes. Ces blocs s'associent eux-mêmes grâce à des arêtes communes en formant des feuillets doubles parallèles au plan (a, c) (Figure 85b). Les ions potassium  $K^+$  sont situés entre les doubles feuillets de  $(V_2O_5)_n$ .

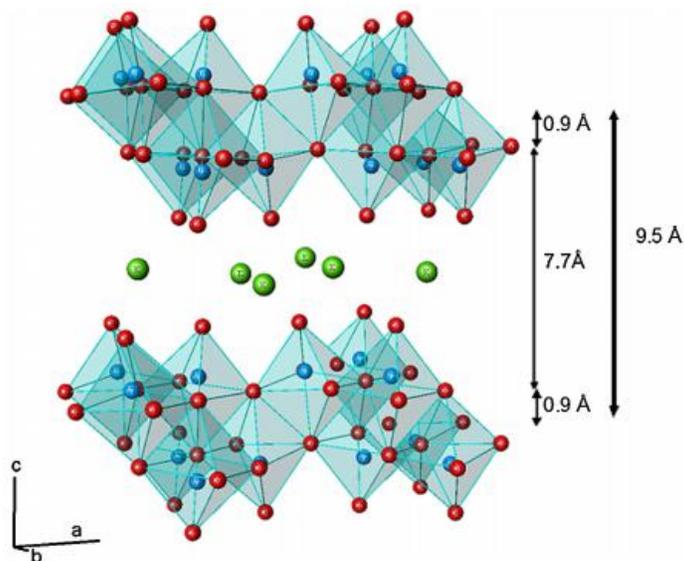


Figure 86 : représentation en perspective de la structure de  $K_{0,5}V_2O_5$  avec un motif de base octaédrique<sup>14</sup>

Du point de vue de la spectroscopie Raman,  $K_{0,5}V_2O_5$  est décrit dans le groupe de symétrie  $C_{2h}$ , et les modes normaux s'écrivent<sup>11</sup> :

$$\Gamma_{(K0,5V2O5)} = 16A_g + 8B_g + 7A_u + 14B_{2u}$$

Les modes attendus en spectroscopie Raman sont classés dans le Tableau 24. Les modes  $A_g$  et  $B_g$  sont actifs en Raman et les modes  $A_u$  et  $B_{2u}$  sont actifs en infra-rouge.

Tableau 24 : fréquences des modes de vibration normaux de  $K_{0,5}V_2O_5$  et leurs attributions d'après<sup>11</sup> et comparaison avec ceux de  $V_2O_5$

Vibrational modes	$V_2O_5$ <sup>16</sup>	$K_{0,5}V_2O_5$ <sup>11</sup>
$A_g$	104	96, 115
$B_{1g}, B_{3g}$	144	165 X, Y, Z (V)
$A_g, B_{2g}$	195	
$B_{3g}$	220 <sup>a</sup>	233
$B_{1g}, B_{3g}$	282	271 $\delta(V-O-V)$
$A_g$	302	
$B_{2g}$	310 <sup>a</sup>	330
$B_{2g}$	350 <sup>a</sup>	347
$A_g$	403	407
		431
$A_g$	$\nu(V-O3-V)$ 480	471
$B_{2g}$	$\nu(V-O4)$ 502 <sup>a</sup>	509
$A_g$	$\nu(V-O4)$ 526	
		604 $\nu(V-O)$
$B_{1g}, B_{3g}$	$\nu(V-O2)$ 700	702
		784 $\nu(V1-O1-V2)$
$B_{2g}$	$\nu(V-O3-V)$ 848 <sup>a</sup>	850
		887 $\nu(V1-O3-V2)$
		946
$B_{2g}$	$\nu(V-O1)$ 976 <sup>a</sup>	960 $\nu(V1-O4)$
$A_g$	$\nu(V-O1)$ 994	980 $\nu(V2-O5)$
		1008
		1020

$\nu$  – mode d'élongation des liaisons

$\delta$  – flexion ou élongation des liaisons

Tableau 25 : longueur des liaisons dans les deux types d'octaèdres oxygénés [V(1)O<sub>6</sub>] et [V(2)O<sub>6</sub>]

K <sub>0.5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [11]					
<b>(V1)O<sub>6</sub></b>	V <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.899(2)	<b>(V2)O<sub>6</sub></b>	V <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1.980(7)
	V <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.899(2)		V <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.867(7)
	V <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2.376(8)		V <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1.912(2)
	V <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.793(7)		V <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1.912(2)
	V <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2.082(7)		V <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2.516(7)
	V <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2.082(7)		V <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2.516(7)
	V <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	1.607(7)		V <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	1.600(8)

La Figure 87 représente le spectre Raman de K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec 21 bandes dans la région 100-1100 cm<sup>-1</sup>, situées à 96, 115, 165, 233, 271, 330, 347, 407, 431, 471, 509, 604, 702, 784, 850, 887, 946, 960, 980, 1008, et 1020 cm<sup>-1</sup>. Dans la région des moyennes et basses fréquences (900-200 cm<sup>-1</sup>), le nombre de modes Raman de K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est lié aux modes de la phase α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces modes de K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont attribués aux modes d'élongation des liaisons ν(V-O) et aux flexions ou aux élongations des liaisons δ(V-O-V) dans les octaèdres [V(1)O<sub>6</sub>] et [V(2)O<sub>6</sub>]. Particulièrement, les deux modes intenses à 784 et 887 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes de déformation des deux ponts V1-O1-V2 et V1-O3-V2 fortement asymétriques<sup>11,14</sup>.

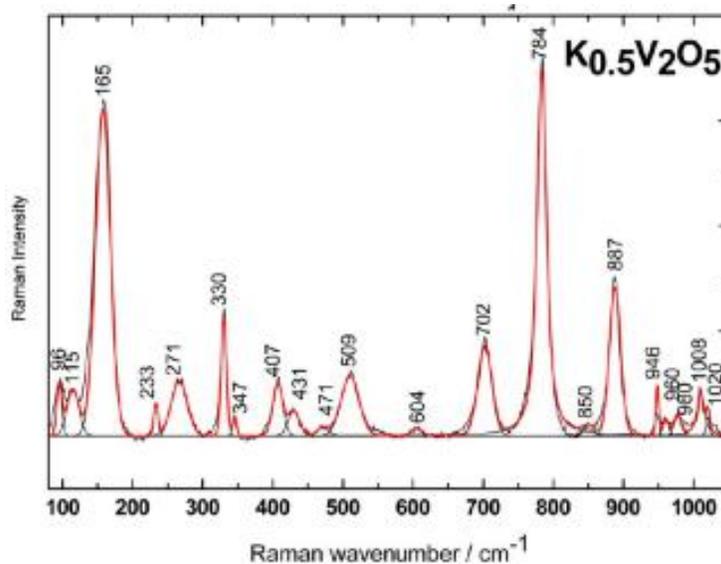


Figure 87 : spectre Raman de K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>11</sup>

Dans la région des hautes fréquences (900-1100 cm<sup>-1</sup>), on observe cinq modes à 946, 960, 980 et 1008, 1020 cm<sup>-1</sup> qui caractérisent les deux liaisons courtes V<sup>4+</sup>=O et V<sup>5+</sup>=O dans le bronze, en comparaison avec un seul mode à 995 cm<sup>-1</sup> dans la phase α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>11,14</sup>.

#### Propriétés électrochimiques du bronze K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en milieu lithié

S. Bach et coll. ont rapporté de bonnes performances électrochimiques de K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en milieu lithium avec une capacité spécifique de 200 mAh/g au régime C/10 et de 140 mAh/g au régime

C/2 dans la fenêtre de potentiel 2-4 V. Ce composé se réduit en 3 étapes vers 3V, 2,8V et 2,5V comme on peut le voir sur la figure 6. De plus,  $K_{0,5}V_2O_5$  montre un excellent comportement au cours de l'étude de l'effet de la densité du courant de C/7 à 2,8C avec une variation de la capacité spécifique de 210 mAh/g (régime C/7) à 70 mAh/g (régime 2,8C). Aucun changement de structure  $K_{0,5}V_2O_5$  n'est observé après 100 cycles ni par DRX ni par spectroscopie Raman<sup>11,14</sup>.

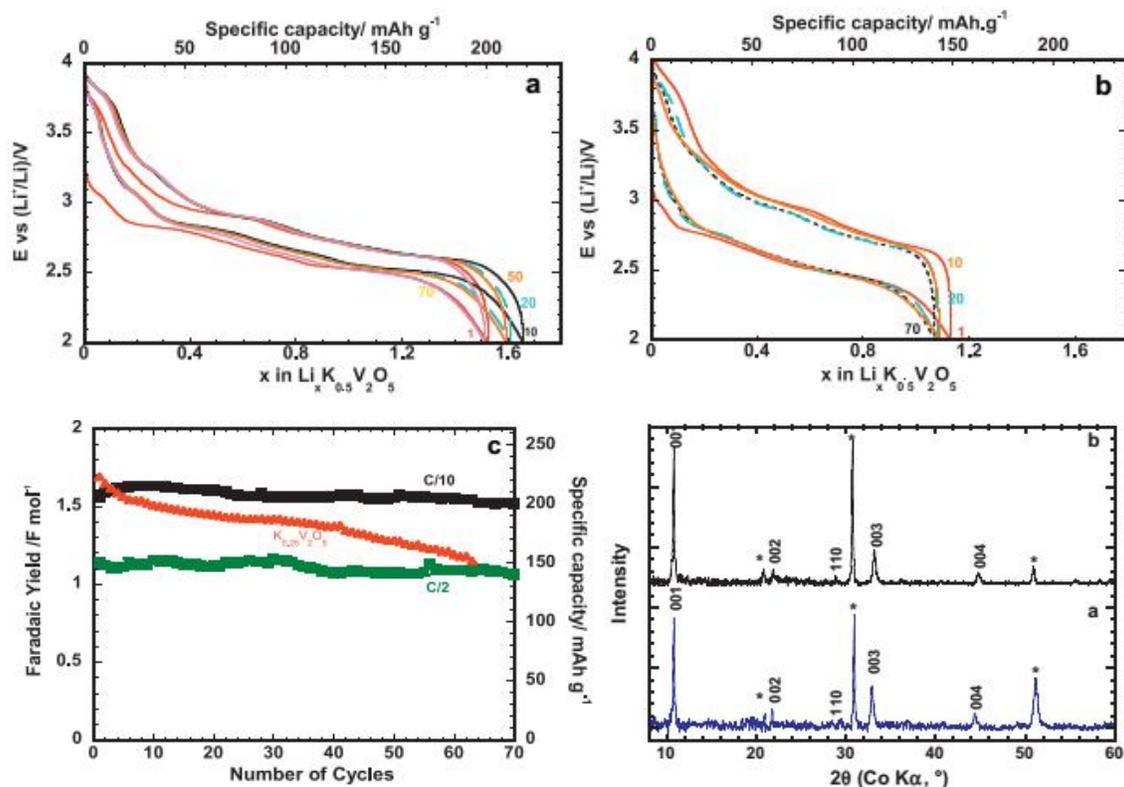


Figure 88 : courbes de décharge-charge en milieu lithium (électrolyte : LP71 commercial) aux régimes (a) C/10 et (b) C/2 ; (c) évolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycles de  $K_{0,5}V_2O_5$  aux régimes C/10 et C/2, comparée  $K_{0,25}V_2O_5$  de symétrie monoclinique and (d) diagrammes DRX de l'électrode  $K_{0,5}V_2O_5$  après les 1er et 100ème cycles<sup>14</sup>

## 2-2 Synthèse et caractérisation physico-chimique et structurale du bronze $K_{0,5}V_2O_5$

Un mélange de 1 g  $V_2O_5$  et 0,5 g de  $KVO_3$  est dissous ensemble dans une solution de 30 mL de  $H_2O_2$  (30%) et 10 mL d'eau distillée. Une violente réaction se déroule rapidement, accompagnée de mousse et un précurseur rouge est formé. Ce précurseur rouge est mis au four, purgé sous argon pendant une heure, puis traité à 570 °C (gradient thermique : 300 °C par heure) pendant 5 heures. La poudre initialement rouge est devenue vert très foncé.

La Figure 89 présente le diagramme de diffraction des RX du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  dans la zone d'acquisition de 8° à 60°. On observe simultanément les principales raies de diffraction de la phase monoclinique (les raies 001, 002, 110, -111, 003, 400, 31-1 et 004) proposée dans la fiche de référence JCPDS-00-039-0890 proposée par Vandenberg *et al*<sup>17</sup> et celles de la phase orthorhombique (raies 002, 004, 110, 006, 113, 041, 114 et 008) proposée par Kanke *et al*<sup>12</sup> dans la fiche de référence JCPDS-01-080-0686. Cependant, la phase monoclinique semble

dominer la phase orthorhombique. Les raies (001) de type monoclinique et (002) de type orthorhombique permettent de décrire une distance inter-feuillets d'environ 9,4 Å. Les raies des deux types de structure sont fines et intenses, ce qui indique une bonne cristallisation du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ . Les paramètres de maille des phases déduites du diagramme de diffraction des rayons X sont rassemblés dans le Tableau 26.

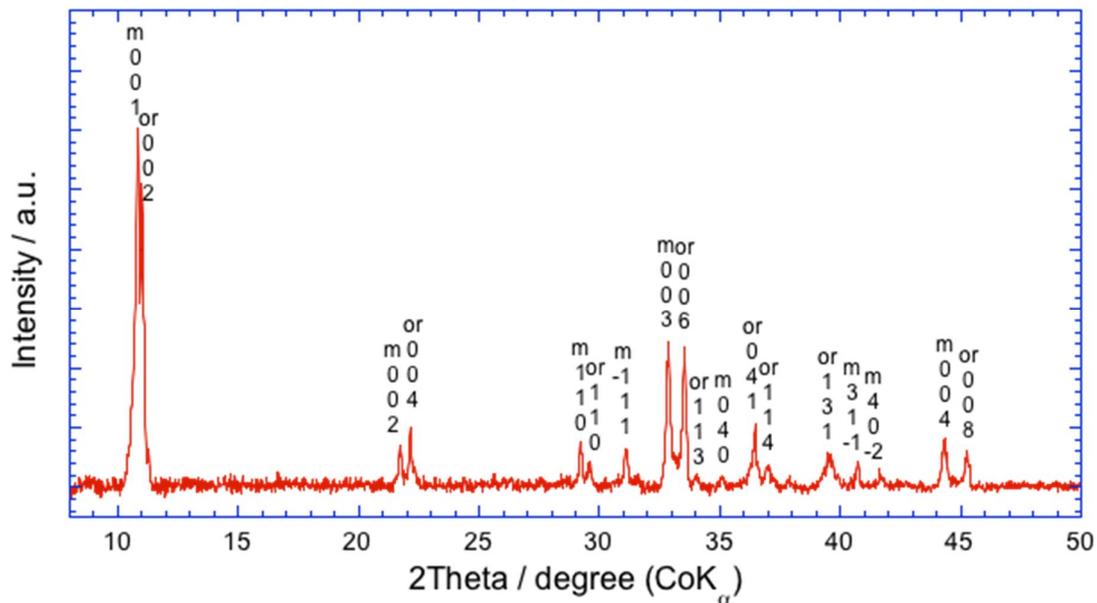


Figure 89 : diffractogramme RX de la poudre de  $K_{0,5}V_2O_5$  indexé selon les deux phases orthorhombique (or) et monoclinique (m)

La phase monoclinique de  $K_{0,5}V_2O_5$  (ou  $\nu$ - $K_{0,51}V_2O_5$  selon Pouchard et Hagenmuller <sup>6</sup>) est préparée par Oka *et al* <sup>18,19</sup> par la voie hydrothermale en faisant réagir  $VO(OH)_2$  (0,35 g) et KCl (80 mL, 0,1 M) à 280 °C pendant 48 heures. La phase orthorhombique (ou  $\rho$ - $K_{0,5}V_2O_5$  d'après Savariault et Galy <sup>13</sup>), existe dans un domaine restreint de teneur en potassium entre 0,49 et 0,54. Sa présence est proposée par Kanke *et al* <sup>12</sup> durant l'étude du diagramme de phase de  $KV_2O_5$ - $V_2O_4$ - $V_2O_5$ . La différence entre la phase monoclinique et la phase orthorhombique se situe au niveau du site occupé par l'ion potassium, dû à la formation de prisme  $[KO_x]$  entre l'ion potassium et les oxygènes des feuillets  $(V_2O_5)_n$ .

L'ion potassium a un rayon ionique de taille moyenne ( $r_{K^+} = 1,38 \text{ \AA}$ ), donc il peut former deux types de prismes : soit  $[KO_8]$  (phase monoclinique) et soit  $[KO_7]$  (phase orthorhombique) dépendant des conditions de synthèse. La transformation de la phase orthorhombique en phase monoclinique peut se produire sous traitement thermique vers 650 °C<sup>18</sup>.

Tableau 26 : paramètres de maille des phases monoclinique et orthorhombique.

	phase monoclinique	phase orthorhombique
a / Å	11,639	3,688
b / Å	3,668	11,658
c / Å	9,490	18,630
$\beta$ / °	91,8°	90°

Le spectre Raman de  $K_{0,5}V_2O_5$  est représenté sur la Figure 90. On y observe 13 bandes dans la région 100-1100  $cm^{-1}$  qui sont en accord avec la littérature <sup>11</sup>. Les bandes situées dans le domaine des moyennes et basses fréquences (900-200  $cm^{-1}$ ) caractérisent les modes d'élongation des liaisons  $\nu(V-O)$  et de flexion ou l'élongation des liaisons  $\delta(V-O-V)$  dans les octaèdres. Les deux modes spéciaux à 782 et 884  $cm^{-1}$  sont attribués aux modes de déformations des liaisons  $V1-O1-V2$  et  $V1-O3-V2$  fortement asymétriques. Une description plus détaillée a été donnée dans les tableaux 5 et 6.

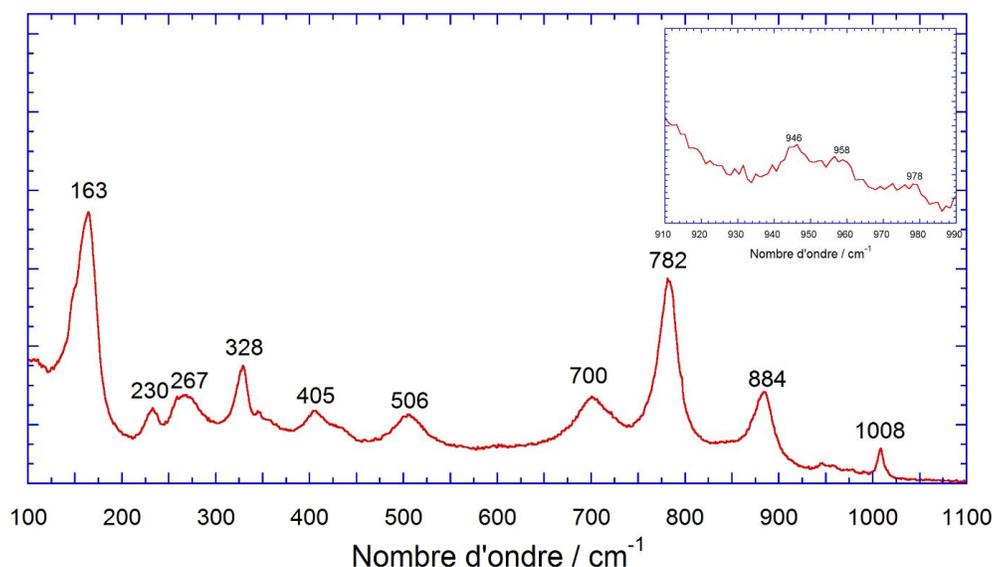


Figure 90 : spectre Raman de la poudre de  $K_{0,5}V_2O_5$

Dans la structure de  $K_{0,5}V_2O_5$ , il y a coexistence des ions  $V^{5+}$  et  $V^{4+}$ , donc les modes observés dans le domaine des hautes fréquences (900-1100  $cm^{-1}$ ), situés à 946, 960, 980 et 1008, 1020  $cm^{-1}$ , sont attribués aux deux courtes liaisons  $V^{4+}=O$  et  $V^{5+}=O$  dans ce bronze, alors qu'en comparaison la phase  $\alpha$ - $V_2O_5$  ne présente qu'un seul mode à 995  $cm^{-1}$ .

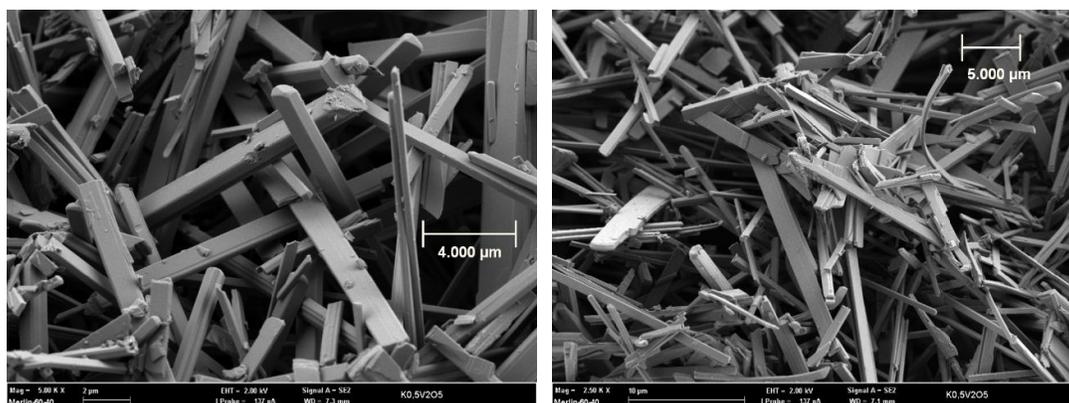
La teneur du potassium au sein du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  a été déterminée par un dosage redox des taux de vanadium  $V^{5+}$ . Le mode opératoire détaillé se trouve en **Annexe** et l'incertitude sur le dosage du vanadium est d'environ 1% (erreur sur les volumes mesurés, pureté des réactifs).

Tableau 27 : dosage de l'ion  $V^{5+}$  dans le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  et  $V_2O_5$  commercial (Alfa Aesear) par titrage redox avec le sulfate ferreux

	bronze $K_{0,5}V_2O_5$	$V_2O_5$ commercial
masse d'oxyde à doser / mg	32,8	50,0
Concentration de sulfate de fer (II) / M	0,040	0,040
$V_{\text{équivalent}}$ / ml	6,125	13,750
x dans $K_xV_2O_5$	0,498	0
% $V^{5+}$	75%	99,9%
% $V^{4+}$	25%	> 0,1%

Le résultat du dosage des ions  $V^{5+}$  dans le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  est présenté dans le

Tableau 27, comparant avec le résultat de  $\alpha$ - $V_2O_5$  commercial (Alfa Aesear). La teneur en vanadium  $V^{4+}$  correspond à la teneur en potassium, et la formule chimique résultant des dosages devient alors  $K_{0,5}V^{5+}_{1,5}V^{4+}_{0,5}O_5$ , (seules les charges du vanadium sont représentées) avec une incertitude de l'ordre du pourcent sur les teneurs en vanadium  $V^{5+}$ . Cette formule est donc relativement proche de celle des matériaux  $\nu$ - $K_{0,51}V_2O_5$  synthétisés par Pouchard et Hagenmuller <sup>6</sup> ; et  $K_{0,5}V_2O_5$  synthétisés par Kanke <sup>12</sup>.



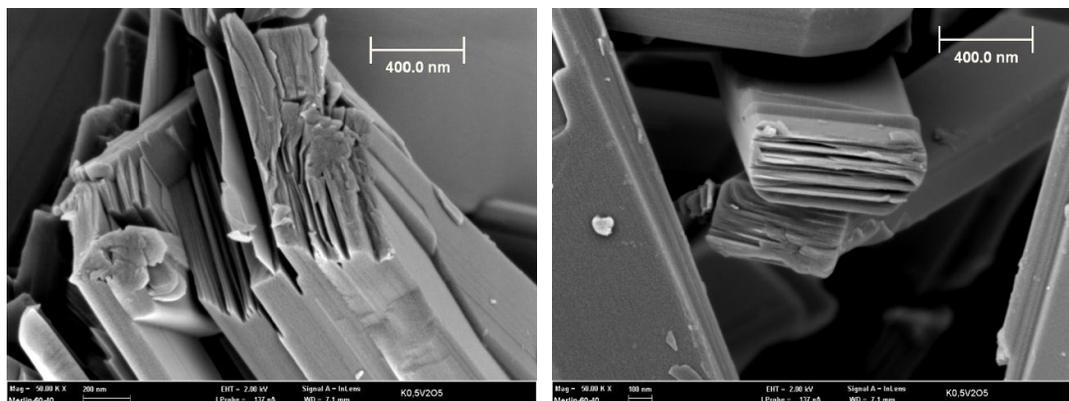


Figure 91 : images MEB de  $K_{0,5}V_2O_5$

La Figure 91 représente les images de la poudre du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  en poudre qui a été observée en microscopie électronique à balayage (MEB). Au grossissement moyen (Figure 91a-b), on observe que ce bronze est cristallisé sous forme de longs bâtonnets et la distribution des grains est très régulière : longueur de  $10\ \mu\text{m}$ , largeur de  $1,5\ \mu\text{m}$  et épaisseur de  $0,6\ \mu\text{m}$ . Au fort grossissement (Figure 91c-d), on voit clairement un édifice en feuillets de plans de  $K_{0,5}V_2O_5$ .

### ***2-3 Étude électrochimique et structurale du bronze $K_{0,5}V_2O_5$ en milieu sodium***

Dans cette partie, on étudie les propriétés électrochimiques et la réponse structurale de  $K_{0,5}V_2O_5$  durant l'insertion et l'extraction du sodium. L'électrode est constituée d'un latex composé de 80% de matériau actif, 15% de nanotube de carbone (CNTs) et 5% de PTFE (Polytétrafluoroéthylène). L'ajout de nanotubes de carbone permet d'augmenter la conductivité du latex composite et avait déjà démontré son intérêt lors de l'étude de l'insertion du lithium.

#### **2-3-1 Performances électrochimiques du bronze $K_{0,5}V_2O_5$**

La Figure 92 représente les courbes galvanostatiques en premier cycle d'électrodes  $K_{0,5}V_2O_5$  en milieu 1 M  $\text{NaClO}_4$ / carbonate de propylène (avec 0%, 2% et 5% de Fluorure d'Éthylène Carbonate - FEC en volumique comme additif) dans la fenêtre de potentiel de 1,5-4,0 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), au régime C/10 pour évaluer l'effet de l'additif. Cet additif est souvent recommandé par les principaux auteurs publiant sur l'insertion du sodium pour stabiliser l'interface sodium métal-électrolyte.

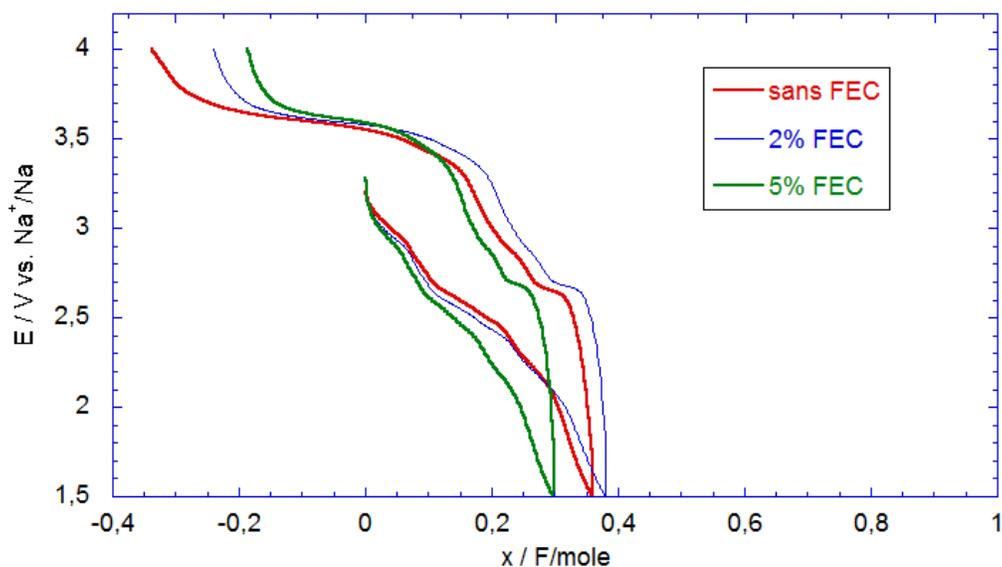


Figure 92 : courbes de 1<sup>ère</sup> décharge-charge de l'électrode  $K_{0,5}V_2O_5$  en milieu  $NaClO_4$  sans FEC (rouge) ; 2% FEC (bleu) et 5% FEC (vert) au régime C/10 entre 1,5-4 V

Quelle que soit la concentration d'additif dans l'électrolyte, les trois courbes décharge-charge ont la même forme. À la fin de la 1<sup>ère</sup> réduction,  $K_{0,5}V_2O_5$  peut intercaler respectivement 0,36 ion sodium dans l'électrolyte sans FEC contre 0,38 dans l'électrolyte avec 2% de FEC et 0,3 dans l'électrolyte avec 5% de FEC. La courbe d'oxydation possède 2 petits épaulements à 2,65 V suivis d'un vaste plateau à 3,6 V. Ce plateau semble exprimer l'extraction de l'ion potassium de la structure de  $K_{0,5}V_2O_5$ . Ce qui est remarquable c'est d'observer outre l'extraction du sodium inséré, l'extraction supplémentaire d'ions potassium, entre 0,2 et 0,35 ions par mole de bronze. Ce signal peut être attribué à un phénomène d'extraction car la décomposition électrolytique intervient vers 4,5V en présence de FEC et vers 3,7 V sans FEC.

On a rapporté sur la Figure 93 les 2<sup>èmes</sup> cycles réalisés avec les trois types d'électrolytes. Les trois courbes de réduction ont la même forme avec une succession d'épaulements plus ou moins marqués à 3,5V, 2,9V, 2,45V, 2,2V et 1,9V. Au cours de la 2<sup>ème</sup> réduction, on insère respectivement 0,9 ion sodium dans l'électrolyte sans FEC contre 1 dans l'électrolyte avec 2% de FEC et 0,78 dans l'électrolyte avec 5% de FEC. Dans l'électrolyte avec 5% de FEC, la courbe est plus polarisée et on a des bilans faradiques inférieurs, ce qui semble s'expliquer par une viscosité plus importante de l'électrolyte avec 5% de FEC. Pourtant, la totalité des ions sodium insérés en réduction a été extrait en oxydation lors des 2<sup>èmes</sup> cycles dans l'électrolyte avec 2% et 5% de FEC. Par contre, une oxydation de l'électrolyte sans FEC à partir de 3,7 V est observée. Le fait marquant est la mise en forme du matériau d'un point de vue structural probablement car le premier cycle conduit à un composé de formule approchée  $K_{0,2/0,3}V_2O_5$  qui donne lieu à un processus réversible d'insertion du sodium sur 1 F/mole de bronze. Le départ d'ions potassium semble avoir aménagé de l'espace propice pour accommoder les ions sodium plus petits. On double ainsi la capacité entre le cycle initial et le second cycle.

Ces résultats montrent un contraste avec le cas du lithium. Dans l'insertion du lithium, le bilan faradique de la 1<sup>ère</sup> réduction est égal à 1,6 F/mole au régime C/10 tandis que dans le cas du

sodium, il est  $\sim 0,4$  F/mole. De plus, on n'observe pas une claire extraction du potassium au cours de la 1<sup>ère</sup> oxydation dans le cas du lithium.

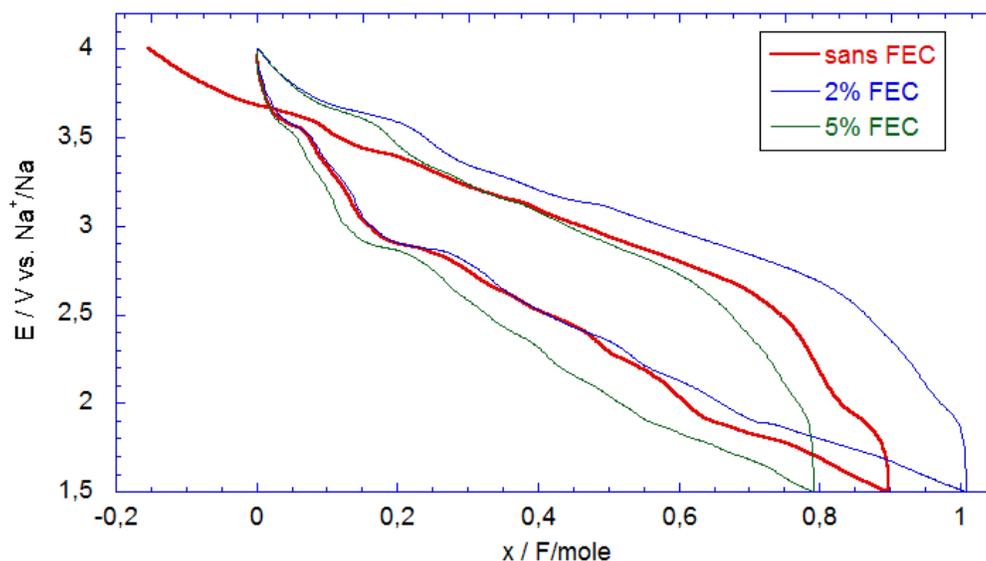


Figure 93 : courbes de 2<sup>ème</sup> décharge-charge de l'électrode  $K_{0,5}V_2O_5$  en milieu  $NaClO_4$  sans FEC (rouge) ; 2% FEC (bleu) et 5% FEC (vert) au régime C/10 entre 1,5-4 V

Les performances en cyclage galvanostatique de  $K_{0,5}V_2O_5$  réalisées en fonction de l'électrolyte au régime C/10 entre 1,5-4 V sont représentées sur la Figure 94. Après 30 cycles, on note que la meilleure performance est observée avec l'électrolyte avec 2% de FEC, avec une capacité spécifique de  $\sim 140$  mAh/g. En plus, la performance de l'électrode  $K_{0,5}V_2O_5$  avec 5% de FEC se montre plus stable que celle sans FEC. Pourtant, on récupère une capacité spécifique plus faible (80 mAh/g) avec 5% de FEC en raison de la viscosité. Quant à l'électrolyte sans FEC, la perte de 25% de la capacité spécifique s'explique par la décomposition de l'électrolyte à l'anode qui conduit à la formation de sodium de carbonate d'alkyl et l'alkoxyde (l'alcoolate)<sup>20</sup>.

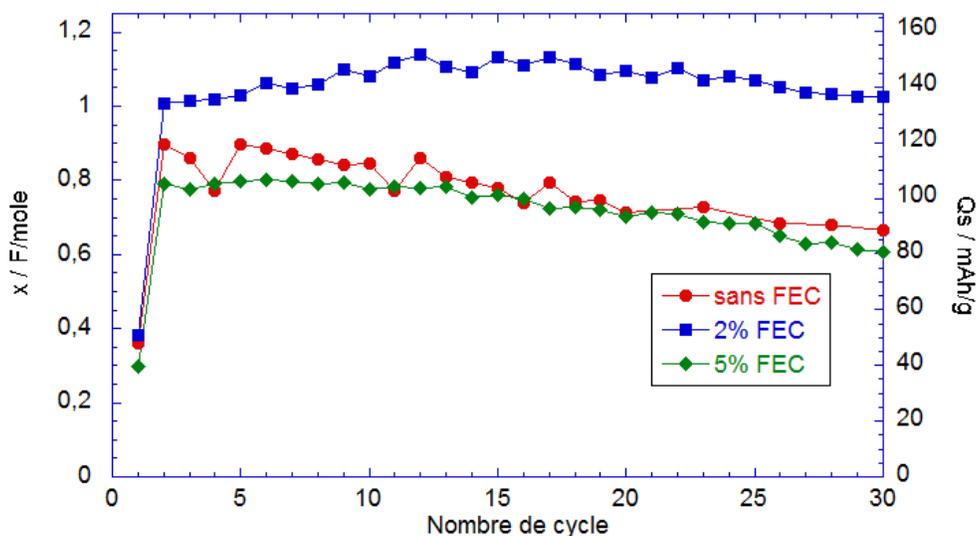


Figure 94 : évolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycle de l'électrode  $K_{0,5}V_2O_5$  en milieu  $NaClO_4$  sans FEC (rouge) ; 2% FEC (bleu) et 5% FEC (vert) au régime C/10 entre 1,5-4 V

Komaba et coll. ont rapporté que le solvant carbonate de propylène se décompose à l'anode de sodium métal et entraîne la formation de sodium de carbonate de propylène pendant le cyclage<sup>20,21</sup>. L'additif FEC facilite la formation d'une couche passivante à la négative de sodium, ce qui a pour effet d'empêcher la réaction défavorable entre le sodium et le carbonate de propylène pour former le sodium de carbonate de propylène.

En résumé, il faut noter une meilleure performance électrochimique de  $K_{0,5}V_2O_5$  avec l'électrolyte constitué de 1 M  $NaClO_4$ /carbonate de propylène avec 2% FEC. On obtient alors une haute capacité spécifique de 140 mAh/g après 30 cycles, un rendement élevé ainsi qu'une stabilisation. Pour ces raisons, dans la suite de cette étude nous avons utilisé l'électrolyte composé de 1 M  $NaClO_4$ /carbonate de propylène avec 2% FEC.

La Figure 95 montre le 1<sup>er</sup> cycle en voltampérométrie cyclique à une vitesse faible de  $10 \mu V/s$  dans la fenêtre de potentiel de 1,5-4 V. Dans la partie de la courbe correspondant à la réduction du 1<sup>er</sup> cycle (courbe rouge), les petits signaux à 3 V ; 2,6-2,4 V et 2 V correspondent aux épaulements vus dans la 1<sup>ère</sup> réduction en mode galvanostatique. Au retour, le grand pic anodique à 3,6 V correspond au large plateau de la 1<sup>ère</sup> oxydation. Ceci indique que les ions potassium se désinsèrent de  $K_{0,5}V_2O_5$  lors de l'oxydation. Le 2<sup>ème</sup> cycle de voltampérométrie cyclique montre clairement une paire de pics redox vers 3,6 V. Les petits signaux à 2,9 V, 2,6 V et 2,3 V sur la partie réduction du 2<sup>ème</sup> cycle correspondent aux épaulements de la 2<sup>ème</sup> courbe de décharge en mode galvanostatique. Tous les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique permettent donc de confirmer les résultats galvanostatiques. Enfin, on note bien aussi ici le doublement de la quantité d'électricité engagée quand on passe du cycle 1 au cycle 2.

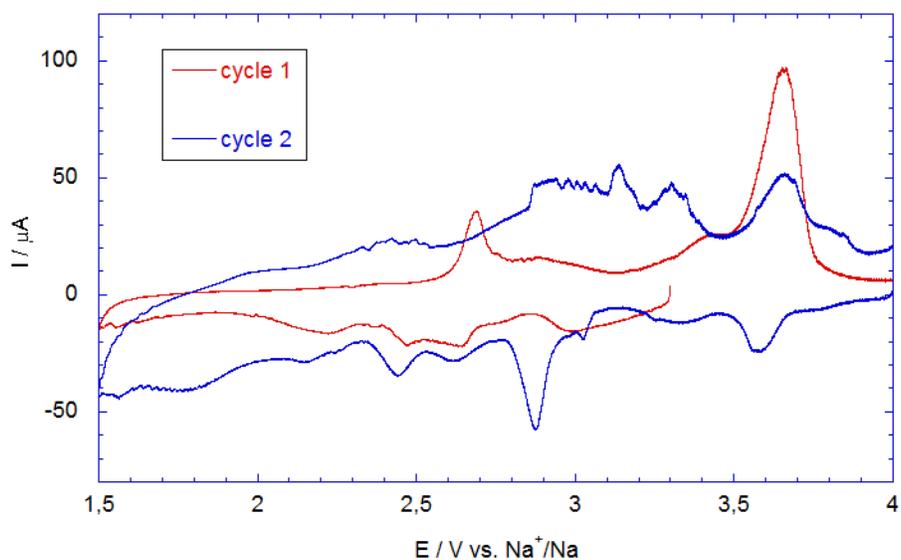


Figure 95 : 1<sup>er</sup> cycle (rouge) et 2<sup>ème</sup> cycle (bleu) de courbe de voltamétrie cyclique à une vitesse faible de  $10 \mu V/s$  entre 1,5-4 V de l'électrode  $K_{0,5}V_2O_5$

La Figure 96a représente les courbes de décharge-charge typiques de  $K_{0,5}V_2O_5$  au régime C/10 dans la fenêtre de potentiel de 1,5-4 V au départ en réduction. À l'exception du 1<sup>er</sup> cycle, on retrouve la même forme pour les courbes décharge-charge, puisqu'elles sont pratiquement superposables jusqu'à 2,8 V, ce qui correspond au taux d'insertion de 0,3 F/mole. La totalité des ions sodium insérés en réduction sont extraits en oxydation dans tous les cycles. Durant les

20 premiers cycles, une augmentation du bilan faradique de 0,1 F/mole est observée, ceci s'explique par le fait qu'une petite quantité d'ion potassium est extrait après la pleine extraction des ions sodium en oxydation.

L'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles (Figure 96c) montre une quasi stabilisation avec un taux moyen d'intercalation de sodium de 1 F/mole pour les 50 premiers cycles, correspondant à une capacité spécifique de 133 mAh/g. Une capacité spécifique de 200 mAh/g (1,5 F/mole) après 100 cycles en milieu lithium est reportée. La diminution de la capacité spécifique obtenue en milieu sodium peut s'expliquer par l'effet de taille entre les deux ions ionique ( $r_{Li^+} = 0,76 \text{ \AA}$  et  $r_{Na^+} = 1,02 \text{ \AA}$ ).

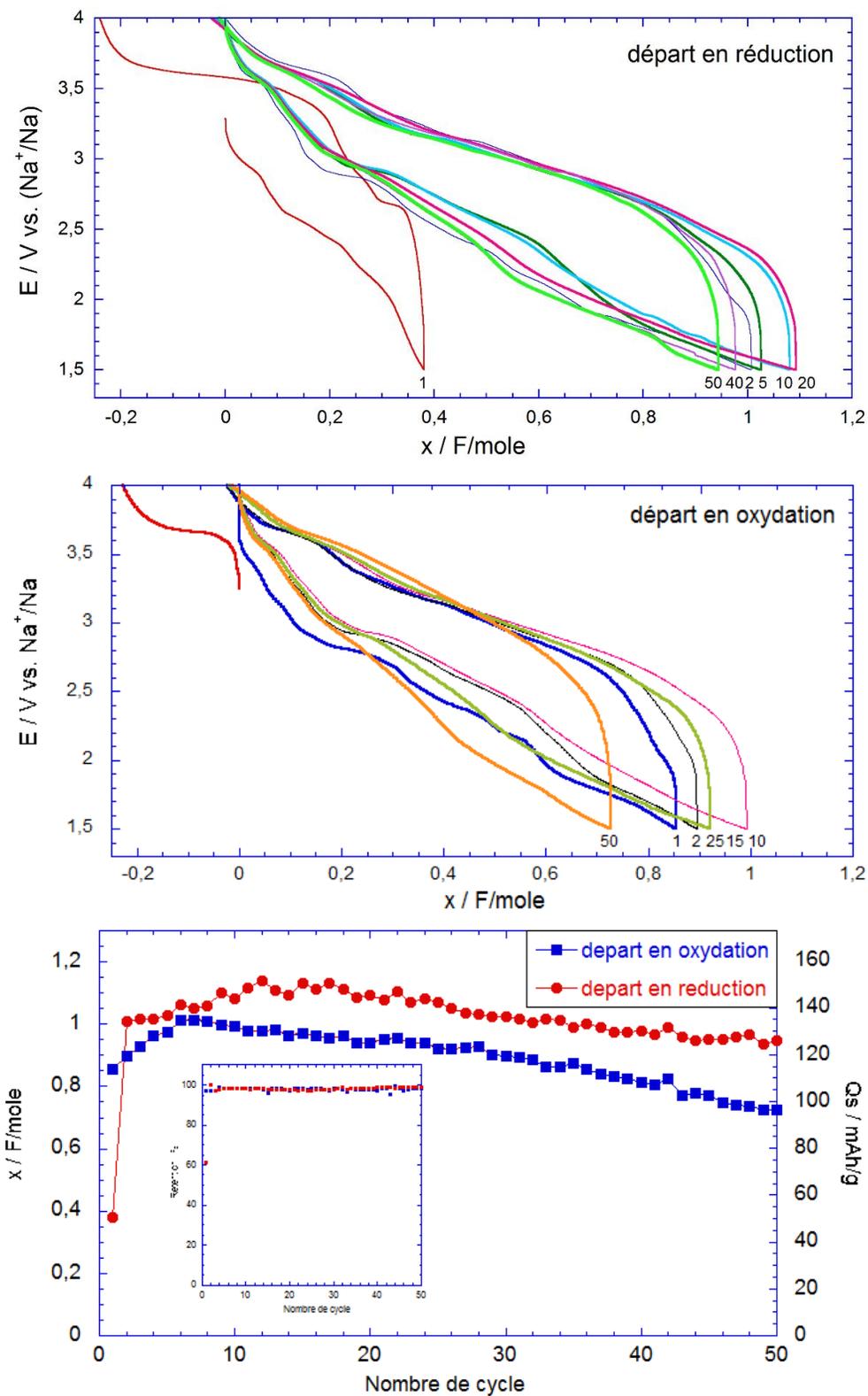


Figure 96 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $K_{0.5}V_2O_5$  au régime C/10 entre 1,5 et 4 V (a) départ en réduction ; (b) départ en oxydation et (c) évolution du bilan faradique, de la capacité spécifique et du rendement en fonction du nombre de cycle au régime C/10

Comme la structure de  $K_{0,5}V_2O_5$  comporte les deux degrés d'oxydation de l'ion vanadium  $V^{4+}$  et  $V^{5+}$ , il est possible de commencer le cyclage par une oxydation jusqu'à 4 V. Dans ce cas (Figure 96b), on observe à nouveau un plateau vers 3,6 V correspondant à 0,2F/mole de bronze, de manière similaire à ce qui est observé dans l'oxydation du 1<sup>er</sup> cycle avec le départ en réduction. Ceci semble indiquer que l'ion potassium est toujours extrait de  $K_{0,5}V_2O_5$  dans la 1<sup>ère</sup> oxydation quel que soit le départ en réduction ou oxydation. Si on compare le bilan de l'extraction du potassium à 3,6 V, le départ en oxydation semble être un peu moins efficace que le départ en réduction. Ceci peut expliquer la performance moins importante lorsqu'on commence par une oxydation. Il est donc impératif de libérer des sites d'accueil pour les ions sodium, la valeur de 0,5  $K^+$  restreint sévèrement la capacité spécifique.

La 1<sup>ère</sup> courbe décharge-charge (Figure 96b) présente le même profil que les courbes décharge-charge avec un départ en réduction et le bilan faradique est de 0,85 F/mole (113 mAh/g). L'augmentation du bilan faradique sur une vingtaine cycles s'explique de la même manière que lorsqu'on part en réduction. La performance en cyclage en cas de départ en oxydation est représentée sur la Figure 96c. On observe que le bilan faradique est quasiment stable à 0,9 F/mole (~120 mAh/g) entre 10<sup>ème</sup> et 30<sup>ème</sup> cycle, puis il décroît graduellement à 0,75 F/mole (~95 mAh/g) après 50 cycles contre 0,95 F/mole (125 mAh/g) en cas de départ en réduction. Cependant, le rendement coulombique dans les deux cas atteint presque 100%.

Les performances électrochimiques de  $K_{0,5}V_2O_5$ , étudiées en fonction de la densité du courant dans la gamme de potentiel 1,5-4 V, sont représentées sur la Figure 97 (départ direct en décharge). Les seconds cycles sont représentés figure 15a. Quels que soient les régimes étudiés (de C/10 à 5C), on observe une capacité stable. Le matériau peut intercaler respectivement 1,05 ion sodium au régime C/10 (130 mAh/g) ; 0,75 au régime C/5 (100 mAh/g) ; 0,65 (85 mAh/g) au régime C/2 ; 0,60 (80 mAh/g) au régime C ; 0,50 (70 mAh/g) au régime 2C et 0,30 (35 mAh/g) au régime 5C. On constate deux chutes importantes de la capacité, entre C/10 et C/5 puis entre 2C et 5C. La chute du bilan faradique entre C/10 et C/5 est sûrement due à la cinétique lente de diffusion de l'ion sodium. À fort régime la technologie d'électrode est également fortement impliquée dans ce résultat.

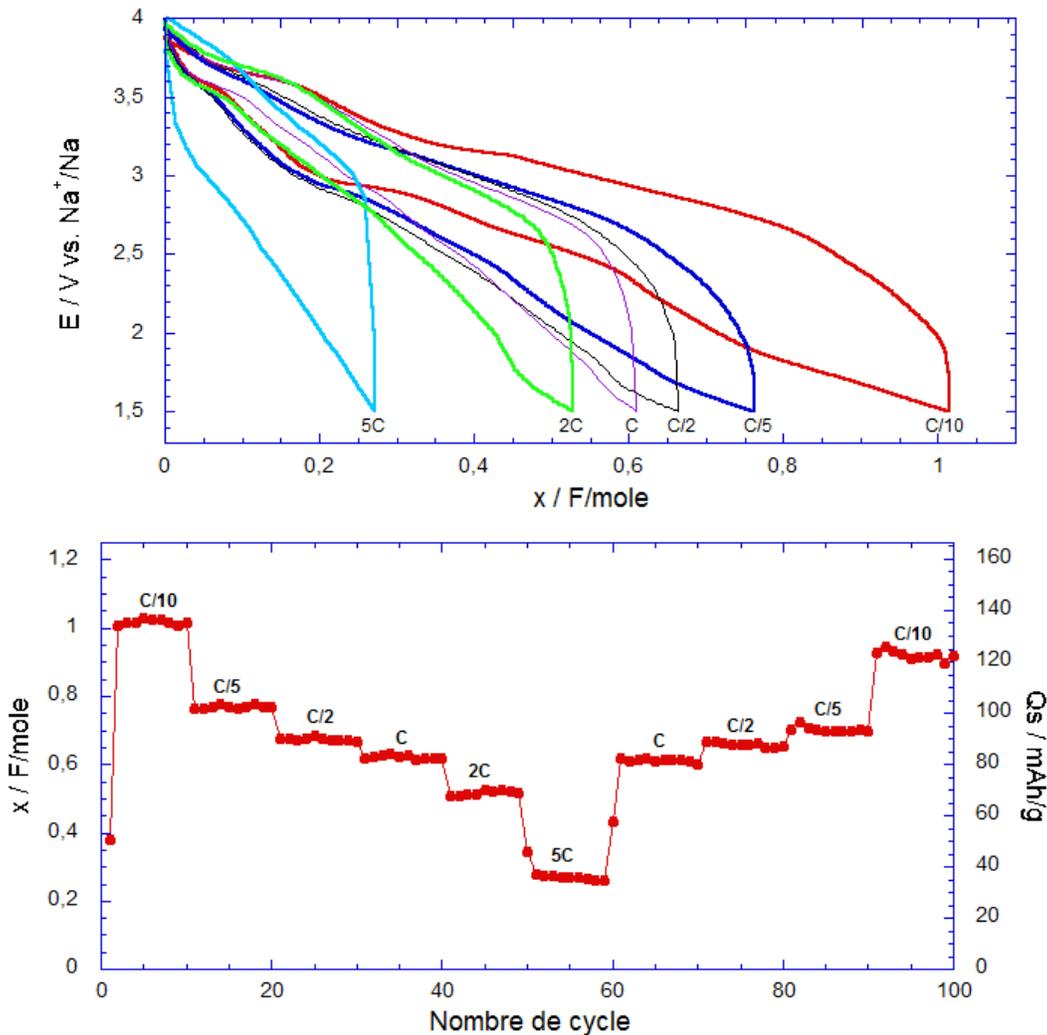


Figure 97 : (a) courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $K_{0.5}V_2O_5$  ; (b) évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycle au cours de l'effet de la densité du courant entre 1,5-4 V (au régime de C/10 à 5C)

Après l'application de forts régimes, la capacité spécifique retrouve la valeur de 0,9 F/mole ( $\sim 120$  mAh/g) lors du retour au régime C/10. Si l'on compare avec le résultat du cyclage au régime C/10 (qui présentait un bilan faradique de 0,8 F/mole après 100 cycles), on observe une meilleure performance du cyclage au cours de l'effet de la densité du courant. Ceci s'explique par la durée plus importante de l'expérience du cyclage au régime C/10 qui cause un vieillissement de l'électrolyte et des séparateurs, et implique une diminution graduelle de la capacité spécifique.

En conclusion, les résultats électrochimiques de  $K_{0.5}V_2O_5$  sont remarquables, puisque le bronze au potassium présente une capacité spécifique quasiment stable vers 130 mAh/g durant 50 cycles à C/10 et une bonne tenue aux régimes avec encore 80 mAh/g à C et 70 mAh/g à 2C. Dans la littérature de ce type de composés lamellaires en double couche de  $V_2O_5$ , Wei et coll.<sup>22</sup> ont rapporté une capacité spécifique maximale de 300 mAh/g entre 1 et 4 V de  $V_2O_5$  hydraté, préparé par un processus de « melt-quenching ». Cependant, une perte de capacité spécifique de 30% a été enregistrée après 30 cycles. Moretti et al.<sup>23</sup> ont rapporté une capacité spécifique

maximale de 140 mAh/g entre 1,5 et 4 V au régime C/10 et de 75 mAh/g au régime C de l'hôte V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aérogel. De plus, les résultats électrochimiques de K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont comparables avec ceux des hôtes lamellaires de métaux de transition (Co, Mn, Fe, Ni...) <sup>24-28</sup>. Cependant, avec un potentiel moyen aux alentours de 2,5V, la densité d'énergie est moindre.

### 2-3-2 Caractérisation structurale du bronze K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> après fonctionnement en décharge et charge

Dans cette partie, on étudie l'évolution structurale du bronze K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à différentes profondeurs de décharge et de charge (Tableau 28). Les électrodes sont obtenues au régime C/10 dans la fenêtre de potentiel 1,5-4 V en différents points du cycle 1 et du cycle 2 réalisés avec un départ en décharge. Le point 1 est obtenu après une charge du composé de départ.

*Tableau 28 : descriptif des échantillons ex-situ étudiés par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman*

Échantillon	Description
(0)	latex initial
(1)	départ en oxydation et contrôle du voltage E = 4 V jusqu'à I < 1 μA (C/500), correspondant à une teneur en potassium extrait de ~0,27
(2)	première réduction x <sub>Na</sub> = 0,38 (départ en réduction)
(3)	Fin de premier cycle (départ en réduction)
(4)	x = 0,2 (2 <sup>ème</sup> cycle)
(5)	x = 0,6 (2 <sup>ème</sup> cycle)
(6)	x = 1 (2 <sup>ème</sup> cycle)
(7)	Fin de 2 <sup>ème</sup> cycle

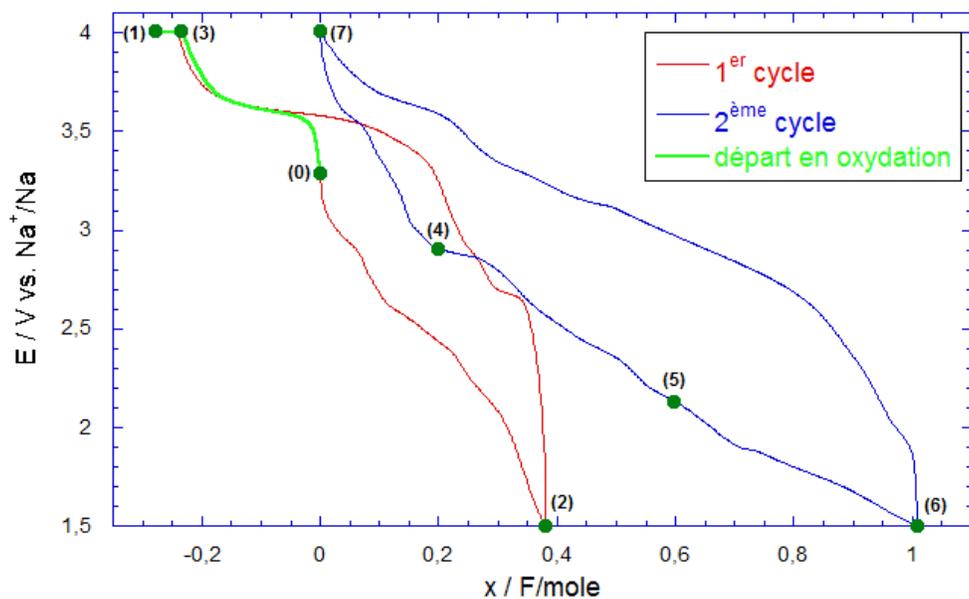


Figure 98 : courbes des 1<sup>er</sup>s et 2<sup>ème</sup>s cycles de  $K_{0,5}V_2O_5$  au régime C/10 entre 1,5-4 V

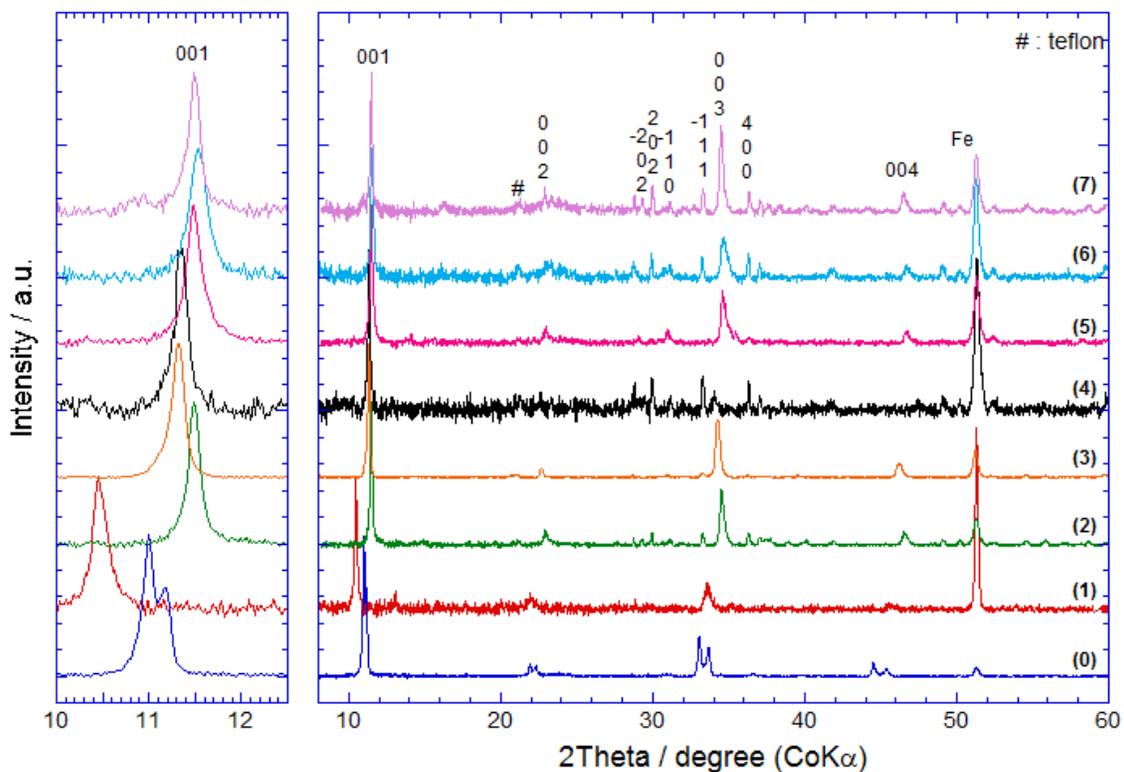


Figure 99 : diagrammes RX des électrodes  $K_{0,5}V_2O_5$  : initiale, 1<sup>ère</sup> réduction, 1<sup>ère</sup> oxydation, 2<sup>ème</sup> réduction et 2<sup>ème</sup> oxydation et agrandissement dans la zone angulaire  $10,5^\circ$ - $12^\circ$

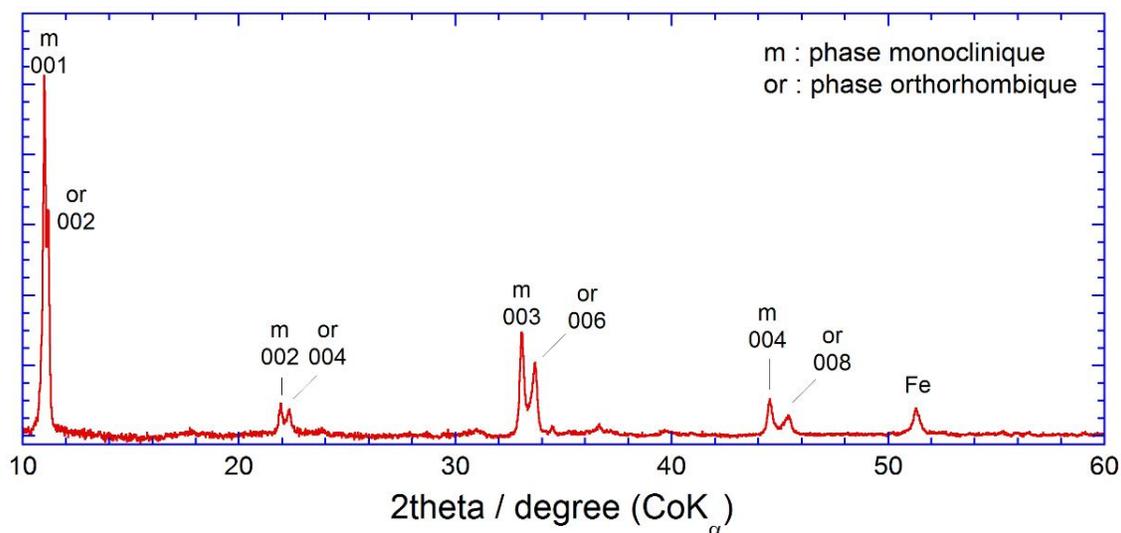


Figure 100 : diagramme RX d'électrodes  $K_{0.5}V_2O_5$  initiale

La

Figure 99 présente l'évolution des diagrammes RX des échantillons décrits dans le Tableau 28. L'électrode initiale (Figure 100, **point 0**) montre les pics significatifs (001) de la phase monoclinique (001, 002, 003 et 004) et aussi de la phase orthorhombique (002, 004, 006 et 008). Après une première oxydation directement à 4 V (**pointé 1**) de l'électrode  $K_{0.5}V_2O_5$ , le système ne peut être indexé qu'en symétrie monoclinique avec un décalage significatif de la raie principale (001). Ceci indique que l'extraction du potassium est accompagnée de l'augmentation de la distance inter-feuillet (directement liée au paramètre de maille  $c$ ). Retirer des gros ions potassium chargés positivement revient à provoquer une répulsion plus forte entre feuilles négatifs de  $(V_2O_5)_n$ .

Au contraire, quand l'électrode  $K_{0.5}V_2O_5$  est réduite à 1,5 V (**pointé 2**,  $x = 0,38$ ), une diminution de la distance inter-feuillets est observée. Dans les deux cas, les diagrammes RX indiquent que la structure lamellaire est maintenue. Il faut cependant noter que la coexistence des phases monoclinique et orthorhombique présentes au début (**pointé 0**) a laissé place à une phase unique monoclinique. Il est probable que la grande taille des rayons ioniques potassium/sodium soit à l'origine du glissement des doubles couches  $(V_2O_5)_n$  durant l'extraction du potassium et l'insertion du sodium.

Par la suite, quand l'électrode est oxydée à 4 V après la première réduction (fin de premier cycle **pointé 3**), une légère ré-augmentation de la distance de l'inter-feuillet (décalage des raies vers les bas angles) est observée, mais on ne retrouve jamais la valeur très élevée du bronze avec sa teneur initiale importante en potassium. (Tableau 29).

Lors du second cycle, les diagrammes DRX effectués à  $x = 0,2$  (**pointé 4**), à  $x = 0,6$  (**pointé 5**) ainsi qu'à la fin de la réduction ( $x = 1$ , **pointé 6**) sont caractérisés par un décalage progressif des raies de diffraction vers les grands angles, indiquent une décroissance graduelle de la distance inter-feuillets au cours de l'insertion du sodium :  $c = 9,105 \text{ \AA}$  ;  $9,089 \text{ \AA}$  et  $9,046 \text{ \AA}$  pour  $x = 0,2$  ;  $0,4$  et  $1$  respectivement. L'oxydation consécutive, conduit à nouveau à un

décalage vers les petits angles donc à une augmentation de la distance inter-feuillets ( $c = 9,119\text{\AA}$ ).

Pour conclure, l'intercalation réversible du sodium au sein de l'hôte  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  est caractérisée uniquement par une contraction-expansion de l'espace inter-feuillets  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  et il n'y a pas de changement significatif de la structure lamellaire.

En comparant avec les données de la littérature, Wei et ses collaborateurs<sup>22,29</sup> soucieux de limiter les évolutions d'espace interfeuillets (contraction-expansion) dans les xerogels de  $\text{V}_2\text{O}_5$  préparés par voie hydrothermale, proposent un dopage au fer. Les matériaux obtenus présentent des capacités de 150-100 mAh/g.

Le Tableau 29 rassemble les paramètres de maille de  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  pour les échantillons (1) à (8)

Tableau 29 : paramètres de maille des électrodes  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$

N° d'échantillon	description	a / $\text{\AA}$	b / $\text{\AA}$	c / $\text{\AA}$	$\beta / ^\circ$
0	$\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ phase monoclinique	11,639	3,668	9,490	91,8°
1	départ en oxydation	-	-	9,796	91,8
2	1 <sup>ère</sup> réduction $x_{\text{Na}} = 0,38$	11,520	3,479	9,074	92,3°
3	Fin de premier cycle	11,538	3,470	9,132	91,51°
4	Second cycle $x_{\text{Na}} = 0,2$	11,542	3,471	9,105	92,02°
5	Second cycle $x_{\text{Na}} = 0,6$	11,547	3,481	9,089	91,66°
6	Second cycle $x_{\text{Na}} = 1$	11,530	3,489	9,046	92,32°
7	Fin de 2 <sup>ème</sup> cycle	11,540	3,483	9,119	91,7°

Du point de vue de la spectroscopie Raman (Figure 101), on ne peut pas identifier les modes de vibration de la structure de  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  à la fin de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> réduction (échantillons (2) et (6)) ; ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la conductivité de l'électrode. À l'inverse, à la fin de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> oxydation (échantillons (3) et (7)), on retrouve des spectres Raman similaires à celui du produit initial.

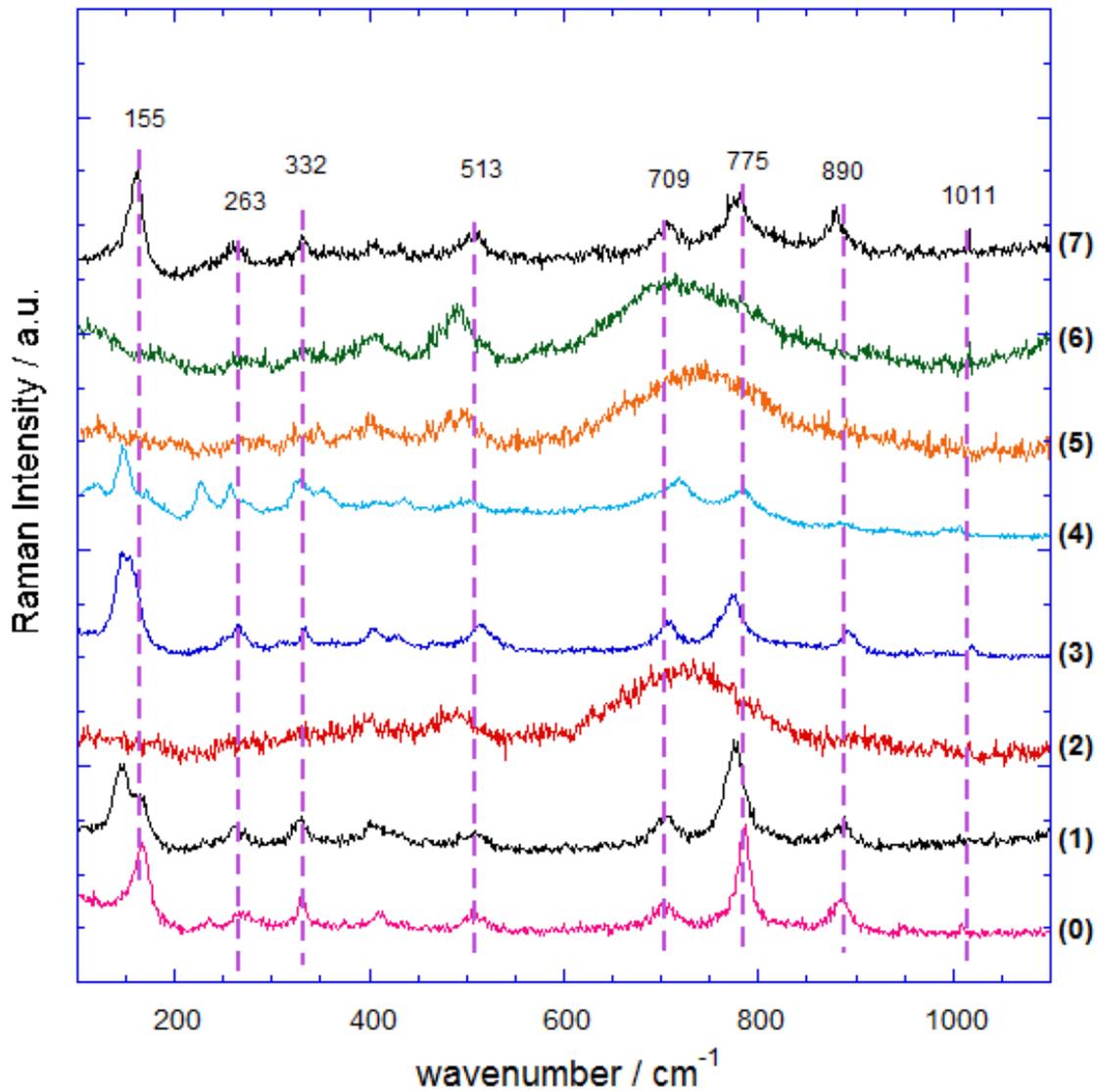


Figure 101: évolution des spectres Raman des électrodes  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$

Nous avons également étudié la structure de  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  après 100 cycles au régime C/10 et après l'étude de l'effet de la densité du courant, afin d'évaluer la stabilité de la structure de  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ . Les diagrammes DRX du bronze  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  au départ, après le cyclage au régime C/10 et après l'étude de l'effet de la densité du courant sont rassemblés sur la 20.

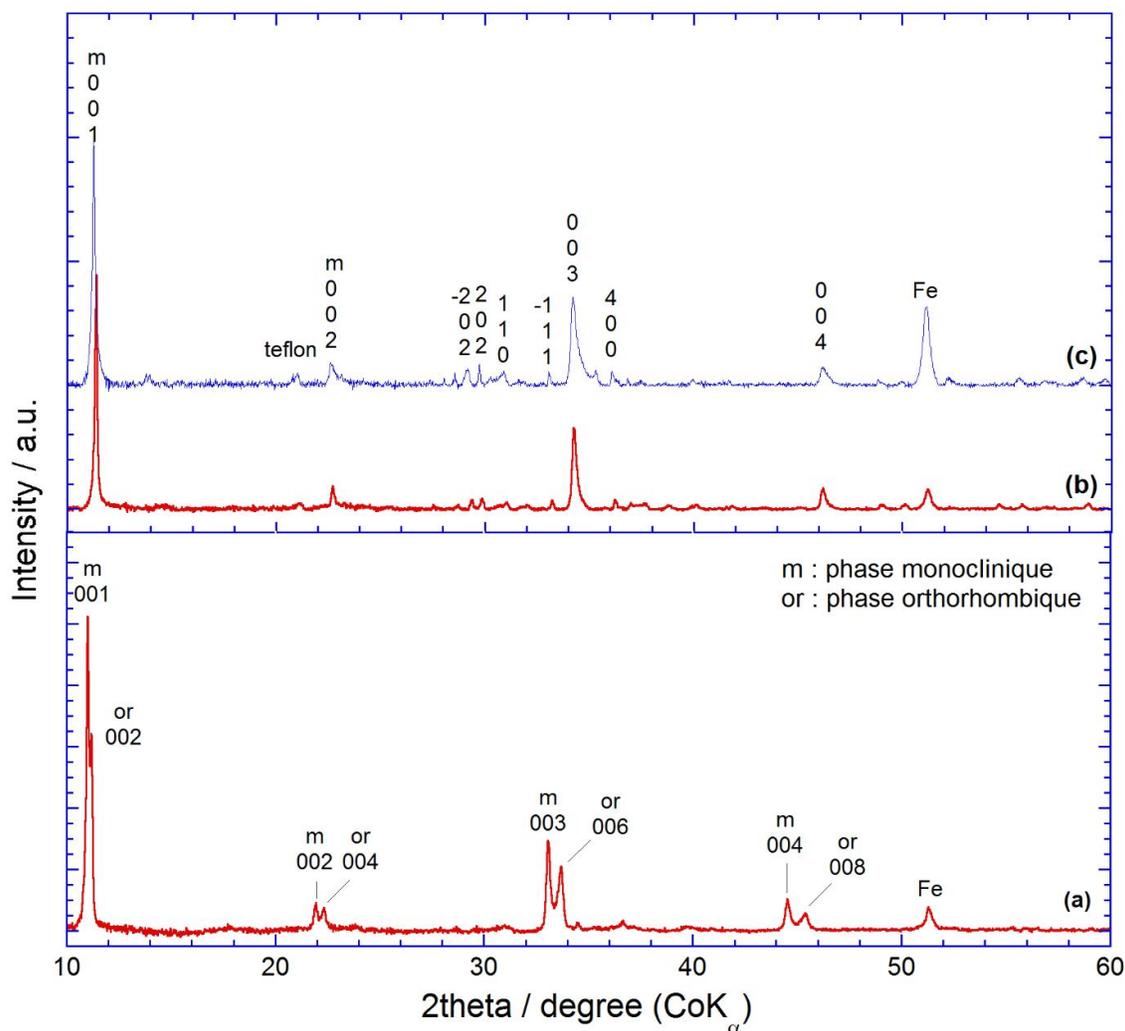


Figure 102 : diagrammes DRX des électrodes  $K_{0.5}V_2O_5$  : (a) initiale ; (b) après le cyclage à 100 cycles à C/10 et (c) après l'étude de l'effet de la densité du courant

Dans les deux cas (b et c), il faut noter que les raies (00l), directement reliées à la distance inter-feuillet, sont clairement observées. L'ensemble des raies peut être indexé dans une maille monoclinique avec les paramètres de maille :  $a = 11,503 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,478 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,110 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,5^\circ$  et  $V = 364,4 \text{ \AA}^3$  (après le cyclage au régime C/10) ou  $a = 11,554 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,493 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,118 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,7^\circ$  et  $V = 368 \text{ \AA}^3$  (après l'étude de l'effet de la densité de courant). Dans les deux cas, la contraction des paramètres de maille par rapport au matériau initial entraîne également une diminution du volume de la maille. Les spectres Raman présentés sur la Figure 103 confirment que la structure lamellaire du bronze est conservée.

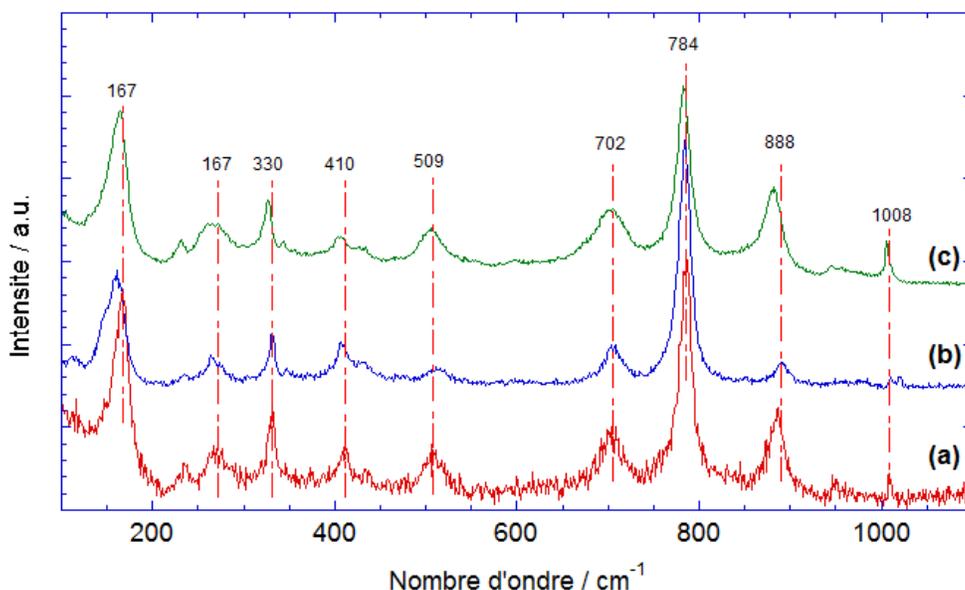


Figure 103 : spectres Raman des électrodes  $K_{0,5}V_2O_5$  : (a) initiale ; (b) après 100 cycles et (c) après l'étude de l'effet de la densité du courant

En conclusion, le processus d'intercalation du sodium au sein de  $K_{0,5}V_2O_5$  ne semble pas refléter de fortes modifications de la structure initiale, ce qui est similaire aux observations faites dans le cas de l'insertion du lithium, et ce malgré la grande taille ionique du sodium. On observe uniquement la contraction-expansion des doubles couches  $(V_2O_5)_n$  de l'hôte durant l'insertion-extraction du sodium avec un variation vers 4% de distance inter-feuillets.

### 2-3-3 Étude de la cinétique de transport des ions sodium

Conditions opératoires : de la même façon que pour  $V_2O_5$  et  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$ , le calcul du coefficient de diffusion chimique du sodium  $D_{Na}$  au sein du matériau solide est mesuré par spectroscopie d'impédance complexe. Cette technique ainsi que ses conditions de mise en œuvre sont décrites en Annexe. Après un 1<sup>er</sup> cycle au régime C/10, la 2<sup>ème</sup> réduction a été effectuée à courant constant par intermittence par pas en taux de sodium de 0,1. Tous les  $\Delta x = 0,1$  F/mole au régime C/40, une étape de relaxation du potentiel à courant nul est réalisée avec un critère de stabilité  $\Delta E \leq 0,1$  mV/h pour la stabilisation de potentiel. À chaque point, la mesure d'impédance a été réalisée dans la gamme de fréquence de  $10^5$  Hz à 3 mHz et l'amplitude de la perturbation est de 10 mV crête à crête.

Comme il a déjà été souligné, le calcul du coefficient de diffusion chimique du sodium  $D_{Na}$  nécessite la connaissance de la valeur  $|dE/dx|$  pour chaque valeur de x. Ces valeurs ont été déterminées à partir de la courbe d'équilibre par pas à un taux de sodium de 0,03 présentée sur la Figure 104.

Tableau 30 : valeurs  $|dE/dx|$  calculés à partir de courbe d'OCV

	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$ dE/dx $	3,41	1,90	2,63	2,02	1,52	1,71	1,71	1,71	1,22	1,22

V

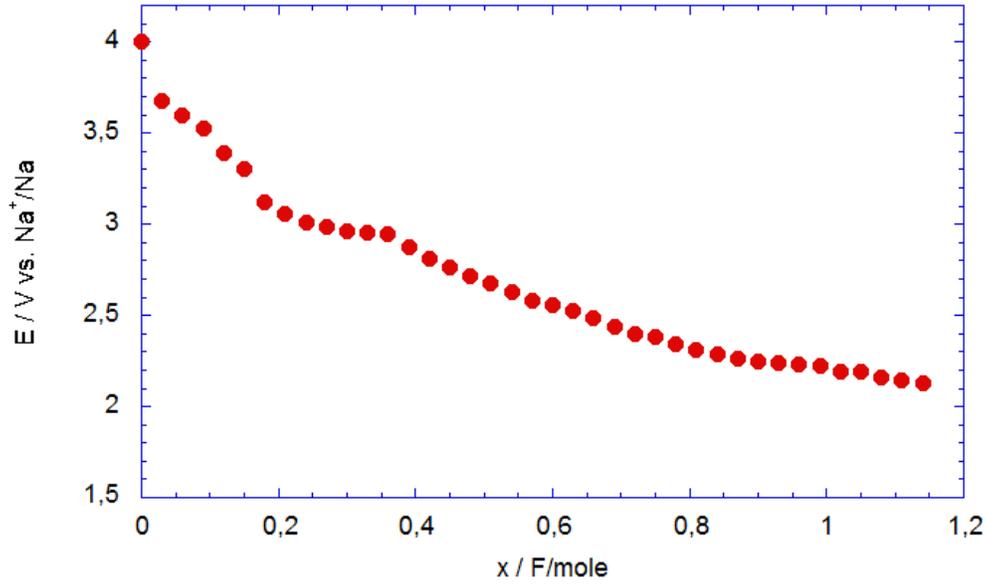


Figure 104 : courbe 2<sup>ème</sup> décharge en OCV de  $K_{0,5}V_2O_5$  en fonction de teneur du sodium

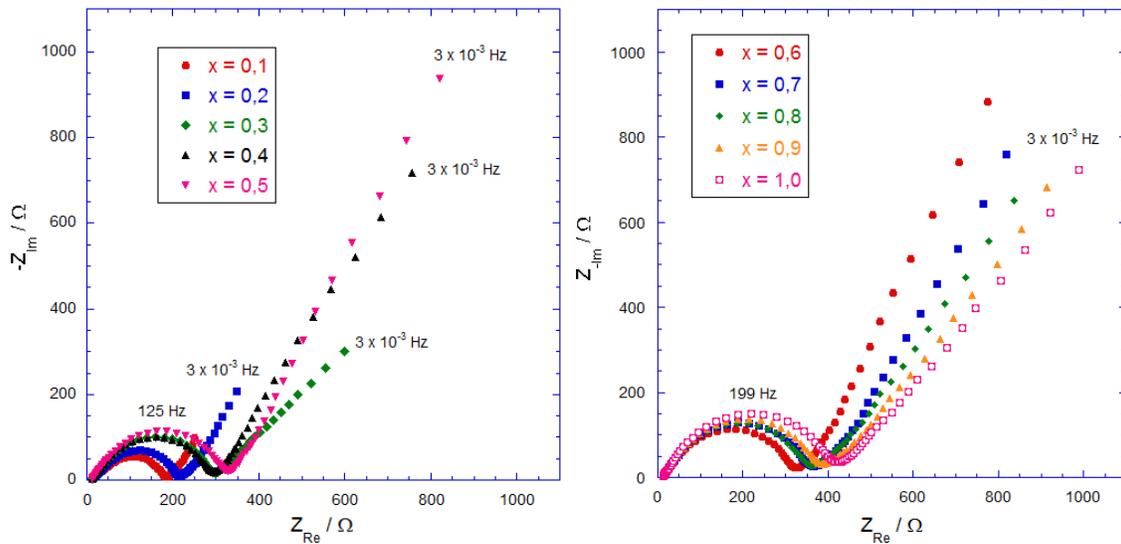


Figure 105 : diagrammes d'impédance de  $Na_xK_{0,5}V_2O_5$  avec le taux d'insertion du sodium de 0,1 à 1,0 (les diagrammes sont présentés dans la gamme de fréquence de  $10^5$  Hz à 3 mHz)

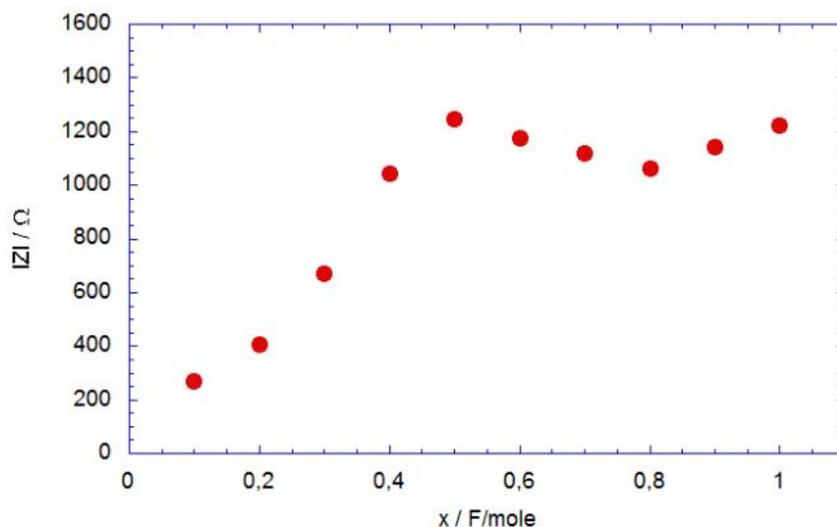


Figure 24 : évolution du module de l'impédance en fonction du bilan faradique au cours de la 2<sup>ème</sup> réduction

La Figure 105 représente les diagrammes d'impédance de  $K_{0,5}V_2O_5$  dont l'acquisition a été effectuée tout au long de la deuxième réduction avec des bilans faradiques variant de 0,1 à 1. D'une façon générale, les diagrammes se composent d'un demi-cercle centré sur l'axe des réels (correspondant au transfert de charge) dans les hautes fréquences, puis d'une région linéaire à  $45^\circ$  (domaine de Warburg, rendant compte de la diffusion semi-infinie) vers les moyennes fréquences, et enfin d'une remontée capacitive (relative à la diffusion restreinte) dans les plus basses fréquences.

La Figure 123 montre l'évolution de l'impédance globale durant l'insertion du sodium. On observe une augmentation constante de l'impédance globale jusqu'à 0,5. Pour  $0,6 \leq x \leq 1$ , l'impédance globale semble se stabiliser à environ 1100  $\Omega$ . La signification réelle de cette augmentation est délicate à interpréter car elle intègre l'évolution éventuelle de la négative au cours du temps.

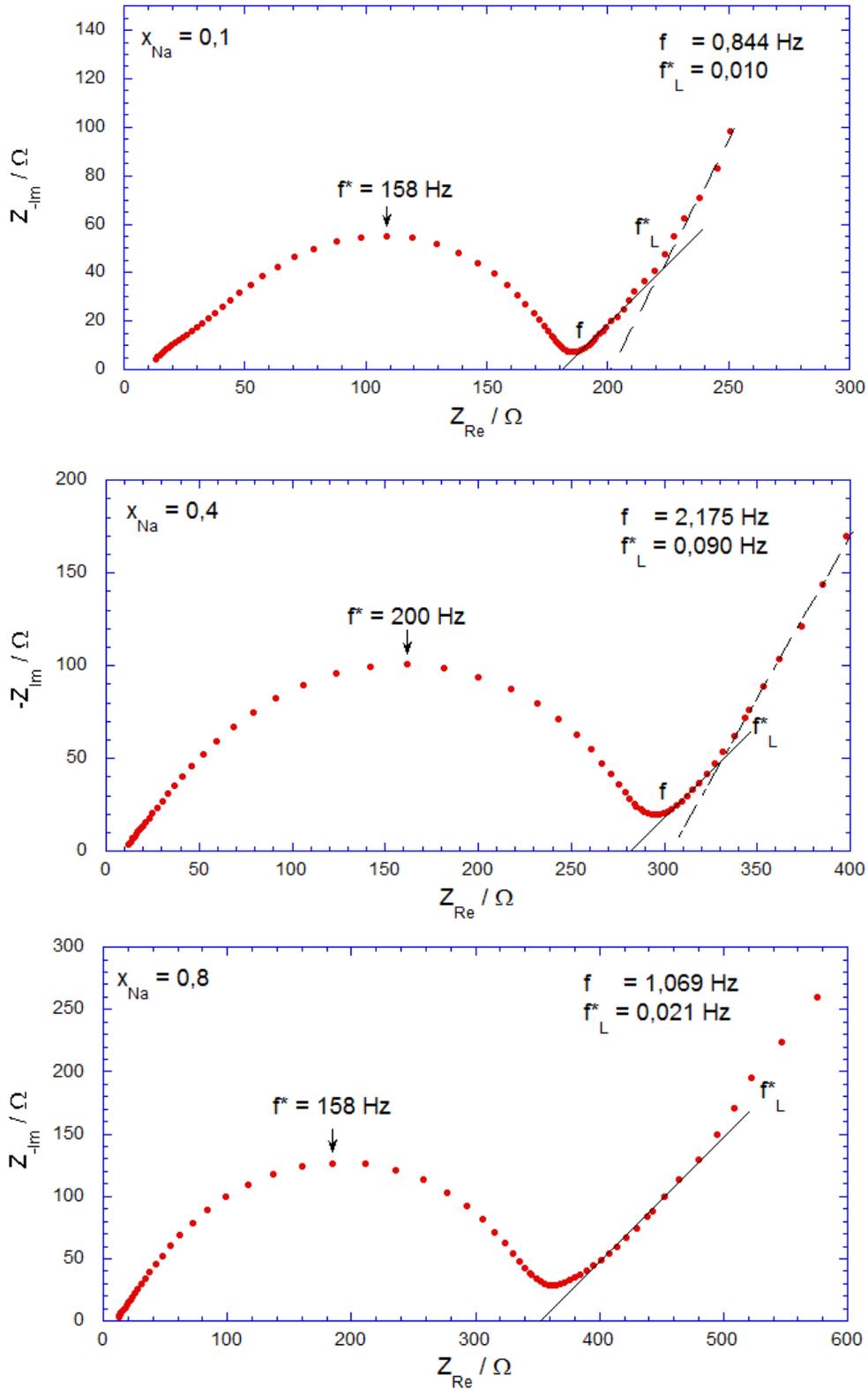


Figure 106 : diagrammes d'impédance détaillés de  $\text{Na}_x\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  avec des teneurs en sodium de 0,1 ; 0,4 et 0,8

La Figure 106 présente le détail des diagrammes d'impédance du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  avec des teneurs en sodium de 0,1 ; 0,4 et 0,8. Aux hautes fréquences, le demi-cercle centré sur l'axe réel présente une fréquence caractéristique  $f^*$  comprise entre 125 et 200 Hz et une résistance supposée correspondre au transfert de charge ( $R_{ct}$ ) comprise entre 108 et 301  $\Omega$ . Ce demi-cercle est déformé et intègre au moins deux composantes dont l'attribution n'a pas été étudiée. En utilisant cette grandeur et la fréquence caractéristique associée, on peut calculer une capacité de double couche par la formule suivante :  $C_{dl} = 1/2\pi f^* \cdot S \cdot R_{ct}$

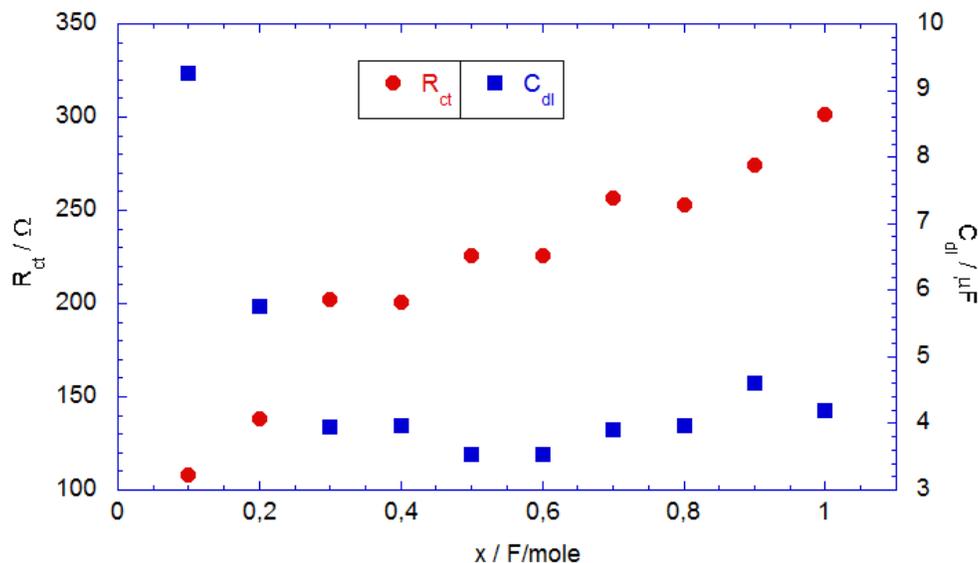


Figure 107: évolution de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche en fonction du bilan faradique au cours de la 2<sup>ème</sup> réduction

Les évolutions de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche sont résumées sur la Figure 107. L'augmentation de la résistance de transfert de charge reflète la diminution de la densité du courant d'échange ( $J_0$ ) de 0,31 mA/cm<sup>2</sup> à 0,12 mA/cm<sup>2</sup>, ce qui suggère la diminution de la cinétique de transfert de charge dans l'hypothèse d'une attribution exclusive du signal au matériau d'insertion. Par contre, si l'ordre de grandeur de capacité de double couche est compatible avec la surface d'un semi-conducteur, la surface électro-active diminue rapidement d'un facteur 3. La perte progressive de surface active tendrait à montrer une passivation. Un tel phénomène serait plutôt attribuable à la négative de sodium métal.

À moyenne et basses fréquences, on observe le domaine de Warburg (droite à 45° par rapport à l'axe des réels) correspondant au domaine de diffusion semi-infinie pour toutes les compositions en décharge (Figure 106). L'évolution du logarithme des fréquences du domaine de Warburg en fonction du bilan faradique en sodium est représentée sur la Figure 108.

La variation en fréquence du domaine de Warburg peut résulter de deux causes : soit d'une variation de la vitesse de diffusion du sodium dans le solide en fonction du taux d'insertion ; soit d'une modification de la longueur du chemin de diffusion (L) induite par un changement morphologique ou structural. Dans le cas de  $K_{0,5}V_2O_5$ , pour  $0,1 \leq x \leq 1$ , lorsque la quantité de sodium insérée augmente, le domaine de Warburg est quasiment stable avec x et bien observé sur environ deux décades de fréquence. Cette première approche indique que les

caractéristiques géométriques des grains au cours de l'insertion du sodium dans  $K_{0,5}V_2O_5$  sont inchangées.

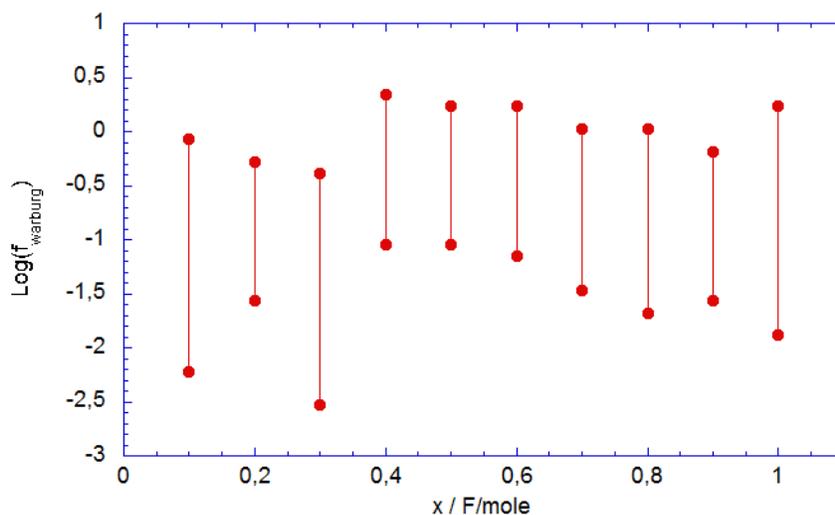


Figure 108 : évolution du logarithme des fréquences du domaine Warburg en fonction du bilan faradique au cours de la 2<sup>ème</sup> réduction

La valeur de la pente de la droite définissant le domaine de Warburg permet de déterminer le coefficient de diffusion chimique apparent des ions sodium ( $D_{Na}$ ) dans le matériau. En effet, la pente  $A_w$  de la droite de Warburg à 45° est reliée à  $D_{Na}$  par la relation :

$$D_{Na} = \left( \frac{V_M}{\sqrt{2}FS} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{1}{A_w} \right)^2 \quad \text{equation 1}$$

$V_m$  est le volume molaire du bronze en  $cm^3$ ,  $S$  la surface en  $cm^2$ . Les pentes  $A_w$  calculées pour les différents teneurs en ion sodium sont représentées sur la Figure 28. On constate une augmentation de la pente  $A_w$  en fonction de la teneur en ion sodium ; ces phénomènes correspondent qualitativement à un ralentissement significatif de la vitesse de diffusion du sodium dans le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ .

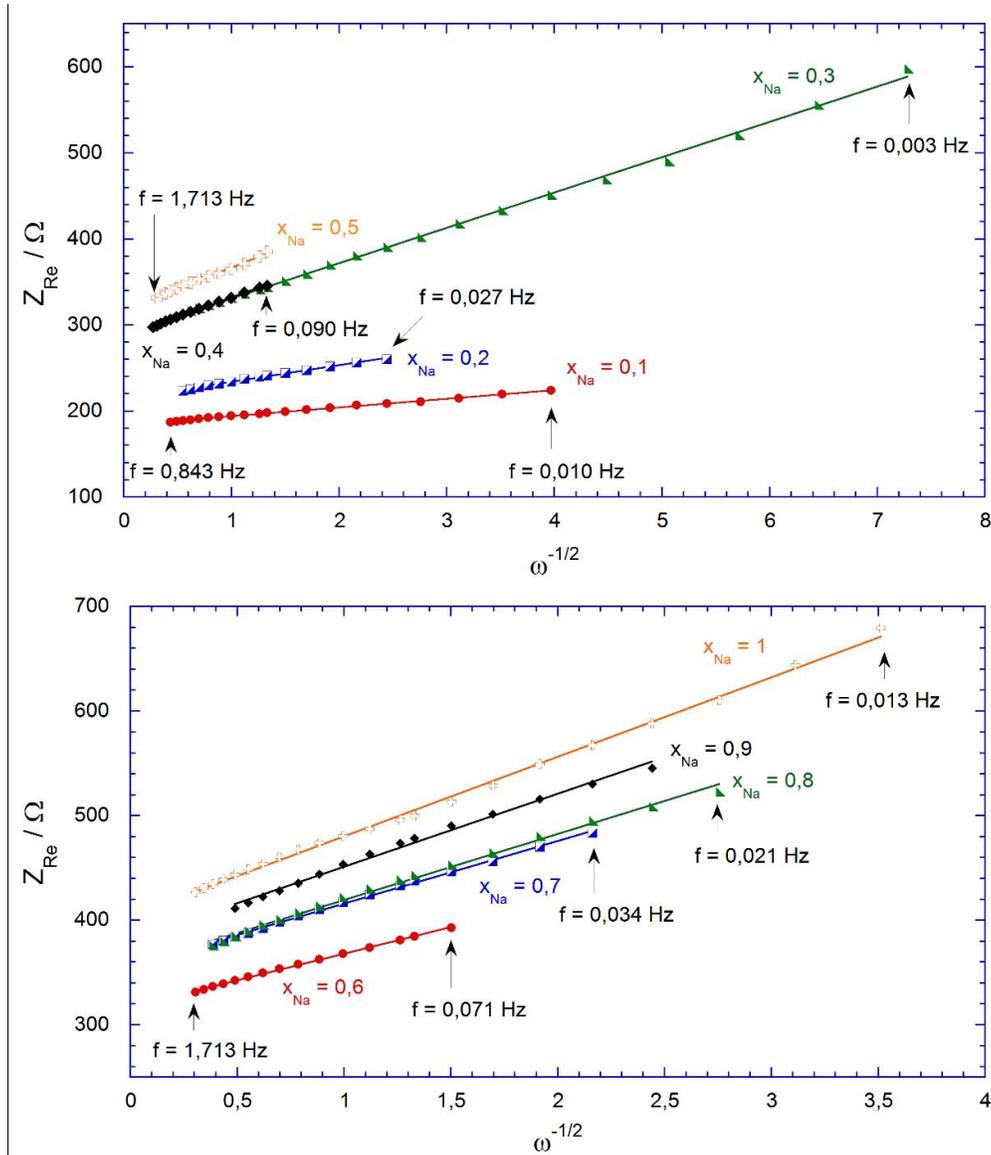


Figure 109 : évolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation du domaine de Warburg au cours de la 2<sup>ème</sup> réduction pour différentes teneurs en sodium

La Figure 109 représente l'évolution du logarithme de diffusion chimique apparent du sodium ( $D_{Na}$ ) en fonction du taux d'insertion pour différentes teneurs en sodium. Pour  $x = 0,1$ ,  $D_{Na}$  est très élevé ( $10^{-7.5}$  cm<sup>2</sup>/s), ce qui peut s'expliquer par la faible concentration en ions Na<sup>+</sup> dans une structure de bronze dont le taux en potassium est aux environs de 0,25. La teneur en sodium est ici compatible avec un accueil dans les sites vacants du potassium. Les premiers ions sodium diffusent d'autre part dans l'espace inter-feuillets le plus dilaté, aux alentours de 9,13Å. Ensuite,  $D_{Na}$  décroît rapidement jusqu'à  $10^{-9.5}$  cm<sup>2</sup>/s (diminution d'un facteur 100) pour  $x = 0,5$ .  $D_{Na}$  peut ensuite être considéré quasi constant dans un domaine de composition  $0,5 \leq x \leq 0,8$ . À partir de 0,8, on observe une légère diminution de  $D_{Na}$  qui passe de  $10^{-9.5}$  à  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s.

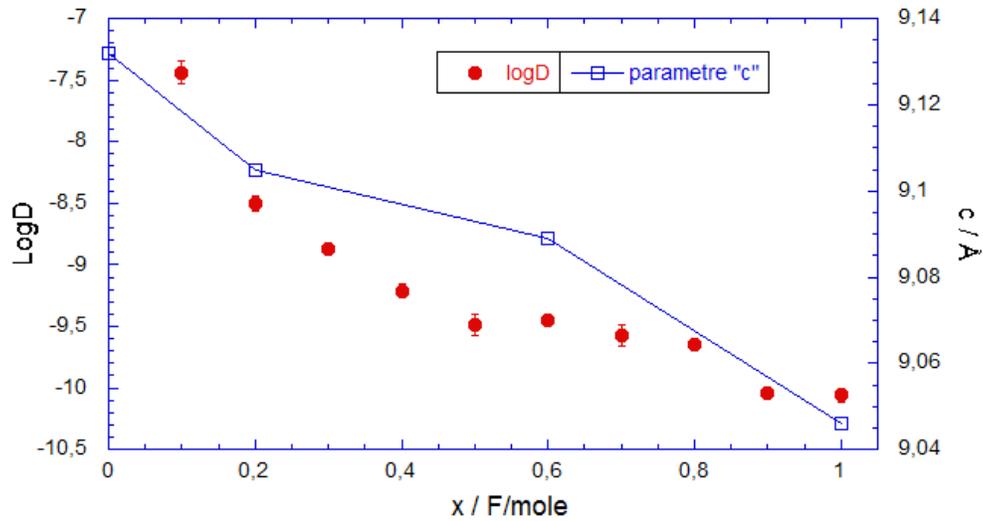


Figure 110 : évolution du logarithme du coefficient de diffusion chimique apparent du sodium ( $D_{Na}$ ), calculée à partir du domaine de Warburg, en fonction du bilan faradique au cours de la réduction du cycle 2

Après le domaine de Warburg, on observe une diminution de l'angle de phase (remontée capacitive) correspondant au phénomène de diffusion restreinte aux très basses fréquences. L'empilement des plaquettes est visible sur la photo MEB de la Figure 91, l'épaisseur correspond probablement à la direction de l'axe c. Si l'on prend en compte la valeur moyenne de la longueur du chemin de diffusion donnée par MEB (avec une demi largeur moyenne des particules  $L = 0,2 \mu\text{m}$  et une demi longueur moyenne  $L = 5 \mu\text{m}$ ), on peut en utilisant la fréquence limite,  $f^*_L$ , relevée sur chaque diagramme, évaluer  $D_{Na}$  à l'aide de la relation suivante :  $L = (D_{Na}/f^*_L)^{1/2}$ .

À partir de la fréquence limite ( $f^*_L$ ), on trouve que les valeurs de  $D_{Na}$ , calculées par l'équation (1) et une largeur moyenne ( $0,2 \mu\text{m}$ ) ou une longueur moyenne ( $5 \mu\text{m}$ ) des particules, sont très proches de celles issues de l'exploitation du domaine Warburg sur la Figure 106. On trouve à partir du teneur du sodium de 0,4 une valeur proche de  $D_{Na} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Tableau 31 : calcul de  $D_{Na}$  à partir de l'équation (1) en prenant  $L = 0,2 \mu m$  (largeur moyenne des particules) et comparaison à  $D_{Na}$  calculé à partir du domaine Warburg. Calcul de  $L$  à partir de la relation (A) en prenant les valeurs de  $D_{Na}$  du domaine Warburg

Taux d'insertion du sodium	$f^*_L / \text{Hz}$	$A_\omega / \Omega/s^{1/2}$	$D_{Na} / \text{cm}^2/s$ Équation (1) $L = 0,2 \mu m$	$D_{Na} / \text{cm}^2/s$ Équation (1) $L = 5 \mu m$	$D_{Na} / \text{cm}^2/s$ (à partir Warburg)
0,1	0,010	10,2	$4 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$3,6 \times 10^{-8}$
0,2	0,027	19,4	$1 \times 10^{-11}$	$6,7 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-9}$
0,3	0,003	41,1	$1 \times 10^{-12}$	$7,5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-9}$
0,4	0,090	45,4	$3,6 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$6,1 \times 10^{-10}$
0,5	0,090	48,9	$3,6 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-10}$
0,6	0,071	50,9	$2,8 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-10}$
0,7	0,034	60,0	$1,4 \times 10^{-11}$	$8,5 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-10}$
0,8	0,021	63,1	$0,8 \times 10^{-11}$	$5,2 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-10}$
0,9	0,027	69,8	$1 \times 10^{-11}$	$6,7 \times 10^{-9}$	$0,92 \times 10^{-10}$
1	0,013	76,0	$5 \times 10^{-12}$	$3,2 \times 10^{-9}$	$0,87 \times 10^{-10}$

L'hypothèse du chemin de diffusion long donne des valeurs très différentes pour la diffusion du sodium des résultats issus de l'impédance de Warburg et des calculs utilisant la demi largeur des bâtonnets de bronze. À partir de  $x= 0,4$ , les valeurs de  $D_{Na}$  issues du Warburg et de la fréquence limite pour  $L = 0.2\mu m$  sont relativement proches, celles issues du Warburg étant plus élevées d'une décade. Cette observation peut constituer un indice pour penser que le chemin de diffusion du sodium s'effectuerait dans le sens de la largeur des plaquettes.

Pour la plus grande part de l'insertion, la valeur de coefficient apparent de diffusion chimique du sodium prend des valeurs communes à nombre de composés d'insertion du lithium.

### 3-Étude électrochimique et structurale de la forme oxydée chimiquement du bronze $K_{0,5}V_2O_5$

D'après le comportement électrochimique du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  étudié précédemment, les ions potassium peuvent être extraits par oxydation électrochimique. Environ la moitié des ions  $K^+$  est concernée et on peut disposer ainsi de nouveaux sites d'accueil pour le sodium et d'une nouvelle population de vanadium V électro-réductible. La distance inter-feuillets en est augmentée 3%. Tous ces facteurs doivent favoriser l'intercalation du sodium au sein du réseau hôte. Dans cette partie, nous proposons d'évaluer l'intérêt de la phase de la forme oxydée chimiquement du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ .

La forme oxydée chimiquement du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  est préparé par la réaction chimique de  $K_{0,5}V_2O_5$  avec  $NO_2BF_4$ . La réaction est réalisée à 80 °C pendant 24 heures en milieu acétonitrile en utilisant  $NO_2BF_4$  en large excès (facteur 3)

Après réaction, le produit oxydé chimiquement est séché à 80 °C pendant une nuit sous vide.

La Figure 111 représente le diffractogramme DRX du composé oxydé chimiquement de  $K_{0,5}V_2O_5$ , *appelé composé A*, (Figure 111b) comparé avec le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  (Figure 30a) dans la zone d'acquisition de 7° à 58°. On observe la disparition de la maille orthorhombique, et une modification des raies relatives à la maille monoclinique. Un fort décalage de la raie principale (001) vers les petits angles est observée, synonyme d'une augmentation de la distance inter-feuillets suite à l'extraction des ions potassium. Cependant, des raies supplémentaires signent la présence de  $KBF_4$  produit secondaire de la réaction. Pour éliminer  $KBF_4$ , on a rincé le composé A avec de la N,N-Diméthylformamide (DMF). Le diagramme DRX du composé rincé (*appelé composé B*) est représenté sur la Figure 30c. Après rinçage, on observe une élimination des raies du  $KBF_4$ , ainsi qu'un léger décalage à droite de la raie principale, la distance inter-feuillet décroît donc légèrement. Il est certain que le rinçage au DMF n'élimine que le produit secondaire  $KBF_4$  et n'influence pas la structure du composé oxydé chimiquement.

La plupart des raies du diagramme du composé rincé peuvent être indexées selon une symétrie monoclinique, groupe d'espace  $C2/c$  avec les paramètres de maille  $a = 11,79 \text{ \AA}$   $b = 3,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,17 \text{ \AA}$  et  $\beta = 101,8^\circ$  (Tableau 32). Il reste cependant quelques raies après lavage qu'il nous est difficile d'attribuer. Lors de l'oxydation chimique, les paramètres de maille  $c$  et  $\beta$  subissent une légère augmentation, qui impliquent une augmentation de 1,43 Å de la distance inter-réticulaire  $d_{001}$  entre deux plans 00L. Un tel phénomène a été reporté par Garcia-Alvarado et coll.<sup>32</sup> lors de l'hydratation de la phase  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  également un composé lamellaire composé de doubles couches d'oxyde. Le composé obtenu par oxydation chimique puis lavage au DMF serait donc hydraté, les molécules d'eau s'intercalant dans l'espace inter-feuillets.

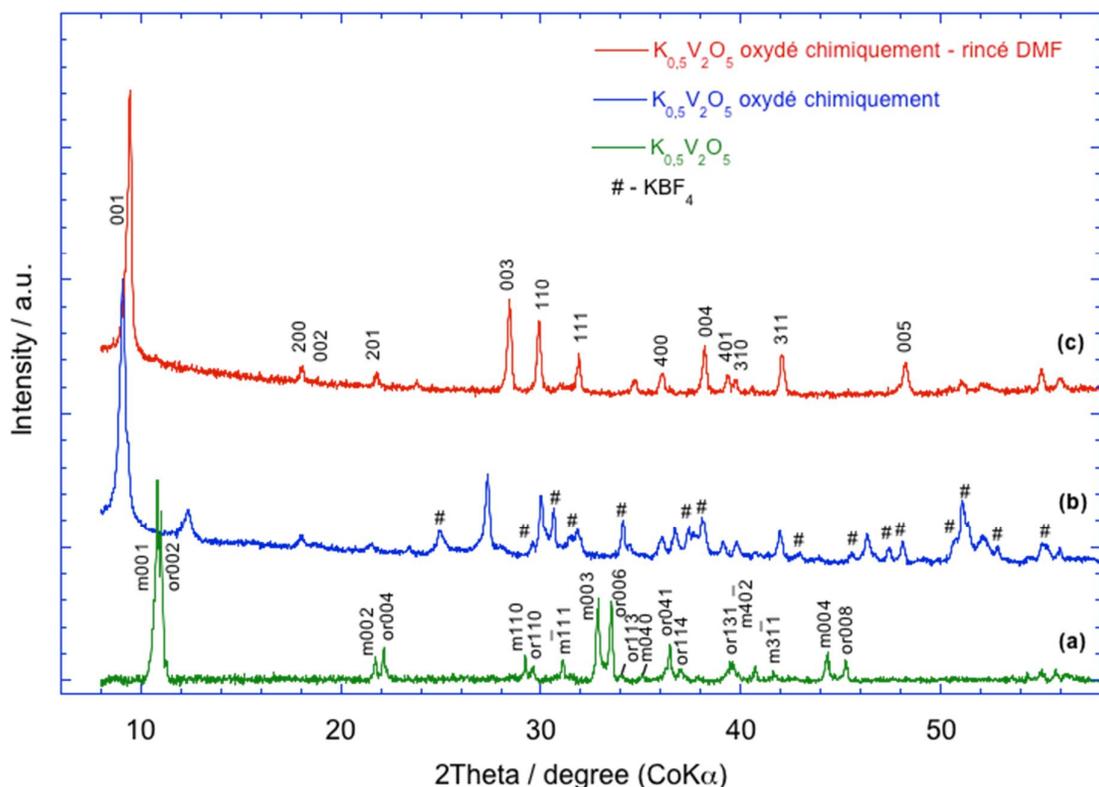


Figure 111 diffractogrammes RX de (a) bronze  $K_{0.5}V_2O_5$ ; (b) composé oxydé chimiquement de  $K_{0.5}V_2O_5$  (composé A); (c) composé oxydé chimiquement de  $K_{0.5}V_2O_5$  rincé DMF (composé B)

Tableau 32 comparaison des paramètres de maille pour les structures  $K_{0.5}V_2O_5$  (maille monoclinique) et le composé B

	$K_{0.5}V_2O_5$ maille monoclinique groupe C2/c [11]	Composé B Oxydé chimiquement et rincé DMF monoclinique C2/m
a / Å	11,688	11,79
b / Å	3,668	3,64
c / Å	9,505	11,17
$\beta$ / °	92,24	101,8

Sur la Figure 112 on reporte le spectre Raman des composés oxydés chimiquement (A et B) en comparant avec le bronze  $K_{0.5}V_2O_5$  et on observe une différence totale avec le spectre initial. Les signatures vibrationnelles des composés A et B représentent un nouveau spectre Raman qui n'a été jamais enregistré dans la famille du bronze de  $V_2O_5$ .

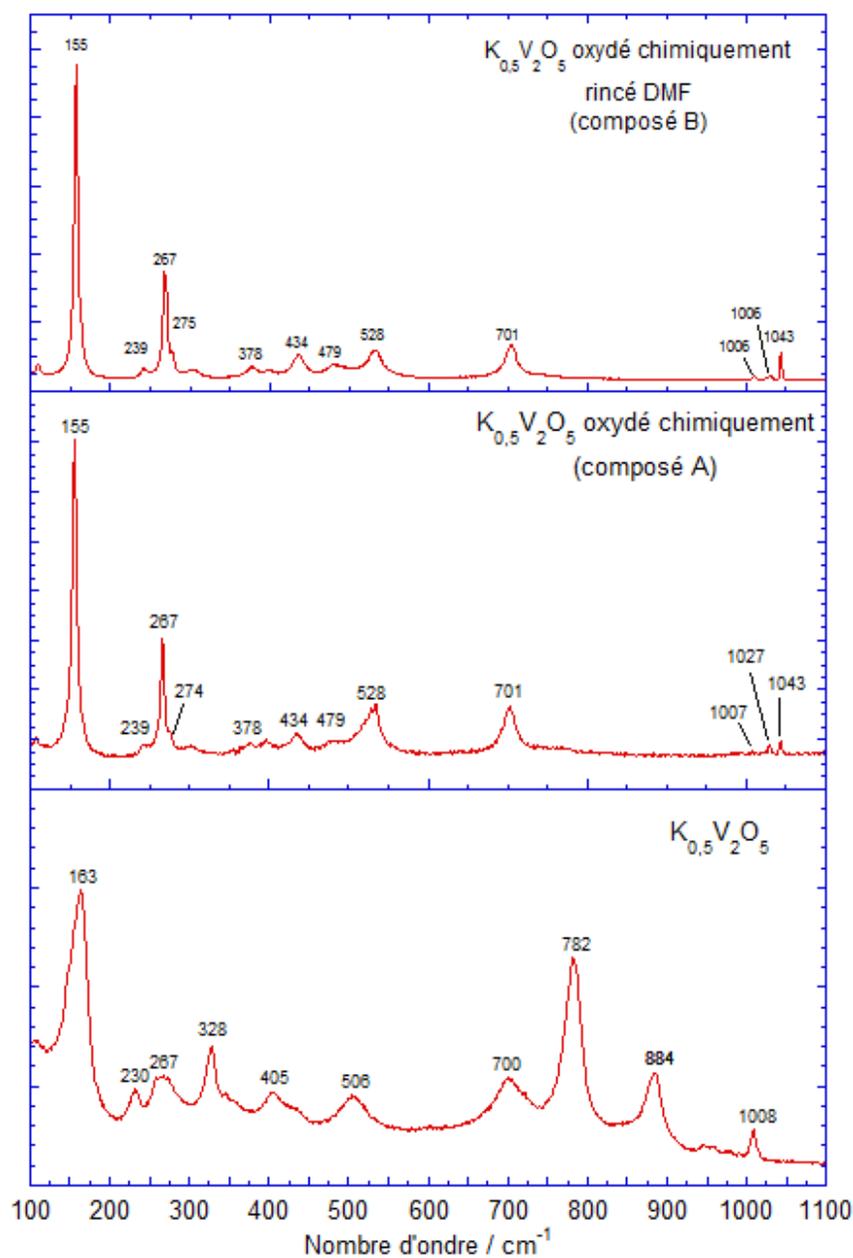


Figure 112 : spectres Raman de du composé oxydé chimiquement de  $K_{0,5}V_2O_5$  (composé A et composé B) en comparant avec bronze  $K_{0,5}V_2O_5$

En comparant avec les 21 bandes de  $K_{0,5}V_2O_5$ , les deux composés oxydés (A et B) montrent également 12 bandes dans la région 100-1100  $cm^{-1}$ , situées à 155, 239, 267, 275, 378, 434, 479, 528, 701, 1008, 1027 et 1043  $cm^{-1}$ . Dans la région des moyennes et basses fréquences (900-200  $cm^{-1}$ ), comme dans le cas de  $K_{0,5}V_2O_5$ , ces modes sont attribués aux modes d'élongation des liaisons  $\nu(V-O)$  et à la flexion ou à l'élongation des liaisons  $\delta(V-O-V)$  dans les octaèdres  $[V(1)O_6]$  et  $[V(2)O_6]$ . La disparition de deux modes à 782 et 884  $cm^{-1}$  peut refléter la diminution de l'asymétrie des liaisons pontantes  $V1-O1-V2$  et  $V1-O3-V2$ . De plus, les trois modes dans le domaine des hautes fréquences (900-1100  $cm^{-1}$ ), situés à 1007, 1027 et 1043  $cm^{-1}$  sont attribués à la liaison courte  $V^{5+}=O$ , le déplacement de ces modes vers la région des hautes

fréquences par rapport au mode à  $1008\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  peut être expliqué par l'augmentation du taux d'ion  $\text{V}^{5+}$  due à la sortie d'ion potassium.

La Figure 113 représente les images de la morphologie du produit oxydé chimiquement, composé B qui a été observé en microscopie électronique à balayage (MEB). Au grossissement moyen (Figure 113a-b), on observe que le composé oxydé conserve la forme initiale de ses particules en forme de bâtonnets d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  de longueur, de largeur environ  $2\ \mu\text{m}$  et d'épaisseur de  $0,5\ \mu\text{m}$ . Cependant, la distribution de taille de particules est moins régulière que celle de  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  et les bâtons semblent être cassés et de nombreux fragments plus petits sont visibles. Au fort grossissement (Figure 113c-d), on voit clairement l'aspect lamellaire des particules du composé oxydé.

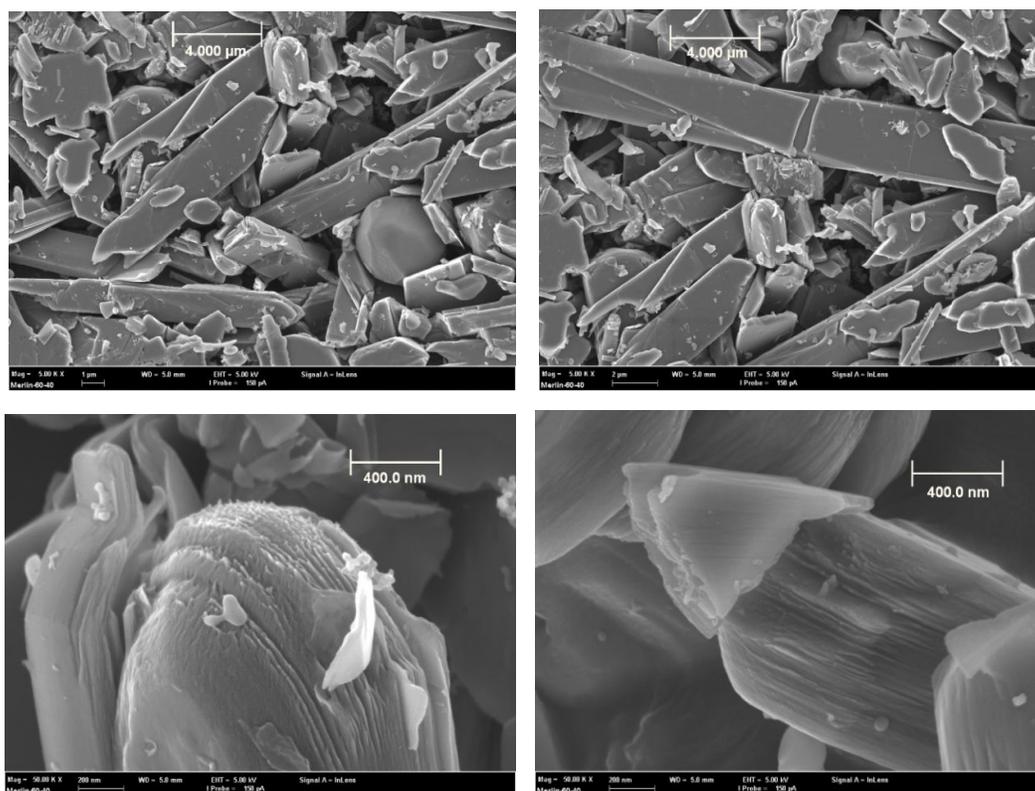


Figure 113 : images MEB du composé oxydé chimiquement de  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  (composé A)

L'étude des propriétés électrochimiques du composé oxydé est réalisée en milieu 1 M  $\text{NaClO}_4$ /carbonate de propylène (2% de carbonate de fluor éthylène jouant comme l'additif). Le latex est préparé comme pour  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  avec 15% de nanotube de carbone. De façon cohérente avec le fait qu'on ait un composé oxydé la valeur de FEM du composé oxydé est de 3,55 V contre 3,22 V pour  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$

#### Comportement électrochimique du composé oxydé (composé A)

Sur la Figure 114, on compare les courbes de charge au régime C/10 du composé oxydé chimiquement (composé A – non-rincé) et de  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ . La courbe du bronze  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  fait apparaître deux plateaux à 3,6 V et 4,4 V correspondant à l'extraction d'ions potassium pour

un bilan faradique de 0,5 F/mole, suivis du mur d'oxydation de l'électrolyte vers 4,7 V. Quant au composé oxydé, le potentiel monte directement à 4,7 V et l'oxydation d'électrolyte commence. Ce résultat corrobore l'extraction quantitative du potassium par réaction chimique. La masse molaire du composé oxydé chimiquement de  $K_{0,5}V_2O_5$  est donc celle de  $V_2O_5$ .

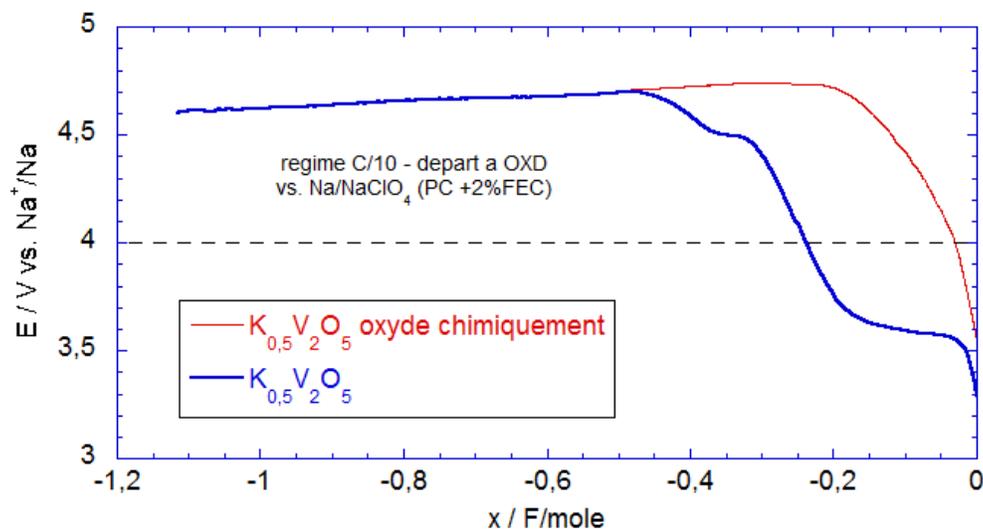


Figure 114 : courbes de charge du composé oxydé chimiquement (composé A) et de  $K_{0,5}V_2O_5$

La Figure 115a représente les courbes décharge-charge du composé A au régime C/10 entre 4 V et 1,5 V. La 1<sup>ère</sup> courbe de décharge-charge se dessine en trois parties : deux pseudo-plateaux vers 3,5 V et 2,8 V pour presque 60% du bilan faradique, et une partie fortement pentue de 2 V à 1,5 V pour 40% du bilan faradique. Cette courbe correspond à un bilan faradique total de 1,15 F/mole (soit 170 mAh/g), mais le 1<sup>er</sup> cycle n'est pas complètement réversible. Moins de 0,1 ion sodium demeure dans le matériau après en 1<sup>ère</sup> oxydation à 4 V.

À partir du 2<sup>ème</sup> cycle, les courbes décharge-charge ont la même forme et semblent aussi séparer en trois parties : une chute de potentiel à 3 V ( $\sim 0,1$  F/mole) comptant pour 10% du bilan faradique, une étape de 3 V à 2,1 V pour 40% du bilan faradique et une dernière étape centrée à 1,7 V pour environ 0,5 F/mole. Il faut noter que dès le second cycle on a 100% d'efficacité coulombique.

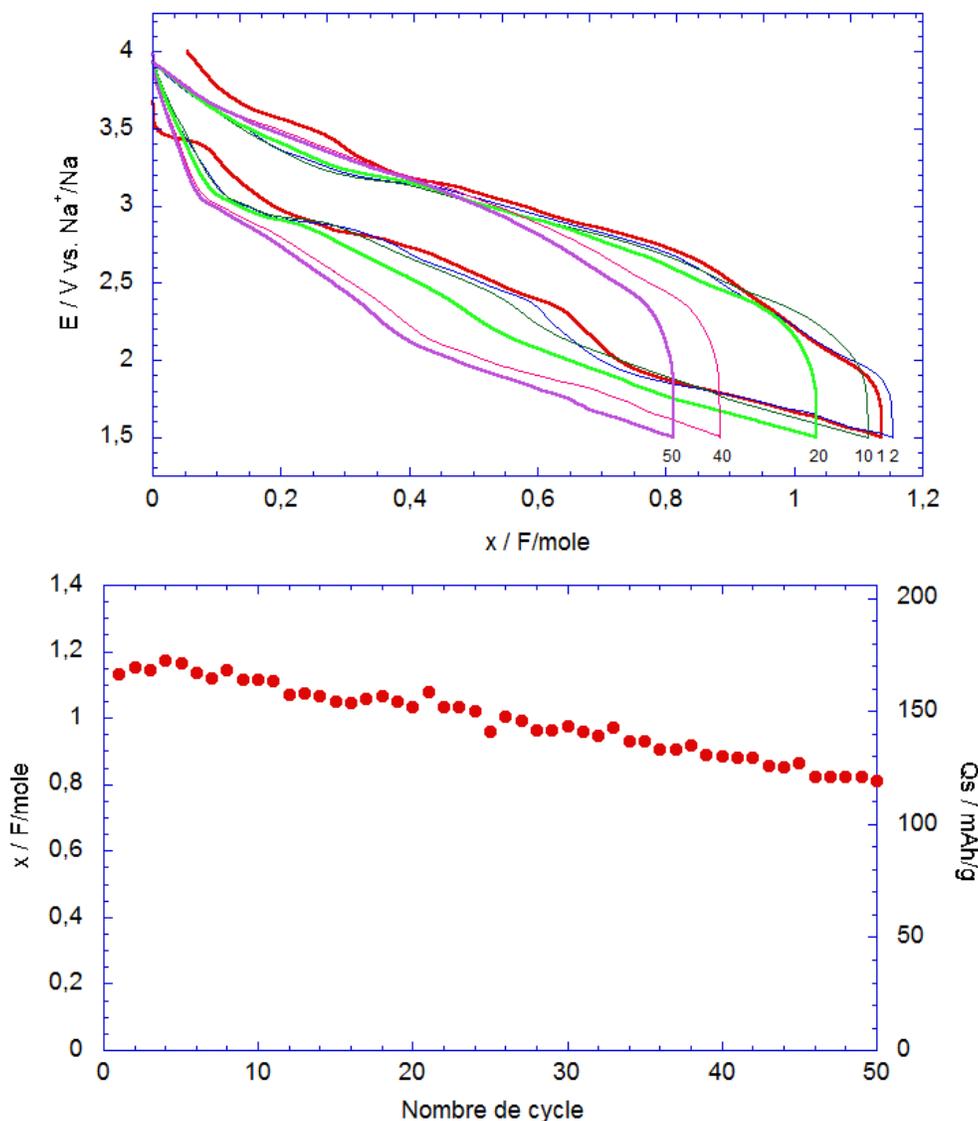


Figure 115 : (a) courbes typiques de décharge-charge du composé oxydé A au régime C/10 entre 4V et 1,5V ; (b) évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction de nombre de cycles

L'évolution du bilan faradique en fonction de nombre de cycles est reportée sur la Figure 115b. Le bilan faradique est maintenu à 1,1 F/mole (150 mAh/g) durant une vingtaine de cycles et il diminue graduellement ensuite. Le bilan faradique a été enregistré à 75% de l'initial (~0,8 F/mole) après 50 cycles. Donc, malgré la diminution du bilan faradique, le composé oxydé de  $K_{0,5}V_2O_5$  présente une capacité de 120 mAh/g. La présence de  $KBF_4$  autour des grains n'est pas connue mais pourrait affecter le comportement du matériau à long terme.

Comportement électrochimique du composé oxydé et rincée avec DMF (composé B)

Le latex du composé B est préparé de la même façon que pour le composé A. La Figure 116 représente les courbes de décharge-charge en cyclage du composé B au régime C/10 entre 4 V et 1,5 V. On retrouve le même profil de courbes que pour le composé A, mêmes étapes, et bilans faradiques. On note juste un léger gain avec au total 1,3 F/mole contre 1,2 F/mole pour le composé A. La rechargeabilité est excellente dès le second cycle. Tandis que les courbes de

décharge-charge du composé B ne semblent pas différer des courbes du composé non-rincé (**composé A**), l'évolution du bilan faradique est totalement différente. Pendant environ 20 cycles le bilan faradique du composé B diminue graduellement de 1,3 F/mole au 1<sup>er</sup> cycle à 1 F/mole au 20<sup>ème</sup> cycle et puis il se stabilise quasiment à 1 F/mole (147 mAh/g) jusqu'au 50<sup>ème</sup> cycle.

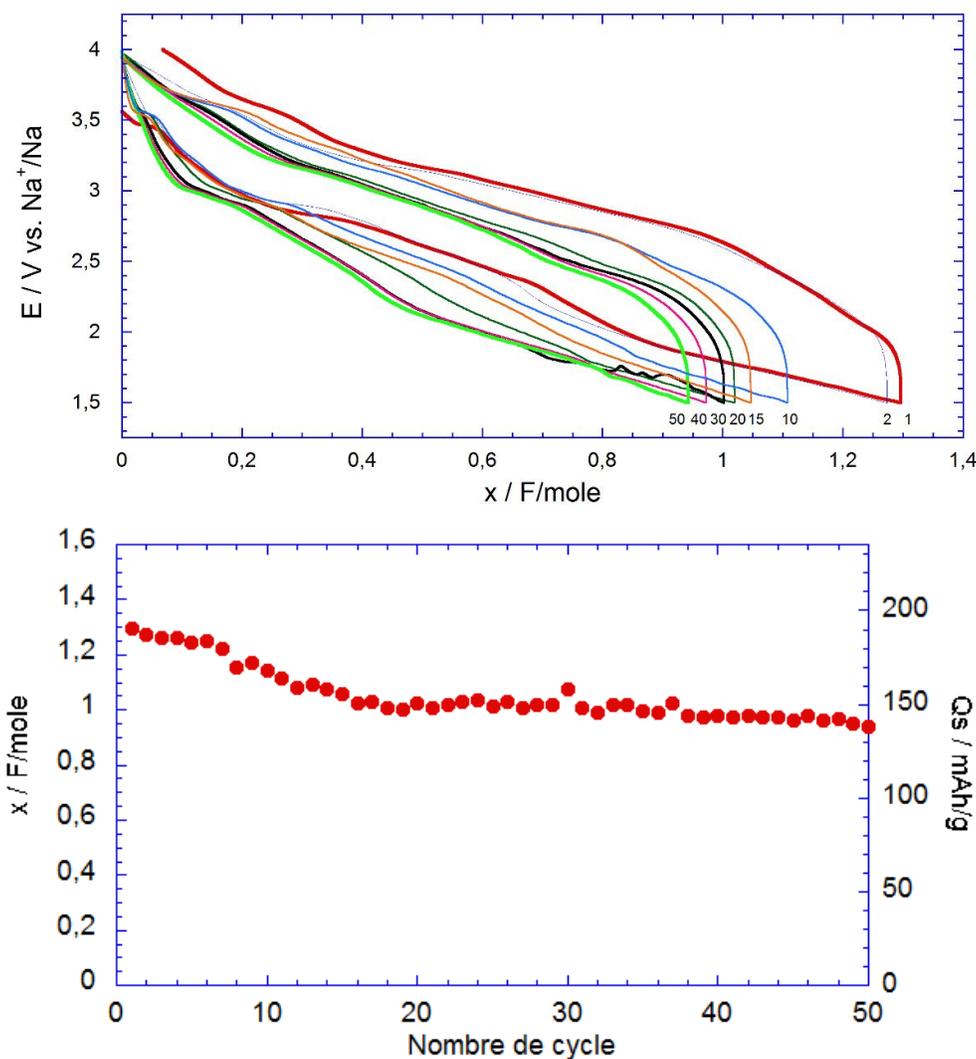


Figure 116 : (a) courbes typiques décharge-charge de de composé B au régime C/10 entre le potentiel 1,5-4 V ; (b) évolution du bilan faradique en fonction de nombre de cycles

Sur la Figure 117, est représenté l'effet de la densité du courant (aux régimes de C/10 à 5C). Les courbes typiques obtenues à chaque de régime (à l'exception du régime 5C) comportent trois étapes. Il faut souligner une meilleure tenue aux régimes par rapport aux performances du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ . Le bilan faradique est de 1,1 F/mole au régime C/10, 0,95 F/mole au régime C/5, 0,85 au régime C/2 et 0,7 au régime C tandis que pour le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ , le bilan faradique diminue fortement de C/10 à C/5 (de 1,05 à 0,75) et il se trouve à 0,65 au régime C/2 et 0,60 au régime C. Après les forts régimes, on retrouve un bilan faradique de 0,8 F/mole (120 mAh/g) à C/10 et après 50 cycles.

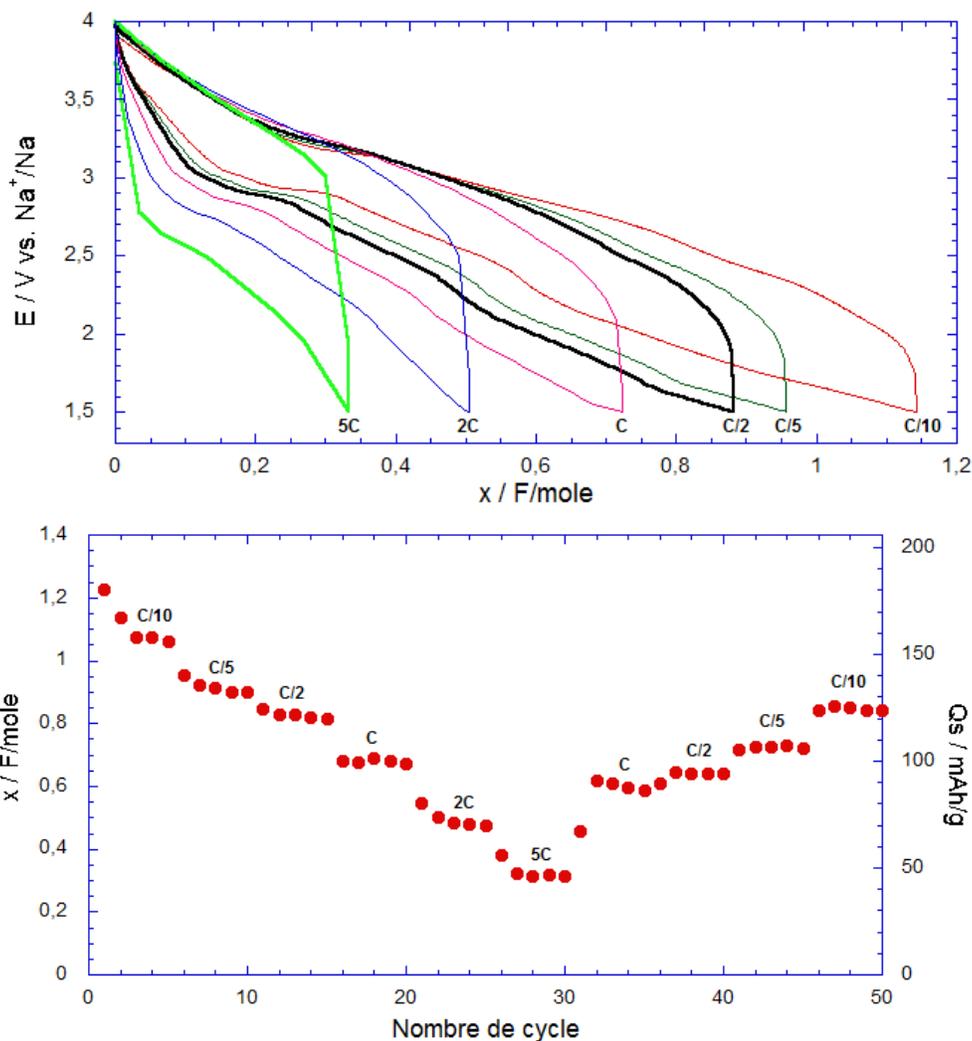


Figure 117 : (a) courbes typiques décharge-charge de composé B au cours de l'effet de la densité du courant (régime de C/10 à 5C) entre le potentiel 1,5-4 V ; (b) évolution du bilan faradique en fonction de nombre de cycle

La structure du composé B après cyclage à C/10 et à différentes densités de courant dans les conditions de la Figure 116 et Figure 117 a été étudiée par diffraction des rayons X (Figure 118) et par spectroscopie Raman (Figure 119).

Sur les diffractogrammes du composé B après cyclages, on retrouve les raies principales 00L présentes dans le diffractogramme de l'électrode de départ (Figure 118a). Après cyclage à différentes densités de courant (Figure 118b), on peut indexer les raies dans la même symétrie que le composé B, avec une maille monoclinique et le groupe d'espace  $C2/c$ . Les paramètres de maille obtenus sont indiqués dans le Tableau 33.

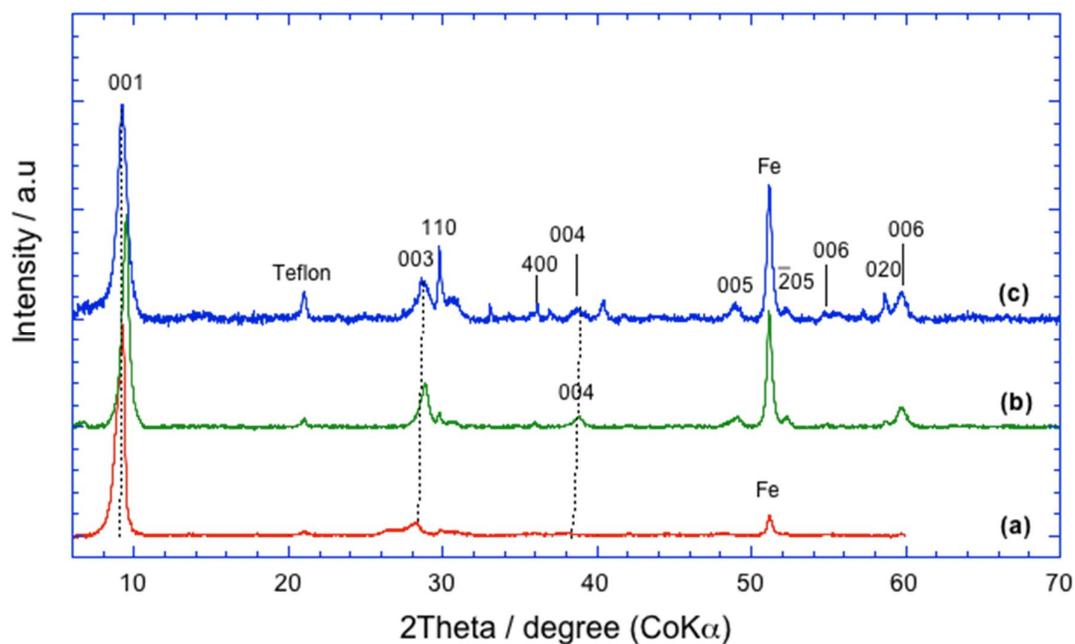


Figure 118 : diffractogrammes DRX d'électrodes du composé B (a) initiale ; (b) après 50 cycles au régime C/10 (voir Figure 116) ; (c) après cyclages successifs à différentes densités de courant (voir Figure 117)

Tableau 33: comparaison des paramètres de maille pour les structures du composé B, avant et après cyclages successifs à différentes densités de courant.

	Composé B Oxydé chimiquement et rincé DMF monoclinique C2/m	Composé B Après cyclages successifs à différentes densités de courant monoclinique C2/m
a / Å	11,79	11,63 (2)
b / Å	3,64	3,652 (4)
c / Å	11,17	10,77 (1)
$\beta$ / °	101,8	91 (1)

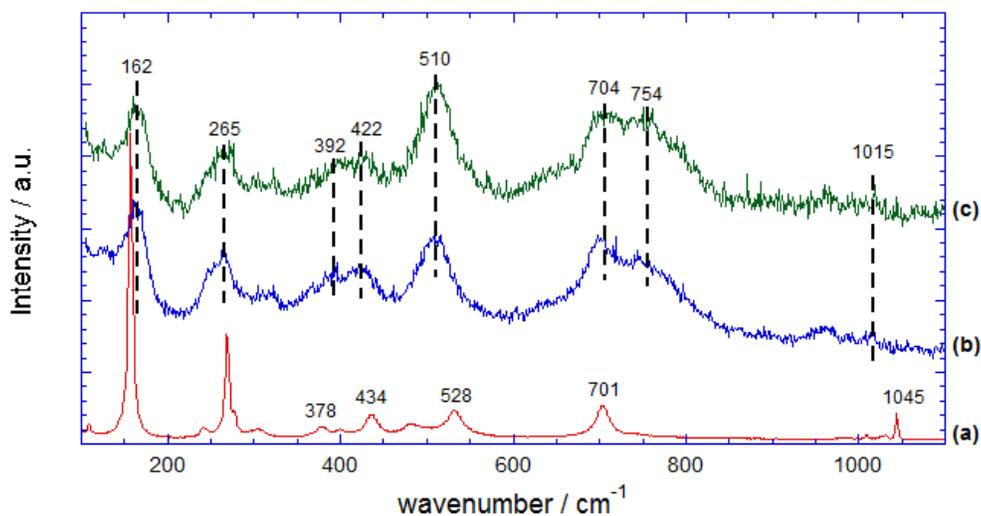
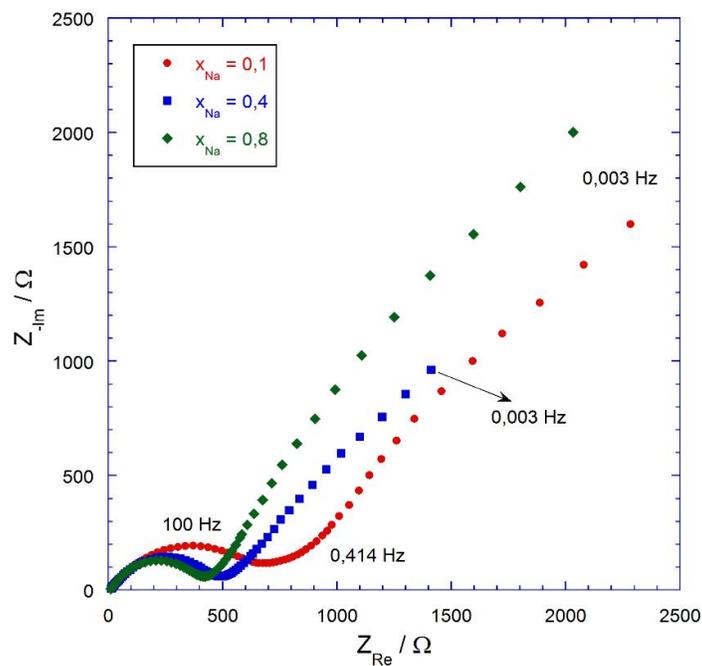


Figure 119 : spectres Raman d'électrode de composé B (a) initiale ; (b) après 50 cycles au régime C/10 (voir) ; (c) après différentes densités de courant (voir)

La cinétique de transport des ions sodium au sein du composé B est étudiée par spectroscopie d'impédance complexe. Les conditions opératoires de l'étude sont les mêmes que celles utilisées pour le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ . Sur la Figure 120, les diagrammes d'impédance détaillés pour différents teneurs en sodium  $x = 0,1, 0,4$  et  $0,8$  sont présentés avec un certain nombre de caractéristiques communes.



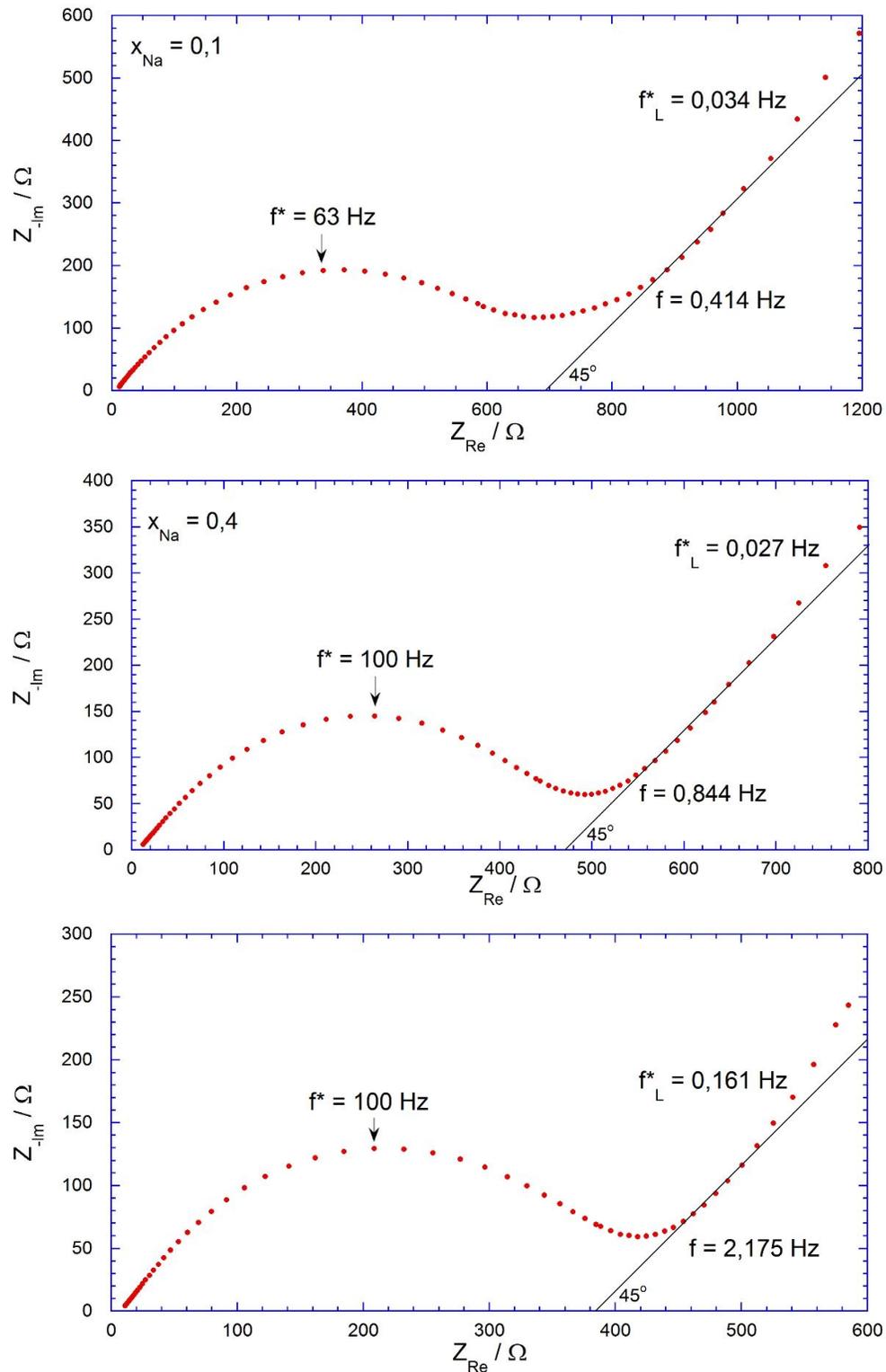


Figure 120 : diagrammes d'impédance détaillés d'électrode du composé B en la teneur du sodium de 0,1 ; 0,4 et 0,8

L'examen qualitatif de ces diagrammes d'impédance fournit les informations suivantes: on observe au domaine des hautes fréquences un demi-cercle centré sur l'axe des réels ayant pour

fréquence caractéristique  $f^* = 63$  Hz (pour  $x = 0,1$ ) et 100 Hz (pour  $x = 0,4$  et  $0,8$ ), et la résistance associée à ce demi-cercle est de l'ordre de 290 à 386  $\Omega$ .

La boucle de transfert de charge est suivie aux fréquences plus basses d'une droite inclinée à  $45^\circ$  sur l'axe réels, correspondant à la droite de Warburg (diffusion semi-infinie) et qui s'étend pour  $x = 0,1$  sur la fréquence de 0,414 à 0,034 Hz ; pour  $x = 0,4$  sur la fréquence de 0,844 à 0,027 Hz et pour  $x = 0,8$  sur la fréquence de 2,175 à 0,161 Hz. Les pentes des droites  $A_w = f$  ( $\omega^{-1/2}$ ) passent de 184 pour  $x = 0,1$  à 115 pour  $x = 0,4$  et à 148 pour  $x = 0,8$ . Le déplacement de la limite inférieure du domaine de fréquence vers les fréquences plus hautes et la baisse des valeurs de pente  $A_w$  suggèrent qualitativement une vitesse de diffusion plus rapide des ions sodium en fonction de  $x$ .

Pour les fréquences plus basses, on observe une augmentation de l'angle de phase, signifiant que la diffusion s'effectue maintenant de manière intermédiaire entre un processus de diffusion de semi-infinie et un processus de diffusion restreinte pour lequel la pente théorique serait  $90^\circ$  (remontée capacitive). En fait on voit apparaître le début d'un autre processus ce qui interdit de voir la remontée capacitive. Il est possible d'évaluer la longueur du chemin de diffusion  $L$  en exploitant un diagramme d'impédance. Pour  $x = 0,1$  et  $f^*_L = 0,034$  Hz, la valeur moyenne de  $L$  obtenue à partir de fréquence limite et de  $D_{Na}$  est environ 0,30  $\mu\text{m}$  ce qui est proche de la demi largeur des bâtonnets vue au MEB.

Comme il a déjà été souligné, le calcul du coefficient de diffusion chimique du sodium  $D_{Na}$  nécessite la connaissance de la valeur  $|dE/dx|$  pour chaque valeur de  $x$ . Ces valeurs ont été déterminées à partir de la courbe décharge-charge au régime C/40 présentée sur la Figure 121.

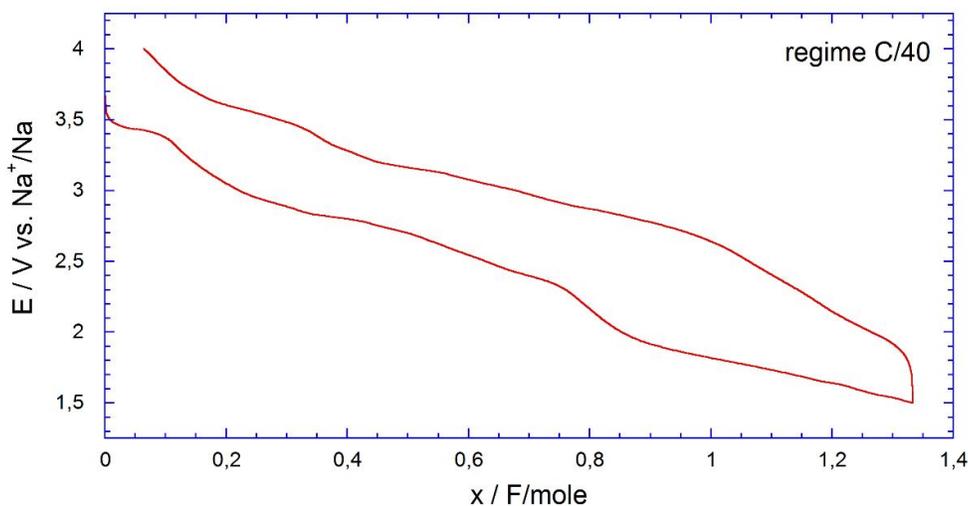


Figure 121 : courbe décharge-charge de composé B au régime C/40

Les données issues de l'exploitation des diagrammes d'impédance sont rassemblées dans le Tableau 34, avec les valeurs calculées pour le coefficient de diffusion chimique du sodium pour différentes valeurs de  $x$  de 0,1, 0,4 et 0,8. On constate que le coefficient de diffusion chimique apparent du sodium évolue dans la gamme de  $10^{-10}$ - $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  ; ces valeurs sont équivalentes à celles valeurs trouvées pour le bronze  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Tableau 34 : données de l'exploitation des diagrammes d'impédance pour le composé oxydé B

$x_{Na}$	$ dE/dx $ V	$f^*_L$ Hz	$D_{Na} / cm^2/s$ Équation (1) $L = 0,4 \mu m$ (MEB)	penete $A_w$ $\Omega/s^{1/2}$	$D_{Na} / cm^2/s$ (Warburg)	$L / \mu m$ (Warburg)
0,1	3,14	0,034	$5,44 \times 10^{-11}$	185	$9,52 \times 10^{-11}$	0,53
0,4	0,70	0,027	$4,32 \times 10^{-11}$	115	$1,2 \times 10^{-11}$	0,22
0,8	2,46	0,161	$2,03 \times 10^{-11}$	148	$9,03 \times 10^{-11}$	0,27

La valeur absolue de la capacité dans le cas du composé oxydé de formule  $K_{0,02}V_2O_5$  est systématiquement plus grande de 20% que pour le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  dans le domaine des régimes de C/10 à C alors que pour 2C et 5C des capacités quasi identiques sont obtenues comme le rappelle (Figure 122). Deux raisons peuvent être avancées : l'extraction quantitative du potassium permet d'augmenter le taux de vanadium V, et l'augmentation de la surface active comme le montre la microscopie électronique avec des grains cassés, des particules plus petites. En termes de tenue aux régimes le composé oxydé donne une capacité de 160 contre 136 mAh/g pour  $K_{0,5}V_2O_5$ . Pour les régimes C/5, C/2, C, 2C et 5C la capacité passe à 132, 124, 103, 74 et 46 mAh/g pour  $K_{0,02}V_2O_5$  contre 106, 93, 86, 73, 40 mAh/g pour  $K_{0,5}V_2O_5$ .

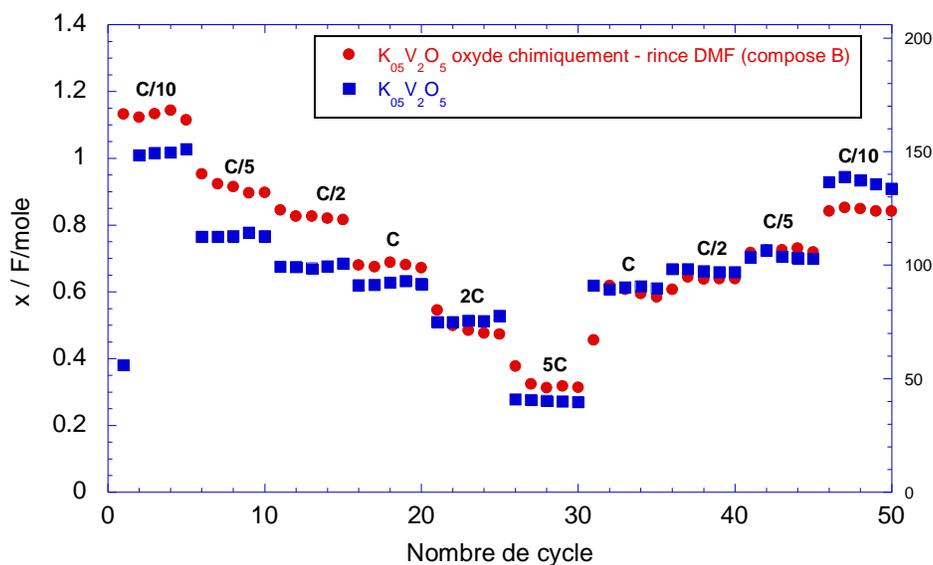


Figure 122 : comparaison de l'influence du régime imposé sur la capacité du bronze et de sa forme oxydée

## 4-Conclusion

L'objectif de ce chapitre consiste à évaluer les potentialités électrochimiques du bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  vis-à-vis de l'insertion du sodium. Ce bronze  $K_{0,5}V_2O_5$  présente une structure lamellaire qui se compose de doubles couches de  $(V_2O_5)_n$  séparées d'une distance inter-feuillets de 7,7 Å. Les grains de ce bronze sont cristallisés sous la forme de bâtonnets dont la distribution est particulièrement régulière : une longueur de 10  $\mu\text{m}$ , une largeur de 1,5  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Du point de vue électrochimique,  $K_{0,5}V_2O_5$  présente peu d'intérêt au premier cycle avec une capacité faible correspondant à l'insertion de 0,4 ion sodium entre 4V et 1,5 V mais la charge permet non seulement d'extraire le sodium mais aussi une bonne partie du potassium vers 3,5 V. On montre qu'en charge ou en décharge, seule la phase monoclinique existe ce qui semble rendre l'insertion plus facile car dès le second cycle le taux de sodium inséré passe à 1. Le bilan faradique total d'environ 1 F/mole (133 mAh/g) est stable jusqu'à 50 cycles au régime C/10 (entre 1,5-4 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). La taille supérieure du sodium peut expliquer ce taux maximum d'insertion inférieur à celui observé pour le lithium qui est de 1,6 F/mole entre 2 et 4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

La durée de vie du composé est remarquable au stade du laboratoire : après 100 cycles, il peut encore intercaler réversiblement 0,8 F/mole avec un rendement coulombique très proche de 100%. La décroissance de performance peut être imputée au vieillissement de l'électrolyte et des séparateurs, aucune fatigue structurale n'ayant été mise en évidence. L'influence de la densité de courant est importante avec une baisse de 50% de la capacité quand on passe de C/10 avec 130 mAh/g à 85 mAh/g au régime C/2. Cet aspect mérite d'être amélioré dans des travaux ultérieurs.

En accord avec l'allure des courbes de décharge-charge, l'étude par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman a prouvé que l'insertion-extraction du sodium s'effectue au sein de  $K_{0,5}V_2O_5$  sans amener de changements structuraux significatifs dans le plan des feuillets. Seul un cycle de contraction-expansion de l'espace entre des doubles couches  $(V_2O_5)_n$  est mis en évidence, l'amplitude de ce changement étant piloté par la population d'alcalins sodium-potassium. Par exemple la variation maximale sur le paramètre c (axe d'empilement) ne dépasse pas 4,5% pour l'insertion d'un ion sodium en seconde décharge. L'absence de transition de phase est en accord avec l'allure des courbes de décharge-charge, qui même si elle est complexe indique plutôt un large domaine de solution solide. La cinétique de diffusion diminue de façon modérée avec le taux d'insertion du sodium, d'une décade et demi sur la plus grande partie du domaine. Au final, comme pour le lithium, la structure de base est restaurée à ceci près qu'aucune présence de la phase orthorhombique n'est détectée.

L'extraction quantitative du potassium par réaction avec  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  est possible et est accompagnée d'une expansion de la distance interrubbans pour donner un composé lamellaire attractif avec 2 vanadium V. Il s'agit d'un nouveau composé, de symétrie monoclinique qui se distingue du bronze au potassium par un changement notable de ses paramètres c et  $\beta$  qui sont de 11,17 Å et 101,8° contre 9,505 Å et 92,24°. Son spectre Raman est inconnu et des travaux sont en cours pour en réaliser l'attribution.

Sur le plan électrochimique, on a un gain en capacité de l'ordre de 20 % grâce à cette nouvelle structure sauf pour les régimes les plus forts de 2C et 5C, où bronze oxydé et  $K_{0,5}V_2O_5$  font jeu égal.

Par contre, en termes de durée de vie, les meilleures performances sont obtenues avec le composé oxydé, vierge de potassium avec une capacité stable de 150 mAh/g après 50 cycles à C/10 contre 100-120 mAh/g pour  $K_{0,5}V_2O_5$  sans stabilisation de la capacité.

## 5- Références

1. P. Hagenmuller, in *Non-Stoichiometric Compounds*, p. 541–605, Pergamon (1973).
2. P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard, and A. Casalot, *Mater. Res. Bull.*, **1**, 45–54 (1966).
3. H. Hagemann, J. Galy, M. Pouchard, and A. Casalot, *Mater. Res. Bull.*, **1**, 95–107 (1966).
4. Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, and Y. Matsui, *J. Solid State Chem.*, **89**, 130–137 (1990).
5. S. Bach, N. Baffier, J.-P. Pereira-Ramos, and R. Messina, *Solid State Ion.*, **37**, 41–49 (1989).
6. M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **2**, 799–808 (1967).
7. J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **100**, 229–245 (1992).
8. V. V. Illarionov, R. P. Ozerov, and E. V. Kil' disheva, *Zh Neorg Khim*, **1**, 777 (1956).
9. S. Maingot, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, and P. Willmann, *Solid State Ion.*, **67**, 29–34 (1993).
10. A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, **8**, 695–701 (1955).
11. R. Baddour-Hadjean, A. Boudaoud, S. Bach, N. Emery, and J.-P. Pereira-Ramos, *Inorg. Chem.*, **53**, 1764–1772 (2014).
12. Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, and K. Kosuda, *Acta Crystallogr.*, **C46**, 1590–1592 (1990).
13. J.-M. Savariault and J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **101**, 119–127 (1992).
14. S. Bach, A. Boudaoud, N. Emery, R. Baddour-Hadjean, and J.-P. Pereira-Ramos, *Electrochimica Acta*, **119**, 38–42 (2014).
15. S. Anderson, *Acta Chim. Scand.*, **19**, 1371–1375 (1965).
16. R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, C. Navone, and M. Smirnov, *Chem. Mater.*, **20**, 1916–1923 (2008).
17. M. T. Vandenborre, C. Sanchez, and A. Politi, *New J. Chem.*, **9**, 511 (1985).
18. Y. Oka, T. Yao, and N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1423–1426 (1995).
19. T. Yao, Y. Oka, and N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2**, 331–336 (1992).
20. S. Komaba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165–4168 (2011).
21. S. Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859–3867 (2011).
22. Q. Wei et al., *J Mater Chem A*, **3**, 8070–8075 (2015).

23. A. Moretti, F. Maroni, I. Osada, F. Nobili, and S. Passerini, *ChemElectroChem*, **2**, 529–537 (2015).
24. D. Kim et al., *Electrochem. Commun.*, **18**, 66–69 (2012).
25. S. Komaba et al., *Inorg. Chem.*, **51**, 6211–6220 (2012).
26. D. Buchholz, L. G. Chagas, M. Winter, and S. Passerini, *Electrochimica Acta*, **110**, 208–213 (2013).
27. K. Park et al., *RSC Adv.* (2014).
28. D. Yuan et al., *Electrochimica Acta*, **116**, 300–305 (2014).
29. Q. Wei et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 18211–18217 (2015).
30. F. Garcia-Alvarado, J. M. Tarascon, and B. Wilkens, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3206–3214 (1992).

# Chapitre 4

## Étude du comportement électrochimique de $\varepsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## 1-Rappels sur la structure et les propriétés électrochimiques du bronze $\varepsilon$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $0,85 \leq x \leq 1$ )

### 1-1 Structure du bronze $\varepsilon$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $0,85 \leq x \leq 1$ )

En 1960, P. Hagenmuller et ses collaborateurs<sup>1,2</sup> (comme Casalot, Galy, Pouchard) ont rapporté les études de phases de bronzes  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Ces bronzes au cuivre ont été préparés par une réaction tout solide entre le cuivre métal et le pentoxyde de vanadium à 600 °C. Les domaines d'existence suivants ont été mis évidence pour ces phases  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ :

- $0 < x \leq 0,02$  : monophasé phase  $\alpha$  orthorhombique
- $0,02 < x < 0,26$  : biphasé de  $\alpha$  et  $\beta$
- $0,26 \leq x \leq 0,64$  : monophasé  $\beta$  monoclinique
- $0,64 < x < 0,85$  : biphasé  $\beta + \varepsilon$
- $0,85 \leq x \leq 1$  : monophasé  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$

La structure de  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ ) cristallise dans une structure monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/m$  et les paramètres de mailles sont :  $a = 11,8 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,68 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,02 \text{ \AA}$  et  $\beta = 111,9^\circ$ . La projection de la structure selon l'axe  $b$  est représentée à la Figure 123. Les atomes de vanadium sont au centre d'octaèdres oxygénés fortement distordus. Ces octaèdres se groupent en blocs de quatre grâce à la mise en commun d'arêtes. Ces blocs s'associent eux-mêmes grâce à des arêtes communes en formant des feuillets doubles parallèles au plan  $(a, c)$ . Cet ensemble explique l'aspect lamellaire de  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Les atomes de cuivre s'insèrent entre ces feuillets dans deux sites cristallographiques différents.

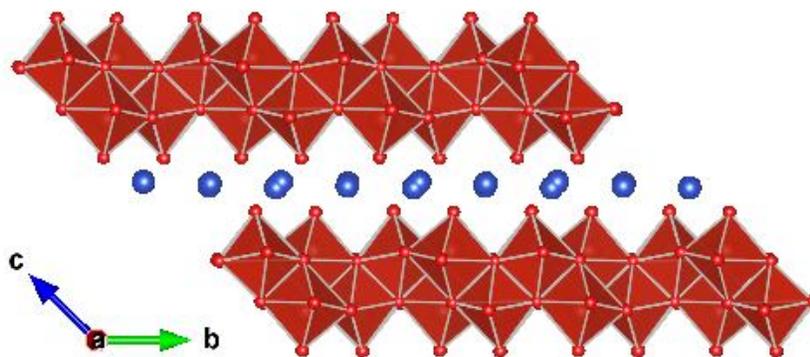


Figure 123 : schéma idéalisé de la structure de  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ ) selon le plan  $(b, c)$ <sup>4</sup>

Le *Tableau 35* rassemble les positions atomiques de la structure de  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>1,3</sup>.

*Tableau 35 : positions atomiques de la structure de  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ )<sup>1</sup>*

Atomes	x	y	z	Positions
Cu1	0,5059	0	0,4846	2a
Cu2	0,2506	0,211	0,5066	4b
V1'	0,2813	0,5	-0,1716	2a
V2	0,0181	0	-0,1707	2a
V3	0,2810	0	0,1573	2a
V4'	0,4825	0,5	0,1671	2a
O1'	0,065	0,5	-0,124	2a
O2'	0,0184	0,5	-0,364	2a
O3'	0,396	0,5	-0,105	2a
O4	-0,044	0	-0,362	2a
O5	0,199	0	-0,111	2a
O6	0,443	0	0,151	2a
O7	0,326	0	0,358	2a
O8	0,113	0	0,111	2a
O9	0,045	0	0,361	2a
O10'	0,286	0,5	0,102	2a

Au sein de ce composé une partie du vanadium se retrouve réduite par l'ajout de cuivre dans la structure, le cuivre n'étant présent qu'avec le degré d'oxydation (+1). La formule de  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  peut donc s'écrire de la façon suivante pour les degrés d'oxydation des cations :  $\epsilon\text{-Cu}^{+1}_x\text{V}^{+4}_x\text{V}^{+5}_{2-x}\text{O}_5$ .

Sur la *Figure 124*, Garcia-Alvarado *et coll.*<sup>4</sup> ont rapporté le diagramme de DRX de  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$  qui est synthétisé par voie céramique à partir de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et de cuivre. De par cette structure lamellaire, ce composé peut contenir de l'eau sans toutefois excéder 0,4% de sa masse. Cependant, il est incertain si l'eau forme l'hydrate  $\text{Cu}_{0,9}(\text{H}_2\text{O})_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$  ou une seconde phase inconnue. Cette dernière possibilité est supportée par la présence d'une réflexion non indexée vers  $8^\circ$  sur le diffractogramme de DRX de  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ ). Cette réflexion disparaît après que le composé soit chauffé à  $150^\circ\text{C}$ .

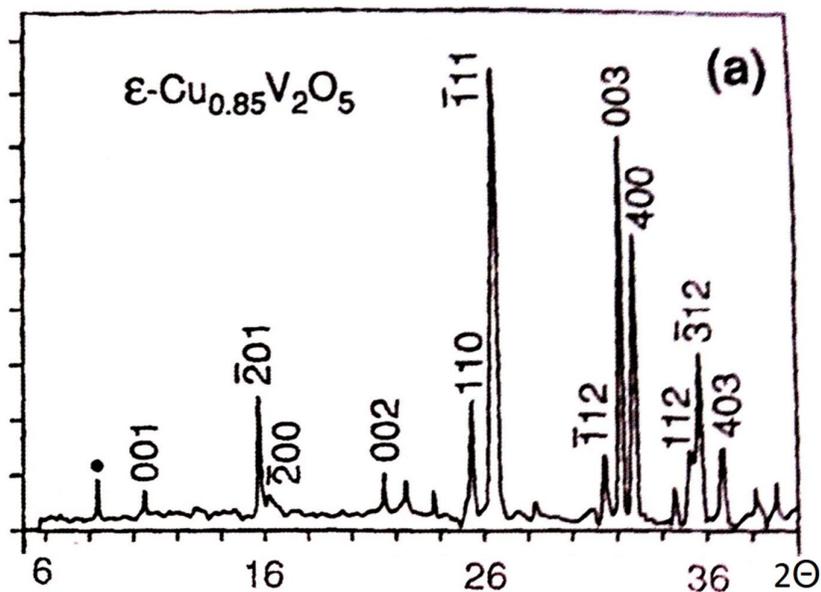


Figure 124 : Diffractogramme RX ( $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,541\text{\AA}$ ) de  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$ . (•) Réflexion inconnue <sup>4</sup>

Du point de vue des propriétés électrochimiques, la courbe de première décharge-charge en mode galvanostatique entre 1V-4 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) avec la densité du courant de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  est représentée sur la Figure 125. On y observe quatre étapes, chacune siège d'une réaction en réduction (1, 2, 3 et 4) et de leur réaction inverse en oxydation (1', 2', 3' et 4'). Cette structure lamellaire est capable d'insérer jusqu'à trois ions lithium dans cette structure hôte <sup>5</sup>.

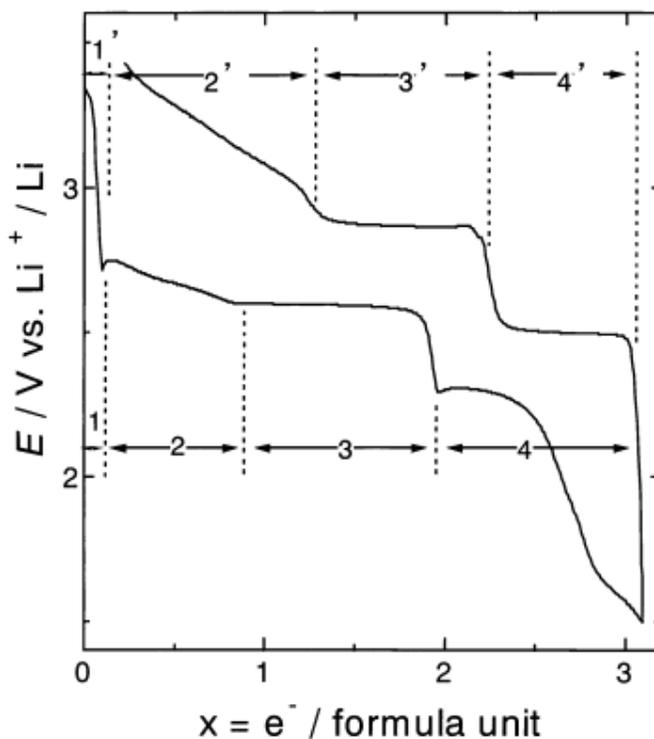
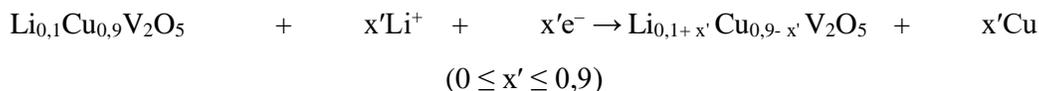


Figure 125 : courbe de première décharge-charge en mode galvanostatic <sup>5</sup>

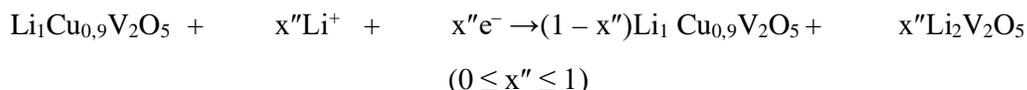
La première étape de la courbe de décharge a lieu jusqu'à  $x \approx 0,1$  vers 3 V où une forte chute du potentiel est observée et correspond à :



La réaction de la seconde étape vers 2,75 V correspond à la réduction des ions  $\text{Cu}^+$  présents initialement dans la structure, en cuivre métal. Elle peut s'écrire de la façon suivante :



La réaction de la troisième étape vers 2,6 V correspond à la réduction des  $\text{V}^{5+}$  restant (1 F/mole) en  $\text{V}^{4+}$  doit être :



La quatrième étape qui va de 2,2V à 1,5V correspond sûrement à la réduction du  $\text{V}^{4+}$  en  $\text{V}^{3+}$ .

Le bilan faradique récupéré en oxydation est quasiment identique au bilan observé en réduction, ce matériau possède donc une bonne réversibilité électrochimique.

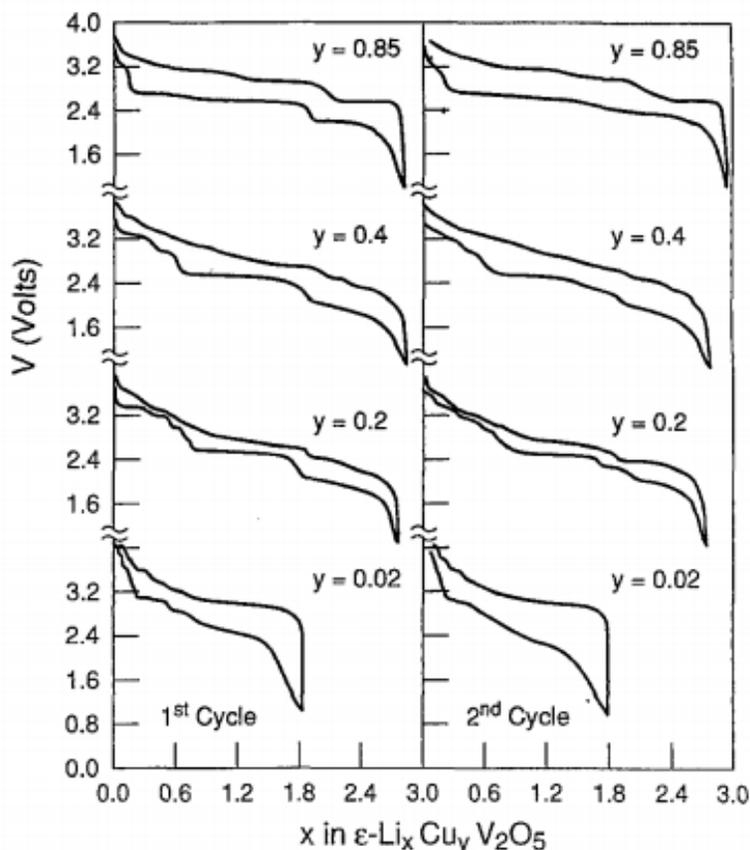


Figure 126 : courbes de décharge-charge de  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Cu}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\epsilon'\text{-Cu}_{0,02}\text{V}_2\text{O}_5$  au 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> cycle au régime  $C/10^4$

De plus, Garcia-Alvarado *et al*<sup>4</sup> a rapporté le comportement électrochimique de la phase  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$  ainsi que des phases  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$  oxydées chimiquement et de formule  $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$

et  $\text{Cu}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_5$  possédant la même structure monoclinique de  $\varepsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$ . L'étude électrochimique a été réalisée au domaine de potentiel de 1-4 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) au régime C/20. Au 1<sup>er</sup> cycle, le taux d'insertion du lithium des trois phases  $\text{Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$  ( $y = 0,85 ; 0,4$  et  $0,2$ ) est aux alentours de 2,8 F/mole. On observe également une diminution de la polarisation des courbes de décharge-charge lors de la diminution de la teneur du cuivre (à l'exception de la teneur de 0,02) ; en particulier, la plus faible polarisation se trouve pour la teneur du cuivre de 0,2.

Les courbes typiques de décharge-charge de  $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$  sont représentées sur la *Figure 127*. On observe la même forme des courbes décharge-charge avec la moindre polarisation et un très bon comportement a été enregistré puisque 85% (325 mAh/g) de la spécifique capacité du 1<sup>er</sup> cycle (390 mAh/g) sont retrouvés au bout du 50<sup>ème</sup> cycle.

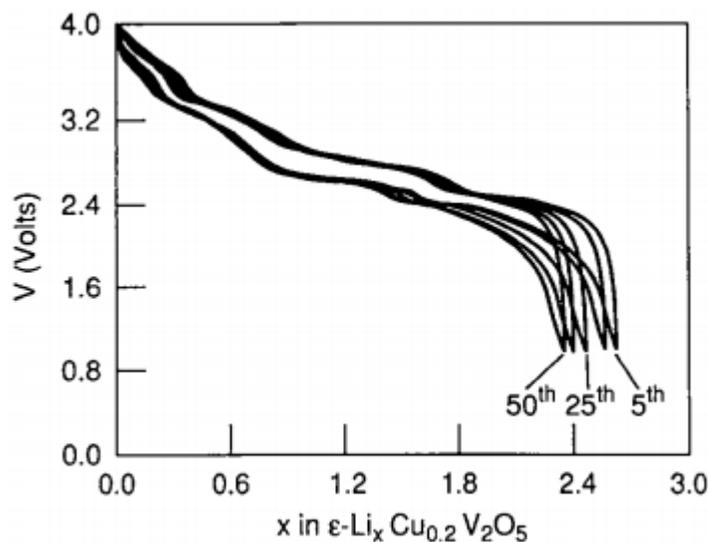


Figure 127 : courbes typiques décharge-charge de phase  $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>4</sup>

### 1-2 La phase $\varepsilon'\text{-Cu}_{0,02}\text{V}_2\text{O}_5$

La phase de  $\varepsilon'\text{-Cu}_{0,02}\text{V}_2\text{O}_5$  (ou appelé  $\varepsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$ ) est obtenue par l'oxydation complète de la phase  $\varepsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$ . Ses paramètres de mailles sont :  $a = 11,695 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,624 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,840 \text{ \AA}$  et  $\beta = 109,5^\circ$ .

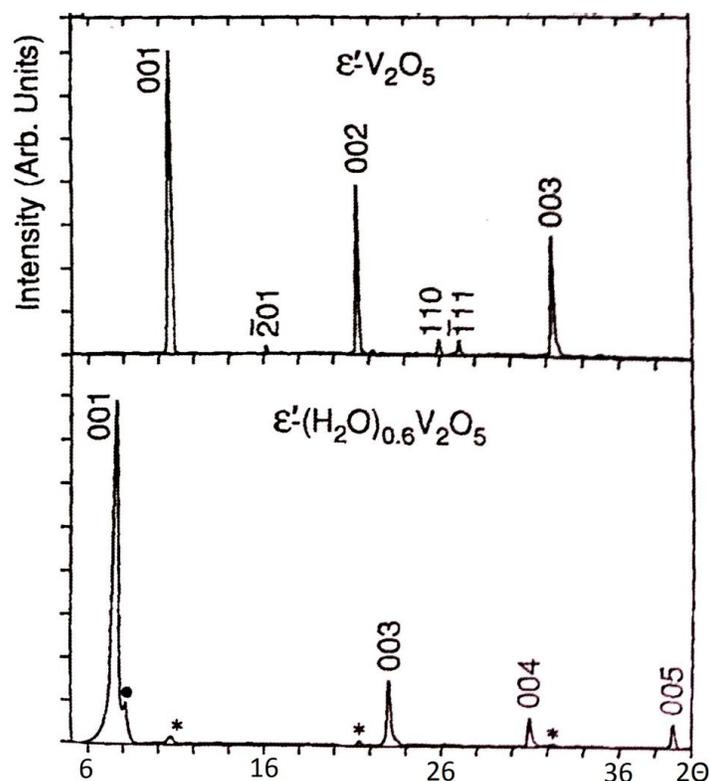


Figure 128 : diffractogramme RX ( $\lambda\text{CuK}\alpha = 1.541\text{\AA}$ ) de  $\epsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$  et de  $\epsilon'\text{-(H}_2\text{O)}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5$  <sup>4</sup>

Le diffractogramme de Rayons X (Figure 128) de ce composé peut être totalement indexé à partir du diffractogramme du composé parent  $\epsilon\text{-Cu}_{0.85}\text{V}_2\text{O}_5$ . Bien que nous observions une très forte augmentation des intensités relatives aux réflexions (001), l'origine de cette augmentation pourrait provenir d'un désordre dans le plan (a-b) probablement dû au retrait du cuivre.

Cependant, contrairement au composé initial,  $\epsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$  peut intercaler jusqu'à 0,6 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  par mole d'oxyde. Nous pouvons alors observer un déplacement des réflexions (001) vers les faibles angles de diffraction pour la phase hydratée  $\epsilon'\text{-(H}_2\text{O)}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Jusqu'à présent, aucune étude électrochimique sur le composé oxydé  $\epsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$  n'a été réalisée hormis les résultats préliminaires issus de la littérature <sup>4</sup> avec les cycles 1 et 2 du composé au régime C/10 sur la Figure 126d ( $y = 0,02$ ), où le bilan faradique (1,8 F/mole) en absence de cuivre met en jeu tous les ions vanadium.

## 2-Etude structurale et électrochimique du composé $\epsilon'\text{-Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$ ( $y \leq 0,01$ )

### 2-1 Synthèse de $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $0,85 \leq x \leq 1$ ) et $\epsilon'\text{-Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$ ( $x \leq 0,01$ )

Le bronze  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ ) est synthétisé par voie céramique à partir de cuivre métallique pur et de pentoxyde de vanadium. Le mélange en quantité stœchiométrique de cuivre et  $\text{V}_2\text{O}_5$  est préparé. Ce mélange homogène est mis sous une pression de 10 bars pendant 15 minutes pour former les pastilles (~500 mg par une pastille) de poudre condensée permettant une bonne synthèse céramique.

Les pastilles sont mises au four, purgées sous argon pendant une heure, puis traitées à 630 °C (gradient thermique : 300 °C par heure) pendant 3 heures sous flux d'argon. Les pastilles initialement jaune-orangé sont devenues noires. Après refroidissement, les pastilles sont broyées puis stockées en boîte à gants.

Le bronze  $\varepsilon'$ -Cu<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est préparé par oxydation chimique de  $\varepsilon$ -Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $0,85 \leq x \leq 1$ ) par NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. Les cations Cu<sup>+</sup> sont retirés de  $\varepsilon$ -Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par l'oxydation chimique quasi-totale avec NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (trois fois en excès) à 80 °C pendant 24 heures en milieu acétonitrile selon la réaction suivante :  $V^{4+}[V_2O_5] + NO_2^+ \rightarrow V^{5+}[V_2O_5] + NO_{2\text{gaz}}$ , l'extraction de cuivre I rapidement oxydé en cuivre II accompagne cette réaction.

Après la réaction, l'obtention de ce composé se traduit par un changement de couleur de la poudre initiale ( $\varepsilon$ -Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) passe du noir au vert. Cela indique une perte des propriétés métalliques due à la forte diminution de la quantité de cuivre et de vanadium IV. Le bronze  $\varepsilon'$ -Cu<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est ensuite séché sous vide à 150 °C pendant 24 heures.

Le dosage redox permet de préciser exactement la valeur de « x » de la phase  $\varepsilon$  et « y » de la phase  $\varepsilon'$ .

Pour identifier les formules chimiques précises des deux bronzes, la teneur en cuivre au sein des bronzes  $\varepsilon$ -Cu<sub>0,85</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et  $\varepsilon'$ -Cu<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été déduite du dosage redox des taux de vanadium V<sup>5+</sup>. Le mode opératoire détaillé se trouve en **Annexe** et l'incertitude sur le dosage du vanadium est d'environ 1% : erreur sur les volumes mesurée, pureté des réactifs.

*Tableau 36 : dosage de l'ion V<sup>5+</sup> dans des bronze  $\varepsilon$ -Cu<sub>0,85</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et  $\varepsilon'$ -Cu<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par titration redox avec le sulfate ferreux en milieu sulfurique d'acide*

	Bronze $\varepsilon$ -Cu <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bronze $\varepsilon'$ -Cu <sub>y</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Masse d'oxyde à doser / mg	29,5	32,1
Concentration de sulfate de fer (II) / M	0,0031	0,0308
V <sub>équivalent</sub> / ml	12,20	11,25
x et y	~0,85 (0,849)	~0,01 (0,0085)
% V <sup>5+</sup>	57,5%	99%
% V <sup>4+</sup>	42,5%	> 1%

Le résultat du dosage du degré d'oxydation du vanadium dans les bronzes  $\varepsilon$ -Cu<sub>0,85</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et  $\varepsilon'$ -Cu<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présenté sur l'Annexe. La teneur de vanadium V<sup>4+</sup> correspond à la teneur de cuivre dans les deux bronzes et les formules chimiques résultant du dosage sont  $\varepsilon$ -Cu<sup>+0,85</sup>V<sup>5+1,15</sup>V<sup>4+0,55</sup>O<sub>5</sub> et  $\varepsilon'$ -Cu<sup>+0,01</sup>V<sup>5+1,99</sup>V<sup>4+0,01</sup>O<sub>5</sub> avec une incertitude de l'ordre du pourcent sur les teneurs de vanadium V<sup>5+</sup>.

Le résultat du titrage redox indique que la réaction chimique de  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ ) avec  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  se produit complètement et la plupart des ions cuivre sont retirés de la structure du bronze  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$ , donc, on peut assimiler la phase oxydée  $\epsilon'\text{-Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$  à  $\epsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$ .

## 2-2 Étude structurale de $\epsilon'\text{-V}_2\text{O}_5$

La Figure 129 représente le diffractogramme RX d'échantillon  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  qui est préparé par la calcination de cuivre et  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'pert Pro utilisant une anode au cobalt de longueur d'onde  $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ . Les mesures sont faites dans un porte échantillon avec bulle pour éviter une contamination par l'oxygène.

Toutes les raies du diffractogramme du bronze riche en cuivre peuvent être en effet indexées dans la maille monoclinique  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$  avec les indices proposés dans la fiche de référence JCPDS-01-071-1437. Les paramètres de maille sont  $a = 11,761(2) \text{ \AA}$  ;  $b = 3,686(7) \text{ \AA}$  ;  $c = 8,997(5) \text{ \AA}$  et  $\beta = 111,5^\circ$  ( $V = 362 \text{ \AA}^3$ ) avec le groupe d'espace Cm.

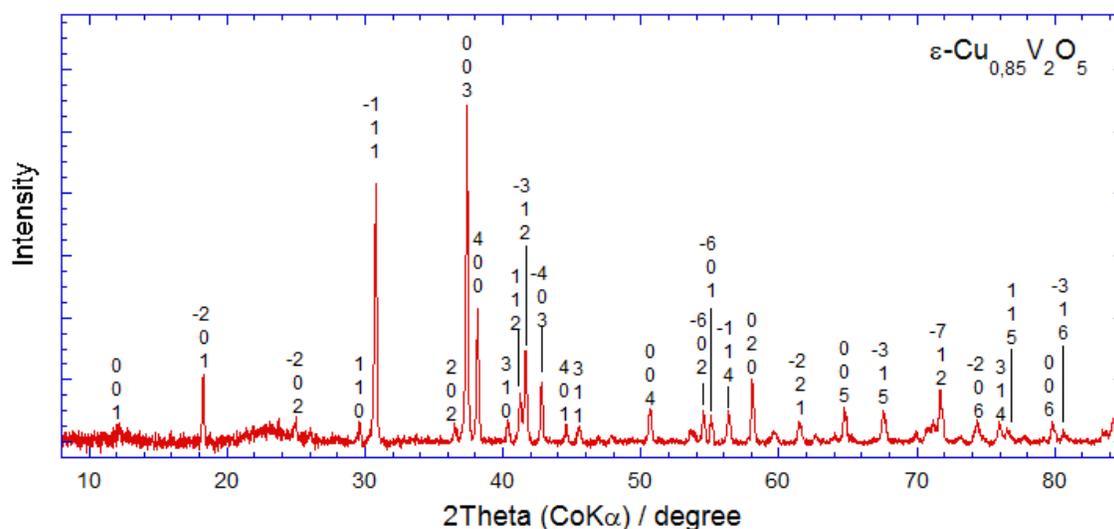


Figure 129 : diffractogramme RX de  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0,85 \leq x \leq 1$ )

Le diffractogramme RX de la forme oxydée  $\epsilon'\text{-Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$  est représenté sur la Figure 130. On observe clairement les fines et intenses raies de  $00l$ , qui caractérisent la distance inter-feuillets. D'après Garcia-Alvarado <sup>4</sup>, les paramètres de maille de la phase sans cuivre sont très proches de celles de la phase  $\epsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$  et le renforcement d'intensité des raies (001), (002) et (003) peut s'expliquer par le fort désordre de plan (a, b) durant l'extraction du cuivre. Les paramètres de mailles sont :  $a = 11,799(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,684(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,965(9) \text{ \AA}$  et  $\beta = 111,67^\circ$  ( $V = 363,2 \text{ \AA}^3$ ) contre :  $a = 11,761(2) \text{ \AA}$  ;  $b = 3,686(7) \text{ \AA}$  ;  $c = 8,997(5) \text{ \AA}$  et  $\beta = 111,5^\circ$  ( $V = 362 \text{ \AA}^3$ ) pour le bronze fortement chargé en cuivre. On peut conclure que la sortie de cuivre provoque une légère diminution du paramètre de maille « c », de  $0,03 \text{ \AA}$ .

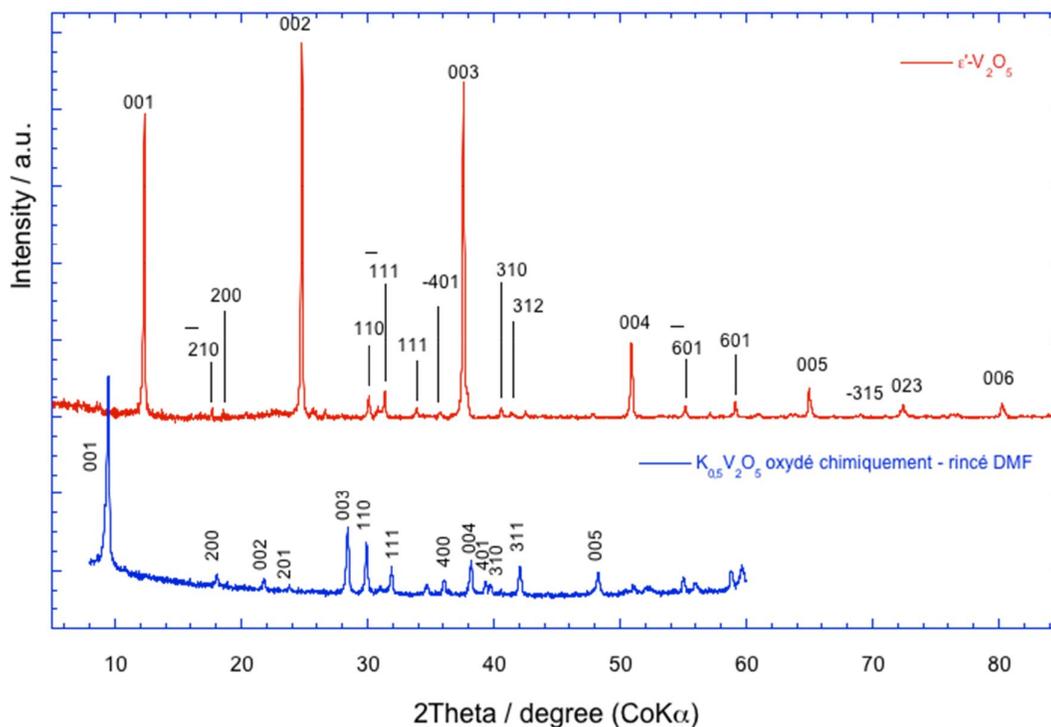


Figure 130 : diffractogrammes RX de la poudre  $\epsilon'$ - $\text{Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$  (forme oxydée du bronze au cuivre), et de celle du composé  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  oxyd chimiquement et rincé au DMF (composé B)

Sur la Figure 131, on observe le spectre Raman de la forme oxydée  $\epsilon'$ - $\text{Cu}_y\text{V}_2\text{O}_5$  et du spectre du composé oxyd de  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ . Ce sont des empreintes vibrationnelles inédites. Douze bandes sont visibles à 155, 239, 267, 275, 378, 434, 479, 528, 701, 1008, 1027 et 1043  $\text{cm}^{-1}$ . Il faut remarquer que cette empreinte vibrationnelle est identique à la forme oxydée chimique de  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ , de formule  $\text{K}_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5$ . Néanmoins, les diffractogrammes de ces deux poudres (Figure 130) ne sont pas similaires. On observe un déplacement des raies 00l vers les bas angles pour le composé B, ce qui correspond à une augmentation du paramètre de maille c, caractérisant l'espace inter-feuillets. Le reste du diffractogramme est comparable, puisque les positions des autres raies du système sont pratiquement inchangées. Les différences observées sur les diffractogrammes des deux composés peuvent provenir d'une modification de l'ordre à longue distance. La ressemblance des spectres Raman indique que nous avons dans les deux cas un arrangement structural identique dans les feuillets de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . D'autres exemples de matériaux existent pour lesquels la présence d'eau entre ou au niveau des feuillets induit des diffractogrammes différents mais un même spectre Raman comme dans le cas des gels et xérogels de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .<sup>6,7</sup>

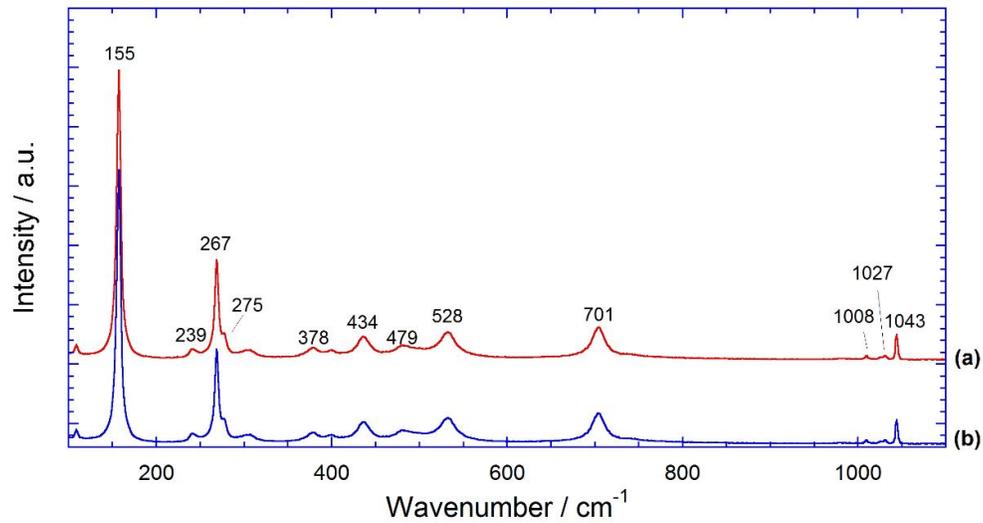


Figure 131 : spectre Raman de (a)  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> issu de l'oxydation chimique du bronze au cuivre et (b) composé oxydé de K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Sur la Figure 132, on représente les images MEB de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Au grossissement moyen, on constate que la distribution des grains n'est pas régulière, la taille moyenne des grains est 10-12  $\mu\text{m}$ . Au fort grossissement, on observe des trous à la surface des particules et on distingue des empilements d'entités lamellaires.

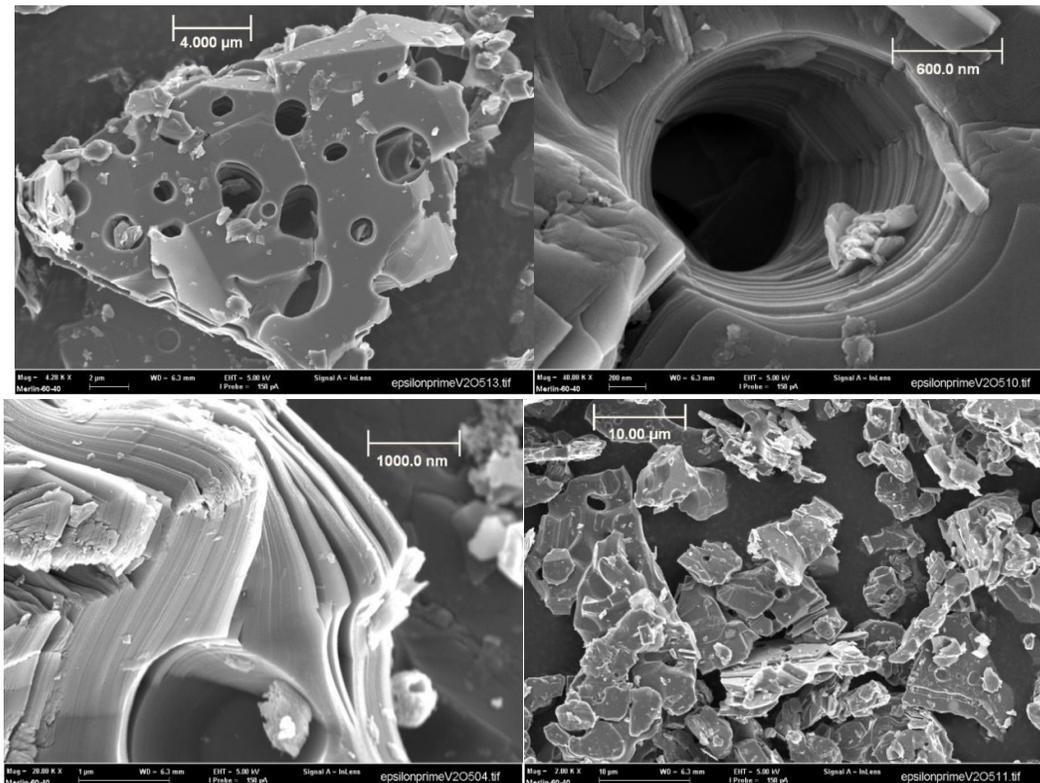
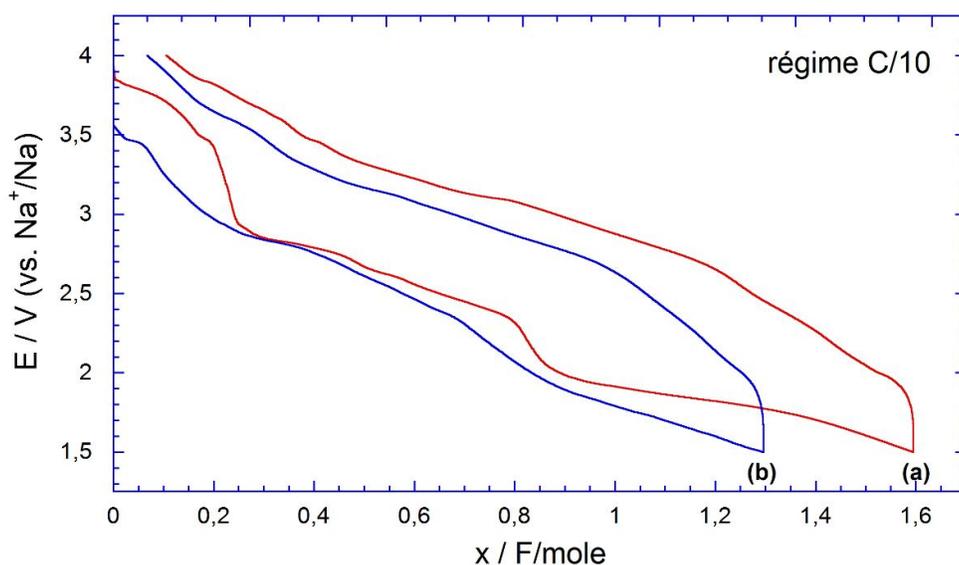


Figure 132 : images MEB de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 2-3 Étude électrochimique et structurale de $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont étudiées en milieu 1 M NaClO<sub>4</sub>/carbonate de propylène avec 2% de carbonate de fluoroéthylène carbonate comme additif. Le latex de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est composé de 80% de matière active, 7,5% graphite, 7,5% noir d'acétylène et 5% téflon. D'abord, on choisit le domaine de potentiel 1,5-4 V qui est similaire aux conditions de cyclage du composé oxydé du bronze K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (composé A et B dans Chapitre 2 et de formule K<sub>0,02</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et de structure similaire. On constate que la cellule de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> donne une valeur de fem supérieure à celle du composé K<sub>0,02</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,92 V contre 3,55 V.

Sur la *Figure 133*, on observe les courbes de 1<sup>er</sup> cycle aux régimes C/10 et C/5 qui ont presque la même forme que la courbe de 1<sup>er</sup> cycle du composé de K<sub>0,02</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (composé B) et le bilan faradique obtenu est respectivement 1,6 F/mole et 1,5 F/mole pour les régimes C/10 et C/5. Ces courbes sont séparées aussi en trois étapes principales. À C/10, la première étape est située à haut potentiel à 3,5V pour un bilan faradique d'environ 0,25 F/mole. La deuxième étape de 3 V à 2 V correspond à 0,6F/mole et la dernière étape entre 2 V et 1,5 V met en jeu 0,75 F/mole.



*Figure 133 : courbes 1<sup>er</sup> cycle au régime C/10 de (a)  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et (b) composé oxydé de K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (composé B : K<sub>0,02</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)*

Ces résultats sont proches de ceux obtenus avec de composé oxydé de K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rincé avec DMF (composé B). Les courbes de décharge-charge pour deux régimes C/10 et C/5 à partir du 2<sup>ème</sup> cycle ont la même allure que des celles du composé B. On constate à nouveau une décroissance graduelle du bilan faradique jusqu'au 20<sup>ème</sup> cycle (Figure 12 à 14). Et puis le bilan faradique quasiment se stabilise vers 0,95 F/mole (140 mAh/g) pour le régime C/10 et vers 0,7 F/mole (100 mAh/g) pour le régime C/5. Cependant, il faut noter que la performance de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est moins stable que la performance de composé oxydé de K<sub>0,5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (composé B) peut être du fait que le latex du composé B utilise les nanotubes de carbone.

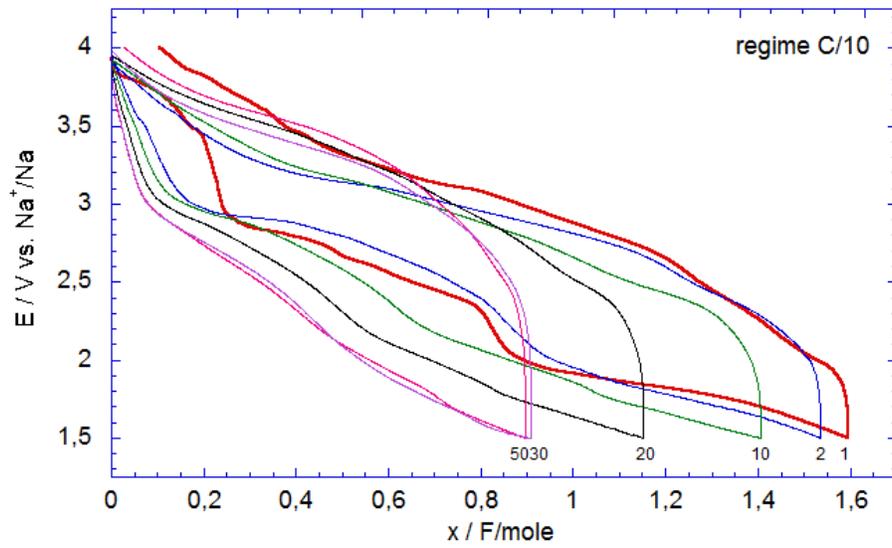


Figure 134 : courbes typiques décharge-charge de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au régime C/10 dans le domaine de potentiel 1,5-4 V

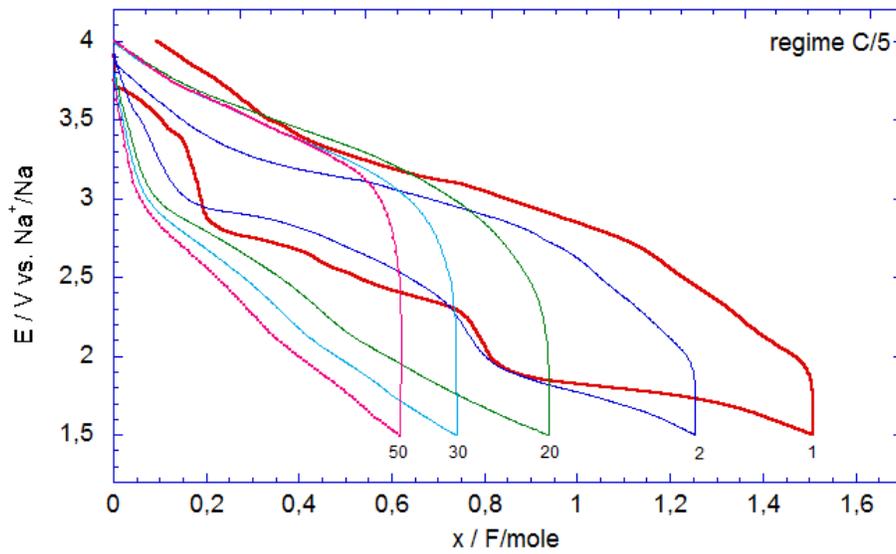


Figure 135 : courbes typiques décharge-charge de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au régime C/5 dans le domaine de potentiel 1,5-4 V

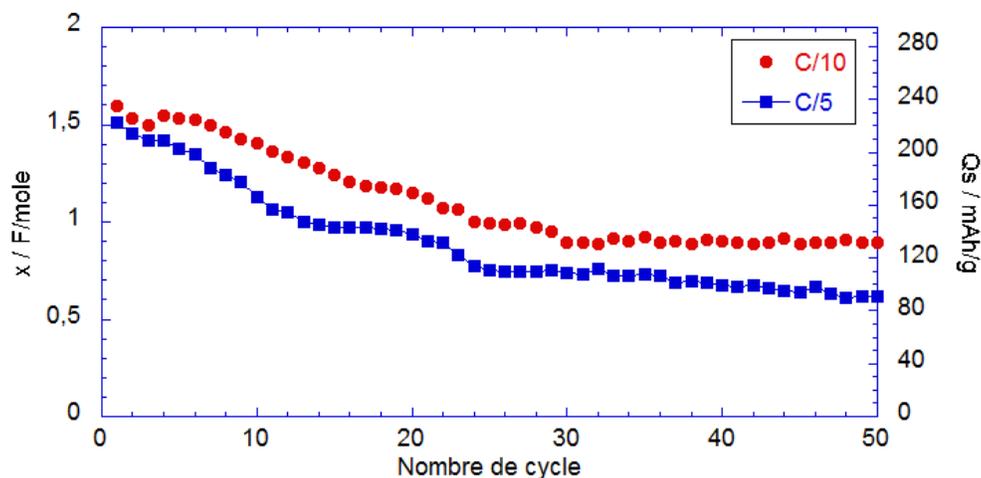


Figure 136 : évolution du bilan faradique en fonction de nombre de cycles aux deux régimes C/10 et C/5 10 dans le domaine de potentiel 1,5-4 V

### 2-3 Influence de la profondeur décharge dans la fenêtre de potentiel 4 V-1V

Les Figure 137 et Figure 138 illustrent l'évolution des courbes décharge-charge de bronze  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  aux régimes C/10 (Figure 139a) et C/5 (Figure 139b) dans le domaine de potentiel 1-4 V. Dans les deux cas, les bilans faradiques sont supérieurs à ceux obtenus entre 1,5-4 V et ils atteignent respectivement en première décharge 2,35 F/mole au régime C/10 et 2,14 F/mole au régime C/5. Comparant ces courbes avec les courbes décharge-charge entre le potentiel 1,5-4 V, on constate que l'augmentation du bilan faradique dépend totalement de l'étape après 2 V, et il faut souligner que l'extraction du sodium n'est pas quantitative avec 0,2 ion sodium restant dans le réseau hôte au premier cycle alors que l'insertion du sodium est complètement réversible lors du 2<sup>ème</sup> cycle.

La Figure 139 représente l'évolution du bilan faradique en fonction de nombre de cycles aux deux régimes C/10 et C/5 : le bilan faradique chute brutalement dans les vingt premiers cycles : 2,35 F/mole au 1<sup>er</sup> cycle, 2,14 F/mole au 2<sup>ème</sup> cycle et 1,29 F/mole au 20<sup>ème</sup> cycle (régime C/10) ; et 1,80 F/mole au 1<sup>er</sup> cycle, 1,78 F/mole au 2<sup>ème</sup> cycle et 1,14 F/mole au 20<sup>ème</sup> cycle (régime C/5). Au-delà de la teneur en sodium de 2 F/mole, une partie du vanadium (V) commence à se réduire en vanadium (III), impliquant probablement des réarrangements structuraux importants et irréversibles. À partir de 25<sup>ème</sup> cycle, la teneur de sodium dans les deux cas est quasiment stable à 1 F/mole (147 mAh/g) jusqu'au 50<sup>ème</sup> cycle.

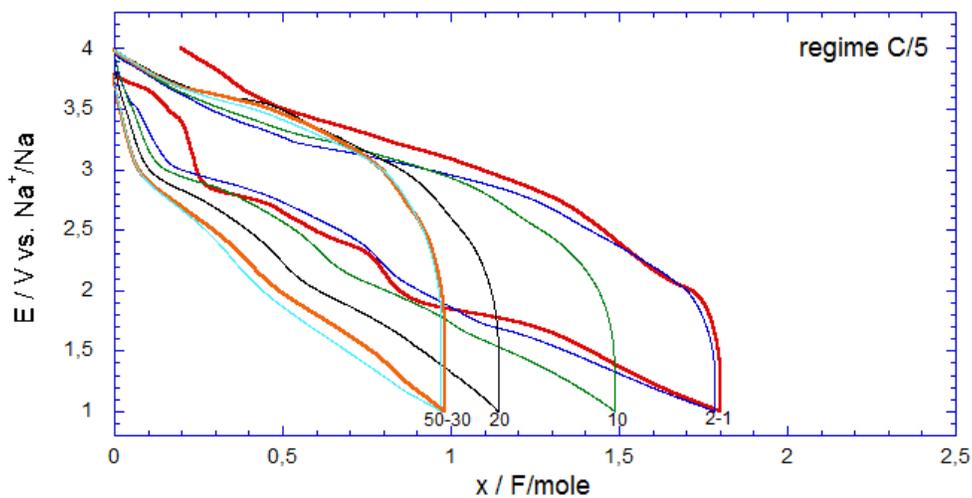


Figure 137 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au régime C/10 dans le domaine de potentiel 1-4 V

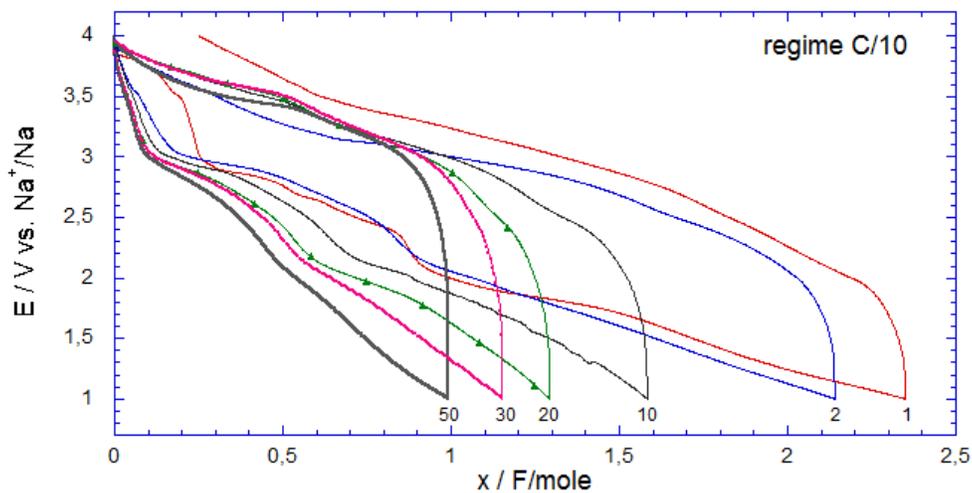


Figure 138 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au régime C/5 dans le domaine de potentiel 1-4 V

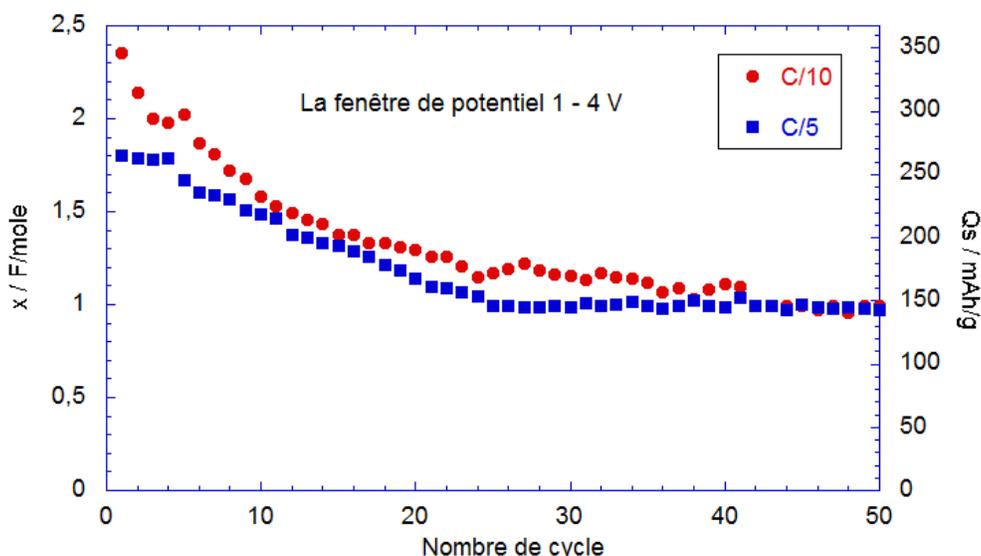


Figure 139 : évolution du bilan faradique en fonction de nombre de cycle aux deux régimes C/10 et C/5 dans le domaine de potentiel 1-4 V

Après évaluation des performances de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans deux domaines de potentiel 1,5-4 V et 1-4 V, on observe toujours une décroissance graduelle du bilan faradique durant une vingtaine de cycles et puis une stabilisation du bilan faradique vers 0,9 F/mole jusqu'à 50 cycles. Pour améliorer la performance en cyclage de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nous allons évaluer le domaine de potentiel plus restreint 1,9-4,4 V. Sur la Figure 140, on représente les premières courbes de décharge-charge de l'oxyde  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aux régimes C/5, C/10, C/20 et C/40 dans la fenêtre de voltage 1,9-4,4 V.

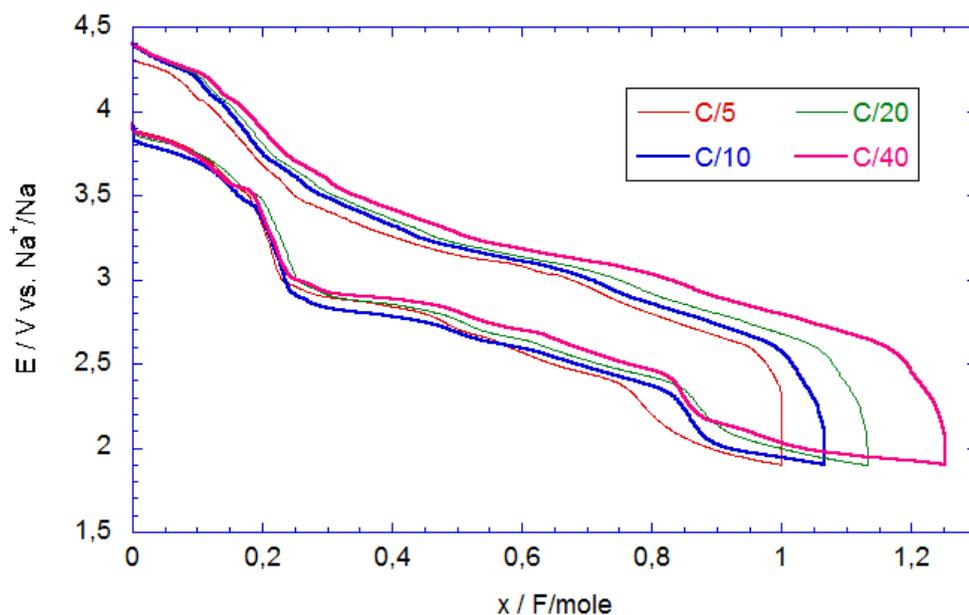
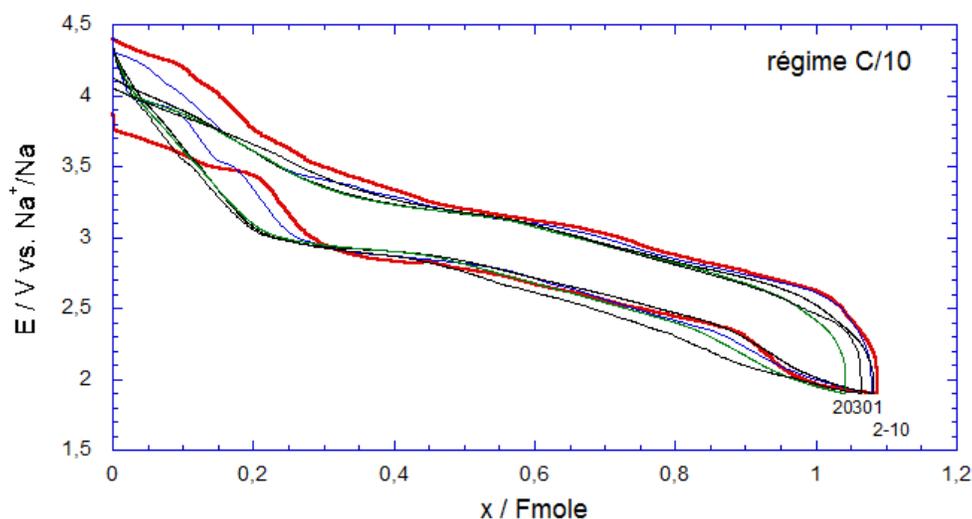


Figure 140 : courbes galvanostatiques de 1<sup>er</sup> cycle de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aux régimes C/5 ; C/10 ; C/20 et C/40 dans le domaine de potentiel de 1,9-4,4 V

Quelles que soient les conditions de régime, on observe la même forme des courbes de 1<sup>er</sup> cycle de décharge-charge avec un hystérésis réduit des deux parties de 3,9-3 V et de 3-2,1 V. Le bilan faradique est respectivement de 1 ; 1,06 ; 1,13 et 1,25 F/mole pour les régimes C/5, C/10, C/20 et C/40.

Sur la *Figure 141* et la *Figure 142*, on reporte les courbes typiques de cyclage de  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 1,9 V et 4,4 V aux deux régimes C/10 et C/5. Toutes les courbes montrent une même forme : 20% du bilan faradique dans le domaine de 3-4,4 V et le reste dans le domaine de 1,9-3 V. La *Figure 144* montre l'évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique obtenus en fonction du nombre de cycles aux régimes C/10 et C/5 pour  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le bilan faradique se stabilise à 1,05 F/mole (> 150 mAh/g) au régime C/10 et 0,9 F/mole (vers 130 mAh/g) au régime C/5 après 50 cycles.

Il faut noter la stabilisation remarquable des capacités autour de 120 et 150 mAh/g aux régimes C/5 et C/10 dans cette fenêtre de potentiel. Dans une configuration d'électrode composite différente utilisant cette fois des NTCs à la place du mélange usuel noir d'acétylène+graphite, il est possible d'optimiser à la fois la capacité spécifique à 200 mAh/g tout en bénéficiant de l'excellente rechargeabilité et stabilité du système comme le montrent les figures 22, 23 et 24.



*Figure 141 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au régime C/10 entre le potentiel de 1,9-4,4 V*

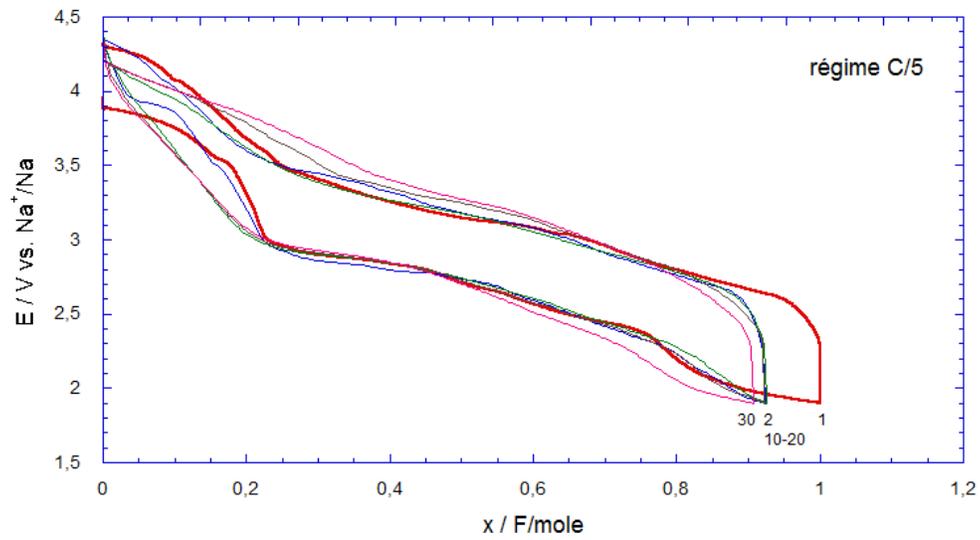


Figure 142 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au régime C/5 entre le potentiel de 1,9-4,4 V

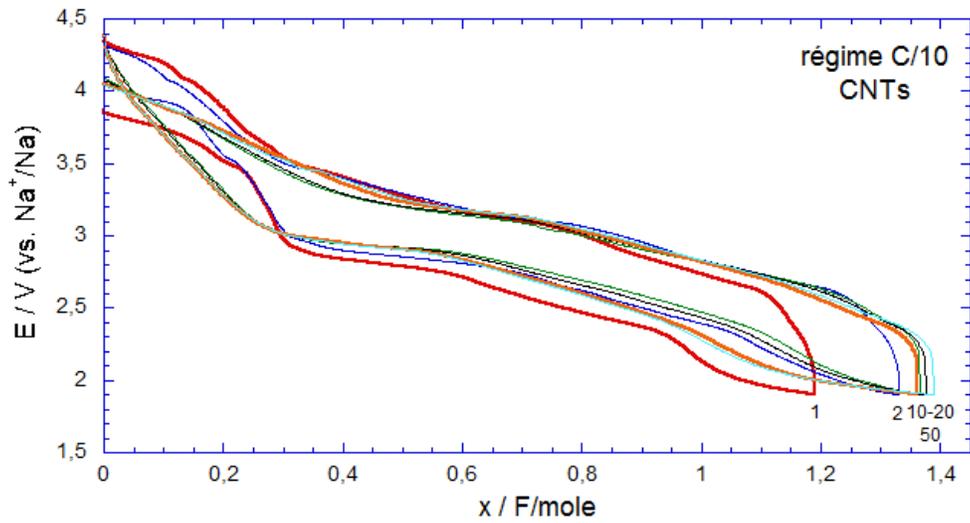


Figure 143 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  avec CNTs au régime C/10 entre le potentiel de 1,9-4,4 V

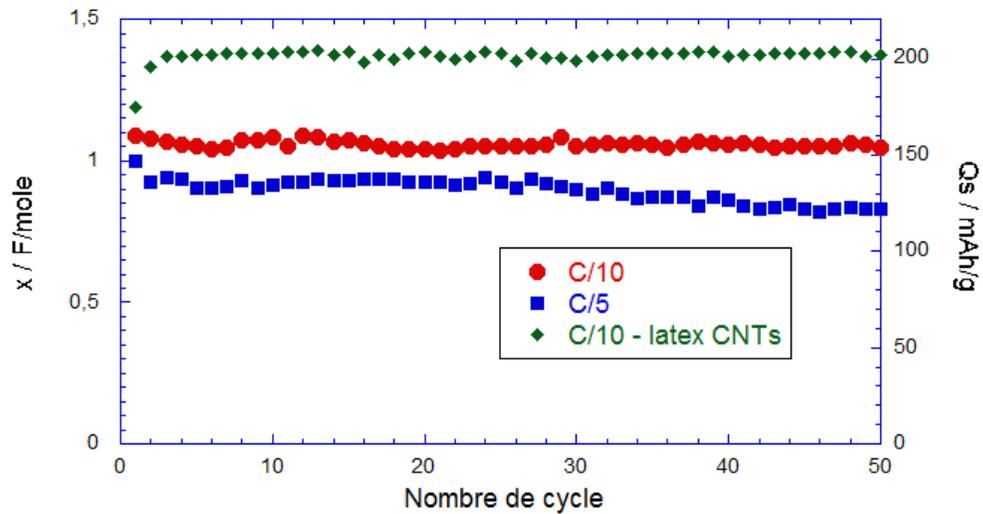


Figure 144 : évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction de nombre de cycles aux régimes C/10 et C/5 entre le potentiel de 1,9-4,4 V

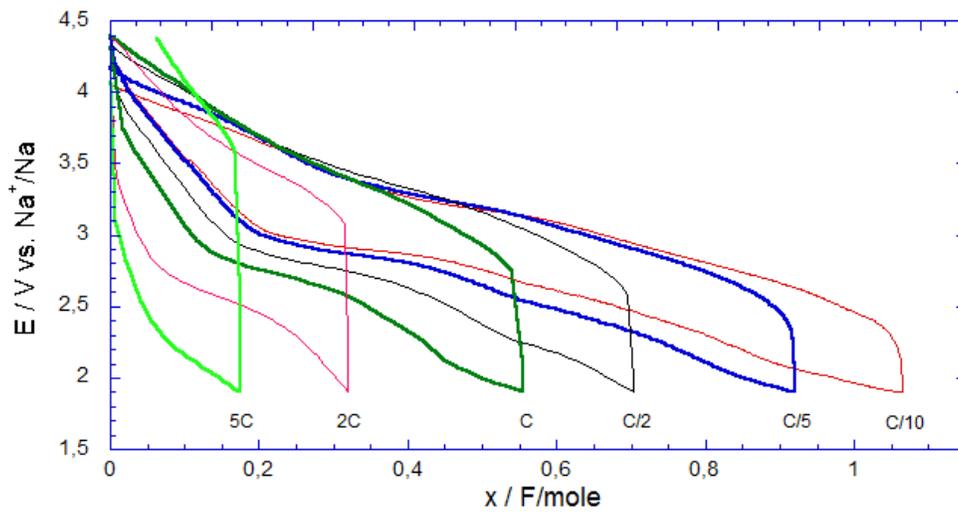


Figure 145 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  en fonction du régime appliqué entre 1,9-4,4 V (au régime de C/10 à 5C)

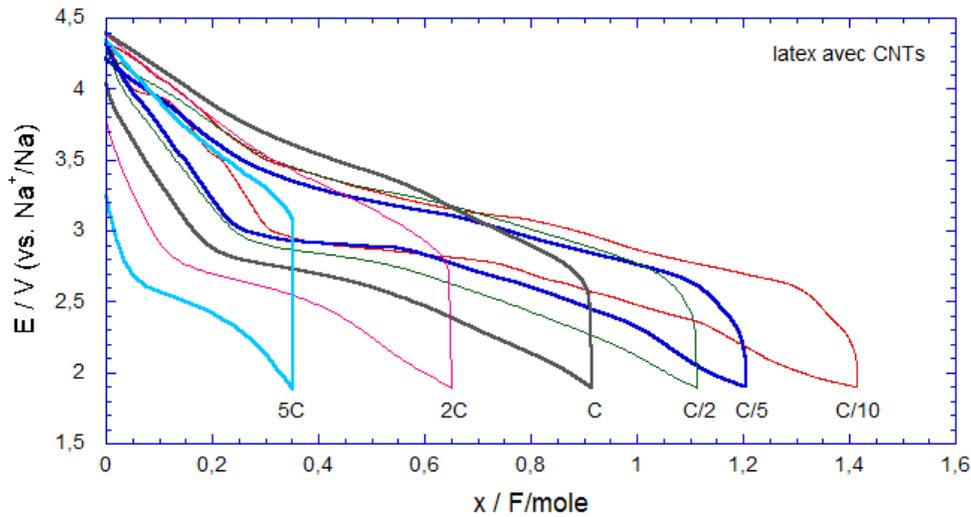


Figure 146 : courbes décharge-charge typiques de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  avec CNTs en fonction du régime appliqué entre 1,9-4,4 V (au régime de C/10 à 5C)

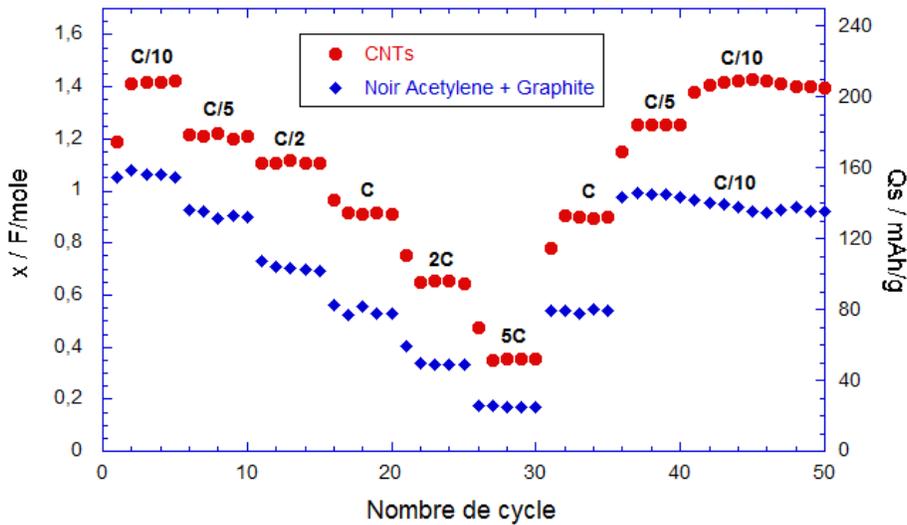


Figure 147 : courbes décharge-charge typiques et évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycle de l'électrode  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au cours de l'effet de la densité de courant entre 1,9-4,4 V (au régime de C/10 à 5C)

L'effet de la densité de courant est illustré par les figures 23 24 et 25 pour les deux technologies d'électrodes composites. Sur la Figure 145, on reporte les courbes typiques et la performance de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au cours de l'effet de la densité de courant (aux régimes de C/10 à 5C). Le bilan faradique obtenu est de 1,1 F/mole (150 mAh/g) pour C/10, 0,9 (130 mAh/g) pour C/5, 0,7 (100 mAh/g) pour C/2, 0,55 (80 mAh/g) pour C, 0,3F/mole (45 mAh/g) pour 2C et 0,2 F/mole (30 mAh/g) pour 5C. Avec les CNTs, un gain considérable en capacité est réalisé pour toutes les densités de courant, ce qui démontre l'importance des chemins de conduction électronique. On récupère une capacité de 200 mAh/g à C/10 et presque 130 mAh/g à C et encore 60 mAh/g à 5C. Il s'agit là d'un résultat très significatif pour un matériau cathodique pour batteries au sodium.

## 2-4 Caractérisation structurale $\epsilon'$ - $V_2O_5$ après fonctionnement

Dans cette partie, on étudie l'évolution structurale du bronze  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle à  $x = 0,1$  ;  $x = 0,3$  (correspondant  $E = 3$  V),  $x = 0,8$  et en fin de 1<sup>ère</sup> réduction, par diffraction des rayons X (Figure 26) et spectroscopie Raman (Figure 27). Les électrodes sont obtenues au régime C/20 entre 1,9 et 4,4 V.

Sur le diagramme de l'électrode de départ ( $x_{Na}=0$ ) on ne peut distinguer que les raies 00L du composé B (figure 8). Dès le début de l'insertion du sodium ( $x=0,1$ ), on observe un changement radical du diagramme, avec l'apparition d'une nouvelle phase caractérisée par des raies intenses à très bas angles ( $5^\circ$  ;  $9,9^\circ$ ), synonyme d'une forte augmentation du volume de la maille. L'indexation des raies 00L dans une maille monoclinique permet d'évaluer le paramètre de maille  $c$  aux environs de  $22\text{\AA}$  pour  $x_{Na}=0,1$ . L'augmentation du paramètre  $c = 8,965(9)\text{\AA}$  pour  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  à  $c=22\text{\AA}$  peut s'expliquer de deux façons. La première hypothèse est que le solvant, du carbonate de propylène PC-FEC) se soit intercalé avec le sodium entre les feuillets, augmentant de manière considérable l'espace inter-feuillets. Une étude de Baddour et coll.<sup>8</sup> a montré un phénomène similaire avec une insertion conjointe de lithium et de polycarbonate dans des xerogels de  $V_2O_5$ , pour des faibles taux d'insertion de lithium. La seconde hypothèse suppose que l'insertion du sodium se situe dans l'espace inter-feuillet en n'occupant qu'un espace sur deux ou trois ; donnant lieu à une maille cristalline dont les proportions sont démultipliées pour le composé d'intercalation. Dans un tel cas, le paramètre de maille  $c$  correspond à plusieurs espaces inter-feuillets. Ce phénomène est bien connu dans le cas de l'intercalation du lithium dans le graphite<sup>9</sup>.

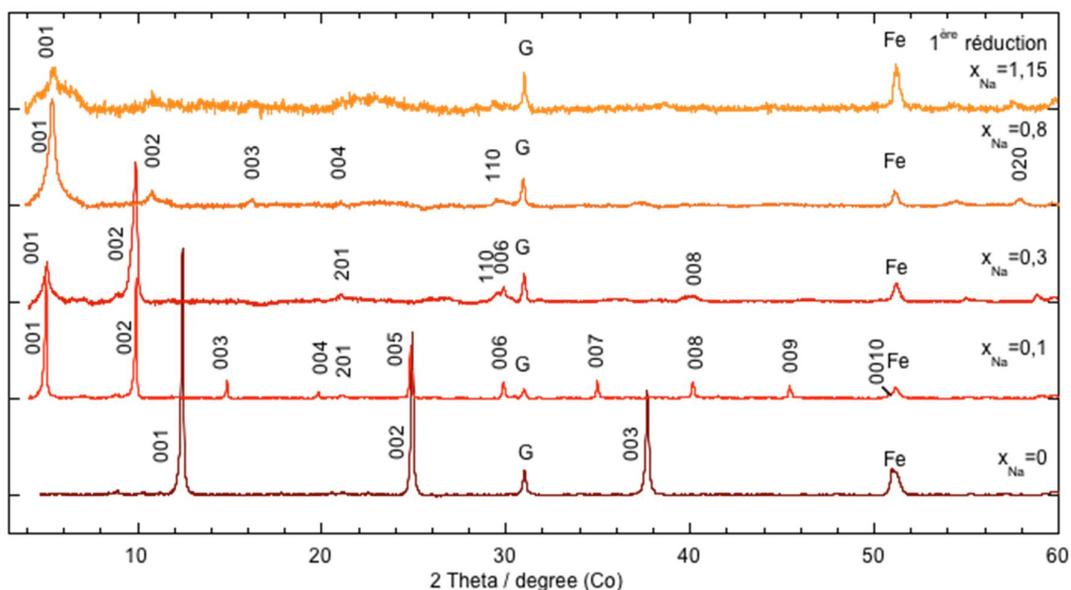


Figure 148 : évolution du diagramme de diffraction RX de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle

Pour des taux d'insertion de sodium supérieurs compris entre 0,3 et 1,15, on constate que les raies présentes à  $5^\circ$  ;  $9,9^\circ$  ;  $14,8^\circ$  ;  $19,8^\circ$  décroissent et s'élargissent avec le taux d'insertion en sodium, marquant une perte d'ordre à grande distance, comme un désordre turbostratique.

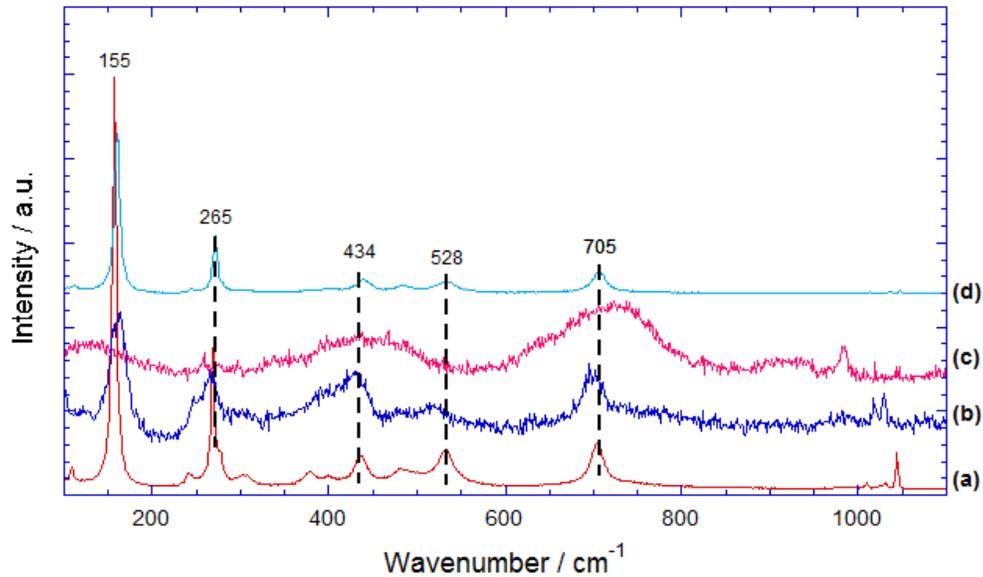


Figure 149 : évolution des spectres Raman de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  au cours de 1<sup>er</sup> cycle : (a) initial ; (b)  $x = 0,3$  ; (c) 1<sup>ère</sup> réduction et (d) 1<sup>ère</sup> oxydation

### 2-5 Étude de la cinétique de transport des ions sodium

La cinétique de transport des ions sodium au sein de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  est étudiée par la spectroscopie impédance électrochimique complexe. Les conditions opératoires de l'étude sont les mêmes que celles utilisées pour le bronze  $K_{0,5}V_2O_5$ . Sur la Figure 28, on reporte les diagrammes d'impédance d'électrodes de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  pour des teneurs en sodium de 0,1, 0,4 et 0,8 avec un certain nombre de caractéristiques communes.

D'une façon générale (Figure 28), les diagrammes d'impédance présentent un demi-cercle centré sur l'axe des réels (correspondant théoriquement au transfert de charge, car ici la contribution de la négative de sodium ne permet pas une exploitation fiable de  $R_{ct}$ ) dans les hautes fréquences, puis une région très mal définie vers les moyennes fréquences, enfin une région linéaire à 45° (domaine de Warburg, rendant compte de la diffusion semi-infinie) dans les plus basses fréquences.

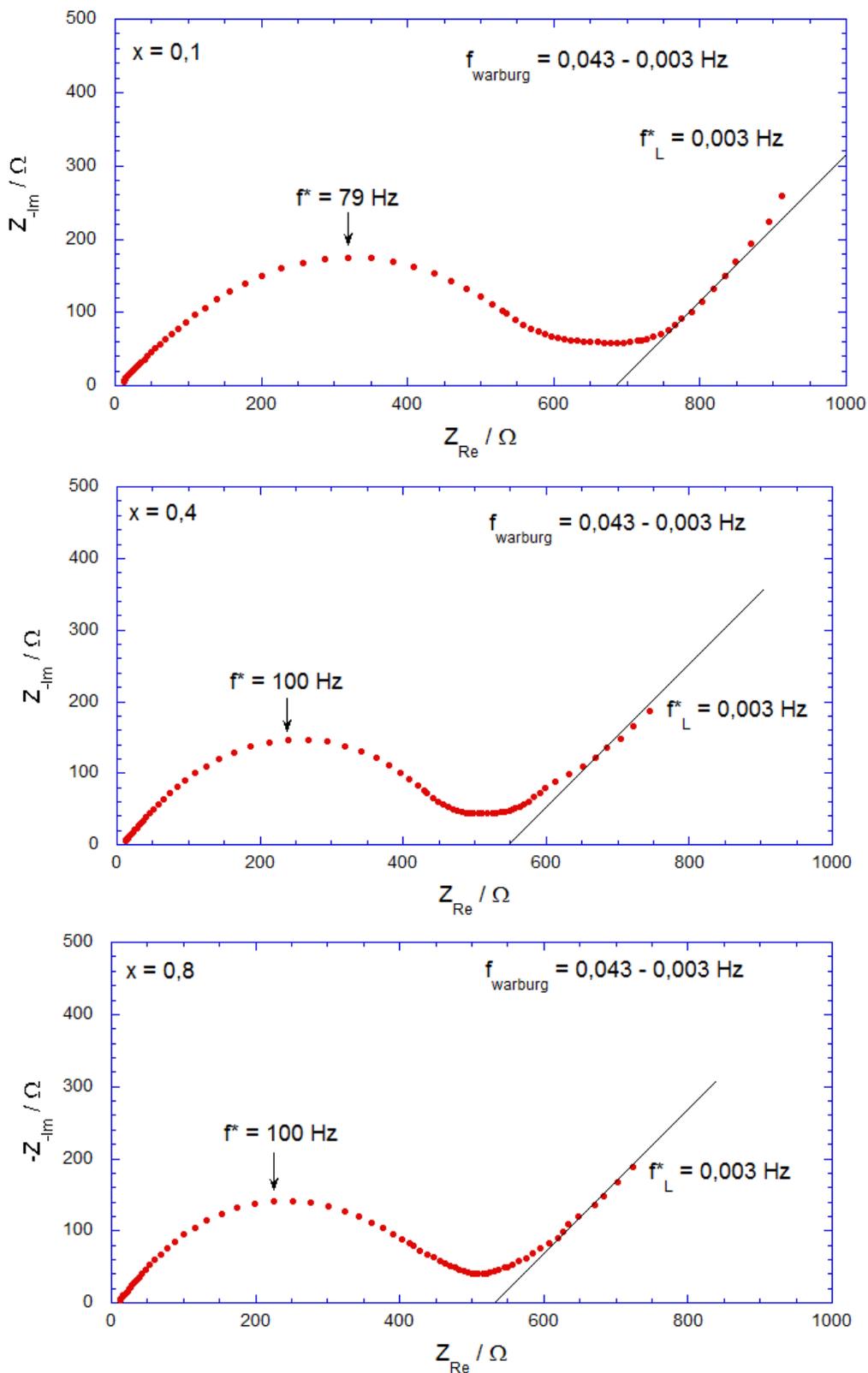
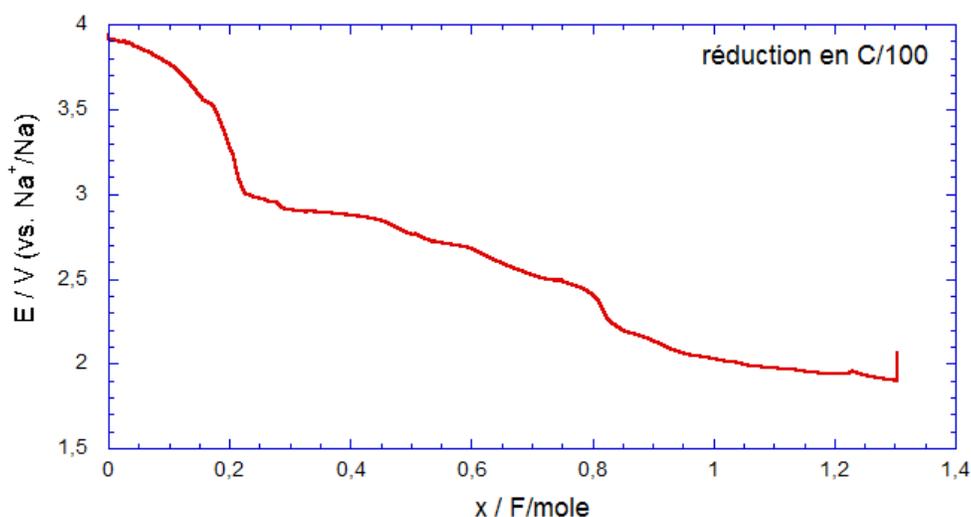


Figure 28 : diagrammes d'impédance d'électrode  $\epsilon\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en la teneur du sodium de 0,1 ; 0,4 et 0,8

Dans le domaine des hautes fréquences, une boucle de fréquence caractéristique  $f^* = 79$  Hz (pour  $x = 0,1$ ) et 100 Hz (pour  $x = 0,4$  et  $0,8$ ) est observée. La résistance associée à ce demi-cercle est de l'ordre de 282 à 350  $\Omega$ . Pour les fréquences moyennes, on observe une région très mal définie vers 2 Hz à 0,05 Hz, ceci peut être attribué à une formation d'un film de passivation. Ensuite, la droite de Warburg s'étend au domaine des fréquences très basses (0,043-0,003 Hz). Les pentes  $A_w$  des relations linéaires  $Z_{Re} = f(\omega^{1/2})$  sont respectivement de 31, 32 et 27, pour  $x = 0,1, 0,4, 0,8$ . Comme il a déjà été souligné, le calcul du coefficient de diffusion chimique du sodium  $D_{Na}$  nécessite la connaissance de la valeur  $|dE/dx|$  pour chaque valeur de  $x$ . Ces valeurs ont été déterminées à partir de la courbe décharge au régime très faible  $C/100$  présentée sur la *Figure 29*.



*Figure 29: courbe décharge au régime C/100 de  $\epsilon'$ - $V_2O_5$*

Les données issues de l'exploitation des diagrammes d'impédance sont rassemblées dans le *Tableau 37*, avec les valeurs calculées pour le coefficient de diffusion chimique du sodium dans  $\epsilon'$ - $V_2O_5$  pour  $x = 0,1 ; 0,4$  et  $0,8$ . On constate que le coefficient de diffusion chimique du sodium s'étend de  $10^{-8,7}$ - $10^{-10,3}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

*Tableau 37 : données de l'exploitation des diagrammes d'impédance pour  $\epsilon'$ - $V_2O_5$*

x	$ dE/dx $ V	Pente $A_w$ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1/2}$	$f^*_L / \text{Hz}$	$D_{Na}$ $\text{cm}^2/\text{s}$
0,1	1,05	31	0,003	$10^{-9,5}$
0,4	0,47	32	0,003	$10^{-10,3}$
0,8	2,42	27	0,003	$10^{-8,7}$

Sur la 30, on rapporte l'évolution des diagrammes d'impédance obtenus en fin de 1<sup>ère</sup> réduction et de 30<sup>ème</sup> réduction à C/10.

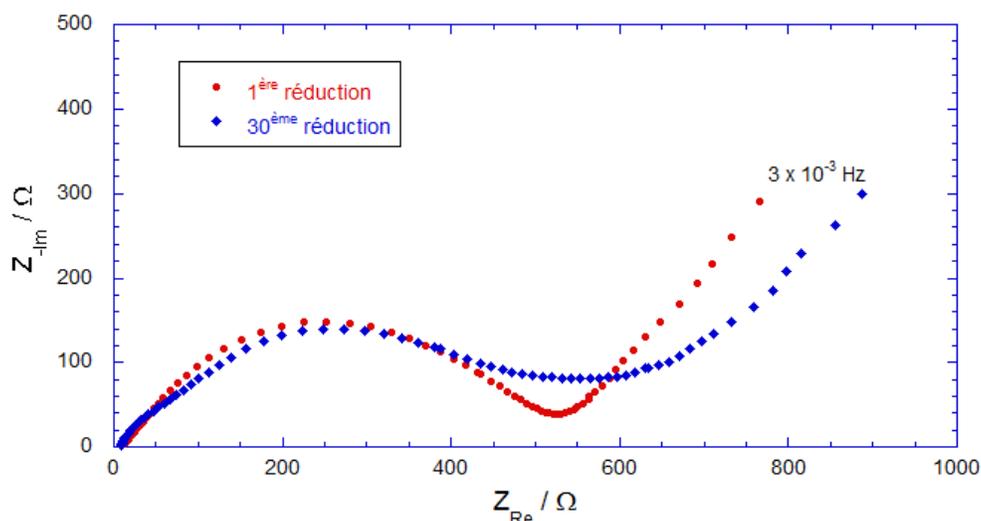


Figure 30 : évolution des diagrammes d'impédance en fin de 1<sup>ère</sup> réduction et de 30<sup>ème</sup> réduction à C/10

### 3-Conclusion

Dans ce chapitre, on a évalué les potentialités électrochimiques de la phase sans cuivre du bronze  $\epsilon$ -Cu<sub>0,85</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (appelé  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), qui a été obtenu par l'oxydation chimique de  $\epsilon$ -Cu<sub>0,85</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. La phase  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme la phase  $\epsilon$ -Cu<sub>0,85</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente une structure de maille monoclinique, groupe d'espace C2/m, avec les paramètres de maille suivant : a = 11,799(6) Å, b = 3,684(4) Å, c = 8,965(9) Å et  $\beta = 111,67^\circ$  (V = 363,2 Å<sup>3</sup>).

Du point de vue électrochimique, la phase  $\epsilon'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est électro-active sur un grand domaine de potentiel entre 4 V et 1 V avec l'insertion de 1,5 ions lithium en 3 étapes principales à 3,5V, 2,5V et 1,75V. La rechargeabilité est très dépendante du taux de décharge et les meilleures performances sont obtenues pour la tension d'arrêt de 1,9V pour un taux de 1,2 ou 1,4 lithium par mole d'oxyde. Selon la technologie d'électrode on obtient des valeurs de 150 voire 200 mAh/g à C/10 stable sur plusieurs dizaines de cycles. Outre cette stabilité remarquable, la tenue aux régimes est attractive puisque l'on a encore 180 mAh/g à C/5, 130 mAh/g à C et 45 mAh/g à 5C. Ces chiffres sont tout à fait remarquables pour un matériau d'intercalation du sodium.

Du point de vue structural, le suivi du matériau est difficilement complet car seules les raies 00L sont visibles et caractérisent un empilement de doubles feuillets d'oxydes. Dès les tout premiers ions insérés, on observe une augmentation drastique de l'espace inter-feuillet, espace qui n'évolue plus ensuite mais qui coexiste avec un fort désordre de l'empilement. Ce phénomène reste à préciser, tout comme la réponse structurale en oxydation et au cours des cycles.

Cette étude a révélé un grand nombre de caractéristiques communes entre cette phase et la phase oxydée du bronze au potassium étudiée dans le chapitre précédent : allure de la courbe de décharge, performances en cyclage, spectre Raman.

#### 4- Références

1. J. Galy, D. La Vaud, A. Casalot, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **2**, 531–543 (1970).
2. A. Casalot, D. Lavaud, J. Galy, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **2**, 544–548 (1970).
3. J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **100**, 229–245 (1992).
4. F. Garcia-Alvarado, J. M. Tarascon, and B. Wilkens, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3206–3214 (1992).
5. M. Kamata, G. Oriji, Y. Katamaya, T. Miura, and T. Kishi, *Solid State Ion.*, **146**, 95–100 (2002).
6. L. Abello, F. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*, **56**, 379-389 (1985)
7. Y. Repelin, E. Husson, L. Abello, G. Lucazeau, *Spectrochimica Acta*, **41**, 993-1003 (1985)
8. R. Baddour, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perichon, *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* **314**, 81–101, (1991)
9. G. Pistoia in *Lithium Batteries : New materials, developments and perspectives*, Industrial Chemistry Library Vol 5 (1994) p19

## Conclusion générale

Les résultats de ce travail ont permis de fournir des données originales dans deux domaines :

- celui de la chimie du solide car il a été possible de réaliser par voie électrochimique ou chimique la synthèse de réseaux hôtes attractifs pour l'insertion du lithium et du sodium. C'est le cas du bronze  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  orthorhombique formé à l'ambient vers 1,9 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) à courant constant alors que sa synthèse par voie solide s'effectue à 600 °C sous argon. Le bronze  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  est formé par voie chimique et sa forme oxydée par voie chimique ou électrochimique. La formule alors obtenue est  $\varepsilon'\text{V}_2\text{O}_5$  de symétrie monoclinique. De même, un composé lamellaire de structure identique au niveau des plans d'oxyde est obtenu dans le cas de l'oxydation chimique de  $\varepsilon\text{-Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5$ .

- celui de matériaux cathodiques pour batteries au sodium. En effet, le sodium engagé dans le réseau lamellaire de  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  électro-formée est extrêmement stable, l'extraction du sodium en étant limitée au maximum à 0,3 cations et encore dans les conditions électrochimiques les plus favorables. Le sodium assure ensuite une stabilité remarquable puisque l'insertion ultérieure de sodium n'induit aucun changement à courte ou longue distance. Le système  $\alpha'\text{-Na}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_5$  peut donc fonctionner sur un grand nombre de cycles sur 120 mAh/g vers 2 V mais est pénalisé par une cinétique de diffusion très ralentie avec le taux de sodium. Cette stabilité structurale conférée par le sodium s'est vérifiée aussi sur le cas de l'insertion du lithium. On montre qu'à 2 V le matériau est électro-actif avec une capacité de 120 mAh/g stable et un mécanisme faisant intervenir deux phases orthorhombiques dont la phase demande une caractérisation plus détaillée. En optimisant la percolation électronique et le contact électrique inter particules par un cobroyage avec du noir d'acétylène, la capacité double avec 240 mAh/g disponible à C/10 et encore 100 mAh/g au régime C.

Dans le cas du bronze  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ , il semble plus intéressant de maîtriser dès le départ le taux de potassium qui régit la distance entre double feuillets de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , plutôt que le taux de sodium. La plus grande taille du sodium limite le taux maximum de sodium à 0,4 dans  $\text{K}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$  contre 1,6 ions lithium, puis à 1 après activation électrochimique. La forme oxydée est la plus intéressante car elle optimise ce taux à un peu plus de 1,1 mais surtout tient mieux aux forts régimes. On peut dans ce cas cycloper sur 150 mAh/g de façon stable entre 4V et 1,5 V.

Enfin les meilleures performances sont obtenues avec la forme oxydée du bronze au cuivre car on aboutit à 200 mAh/g stable à C/10 entre 4 V et 1,9 ce qui par rapport aux résultats sur les bronzes au sodium et potassium constitue une avancée. Il s'agit là d'une performance qui dépasse celles publiées pour d'autres bronzes comme  $\text{Na}_{1+x}\text{VO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  avec des capacités situées entre 80 et 150 mAh/g peu stables ou disponibles à très faible régime (C/50, C/20). Des valeurs de capacités de 200-250 mAh/g ont été publiées il y a deux ans pour des xerogels de  $\text{V}_2\text{O}_5$  électro-déposés ou préparés par voie hydrothermale sans démonstration de stabilité à long terme. De fait nos résultats s'avèrent parmi les plus intéressants et intrinsèquement très comparables aux meilleurs cathodes d'oxydes lamellaires et phosphates et fluorophosphates de vanadium du type  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  et ses dérivés (120 mAh/g à 4 V). Cependant

une limitation sévère des matériaux étudiés dans cette thèse est leur tension moyenne de fonctionnement, inférieure à 3 V ce qui nuit à la densité d'énergie.

Nous avons ouvert des axes visant l'approfondissement bien sûr des mécanismes notamment pour l'insertion du lithium dans  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  optimisé et la résolution structurale des phases lithiées à 1 et 2 Li/mole. La structure des phases désintercalées des composés au cuivre et au potassium nécessite une investigation plus poussée et la vérification du rôle de l'eau dans la différenciation entre les deux formes. Du point de vue électrochimique, l'étude de la cinétique de transport du sodium devrait être complétée par des mesures permettant d'accéder sans ambiguïté à la partie haute fréquence.

Enfin, des structures lamellaires à distance inter-feuillets très importante de type  $\gamma\text{LiV}_2\text{O}_5$  connue pour fonctionner réversiblement vers 4 V dans le système  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  devraient pouvoir être élaborées pour conduire à des homologues de type  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  et constituer un composé haut potentiel performant de positive de batterie sodium-ion.

# Annexe

## Diffraction des rayons X sur poudres et électrode

Diffraction des rayons X (DRX) est une technique pertinente pour analyser la structure cristallochimique matériaux solides cristallins ou semi-cristallins. C'est surtout les matériaux cristallins, elle permet d'exploiter des informations physiques sur les cristaux. La position des pics de diffraction interprète la structure cristalline (sorte du cristal, paramètres du réseau, composition de phases) tandis que l'intensité des pics reflète une partie de la teneur des phases cristalline. La largeur des pics, la symétrie des pics, le fond aident à comprendre le niveau de cristallisation. En outre, DXR peut fournir l'identification qualitative et quantitative des phases présentes dans les échantillons poly-cristallines (en poudre) ou dans le monocristal en utilisation des logiciels de cristallochimie (comme méthode d'affinement de Rietveld).



Figure 150 Appareillage de RX X'Pert PRO MPD (PANalytical)

Le diffractogramme RX s'acquise par le diffractomètre de X'Pert PRO MPD (PANalytical) en configuration Bragg-Brentano avec un tube au cobalt ( $\lambda_{K\alpha 1}(\text{Co}) = 1,789 \text{ \AA}$ ). Le diffractogramme obtenu avec la position et l'intensité des raies permet d'identifier les composants par comparaison avec la base de données (les fichiers JCPDS) à l'aide du logiciel EVA. Les paramètres de maille s'affinent par le logiciel CELREF et l'affinement Rietveld a été utilisé par le programme de Fullprof.

## Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de visualiser la morphologie et la surface des matériaux. La taille des grains peut être également déterminée mais avec une limite de détection en taille de 2 à 5 nm pour un appareil conventionnel.

Le principe de MEB est décrit qu'un faisceau d'électrons (une sonde électronique) est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. L'intensité de ce signal dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Le faisceau d'électron est produit par un « canon à électrons ». Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau sont parcourues par des courants synchronisés permettant de soumettre la sonde à un balayage.

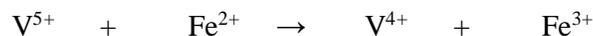
Un appareillage ZEISS MERLIN a été utilisé pour la caractérisation morphologique des poudres.



*Figure 151 : Un appareillage ZEISS MERLIN*

## Détermination du degré d'oxydation moyen du vanadium

Le degré d'oxydation moyen du vanadium dans les bronzes peut doser par la méthode du dosage potentiométrique redox avec le sulfate ferreux en milieu sulfurique d'acide selon la réaction suivant :



Le potentiel de solution est suivi par une auxiliaire électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturée en KCl ( $E^0 = 0,248 \text{ V vs. SEH}$ ). Le volume équivalent ( $V_{\text{éq}}$ ) est mis en aboutissement à la chute du potentiel.

Normalement, le bronze existe simultanément deux cations de vanadium  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{V}^{4+}$  à la composition  $\text{A}_x\text{V}^{5+}_{2-x}\text{V}^{4+}_x\text{O}_5$  (avec A : cation métallique). Le degré d'oxydation moyen ( $v_V$ ) du vanadium sera :

$$v_V = \frac{10 - x}{2}$$

Le nombre de mole d'ion  $\text{V}^{5+}$  dans m (g) d'échantillon :

$$n_{\text{V}^{5+}} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{M_{\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5}} \times (2 - x) = \frac{m_{\text{échantillon}}}{xM_{\text{A}} + M_{\text{V}_2\text{O}_5}} \times (2 - x)$$

Le nombre de mole d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} \times V$$

Selon la réaction, au point équivalent, le nombre de mole d'ion  $\text{V}^{5+}$  est équivalent le nombre de mole d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  :

$$\frac{m_{\text{échantillon}}}{xM_{\text{A}} + M_{\text{V}_2\text{O}_5}} \times (2 - x) = C_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{éq}}$$

Et :

$$x = \frac{2m_{\text{échantillon}} - C_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{éq}} \times M_{\text{V}_2\text{O}_5}}{C_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{éq}} \times M_{\text{A}} + m}$$

La concentration de sulfate ferreux est déterminée par un dosage avec permanganate de potassium en milieu acide



La Figure 152 représente la courbe de dosage redox de  $\text{V}_2\text{O}_5$  commercial.

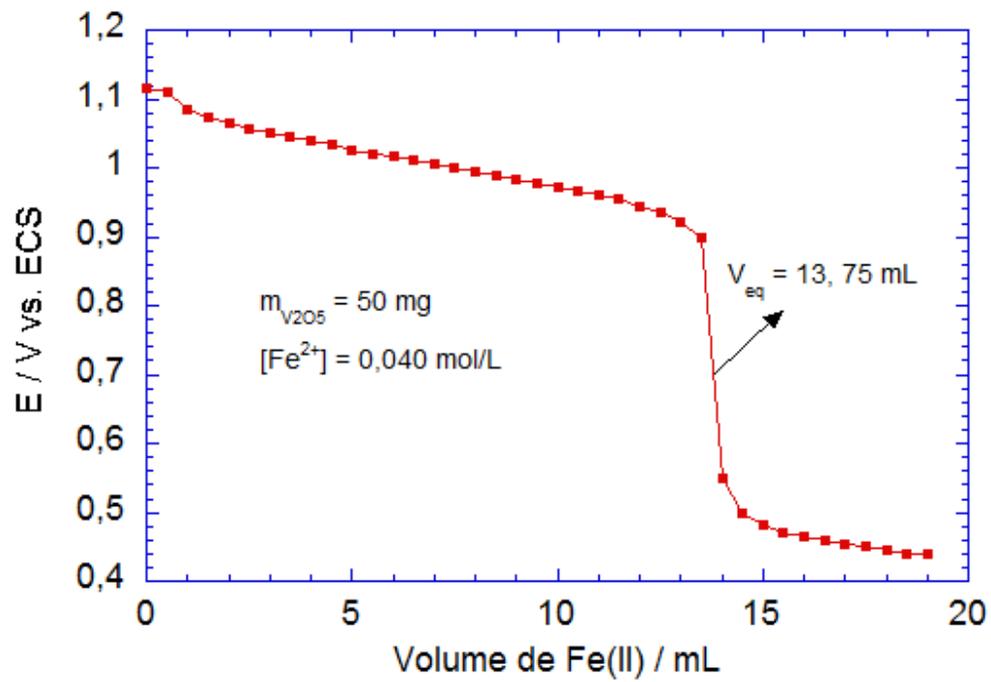


Figure 152 : courbe de dosage redox de  $V_2O_5$  commercial

## La spectroscopie Raman

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Frishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par des liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Cet effet consiste à éclairer la matière soumise à une lumière diffusée (illumination monochromatique) de façon à faire vibrer les liaisons moléculaires qui la compose. Ces vibrations se matérialisent par une émission photonique secondaire dont le décalage en longueur d'onde par rapport à l'onde excitatrice représente une signature caractéristique de chaque liaison. Les spectres ainsi obtenus sont finalement propres de la (ou les) molécule présente dans le champ lumineux.

La spectroscopie Raman consiste donc, avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative et quantitative.

### Principe de la spectroscopie Raman [1,2]

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. La source d'excitation de type laser de fréquence  $\nu$  comportant outre un champ magnétique et un champ électrique de même fréquence, peut se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation de l'état de polarisation électrique de cette molécule. La fréquence de cette onde est normalement loin de toute fréquence de vibration moléculaire ( $\nu_v$ ), c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant.

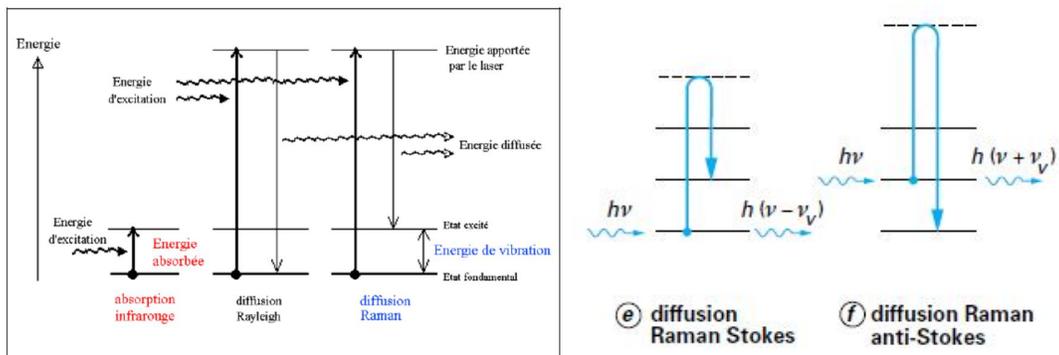


Figure 153 : évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser [1]

Cette diffusion de la lumière donne deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie dans la longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de ce cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation de la molécule concernée (Figure 153)

Dans le cas de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation très faible, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique la figure ci-dessus,

cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels ( $\nu$ ).

Pourtant, une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau « permis ». C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie.

Or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude sur l'énergie est très grande.

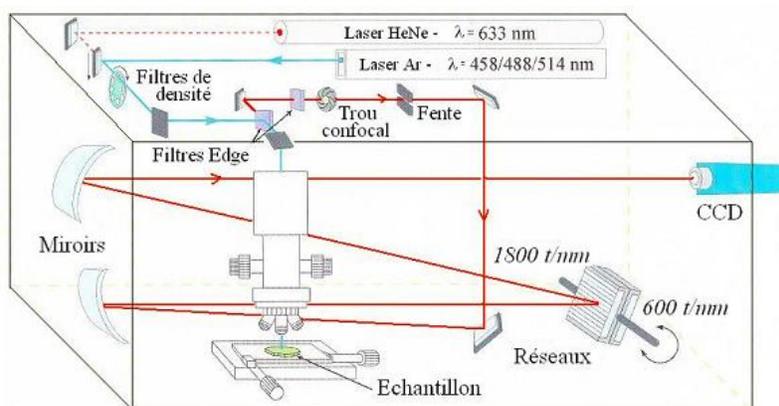
$$\Delta E \times \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie  $h\nu - \Delta E$ , ou  $\nu - \Delta E$  représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes).

Le phénomène de la formation des raies Anti-Stokes est similaire : lorsqu'une molécule est dans un état excité-ce qui est très peu probable – elle peut se désexciter en donnant l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie  $h\nu + \Delta E$ . Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh ie la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.

### **Dispositif expérimental de micro-spectroscopie Raman [3]**

La Figure 154 représente schématiquement le dispositif de micros-spectrométrie Raman utilisé dans ce travail. Il s'agit d'un LabRam HR 800, appareil à haute résolution spectrale ( $0.35 \text{ cm}^{-1}$  /pixel à 633 nm avec un réseau de 1800 traits/mm) grâce à sa grande focale de 800 mm, équipé d'un microscope confocal et d'un spectrographe simple étage très lumineux conçu pour assurer une collection optimale du signal Raman.



Jobin Yvon LabRam HR800  
 $\lambda = 458, 488, 514, 633 \text{ nm}$

Figure 154 Représentation schématique de spectromètre Raman HR800

On énumère dans ce qui suit les principaux constituants :

*La source laser*, qui délivre une radiation monochromatique et de fréquence stable et connue. Un laser interne He-Ne refroidi par air permet de disposer d'une radiation à 632,8 nm. Ce spectromètre est également équipé d'un laser Argon accordable, également refroidi par air et émettant toutes les raies entre 457 et 514 nm. Un filtrage soigné grâce à un filtre interférentiel adapté à chaque longueur d'onde débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou autres raies parasites.

*Le microscope confocal* : Couplé au spectromètre, il permet de réduire avantageusement la dimension de la zone analysée à des dimensions micrométriques, et de se placer ainsi dans des conditions de « micro-analyse » (micro-spectrométrie Raman), et de bénéficier d'une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , très utile pour la caractérisation d'échantillons hétérogènes comme les électrodes composites. Ce microscope est équipé de différents objectifs chargés de

L'illumination optimale de l'échantillon mais aussi de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que son transfert vers l'entrée du spectromètre. Le processus Raman étant peu intense, un *filtre de type « Edge »* diélectrique utilisé en mode injection/réjection, permet de séparer avec efficacité le signal diffusé du signal Rayleigh beaucoup plus intense. Le faisceau polychromatique diffusé entre dans le *spectromètre*. Un trou confocal continûment variable de quelques microns à 1.2 mm permet de sélectionner précisément le volume d'analyse. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un système dispersif (réseau) permettant de séparer les photons selon leur longueur d'onde. Chaque radiation est ensuite focalisée sur un *détecteur multicanal CCD refroidi par air* ( $-70^\circ\text{C}$ ). En ce qui concerne le HR 800, le spectromètre est un monochromateur achromatique à champ plan (de type Czerny-Turner) de 800 mm de focale équipé de *deux réseaux* (réseau 600 *tr/mm* et 1800 *tr/mm*) et de *miroirs* (optiques réfléchives). Ces réseaux sont aisément interchangeables et permettent au système d'être très lumineux et de faire varier la résolution spectrale et la taille de la fenêtre spectrale enregistrée sur le CCD sans balayage. Enfin, un *système d'acquisition électronique* assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le logiciel LabSpec assure le pilotage et les acquisitions des spectres.

#### Conditions expérimentales utilisées

Les mesures sont réalisées ex situ (échantillon directement posé sur une lame de microscope, recouvert ou non d'une lamelle de quartz), à température ambiante. Un filtre de densité optique est utilisé pour moduler la puissance du laser et la réduire à des valeurs de l'ordre de quelques centaines de microwatts de façon à éviter toute dégradation de l'échantillon par échauffement local. Les temps d'acquisition varient de quelques minutes à 1h30 suivant la nature des échantillons et les conditions d'illumination. Un objectif x100 a été utilisé, qui permet d'atteindre une surface d'analyse de quelques  $\mu\text{m}^2$ . Une résolution spectrale de l'ordre de  $2\text{ cm}^{-1}$  est obtenue dans nos conditions de mesures (excitation dans le rouge à 632,5 nm et utilisation du réseau 600 *tr/mm*).

## Mesures électrochimiques

### *Le montage de batterie*

#### Électrode préparée

Le latex se compose de 80% de matériau actif, 7,5% de noir acétylène, 7,5% de graphite et 5% de PTFE (Poly tétrafluoroéthylène). Les poudres sont mélangées et broyées afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible avant l'ajout du PTFE.

Une grille d'inox, qui servira de support au latex, est découpée sous forme de disque de 12 mm de diamètre. La grille est décapée à l'acide chlorhydrique, nettoyée à l'acétone et pesée avant de recevoir le latex. On dépose un disque du latex sur la grille et presse l'ensemble sous 10 tonnes pendant 10-15 minutes. On obtient une électrode positive avec la masse active environ de 10-12 mg. (Figure 155)

#### Composants de la pile bouton (Figure 155)

- L'électrode positive (le latex sur la grille en inox)
- Trois séparateurs imbibés d'électrolyte (1 M NaClO<sub>4</sub>/Carbonate de propylène avec ou sans FEC-Fluore Éthylène Carbonate à 2%) empêchent le contact entre l'électrode positive et le disque sodium (l'électrode négative).
- La tige métallique, le grand joint, le petit joint et le boulon vont assurer la cohésion de la pile bouton.

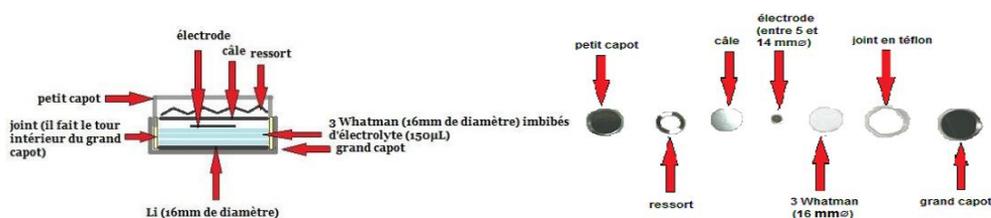


Figure 155 : représentation schématique de la pile bouton

### *Mesure électrochimique en mode galvanostatique*

Les mesures électrochimiques (charge-décharge, étude de diffusion...) ont été réalisées grâce au système VMP3 (BioLogic, France). En mode galvanostatique, un constant courant est traversé la pile bouton et on observe l'évolution du potentiel en fonction de temps. Un régime C/n correspondra au courant nécessaire pour obtenir l'insertion d'une mole d'ion A<sup>+</sup> dans le réseau hôte « H » en n heures. Le courant et le taux d'insertion sont en effet liés par la relation :

$$Q = \int_0^t I dt = x_{A^+} \times \frac{m_H}{M_H} \times F$$

Avec I : courant traversant la batterie (mA)

t : durée de passage du courant (h)

F : constance de Faraday (956000 C/mole)

x<sub>A<sup>+</sup></sub> : nombre d'électron échangé par mole de matériau hôte H

$m_H$  : masse de matériau hôte H

$M_H$  : masse molaire de matériaux hôte H

#### Thermodynamique du mécanisme d'intercalation [4]

La connaissance de la courbe  $\mu(x)$  ou de  $E(x)$  est caractéristique du comportement électrochimique du matériau. Il est donc nécessaire de prévoir la forme d'une telle courbe pour les différents types de composés d'insertion. Dans le cas d'une solution solide pour  $0 < x < x_{\max}$ , son potentiel électrochimique est la somme d'un terme ionique et d'un terme électronique. L'insertion peut être limitée soit par le nombre de sites cristallographiques disponibles, soit par le nombre de niveaux électroniques libres. Donc, il s'agit d'un mécanisme monophasé (transformation du deuxième ordre), où le potentiel est variable en fonction du taux d'insertion  $x$  dans la phase hôte. Par contre si le potentiel peut faire intervenir un terme énergétique dû à l'interaction ion-ion à l'intérieur du matériau, l'intercalation dans le matériau hôte peut être entraînée l'apparition d'une nouvelle phase de stœchiométrie fixe. L'intercalation se fait alors par diffusion dans la nouvelle phase qui se forme à partir de la surface du matériau et qui croît au détriment de la phase non initiale par un mécanisme biphasé (transformation du premier ordre). À température donnée, le potentiel de réaction (à l'équilibre) est fixe et la variable principale est la fraction de seconde phase formée.

Quel que soit le mode auquel soit contrôlée l'intercalation électrochimique (galvanostatique ou potentiodynamique), l'analyse des courbes  $U = f(x_{Li})$  et  $I = f(U)$  permet en principe de déduire le mécanisme d'intercalation de la réaction.

Pour un mécanisme monophasé, la courbe  $U = f(x_{Li})$  est continue, et le pic de courant associé sur les courbes  $(-dx/dU = f(U))$ , en mode galvanostatique et  $I = f(U)$ , en mode potentiodynamique) est symétrique et étalé sur un domaine de potentiels assez large.

Pour un mécanisme biphasé, la courbe  $U = f(x_{Li})$  présente un plateau et le pic de courant associé sur les courbes  $-dx/dU = f(U)$  ou  $I = f(U)$  est très intense et étroit ; de plus la forme de ces pics est asymétrique, avec une partie linéaire le long du front du pic. Le potentiel d'équilibre de la réaction biphasé, commun aux courbes de réduction et d'oxydation, peut être obtenu par extrapolation de cette partie linéaire à  $I = 0$ .

Il faut noter que ces cas correspondent à des systèmes proches de l'équilibre. Cette condition n'est pas toujours respectée en pratique, même à faible courant (mode galvanostatique) ou à faible vitesse de balayage (mode potentiodynamique), en raison de la faible conductivité électronique des oxydes et des défauts d'homogénéité du mélange oxyde-additif conducteur (carbone).

#### ***Voltammétrie Cyclique***

La technique de Voltammétrie Cyclique (CV) est appliquée à diagnostiquer le mécanisme de réaction électrochimique à la surface d'électrode. Elle consiste à balayage en potentiel dans une plage de potentiel définie dans un sens puis dans l'autre sens à une vitesse constante. La courbe de CV se représente par l'évolution du courant de réponse fonction de potentiel (Figure 156). Normalement, on applique une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et donc le courant de réponse est mesuré entre l'électrode de travail et contre électrode. Cette

étude permet d'exploiter les informations quantitatives et qualitatives concernant les espèces d'oxydation-réduction qui a lieu à la surface d'électrode, de comprendre les phénomènes électrochimiques (passivation, diffusion...).

En effet, il y a trois types de systèmes d'oxydo-réduction peut être observés par cette méthode : système réversible, système irréversible et système quasi-réversible. (Figure 157)

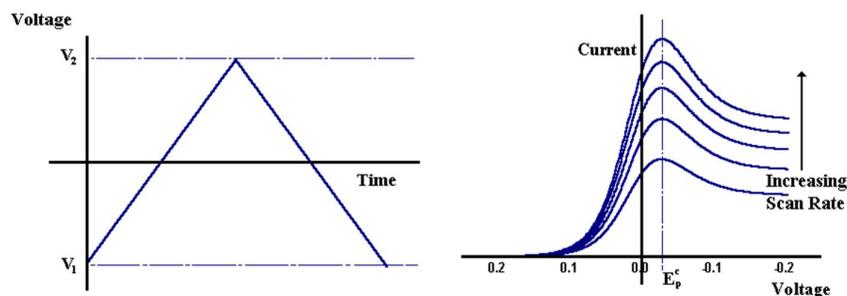


Figure 156 (a) Principe de la méthode voltammétrie cyclique : balayage de potentiel ( $V_1 - V_2$ ) et (b) le courant de réponse en fonction de potentiel

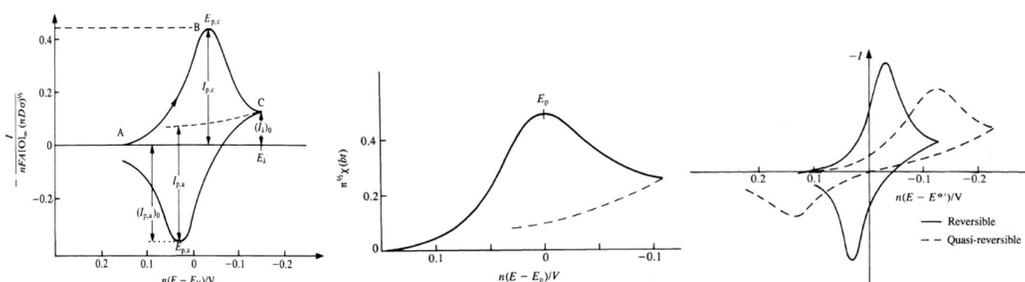


Figure 157 : voltamogramme typique des différents systèmes : (a) système réversible ; (b) système irréversible ; (c) système quasi-réversible [5, 6]

Dans l'expression du courant de réponse, il dépend des différents paramètres comme : vitesse de balayage de potentiel, concentration des espèces d'oxydo-réduction... Dans le cas d'une réduction, le courant sera négatif tandis qu'en oxydation, il est positif. Pour tout système rapide on pourra définir  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  (potentiel de pic anodique et cathodique respectivement). Dans le cas d'un système redox réversible mono-électronique, la valeur de  $\Delta E_p$  (la différence entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ) doit être proche de 60 mV. On peut également signaler que les phénomènes d'adsorption couplés au transfert d'électron, généralement contribuent à une forte distorsion du signal et donc une détermination non précise des valeurs de potentiel  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ . Le courant cathodique ( $I_{p,c}$ ) en cas de système réversible s'exprime par l'équation suivant [5]:

$$I_{p,c} = -2,69 \times 10^5 \times n^{2/3} \times A \times D_0^{1/2} \times [O]_{oc} \times v^{1/2}$$

Avec  $n$  : nombre d'électron participe dans la réaction

$A$  : aire de surface d'électrode

$D_0$  : coefficient de diffusion des espèces d'oxydation

$[O]_{oc}$  : concentration d'espèce d'oxydation dans la solution

$v$  : vitesse de balayage de potentiel

## Principe de la spectroscopie d'impédance complexe

La diffusion des sodiums ions été déterminé par la méthode spectroscopie d'impédance complexe (SIE). Par analogie avec les circuits électriques, il est possible de déterminer les grandeurs caractéristiques (résistance, capacité...) du système étudié.

### Définition et principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $i(t)$  (courant) quand il est soumis à une perturbation  $e(t)$  (potentiel) [6, 7].

Les deux signaux  $i(t)$  et  $e(t)$  sont reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que :

$$E(\omega) = H(\omega) \times I(\omega)$$

Avec  $I(\omega)$  et  $U(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourriers de  $u(t)$  et  $i(t)$ .

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme

$$e(t) = E_o \sin(\omega t)$$

Et la réponse du système :

$$i(t) = I_o \sin(\omega t + \varphi)$$

Avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{e(\omega)}{i(\omega)}$$

En mode potentiostatique,  $u(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_o$ , et  $i(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_o$  (Figure 158). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{i\varphi(\omega)}$$

Ou :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) - jZ_{Im}(\omega)$$

Et :

$$j = \sqrt{-1}$$

Avec :  $|Z|$  : le module de l'impédance

$\varphi$  : déphasage

$Z_{Re}$  : partie réelle

$Z_{Im}$  : partie imaginaire

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2 \text{ et } \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}$$

Avec :

$$Z_{Re} = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_{Im} = |Z| \sin \varphi$$

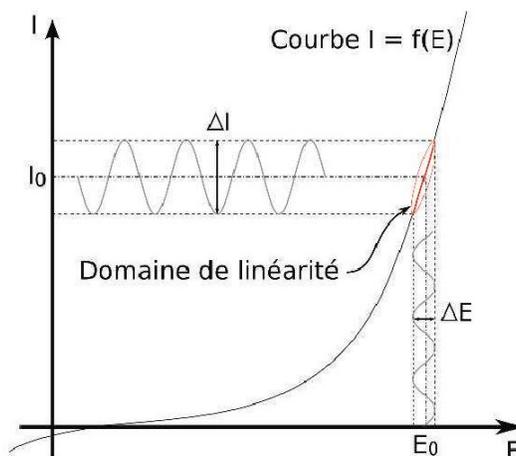


Figure 158 : Réponse d'un système non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [7]

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $i = f(u)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure 158). Donc, la fréquence d'excitation variant de 5 Hz à 13 MHz doit être suffisamment grande pour limiter le phénomène de polarisation et suffisamment faible pour limiter l'influence des capacités externes (fil par exemple).

#### ***Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte [4, 6, 8, 9]***

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, particulièrement : résistance d'électrolyte, capacité de double couche, résistance de polarisation, diffusion... Chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

#### **Résistance d'électrolyte**

Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

Où  $\Phi$  représente le potentiel

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute Ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. À haute fréquence la

répartition des courants secondaires peut donc être négligée. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), l'impédance de la chute ohmique est :  $Z_{Re}(\omega) = R_e$

### Capacité de double couche

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  est donnée par l'équation :

$$Z_C = \frac{-1}{j\omega C} \quad \text{avec} \quad C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{e}$$

Avec  $C$  : capacité

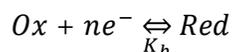
$\epsilon$  : permittivité relative du diélectrique

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide

$A$  : aire de réaction et l'épaisseur du diélectrique.

### Résistance de la polarisation

Supposant qu'on a une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces à la surface d'électrode :



Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle de diffusion. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique  $I_f$  au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \quad \text{avec} \quad R_{tc} = \frac{RT}{nF} \times \frac{1}{I_o}$$

Quand le système est à l'équilibre

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{nFA}{RT} \left( -\alpha K_f C_{ox} \exp\left(\frac{-\alpha nFV}{RT}\right) - (1 - \alpha) k_b C_{red} \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nFV}{RT}\right) \right)$$

Avec  $R$  : constante molaire de gaz

$T$  : température

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

$F$  : la constante de Faraday

$I_o$  : courant d'échange à l'équilibre,

$\alpha$  : coefficient de transfert

$k_f$  et  $k_b$  : constantes de réaction

$A$  : aire de surface d'électrode

$C_{ox}$  et  $C_{red}$  : concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées ou réduites

$V = (E - E^0)$   $E$  : potentiel auquel effectuée la mesure d'impédance

$E^0$  : potentiel standard du système étudié

### La diffusion Warburg

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, l'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}}$$

Avec

$$\sigma = \frac{RT}{nFA\sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_{red}\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}} \right)$$

Ici,  $C_{red}$  et  $C_{ox}$  sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et  $D_{red}$  et  $D_{ox}$  sont leurs coefficients de diffusion respectifs.

### Exploitations des résultats de spectre d'impédance

+ Utilisation des schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit équivalent. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés identique à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'induction  $L$  qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple). Chacun des composant utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

+ Représentation des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_{Re}(\omega)$  en abscisse et  $-Z_{Im}(\omega)$  en coordonnée. La présentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle est aussi représenté en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un

même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacun d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

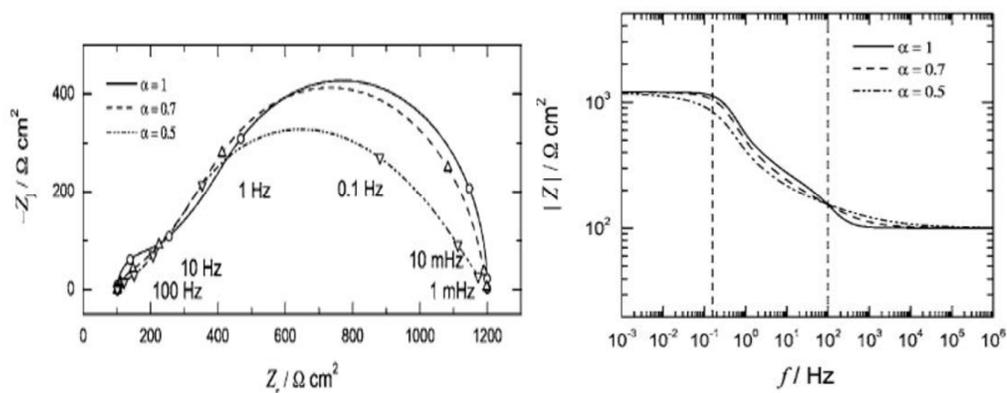


Figure 159 Représentation des diagrammes d'impédance selon Nyquist (à gauche) et Bode (à droite) [10]

### Étude de la diffusion par Spectroscopie d'Impédance complexe

Généralement, la diffusion d'ion  $A^+$  au sein d'une structure hôte H est réalisée avec l'approche faite dans le cas de la formation des solutions solides ou des alliages. La réaction d'insertion-extraction du pair  $A^+$  et  $e^-$  dans le matériau hôte H peut être décrit sous forme dissociée.



À l'interface électrode-électrolyte, la réaction précédente est liée à :

- La change de la double couche
- La transfert de charge
- La diffusion des ions  $A^+$  dans l'électrolyte
- La diffusion des ions  $A^+$  dans le matériau hôte H

Si les constantes du temps des différents phénomènes sont bien séparées, la réponse du système à l'application d'un signal sinusoïdal dans un large domaine de fréquence conduit à l'obtention du diagramme d'impédance suivant [11, 12] :

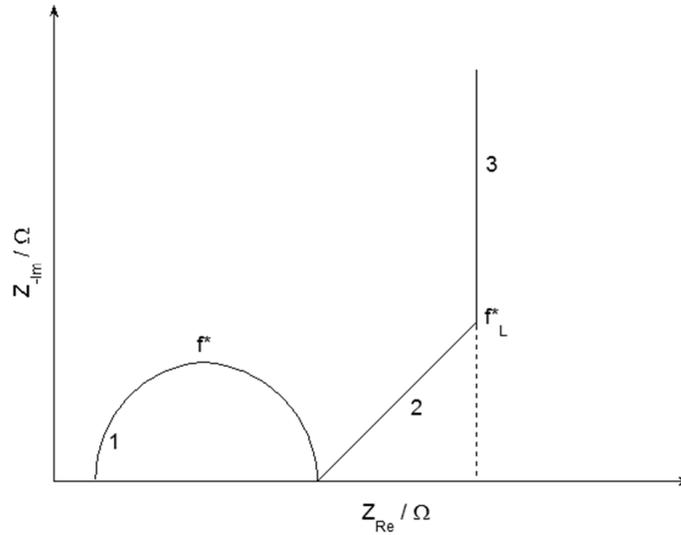


Figure 160 : diagramme d'impédance

Sur la Figure 160, la partie 1 représente la boucle de transfert de charge permettant d'atteindre :  
 - la valeur du courant d'échange  $I_o$  d'après la relation :

$$I_o = \frac{RT}{nFR_{ct}}$$

$RT/F = 26 \text{ mV}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$n$  : charge de l'ion

$R_{ct}$  : résistance de transfert de charge

- la valeur de la densité de courant d'échange  $j_o$  :

$$j_o = \frac{I_o}{S}$$

$S$  : surface active en  $\text{cm}^2$

- la capacité de double couche  $C_{dl}$  à partir de l'expression :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f^* R_{ct}}$$

La partie 2 correspond à la diffusion des ions insérés au sein des matériaux hôte dans les conditions de diffusion semi-finie.

Lorsque  $2\pi f \gg D/L^2$  ( $L$  étant la longueur du chemin de diffusion en cm), on est ramené aux conditions de diffusion semi-infinie. On peut alors déterminer le coefficient de diffusion chimique  $D_{Na}$  dans le solide, grâce à la pente  $A_s$  de la droite de Warburg définie par :

$$Z' = A_\omega \omega^{1/2} \quad \text{ou} \quad -Z'' = A_\omega \omega^{1/2}$$

Le coefficient de diffusion chimique  $D$

$$D = \frac{1}{2} \times \left( V_M \times \frac{dE}{dx} \right) \times \frac{1}{\sqrt{nFSA\omega}}$$

$V_M$  : volume molaire du matériau en  $\text{cm}^3/\text{mole}$

$n$  : charge d'ion

$F$  : Faraday constant (96485 C/mole)

$dE/dx$  : pente de la courbe d'équilibre (OCV)

$S$  : surface active en  $\text{cm}^2$

La partie 3 représente la remontée capacitive (droite à  $90^\circ$ ) rendant compte de l'accumulation des ions (conditions de diffusion restreinte) et vérifiant les relations suivant :

$$-Lm(Z_L) = \frac{1}{\omega C_L} = \frac{V_M}{nFS} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{1}{\omega LS}$$

$$Re(Z_L) = R_L = \frac{V_M}{nFS} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{L}{3D}$$

Avec  $R_L = R_{total} - R_o - R_{tc}$

Enfin, la fréquence limite  $f^*_L$  est reliée au coefficient de diffusion chimique  $D$  par la relation

$$2\pi f^*_L \sim D/L^2$$

Cette dernière est d'autant plus élevée que la vitesse de diffusion est rapide et/ou le chemin de diffusion faible. Si les constantes de temps des différentes étapes ne sont pas suffisamment séparées, on obtient des diagrammes déformés. D'autres phénomènes comme la porosité de l'électrode peuvent compliquer encore la spectroscopie d'impédance.

Il faut noter qu'à chaque fois que la surface active électrochimiquement intervient, nous avons considéré la surface géométrique. Les valeurs absolues calculées avec la surface géométrique sont donc à prendre avec précaution. Par contre l'évolution relative de ces grandeurs obtenues pour divers taux d'insertion d'ion inséré donne une précieuse information : elle nous permet de connaître les domaines d'insertion où la cinétique de diffusion de l'ion inséré est critique. Plutôt que de parler de coefficient de diffusion chimique de l'ion inséré, nous parlerons donc de coefficient de diffusion chimique apparent de l'ion inséré.

# Fiches JCPDS

Pattern : 01-086-2185		Radiation = 1.788960					Quality : Calculated				
		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
$\alpha'$ -Na(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		18.200	79	2	0	0	*102.933	15	2	3	1
Sodium Vanadium Oxide		21.480	999	0	0	1	103.218	44	3	2	3
<b>Also called:</b> Sodium divanadate - $\alpha'$		23.359	120	1	0	1	103.533	24	0	1	4
		28.295	221	2	0	1	103.764	16	7	0	3
		30.147	387	1	1	0	104.522	6	10	0	0
		35.117	563	3	0	1	106.667	1	3	3	1
		36.119	587	0	1	1	106.913	8	9	0	2
		36.881	196	4	0	0	*106.913	8	8	2	0
		37.318	216	1	1	1	108.141	5	4	0	4
		40.122	462	3	1	0	108.434	14	4	2	3
		40.733	9	2	1	1	108.674	8	10	0	1
		43.078	60	4	0	1	110.278	48	3	1	4
		43.764	140	0	0	2					
		44.791	120	1	0	2					
		45.955	15	3	1	1					
		47.766	9	2	0	2					
		51.840	10	5	0	1					
		52.438	63	3	0	2					
		52.579	106	4	1	1					
		53.170	59	0	1	2					
		54.061	41	1	1	2					
		55.628	23	5	1	0					
		56.651	297	6	0	0					
		*56.651	297	2	1	2					
		58.529	18	4	0	2					
		59.404	253	0	2	0					
		60.323	14	5	1	1					
		60.865	3	3	1	2					
		61.296	80	6	0	1					
		62.680	4	2	2	0					
		63.926	66	0	2	1					
		64.721	10	1	2	1					
		65.826	9	5	0	2					
		66.465	122	4	1	2					
		67.076	29	2	2	1					
		67.980	1	0	0	3					
		68.751	20	1	0	3					
		69.052	85	6	1	1					
		70.915	100	3	2	1					
		71.477	17	7	0	1					
		72.009	36	4	2	0					
		73.336	2	5	1	2					
		74.221	21	6	0	2					
		74.670	74	7	1	0					
		74.790	84	3	0	3					
		75.394	81	0	1	3					
		76.133	49	1	1	3					
		*76.133	49	4	2	1					
		76.634	30	0	2	2					
		77.369	38	1	2	2					
		78.338	9	2	1	3					
		78.491	10	8	0	0					
		78.760	53	7	1	1					
		79.563	3	2	2	2					
		79.933	21	4	0	3					
		81.421	26	6	1	2					
		81.975	36	3	1	3					
		82.526	4	8	0	1					
		82.713	4	5	2	1					
		83.189	26	3	2	2					
		83.724	29	7	0	2					
		86.634	76	6	2	0					
		87.016	53	4	1	3					
		88.220	7	4	2	2					
		89.581	6	8	1	1					
		90.615	38	6	2	1					
		90.769	20	7	1	2					
		93.470	3	5	1	3					
		94.321	1	6	0	3					
		94.736	10	5	2	2					
		*94.736	10	9	0	1					
		96.387	6	0	0	4					
		96.737	9	0	2	3					
		*96.737	9	1	3	0					
		97.109	4	1	0	4					
		97.388	10	1	2	3					
		97.808	7	9	1	0					
		99.563	5	2	2	3					
		100.034	22	7	2	1					
		*100.034	22	0	3	1					
		100.763	9	1	3	1					
		101.425	32	6	1	3					
		101.848	17	9	1	1					
		102.553	22	3	3	0					
		*102.553	22	6	2	2					
		102.933	15	3	0	4					
<b>Lattice :</b> Orthorhombic		<b>Mol. weight = 204.87</b>									
<b>S.G. :</b> Pmmn (59)		<b>Volume [CD] = 196.02</b>									
<b>a = 11.31100</b>		<b>Dx = 3.471</b>									
<b>b = 3.61050</b>		<b>l/lcor = 1.58</b>									
<b>c = 4.80000</b>											
<b>a/b = 3.13281</b>		<b>Z = 2</b>									
<b>c/b = 1.32946</b>											
<b>ICSD collection code:</b> 409210											
<b>Temperature factor:</b> ATF											
<b>Temperature of data collection:</b> REM TEM 22 C.											
<b>Additional pattern:</b> See PDF 01-087-0511 and 01-089-8040 and 01-087-0511.											
<b>Cancel:</b>											
Data collection flag: Ambient.											
von Schnering, H.-G., Grin, Y., Kaupp, M., Somer, M., Kremer, R.K., Jepsen, O., Chatterji, T., Weiden, M., Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct., volume 213, page 246 (1998)											
Calculated from ICSD using POWD-12++											
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$ 1		<b>Filter :</b> Not specified									
<b>Lambda :</b> 1.54060		<b>d-sp :</b> Calculated spacings									
<b>SS/FOM :</b> F30=1000(0.0006,31)											

Pattern : 01-089-8319		Radiation = 1.788960					Quality : Calculated				
LiV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Lithium Vanadium Oxide		10.351	1	0	1	0	87.442	9	4	4	2
<b>Also called:</b> Lithium vanadium(IV) vanadium oxide - δ		13.814	1	1	1	0	*87.442	9	8	3	0
		18.303	86	2	0	0	88.351	5	2	7	1
		20.788	999	0	2	0	89.161	12	6	5	1
		22.743	151	1	2	0	89.991	1	4	7	0
		27.834	79	2	2	0	90.747	28	6	2	2
		30.619	232	0	1	1	*90.747	28	3	5	2
		32.013	408	1	1	1	91.976	13	3	7	1
		34.808	206	3	2	0	92.385	7	6	6	0
		35.906	4	2	1	1	*92.385	7	0	8	0
		37.096	182	4	0	0	93.110	1	1	8	0
		41.691	124	3	1	1	94.008	1	5	4	2
		42.303	104	3	3	0	*94.008	1	8	4	0
		*42.303	104	0	4	0	94.502	1	0	6	2
<b>Lattice :</b> Orthorhombic		42.901	36	4	2	0	*94.502	1	8	3	1
<b>Mol. weight =</b> 188.82		43.082	57	0	3	1	95.230	10	1	6	2
<b>S.G. :</b> Pmn21 (31)		43.369	12	1	4	0	*95.230	10	2	8	0
		44.133	25	1	3	1	97.065	23	4	7	1
<b>a =</b> 11.24790		45.740	1	3	2	1	*97.065	23	0	1	3
		46.449	10	2	4	0	97.418	12	7	1	2
<b>b =</b> 9.91570		47.173	30	2	3	1	*97.418	12	2	6	2
		48.837	74	4	1	1	97.890	8	1	1	3
<b>c =</b> 3.60470		51.262	55	3	4	0	*98.615	3	9	0	1
		51.779	9	5	2	0	*98.615	3	7	5	1
<b>a/b =</b> 1.13435		51.936	6	3	3	1	98.943	7	3	8	0
<b>Z =</b> 4		*51.936	6	0	4	1	99.845	1	9	3	0
<b>c/b =</b> 0.36353		56.998	66	6	0	0	100.222	5	1	8	1
		*56.998	66	5	1	1	*100.222	5	7	2	2
		57.144	37	2	5	0	101.090	24	3	6	2
		57.505	20	5	3	0	*101.090	24	8	4	1
		*57.505	20	4	4	0	101.869	10	7	6	0
		58.130	37	6	1	0	102.025	8	6	4	2
		*58.130	37	4	3	1	102.284	6	9	2	1
<b>ICSD collection code:</b> 088642		59.509	108	0	0	2	102.455	4	5	5	2
<b>Test from ICSD:</b> No R value given.		60.585	1	0	1	2	*102.455	4	8	5	0
<b>Test from ICSD:</b> At least one TF missing.		61.343	70	6	2	0	103.795	7	5	7	1
<b>Cancel:</b>		*61.343	70	1	1	2	*103.795	7	3	1	3
<b>Data collection flag:</b> Ambient.		61.967	46	0	5	1	104.122	6	4	8	0
		62.785	11	1	5	1	104.763	3	6	7	0
		*62.785	11	2	0	2	*104.763	3	0	3	3
		63.749	54	0	2	2	105.001	2	7	3	2
		63.862	29	2	1	2	105.356	3	10	0	0
		64.555	10	1	2	2	105.514	2	1	3	3
		65.205	23	2	5	1	106.554	4	9	4	0
		65.537	5	0	6	0	*106.554	4	3	2	3
		*65.537	5	4	4	1	106.863	2	0	7	2
		66.094	5	6	1	1	107.582	3	8	0	2
		66.331	21	1	6	0	*107.582	3	1	7	2
		66.535	11	6	3	0	107.783	2	2	3	3
		66.939	8	2	2	2	109.087	3	4	1	3
		*66.939	8	4	5	0	109.263	5	10	2	0
		68.684	1	7	1	0	*109.263	5	1	9	0
		*68.684	1	2	6	0					
		68.843	1	0	3	2					
		69.137	1	6	2	1					
		*69.137	1	3	5	1					
		70.824	33	3	2	2					
		71.631	9	7	2	0					
		71.921	5	2	3	2					
		72.240	33	4	0	2					
		72.527	48	3	6	0					
		*72.527	48	5	4	1					
<b>Galy, J., Satto, C., Sciau, P., Millet, P., J. Solid State Chem., volume 146, page 129 (1999)</b>		73.485	13	6	4	0					
<b>Calculated from ICSD using POWD-12++</b>		74.036	19	6	3	1					
		74.478	59	4	5	1					
		75.700	21	3	3	2					
		*75.700	21	0	4	2					
		76.065	64	7	1	1					
		*76.065	64	4	2	2					
		77.776	1	4	6	0					
		78.673	3	2	4	2					
		79.017	4	8	0	0					
		*79.017	4	1	7	0					
		79.798	1	3	6	1					
		81.155	4	5	5	1					
		*81.155	4	2	7	0					
		82.348	19	3	4	2					
<b>Radiation :</b> CuKα1		82.756	4	5	2	2					
<b>Filter :</b> Not specified		*82.756	4	8	2	0					
<b>Lambda :</b> 1.54060		83.118	8	7	4	0					
<b>d-sp :</b> Calculated spacings		83.650	15	7	3	1					
		84.382	3	5	6	0					
<b>SS/FOM :</b> F30=323(0.0017,56)		85.447	16	0	7	1					
		86.175	9	1	7	1					
		87.016	24	6	0	2					
		*87.016	24	8	1	1					

Pattern : 00-039-0890		Radiation = 1.788960		Quality : Indexed	
<p><math>K_{0.51}V_2O_5</math></p> <p>Potassium Vanadium Oxide  <b>Also called:</b> v-K0.51 V2 O5</p>		<p><b>2th</b></p> <p>10.979 100 0 0 1</p> <p>20.487 8 2 0 -1</p> <p>21.167 1 2 0 1</p> <p>21.895 14 0 0 2</p> <p>27.712 1 2 0 -2</p> <p>28.708 8 2 0 2</p> <p>29.762 4 1 1 0</p> <p>31.641 4 1 1 -1</p> <p>33.048 53 0 0 3</p> <p>35.803 4 4 0 0</p> <p>37.191 2 4 0 -1</p> <p>37.343 4 1 1 2</p> <p>37.935 10 4 0 1</p> <p>40.522 3 3 1 -1</p> <p>41.171 3 3 1 1</p> <p>41.529 4 4 0 -2</p> <p>44.466 25 0 0 4</p> <p>47.408 1 2 0 -4</p> <p>54.097 2 5 1 0</p> <p>*54.097 2 1 1 -4</p> <p>54.882 7 5 1 -1</p> <p>*54.882 7 6 0 0</p> <p>55.660 1 6 0 -1</p> <p>*55.660 1 5 1 1</p>	<p><b>i</b></p> <p><b>h</b></p> <p><b>k</b></p> <p><b>l</b></p>		
<p><b>Lattice :</b> Base-centered monoclinic</p> <p><b>S.G. :</b> C<sup>*</sup>/c (0)</p> <p><b>a =</b> 11.65700</p> <p><b>b =</b> 3.65900      <b>beta =</b> 92.14</p> <p><b>c =</b> 9.46000</p> <p><b>a/b =</b> 3.18584</p> <p><b>c/b =</b> 2.58541</p>		<p><b>Mol. weight =</b> 201.82</p> <p><b>Volume [CD] =</b> 403.22</p>			
<p>General Comments: Pronounced intensities for (h00) reflections indicating preferred orientation. Unit Cell: Reference reports: a=11.68(1), b=3.662(5), c=9.48(1), <math>\beta</math>=92.1(1).  Data collection flag: Ambient.</p>					
<p>Vandenborre, M., Sanchez, C., Politi, A., Nouv. J. Chim., volume 9, page 511 (1985)</p>					
<p><b>Radiation :</b></p> <p><b>SS/FOM :</b> F21= 11(0.0462,40)</p>		<p><b>Filter :</b></p> <p><b>d-sp :</b> Not given</p>			

Pattern : 01-080-0686		Radiation = 1.788960					Quality : Calculated				
K <sub>5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Potassium Vanadium Oxide		11.019	999	0	0	2	79.367	3	1	7	5
		17.725	6	0	2	0	*79.367	3	2	2	8
		18.573	1	0	2	1	80.001	1	0	2	13
		20.918	49	0	2	2	80.146	1	2	4	6
		22.141	57	0	0	4	80.402	1	0	8	4
		24.349	194	0	2	3	81.579	3	0	4	12
		28.503	20	0	2	4	82.281	9	1	7	6
		29.557	153	1	1	0	82.868	1	0	8	5
		30.088	21	1	1	1	*82.868	1	1	5	10
		31.632	128	1	1	2	83.576	1	0	6	10
		33.480	204	0	0	6	*83.576	1	2	4	7
		34.066	104	1	1	3	83.907	8	2	2	9
		35.892	25	0	4	0	84.277	26	2	6	0
		36.340	43	0	4	1	84.453	14	0	0	14
		37.238	89	1	1	4	*84.453	14	2	6	1
		37.657	10	0	4	2	85.338	7	2	6	2
		38.130	2	0	2	6	86.212	2	2	0	10
		39.617	201	1	3	1	87.181	1	0	2	14
		39.768	202	0	4	3	87.588	3	2	4	8
		40.844	1	1	3	2	88.211	1	0	4	13
		41.006	1	1	1	5	88.432	2	1	5	11
		42.576	19	0	4	4	*88.432	2	2	6	4
		42.824	39	1	3	3	88.935	1	2	2	10
		43.390	1	0	2	7	89.135	1	0	6	11
		45.168	67	0	0	8	*89.135	1	0	8	7
		45.981	1	0	4	5	89.698	17	1	7	8
		48.722	4	1	3	5	90.228	14	1	3	13
		48.886	7	0	2	8	92.078	18	2	4	9
		49.894	3	0	4	6	93.796	21	2	6	6
		*49.894	3	1	1	7	94.191	13	1	7	9
		52.482	1	1	3	6	94.373	4	3	1	0
		54.193	12	1	5	0	94.509	7	1	5	12
		*54.193	12	0	4	7	*94.509	7	1	9	0
		54.605	24	0	2	9	94.846	4	1	9	1
		54.907	49	1	1	8	*94.846	4	0	2	15
		55.056	92	0	6	0	95.216	7	0	6	12
		55.486	5	1	5	2	95.433	5	0	4	14
		56.335	19	0	6	2	*95.433	5	3	1	2
		56.695	41	1	3	7	96.761	3	3	1	3
		57.377	7	0	0	10	97.113	2	2	4	10
		58.201	104	2	0	0	97.378	1	1	3	14
		58.992	7	0	4	8	97.859	12	2	0	12
		59.435	16	2	0	2	98.626	3	3	1	4
		60.228	13	1	1	9	99.245	1	1	7	10
		60.552	2	0	2	10	99.621	2	1	1	15
		61.349	1	1	3	8	100.125	7	3	3	1
		*61.349	1	2	2	0	100.763	1	0	10	0
		61.977	1	1	5	5	101.259	8	1	9	5
		62.546	3	2	2	2	*101.259	8	2	6	8
		62.771	2	0	6	5	101.841	1	0	10	2
		63.051	4	2	0	4	*101.841	1	0	6	13
		64.100	39	2	2	3	102.279	4	3	3	3
		*64.100	39	0	4	9	102.745	6	0	8	10
		65.220	2	1	5	6	*102.745	6	2	4	11
		65.993	41	0	6	6	103.113	11	0	4	15
		*65.993	41	2	2	4	*103.113	11	0	10	3
		66.321	35	1	3	9	103.448	5	2	8	0
		66.743	2	0	2	11	103.721	3	2	8	1
		68.837	38	2	0	6	104.014	2	3	1	6
		69.559	1	0	4	10	104.537	1	2	8	2
		69.700	1	0	6	7	104.919	3	1	7	11
		70.347	24	2	4	0	*105.194	12	0	10	4
		*70.347	24	0	0	12	*105.194	12	1	3	15
		70.582	18	2	4	1	105.905	1	2	6	9
		71.420	3	2	4	2	*105.905	1	2	8	3
		71.697	2	1	3	10	106.643	1	3	3	5
		71.809	2	2	2	6	107.423	1	2	2	13
		*71.809	2	1	1	11	107.781	4	1	9	7
		72.528	28	1	7	0	*107.781	4	2	8	4
		72.807	44	1	7	1	108.060	3	1	1	1
		*72.807	44	2	4	3	108.493	2	0	8	11
		73.633	19	1	7	2	*108.493	2	1	5	14
		73.871	20	0	6	8	109.063	2	2	4	12
		74.733	5	2	4	4	109.303	2	0	6	14
		75.004	16	1	7	3	109.701	1	3	3	6
		75.378	9	0	4	11	110.352	1	2	8	5
		76.085	2	0	8	0					
		76.357	5	0	8	1					
		76.586	20	2	0	8					
		76.910	14	1	7	4					
		77.171	7	0	8	2					
		*77.171	7	2	4	5					
		77.452	23	1	3	11					
		78.101	5	1	1	12					
		78.521	1	0	6	9					
		*78.521	1	0	8	3					
<b>Radiation</b> : CuKα1		<b>Filter</b> : Not specified									
<b>Lambda</b> : 1.54060		<b>d-sp</b> : Calculated spacings									
<b>SS/FOM</b> : F30=1000(0.0003,35)											

Pattern : 04-016-9445		Radiation = 1.788960					Quality : Indexed				
Cu <sub>0.95</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Vanadium Oxide		12.310	45	0	0	1	93.803	6	-6	0	7
<b>Also called:</b> ε-Cu <sub>0.95</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		18.319	295	-2	0	1	94.514	19	-1	3	1
		18.822	25	0	0	0	*94.514	19	5	1	4
		24.764	6	0	0	2	95.357	3	-3	1	7
		25.024	78	-2	0	2	95.958	1	1	3	1
		26.136	55	2	0	1	*95.958	1	-9	1	4
		29.613	52	1	1	0	96.144	1	-9	1	1
		30.764	999	-1	1	1	97.233	2	-5	1	7
		33.540	3	-1	1	1	*97.283	2	0	0	7
		35.218	4	-2	0	3	97.946	8	-6	2	5
		35.443	6	-4	0	1	98.846	1	8	0	2
		36.563	55	2	0	2	99.120	5	-3	3	1
		*36.563	55	-1	1	2	*99.120	5	6	0	4
		37.325	724	0	0	3	99.699	7	-1	1	7
		38.176	470	4	0	0	99.841	9	-10	0	2
		38.911	11	-3	1	1	100.110	6	3	3	0
		40.320	91	3	1	0	100.740	10	1	3	2
		41.268	187	1	1	2	100.962	20	-10	0	4
		41.597	352	-3	1	2	*100.962	20	-3	3	2
		42.786	189	-4	0	3	101.356	38	-2	2	6
		44.639	52	4	0	1	*101.356	38	6	2	2
		45.511	75	3	1	1	101.604	21	9	1	0
		*45.511	75	-1	1	3	*101.604	21	-4	2	6
		47.015	18	-2	0	4	102.830	3	-8	2	3
		47.813	16	-3	1	3	103.070	8	2	2	5
		48.528	1	2	0	3	103.349	1	-10	0	1
		50.791	54	0	0	4	103.722	6	-1	3	3
		51.352	9	-4	0	4	*103.722	6	3	3	1
		*51.352	9	1	1	3	104.146	2	-8	2	1
		53.621	44	3	1	2	104.473	9	7	1	3
		53.842	50	-5	1	1	104.893	3	4	2	4
		*53.842	50	4	0	2	105.493	6	-7	1	7
		54.161	15	-5	1	2	*105.493	6	-10	0	5
		54.444	127	-6	0	2	106.252	1	-8	2	4
		55.033	85	-6	0	1	*106.252	26	0	2	6
		56.420	123	-1	1	4	*107.256	26	3	1	6
		56.732	17	5	1	0	108.289	15	-6	2	6
		*56.732	17	-3	1	4	*108.289	15	1	3	3
		57.051	7	-6	0	3	108.579	2	-2	0	8
		57.655	11	-5	1	3	108.938	1	8	2	0
		57.927	218	0	2	0	109.363	5	-9	1	6
		58.751	3	6	0	0	109.502	6	-6	0	8
		59.468	44	0	2	1	109.820	8	10	0	0
		59.955	15	-2	0	5	*109.820	8	9	1	1
		61.293	86	-2	2	1	110.174	3	3	3	2
		61.475	43	2	2	0	110.396	6	-5	3	1
		62.019	7	-4	0	5	*110.396	6	5	1	5
		62.593	25	5	1	1	110.546	11	4	0	6
		*62.593	25	-6	0	4	*110.546	11	-5	3	2
		63.259	4	1	1	4	111.130	1	2	0	7
		63.957	40	-5	1	4	111.832	5	8	0	3
		*63.957	40	0	2	2	112.636	9	-1	3	4
		64.811	8	2	2	1	*112.636	9	-8	2	5
		64.881	112	0	0	5	113.014	2	5	3	0
		*64.881	112	4	0	3	*113.014	2	10	0	6
		65.266	25	6	0	1	113.550	18	-3	1	8
		67.601	111	-3	1	5	114.027	1	-5	1	8
		68.957	2	-1	1	5	116.281	2	6	0	5
		69.637	25	-2	2	3	116.643	1	8	2	1
		69.776	28	-4	2	1	*116.643	1	-4	2	7
		70.488	34	2	2	2	117.938	6	-2	2	7
		70.686	39	-6	0	5	118.482	1	5	3	1
		70.835	28	-4	2	2	119.257	5	10	0	1
		*70.835	28	5	1	2	*119.257	5	1	3	4
		71.089	81	0	2	3	120.072	13	7	1	4
		71.564	168	-7	1	2	*120.072	13	-5	3	4
		*71.564	168	4	2	0	120.320	4	2	2	6
		72.844	13	-7	1	1	121.082	11	-11	1	3
		72.844	13	-5	1	5	*121.082	11	4	2	5
		73.051	26	-7	1	3	121.449	12	9	1	2
		74.212	31	-2	0	6	*121.449	12	-7	1	8
		*74.212	31	6	0	2	122.365	11	-6	2	7
		74.464	62	-4	0	6	*122.365	11	-11	1	4
		74.639	22	-4	2	2	122.897	7	-11	1	2
		75.004	6	-8	0	2	123.843	14	-3	3	5
		75.704	18	-8	0	3	124.120	4	-10	0	7
		76.120	69	3	1	4	125.373	1	-1	3	5
		76.694	50	1	1	5	126.550	2	0	2	7
		76.837	20	7	1	0	128.905	5	-11	1	5
		77.241	5	-7	1	4	127.736	7	5	3	2
		77.712	29	4	0	4	*127.736	7	-4	0	9
		*77.712	29	-2	2	4	128.022	3	-11	1	1
		78.857	12	2	2	3	128.444	20	8	2	2
		79.098	8	-8	0	4	*128.444	20	-7	3	2
		80.076	48	0	0	6					
		80.396	11	-3	1	6					
		80.610	48	0	2	4					
		81.072	12	-6	0	6					
		*81.072	12	-4	2	4					
		81.695	5	8	0	0					
		82.991	4	4	2	2					
		83.426	40	7	1	1					
		84.024	95	-6	2	1					
		*84.024	95	-7	1	5					
		85.104	4	-8	0	5					
		85.424	1	6	0	3					
		85.705	15	-6	2	3					
		87.148	11	6	2	0					
		88.184	1	-2	2	5					
		88.823	1	-4	0	7					
		88.951	2	6	0	1					
		89.625	1	2	2	4					
		89.972	3	-2	0	7					
		*89.972	3	-4	2	5					
		90.327	12	3	1	5					
		90.497	30	-6	2	4					
		92.054	1	1	1	6					
		*92.054	1	2	0	6					
		92.551	30	4	0	5					
		*92.551	30	4	2	3					
		92.899	4	6	2	1					
		93.353	29	-9	1	2					
		*93.353	29	-7	1	6					
		93.692	6	-8	0	6					
<b>Radiation :</b> CuKα1		<b>Filter :</b>									
<b>Lambda :</b> 1.54060		<b>d-sp :</b> Calculated spacings									
<b>SS/FOM :</b> F30=200(0.0041,35)											

## Références

1. BARBILLAT Jacques, BOUGEARD Daniel, BUNTINX Guy, et al (1999) Spectrométrie Raman. Tech. Ing. CND Méthodes Surfaiques base documentaire : TIB586DUO:
2. Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J-P (2010) Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. Chem Rev 110:1278–1319.
3. ZRELLI YD (2012) Electrochimie et Spectroscopie Raman de matériaux d'électrodes positives pour batteries lithium ion.
4. Kharton VV (2009) Solid state electrochemistry. Wiley-VCH, Weinheim ; Chichester
5. Brett CMA, Brett AMO (1993) Electrochemistry: principles, methods, and applications. Oxford University Press, Oxford; New York
6. Bard AJ, Faulkner LR (2000) Electrochemical methods and applications. Wiley-Interscience, New York; London
7. Jorcin J-B (2007) Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al – Cu. INP Toulouse
8. Lasia A (1999) Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications.
9. Macdonald JR, Barsoukov E (2005) Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications.
10. Orazem ME, Pébère N, Tribollet B (2006) Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. J Electrochem Soc 153:B129.
11. Ho C, Raistrick ID, Huggins RA (1980) Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films. J Electrochem Soc 127:343–350.
12. Dalard F, Deroo D, Sellami A, et al (1981)  $VSe_{2-x}S_x$  materials as battery cathode. Solid State Ion 2:321–329.