



HAL
open science

Développement d'accumulateurs sodium-ion

Virginie Simone

► **To cite this version:**

Virginie Simone. Développement d'accumulateurs sodium-ion. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI092 . tel-01688276

HAL Id: tel-01688276

<https://theses.hal.science/tel-01688276v1>

Submitted on 19 Jan 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Virginie SIMONE

Thèse dirigée par **Sébastien MARTINET** et
codirigée par **Loïc SIMONIN**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux (CEA)**
dans **l'École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Développement d'accumulateurs sodium-ion

Thèse soutenue publiquement le **8 Novembre 2016**
devant le jury composé de :

M. Rachid YAZAMI

Professeur, NTU – Singapour, Président du jury

M. Jean-Claude LEPRETRE

Professeur, LEPMI – Grenoble, Membre

Mme Rosa PALACIN

Docteur, ICMAB – Barcelone, Rapporteur

Mme Laurence CROGUENEC

Docteur, ICMCB – Bordeaux, Rapporteur

M. Patrick BERNARD

Ingénieur, SAFT, Membre invité

M. Eric LAFONTAINE

Docteur, DGA, Membre invité

M. Sébastien MARTINET

Docteur, CEA – Grenoble, Membre

M. Loïc SIMONIN

Docteur, CEA – Grenoble, Membre



Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse, à savoir Mme Laurence Croguennec, Mme Rosa Palacin, M. Rachid Yazami, M. Jean-Claude Leprêtre et M. Patrick Bernard. En particulier, je remercie grandement Mme Laurence Croguennec et Mme Rosa Palacin qui ont accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit. Je suis reconnaissante envers M. Yazami qui a fait le déplacement de Singapour. Le regard industriel sur mes travaux de thèse a été apporté par M. Bernard de la société SAFT et je le remercie grandement pour cela.

J'aimerais également remercier M. Eric Lafontaine, mon correspondant à la Direction Générale de l'Armement (DGA), qui m'a suivi pendant ces travaux de thèse à l'occasion de deux réunions par an. J'ai apprécié les échanges avec M. Lafontaine qui m'ont permis de garder en tête l'application finale. Je le remercie grandement pour son soutien et son appui à la technologie Na-ion. J'en profite pour remercier la DGA d'avoir cofinancé ces travaux de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante envers M. Sébastien Martinet, mon directeur de thèse, pour m'avoir transmis une vision large des différentes technologies de batteries et son expertise d'électrochimiste. Grâce à toi, une agréable collaboration avec Sylvain Franger a pu être initiée pour nous épauler dans la dure technique d'analyse qu'est la spectroscopie d'impédance. De plus, je te remercie de ta bonne humeur et de ta réactivité tout au long de ces trois années de thèse. Je souhaite ensuite remercier M. Loïc Simonin, mon encadrant de thèse, pour m'avoir suivi pendant ces travaux de thèse. Je vous remercie tous les deux d'avoir supportée (j'imagine que cela n'a pas été toujours facile) mon caractère entier, mon exigence et mon ambition.

Mes pensées se dirigent ensuite vers les personnes avec qui j'ai travaillé de près ou de loin sans qui mes travaux de thèse auraient été moins aboutis, à savoir Mme Lauréline Lecarme, M. Adrien Boulineau, M. Arnaud de Geyer, M. Denis Rouchon, M. Samuel Tardif et M. Anass Benayad. J'ai pu apprendre de votre expertise respective grâce à votre disponibilité et votre gentillesse. Je ne serai jamais devenue la chercheuse que je suis aujourd'hui sans vous.

Enfin, je souhaite profondément remercier tous mes collègues, ex-LMB, ex-SCGE et ex-SRGE, je ne sais comment vous désigner. Cette thèse s'est réalisée dans un environnement très agréable, autant d'un point de vue technique que d'un point de vue humain. J'exprime ma

profonde gratitude à Claude Chabrol, Carole Bourbon, Sylvie Geniès, Philippe Azais (merci beaucoup pour ton aide carbonée qui m'a été précieuse !) et Jean-François Colin (merci beaucoup pour ton temps et surtout pour la relecture de mon chapitre V !!) qui ont su m'apporter leur soutien, leur aide et leurs conseils.

Ensuite, une pensée au groupe du goûter du Jeudi qui, j'espère, continuera au sein du QG des drôles de dame. Merci à JB, David BB, Lauréline, les 2 Guillaume, Alice, Camille, Gaëlle, Xavier et Ogi, Lucie et Raphael ! Ce moment de partage tous ensemble a été un véritable plaisir (surtout au moment de la rédaction !).

Pendant 3 ans et demi (et oui 6 mois de stage ingénieur, en plus d'une thèse), j'ai pu rencontrer d'incroyables personnes. J'ai eu la chance d'avoir toujours des voisins de bureau et des co-bureaux d'exception : Arnaud, Isabel, Quentin, Lauréline, Elise, Virginie, Lucie et maintenant Raphael (bienvenue au QG !). Je remercie tout particulièrement Isabel et Lauréline. Tout d'abord, Isabel qui m'a soutenu et aidé pendant ces 2 premières années de thèse. Pour ton expertise sur les électrolytes mais également pour ton calme et ta bonne humeur, MERCI ! Ensuite, la corvée a été plus difficile encore pour Lauréline qui a dû subir les ravages de la 3^{ème} année... les rudes journées de manips ou de rédaction ont souvent entaché ma bonne humeur et ma disponibilité. J'espère que tu garderas malgré tout une bonne image de ta co-bureau, de la sodium team et de ta partenaire de zumba ! En tout cas, ça a été un plaisir de travailler avec toi et de partager nos peines et nos joies (tu comprendras de quoi je veux parler). Je te remercie également d'avoir fait mon petit esclave (pour ne pas dire autre chose) lors de la rédaction, je n'oublie pas ton aide acharnée concernant les références dans Jabref et les malédictions de Word !

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont été un rayon de soleil pour moi dans le quotidien de par leur bonne humeur, leur gentillesse et/ou leur humour. Je pense à Céline, Djamel, Vasily, Annaig, Willy, Pierre F, Pierre B, Julien, Cédric, Jean-Fred, Greg (tu me dois toujours des tic tac !), Thibaut, Yohann, Sébastien P. et j'en oublie certainement d'autres (désolé...). Je remercie également toute la bande de Grenoble avec qui j'ai pu décompresser, faire la fête et faire des randonnées : les 2 Guillaume, Xavier, Mathieu, Lucie, Alice, Camille, Gaëlle, Laurent, Natacha, Ogi, Fabien, Lauréline, Juju, PE, Philip, John, les 2 Pierre et ma Clémence ! Pour ton soutien, ta bonne humeur, ton écoute, ta confiance et ton envie de faire la fête, j'aimerais dire un grand MERCI à mon Gle (il se reconnaîtra).

Pour finir, je remercie grandement ma famille et mes amis pour leur soutien et leur confiance tout au long de ces trois années. Malgré la difficulté de comprendre mes travaux de thèse, votre confiance dans ma réussite a été inébranlable.

J'espère n'avoir oublié personne mais si tel est le cas, je m'en excuse par avance.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	4
----------------------------	---

CHAPITRE I : Généralités et état de l'art

I. GENERALITES SUR LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES.....	14
II. MATERIAUX D'ELECTRODES NEGATIVES : LE CARBONE	18
III. ELECTROLYTES	35
IV. MATERIAUX D'ELECTRODES POSITIVES : LES OXYDES LAMELLAIRES	47
V. SYSTEMES COMPLETS NA-ION.....	69
VI. CONCLUSIONS	70

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

I. INTRODUCTION.....	74
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	75
III. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	93

CHAPITRE III : Influence de la température de pyrolyse sur la structure des carbones durs

I. INTRODUCTION.....	106
II. SYNTHESE DES CARBONES DURS	107
III. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES CARBONES DURS	112
IV. PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES CARBONES DURS	125
V. CONCLUSIONS.....	138

CHAPITRE IV: Etude de l'insertion d'ions sodium dans les carbones durs

I. INTRODUCTION.....	142
II. ETUDE DE L'INSERTION DE SODIUM AU SEIN D'UNE PARTICULE	143
III. ETUDE DE L'INSERTION D'IONS SODIUM SUR UN ENSEMBLE DE PARTICULES.....	158
IV. ETUDE DE L'INSERTION D'IONS SODIUM A L'ECHELLE DE L'ELECTRODE.....	167
V. CONCLUSIONS.....	180

CHAPITRE V: Vers un système complet Na-ion

I. INTRODUCTION.....	184
II. ETUDE DE L'OXYDE LAMELLAIRE $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ NON CYCLE	185
III. EVALUATION DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DE L'OXYDE LAMELLAIRE $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ – IMPORTANCE DU CHOIX DE L'ELECTROLYTE.....	200
IV. PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DE L'OXYDE LAMELLAIRE $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$	227
V. EVOLUTION DE LA STRUCTURE DE L'OXYDE LAMELLAIRE $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ PENDANT LE CYCLAGE	231
VI. CONCLUSIONS.....	239

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	242
---	------------

REFERENCES.....	250
------------------------	------------

LISTE DES FIGURES.....	272
-------------------------------	------------

LISTE DES TABLEAUX.....	282
--------------------------------	------------

Introduction

Générale

Introduction générale

Selon les prévisions de l'agence internationale de l'énergie (IEA pour *International Energy Agency*), la consommation énergétique en 2035 devrait atteindre environ 11 000 millions de tonnes d'équivalent pétrole (Mtep) alors qu'elle s'élevait à 8918 Mtep en 2011. Cette augmentation prévue serait principalement due à une forte croissance de la population (environ un milliard d'habitants supplémentaire d'ici 2050), d'une part, et des efforts considérables fournis par les pays en voie de développement qui veulent rattraper leur retard, d'autre part. Afin de répondre à ce besoin, la production mondiale augmente considérablement et devrait doubler d'ici 2040 - 2050. Cependant, l'énergie vient principalement de combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Or, en plus d'être des ressources limitées, l'utilisation de ces combustibles entraîne de fortes émissions de CO₂.

Malgré les accords établis entre pays pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, de nombreuses solutions peuvent être envisagées pour diminuer les émissions de CO₂ tout en satisfaisant une demande énergétique croissante : il s'agit des énergies dites renouvelables telles que le solaire, l'éolien, la géothermie, etc. Ces ressources naturelles et quasiment illimitées sont pauvres en émissions de CO₂ et sont facilement exploitables dans le monde entier à tout moment. Cependant, le solaire et l'éolien sont des sources d'énergie intermittentes puisque celles-ci fluctuent en fonction des conditions météorologiques (ensoleillement et présence de vent). Pour cela, ces énergies doivent être stockées afin de les utiliser lorsqu'elles ne peuvent pas être exploitées, par exemple, la nuit ou en cas d'absence de vent.

De nos jours, de nombreux systèmes de stockage existent suivant les applications visées (embarqué, stationnaire). En effet, la quantité d'énergie stockée (densité d'énergie), la vitesse de libération de cette énergie (densité de puissance), la durée de vie et les conditions d'utilisation sont des critères propres à chaque système. La Figure 1 montre le diagramme de Ragone indiquant le positionnement des différents types de stockage en fonction de leur densité de puissance ($W.kg^{-1}$) et leur densité d'énergie ($Wh.kg^{-1}$). Au vu de leur position centrale dans le diagramme, les batteries peuvent satisfaire de nombreuses applications dans le transport (véhicules hybrides ou électriques), les appareils électroniques portables (ordinateur portable, téléphone) et le stationnaire (bâtiment). Selon l'application visée, une technologie de batteries pourra correspondre au cahier des charges établi en termes de densités d'énergie et de puissance, de durée de vie et de coût.

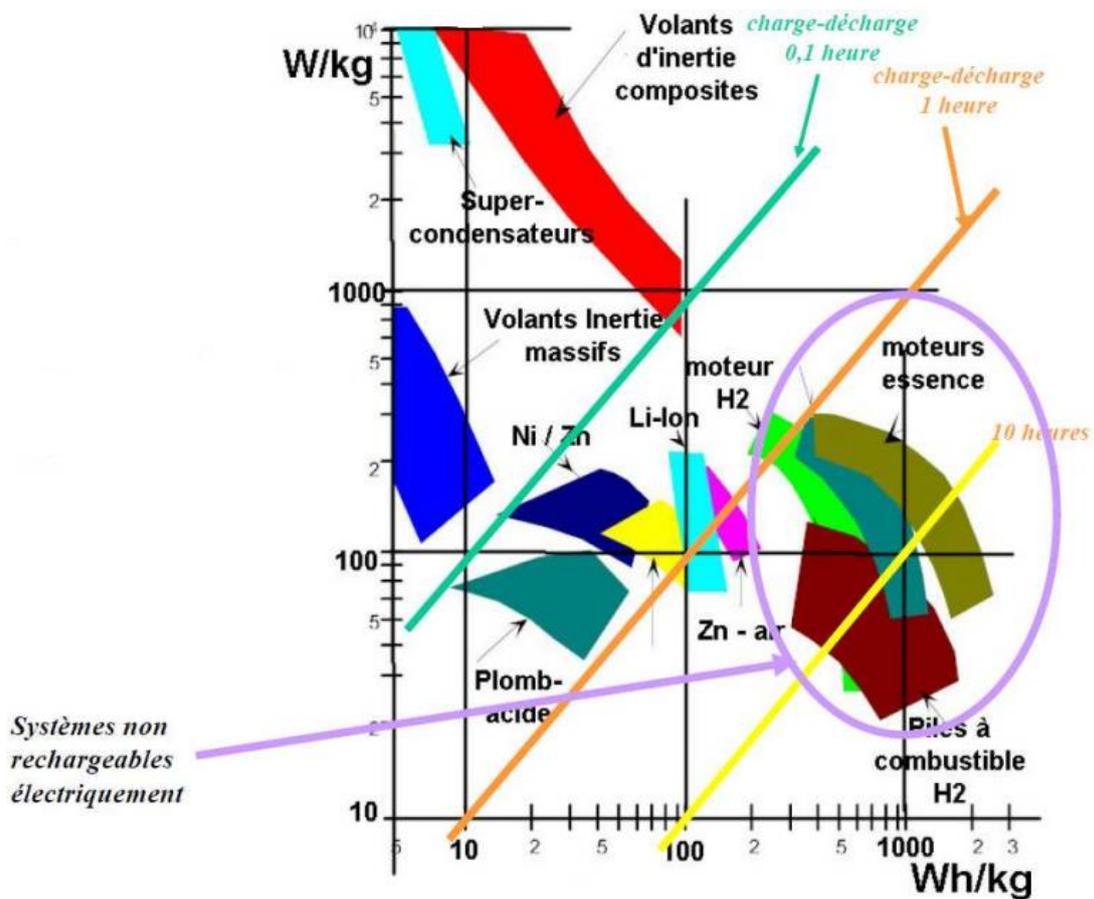


Figure 1. Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage existants et comparaison avec les moteurs^[1]

Concernant le domaine de l'automobile, le Conseil Mondial de l'Energie indique que 16 % des véhicules vendus en 2020 devront être électriques pour espérer atteindre les exigences d'émissions de gaz à effet de serre^[2]. En parallèle, plusieurs concessionnaires automobiles s'orientent de plus en plus vers le marché de l'électrique qui, malgré une autonomie encore réduite, devient attractif^[3]. L'absence de bruit, la facilité de rechargement mais également la mode pour l'électrique sont des arguments permettant d'augmenter progressivement les ventes de véhicules électriques.

Le stationnaire est également une application très intéressante puisque dans ce cas, aucune exigence n'est généralement requise en termes de densités d'énergie massiques ou volumiques. D'après une étude réalisée par le groupe Xerfi en 2013, la batterie serait le système de stockage de l'énergie photovoltaïque le plus adapté comme il l'a été testé par le

démonstrateur Sol-ion qui a mis à disposition un kit domestique pour stocker l'énergie solaire sous batteries lithium-ion dans 75 logements en France et en Allemagne.

Actuellement, la technologie lithium-ion (Li-ion) gagne de plus en plus de parts de marché en atteignant 37 % du marché des piles rechargeables car elle permet d'accéder à des densités d'énergie plus élevées que celles des anciennes technologies telles que les batteries Nickel-Cadmium et Plomb-acide. Cependant, des doutes sur l'abondance des ressources en lithium habitent la communauté scientifique. Ce point pourrait freiner une production massive de batteries. En effet, le lithium est le 33^{ème} élément le plus abondant sur Terre et ses réserves exploitables sont estimées à 11 millions de tonnes par l'USGS^{1[4]}. La ressource en lithium est principalement localisée en Amérique du Sud (par exemple, 40 % du carbonate de lithium se situe en Bolivie), en Chine ou aux Etats-Unis. Cependant, l'approvisionnement de la ressource en lithium se pose tout particulièrement pour les Européens. En effet, les pays possédant cette ressource ont la main mise sur l'approvisionnement et le coût du lithium, ce qui pourrait engendrer une forte fluctuation de disponibilité, impactant ainsi la production de masse de batteries Li-ion.

Pour anticiper ces éventuels problèmes d'approvisionnement et de coût, une alternative intéressante est envisagée par la communauté scientifique. Il s'agit de remplacer le lithium par le sodium. Ces deux éléments sont tous deux des alcalins, ils présentent donc des propriétés physico-chimiques similaires. Historiquement, les recherches sur les batteries au lithium et au sodium avaient été menées parallèlement à la fin des années 1970 et pendant les années 1980. Cependant, le lithium avait pris le dessus sur le sodium de par ses caractéristiques intrinsèques. En effet, cet élément possède le rayon ionique le plus petit (76 pm contre 102 pm pour le sodium) ce qui permet d'obtenir des cinétiques rapides en diminuant la barrière de diffusion. De plus, le faible nombre de masse et le bas potentiel redox permettent d'atteindre des densités d'énergie élevées. Néanmoins, de nos jours, les problématiques de ressource en lithium ont poussé les scientifiques à revenir sur la technologie sodium-ion (Na-ion) qui était auparavant délaissée.

Le sodium présente des caractéristiques intéressantes telles que l'accessibilité de la ressource dans le monde entier et la facilité de son extraction. De plus, cet élément ne forme

¹ USGS pour *United States Geological Survey*

pas d'alliage avec l'aluminium à bas potentiel, contrairement au lithium, ce qui permet de remplacer le collecteur de courant de cuivre de l'électrode négative des batteries Li-ion par de l'aluminium. Ce changement entraînerait une réduction de coût importante. En Juin 2016, le cours de la bourse d'une tonne de cuivre s'élève à 4 500 dollars alors qu'il est de 1 500 dollars pour 1 tonne d'aluminium^[5]. De surcroît, le fait de mettre un même collecteur de courant à chaque électrode laisse envisager la possibilité d'un stockage à 0 V permettant de conserver la batterie à l'état déchargé, point intéressant au niveau de la sécurité, et de la charger à tout moment pour l'utilisation.

Malgré tous ces avantages, le sodium possède un nombre de masse trois fois plus grand que celui du lithium et son rayon ionique est 40 % plus élevé que celui du lithium. Ce dernier point influence la thermodynamique et/ou les propriétés cinétiques des batteries sodium-ion^[6] mais également la densité d'énergie. De plus, le potentiel électrochimique du couple Na^+/Na est supérieur de 300 mV à celui de Li^+/Li ce qui entraînerait des densités d'énergie potentiellement plus faibles pour les batteries Na-ion si la borne haute ne peut être augmentée.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte où l'approvisionnement est un paramètre critique pour envisager une technologie viable sur les dizaines d'années à venir. De plus, un aspect économique est également à aborder. En effet, une diminution du coût des matières premières d'une batterie Na-ion est possible grâce au remplacement des collecteurs de courant en cuivre par des équivalents en aluminium et au coût réduit du carbonate de sodium par rapport à celui du carbonate de lithium. Cette technologie est également considérée par la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui cofinance ces travaux de thèse. En effet, d'après l'Accord pour le transport des marchandises dangereuses par la route, le lithium fait partie de la catégorie 9 regroupant les « matières et produits dangereux pour l'environnement »^[7]. De par ce classement, les normes actuelles limitent la quantité transportable de lithium, et risquent de se durcir au cours des prochaines années. Actuellement, des piles primaires² au lithium sont utilisées sur le terrain par les fantassins. Par conséquent, le remplacement de ces systèmes de stockage par des batteries Na-ion, rechargeables, transportées à l'état déchargé, est très intéressant car ceci exclut tout problème de sécurité, assurant ainsi un acheminement sécurisé des dispositifs jusqu'à destination.

² Les systèmes primaires sont, par définition, non rechargeables.

Introduction générale

Au vu des aspects de disponibilité et de coût des matières premières, les travaux de cette thèse se sont orientés vers l'étude d'un accumulateur complet Na-ion contenant un carbone dur à l'électrode négative et un oxyde lamellaire à base de métaux de transition relativement abondants à l'électrode positive. Un volet sur l'électrolyte a également été abordé en raison de phénomènes de réactions parasites lors de la charge de l'électrode positive. Après une description de l'état de l'art sur le sujet (Chapitre I), les techniques et les méthodes utilisées dans ce manuscrit seront détaillées (Chapitre II). Les trois chapitres suivants reporteront les résultats expérimentaux. Dans le Chapitre III, l'influence de la température de pyrolyse sur la structure des carbones durs sera étudiée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques. Puis, un lien entre la structure et les performances électrochimiques de ces matériaux sera établi. Dans le Chapitre IV, une compréhension plus approfondie sur l'insertion des ions sodium au sein du carbone dur sera entreprise à différentes échelles d'observation, du micropore à l'électrode en passant par un ensemble de particules. Enfin, le Chapitre V s'orientera vers l'élaboration d'un système complet Na-ion. Dans un premier temps, la structure de l'oxyde lamellaire sera caractérisée par des techniques physico-chimiques, puis, une étude sur l'électrolyte sera développée dans le but de tester l'oxyde lamellaire face au sodium métal et de garantir la reproductibilité des tests électrochimiques. Enfin, ces travaux de thèse ont permis d'aboutir à des systèmes complets dont les premiers tests électrochimiques sont prometteurs.

Chapitre I :

Généralités

Et

État de l'art

I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques

A. Bref historique

A la fin du XVIII^{ème} siècle, les travaux d'Alessandro Volta ont permis de mener à la première pile, basée sur les couples Zn^{2+}/Zn et H^+/H_2 avec une saumure de NaCl comme électrolyte. Cette découverte a eu un impact considérable concernant le progrès de l'électrochimie, en donnant l'impulsion nécessaire au développement des piles. En effet, de nombreux systèmes électrochimiques sont apparus au XIX^{ème} siècle comme la pile MnO_2/Zn par Leclanché en 1866. Quelques années plus tard, le scientifique français Gaston Planté marque l'histoire en inventant le premier accumulateur au plomb-acide. Après lui, l'ingénieur suédois Waldmar Jungner découvre l'accumulateur au nickel-cadmium en 1901. Bien plus tard, en raison du développement important du marché de l'électronique et des applications médicales à la fin des années 1960, les batteries au plomb-acide et au nickel-cadmium ne suffisent plus à satisfaire le besoin en stockage d'énergie. En effet, ces accumulateurs possèdent des densités d'énergie volumique et massique faibles ce qui a poussé les scientifiques à trouver des accumulateurs plus performants^[8].

Grâce à sa capacité massique de 3860 Ah.kg^{-1} , le lithium a pu susciter l'intérêt de la communauté scientifique. Les premiers systèmes électrochimiques fabriqués à base de lithium étaient des systèmes primaires, c'est-à-dire des piles qui sont, par définition, non rechargeables. A la fin des années 1970, les premières batteries rechargeables au lithium ont été mises sur le marché puis retirées par l'entreprise Exxon. En effet, de nombreux problèmes ont été détectés à cause de l'utilisation de lithium métallique à l'électrode négative^[9]. Lors de la réduction du lithium métal, le dépôt des ions n'est pas homogène sur l'électrode, ce qui engendre la formation de dendrites, néfaste pour la durée de vie de la batterie. Suite à cela, un nouveau concept, qualifié de « rocking chair », est apparu au début des années 1980 avec l'utilisation d'un matériau d'électrode négative dans lequel les ions lithium peuvent s'intercaler et se désintercaler. Ce concept a donné naissance aux batteries Lithium-ion (Li-ion). En 1991, Sony commercialise la première batterie Li-ion qui connaît actuellement un succès exponentiel. Cette batterie contenait, à ses débuts, un carbone désordonné à l'électrode négative et un oxyde lamellaire, $LiCoO_2$, à l'électrode positive. Les travaux menés sur les électrolytes ont permis d'aboutir à un solvant pouvant remplacer le carbonate de propylène classiquement utilisé avec les carbones désordonnés. Il s'agit du carbonate d'éthylène, solide

à température ambiante, qui est en général mélangé à des carbonates linéaires dont la viscosité est faible. Ce solvant est compatible avec l'utilisation de graphite comme électrode négative, ce qui a mené à de meilleures capacités. De plus, l'importance du contrôle des impuretés contenues dans l'électrolyte a également pu être mise en lumière, avec notamment l'influence néfaste de l'acide fluorhydrique formé en présence d'eau et du sel utilisé, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), sur les matériaux d'électrodes positives. Les recherches entreprises sur les électrolytes et les matériaux d'électrodes ont permis d'aboutir à des cellules 18650 de 2,4 Ah en 2003. Trois ans plus tard, des cellules de 2,9 Ah ont pu être fabriquées grâce à l'ajout, entre autres, d'additifs permettant de supprimer une décomposition électrolytique importante à l'électrode positive^[9]. En parallèle, sur la voie lithium métal, l'utilisation d'un électrolyte polymère solide est une solution également développée pour supprimer le problème de dendrites. Ce type d'électrolyte à base de POE (Polyoxyde d'Éthylène) permet d'empêcher la formation continue de dendrites mais nécessite cependant une température de fonctionnement d'environ 80 °C pour améliorer la conductivité ionique du polymère. Cette technologie est utilisée de nos jours par un seul acteur, la filiale Blue Solutions du groupe Bolloré qui les intègre par exemple dans les véhicules Blue Car de son service d'autopartage. Plus récemment, pendant la dernière décennie, de nouvelles technologies de batteries au lithium métal ont vu le jour et font aujourd'hui l'objet d'études intenses pour constituer une alternative au Li-ion. Parmi elles, on peut noter les batteries Li-air et Li-soufre qui permettraient de délivrer des densités d'énergie bien supérieures. En marge des technologies au lithium, d'autres ions sont envisagés comme porteurs de charge, notamment Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ^[10]. Les ions divalents ou trivalents ont pour intérêt de permettre un échange de plusieurs électrons lors de la désinsertion, ce qui mènerait à des capacités plus élevées que celles obtenues avec des ions monovalents^{[11],[12],[13]}. Les raisons qui suscitent l'intérêt de la technologie sodium-ion (Na-ion) sont bien différentes. En effet, comme expliqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, l'abondance et l'approvisionnement des ressources sont les arguments principaux, en plus des aspects économiques et liés à la sécurité qui seraient des atouts à envisager pour la technologie Na-ion.

B. Principe de fonctionnement d'une batterie M-ion (où $M=Li^+$, Na^+ , Mg^{2+} , etc)

Une batterie est un ensemble d'accumulateurs, ou cellules électrochimiques, montés en série ou en parallèle afin d'obtenir la capacité et le potentiel désirés. Par définition, un accumulateur convertit directement l'énergie issue d'une réaction chimique en électricité. C'est un système de stockage électrochimique rechargeable^[14]. Plus précisément, la nature de la réaction chimique est une oxydo-réduction. Lors de la décharge, c'est-à-dire lorsque la batterie délivre son énergie pour être utilisée, une oxydation se produit à l'électrode négative: un électron passe dans le circuit externe, accompagné d'une libération d'ion (Li^+ , Na^+). Cet ion migre grâce à l'électrolyte vers l'électrode positive où a lieu la réduction. L'électrolyte permet en effet de transporter les ions d'une électrode à l'autre. Il possède ainsi une bonne conductivité ionique et peut se trouver sous la forme liquide, polymère ou céramique. En charge, c'est-à-dire lorsque l'opérateur branche la batterie au réseau, le phénomène inverse se produit : une réduction se déroule à l'électrode négative et une oxydation a lieu à l'électrode positive^[15]. Dans ce cas, le système électrochimique a besoin d'énergie. Un séparateur est intercalé entre les deux électrodes afin d'éviter tout court-circuit. La Figure 2 schématise le principe de fonctionnement d'un accumulateur sodium-ion.

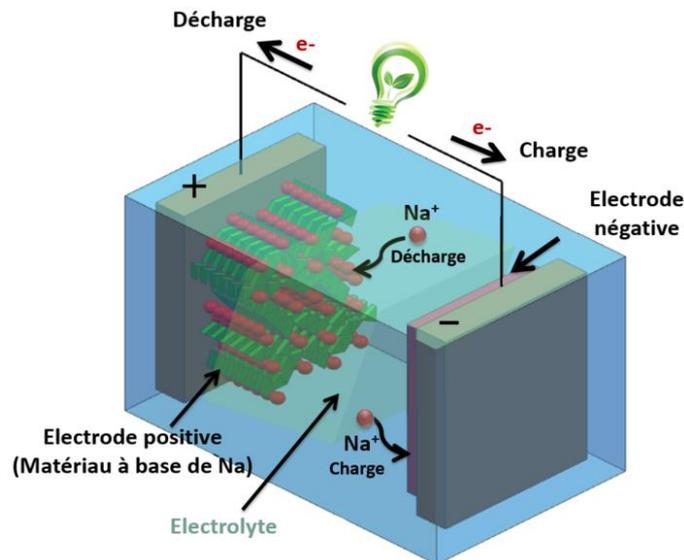


Figure 2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur sodium-ion

Les matériaux d'électrodes doivent ainsi permettre l'insertion des ions de façon réversible. Cette propriété s'explique par la présence de sites vides, dans la structure cristalline du

matériau d'insertion, pouvant accueillir des ions extérieurs. Dans le cas de piles primaires, le processus d'oxydo-réduction des matériaux d'électrodes n'est pas réversible. Par conséquent, lorsque ce système est en fonctionnement, c'est-à-dire qu'il se décharge, il est impossible de le recharger pour pouvoir l'utiliser à nouveau.

En fonction de la structure du matériau d'électrode, les réactions de réduction peuvent se dérouler suivant trois types de réaction : intercalation, alliage et conversion. Pour les matériaux présentant les trois structures les plus étudiées (lamellaire, olivine et spinelle), l'ion s'insère selon une, deux ou trois dimensions. Ce type d'insertion est appelé l'intercalation. Dans le cas où le matériau est un métal, l'ion réagit avec celui-ci et va former un alliage. Enfin, dans certains cas, l'insertion d'ions mène à la formation d'une phase inerte (phénomène de conversion).

La majorité des batteries Li-ion commerciales sont constituées de graphite à l'électrode négative et d'un oxyde métallique, LiCoO_2 ou $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, ou d'un phosphate, LiFePO_4 , à l'électrode positive. Le carbone désordonné, contenu dans les premières batteries commerciales, a été rapidement remplacé par du graphite en raison de ses meilleures performances électrochimiques (capacité irréversible initiale, stabilité en cyclage, etc). De nombreux travaux de recherche portent sur l'amélioration des performances électrochimiques des batteries Li-ion en termes de densités d'énergie et de puissance. Pour des raisons d'approvisionnement des ressources et de coût des batteries Li-ion, la communauté scientifique étudie en parallèle d'autres technologies telles que les batteries sodium-ion (Na-ion). Le développement de ces batteries est encore à un faible niveau de maturité. D'après le plan stratégique de recherche et technologique de défense et de sécurité établi par la Direction Générale de l'Armement (DGA) en 2009^[16], la technologie sodium-ion ne dépasse pas le TRL4 (TRL pour *Technology readiness level*). Cependant, les vastes connaissances acquises sur plusieurs décennies dans la technologie Li-ion laissent penser que le développement des batteries sodium-ion pourrait être plus rapide^[17].

Dans le cadre de cette thèse, l'étude d'un système complet sodium-ion est envisagée. En raison du succès des matériaux carbonés en tant qu'électrodes négatives pour batteries Li-ion, le carbone a été préférentiellement choisi pour cette thèse. Concernant l'électrode positive, plusieurs matériaux intéressants peuvent être envisagés tels que les oxydes lamellaires et les phosphates. Notre choix s'est porté sur les oxydes lamellaires qui présentent des capacités élevées et qui sont facilement synthétisables. De plus, le succès de LiCoO_2 dans

les batteries commerciales laisse présager de propriétés similaires pour les homologues au sodium. Ce chapitre bibliographique est ainsi scindé en trois parties distinctes : les carbones, les électrolytes et les oxydes lamellaires. Il se conclura par les performances électrochimiques de quelques systèmes complets reportés dans la littérature.

II. Matériaux d'électrodes négatives : le carbone

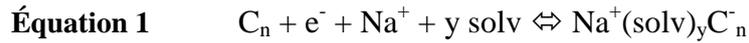
La variété de matériaux d'électrodes négatives est moins importante que pour les électrodes positives^[18]. Plusieurs familles de matériaux ont montré d'intéressantes performances électrochimiques comme les carbones, les alliages et les composés d'insertion^{[19],[20],[21],[22],[23],[24],[25]}. Cependant, à ce jour, aucun matériau d'électrode négative n'a rempli les conditions d'un matériau optimal telles qu'une forte capacité réversible et une excellente tenue en cyclage et en puissance^{[18],[24]}.

Le choix d'une électrode négative s'est porté naturellement sur le sodium métal dans un premier temps. Cependant, l'utilisation directe de sodium métal présente les mêmes inconvénients que dans le cas du lithium métal. En effet, le bas point de fusion et la haute réactivité chimique du sodium risquent de poser des problèmes de manipulation. De plus, la formation de dendrites^[26] lors de la charge et de la décharge limite les performances électrochimiques et peut engendrer des courts-circuits^{[6],[27]}. En effet, comme on l'observe pour le lithium, l'électrodéposition du métal forme un dépôt très poreux à la surface de l'électrode négative. La surface active de métal est ainsi plus grande, ce qui accentue les réactions parasites entre le métal et l'électrolyte. Par conséquent, les performances électrochimiques s'en trouvent impactées, en plus des problématiques de sécurité^{[28],[29]}.

Par analogie avec les recherches menées sur les batteries Li-ion, le remplacement du métal, ici le sodium, par un matériau carboné s'avère intéressant. Par ailleurs, le carbone a toujours intéressé la communauté scientifique car ses propriétés physico-chimiques peuvent être très diversifiées^[30]. En effet, à partir de ce simple élément chimique, toute une variété de nature de liaisons, de cristallinité de matériaux et de morphologie des particules est accessible^[28]. Par conséquent, de nombreux domaines d'applications peuvent être envisagés comme le biomédical, l'industrie aérospatiale, le sport, le stockage de l'énergie, etc^{[31],[32]}.

A. Le graphite

Le graphite, électrode négative couramment utilisée dans les accumulateurs Li-ion, a été testé en premier lieu face à du sodium métal. Cependant, l'insertion du sodium, appelée « sodiation » par la suite, entre les plans de graphène ne semble pas être un processus thermodynamiquement favorable impliquant ainsi une capacité irréversible importante. La faible capacité réversible (environ 20 mAh.g^{-1}) viendrait d'une légère insertion en surface mais surtout d'un processus externe tel que le dépôt de sodium métal ou l'insertion réversible des ions sodium dans les additifs (noir de carbone,...)^[6]. Pour mieux cerner ce problème, Nobuhara *et al.*^[33] du groupe Toyota ont entrepris des simulations sur la formation d'un composé AC_x où $A = \text{K, Li, Na}$. Les résultats ont montré que l'obtention d'un composé NaC_x est difficile pour $x = 16$ et $x = 12$ voire impossible pour $x = 8$ et $x = 6$, cette dernière valeur correspondant au taux d'intercalation classique du graphite en Li-ion. Les composés d'intercalation binaires Na-graphite ne sont pas stables tandis que les composés à base de lithium et de potassium sont énergétiquement très stables. Les calculs théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux reportés dans la littérature. De ce fait, la taille de l'ion n'influence pas l'intercalation d'un alcalin entre les feuillets de graphène puisque, bien que l'ion potassium ait un rayon ionique plus important que celui du sodium, l'insertion jusqu'à un composé KC_8 est possible. L'instabilité des composés NaC_x est expliquée, d'après les simulations de Nobuhara *et al.*^[33], par l'étirement important des liaisons C-C par rapport à celui dans les composés KC_x . Malgré ces limitations thermodynamiques, il a été spéculé dans une publication de Cao *et al.*^[34] en 2012 qu'un carbone ayant une structure ordonnée type graphite mais ayant une distance entre les plans de graphène légèrement au-dessus de $0,37 \text{ nm}$ pourrait permettre une insertion de sodium, comme dans le cas de l'insertion de lithium dans le graphite. En pratique, il est vrai que l'augmentation de la distance inter planaire à $4,3 \text{ \AA}$ par Wen *et al.*^[35] a permis d'obtenir des capacités réversibles de 184 mAh.g^{-1} à $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ avec une bonne rétention de capacité d'environ 74% après 2000 cycles. A faible densité de courant, c'est-à-dire à 20 mA.g^{-1} , une capacité réversible de 284 mAh.g^{-1} est atteinte. Ces différences de capacités obtenues à faibles et moyens régimes dénotent tout de même une faible tenue en puissance du matériau. Une autre méthode permettant de faciliter l'insertion du sodium entre les plans consiste à former des composés d'intercalation ternaires^{[26],[36]} et non binaires, comme le montre l'Équation 1.



Où : - C_n est la maille de graphite contenant n atomes de carbone

- solv est une molécule de solvant

- y est le nombre de molécules de solvant

Les éthers linéaires, et en particulier le diglyme (nom issu de la contraction du diglycol méthyl éther), ont montré leur efficacité de solvation permettant d'obtenir des composés d'intercalation ternaires. La formation de ces composés a mené à des capacités réversibles stables de l'ordre de 100 mAh.g^{-1} pendant 1000 cycles avec une capacité irréversible d'environ 15 mAh.g^{-1} , à $37,2 \text{ mA.g}^{-1}$ ^[37]. En utilisant le tétraglyme, Zhu *et al.*^[36] ont obtenu des performances électrochimiques légèrement supérieures en cyclage et également un excellent comportement en puissance avec une capacité maintenue à environ 100 mAh.g^{-1} à une densité de courant de 10 A.g^{-1} .

Compte tenu de la difficulté d'insérer du sodium dans le graphite, la communauté scientifique s'est tournée vers des alternatives comme les carbones désordonnés, les alliages et les composés d'insertion. Parmi ces alternatives, les carbones désordonnés nous semblent les plus prometteurs et ont fait l'objet de notre choix dans le cadre de cette thèse.

B. Les carbones durs

Les carbones durs sont les matériaux les plus étudiés dans la recherche d'électrodes négatives car ils semblent les plus prometteurs en termes de coût, d'abondance et de propriétés physico-chimiques^[24]. Actuellement, des capacités réversibles entre 100 et 300 mAh.g^{-1} sont répertoriées mais les carbones durs peuvent souffrir d'une mauvaise stabilité en cyclage et d'une forte capacité irréversible initiale^{[20],[38]}. Par exemple, un carbone dur issu de la pyrolyse du glucose a montré d'intéressantes performances avec une capacité réversible de 300 mAh.g^{-1} malgré une capacité irréversible initiale élevée de l'ordre de 100 mAh.g^{-1} . Aucune information concernant la stabilité n'est clairement donnée mis à part le fait que les capacités irréversibles lors des cycles suivants sont faibles, inférieures à 20 mAh.g^{-1} après stabilisation du système^[39].

Il est nécessaire de rappeler la différence structurale entre un carbone mou (ou tendre) et un carbone dur. Comme l'illustre la Figure 3 A), le carbone mou contient des paquets de plans de graphène très proches les uns des autres. Par contre, dans un carbone dur, les paquets de plans de graphène sont très peu alignés les uns par rapport aux autres ce qui crée de nombreux vides (Figure 3 B)). Les longueurs L_c et L_a , déterminées à partir d'un diffractogramme, peuvent permettre d'estimer la taille d'un paquet de plans. Les longueurs L_c et L_a représentent l'épaisseur d'un paquet de plans de graphène et l'étendue d'un plan de graphène, respectivement^[28].

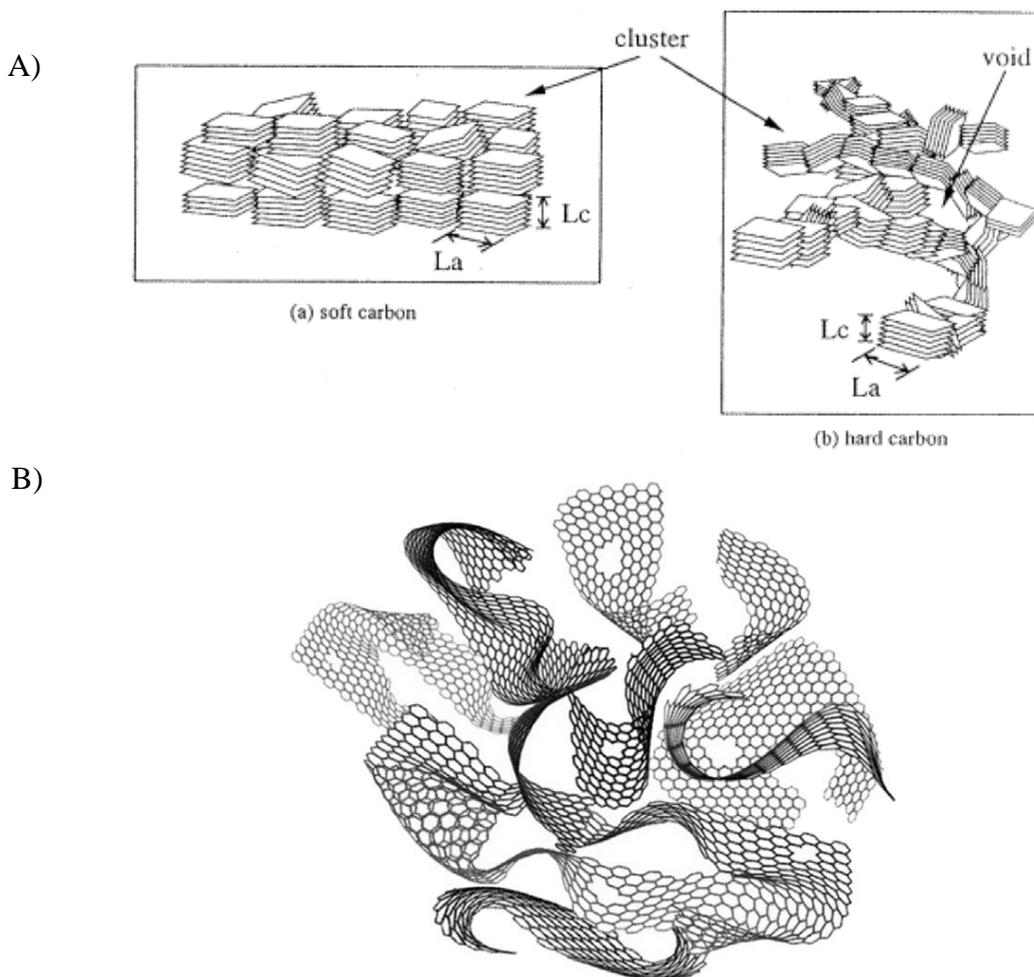


Figure 3. A) Modèle de structure d'un carbone mou (a) et d'un carbone dur (b)^[40] et B) Représentation 3D d'un carbone dur^[31]

A partir de la Figure 3, il est facile de comprendre intuitivement que, si l'on pyrolyse un carbone mou à une température très élevée (supérieure à 2000 °C), celui-ci pourra devenir du graphite puisque les paquets de plans auront assez d'énergie pour pouvoir s'aligner les uns

par rapport aux autres^[41]. Pour cette raison, il est également appelé « carbone graphitisable ». Ce phénomène de graphitisation d'un carbone mou avec la température de pyrolyse est représenté sur la Figure 4. Par contre, dans le cas du carbone dur, sa structure est tellement désordonnée que, même en le pyrolysant à haute température, l'alignement entre les différents plans ne pourra se faire, ce qui ne mènera jamais à du graphite. Il est ainsi dénommé « carbone non-graphitisable ».

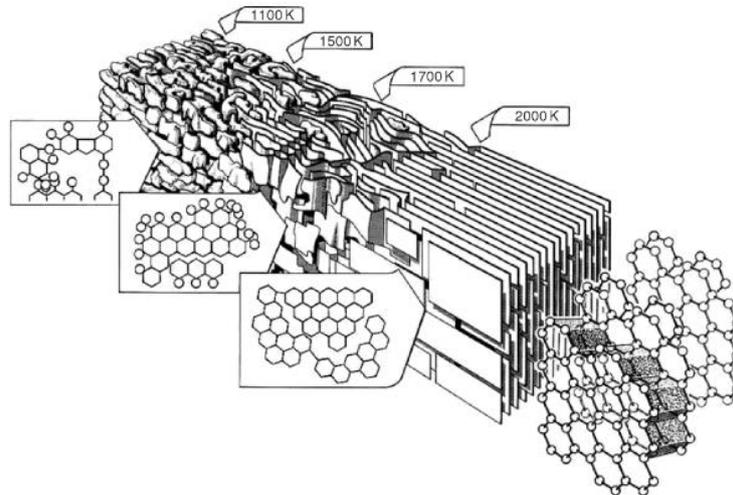


Figure 4. Changements structuraux d'un carbone mou en fonction de la température de pyrolyse^[42]

Un carbone sera donc graphitisable ou non en fonction du désordre des précurseurs utilisés. Par exemple, un carbone sera graphitisable s'il est pyrolysé à partir de résidus pétroliers et il sera non graphitisable s'il est obtenu à partir de macromolécules organiques et de polymères contenant une quantité importante d'hétéroatomes (saccharose, cellulose, ...). Ainsi, la structure d'un carbone dur peut être modulée en fonction des conditions expérimentales de synthèse et de la source de carbone utilisée^{[19],[43],[44]}. Les carbones durs peuvent être également vus comme un ensemble de plans de graphène dont la distance inter planaire est généralement supérieure à 0,37 nm^{[20],[45]}. En raison de cette diversité structurale, il est intuitif de supposer la présence de différents mécanismes d'insertion d'alcalin suivant la nature du carbone^[46].

1. Insertion d'ions alcalins dans les carbones durs

i. *Insertion de lithium dans un carbone dur*

Un article de Mochida *et al.*^[40] détaille les mécanismes d'insertion du lithium dans les carbones mous et durs. L'insertion de lithium au sein d'un carbone dur et d'un carbone mou conduit à des courbes de réduction différentes (Figure 5). Les courbes peuvent être décomposées en deux parties distinctes, l'une à courant constant et l'autre à potentiel constant. Cependant, dans le cas du carbone dur, un long plateau à bas potentiel est observé.

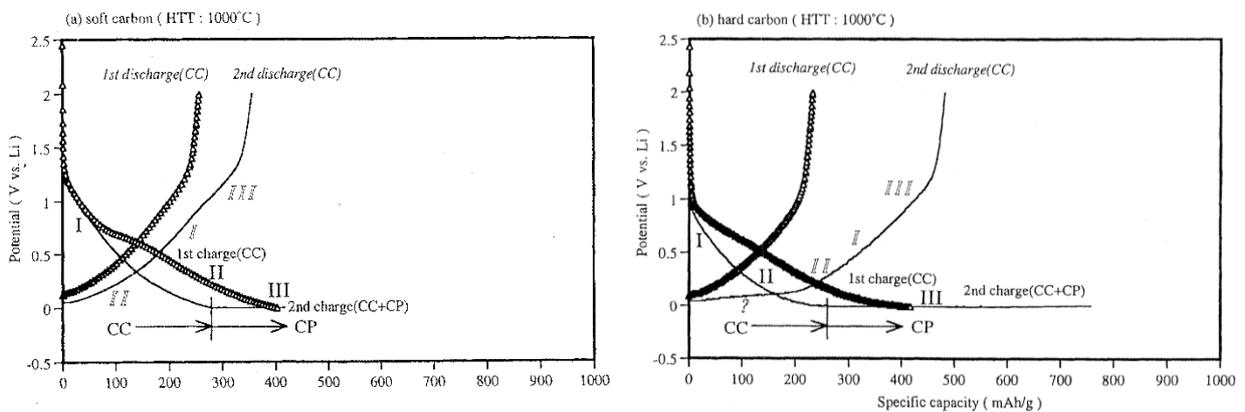


Figure 5. Courbes électrochimiques des deux premières charges (insertion de lithium) et décharges (extraction de lithium) d'un carbone mou (graphe (a)) et d'un carbone dur (graphe (b))^[40]

Plus précisément, lors de cette étude, cinq sites différents d'insertion du lithium ont été identifiés dans le cas du carbone dur. Ces différents sites sont schématisés sur la Figure 6. Le premier site, noté I, représente le transfert de charge à la surface des sites (2 - 0,25 V). Le site II correspond à l'intercalation de lithium entre les plans de graphène dans la gamme de potentiel 0,25 - 0 V. Entre 0,1 et 0 V, l'insertion de lithium se fait entre les paquets de plans (site III). Ensuite, les ions lithium s'insèrent dans les microvides entourés de plans de graphène (noté IV) et enfin, l'insertion du site V se fait dans les défauts atomiques des plans hexagonaux issus de la perte des hétéroatomes. Dans le cas des carbones mous, le type d'insertion IV n'est pas présent puisqu'il n'y a pas de micropores séparant les paquets de plans de graphène. De plus, les insertions III et V sont similaires. Ainsi, seuls trois types d'insertion de lithium sont identifiés pour les carbones mous.

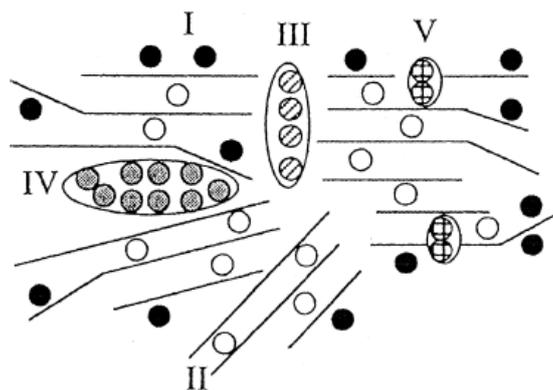


Figure 6. Schéma du mécanisme d'insertion du lithium dans un carbone dur en précisant les différents sites d'insertion^[40]

Un article de Hori *et al.*^[47] présente une technique peu classique, la spectroscopie photoélectronique par rayons X durs, pour caractériser l'insertion du lithium dans les carbones durs. Il a été observé que, lorsque l'insertion dépassait 50 % de la capacité totale, la quantité de lithium dans les micropores augmentait. Cette puissante technique confirme l'insertion de lithium dans les micropores à bas potentiel.

ii. *Insertion de sodium dans un carbone dur*

Comme dans le cas de l'insertion de lithium dans les carbones durs, la courbe galvanostatique d'insertion de sodium peut se découper en une partie pentue jusqu'à environ 0,2 V et en un pseudo-plateau à bas potentiel^{[6],[39],[48]}. Les mécanismes d'insertion de sodium sont encore en débat dans la littérature^{[49],[50]}. Cependant, une attribution des phénomènes électrochimiques des deux parties de la courbe galvanostatique est majoritairement acceptée par la communauté scientifique^{[20],[51]}. En effet, la première partie très pentue de la courbe électrochimique serait attribuée à l'insertion de sodium entre les plans de graphène et la deuxième partie de la courbe, c'est-à-dire le pseudo-plateau situé autour de 0,1 V, serait associée à l'insertion de sodium dans les sites microporeux^{[39],[52]}. Ce sont des analyses in situ de diffusion des rayons X aux petits angles qui ont permis à Stevens et Dahn^[52] de mettre en lumière ces deux types d'insertion que ce soit pour le lithium ou le sodium. De plus, le phénomène d'hystérèse observé entre l'insertion et la désinsertion des ions viendrait de l'interaction entre le sodium et les hétéroatomes (O,H,...) liés à un atome de carbone^{[44],[53]}.

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de mieux cerner les deux étapes de sodiation. Gotoh *et al.*^[54] ont utilisé la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et ils ont observé deux pics à 9,9 ppm et 5,2 ppm se référant à l'insertion réversible du sodium entre les plans désordonnés de graphène et un large signal entre environ -9 et -16 ppm caractérisant la distribution hétérogène du sodium dans les micropores fermés du carbone dur. De plus, contrairement au lithium, cette étude révèle que l'insertion de sodium dans les micropores ne mène pas à un état quasi-métallique. Ceci montre déjà des différences de comportement à bas potentiel. Ensuite, une analyse de diffraction des rayons X *ex situ* de Komaba *et al.*^[45] a permis de comparer l'insertion du lithium et celle du sodium. Lorsque le carbone dur est réduit jusqu'à 0 V, un décalage du large pic vers les faibles angles est observé montrant un éloignement des plans de graphène. De plus, les travaux de Lotfabad *et al.*^[55] complètent les observations du groupe de Komaba concernant les mécanismes à faible potentiel. En effet, alors que l'insertion de sodium à bas potentiel est réversible et n'est pas assimilée à une déposition métallique, le lithium inséré dans les pores est à l'état métallique. Une analyse complémentaire effectuée *ex situ* par diffusion des rayons X aux petits angles a confirmé que le sodium s'insère dans les micropores de façon réversible, en sondant la gamme angulaire correspondant à des micropores d'environ 14 Å^[45]. Récemment, Zhang *et al.*^[44] ont confirmé les deux mécanismes identifiés par Stevens et Dahn par diffraction des rayons X *in situ*.

iii. *Etude de la couche de passivation sur l'électrode négative*

Lors de la charge d'une batterie, le matériau de l'électrode positive s'oxyde et celui de l'électrode négative se réduit. L'insertion des ions dans l'électrode négative s'accompagne d'une dégradation de l'électrolyte dont les solvants organiques se décomposent à bas potentiel. Les produits de décomposition vont réagir, en partie, avec les ions qui s'insèrent pour former une couche de passivation, également appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Cette couche recouvre la surface de chaque particule et empêche une nouvelle dégradation de l'électrolyte pour le cycle suivant. En fonction des solvants utilisés, les produits de décomposition sont différents, ce qui engendre la formation d'une SEI plus ou moins stable. La stabilité de cette couche de passivation est cruciale pour les performances électrochimiques de l'électrode négative. Une SEI instable engendre une décomposition continue de l'électrolyte et ainsi une consommation irréversible et continue d'ions. Ceci se

traduit par une perte notable de capacité à chaque cycle et par une faible efficacité coulombique^[56].

La technique du TOF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) utilisée pour analyser la surface de l'électrode de carbone dur dans des cellules au sodium et au lithium a indiqué que la couche de passivation était différente dans les deux cas. Ceci pourrait être expliqué par les différences existant entre le lithium et le sodium, comme le rayon ionique, la solvatation cationique, la réactivité, la solubilité, etc. Plus précisément, il a été observé que la couche de passivation d'une électrode issue d'une cellule au lithium était principalement constituée de composés organiques alors que dans le cas d'une cellule au sodium, cette couche est majoritairement constituée de composés inorganiques^[45]. Une étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par spectroscopie d'impédance a révélé des différences de stabilité de la SEI entre une électrode de lithium métal et une autre de sodium métal. Dans les deux cas, les produits majoritaires sont HCOOA et A₂CO₃ (où A = Li⁺, Na⁺). Cependant, aucune trace de ROCO₂Na n'est détectée contrairement à son homologue au lithium lorsque le lithium ou le sodium est simplement immergé dans l'électrolyte 1M LiPF₆ EC:DMC³ (1:1) ou 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) respectivement^[57]. Cette différence de composition entraîne un problème de stabilité concernant la SEI formée sur l'électrode de sodium métal qui se traduit par une impédance importante à la surface de l'électrode augmentant au cours des cycles. Tout ceci a pour conséquence un mauvais comportement électrochimique.

2. Influence des conditions expérimentales sur les performances électrochimiques

i. *Influence des conditions de synthèse*

Dans la littérature, de nombreux travaux portent sur l'influence des paramètres de synthèse sur la structure du carbone^[58]. La température de pyrolyse a été, en particulier, étudiée pour un carbone dur issu de la pyrolyse de saccharose^[59]. Pour ce type de carbone dur, Buiel *et al.* ont observé une mobilité des plans de graphène au-delà de 1000 °C comme expliqué par le modèle du « château de cartes ». Ce modèle montre qu'à haute température, un plan de graphène deviendra mobile et aura tendance à s'aligner avec les plans voisins,

³ EC est l'abréviation du carbonate d'éthylène et DMC est celle du carbonate de diméthyle.

menant à une coalescence des pores (Figure 7 b))^[60]. Ce processus est comparable à une graphitisation à très petite échelle. Dans le cas du saccharose, lorsque la température de pyrolyse est égale à 900 °C, les micropores sont ouverts à la molécule de CO₂ (type 1) mais lorsque la température est supérieure à 900 °C, trois types de pores sont combinés (Figure 7 a)), les pores ouverts, partiellement fermés (type 2) et fermés (type 3) à la molécule sonde. La température permet ainsi aux plans de graphène de s'aligner, ce qui va entraîner une graphitisation localisée et une fermeture totale ou partielle des pores. La Figure 7 montre l'influence de la température sur les porosités ouverte et fermée à la molécule sonde (ici, molécule de CO₂) d'un carbone dur et schématise le modèle du « château de cartes ».

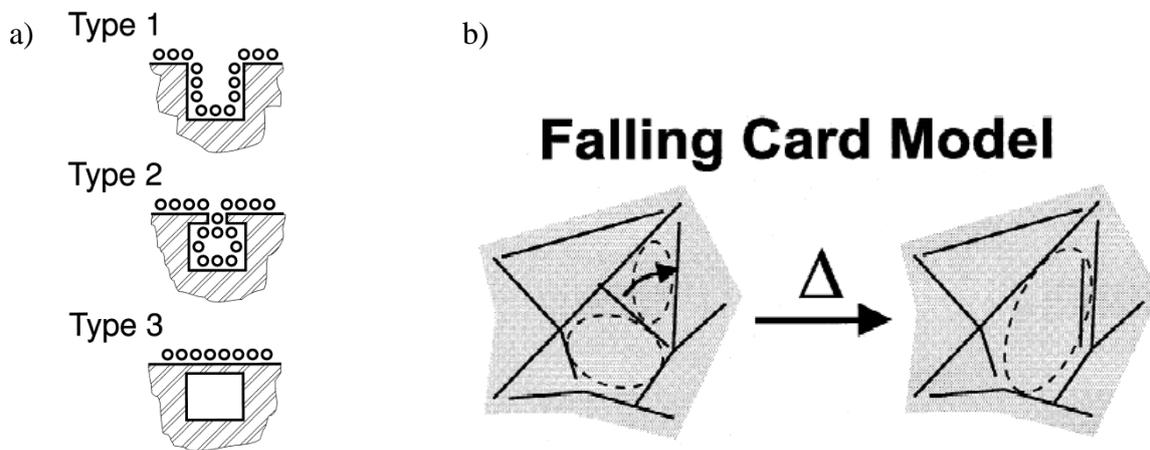


Figure 7. a) Schéma des trois types de porosité : type 1 (micropores ouverts), type 2 (micropores partiellement fermés) et type 3 (micropores fermés) et b) Schéma de l'alignement des plans de graphène et de l'augmentation de la taille des pores avec la température^[59]

Gibaud *et al.*^[61] ont mené des travaux sur l'influence de la température de pyrolyse d'un carbone dur issu de la pyrolyse de sucre. La taille des mésopores et des micropores peut être facilement quantifiée par diffusion des rayons X aux petits angles. La taille des micropores, représentée par le rayon de giration, augmente avec la température. Ceci est cohérent avec le fait qu'en chauffant, les plans de graphène qui encerclent les micropores grandissent dans la direction latérale et se rapprochent pour former des paquets de plans de plus en plus épais. Les petits pores coalescent pour en former des plus gros. Le nombre de micropores diminue quant à lui d'un facteur 100 entre 600 °C et 2100 °C.

L'influence de la température de pyrolyse sur la structure d'un carbone dur (issu de la pyrolyse de polyéthylène) a été étudiée en spectroscopie Raman par Pol *et al.*^[62]: lorsque la température du traitement thermique augmente, le ratio $\frac{I_D}{I_G}$ diminue. I_D est l'intensité de la bande D correspondant aux défauts d'empilements et dans les hexagones, c'est-à-dire au carbone sp^3 , et I_G est l'intensité de la bande G correspondant à un empilement graphitique ordonné relatif au carbone sp^2 . La diminution du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ reflète un ordre croissant dans la structure du carbone^{[58],[63],[64],[65]}. Cependant, en fonction de la gamme de température étudiée, une augmentation du ratio peut être observée^[66]. En effet, dans la gamme 400 - 550 °C, des carbones issus de biomasse (par exemple, des brins de paille) ont mené à une augmentation de la quantité de défauts structuraux car le nombre d'atomes d'oxygène résiduels diminue avec la température engendrant des défauts dans le plan graphitique qui se forme.

Une publication de Ponrouch *et al.*^[67] a montré les performances d'un carbone dur, issu de la pyrolyse de sucre, avec une capacité de 300 mAh.g⁻¹ à un régime de C/10 pendant 120 cycles. L'efficacité coulombique initiale atteint 61 %. Ces performances électrochimiques peuvent être obtenues en tenant compte de la surface BET et du degré de graphitisation qui doivent être tous deux faibles. En fait, l'insertion du sodium dépend du degré de graphitisation, des désordres structuraux et texturaux créés par les hétéroatomes ou par différents types de porosités^[43]. L'insertion du sodium est facilitée lorsque la porosité du matériau d'électrode est élevée, c'est-à-dire lorsque la température du traitement thermique diminue ou encore lorsque la quantité d'hétéroatomes augmente. En 2012, Slater *et al.*^[68] ont publié un article expliquant les caractéristiques que devraient posséder un carbone dur menant aux meilleures performances électrochimiques : i) une faible surface spécifique du matériau, de l'ordre de 3 m².g⁻¹, ii) un faible ratio surface spécifique sur volume des particules et iii) des particules de morphologie sphérique afin de minimiser les interfaces avec l'électrolyte à bas potentiel.

Dans le cas des batteries lithium ion, les paramètres de synthèse tels que la nature du gaz inerte, le débit de ce gaz et la température de pyrolyse ont été optimisés afin d'atteindre les meilleures performances électrochimiques, en utilisant le sucre comme précurseur^{[69],[70]}. En jouant sur ces conditions expérimentales, l'efficacité coulombique initiale a pu atteindre 74 %. Le lien entre les performances électrochimiques et la structure n'a cependant pas été

explicité dans ces études. Dans le cas du sodium, les travaux de Thomas et Billaud^[43] mettent également en lumière l'influence de la température sur les performances électrochimiques. Par exemple, dans le cas de carbones durs issus de la pyrolyse de saccharose, la capacité réversible atteint 180 mAh.g⁻¹ ou 140 mAh.g⁻¹ si la température de pyrolyse s'élève à 800 °C ou 1500 °C respectivement. Lorsque Bommier *et al.*^[71] ont pyrolysé ce même type de précurseur entre 800 °C et 1100 °C, les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour la température maximale en menant à une capacité réversible de 335 mAh.g⁻¹ au premier cycle lorsque la contribution de l'additif carboné (noir de carbone) avait été enlevée. A 40 mA.g⁻¹, la capacité se maintient à 310 mAh.g⁻¹ pendant 120 cycles. Selon les auteurs, ces excellentes performances sont attribuées à la faible surface développée du matériau (24,8 m².g⁻¹) et au faible volume poreux (0,015 cm³.g⁻¹). La Figure 8 présente les courbes galvanostatiques des cycles 1, 5 et 20 des carbones durs issus de la pyrolyse du saccharose.

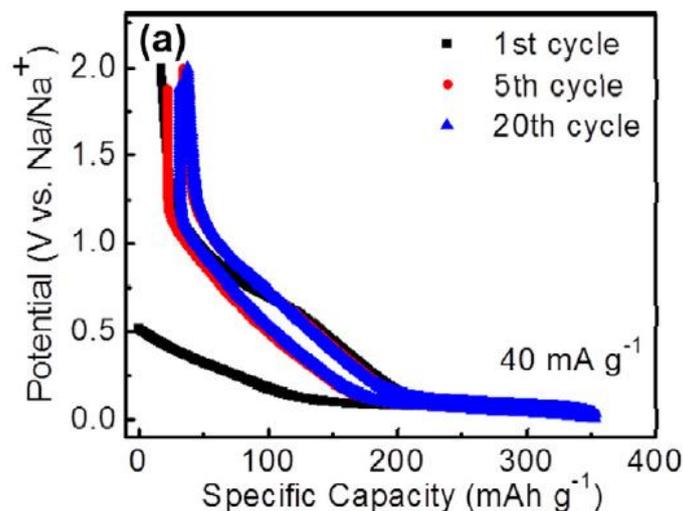


Figure 8. Courbes galvanostatiques des cycles 1,5 et 20 des carbones durs issus du saccharose testés à un courant de 40 mA.g⁻¹ entre 10 mV et 2 V avec l'électrolyte 1M NaClO₄ dans EC:PC (1:1)^[71]

Récemment, Sun *et al.*^[72] ont également fait varier la température de pyrolyse pour obtenir des carbones durs à partir de peau d'agrumes asiatiques (shaddock). Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour une température de pyrolyse de 1200 °C en atteignant une capacité de première insertion de 430 mAh.g⁻¹ à une densité de courant de 30 mA.g⁻¹ avec une efficacité coulombique initiale variant entre 62 % et 69 %.

Dans le cas des batteries lithium ion, de nombreux travaux portent également sur l'impact de la porosité du carbone sur l'insertion du lithium. En effet, Yang *et al.*^[73] ont étudié des carbones durs issus de la pyrolyse de saccharose en modifiant les méthodes de synthèse. L'ajout et la nature d'un masque lors de la synthèse ont permis d'accéder à différents types de porosité. La présence de micropores et de macropores d'un des trois matériaux étudiés mène à une nette augmentation de la capacité réversible et de la tenue en puissance. Les auteurs expliquent que les pores de taille nanométrique permettent de faciliter le transport des ions en diminuant la résistance et en raccourcissant les chemins de diffusion. De plus, la porosité du matériau augmente sa surface développée ce qui engendre l'insertion d'un plus grand nombre d'ions. En 1995, Xue *et al.*^[74] avaient déjà noté l'impact de la porosité du matériau et des groupements de surface sur les performances électrochimiques.

En considérant maintenant la présence d'hétéroatomes dans la structure des carbones, il a été montré que leur quantité résiduelle diminue lorsque la température de pyrolyse augmente^[66]. En particulier, la variation de microporosité entre les échantillons de carbone peut être partiellement attribuée à la libération d'hétéroatomes avec la température^[75]. Récemment, Zhang *et al.*^[44] ont relevé l'importance des groupements de surface présents sur le carbone. En effet, des expériences *in situ* de désorption à température programmée couplée à la spectroscopie de masse (TPD-MS) ont montré un dégagement important de CO témoignant de la présence de groupes basiques. De plus, la surface active (appelée également ASA pour *active surface area*) décroît lorsque le désordre structural diminue, c'est-à-dire lorsque la température de pyrolyse augmente (voir Figure 9).

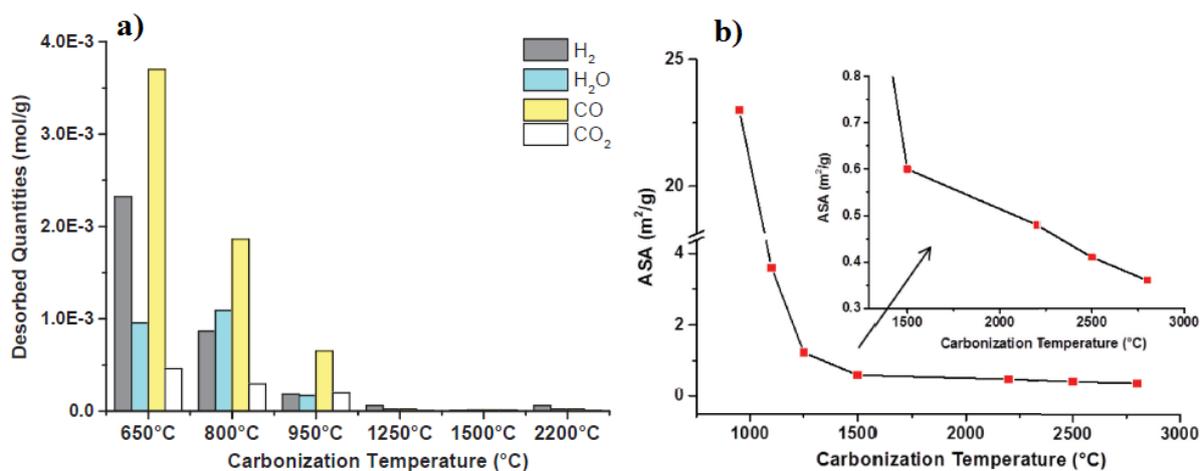


Figure 9. a) Evolution de la quantité et de la nature des gaz désorbés et b) Evolution de la surface active en fonction de la température de pyrolyse^[44]

Concernant l'électrochimie, il a été observé que la capacité d'insertion des ions sodium est majoritairement située au-dessus de 1 V à faibles températures de pyrolyse (650 – 950 °C), à cause de la présence d'hétéroatomes^[76]. Alors que, lorsque la température augmente, la quantité d'hétéroatomes diminue et une insertion à bas potentiel (plateau à environ 0,1 V vs Na⁺/Na) est observée. Par conséquent, cette étude montre l'influence des hétéroatomes en surface sur la structure et sur les performances électrochimiques. Cependant, des études de caractérisation supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre le lien entre ces groupements de surface et leur rôle dans l'insertion des ions sodium.

Des étapes de prétraitement des carbones ont également montré leur efficacité comme l'ont mis en évidence Wang *et al.*^[10] avec une étape hydrothermale avant d'effectuer la pyrolyse des peaux de cacahuètes. De plus, une étape d'attaque par l'acide phosphorique permet d'augmenter la taille des pores et la surface développée du matériau issu de la pyrolyse de pommes^[77]. D'ailleurs, des travaux sur l'activation par CO₂^[71] ont montré que la capacité réversible est inversement proportionnelle au volume poreux accessible à la molécule d'azote et à la surface développée. Ces deux paramètres structuraux ont également un impact sur la capacité irréversible initiale.

ii. *Influence du précurseur*

Comme l'ont montré Azargohar *et al.*^[66], la nature du précurseur influence fortement la structure finale du carbone. L'étude de quatre précurseurs issus de la biomasse (paille, sciure, lin et carcasses de volaille) a montré que les carbones obtenus à une température de pyrolyse donnée engendrent des structures bien différentes. Celles-ci ont été caractérisées en analyses élémentaires, en spectroscopie Raman, en diffraction des rayons X, etc. Bien que les performances électrochimiques ne soient pas abordées dans le cadre de cette étude, une forte dépendance de celles-ci est suggérée selon le précurseur utilisé. Par exemple, pour une même température de pyrolyse, des capacités réversibles stables de l'ordre de 300 mAh.g⁻¹^[67] sont obtenues à partir de pyrolyse de sucre alors que les carbones issus de la pyrolyse de pomme ont mené à des capacités de 245 mAh.g⁻¹^[77] à faible régime. Comme détaillé précédemment, Thomas et Billaud^[43] ont obtenu de meilleures capacités réversibles à 800 °C qu'à 1500 °C avec le saccharose ; mais les meilleures performances électrochimiques ont été atteintes par un carbone dur issu de la pyrolyse de cellulose à 1000 °C. Cette étude montre ainsi l'importance de la combinaison entre le précurseur et les conditions de synthèse (Figure 10).

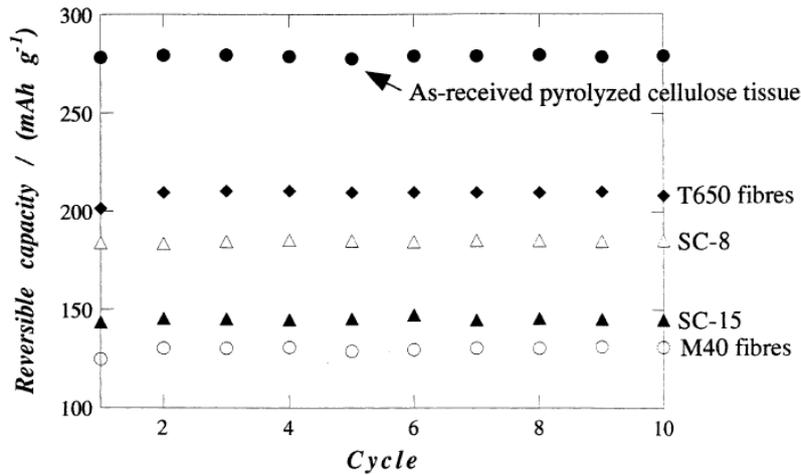


Figure 10. Performances électrochimiques de carbones durs issus de différents précurseurs (cellulose, saccharose noté SC, fibres de carbone de PAN notées T650)^[43]

Les conditions expérimentales de la synthèse et des tests électrochimiques, ne sont parfois pas toutes explicitées dans les articles. De ce point de vue, la revue de Irisarri *et al.*^[20] a recensé les différentes performances électrochimiques obtenues avec des carbones durs. Les précurseurs utilisés et les conditions expérimentales sont d'une telle diversité que les comparaisons sont difficiles à faire. D'ailleurs, plusieurs groupes de recherche utilisent des carbones durs commerciaux dont la synthèse est généralement mal connue. Par exemple, le carbone commercial de Sumitomo Chemical Co. semble issu de la pyrolyse d'un polymère à 1600 °C sous un flux de gaz inerte, si l'on se réfère aux brevets déposés par ce groupe^{[78],[79]}. L'équipe de Komaba^[45] utilise principalement le carbone dur synthétisé par Kureha Corporation^{[80],[81]} dont seules les caractéristiques physico-chimiques sont connues.

Le choix du précurseur est en fait critique puisque ce sont la présence et la nature des hétéroatomes du précurseur qui vont mener à différentes porosités et, par conséquent, à diverses performances électrochimiques^[40]. Selon Wang *et al.*^[10], une large proportion de mésopores est nécessaire pour améliorer la diffusion des ions au sein du matériau. La pyrolyse de peaux de cacahuète^[10] a mené à un carbone dur atteignant une importante capacité de première désinsertion de 431 mAh.g⁻¹ à 0,1 A.g⁻¹ qui est maintenue à 150 mAh.g⁻¹ après 200 cycles. L'efficacité coulombique initiale varie entre 29 et 34 %. A forte densité de courant, c'est-à-dire à 10 A.g⁻¹, la capacité est maintenue à 50 mAh.g⁻¹. Les auteurs attribuent ces bonnes performances électrochimiques, mise à part l'efficacité coulombique du premier

cycle, à un réseau interconnecté de pores, une grande surface développée, et une importante distance entre les plans de graphène qui améliorent l'accessibilité de l'électrolyte aux sites actifs, ce qui augmente la conduction et l'insertion des ions sodium.

Bommier *et al.*^[71] ont suggéré que, pour des carbones durs issus de la pyrolyse du sucre, l'insertion des ions sodium est plus importante lorsqu'une faible porosité mesurée par adsorption d'azote est obtenue. Afin d'augmenter la densité des mésopores au détriment des macropores, un composite à base de carbone dur et de nanotubes de carbone a permis de passer de $23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sans nanotubes à $252 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec nanotubes^[82]. Ce mélange a d'ailleurs mené à une capacité réversible au premier cycle de $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ à une densité de courant de $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ contre $221 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ sans nanotubes. Cependant, l'efficacité coulombique initiale et la cyclabilité ont été dégradées. De plus, l'ajout de graphène à un carbone dur a mené à une augmentation de la surface spécifique (de $399 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $488 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une diminution de la taille moyenne des pores (de $14,4 \text{ nm}$ à $1,6 \text{ nm}$)^[51]. Comme Wang *et al.*, les auteurs expliquent qu'une surface spécifique élevée permet d'augmenter la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte et ainsi d'améliorer l'accessibilité des ions. Ces caractéristiques structurales permettent d'obtenir une capacité de première insertion très élevée (de l'ordre de $810 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) mais avec une efficacité coulombique initiale de 44 %. De meilleures performances sont obtenues avec le composite mais restent tout de même à améliorer.

Afin de diminuer les coûts de production et de limiter l'impact environnemental de la synthèse du carbone dur^[83], de nombreux travaux portent sur les carbones issus de biomasse^[84] telle que la pomme^[77], les cacahuètes^{[10],[85]}, les fruits^{[56],[72],[86]}, etc. Là encore, l'influence des hétéroatomes sur les performances électrochimiques est mise en valeur mais des travaux plus poussés sont nécessaires pour mieux cerner les mécanismes mis en jeu^[44]. Les impuretés contenues dans les précurseurs sont également à considérer.

C. Autres carbones désordonnés

Outre le graphite et les carbones durs, d'autres matériaux sont également étudiés : les carbones mous, les noirs de carbone et le graphène.

En 1993, Doeff *et al.*^[87] ont étudié l'insertion de sodium ou de lithium dans différents types de carbones (noir de carbone, carbone dur et graphite). Le groupe de recherche avait

déjà mis en valeur l'importance de la taille et de la structure des particules. Luo *et al.*^[88] ont également relevé la distance entre les plans de graphène comme paramètre clé. En effet, les nanotubes de carbone et les microbilles de carbone ont une distance inter planaire très proche de celle du graphite, c'est-à-dire 0,335 nm, ce qui n'est pas favorable à l'insertion des ions sodium dans la structure. Dans cet article, le carbone dur issu de l'exfoliation du graphite a montré la structure la plus propice à l'insertion des ions en atteignant une capacité réversible de 220 mAh.g⁻¹ au premier cycle, à une densité de courant de 30 mA.g⁻¹. Le groupe de Tirado^[89] a montré des capacités réversibles entre 77 et 121 mAh.g⁻¹ avec différents noirs de carbone. Cependant, l'efficacité coulombique initiale atteint au maximum 30 %. Ainsi, la capacité atteinte par les noirs de carbone est très élevée (environ 400 mAh.g⁻¹ en première réduction) mais une part importante de celle-ci est irréversible. Cette étude a également montré que la capacité irréversible au premier cycle était fortement liée à la surface spécifique du matériau pour des cellules au lithium alors que l'augmentation de la capacité irréversible avec la surface lors de l'insertion du sodium est plus faible.

Le graphène produit à partir de la réduction d'oxyde de graphène montre des performances électrochimiques intéressantes mais l'efficacité coulombique initiale reste très faible^{[53],[90],[91]}. Les défauts structuraux des plans mènent à la fois à une forte hystérèse entre l'insertion et la désinsertion des ions mais également à une forte capacité irréversible due à une surface développée très importante.

D. Conclusions sur la famille des carbones

Les carbones durs semblent être les matériaux d'électrodes négatives les plus viables pour les batteries Na-ion^[92] même si les performances électrochimiques doivent être encore améliorées surtout en termes de cyclabilité et d'efficacité coulombique initiale. Les noirs de carbone et le graphène montrent d'intéressantes capacités massiques, cependant, leur efficacité coulombique reste très faible en raison de leur surface spécifique très élevée. Pour tous ces carbones, le plateau en fin d'insertion se situant entre 0 et 0,1 V peut poser des problèmes de sécurité car des dendrites de sodium métal peuvent se former à bas potentiel. C'est pour cela que d'autres matériaux d'électrodes négatives ayant un potentiel moyen plus haut sont envisagés au détriment de la densité d'énergie. Par exemple, l'oxyde de titane NaTiO₂ montre des capacités réversibles d'environ 150 mAh.g⁻¹ à C/10 avec une rétention de capacité prometteuse (98 % au bout de 60 cycles). Son potentiel moyen est de 1 V^[77]. Les

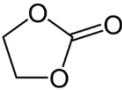
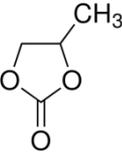
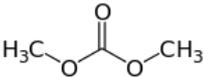
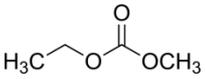
alliages à base d'antimoine ou d'étain ont également montré des capacités réversibles très élevées (supérieures à 500 mAh.g⁻¹) mais la cyclabilité reste faible à cause d'expansions volumiques importantes au cours des insertions et désinsertions d'ions sodium^{[93],[94],[95],[96],[97]}.

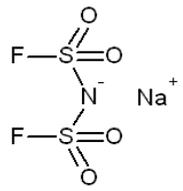
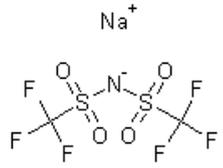
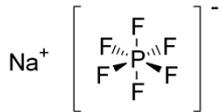
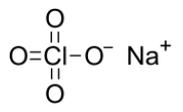
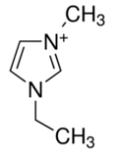
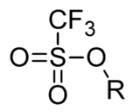
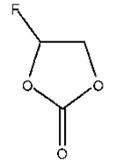
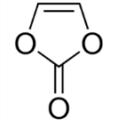
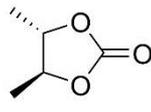
III. Electrolytes

Le développement d'électrodes négatives et positives, qui présentent respectivement des potentiels de fonctionnement très réducteur et oxydant, ne peut pas se faire sans travailler sur les électrolytes en parallèle. En effet, l'électrolyte est un élément clé dans une batterie^[17]. Même si les matériaux d'électrodes insèrent et désinsèrent efficacement les ions, les performances électrochimiques seront dégradées si l'électrolyte transporte difficilement les ions. L'électrolyte doit posséder une bonne conductivité ionique, une large fenêtre de potentiel et une large fenêtre de stabilité thermique. Il doit également être faiblement toxique, de bas coût et ne pas réagir avec les composants de la cellule^{[17],[98]}.

Le Tableau I recense les abréviations ou formules des solvants et des sels les plus utilisés dans ce manuscrit.

Tableau I. Abréviations des solvants et des sels cités dans ce manuscrit

Abréviation ou formule	Nom	Formule semi-développée
EC	carbonate d'éthylène	
PC	carbonate de propylène	
DMC	carbonate de diméthyle	
DME	carbonate de méthyl éthylène	

NaFSI	bis(fluorosulfonyl)imide de sodium	
NaTFSI	bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de sodium	
NaPF ₆	hexafluorophosphate de sodium	
NaClO ₄	perchlorate de sodium	
EMI	1-ethyl 3-methyl imidazolium	
triflate	trifluorométhylsulfonate	
FEC	carbonate de fluoroéthylène	
VC	carbonate de vinylène	
Na ₂ DMBDC	2,3-dimethylsodium bicarbonate de butylène	

A. Les différents types d'électrolytes

Les différents types d'électrolytes recensés pour les accumulateurs au lithium possèdent leurs analogues dans le cas du sodium^[18].

1. Electrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont généralement utilisés car leur conductivité ionique est meilleure que celle des électrolytes solides. Un électrolyte liquide est composé d'un sel et de solvants aqueux ou organiques (carbonates, éthers, etc). Les choix du sel et des solvants sont cruciaux. Selon la nature des co-solvants, la conductivité ionique peut être augmentée en améliorant la dissociation du sel (si la constante diélectrique est grande) et/ou en diminuant la viscosité de l'électrolyte. Une faible viscosité permet également de favoriser l'imprégnation des électrodes et du séparateur par l'électrolyte, ce qui facilite le transport des ions d'une électrode à l'autre. La décomposition des solvants de l'électrolyte à bas potentiel et à haut potentiel influence les performances électrochimiques du système. Comme expliqué dans la partie II. B. 1. iii, à bas potentiel, l'électrolyte se réduit pour former une couche de passivation sur l'électrode négative appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). A haut potentiel, l'électrolyte s'oxyde ce qui peut engendrer d'éventuels dégagements gazeux. Ainsi, la fenêtre de stabilité de l'électrolyte doit être la plus large possible pour pouvoir limiter sa décomposition. Le domaine de stabilité théorique d'un électrolyte est estimé à partir de la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée (HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbital*) et celle qui est la plus basse en énergie non occupée (LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)^[17]. Les mécanismes de décomposition de l'électrolyte ont été et sont encore au cœur de nombreux sujets de recherche dans les batteries Li-ion^{[99],[100],[101],[102],[103]}. En particulier, les techniques de caractérisation telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la résonance magnétique nucléaire ont permis d'appréhender les différentes réactions de dégradation^{[104],[105]}. Plusieurs schémas réactionnels de décomposition de EC, de EMC et de DMC ont été proposés^[106]. Cependant, concernant les batteries Na-ion, les mécanismes de dégradation n'ont pas été étudiés de façon si poussée. Récemment, Eshetu *et al.*^[107] ont détecté un produit issu de la dégradation d'un mélange de carbonates linéaires et de carbonate d'éthylène, déjà identifié dans les batteries lithium-ion^{[108],[109]}. Il s'agit d'un bicarbonate d'alkyle dont le mécanisme de formation est détaillé sur la Figure 11.

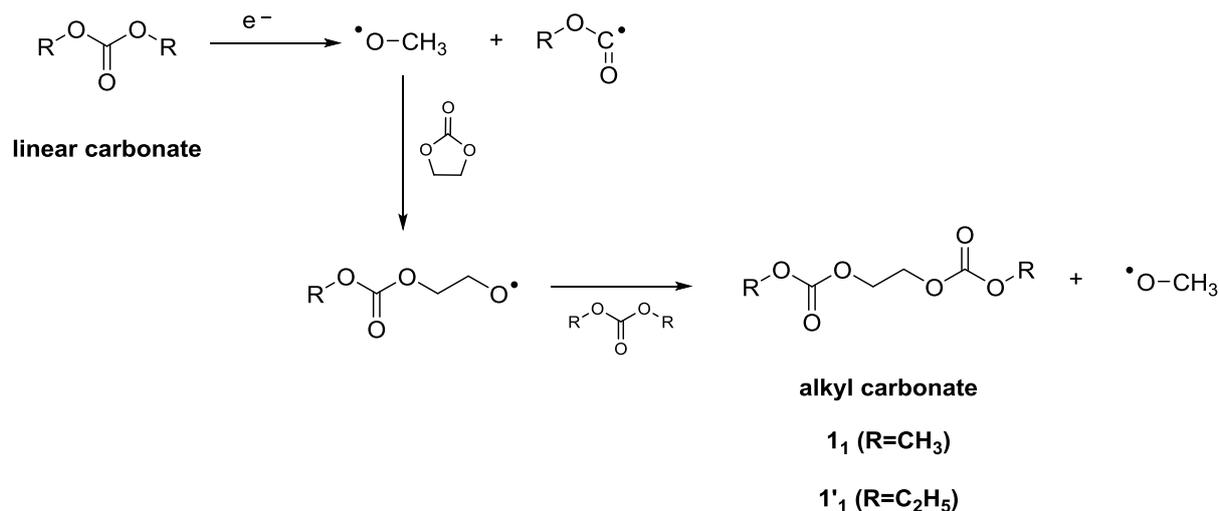


Figure 11. Mécanisme de dégradation de l'électrolyte dans un mélange de carbonates linéaires et de carbonate d'éthylène^[107]

Comme dans les batteries Li-ion, différents sels de sodium peuvent être utilisés tels que NaClO₄, NaPF₆ et NaTFSI. De nombreux groupes de recherche^[17] utilisent le sel NaClO₄ car celui-ci délivre les meilleures performances électrochimiques^{[110],[111],[112]}. Néanmoins, ce sel est difficile à sécher et présente un risque d'explosion, ce qui pourrait empêcher une commercialisation de batteries Na-ion fonctionnant avec NaClO₄. Concernant les sels contenant FSI, la corrosion du collecteur de courant en aluminium de l'électrode positive par cet anion^{[98],[113]} est préjudiciable. Dans le cas des batteries Li-ion, ces problèmes de corrosion sont actuellement contournés par faible ajout de LiPF₆^{[113],[114]}. Concernant la stabilité des sels de sodium, Ponrouch *et al.*^[92] l'ont comparée avec celle des sels de lithium. Le Tableau II recense les températures de dégradation des différents sels couramment utilisés pour les technologies Na-ion et Li-ion.

Tableau II. Température de dégradation des sels couramment utilisés^[92]

	ClO ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	TFSI
Na ⁺	310 °C	280 °C	250 °C
Li ⁺	236 °C	200 °C	234 °C

Les sels à base de sodium sont ainsi plus stables thermiquement que leurs homologues à base de lithium. Des analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont également été effectuées sur les électrolytes seuls et sur des électrodes de carbone dur complètement sodiées. Même si

l'électrolyte 1M NaClO₄ dans EC:PC semble le plus stable thermiquement, ceci n'est pas le cas lorsqu'une analyse de calorimétrie est pratiquée sur une électrode de carbone dur avec ce mélange. Les résultats sont montrés sur la Figure 12.

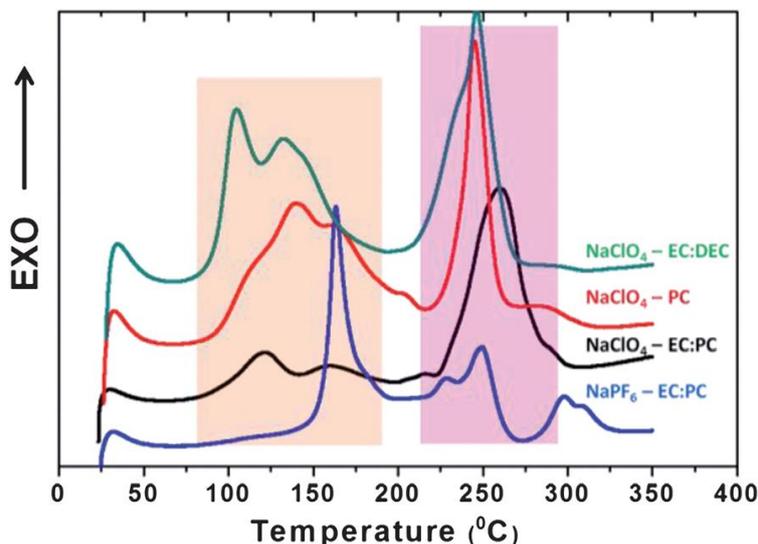


Figure 12. Courbes de calorimétrie différentielle à balayage d'électrodes de carbone complètement sodiées dans différentes formulations d'électrolytes^[92]

En comparaison avec les électrolytes à base de sodium, l'électrolyte LiPF₆ dans EC:DMC, classiquement utilisé pour les batteries Li-ion, présente un premier pic exothermique à 148 °C avec une énergie totale générée s'élevant à 700 J.g⁻¹ pour une électrode de graphite complètement lithiée. Dans le cas d'un électrolyte contenant le sel NaPF₆ dans EC:PC, une électrode de carbone sodiée montre un premier pic exothermique à 156 °C pour une énergie totale générée de 717 J.g⁻¹. Ainsi, des valeurs similaires peuvent être obtenues pour les électrolytes à base de sodium. A la suite de ces résultats, la formulation d'électrolyte sélectionnée par les auteurs est 1M NaPF₆ dans EC:PC.

La nature des solvants et du sel de sodium conditionne la stabilité de la SEI formée sur l'électrode négative et ainsi les performances électrochimiques peuvent être impactées en termes de capacités réversibles et d'efficacités coulombiques. De plus, la sécurité des batteries est fortement dépendante des propriétés de l'électrolyte (inflammabilité, toxicité, corrosivité, etc)^[17]. Ainsi, l'électrolyte idéal doit pouvoir former une SEI compacte, uniforme et stable qui soit également imperméable aux solvants de l'électrolyte et qui empêche la formation de dendrites de sodium^[115].

2. Electrolytes solides

Les électrolytes en gel polymère sont des matrices polymères contenant des solvants et des sels. Le réseau polymère permet de garantir la stabilité mécanique tandis que les solvants et les sels assurent la conduction ionique. Cependant, le problème majeur de ce type d'électrolytes est la détérioration des propriétés du gel avec le temps à cause de la perte de liquide. L'ajout de solvants très visqueux tels que le succinonitrile dans un électrolyte PEO- NaCF_3SO_3 a permis de favoriser la conductivité ionique et les propriétés mécaniques^[116]. L'ajout de liquides ioniques permet de plastifier les sels et de consolider les propriétés thermiques et mécaniques des polymères. Par exemple, Kumar et Hashmi^[117] ont synthétisé un gel polymère conducteur d'ions sodium avec une solution de triflate de sodium NaCF_3SO_3 dans le liquide ionique EMI-triflate immobilisé dans une matrice polymère PVdF-HFP. Une conductivité ionique élevée d'environ 6 mS.cm^{-1} à température ambiante a été obtenue avec une fenêtre de potentiel suffisamment large et une excellente stabilité thermique.

Les électrolytes solides en céramique sont très intéressants du point de vue de la sécurité. En effet, l'électrolyte solide a également un rôle de séparateur dont l'intégrité est maintenue en température et l'utilisation de solvants organiques n'est plus nécessaire. Tout ceci mène ainsi à des batteries plus sûres et plus faciles à miniaturiser^[118]. Actuellement, certains solides atteignent des conductivités ioniques proches de celles des électrolytes liquides^{[119],[120]}.

B. Influence de l'électrolyte liquide sur les performances électrochimiques

1. Influence des solvants sur une électrode de sodium métal

En plus des études effectuées sur différents matériaux d'électrodes négatives s'ajoutent des analyses de la SEI formée sur le sodium métal. En effet, les électrodes de sodium métal souffrent d'une faible stabilité en cyclage à cause d'un dépôt hétérogène de sodium au cours des cycles^[115]. Le mécanisme de déposition d'ions sodium est schématisé sur la Figure 13. Dans le cas où la SEI n'est pas uniforme, les dépôts inhomogènes et successifs d'ions sodium entraînent la croissance de dendrites et la formation d'une couche de passivation épaisse (Figure 13a). Par contre, dans le cas d'une SEI uniforme et stable, les

échanges de Na^+ ne perturbent pas la couche de passivation, ce qui permet à la SEI de conserver son efficacité sur une épaisseur faible tout au long du cyclage (Figure 13 b).

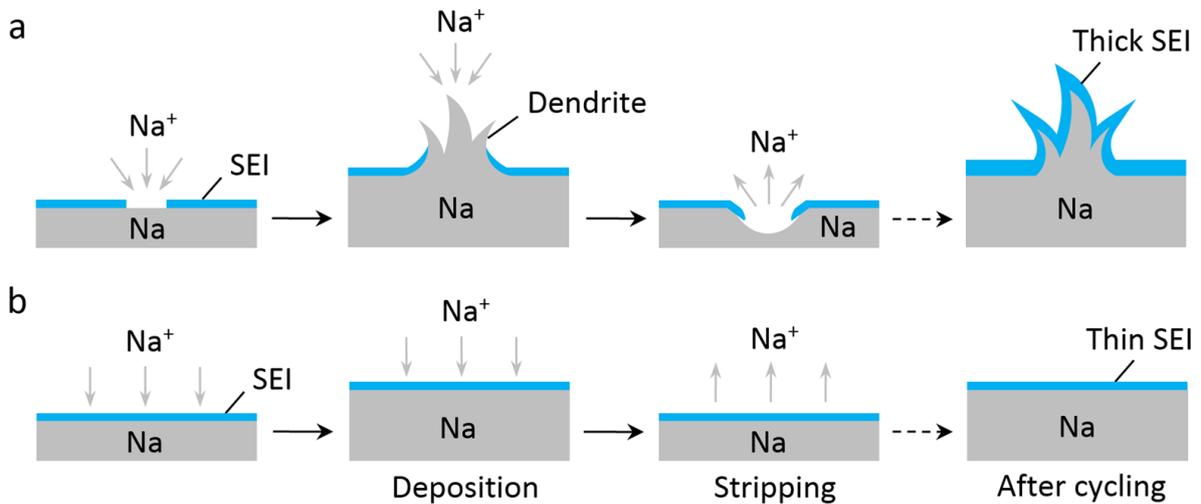


Figure 13. Mécanismes de libération et déposition d'ions sodium au cours du cyclage dans le cas où a) la SEI n'est pas uniforme et stable et b) la SEI est uniforme et stable^[115]

La formation d'une SEI stable, uniforme et compacte a pu être obtenue en utilisant des glymes - de la famille des éthers - au lieu des carbonates. Les auteurs expliquent que la SEI composée d'un mélange d'une couche de produits inorganiques et d'une autre constituée de produits organiques engendrerait la formation de dendrites. Le mono- ou di-glyme permettrait de favoriser la présence d'espèces inorganiques telles que Na_2O et NaF améliorant ainsi la couche de passivation. Comme l'avaient déjà évoqué Takenaka *et al.*^[121], les espèces organiques de type RCH_2ONa et $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Na}$ forment une SEI plus résistive et moins stable pendant le cyclage.

2. Influence de l'électrolyte sur un matériau d'insertion

Le mélange 1M NaClO_4 dans EC:PC a montré une très grande stabilité thermique et une large fenêtre de potentiel^[92]. Le cyclage d'une électrode de carbone dur face à du sodium métal avec l'électrolyte 1M NaClO_4 dans EC:DMC a mené à une importante capacité irréversible au premier cycle. Celle-ci est principalement observée en-dessous de 1 V vs Na^+/Na ce qui peut être attribué à la décomposition du DMC. Lorsque le DMC est remplacé par le DME, le pseudo-plateau à bas potentiel n'est pas atteint à cause de la forte polarisation

probablement créée en raison d'une couche de passivation peu conductrice. Ensuite, des mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré une augmentation de la résistance de transfert de charge pendant le cyclage en utilisant du carbonate de propylène seul alors qu'elle reste stable dans le cas d'un mélange EC:PC (toujours contenant 1 mol.L^{-1} de NaClO_4). Ceci témoigne d'une couche de passivation stable et conductrice ionique dans le cas du mélange 1M NaClO_4 dans EC:PC alors qu'elle se forme tout au long du cyclage lorsque le PC est le seul solvant.

Concernant le sel, Ponrouch *et al.* ont remarqué que le sel NaPF_6 mènerait à une SEI moins conductrice et/ou plus épaisse que dans le cas du sel NaClO_4 , dans un mélange EC:PC^[92] en raison d'une légère polarisation supplémentaire observée dans le cas du sel fluoré (Figure 14).

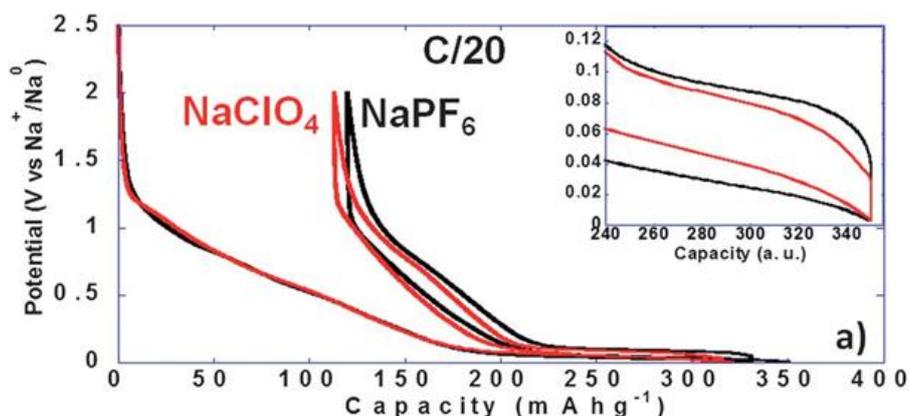


Figure 14. Première courbe électrochimique d'une électrode de carbone dur cyclée en cellule Swagelok à C/20 avec le mélange EC:PC avec 1M NaClO_4 (en rouge) ou 1M NaPF_6 (en noir)

En 2013, cette même équipe^[111] a optimisé le mélange EC:PC en rajoutant 10 % de DMC. En effet, le DMC influence très peu la sphère de solvation, il n'impacte donc pas la composition de la SEI de façon significative. Cependant, il permet de diminuer la viscosité de l'électrolyte et donc d'améliorer la conductivité ionique. De plus, seulement 10 % de DMC est suffisant pour diminuer significativement la surtension entre la charge et la décharge et pour améliorer les performances à régime élevé. Une quantité plus importante de DMC mène à des efficacités coulombiques plus faibles en raison de la fragile stabilité électrochimique de ce solvant. L'ajout de DMC permet cependant d'améliorer la mouillabilité du séparateur et de l'électrode^[122].

Komaba *et al.*^[45] ont également fait varier la nature des solvants avec le sel NaClO₄. Les différents électrolytes ont été testés en configuration carbone dur/sodium métal dans un bécher. Alors que le mélange EC:DMC montre une mauvaise stabilité en cyclage et de faibles capacités réversibles, le mélange EC:DEC a obtenu les meilleures performances électrochimiques avec ce sel. La Figure 15 montre les résultats obtenus en cyclage galvanostatique.

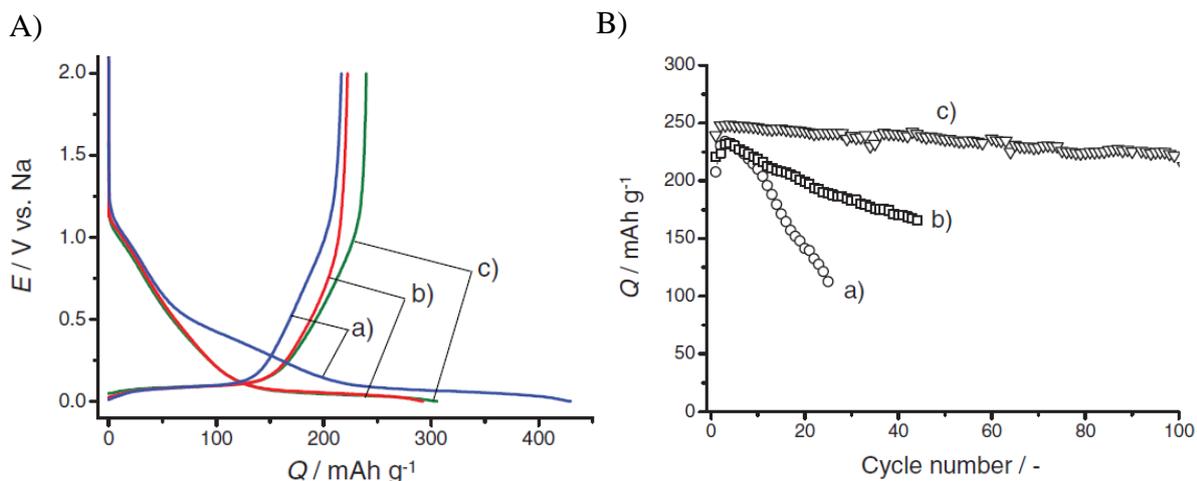


Figure 15. A) Courbes galvanostatiques du premier cycle et B) Stabilité en cyclage du carbone dur testé face à du sodium métal en configuration « bécher » à 25 mA.g⁻¹ dans trois électrolytes différents comportant 1M NaClO₄ dans a) EC:DMC (1:1), b) EC:EMC (1:1), et c) EC:DEC (1:1)^[45]

Wu *et al.*^[75] ont comparé des électrolytes contenant différents mélanges de solvants et différents sels en évaluant leurs impacts sur les performances électrochimiques d'électrodes composées de nanoparticules de TiO₂. Le sel NaPF₆ a mené à des capacités plus faibles que celles atteintes en utilisant les sels NaClO₄ et NaTFSI, tous contenus dans du PC. Cependant, il est à noter que ce sel a permis d'obtenir une meilleure stabilité en cyclage. Concernant l'effet des solvants, le mélange EC:DMC avec le sel NaClO₄ a montré les moins bonnes performances en termes de capacité et d'efficacité coulombique. Les meilleures performances ont été obtenues avec le mélange de solvants EC:PC (toujours avec NaClO₄) : après 20 cycles, les électrodes de TiO₂ ont mené à une capacité réversible stable de 162 mAh.g⁻¹ avec une efficacité coulombique de 94 %. Cependant, lors de l'utilisation du PC comme seul solvant de l'électrolyte, la capacité réversible atteint 181 mAh.g⁻¹ mais l'efficacité coulombique s'élève seulement à 82 %.

C. Influence des additifs dans l'électrolyte liquide sur les performances électrochimiques

Des additifs, tels que le FEC et le VC qui ont déjà démontré leur intérêt dans la technologie Li-ion, ont également été étudiés par transfert aux batteries Na-ion. Les additifs sont souvent utilisés pour améliorer la cyclabilité des électrodes négatives en augmentant la stabilité de la SEI par modification de sa composition et également pour accroître la sécurité des électrolytes en évitant les surcharges, en diminuant l'inflammabilité, etc...^{[17],[123],[124]}. Seh *et al.*^[115] expliquent que, compte tenu des nombreuses recherches entreprises sur les électrodes négatives pour batteries Li-ion, l'utilisation d'un électrolyte sans additif semble difficilement concevable dans les cellules électrochimiques Na-ion.

1. Additifs les plus couramment utilisés

Dans le cas des batteries lithium-ion, il a été montré que le FEC et le VC permettaient de passiver plus rapidement l'électrode négative et d'obtenir ainsi une couche stable dès le premier cycle^[125].

Concernant le FEC, l'ajout de 5 % de cet additif dans le mélange 1M NaPF₆ dans EC:DEC a permis d'améliorer la stabilité d'une électrode de nanocomposites Sb/C à 600 mAh.g⁻¹ pendant une centaine de cycles^[93]. L'agent polymérisant FEC mène à la formation d'une couche de passivation compacte, contenant principalement des alcalins fluorés ou des carbonates fluoroalcalins stables dans l'électrode Sb/C, qui peut tolérer les changements de volume des particules pendant le cyclage. Le même constat a été établi concernant des électrodes d'indium. En effet, l'ajout de 5 % massique de FEC dans 1M NaClO₄ dans PC a permis l'insertion d'ions sodium dans une couche mince d'indium^[126]. Sans additif, l'insertion des ions dans ce matériau est entièrement irréversible.

Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, l'additif VC semble avoir un effet néfaste sur les performances électrochimiques en Na-ion ce qui confirme que l'interface entre une électrode de carbone dur et l'électrolyte est différente lorsque l'on insère du sodium ou du lithium^[111]. Concernant l'additif FEC, il a également été testé dans le mélange 1M NaClO₄ dans EC:PC par Ponrouch *et al.*^[67] mais sa présence semble dégrader les performances électrochimiques des électrodes de carbone dur.

Enfin, dans le cas de Wu *et al.*^[75], l'ajout de FEC dans l'électrolyte 1M NaClO₄ dans EC:PC a légèrement diminué les performances électrochimiques des électrodes de TiO₂.

L'efficacité du FEC est ainsi controversée car elle semble dépendre des solvants et des sels mais également des matériaux d'électrodes utilisés. En effet, l'efficacité du FEC est avérée pour les alliages mais reste encore à prouver pour les carbones. Ponrouch *et al.* expliquent les différentes constatations concernant les performances électrochimiques des carbones durs par un problème de stabilité de la SEI. D'après les auteurs, dans le cas d'une SEI stable obtenue avec le mélange EC:PC, l'ajout de FEC serait néfaste. La Figure 16 montre les performances électrochimiques d'un carbone dur cyclé avec et sans FEC^[67]. L'ajout d'additif est de 2 % en volume.

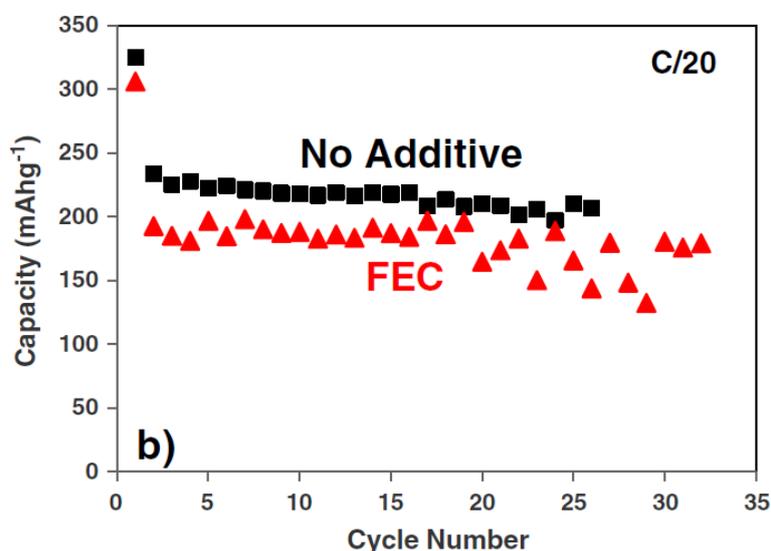


Figure 16. Capacités d'insertion du carbone dur cyclé à C/20 avec 1M NaClO₄ dans EC:PC avec (en rouge) ou sans (en noir) l'additif FEC^[67]

2. Rôle de l'additif FEC

Afin de mieux cerner l'effet de cet additif, des simulations atomistiques ont été entreprises avec et sans FEC sur une électrode de carbone^[121]. Dans cette étude, l'électrolyte étudié est 1M NaPF₆ dans PC. L'ajout d'additif mène à une augmentation de la quantité de NaF formé, ce qui permet d'obtenir une couche de passivation plus lisse. L'épaisseur de la SEI serait également réduite de 32 % en formant une SEI plus compacte. Dans le cas de batteries sodium-ion, la SEI serait composée de deux couches : la première, proche de la

surface de l'électrode négative, serait composée de produits inorganiques tels que Na_2CO_3 et NaF et la deuxième serait composée de produits organiques tels que NaPC et Na_2DMBDC . D'après les résultats de la simulation, les ions F^- introduits par l'ajout de FEC réagiraient préférentiellement avec les composés inorganiques ce qui accroîtrait leur quantité. La stabilité de la couche de passivation serait ainsi améliorée. L'électrolyte 1M NaClO_4 dans PC a été étudié par Vogt *et al.*^[127] en analysant la surface de passivation sur les particules d'étain par spectrométrie photoélectronique X. Sans additif, la présence de NaF dans la couche de passivation est due à la décomposition du liant PVDF ce qui dégrade les performances électrochimiques. Cependant, en présence de FEC, le NaF est formé majoritairement par les ions F^- relargués par l'additif, ce qui évite la dégradation du liant et permet ainsi de conserver l'intégrité de l'électrode.

3. Influence de l'additif FEC sur l'électrode positive

L'influence de l'additif sur les matériaux d'électrodes positives a également été évoquée. Par exemple, Li *et al.*^[128] ont récemment montré que l'ajout de 1 % ou 2 % volumique de FEC améliorerait les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire $\text{Li}_{1,16}[\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}]_{0,84}\text{O}_2$ en supprimant les réactions parasites entre l'électrode positive et l'électrolyte. Cependant, la quantité d'additif doit être optimisée car une quantité trop élevée engendre une diminution du nombre de transport d'ions lithium en raison de la forte viscosité de FEC. Les performances électrochimiques de ce matériau sont recensées sur la Figure 17. Dans cet article, il a été mis en évidence que l'anion PF_6^- forme préférentiellement une liaison avec les molécules de solvant possédant la constante diélectrique la plus élevée. Or si l'on compare les constantes diélectriques de EC, DMC, DEC et FEC, on remarque que c'est l'additif FEC qui a la plus grande valeur. Par conséquent, lorsque le matériau d'électrode positive s'oxyde, les espèces FEC-PF_6^- vont majoritairement se former et seront les plus près de l'électrode. L'impact bénéfique de ces espèces sur le film de passivation de l'électrode positive a pu être mis en lumière par spectroscopie d'impédance^[128].

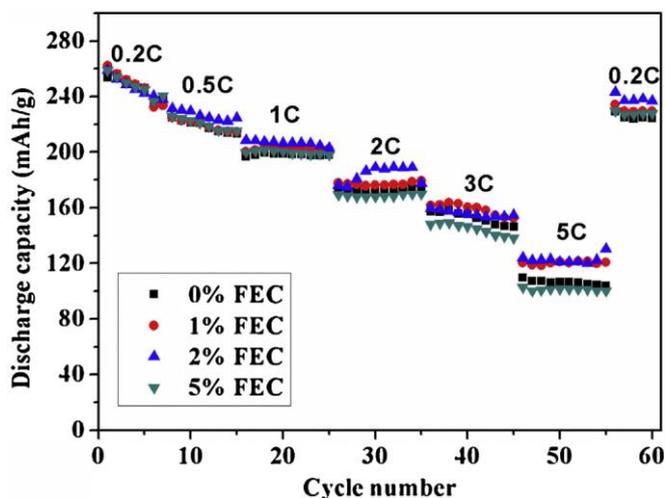


Figure 17. Performances électrochimiques en cyclage et en puissance de l'oxyde lamellaire $\text{Li}_{1.16}[\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}]_{0.84}\text{O}_2$ avec l'électrolyte 1M LiPF_6 dans EC:DMC:DEC (1:1:1) contenant différents pourcentages de FEC^[128]

D. Conclusions sur les électrolytes

Dans cette partie, nous avons pu mettre en valeur les nombreuses combinaisons solvants reportées dans la littérature. Le sel NaPF_6 semble être le meilleur choix à ce jour compte tenu des problèmes de sécurité et de corrosion. La littérature semble converger vers l'électrolyte EC:PC (1:1) avec ajout de DMC et d'additif. Néanmoins, la viscosité d'un tel mélange de solvant peut être un frein à l'application à des systèmes réels. De plus, les différentes études ont montré que, suivant le matériau d'électrode et la gamme de potentiel étudiés, le choix des solvants et/ou des additifs peut être reconsidéré. En effet, la stabilité de la SEI est un paramètre crucial à considérer tant du point de vue de la stabilité en cyclage de l'électrode négative que du point de vue d'éventuelles dégradations de l'électrolyte pouvant engendrer des problèmes sur le fonctionnement de la batterie complète.

IV. Matériaux d'électrodes positives : les oxydes lamellaires

A. Généralités et définitions

Pour les électrodes positives, deux grandes familles de matériaux sont principalement étudiées, les oxydes lamellaires et les polyanions. En effet, leur structure ouverte permet de supporter la taille importante des ions sodium et d'assurer une bonne diffusion de ces ions tout en assurant une stabilité de la structure^[129].

1. Historique des matériaux d'électrodes positives à base de lithium

Comme évoqué dans le bref historique de la partie I. A. de ce chapitre, les batteries Li-ion ont connu un succès exponentiel grâce au système complet $\text{LiCoO}_2 // \text{graphite}$. Cet oxyde lamellaire est largement répandu dans les batteries actuelles car il offre des performances électrochimiques très intéressantes. Néanmoins, le coût total de la batterie reste relativement élevé à cause notamment de la ressource en cobalt qui est limitée et chère. En prévision d'une forte demande de batteries pour des applications véhicules électriques ou hybrides, le remplacement du LiCoO_2 est nécessaire pour diminuer les coûts. Pour cela, différents matériaux sont proposés tels que LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ de structure lamellaire, LiMn_2O_4 de structure spinelle et LiFePO_4 de structure olivine^[130]. Chaque famille de matériaux présente ses avantages et ses inconvénients. En effet, les matériaux de type olivine à base de fer et/ou de manganèse sont très peu coûteux et de faible toxicité, cependant, leur potentiel moyen (environ 3,45 V vs Li^+/Li pour LiFePO_4) reste faible comparé à celui du LiCoO_2 (environ 4 V vs Li^+/Li). La densité d'énergie s'en trouve ainsi considérablement affectée. Concernant le matériau LiMn_2O_4 , la dissolution des ions Mn^{2+} pendant le cyclage entraîne une chute importante de la capacité au cours des cycles. L'utilisation de ce matériau seul n'est donc pas envisageable pour des applications nécessitant une longue durée de vie. Enfin, le développement d'oxydes lamellaires de type $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})\text{O}_2$ a permis d'améliorer considérablement la stabilité en cyclage du matériau LiNiO_2 . Ces deux matériaux représentent la deuxième et la troisième alternative au LiCoO_2 .

2. Nomenclature des oxydes lamellaires

Afin de répertorier tous les oxydes lamellaires, une classification a été proposée par Delmas *et al.*^[131] et est largement adoptée dans la littérature. Dans un oxyde lamellaire de type A_xMO_2 où A est un ion alcalin et M est un (ou plusieurs) métal(-aux) de transition avec des états d'oxydation différents, les octaèdres MO_6 forment des couches de type $(\text{MO}_2)_n$. Trois positions différentes sont possibles pour les atomes d'oxygène, ce qui crée des couches notées A, B ou C. Le nombre de couches différentes est indiqué par un chiffre. Enfin, les ions alcalins se placent entre ces couches de type $(\text{MO}_2)_n$ et peuvent se placer dans les sites octaédriques (notés O), prismatiques (notés P) et tétraédriques (notés T). Une apostrophe peut

également être ajoutée après la lettre O, P ou T lorsqu'il y a une légère distorsion de la structure décrite. Par exemple, la structure de type O3 indique que les couches ont un empilement ABCABC comprenant les ions alcalins dans les sites octaédriques.

3. Problèmes des oxydes lamellaires en cyclage

La simplicité de leur structure en lamelles, les capacités élevées qui peuvent être délivrées et la facilité de synthèse font de ces matériaux les plus répandus dans les batteries Li-ion commerciales^[132]. Cependant, dans le cas du Na-ion, ces avantages sont contrebalancés par des performances électrochimiques encore faibles qui restent à améliorer. En effet, le problème majeur de ces matériaux est l'instabilité de la structure en cyclage due à de fortes sollicitations subies pendant l'insertion et la désinsertion des ions. Par conséquent, les capacités théoriques sont rarement atteignables en pratique car la fenêtre de potentiel est réduite afin de limiter les transformations de phase. Le potentiel moyen de fonctionnement de ces matériaux doit également être augmenté^[132]. Pour toutes ces limitations, deux stratégies sont couramment utilisées dans la littérature. La première consiste à incorporer différents métaux de transition afin d'augmenter le potentiel moyen ou de stabiliser la structure pendant les insertions et désinsertions. La seconde stratégie consiste, cette fois, à introduire des dopants afin de stabiliser la structure. La fraction de ces éléments inactifs doit être la plus faible possible pour ne pas impacter la capacité de manière drastique^[132].

B. Particularités des oxydes lamellaires au sodium

Dans le cadre de cette étude, les matériaux privilégiés sont les oxydes lamellaires de type Na_xMO_2 .

1. Description de la structure initiale

Alors que les oxydes lamellaires au lithium présentent une structure où l'ion alcalin est en position octaédrique ou tétraédrique (coordination 6 ou 4), leurs homologues au sodium préfèrent la coordination 6 à cause de leur taille importante. La structure de ces oxydes lamellaires au sodium est couramment de type P2, P3 ou O3 en fonction du taux de sodium dans la structure^[133]. Ces différences structurales conduisent à une grande variété de

performances électrochimiques entre les oxydes lamellaires au sodium et leurs homologues au lithium. Les détails de chaque type et les structures associées sont donnés dans le Tableau III et sur la Figure 18.

Tableau III. Détails des différents types d'oxydes lamellaires au sodium

Type	Valeur de x dans Na_xMO_2	Empilement	Système cristallin	Groupe d'espace
P2	$x \sim 0,7$	ABBA	Hexagonal	$\text{P6}_3\text{mm}/c$
P3	$x \sim 0,5$	ABBCCA	Trigonal	$\text{R}\bar{3}m$
O3	$0,7 \leq x \leq 1$	ABCABC	Trigonal	$\text{R}\bar{3}m$

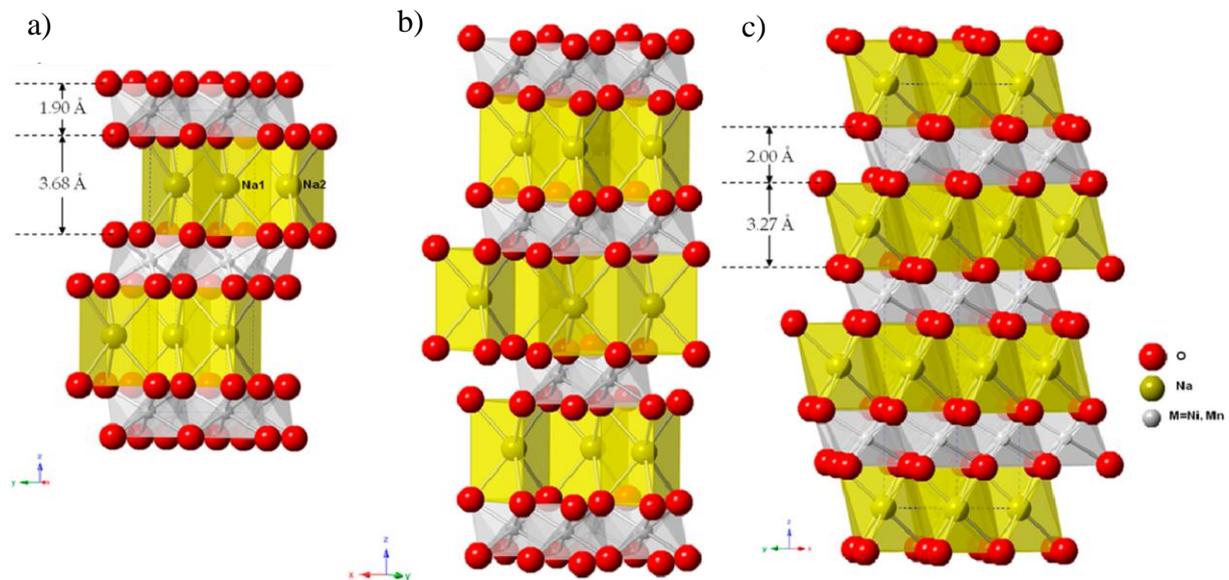


Figure 18. Structure des oxydes lamellaires à base de sodium de type a) P2, b) P3 et c) O3^[134]

2. Evolution de la structure pendant le cyclage

Pendant le cyclage, les paramètres de maille de la structure évoluent de la même façon pour tous les oxydes lamellaires. Lors de la désintercalation du sodium, la distance entre les plans augmente. En effet, les ions sodium insérés entre les plans écrantent la répulsion entre les groupements MO_2 et lors de la désinsertion, les ions sodium restant dans la structure ne suffisent plus à écranter aussi efficacement l'interaction répulsive, ce qui se traduit par une augmentation du paramètre de maille c. En parallèle, la désinsertion d'ions sodium

s'accompagne d'une oxydation du (ou des) métal(-aux) de transition ; ainsi, l'augmentation du degré d'oxydation des métaux M crée un raccourcissement des liaisons M-O des plans MO_2 ^[135]. En diffraction des rayons X, ceci se traduit par une diminution du paramètre de maille a ^{[133],[136],[137]}. Ces fortes contraintes subies par la structure peuvent engendrer des fractures de particules ou des fissures^[138] mais également une amorphisation de la structure du matériau après plusieurs cycles^[139].

La phase O3 permet d'accéder à des capacités de première charge plus élevées en raison d'une plus grande quantité de sodium contenue dans sa structure ($0,7 \leq x \leq 1$ dans Na_xMO_2)^[132]. Cependant, le type P2 est plus stable que le type O3. La faible barrière de diffusion et la conductivité ionique élevée permettent à la phase P2 d'avoir un meilleur comportement en cyclage même si la capacité est légèrement plus faible que celle délivrée par la phase O3. Cette dernière subit de nombreuses transitions de phase pendant le cyclage ce qui pourrait expliquer l'instabilité de sa structure. Concernant la phase P2, une transition de phase à haut potentiel, c'est-à-dire à faible taux de sodium inséré, entraînerait un changement structural d'une géométrie prismatique à une géométrie octaédrique. La nature de cette transition de phase n'est cependant pas clairement déterminée. En effet, en partant de la phase P2, la transition de P2 à O2 ou O6^{[133],[137],[140],[141]} et celle de P2 à OP4^[142] sont proposées. La phase OP4 serait en réalité intermédiaire à la transition de phase $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$ ^[142]. Elle engendrerait un glissement des plans afin de faciliter le passage en O2. La Figure 19 illustre les structures P2, O2 et OP4. En partant de la phase P3, la transition $\text{P3} \rightarrow \text{O3}$ serait plutôt favorisée^[133]. La transition de phase à haut potentiel est en fait très mal cernée car les pics de diffraction de rayons X sont si larges que l'indexation est impossible à réaliser rigoureusement. Dans tous les cas, le passage d'une configuration prismatique à une configuration octaédrique s'effectue par glissement de plans d'oxygènes pour limiter les répulsions entre plans de métaux de transition. Autrement dit, les lacunes d'ions sodium sont plus stables dans les sites octaédriques que dans les sites prismatiques.

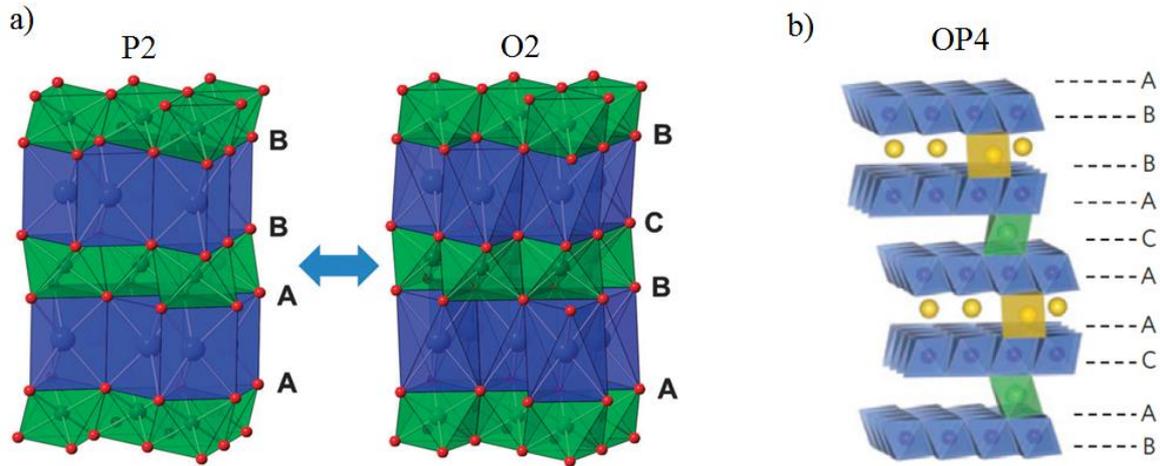


Figure 19. Représentations structurales des phases a) P2 et O2^[140] et b) OP4, phase intermédiaire ayant lieu pendant la transition de phase P2 → O2^[142]

Les problèmes de cyclabilité des oxydes lamellaires sont principalement dus aux nombreuses transformations structurales et à l'ordre entre les ions Na⁺ et les lacunes créées pendant le cyclage^[133]. Comme décrite précédemment, la transition de phase se déroulant à haut potentiel est la plus critique. L'ordre entre les lacunes et les alcalins est plus fréquent dans les composés au sodium que dans les composés au lithium à cause du fort caractère ionique et de la taille importante de l'ion sodium qui entraînent une forte répulsion Na⁺-Na⁺^[143]. Cet ordre est à éviter car il ralentirait la diffusion et diminuerait le nombre de transport des ions^{[144],[145]}.

3. Comparaison des oxydes lamellaires au sodium avec leurs homologues au lithium

Tout d'abord, il est important de noter que, malgré leurs propriétés physico-chimiques semblables, les composés à base de lithium et de sodium peuvent présenter des comportements électrochimiques très différents. Un article paru en 2012 par Kim *et al.*^[146] compare les oxydes lamellaires à base de lithium et ceux à base de sodium. Les composés de type O3 à base de sodium ont des mécanismes de déstabilisation différents - la conversion en structure spinelle et la migration des métaux de transition - de leurs homologues à base de lithium. Alors que la phase O3 des composés au lithium passe spontanément en structure spinelle lors de la désinsertion, son homologue au sodium se convertit plutôt en structure de type P3^{[147],[148]}. En particulier, des calculs d'énergie de formation basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité^[146] montrent que la formation d'une structure spinelle pour les composés au sodium de type Na_{0,5}MO₂ avec M un métal de transition n'est pas favorable,

contrairement à leurs homologues au lithium (voir Figure 20). Par exemple, NaVO_2 peut intercaler et désintercaler $0,5 \text{ Na}^+$ par formule^{[149],[150]} alors que LiVO_2 se convertit spontanément en structure spinelle pendant la délithiation.

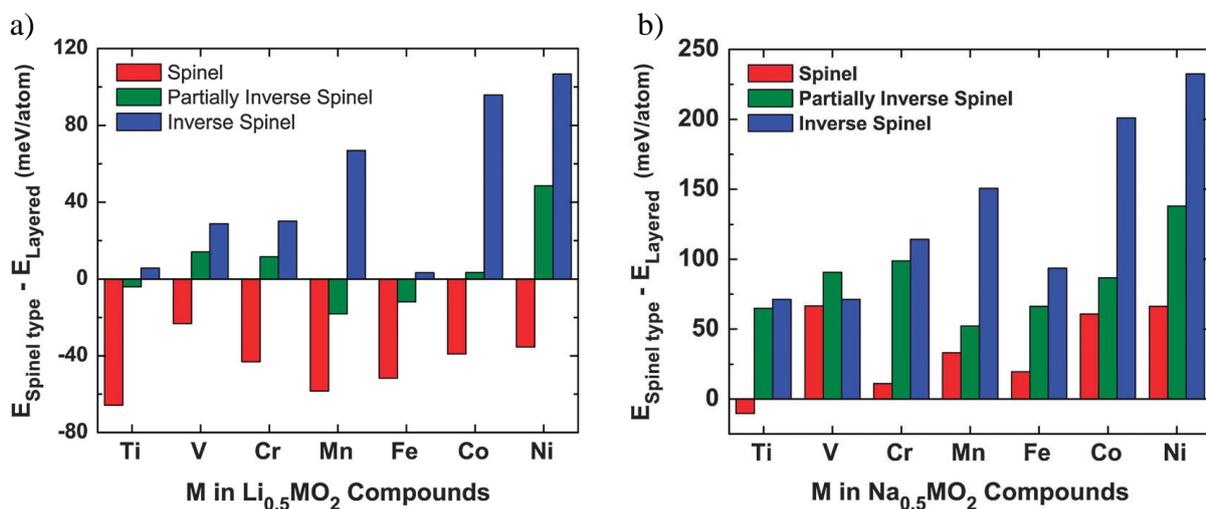


Figure 20. Différence d'énergie par atome entre une structure spinelle et une structure lamellaire de type $\text{A}_{0.5}\text{MO}_2$ pour différents métaux de transition avec a) $\text{A} = \text{Li}$ et b) $\text{A} = \text{Na}$ ^[146]

En raison de ces différents mécanismes de déstabilisation, certains matériaux inactifs au lithium sont cependant actifs au sodium, et inversement. Par exemple, le matériau NaCrO_2 peut atteindre une capacité de 120 mAh.g^{-1} contrairement à son homologue LiCrO_2 qui est électrochimiquement inactif^[151]. Ce dernier peut en réalité délivrer une capacité de première charge d'environ 60 mAh.g^{-1} mais cette capacité est irréversible^[152]. Ceci est expliqué par Komaba *et al.*^[152] par une migration irréversible du Cr(VI) pendant la désinsertion du lithium, migration qui ne se produit pas dans le composé au sodium en raison d'une plus grande distance entre plans CrO_2 et d'une liaison O-O plus longue. D'ailleurs, les simulations théoriques de Kim *et al.*^[146] ont montré que la migration des métaux de transition dans l'inter feuillet serait plus difficile pour les composés au sodium à cause d'une barrière énergétique plus importante. Pour passer d'un site octaédrique à l'autre, un passage par les sites tétraédriques est nécessaire car moins énergétique^[153]. Or, comme expliqué précédemment, la coordination 4 n'est pas favorable aux ions sodium, ce qui rend le passage difficile. Ainsi, la nature de l'alcalin est à l'origine de la migration ou non des métaux de transition^[146].

Autre exemple de différences entre lithium et sodium, alors que le composé LiFeO_2 n'est pas électrochimiquement actif, son homologue au sodium l'est^{[154],[155]}. Ce dernier peut délivrer des capacités réversibles entre 80 et 100 mAh.g^{-1} ^[156].

Pour résumé, la conversion en structure spinelle d'une phase O3 au sodium et une migration des métaux de transition dans les feuillets d'ions sodium ont une très faible probabilité de se produire.

De façon générale, les courbes galvanostatiques des oxydes lamellaires à base de sodium présentent plus de plateaux que leurs homologues au lithium, indiquant de nombreux changements structuraux^[157]. Le Tableau IV compare les oxydes lamellaires au sodium et au lithium à base des deux métaux de transition les plus abondants (Mn et Fe)^[158].

Tableau IV. Récapitulatif des oxydes lamellaires au lithium et au sodium à base de fer et de manganèse^[158]

System	Li				Na			
	Material	Space group	Electrode performance	Remark	Material	Space group	Electrode performance	Remark
Fe(III)	α - LiFeO_2	Fm-3m	inactive		α - NaFeO_2	R-3m	~ 100 mAh.g^{-1} 3.3V	
	β - LiFeO_2	C_2/c	inactive		β - NaFeO_2	Pna2 ₁	inactive	
	γ - LiFeO_2	I4 ₁ /amd	inactive					
Mn(III)	LiMnO_2	Pmmn	130-200 mAh.g^{-1} ca. 3 V	Phase transition into spinel on electrochemical cycle	α - NaMnO_2	C2/m	~ 150 mAh.g^{-1} 2.9 V	Distorted O3-type iso-structural with LiMnO_2
					β - NaMnO_2	Pmmn	active 2.9 V	
Mn(III) + Mn(IV)	LiMn_2O_4	Fd-3m	110-120 mAh.g^{-1} 4,1V		$\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$	P6 ₃ /mmc	~ 200 mAh.g^{-1} 2.8 V	Na-deficient phases
					$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	Pbam	~ 120 mAh.g^{-1} 2.8 V	
					$\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$	C2/m	active 2.5 V	

C. Effet de la nature des métaux de transition

De nos jours, de nombreuses substitutions des métaux de transition sont étudiées. Chaque métal de transition va impliquer des changements structuraux qui vont engendrer des différences de localisation électronique, de structure cristallographique, d'état de spin, etc. En

conséquence de tous ces paramètres, les performances électrochimiques vont être directement modifiées en termes de capacités réversibles, de tenues en cyclage et en puissance et de potentiel moyen^[132].

1. Oxydes lamellaires composés d'un seul métal de transition

L'étude électrochimique des deux composés O3-NaVO₂ et P2-Na_{0,7}VO₂^[159] a montré que le type P2 présente une plus faible polarisation que le type O3, ce qui suggère différents mécanismes d'insertion et de désinsertion. La différence de polarisation est expliquée par une diffusion différente des ions sodium au sein du cristal. En effet, comme expliqué précédemment les ions sodium passent d'un site octaédrique à l'autre via des sites tétraédriques dans la structure de type O3^{[149],[153]} et ce passage n'est pas favorable. Cependant, dans le cas de la structure de type P2, les ions sodium diffuseraient à travers les sites prismatiques en passant par une barrière de diffusion plus faible^[132] d'où la faible polarisation. En outre, il est intéressant de noter que la phase P2 conserve son intégrité tout au long du cyclage, malgré la présence de nombreuses transformations, comme en témoigne la forte évolution des paramètres de maille pendant le cyclage avec l'alternance de domaines mono- et biphasiques^{[159],[160]} (voir Figure 21). La structure O3 atteint une plus grande capacité que la structure P2 (120 mAh.g⁻¹ pour O3 contre 100 mAh.g⁻¹ pour P2), toutes deux stables sur une dizaine de cycles^[159]. Différentes stœchiométries en sodium du composé Na_xVO₂ ont été étudiées tant d'un point de vue structural que d'un point de vue électrochimique^{[149],[161]}.

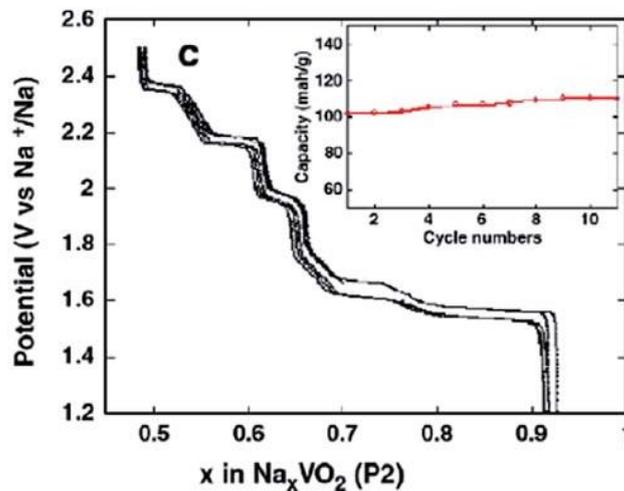


Figure 21. Courbes galvanostatiques du composé P2-Na_{0,7}VO₂ cyclé à C/20^[159]

Concernant les oxydes lamellaires à base de titane, le composé Na_xTiO_2 a été étudié en 1983 par Maazaz *et al.*^[162] montrant que la zone de réversibilité se situe lorsque $0,7 \leq x \leq 1$. Lorsque la désinsertion des ions dépasse $0,3 \text{ Na}^+$, les ions titane peuvent se déplacer des plans (TiO_2) à l'espace inter planaire afin de stabiliser la structure. Cependant, lorsque les ions se réinsèrent, aucune force motrice ne permet aux ions titanes de retourner à leur position initiale, ce qui engendre une forte polarisation pendant la réinsertion. L'oxyde de titane, sous forme de nanotubes, présente une capacité de 150 mAh.g^{-1} avec une bonne cyclabilité (supérieure à 100 cycles) à une densité de courant de 50 mA.g^{-1} . Cette capacité n'est atteinte qu'au bout de 15 cycles. L'efficacité coulombique initiale s'élève à 64 % seulement^[163]. Son potentiel moyen s'élève à $1,5 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$. A cause de la taille de l'ion Na^+ solvaté, les nanotubes doivent avoir un diamètre supérieur à 120 nm pour permettre une bonne réversibilité. Le stockage du sodium est, pour ce matériau, issu d'un mécanisme capacitif. Les nanotiges de TiO_2 synthétisées par Ramadoss et Kim^[164] ont permis d'améliorer le transport de charge par rapport à des nanoparticules sphériques. Des travaux récents de Wu *et al.*^[75] ont mené à d'intéressantes performances électrochimiques sur des nanoparticules de TiO_2 : à un régime de $5,5\text{C}$ (c'est-à-dire $1,85 \text{ A.g}^{-1}$), une capacité de 100 mAh.g^{-1} est atteinte pendant plus de 1 000 cycles sans une chute de capacité notable. Il est à noter qu'avec leur potentiel intermédiaire, les oxydes de titane peuvent être des matériaux d'électrodes positives et négatives.

L'oxyde lamellaire à base de chrome a été revisité par Ding *et al.*^[165] en étudiant l'influence d'un recouvrement de carbone à la surface des particules de NaCrO_2 . Une couche de carbone de quelques dizaines de nanomètres permet d'améliorer clairement les performances de ce matériau comparativement à ce qui a été reporté dans la littérature^{[148],[152]}. Ce recouvrement permet à la matière active et à l'électrolyte de ne plus être en contact direct^[166] et d'améliorer la conductivité électronique. Par conséquent, la polarisation est réduite et la rétention de capacité est améliorée. Celle-ci s'élève à 115 mAh.g^{-1} au premier cycle et elle est maintenue à 110 mAh.g^{-1} après 40 cycles. Récemment, les performances électrochimiques ont pu être davantage améliorées par Yu *et al.*^[167]. Avec un pourcentage massique de 3,4 % de carbone, NaCrO_2 délivre une capacité réversible de 120 mAh.g^{-1} à 20 mA.g^{-1} au premier cycle. 90 % de la capacité est maintenue au bout de 300 cycles. Enfin, même à un régime de 150C , la capacité s'élève à 100 mAh.g^{-1} . La Figure 22 compare les performances électrochimiques de NaCrO_2 avec et sans recouvrement de carbone.

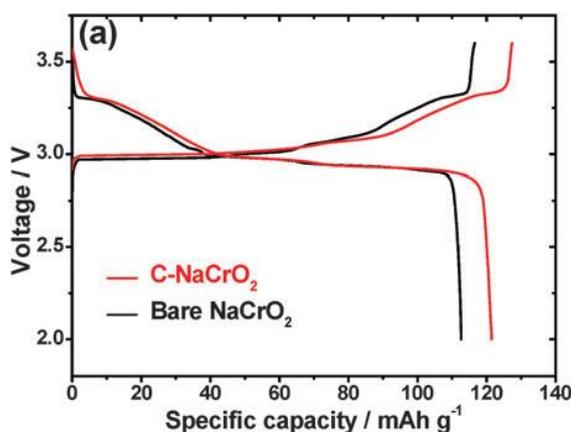


Figure 22. Comparaison des performances électrochimiques de NaCrO₂ avec (en rouge) et sans (en noir) recouvrement de carbone, à 20 mA.g⁻¹ avec l'électrolyte 0,5M NaPF₆ PC:FEC (98:2)^[167]

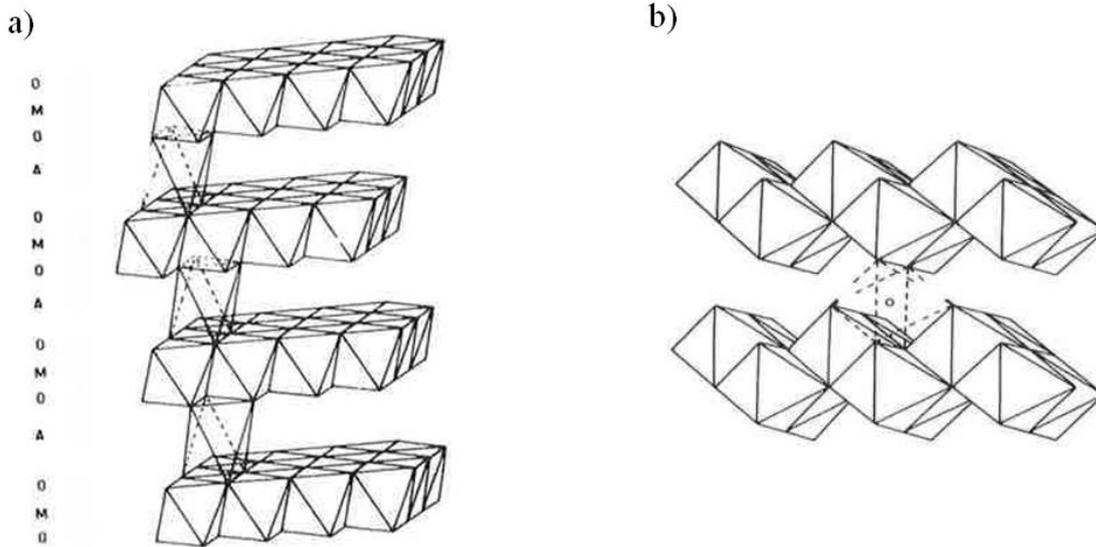
L'influence de la fenêtre de potentiel a été étudiée par Vassilaras *et al.*^[168] avec le composé O3-NaNiO₂ de structure monoclinique. Lorsque ce composé est oxydé jusqu'à 4,5 V, une capacité de première charge très élevée de 200 mAh.g⁻¹ est atteinte. Cependant, l'efficacité coulombique initiale (environ 75 %) et la stabilité en cyclage sont faibles. Lorsque la borne à haut potentiel est abaissée à 3,75 V, une capacité stable de 120 mAh.g⁻¹ est obtenue sur une vingtaine de cycles. Des analyses de diffraction des rayons X ont montré la présence d'une phase supplémentaire formée au-dessus de 4 V qui pourrait expliquer l'excès de capacité lors de la première charge, en plus de la décomposition de l'électrolyte. Cependant, cette phase, non identifiée par les auteurs semble ne pas pouvoir désinsérer les ions sodium. Enfin, la décomposition de l'électrolyte NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) a été observée à 4 V. Cet électrolyte a mené aux meilleures performances électrochimiques concernant le matériau NaNiO₂ en comparaison avec les électrolytes NaClO₄ dans PC et NaBF₄ dans EC:DMC^{[148],[169],[170]}. Le fait de travailler sur le couple redox Ni²⁺/Ni⁴⁺ permet d'atteindre des potentiels moyens plus élevés. Les différentes transitions de phase ont pu être identifiées par diffraction des rayons X in situ en précisant la composition de chaque phase^[171].

En 1981, Delmas *et al.*^[147] ont étudié la structure de Na_xCoO₂ avec 0,5 < x < 1. L'oxyde lamellaire Na_xCoO₂ ayant un comportement semi-conducteur, une addition de graphite est nécessaire afin d'augmenter la conductivité électronique au sein de l'électrode. La densité d'énergie théorique de Na_{0,7}CoO_{1,96} en demi-pile s'élève à 260 Wh.kg⁻¹ de matière active^[147]. La phase P2-Na_{0,7}CoO_{2-y} a été, par la suite, étudiée par Molenda *et al.*^[172], en

comparant ses propriétés électroniques et électrochimiques. Une relation a été établie entre la non stœchiométrie des atomes d'oxygène (valeur de y) et la quantité de sodium intercalée. Plus y est élevé, plus il y a d'électrons dans le cristal. Cependant, lorsque la température augmente, les trous deviennent des porteurs de charge supplémentaires et vont ainsi se recombinaison avec les électrons. Dans ce cas, la concentration en électrons décroît et entraîne ainsi une diminution de la conductivité électronique du matériau. Le groupe de recherche déduit de cette étude que plus la déviation de la stœchiométrie est faible, plus la concentration en trous est élevée et ainsi la quantité de sodium insérée est plus élevée par équivalent du nombre de moles d'électrons^[173]. Récemment, les nombreuses transitions de phase du matériau $P2-Na_xCoO_2$ ont pu être précisément identifiées grâce aux travaux de Berthelot *et al.*^[174].

Dans l'objectif de développer une technologie d'accumulateurs à coût réduit et faible impact environnemental, de nombreuses recherches sont préférentiellement orientées vers des oxydes lamellaires pauvres en cobalt et contenant des éléments plus intéressants en termes d'abondance tels que le fer ou le manganèse^{[141],[142],[143],[175]}.

Pour toutes ces raisons, les oxydes de manganèse sont l'objet d'intenses recherches grâce au couple d'oxydo-réduction Mn^{4+}/Mn^{3+} . Cependant, la présence de Mn^{3+} de structure électronique $(t_{2g})^3(e_g)^1$ induit un fort effet Jahn-Teller qui engendre une distorsion de la structure^{[176],[177]}. Les oxydations et réductions successives du manganèse au cours des cycles entraînent de fortes contraintes sur le matériau conduisant à la présence de nombreux plateaux sur la courbe galvanostatique^{[178],[179]}. L'oxydation du manganèse à l'état +4 est ainsi recherchée à l'état initial afin de diminuer voire d'inhiber les distorsions structurales. Ceci est possible en synthétisant l'oxyde dans des conditions oxydantes^[180]. Au niveau des performances électrochimiques, le matériau $NaMnO_2$ peut se présenter sous deux formes, α et β , possédant des structures lamellaires très différentes^[136](Figure 23). Les formes α et β sont obtenues à 700 °C et 900 °C respectivement.



Les deux structures du matériau Na_xMnO₂ ont été comparées par Mendiboure *et al.*^[136] dans les années 1980. Les courbes galvanostatiques des deux formes sont très différentes : dans la fenêtre de potentiel 1,5 V - 3,5 V vs Na⁺/Na, les taux de sodium échangés correspondent à 0,23 Na⁺ et 0,15 Na⁺ pour les formes α et β respectivement. Entre 2 V et 3,8 V, le composé α -NaMnO₂ délivre une capacité en décharge de 185 mAh.g⁻¹ au premier cycle à un régime de C/10. La capacité est maintenue à 132 mAh.g⁻¹ après 20 cycles^[181]. En 2002, l'oxyde lamellaire Na_{0,6}MnO₂ a été cyclé en atteignant une capacité d'environ 150 mAh.g⁻¹ à 0,1 mA.cm⁻² entre 2 V et 3,8 V^[139]. Cependant, la capacité chute très rapidement au bout de 8 cycles à cause d'une amorphisation de la structure. Récemment, le matériau NaMnO₂ a été synthétisé sous la forme d'inter croissance des deux polymorphes α et β et a montré des performances électrochimiques très intéressantes^[178]. Une capacité de première charge d'environ 190 mAh.g⁻¹ a été obtenue à 10 mA.g⁻¹ entre 2 V et 4,2 V vs Na⁺/Na. Après 100 cycles, la capacité est maintenue à 100 mAh.g⁻¹. Le potentiel moyen de ce matériau est de 2,8 V approximativement.

Comme NaMnO₂, l'oxyde lamellaire à base de fer comporte également deux formes α et β . Alors que la dernière ne semble pas électrochimiquement active, la forme α permet d'atteindre une capacité réversible d'environ 85 mAh.g⁻¹ sur trois cycles à 0,2 mA.cm⁻²^[182]. En 2012, Yabuuchi *et al.*^[156] ont montré que la réversibilité de NaFeO₂ était très dépendante

de la borne de coupure à haut potentiel. La réversibilité est dégradée lorsque le potentiel de coupure est supérieur à 3,5 V (voir Figure 24). Lorsque le composé est cyclé entre 2,5 V et 3,4 V, la capacité de première décharge atteint 80 mAh.g^{-1} et est maintenue sur une trentaine de cycles pour atteindre une capacité de 70 mAh.g^{-1} à 12 mA.g^{-1} . Le problème de stabilité en cyclage de ces oxydes lamellaires à base de fer a été expliqué par Lee *et al.*^[183] en 2015. Des analyses par spectroscopie Mossbauer *ex situ* ont montré que le degré d'oxydation +IV du fer n'était pas stable chimiquement dans l'environnement de la cellule électrochimique. Ce problème de stabilité engendrerait une réduction spontanée d'une part importante des ions Fe^{4+} en ions Fe^{3+} , accompagnée d'une dégradation continue de l'électrolyte. Ce matériau a également permis de mettre en lumière l'importance de la voie de synthèse choisie dans l'optimisation des performances électrochimiques^[155]. En effet, la voie hydrothermale et la voie solide ont mené à différents matériaux en termes de morphologie et de taille de particules et par conséquent, les performances électrochimiques ont pu être modulées en fonction des conditions de synthèse.

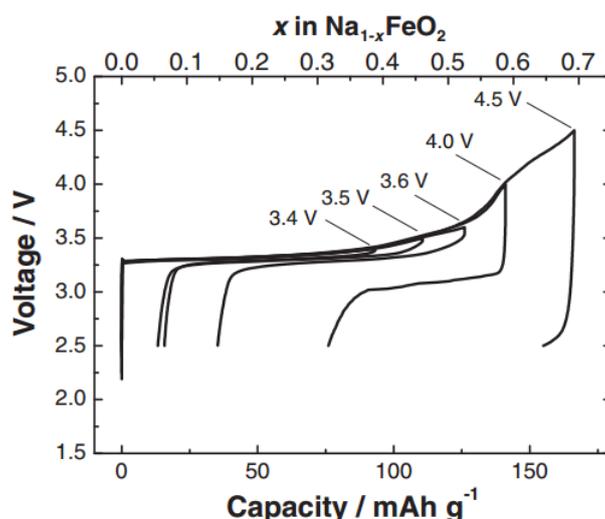


Figure 24. Courbe galvanostatique du composé NaFeO_2 du premier cycle avec différentes bornes hautes de coupure^[156]

2. Oxydes lamellaire composés de plusieurs métaux de transition

L'addition de lithium, cobalt ou nickel dans un composé de type Na_xMnO_2 entraîne la suppression de l'effet Jahn Teller des ions Mn^{3+} , ce qui permet d'avoir une structure P2 non distordue^[184]. En raison de sa toxicité et de son coût élevé, les oxydes lamellaires à base de cobalt ne seront pas développés dans la suite de cette étude bibliographique.

Dans l'optique de synthétiser un matériau composé de métaux de transition abondants, l'oxyde lamellaire $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ a été étudié par de nombreux groupes de recherche^{[132],[142],[185],[186],[187]}. Yabuuchi *et al.*^[142] ont obtenu une capacité réversible de 190 mAh.g^{-1} avec un potentiel moyen de $2,75 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$. Même après 30 cycles, la capacité se maintient à 150 mAh.g^{-1} . La chute de capacité est attribuée à la transition de phase de P2 à OP4 pendant la désinsertion des ions. Ce matériau représente l'un des matériaux d'oxydes lamellaires les plus prometteurs car il permet de délivrer une forte capacité avec un potentiel moyen élevé tout en étant intéressant en termes de ressources et de coût^[143]. Les courbes galvanostatiques de ce matériau sont montrées sur la Figure 25. La faible polarisation laisse supposer des réactions d'insertion et de désinsertion faciles des ions. En parallèle de $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, le matériau $\text{O3-Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ a été étudié mais n'atteint cependant que des capacités de l'ordre de $100 - 110 \text{ mAh.g}^{-1}$ avec une forte polarisation entre la charge et la décharge.

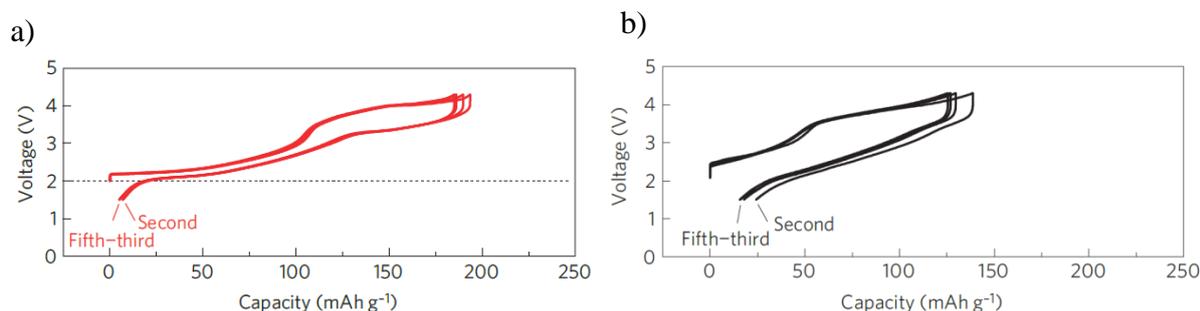


Figure 25. Courbes galvanostatiques des matériaux a) $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ et b) $\text{O3-Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ cyclés à 12 mA.g^{-1} entre $1,5$ et $4,3 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$. Le 1^{er} cycle n'est pas tracé sur le graphe par souci de simplification^[142].

Les performances électrochimiques obtenues par Yabuuchi *et al.* ont été légèrement améliorées par Xu *et al.*^[187] en synthétisant ce même matériau par voie sol-gel. Dans la fenêtre de potentiel $1,5 - 4 \text{ V}$, une capacité initiale de première désinsertion de 110 mAh.g^{-1} est atteinte à 13 mA.g^{-1} et la rétention de capacité s'élève à $98,2 \%$ après 50 cycles. Même à 130 mA.g^{-1} , la capacité initiale d'environ 91 mAh.g^{-1} est maintenue à $99,6 \%$ après 50 cycles.

Pour un même composé, différentes structures peuvent être obtenues en fonction de la température de calcination. Par exemple, pour le matériau $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, les structures P3 et P2 sont obtenues lorsque les températures de synthèse sont fixées à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ et $900 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivement^[134]. Une inter croissance de ces deux phases est également observée lorsque la

température de calcination est proche de 700 °C^{[134],[188]}. L'ordre des métaux de transition a été identifié dans les structures de type T2, P2 et P3^{[134],[189]}. Cependant, dans le cas de cette dernière, la diffraction de neutrons a révélé des zones dans lesquelles se trouvent des défauts d'empilements des feuillets MO₂ ordonnés^[189].

Gonzalo *et al.*^[190] ont effectué la même constatation avec le composé Na_{2/3}[Fe_{2/3}Mn_{1/3}]O₂. Deux voies de synthèse différentes ont mené à ce même matériau mais la structure est soit de type O3 ou soit de type P2. En partant de carbonates, la phase P2 est favorisée alors que le type O3 est synthétisé à partir de précurseurs hydroxydes. Les comportements électrochimiques des deux structures sont similaires mais des différences sont malgré tout notables. En particulier, le potentiel moyen de la phase P2 est plus élevé que celui de la phase O3. De plus, contrairement à la phase O3, la polarisation de la phase P2 est accrue pour le couple Fe³⁺/Fe⁴⁺ et réduite pour le couple Mn³⁺/Mn⁴⁺. La phase O3 montre cependant une meilleure tenue en puissance.

Le nickel, introduit dans un oxyde lamellaire, travaille sur les couples redox Ni²⁺/Ni³⁺/Ni⁴⁺ ce qui permet d'obtenir des potentiels moyens relativement hauts mais engendre cependant de nombreux plateaux.

La structure du matériau P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ a été détaillée par Lu et Dahn^[137] en 2001 par diffraction des rayons X *in situ*. Lorsque $x \geq 1/3$, la phase P2- Na_x[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ est pure. A partir de $x = 1/3$, des défauts structuraux de type O2 sont présents et deviennent de plus en plus nombreux jusqu'à la fin de la charge. Ceci crée un domaine biphasique de P2-Na_{1/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ et de O2-[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ clairement observé avec un long plateau à 4,2 V vs Na⁺/Na. La capacité de première charge de ce matériau atteint 160 mAh.g⁻¹ entre 2 V et 4,45 V à une densité de courant de 5 mA.g⁻¹. Plusieurs travaux sur le composé Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ ont permis de bien cerner sa structure^{[134],[189],[191],[192]}. Ce matériau possède une capacité théorique de 173 mAh.g⁻¹ basée sur le couple redox Ni²⁺/Ni⁴⁺. Des études par diffraction des rayons X accompagnées d'un affinement Rietveld ont permis de révéler la sur-structure du composé. Une sur-structure est observée lorsque les métaux de transition des couches MO₂ sont ordonnés de telle sorte qu'il est possible de redéfinir une maille, plus grande que la maille élémentaire, permettant de décrire le cristal. La maille élémentaire hexagonale définie par les paramètres de maille a et c peut être redéfinie par une maille dont les paramètres sont a' et c' où $a' = \sqrt{3} a$ et $c' = c$. La Figure 26 permet de clarifier

ces différentes notions^[193]. Cet ordre entre les métaux de transition est établi lorsque les rayons ioniques des métaux de transition sont différents. Par exemple, la différence entre les rayons de Ni^{2+} et Mn^{4+} ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ et $r(\text{Mn}^{4+}) = 0,53 \text{ \AA}$) est suffisamment significative pour engendrer un ordre entre ces deux métaux. Cet ordre permet en fait de minimiser les interactions répulsives entre les cations Mn^{4+} ^[189]. Par contre, les rayons de Co^{3+} et de Mn^{4+} ($r(\text{Co}^{3+}) = 0,545 \text{ \AA}$) sont proches ce qui ne permet pas un ordre entre ces deux cations^[192]. Une sur-structure de $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ est observée en diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron avec la détection de trois petits pics à $7,23^\circ$, $7,54^\circ$ et $7,8^\circ$. Puisque la diffraction des rayons X ne peut faire la différence entre le nickel et le manganèse, la sur-structure est attribuée, par les auteurs, à un ordre des ions sodium dans l'inter feuillet^[177].

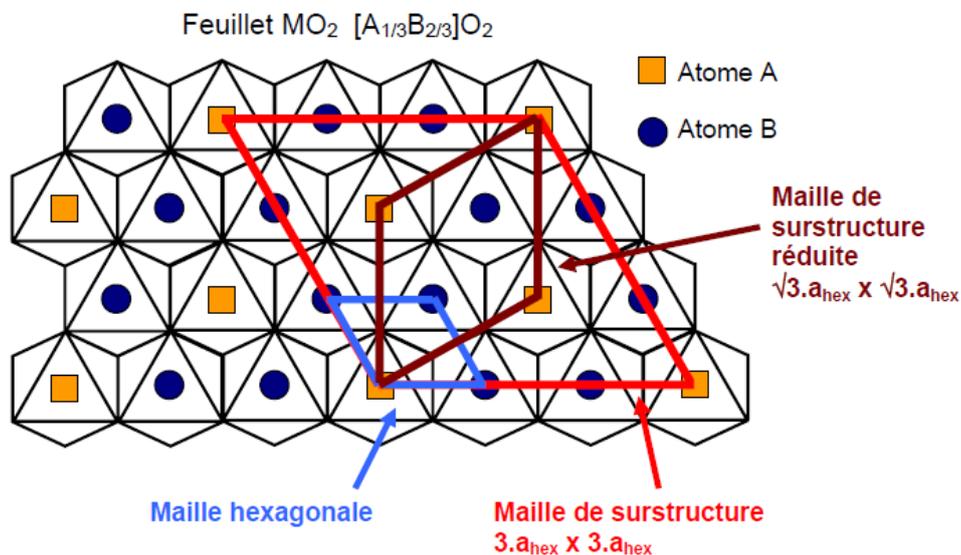


Figure 26. Représentation schématique d'une sur-structure observée sur un plan de métaux de transition MO_2 ^[193]

En 2013, Lee *et al.*^[140] ont obtenu une capacité de première charge de 190 mAh.g^{-1} avec $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ à C/100 entre 2,3 V et 4,5 V vs Na^+/Na . L'excès de capacité (190 mAh.g^{-1} contre 173 mAh.g^{-1} en théorie) est attribué à une décomposition probable de l'électrolyte au-dessus de 4,4 V. Comme l'avaient déjà observé Lu et Dahn^[137] en 2001, la phase P2 est la plus stable dans la région $1/3 < x < 2/3$ et O2 est la plus stable lorsque $x < 1/3$. A partir de 4,2 V (c'est-à-dire à partir de $x = 1/3$), deux plans d'oxygènes glissent sans rompre les liaisons O-M pour obtenir la phase O2 (voir Figure 19). Un long plateau à 4,22 V est observé pour ce composé, reflétant ainsi la coexistence des deux phases P2 et O2. Lorsque le sodium est progressivement désintercalé de la structure, les ions Ni^{2+} subissent la transition

$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{3,5+}$ alors que les ions manganèse restent à l'état d'oxydation +IV pendant tout le cyclage. Afin d'éviter la transformation de la phase P2 en la phase O2, le potentiel de coupure est fixé à 4,1 V. Cependant, l'abaissement de la borne haute de coupure diminue nettement la capacité : en charge, une capacité de 87 mAh.g^{-1} et une capacité de 82 mAh.g^{-1} sont atteintes à C/20 et C/5 respectivement. Dans cette gamme de potentiel, la rétention de la capacité est très importante et s'élève à 92 % après 50 cycles. La Figure 27 montre les performances électrochimiques de ce composé avec les deux bornes hautes de coupure, 4,5 V et 4,1 V.

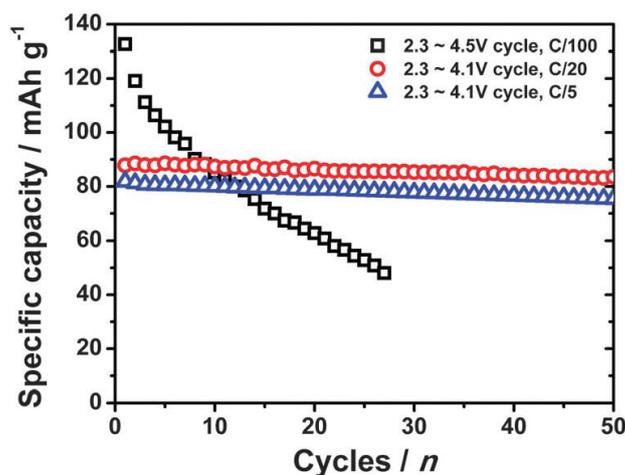


Figure 27. Performances électrochimiques du composé $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ avec deux bornes de potentiels différentes (2,3 V - 4,5 V et 2,3 V - 4,1 V) et trois régimes différents (C/100, C/20, C/5)^[140]

Ces différentes études menées sur le composé $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ mettent en valeur le fort impact de la transition de phase à haut potentiel de la structure prismatique à la structure octaédrique.

L'effet de la fenêtre de potentiel a également été évalué pour les oxydes lamellaires de ratio 1:1 en Ni:Mn^[194]. Le composé O3- $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ délivre une capacité de première charge de 125 mAh.g^{-1} entre 2,2 et 3,8 V à une densité de courant de 24 mA.g^{-1} . Au cours de la charge, les plans $[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}]\text{O}_2$ glissent sans rompre les liaisons Ni-O et Mn-O ce qui induit l'apparition d'une phase prismatique P3. L'élargissement des pics des diffractogrammes obtenus pendant le cyclage montre que la structure P3 contient de nombreux défauts d'empilement. Des mesures de spectrométrie d'absorption des rayons X ont montré que seuls les ions nickel étaient chimiquement actifs, les ions manganèse étant tous à l'état d'oxydation +IV.

La solution solide O3-NaNiO₂-NaFeO₂ a été testée dans le but d'améliorer la stabilité du composé NaFeO₂^[195]. En particulier, le matériau NaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₂ a permis de diminuer nettement la polarisation et d'améliorer la rétention de capacité. Une capacité initiale de 135 mAh.g⁻¹ est maintenue à 74 % au bout de 30 cycles, entre 2 et 3,8 V. L'amélioration des performances électrochimiques s'explique par le fait que le couple redox Ni³⁺/Ni⁴⁺ contribue en grande partie à la capacité en supprimant la formation des ions Fe⁴⁺ instables.

Différents oxydes lamellaires composés de trois métaux de transition ont été étudiés dans la littérature. Sathiya *et al.*^[196] ont synthétisé l'oxyde lamellaire ternaire Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ de structure O3. Lors de la désinsertion du sodium dans cette structure, une alternance de domaines biphasiques et monophasiques est observée : O3 → O1 → P3 → P1 avec une augmentation du paramètre de maille c alors que le paramètre a reste quasiment inchangé. Il est à relever que la cinétique des ions sodium est lente dans ce matériau. Une capacité de 120 mAh.g⁻¹ à un régime de C/10 pendant 50 cycles est atteinte lorsque les électrodes sont cyclées entre 2 et 3,75 V.

Le matériau lamellaire P2-Na_{0,67}[Mn_{0,65}Co_{0,20}Ni_{0,15}]O₂ a montré une importante capacité réversible de 141 mAh.g⁻¹ qui a légèrement diminué jusqu'à 125 mAh.g⁻¹ après 50 cycles^[197].

En plus de Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ cité précédemment, Kim *et al.*^[198] ont remplacé le cobalt par le fer, qui est un élément très peu cher. Ce type de composés ternaire a également été étudié par d'autres groupes de recherche^{[199],[200]}. Par exemple, le composé Na_{0,5}[Ni_{0,23}Fe_{0,13}Mn_{0,63}]O₂ montre une capacité réversible initiale d'environ 190 mAh.g⁻¹ à 50 mA.g⁻¹ entre 1,5 et 4,6 V^[200]. La capacité est maintenue à 150 mAh.g⁻¹ après 70 cycles. La bonne stabilité en cyclage est attribuée à une faible présence de la transition de la phase P2 à la phase O2.

D. Incorporation de dopants

Dans le but de stabiliser la structure de l'oxyde lamellaire, l'incorporation de dopants telle que du lithium, du magnésium, de l'aluminium, du titane, etc peut être une solution efficace^{[132],[145],[201],[202],[203]}.

La substitution de nickel par du lithium dans le matériau Na_x[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ a permis d'atteindre des capacités de 115 mAh.g⁻¹ entre 2 et 4,4 V avec une rétention de la capacité s'élevant à 91 % après 50 cycles^[204]. Cet ajout de lithium dans le composé permet de retarder

la transformation de phase P2-O2 à haut potentiel et de stabiliser la structure pendant le cyclage grâce à la migration réversible du lithium des couches de métaux de transition vers les couches de sodium. Le matériau P2-Na_{5/6}[Li_{1/4}Mn_{3/4}]O₂ a même permis de dépasser légèrement la capacité de Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ pour atteindre 190 mAh.g⁻¹ entre 1,5 et 4,4 V à 10 mA.g⁻¹[141].

En 2014, plusieurs études ont conclu sur l'effet positif de l'ajout de magnésium sur les courbes galvanostatiques. Par exemple, Billaud *et al.*[205] ont montré que 5 % de magnésium suffisait pour pouvoir obtenir des courbes galvanostatiques moins polarisées. Malgré une légère diminution de la capacité due à l'ajout d'éléments électrochimiquement inactifs, le magnésium permet de stabiliser la structure ce qui améliore la rétention de capacité au cours des cycles. En particulier, le composé P2-Na_{0,67}Mn_{0,8}Mg_{0,2}O₂ montre une capacité réversible de 150 mAh.g⁻¹ stable sur 25 cycles à 12 mA.g⁻¹ entre 1,5 et 4 V. En effet, l'addition de magnésium favorise la présence des ions Mn⁴⁺ au détriment des ions Mn³⁺ ce qui diminue les distorsions structurales causées par l'effet Jahn Teller des ions Mn³⁺. La Figure 28 compare les performances électrochimiques du matériau Na_{0,67}Mn_{0,8}Mg_{0,2}O₂ et celles du matériau non substitué de magnésium[205]. Le groupe de Komaba a synthétisé le composé Na_{0,67}Mn_{0,72}Mg_{0,28}O₂ et a obtenu une capacité de première décharge de 220 mAh.g⁻¹ lorsque la cellule est cyclée entre 1,5 et 4,4 V à 10 mA.g⁻¹[206].

Comme le magnésium, l'incorporation de titane a permis d'améliorer la rétention de capacité. Le matériau O3-NaTi_{0,5}Ni_{0,5}O₂ a mené à une capacité de première décharge de 120 mAh.g⁻¹ à 20 mA.g⁻¹ entre 2 et 4,7 V. Une excellente rétention de capacité s'élevant à 93 % est obtenue au bout de 100 cycles[207]. Le potentiel moyen du composé atteint 3,1 V. Des performances électrochimiques similaires ont été observées en ajoutant une fraction de titane dans le composé Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂[208]. Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour le composé Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O₂ en atteignant des capacités réversibles de 120 mAh.g⁻¹ stables sur 20 cycles à une densité de courant de 24 mA.g⁻¹ entre 2,5 et 4,35 V. Le potentiel de décharge moyen atteint environ 3,7 V.

Une substitution partielle du cobalt par de l'aluminium dans le composé P2-Na_{0,67}[Mn_{0,65}Co_{0,20}Ni_{0,15}]O₂ a permis d'améliorer la stabilité en cyclage, d'augmenter le potentiel de travail et d'améliorer les performances cinétiques de ce matériau[197].

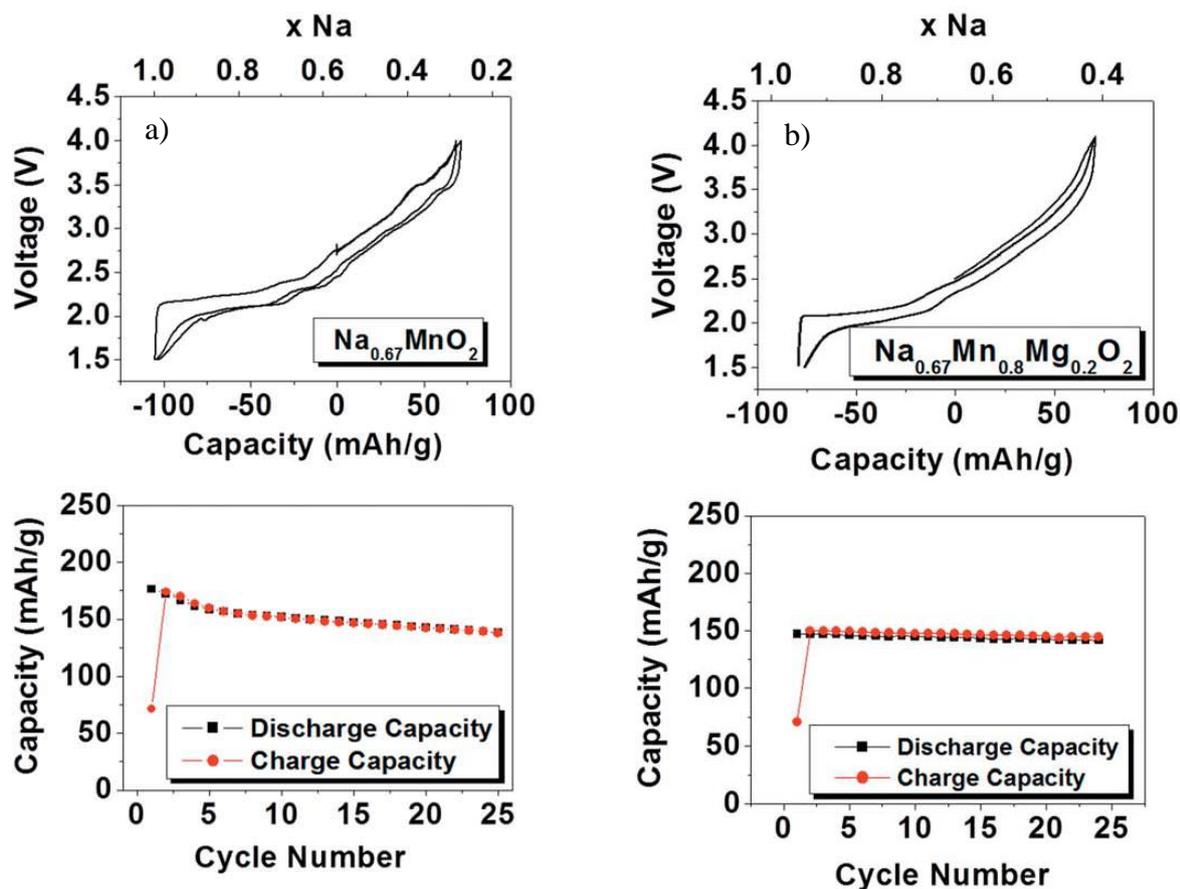


Figure 28. Comparaison des performances électrochimiques en cyclage galvanostatique sur 25 cycles à 12 mA.g^{-1} entre 1,5 et 4 V des composés a) $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ et b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$ [205]

E. Sensibilité des oxydes lamellaires à l'air

Les oxydes lamellaires sont très sensibles à l'air ce qui pose de nombreux problèmes en pratique pouvant limiter leur utilisation dans les batteries commerciales. Le groupe de Nazar^[209] a étudié la sensibilité du composé $\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_2$ à l'eau, au dioxyde de carbone et au dioxygène. Lorsque la synthèse et la fabrication des électrodes sont entièrement protégées de l'air, le matériau montre de meilleures capacités réversibles et une plus faible polarisation. A 13 mA.g^{-1} , une capacité de 200 mAh.g^{-1} est atteinte au premier cycle et maintenue à 65 % au bout de 50 cycles. La chute de capacité est attribuée à la conversion de la phase P2 à la phase OP4 se déroulant au-delà de 4,1 V vs Na^+/Na . Cette transition de phase est reportée comme réversible^[186] mais impacte, malgré tout, la stabilité du matériau en cyclage. Le même composé a été stocké sous air pendant une semaine. La présence de carbonates a été détectée par microscopie électronique à balayage à cause de quantités importantes en CO_2 et H_2O adsorbées à la surface du matériau. Cette présence de carbonates

engendre une polarisation accrue sur la courbe galvanostatique. L'incorporation de nickel a permis de diminuer la réactivité du matériau à l'air et plus particulièrement au CO₂.

L'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets de métaux de transition^{[134],[139]} a été étudiée par Lu et Dahn^[210] pour la famille de matériaux P2-Na_{2/3}[Co_xNi_{1/3-x}Mn_{2/3}]O₂ pour $x = 0, 1/6, 1/3$. Une phase hydratée a été observée par diffraction des rayons X seulement pour les matériaux contenant du cobalt. Les auteurs justifient cela par le fait que la sur-structure observée pour P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂^[191] entraîne une forte interaction entre les plans MO₂ ce qui empêche une insertion de molécules d'eau. Cependant, l'addition de cobalt supprime l'ordre entre les métaux de transition, ce qui diminue les interactions entre les feuillets et permet ainsi une intercalation d'eau. Cette phase hydratée est réversible car un simple chauffage à 200 °C permet de retrouver la phase initiale. Buchholz *et al.*^[211] ont également étudié la sensibilité à l'eau du matériau P2/P3-Na_xNi_{0,22}Co_{0,11}Mn_{0,66}O₂. Des analyses en diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ* ont abouti à différents résultats. A faible taux de sodium ($x < 0,33$), le matériau a une forte tendance à insérer des molécules d'eau entre les feuillets de métaux de transition. Cependant, lorsque $x > 0,33$, aucune insertion de molécules d'eau n'est observée. La diffraction des rayons X *in situ* a montré que, lorsque le potentiel atteint environ 4,3 V vs Na⁺/Na, les réflexions (00l) disparaissent ce qui montre la transition d'une phase prismatique à une phase octaédrique. Cependant, les raies correspondant à la phase O ne sont pas visibles, ce qui ne permet pas de l'identifier précisément. La diffraction des rayons X *ex situ* montre, quant à elle, une forte tendance du matériau à capter les molécules d'eau. A 4 V, c'est-à-dire à faible taux de sodium, deux pics supplémentaires à 12,56° et 25,30° sont repérés et attribués à une phase hydratée. Ces pics correspondent aux réflexions (00l)' indiquant une augmentation de la distance entre feuillets due à l'intercalation de molécules d'eau.

F. Conclusions sur les oxydes lamellaires

Les oxydes lamellaires cités dans cette partie bibliographique représentent une liste non exhaustive des travaux entrepris dans la quête d'une électrode positive performante. De nombreuses combinaisons de métaux de transition ont été testées mais la stabilité en cyclage reste encore à améliorer. Un oxyde lamellaire constitué d'un seul métal de transition ne semble pas pouvoir répondre à toutes les conditions nécessaires au développement et à la commercialisation de batteries Na-ion. Néanmoins, l'incorporation de deux ou trois métaux

de transition pourrait permettre d'atteindre des capacités relativement élevées, stables au cours du cyclage, avec un potentiel moyen élevé. En plus de la composition de l'oxyde lamellaire, la voie de synthèse et la température de calcination influencent fortement la structure du matériau, et par conséquent, les performances électrochimiques^[133].

V. Systèmes complets Na-ion

Bien que la plupart des matériaux d'électrodes développés dans les laboratoires de recherche soient d'abord testés face à du sodium métal, certains groupes expérimentent leurs électrodes en configuration Na-ion, c'est-à-dire en couplant un matériau d'électrode négative autre que du sodium métal avec un matériau d'électrode positive. Quelques exemples de systèmes complets Na-ion oxyde lamellaire // carbone dur sont détaillés par la suite. La combinaison de ces deux matériaux est l'une des plus prometteuses pour un futur développement de batteries sodium-ion^[83]. Les capacités répertoriées pour les systèmes complets sont exprimées par gramme de matériaux d'électrode négative ou d'électrode positive. Il est ainsi délicat de comparer directement les résultats publiés par les différents groupes.

En 2011, le groupe de Komaba^[45] a réalisé une pile bouton constituée de carbone dur commercial à l'électrode négative et de l'oxyde lamellaire $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ à l'électrode positive. L'électrolyte utilisé est 1M NaTFSI dans PC. A 300 mA.g⁻¹, des capacités réversibles d'environ 200 mAh.g⁻¹ de carbone dur sont atteintes et stables sur une dizaine de cycles. Après 80 cycles, la capacité réversible s'élève à 150 mAh.g⁻¹. Le potentiel moyen de ce système est d'environ 3 V.

Le composé $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ a été testé face à une électrode de carbone dur commercial^[198]. Une capacité de 100 mAh.g⁻¹ est obtenue après 150 cycles à une densité de courant de 75 mA.g⁻¹, les électrodes étant cyclées entre 1,5 et 4,1 V. Même à une densité de courant de 150 mA.g⁻¹, la capacité au premier cycle s'élève à 94 mAh.g⁻¹. Une chute de 28 % de la capacité est observée au premier cycle et est attribuée à la forte capacité irréversible initiale de l'électrode de carbone. Le potentiel moyen de cette cellule est d'environ 2,75 V.

La cellule électrochimique $\text{NaCrO}_2||0,5\text{M NaPF}_6$ dans PC:FEC (98:2 en volume)|| carbone dur en configuration pouch cell (sachet souple) a montré de très intéressantes performances électrochimiques^[167]. Une capacité réversible initiale de 100 mAh.g⁻¹

d'oxyde est maintenue à 89,7 % au bout de 300 cycles à 20 mA.g⁻¹ sur la fenêtre de potentiel 1,8-3,4 V. Même à 30C (3 A.g⁻¹), la capacité réversible est seulement réduite de moitié. Le potentiel moyen s'élève à environ 2,8 V.

Un système symétrique constitué de P2-Na_{0,6}[Cr_{0,6}Ti_{0,4}]O₂ à l'électrode positive et à l'électrode négative a permis d'obtenir une capacité initiale de 80 mAh.g⁻¹ à 106 mA.g⁻¹ entre 1,5 et 3 V^[145]. Cependant, le potentiel moyen reste faible (environ 2,5 V).

Une récente étude comparative des systèmes complets oxyde lamellaire||carbone dur et Na₃V₂(PO₄)₂F₃||carbone dur a été réalisée à partir de données expérimentales et de simulations^[212]. Les énergies volumétrique et massique des deux systèmes Na-ion sont similaires, environ 230 Wh.kg⁻¹ et 600 Wh.L⁻¹ respectivement sur la base des matériaux actifs uniquement. L'ajout d'un sel sacrificiel tel que Na₃P permettrait de s'affranchir de la capacité irréversible du système, principalement due à l'électrode négative. Pour le système contenant le matériau Na₃V₂(PO₄)₂F₃, l'utilisation de ce sel augmenterait de 10 % la densité d'énergie du système. Cette étude montre l'impact considérable du potentiel moyen comparé à la capacité du système complet.

Toutefois, les batteries sodium-ion restent critiquées en raison de densités d'énergie (volumiques et massiques) théoriquement plus faibles. En effet, la plus forte masse molaire et la taille élevée de l'ion sodium ne pourraient pas permettre d'égaliser voire dépasser les performances électrochimiques des batteries Li-ion. Cependant, la technologie sodium-ion peut s'avérer intéressante pour des applications non-embarquées pour lesquels ce critère est moins pertinent ou des applications de puissance. Il est également intéressant de noter que le système Na₃V₂(PO₄)₂F₃||carbone dur développé par le RS2E (Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie) a déjà dépassé les batteries Li-ion les moins énergétiques tels que LiFePO₄||Li₄Ti₅O₁₂^[83].

VI. Conclusions

Ce chapitre bibliographique a permis de faire un état de l'art des matériaux d'électrodes et des électrolytes utilisés dans le cadre d'un système oxyde lamellaire // carbone dur.

Dans le cadre de cette thèse, le sel NaPF₆ a été préférentiellement choisi à NaClO₄ pour le volet sécurité et NaTFSI pour l'absence de problèmes de corrosion. Au niveau des solvants, le mélange EC:DMC (1:1) a été choisi pour garantir une très bonne conductivité ionique (environ 12 mS.cm⁻¹) et une bonne imprégnation des séparateurs en raison de la faible viscosité du mélange. Ce dernier critère est en effet très important lorsque le matériau est testé en puissance puisque l'on doit s'assurer que l'électrolyte n'est pas limitant. Concernant les matériaux de l'électrode négative, les carbones durs semblent les matériaux les plus prometteurs pour les batteries Na-ion au vu des performances électrochimiques déjà reportées dans la littérature (capacité relativement élevée, cyclabilité nettement supérieure à celle des alliages). Dans ce manuscrit, des carbones durs issus de la pyrolyse de la cellulose ont été synthétisés dans le but de transférer les connaissances acquises sur le polymère pur à des biomasses qui sont majoritairement constituées de cellulose. En effet, le développement des batteries Na-ion nécessite l'utilisation de matériaux très peu coûteux en termes d'approvisionnement et de fabrication. Enfin, l'électrode positive choisie est composée d'un oxyde lamellaire à base de nickel et de manganèse. Le nickel est incorporé en faible proportion pour garantir un potentiel moyen relativement haut, tout en conservant cette notion d'abondance des ressources.

Chapitre II :

Méthodes

Et

Techniques

Expérimentales

I. Introduction

Ce chapitre décrit les principales techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques entreprises tout au long de la thèse.

Une première partie détaillera les techniques utilisées pour caractériser la morphologie, la structure et la composition des carbones durs et des oxydes lamellaires. Des méthodes de caractérisation seront communes à ces deux familles de matériaux, à savoir les microscopies électroniques à balayage et à transmission, la granulométrie laser, la diffraction des rayons X et l'adsorption d'azote. Elles sont couramment utilisées dans le domaine des matériaux. Ensuite, des techniques propres à chaque famille de matériaux seront décrites. En particulier, pour les carbones durs, quelques points théoriques et l'interprétation des courbes seront détaillés pour la diffusion des rayons X aux petits angles. Enfin, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a été utilisée dans le cadre de l'étude menée sur l'électrolyte.

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés en collaboration avec le DTNM sur la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) à MINATEC par Adrien Boulineau, ingénieur-chercheur au CEA Grenoble (LITEN). L'étude des différents carbones durs par diffusion des rayons X aux petits angles ont été menée en collaboration avec l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) du CEA Grenoble et en particulier, avec l'aide précieuse du chercheur Arnaud de Geyer. De plus, l'analyse des carbones durs en spectroscopie Raman a été entreprise avec Denis Rouchon, ingénieur-chercheur au CEA Grenoble (LETI) sur la PFNC. Enfin, les spectres d'impédances effectués sur les carbones durs ont été analysés et interprétés avec l'aide de Sylvain Franger, professeur de l'Université Paris Sud. Concernant l'électrode positive, l'étude au synchrotron a été menée en collaboration avec Samuel Tardif et François Rieutord, chercheurs à l'INAC.

Une seconde partie détaillera les caractérisations électrochimiques, communes aux deux familles de matériaux. Les piles boutons sont les cellules électrochimiques majoritairement utilisées pendant la thèse. Le montage de celles-ci et les tests électrochimiques appliqués seront détaillés. Enfin, la procédure entreprise lors d'analyses post-mortem sera abordée, en précisant le démontage des piles boutons et le nettoyage des électrodes à analyser.

Les méthodes de caractérisations physico-chimiques et les autres designs de cellules électrochimiques propres à une série d'expériences seront détaillés en introduction du chapitre de résultats correspondant.

II. Caractérisations physico-chimiques

A. Etude de la taille et de la morphologie des particules

La taille des particules peut être facilement déterminée à l'aide de la granulométrie laser ou à partir des clichés de microscopie électronique à balayage. Cette dernière technique permet également de visualiser la morphologie des particules secondaires et parfois primaires selon la taille de celles-ci.

1. Granulométrie laser

Cette technique permet de déterminer la taille des particules de l'échelle submicronique (c'est-à-dire quelques centaines de nanomètres) à l'échelle millimétrique. Elle mesure les distributions de taille de particules à partir de la diffraction laser. Lorsqu'un faisceau laser incident traverse un échantillon de particules dispersées dans un solvant, ce faisceau lumineux est diffusé différemment en fonction de la taille des particules. La variation angulaire de l'intensité diffusée va ainsi dépendre de la taille. Les grosses particules vont diffuser à des angles plus petits et inversement pour les petites particules. Une image de diffraction traçant l'intensité diffusée en fonction de l'angle est ensuite convertie en distribution de taille de particules grâce à la théorie de Mie^[213]. Cette théorie correspond à la résolution des équations de Maxwell dans un milieu hétérogène dont les hypothèses sont les suivantes^[214] :

- la lumière incidente est monochromatique
- les particules sont sphériques, isotropes et homogènes
- le milieu de dispersion est non absorbant
- la concentration est faible

Cette théorie, valable pour toutes les tailles de particules, montre que l'image de diffraction dépend de la taille de la particule et des indices de diffraction des deux milieux (dispersant et échantillon). Des suspensions peu concentrées sont préférables pour ne pas risquer une superposition des images de diffraction de chaque particule. En pratique, le taux d'obscuration, représentant le rapport entre les surfaces projetées de toutes les particules du volume et la surface éclairée, ne doit pas dépasser 25 %. Le choix du solvant est crucial car il doit pouvoir disperser efficacement les particules. Les solvants utilisés ici sont de l'eau accompagnée de 5 % volumique d'éthanol, pour les oxydes lamellaires, et uniquement de l'éthanol, pour les carbones durs. Un passage aux ultrasons de trois minutes précède la mesure de l'échantillon afin de casser les agrégats restant. Le taux d'obscuration des mesures varie entre 12 % et 20 %. Les mesures sont faites au moyen d'un granulomètre laser Malvern MASTERSIZER S.

2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de reconstituer l'image d'un échantillon en le bombardant d'électrons^[215]. La matière peut réagir à ce flux d'électrons selon différentes réactions menant à une émission électronique et à une émission X. Lors de la pénétration des électrons du faisceau incident dans la matière, les électrons vont avoir des trajectoires en ligne brisée accompagnées de pertes énergétiques. Le nombre d'électrons et leur énergie moyenne en seront diminués. L'ensemble des interactions électrons-matière ayant lieu dans un volume défini appelé « poire d'interaction » est donné sur la Figure 29^[216]. Ce volume varie cependant en fonction de l'énergie des électrons incidents (modulée, en pratique, par la tension d'accélération) et de la nature de l'échantillon cible. La poire d'interaction est d'autant plus grande que la tension d'accélération est élevée et que le numéro atomique et la densité de la cible est faible. La résolution effective, c'est-à-dire la distance minimale entre deux points pour qu'ils soient séparés sur l'image, dépend du volume d'interaction.

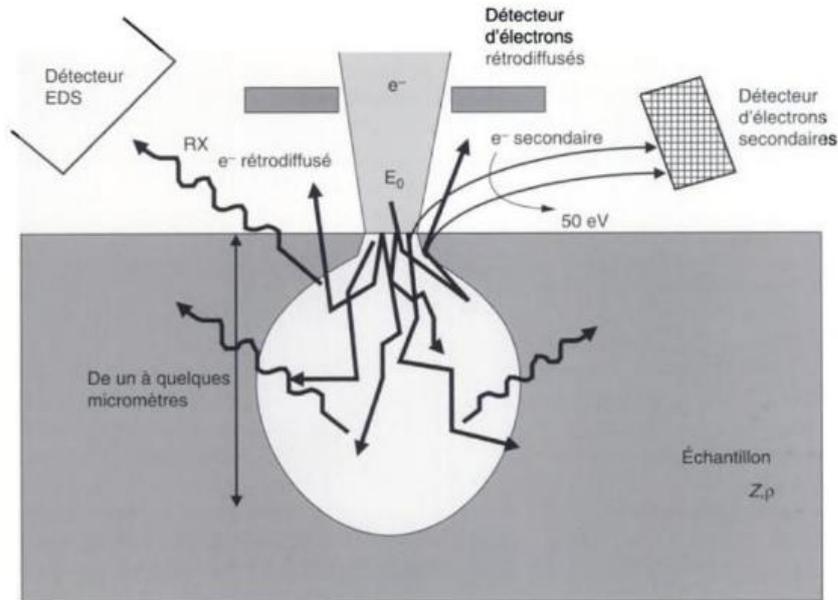


Figure 29. Représentation schématique de la poire d'interaction formée à l'issue de la radiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons

Les électrons détectés, secondaires et rétrodiffusés, donnent des informations différentes et complémentaires sur l'échantillon. Les électrons secondaires renseignent sur le contraste topographique, c'est-à-dire sur l'état de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés donnent, quant à eux, des informations sur le contraste chimique. Une microanalyse par spectrométrie à sélection d'énergie peut être entreprise avec l'équipement utilisé pendant la thèse, le MEB LEO 1530 de Zeiss. Comme expliqué précédemment, les atomes de l'échantillon sont excités par le faisceau d'électrons incidents puis, en revenant à leur état fondamental, ils émettent des rayons X. Ce sont ces rayons, dont la longueur d'onde est propre à chaque élément chimique, qui sont détectés et permettent d'identifier les éléments de l'échantillon. Des cartographies peuvent également être effectuées sur tout l'échantillon pour connaître la répartition et la quantité d'éléments chimiques présents.

B. Etude de la structure d'un matériau

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est couramment utilisée pour identifier la structure des matériaux cristallins. Un rayon monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est

diffraqué dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée. La loi de Bragg est décrite par l'Équation 2 et schématisée sur la Figure 30.

$$\text{Équation 2} \quad n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Où : - λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X (en Å)

- d est la distance entre deux plans réticulaires, elle dépend des indices de Miller h, k, l et des paramètres de maille a, b, c (formule dépendant de la structure cristallographique du matériau) (en Å)

- θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (en radians)

- n est l'ordre de diffraction

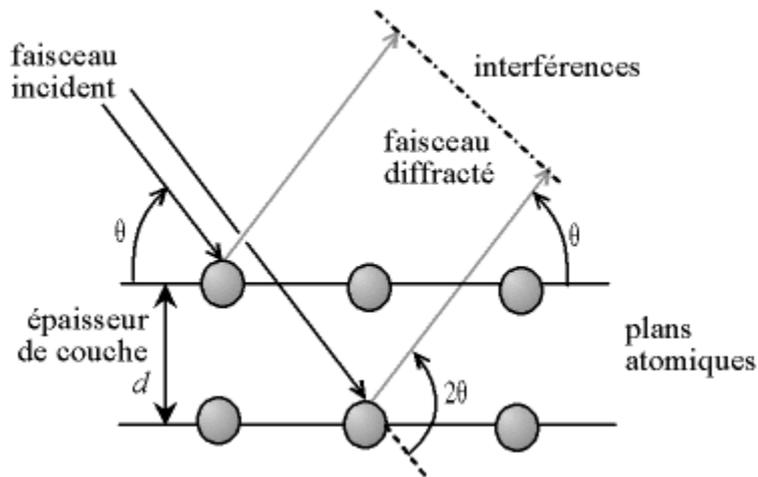


Figure 30. Représentation schématique de la loi de Bragg ^[217]

L'appareil de mesure utilisé est un diffractomètre D8 Advance Bruker AXS muni d'une anticathode de cuivre, ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$). Les paramètres utilisés dans les programmes d'analyse des carbones durs et des oxydes lamellaires sont différents. Ils sont recensés dans le Tableau V.

Tableau V. Paramètres des programmes utilisés pour les deux familles de matériaux analysées en diffraction des rayons X

	Carbone dur	Oxyde lamellaire
Gamme angulaire	5° - 80°	5°-80°
Pas (°)	0,05°	0,024°
Temps par pas (s)	1s	4s
Durée totale de mesure	26 min	3h40

Les carbones durs étant des matériaux très désordonnés, trois bandes très larges sont obtenues correspondant aux familles de plans réticulaires (002), (100) et (101) apparaissant respectivement aux angles $2\theta = 26,5^\circ$, $42,3^\circ$ et $44,1^\circ$ en théorie. La faible cristallinité engendre une distance réticulaire d mal définie et ainsi un élargissement des pics de diffraction. La valeur de d est évaluée grâce à la loi de Bragg à partir de la position angulaire du maximum du pic de diffraction. Le fond continu est très élevé pour ce type de matériaux. Une rapide acquisition du diffractogramme est suffisante pour ces matériaux désordonnés.

Les phases des oxydes lamellaires, matériaux cristallins, sont identifiées à l'aide du logiciel EVA de Bruker. Ce logiciel utilise différentes bases de données telles que ICDD, PDF2, PDF4+ permettant une meilleure indexation des phases. Les paramètres de maille seront déterminés à l'aide de ce logiciel (moyennant un ajustement manuel des paramètres de maille) ou à l'aide du logiciel FULLPROF. Pour ces matériaux cristallins, une acquisition d'environ 4 heures est nécessaire afin d'augmenter le ratio signal sur bruit et ainsi obtenir un diffractogramme de bonne qualité.

2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique sensible aux types d'hybridation. Elle sera utilisée uniquement dans le cas des carbones pour lesquels deux types d'hybridation sont présents, sp^2 et sp^3 . Sur les spectres Raman, ces deux hybridations sont distinguables grâce à l'apparition de deux bandes, une bande communément appelée D située à environ 1360 cm^{-1} et une bande nommée G située à environ 1580 cm^{-1} . La bande D est reliée aux défauts structuraux, c'est-à-dire à l'hybridation sp^3 , et la bande G est reliée à la structure graphitique, c'est-à-dire à l'hybridation sp^2 . Le ratio entre l'intensité de la bande D, notée I_D , et l'intensité de la bande G, notée I_G , représente le degré de désordre du matériau^{[64],[65]}. Ces analyses sont

effectuées avec un spectromètre Raman de Renishaw. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon utilisant un objectif 100 x (0,9 NA⁴) avec un diamètre de 0,8 µm. La longueur d'onde du laser est 532 nm avec une puissance de l'ordre de 1 mW.

C. Etude de la surface des matériaux

La surface des matériaux carbonés a été analysée par spectrométrie photoélectronique X (XPS, de l'anglais, *X-ray photoelectron spectroscopy*). Cette technique est intéressante car elle permet de sonder les éléments de surface, leurs liaisons chimiques et leurs concentrations et de déterminer ainsi la composition chimique de la surface d'un échantillon.

L'échantillon à analyser est irradié par des photons X d'énergie $h\nu$ engendrant l'ionisation de ses atomes. Une partie de cette énergie sert à casser la liaison, c'est l'énergie de liaison notée E_B et l'énergie restante est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique, notée E_c . Cette dernière est mesurée par le détecteur et permet d'en déduire l'énergie de liaison $E_B = h\nu - E_c$, caractéristique des atomes émetteurs et des liaisons chimiques. La profondeur d'analyse varie entre 3 et 10 nm, cette technique sonde ainsi uniquement la surface de l'échantillon.

La caractérisation par XPS d'électrodes de carbone dur sodiées a été réalisée en collaboration avec le DTNM sur la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) à MINATEC par Anass Benayad, chercheur au CEA Grenoble. Les spectres ont été exploités avec le logiciel CasaXPS et la base de données NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (version 4.1).

D. Etude de la porosité des matériaux

Pour éviter toute confusion, rappelons les termes techniques définis par l'IUPAC concernant la porosité^[218]. Les pores de diamètre supérieur à 50 nm sont appelés « macropores ». Ceux qui ont une taille comprise entre 2 nm et 50 nm sont appelés « mésopores ». Enfin, les micropores ont une taille inférieure à 2 nm.

⁴ NA est l'abréviation de l'ouverture numérique

1. Mesure de la porosité ouverte par adsorption d'azote

L'adsorption d'azote permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon à partir de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression relative, $\frac{P}{P_0}$ en azote, mesurée à la température de liquéfaction de l'azote (77 K). Les molécules d'azote s'adsorbent à la surface de l'échantillon par des liaisons faibles de type Van der Waals, phénomène appelé physisorption. Le volume occupé par une molécule d'azote étant connu, le nombre total de molécules adsorbées à la surface de l'échantillon peut être déduit. Le volume mort est préalablement mesuré avec de l'hélium qui ne s'adsorbe pas à 77 K^[219]. Une isotherme complète d'adsorption-désorption peut être mesurée afin de déterminer la taille des pores d'un échantillon. Pour connaître la surface spécifique, seule l'isotherme d'adsorption est nécessaire. Celle-ci peut être décrite par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui rend compte d'une adsorption multimoléculaire constituée de plusieurs couches à des pressions relatives inférieures à 0,3. L'équation BET est décrite par l'Équation 3^[220].

$$\text{Équation 3} \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

Où : - V est le volume adsorbé à la pression P

- V_m est le volume d'une monocouche

- P_0 est la pression de vapeur saturante de l'échantillon

- C est une constante

Dans le cas où le matériau présente uniquement des micropores, la méthode BET n'est plus applicable. Cependant, lorsque l'échantillon présente à la fois des micropores et des macropores (ou des mésopores), la méthode BET peut s'appliquer mais une attention particulière doit être portée au coefficient C. Si ce coefficient est négatif, la méthode BET doit s'appliquer à une gamme de pressions relatives plus étroite^[221].

Les mesures sont réalisées par le modèle TriStar II du fabricant Micromeritics en utilisant une méthode de cinq points pris pour $\frac{P}{P_0}$ entre 0,01 et 0,3 après un dégazage à 180 °C jusqu'à 20 mbar. Ce prétraitement est nécessaire afin d'éliminer toute trace de contaminant. Par exemple, les molécules d'eau adsorbées à la surface des carbones peuvent fausser les

mesures si elles ne sont pas éliminées. Dans le cas de l'adsorption d'azote, une surface minimale de 10 m² d'échantillon est nécessaire pour garantir la fiabilité des résultats. Dans le cas de matériaux à faible surface BET, l'adsorption de Krypton est préférable car elle permet d'accéder à des surfaces inférieures à 1 m².g⁻¹. La surface minimale d'échantillon nécessaire pour une mesure par adsorption de Krypton est de 1 m² seulement. La quantité d'échantillons ne doit pas non plus être trop importante pour éviter des problèmes de dégazage ou des situations hors-équilibre.

2. Mesure de la porosité totale par diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, de l'anglais *Small Angle X-ray Scattering*) est une puissante technique permettant de caractériser les matériaux en mesurant des structures à l'échelle de 1 à plusieurs centaines de nanomètres. Pour être observées, ces structures doivent présenter une variation de densité électronique par rapport à la matrice extérieure. Dans le cadre de cette thèse, cette technique sera utilisée dans l'étude des carbones durs pour caractériser la porosité du matériau solide (taille et nombre des pores) en fonction des différentes températures de pyrolyse (Chapitre III) et pour tenter de décrire les différents types d'insertion des ions sodium au cours du cyclage (Chapitre IV).

i. *Quelques points théoriques*

Pour cette technique, le signal est détecté en transmission. La Figure 31 schématise le principe de mesure du SAXS. Les photons du faisceau incident en interagissant avec les structures de l'échantillon vont diffuser à des angles qui dépendent de la taille des structures présentant un contraste électronique. L'intensité diffusée par les structures de petites tailles (autour de 1 nm) sera observée aux grands angles (autour de $2\theta \sim 1$ à 10°). L'intensité diffusée par les structures de grandes tailles (autour de 1 à 100 nm) sera observée aux petits angles ($2\theta < 1^\circ$). Le faisceau incident, qui traverse l'échantillon dans tout le volume, est arrêté entre l'échantillon et le détecteur afin de collecter uniquement le faisceau diffusé. En jouant sur la distance échantillon-détecteur, il est ainsi possible d'accéder à une large gamme angulaire.

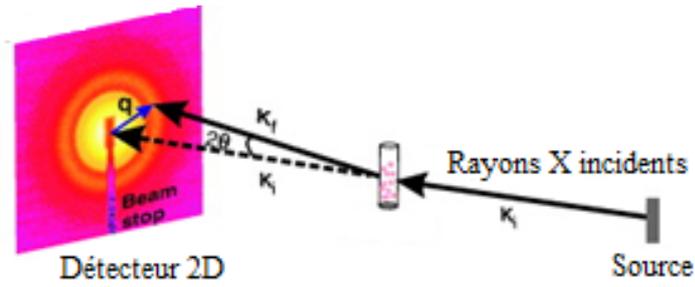


Figure 31. Principe de mesure de la diffusion des rayons X aux petits angles

Dans le cas des carbones, le SAXS permet d'observer au sein du matériau les pores qui résultent de l'arrangement plus ou moins ordonné des plans de graphène. En effet, en négligeant l'influence des hétéroatomes, on peut affirmer que les échantillons contiennent uniquement des atomes de carbone. Ainsi, selon l'agencement des plans de graphène, la densité électronique va varier entre les plans et les pores. Un contraste électronique est donc créé, ce qui se traduit par une intensité détectée. En théorie, la courbe de l'intensité détectée en fonction du vecteur de diffusion Q attendue en SAXS correspond à la Figure 32. Le vecteur de diffusion Q est lié à l'angle de diffusion 2θ par l'Équation 4.

$$\text{Équation 4} \quad Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

Où : - λ est la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre, c'est-à-dire 1,5418 Å.

- Q est le vecteur de diffusion (Å^{-1})

- 2θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé (en radians)

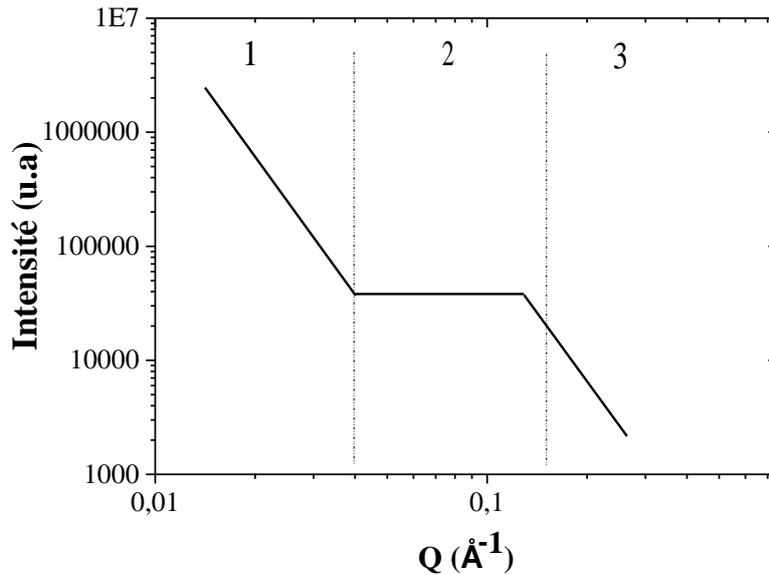


Figure 32. Comportement attendu de matériaux macro, méso et microporeux (domaines 1 et 3 : comportements linéaires en Q^{-4} ou en Q^{-3} , domaine 2 : domaine de Guinier)

Le domaine de Guinier, noté 2 sur la Figure 32, correspond à la diffusion des micropores. Dans le cas idéal, il est encadré par deux domaines linéaires en représentation log-log: celui aux petits angles, noté 1, correspond à la diffusion des surfaces des méso- et macro- pores et celui aux angles plus élevés, noté 3, correspond à la diffusion des surfaces des micropores. Lorsque le domaine linéaire présente un comportement en Q^{-4} , cela signifie que l'interface est dense et nette, créant ainsi une différence de contraste abrupte. Lorsque le domaine évolue en Q^{-3} , l'interface n'est pas clairement définie, ainsi la différence de contraste n'est pas marquée. La Figure 33 schématise les deux comportements possibles au sein d'un matériau poreux.

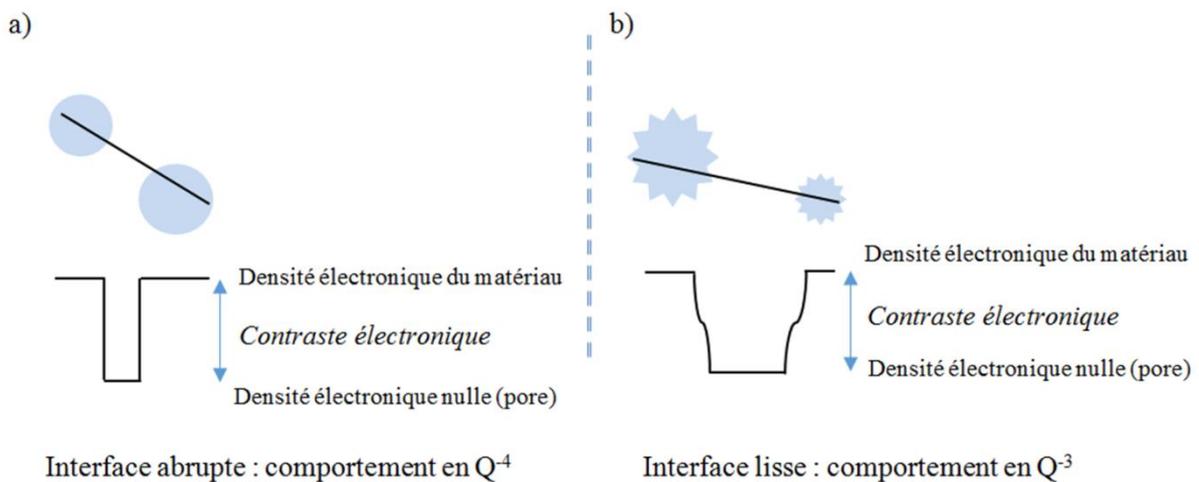


Figure 33. Comportements linéaires possibles dus à la diffusion des surfaces des pores dans le cas où : a) l'interface est abrupte (bien définie) ou b) l'interface est lisse (mal définie)^[222]

Dans le domaine 3, l'intensité mesurée peut être due à la contribution des surfaces des micropores et à celle des empilements de plans de graphène qui commence autour de $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Ces deux contributions ne sont pas discernables. Cependant, lorsqu'un comportement linéaire est observé, cela signifie que seule la contribution des surfaces des micropores est présente. Lorsque l'on s'éloigne encore vers les valeurs plus élevées en Q , on retrouve la diffraction des rayons X. Dans le cas des carbones durs, la bande (002) très diffuse est retrouvée. Cette contribution est visible lorsque le domaine 3 de la Figure 32 n'est pas linéaire. Une constante est ainsi à enlever arbitrairement si l'on veut ajuster la courbe de diffusion au modèle détaillé ci-après.

Lorsque la diffusion des objets observés suit un régime de Guinier (c'est-à-dire pour $Q \cdot R_g < 1$), l'expression de l'intensité diffusée $I_{\text{diffusée}}$ peut être approximée par l'Équation 5^[223].

$$\text{Équation 5} \quad I_{\text{diffusée}}(Q) = I_0 e^{\frac{-Q^2 R_g^2}{3}} \quad \text{avec } I_0 = N V^2 \Delta\rho^2$$

Où : - N est le nombre de pores

- V est le volume d'un pore (\AA^3)
- R_g est le rayon de giration de l'objet observé (\AA)
- Q est le vecteur de diffusion (\AA^{-1})

L'intensité que l'on mesure dépend ainsi du volume et du nombre d'objets qui diffusent^[28]. Rappelons que tout objet peut être défini par un rayon de giration R_g calculé à partir du moment d'inertie de l'objet par rapport à un axe de rotation divisé par un ensemble de masses. En d'autres termes, il peut être vu comme la distance entre l'axe de rotation de l'objet et un point fictif où serait concentrée sa masse (centre d'inertie⁵ noté G). L'Équation 6 et la Figure 34 expliquent cette notion de rayon de giration^[224].

⁵ Le centre d'inertie est le barycentre des masses. A ne pas confondre avec le centre de gravité qui est le point d'application de la résultante des forces de gravité.

Équation 6 $I = \sum_i m_i s_i^2$

Où : - I est le moment d'inertie
 - m_i est la masse de l'entité i
 - s_i est la distance entre l'entité i et le barycentre G

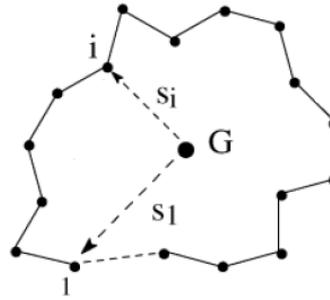


Figure 34. Définition du rayon de giration d'un objet^[224]

Le rayon de giration peut être vu comme une dimension moyenne des objets qui diffusent : dans le cas étudié, il s'agit d'une dimension moyenne des micropores.

Le rayon de giration (R_g) peut être retrouvé en linéarisant l'Équation 5, c'est-à-dire en traçant $\ln(I)$ en fonction de Q^2 . R_g peut être calculé à partir de la pente p de la droite obtenue puisque

$$p = \frac{-R_g^2}{3}$$

Pour aller plus loin, dans le cas où on considère que les pores sont de taille sphérique, un rayon de Guinier R_{Guinier} peut être calculé à partir du rayon de giration (voir Équation 7)^[222].

Équation 7 $R_{\text{Guinier}} = \frac{D_{\text{Guinier}}}{2} = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$

Le diamètre D_{Guinier} correspond ainsi à la taille moyenne des micropores en assimilant ceux-ci à des sphères. Dans le cas des carbones durs, l'approximation de pores sphériques est grossière puisque les pores contenus dans les échantillons sont très probablement de forme très complexe^[59]. Ainsi, par la suite, nous parlerons uniquement de rayon de giration sauf dans le cas où le nombre relatif de pores est déterminé.

Une autre méthode peut être utilisée pour déterminer le rayon de giration. En effet, l'allure attendue de la courbe de diffusion d'un matériau peut être décrite par l'Équation 8.

Équation 8
$$I_{\text{diffusée}} = A \times Q^{-y} + B \times e^{\frac{-Q^2 Rg^2}{3}}$$

Où : - A est le facteur décrivant l'amplitude du comportement en Q^{-y} avec y compris entre 3 et 4 inclus (Å^y)

- B est le facteur décrivant l'amplitude du domaine de Guinier, facteur proportionnel au nombre de pores et au volume d'un pore (sans unité)

- Rg est le rayon de giration de l'objet observé (Å)

- Q est le vecteur de diffusion (Å^{-1})

Cette méthode permet de décrire complètement le comportement de diffusion du matériau : la diffusion des surfaces des macro- et des méso-pores, celle des micropores et celles de la surface des micropores. Cependant, de nombreux paramètres sont à ajuster simultanément (A, y, B, et Rg), ce qui rend la méthode plus délicate.

Le carbone dur seul non-sodié sera caractérisé en linéarisant l'Équation 5 (Chapitre III). Le rayon de giration de chaque carbone dur sera donc déterminé précisément. Dans le cas de carbones durs sodiés (Chapitre IV), le comportement complet de diffusion sera décrit en utilisant les paramètres A, B et y.

Le nombre relatif de micropores peut être également évalué à partir de l'Equation 5. En extrapolant le plateau du domaine de Guinier à $Q = 0 \text{ Å}^{-1}$, l'intensité diffusée $I_{\text{diffusée}}$ est égale à I_0 . Or, les échantillons étudiés étant tous des matériaux carbonés, le contraste électronique est identique quel que soit l'échantillon considéré. Par conséquent, l'intensité I_0 est proportionnelle au nombre N de pores et au volume V d'un pore. Le volume d'un pore peut être calculé à partir du rayon de Guinier, R_{Guinier} , en supposant des pores sphériques. Ainsi, le nombre relatif de pores peut être calculé à l'aide de l'Équation 9. La valeur de N doit être considérée comme relative puisque le rayon de Guinier a été déterminé à partir de l'approximation de pores sphériques.

Équation 9
$$N \propto \frac{I_0}{\left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Guinier}}^3\right)^2}$$

ii. Description de l'appareil de mesure

Les mesures ont été effectuées avec un équipement de diffusion de rayons X aux petits angles monté à l'INAC comprenant une source ponctuelle dont la taille du faisceau est d'environ $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ et un générateur de rayons X de Bruker-Nonius (FR591) à anode tournante utilisant une radiation de cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) à 45 kV et 66 mA. Un détecteur de 20 cm de diamètre est placé à 80 cm des échantillons afin d'enregistrer les courbes de diffusion dans la gamme angulaire qui nous intéresse (c'est-à-dire entre $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,8 \text{ \AA}^{-1}$). Une photographie de l'équipement utilisé est montrée sur la Figure 35.



Figure 35. Photographie de l'équipement SAXS utilisé à l'INAC

iii. Préparation des échantillons de carbone

Dans le cas des carbones durs non cyclés, les mesures ont été réalisées directement sur les poudres et non sur les électrodes composites. Les échantillons ont été préalablement séchés à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pendant au moins 12 heures. Comme précédemment décrit dans le cas de l'adsorption d'azote, ce séchage est nécessaire afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau.

Dans le cas de carbones durs cyclés à différents potentiels, les échantillons ne sont pas séchés avant analyse mais les électrodes de carbone ont été préalablement séchées sous vide à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures avant d'être mises en boîte à gants puis assemblées en piles boutons. Les piles boutons ont ensuite été desserties en boîte à gants, comme il sera expliqué dans le paragraphe III. D. de ce chapitre.

La cellule utilisée lors de l'analyse est présentée en Figure 36. Le remplissage de la cellule se fait à l'air libre dans le cas des poudres non cyclées, et sous atmosphère contrôlée

dans le cas des électrodes cyclées. Les échantillons sont pesés afin de normaliser les intensités diffusées par la masse. Des cellules de mêmes dimensions sont utilisées pour toutes les expériences, pour s'affranchir du volume de poudre analysée. Ainsi, seule la normalisation de l'intensité diffusée par la masse de carbone est effectuée. La masse des échantillons varie entre 4 et 7 mg.



Figure 36. Photographies des deux faces de la cellule utilisée pour toutes les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles sur les carbones durs

iv. *Traitement des données*

La courbe de diffusion de la cellule vide est mesurée afin de la soustraire à celle d'un échantillon de carbone et ainsi d'obtenir le signal du carbone uniquement. Ensuite, un regroupement radial des intensités est effectué dans le but d'obtenir l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Le détecteur 2D mesurant l'intensité diffusée pixel par pixel, une conversion entre pixels et angles est nécessaire. Un échantillon de bécénate d'argent (formule brute $C_{22}H_{43}AgO_2$) dont le profil de diffusion est connu, est utilisé comme référence pour la calibration de la distance et du vecteur de diffusion Q . La Figure 37 montre les différents ordres de pics d'intensité mesurés pour l'échantillon de bécénate d'argent. La conversion des pixels en angles peut se faire en sélectionnant un ordre. Par exemple, l'ordre 1 correspond à $Q = 0,1076 \text{ \AA}^{-1}$. Ainsi, en repérant l'ordre 1 sur la courbe de diffusion du bécénate mesuré à chaque série d'expériences, la correspondance $Q = 0,1076 \text{ \AA}^{-1}$ avec le numéro i du pixel peut se faire en utilisant le schéma de la Figure 38.

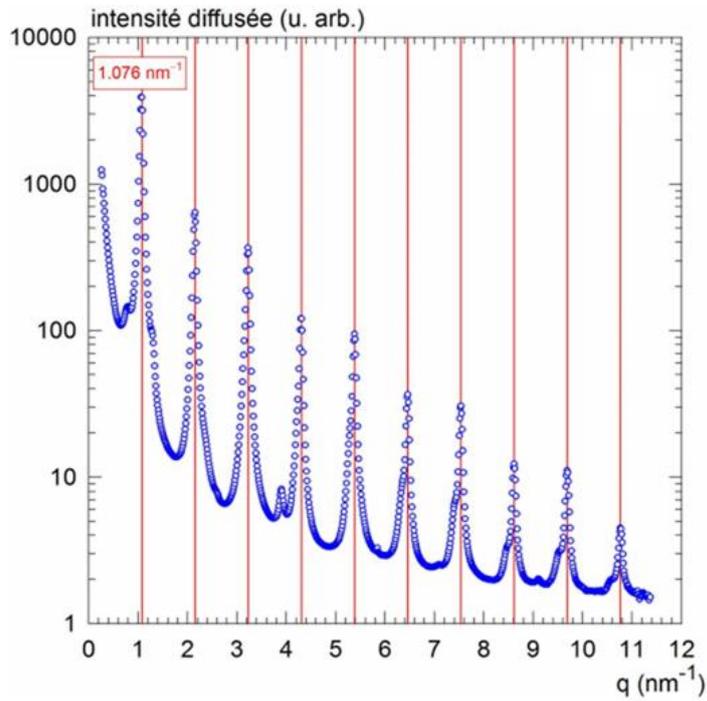
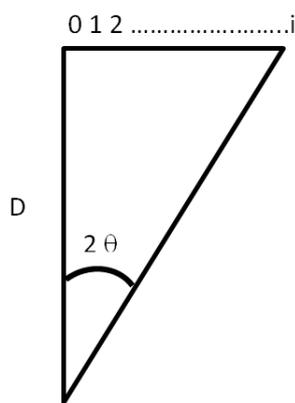


Figure 37. Courbe de diffusion des rayons X aux petits angles du béhénate d'argent



Où : - i est la distance entre deux pixels du détecteur
 - D est la distance échantillon-détecteur (D ne peut pas être précisément connue)
 - 2θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé

Figure 38. Schéma explicatif du calcul de conversion des pixels en vecteur de diffusion Q

A partir de la Figure 38, on en déduit que :

$$\tan(2\theta) = i \frac{c}{D} \quad (\text{où } c \text{ est la taille moyenne d'un pixel})$$

D'où:
$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \left(i \frac{c}{D} \right)$$

Par conséquent, on peut en déduire la formule du vecteur de diffusion Q :

$$Q = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{4 \pi}{\lambda} \sin\left(\frac{1}{2} \arctan\left(i \frac{c}{D}\right)\right)$$

Puis, en se basant sur la correspondance pixel - Å⁻¹ du béhérate, on peut en déduire le facteur $\frac{c}{D}$. Ce coefficient est ensuite réinjecté dans la feuille de calcul de chaque échantillon pour pouvoir convertir tous les pixels en angles.

Enfin, la dernière étape consiste à normaliser la courbe de chaque échantillon par celui du fer 55. Le fer 55⁶ permet de calibrer la sensibilité du détecteur qui est constitué de nombreuses cellules plus ou moins sensibles au faisceau. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte cette sensibilité pour chaque pixel et la courbe de chaque échantillon est donc divisée par celui du fer 55.

E. Etude de l'arrangement atomique par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet de visualiser l'arrangement des atomes au sein d'un matériau à l'échelle de quelques nanomètres. Contrairement au MEB, le microscope électronique en transmission (MET) exploite les électrons traversant l'échantillon cible. La cible doit ainsi être de faible épaisseur (généralement de l'ordre d'une centaine de nanomètres). La résolution des MET actuels peut atteindre jusqu'à un dixième de nanomètre.

En pratique, l'échantillon, sous forme de poudre, est légèrement broyé dans un mortier avec du carbonate de diméthyle, ensuite la suspension est déposée sur une grille de cuivre ou de nickel à l'aide d'une pipette Pasteur. Cette préparation est réalisée en boîte à gants, principalement pour les matériaux sensibles à l'air, c'est-à-dire les carbones sodiés. La grille est ensuite introduite dans une cellule de transfert adaptée au MET avant d'être analysée. L'équipement est le microscope électronique à transmission Tecnaï de FEI.

⁶ Le fer 55 est une source radioactive d'énergie d'émission moyenne de rayons X de 2 keV, proche de l'énergie de la source de la raie K α du cuivre (8 keV) et dont la période de décroissance est relativement grande (2,7 ans).

F. Analyses élémentaires

Les carbones durs ont été passés en analyses élémentaires H, N, O, S par l'Institut des Sciences Analytiques à Villeurbanne. Pour les gammes de mesure des échantillons de carbone synthétisés pendant cette thèse, les incertitudes sont reportées dans le Tableau VI.

Tableau VI. Incertitude de mesure (en % absolu) des éléments H, N, O et S contenus dans les carbones durs synthétisés

	H	N	O	S
Incertitude de mesure (% absolu)	0,20 %	0,20 %	0,30 %	0,30 %

G. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (appelée également GC-MS, de l'anglais *Gas chromatography-mass spectrometry*) est une technique qui permet d'analyser et de quantifier des produits organiques volatiles. L'échantillon introduit dans l'équipement sera chauffé à une température judicieusement choisie qui va permettre de scinder le produit en différents composants individuels à l'aide d'une colonne capillaire. Chaque composant va ensuite être analysé par spectrométrie de masse par identification de son spectre de masse avec ceux répertoriés dans la base de données.

Dans le cadre de cette thèse, l'équipement de GC-MS est un spectromètre de CPG/MSD Agilent (série 5975C) piloté avec le logiciel ChemStation GC/MSD. Des vials de 1,5 mL sont utilisés pour analyser 50 μL d'électrolyte. L'électrolyte analysé est dilué 30 fois dans l'acétonitrile puis injecté dans l'équipement à une température de 280 °C. Le transport des substances dans la colonne se fait via un gaz porteur, ici de l'hélium, dont le débit s'élève à 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le programme choisi est le suivant : de 40 °C, la température augmente jusqu'à 250 °C à une rampe de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et est maintenue pendant 2 min. Le spectromètre de masse utilise le mode d'ionisation électronique dont la source ionique est à une température de 230 °C et à une tension de 70 V. La gamme détectée est comprise entre 10 et 350 m/z . Les spectres de masse sont identifiés à l'aide de la base de données National Institute of Standards (NIST) 08 library.

H. Calcul d'incertitudes

Les incertitudes concernant les mesures de surface développée (ou surface BET) ont été calculées à l'aide de l'Équation 10.

$$\text{Équation 10} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{moy})^2}{n-1}}$$

Où : - σ est l'erreur absolue des mesures

- x_i est la valeur de la mesure i
- n est le nombre total de mesures
- x_{moy} est la moyenne des valeurs des i mesures

Les incertitudes ont été calculées en faisant 3 mesures successives de chaque échantillon.

Concernant les incertitudes liées aux valeurs déterminées à partir des courbes de diffusion en SAXS, la barre d'erreur sur le rayon de giration correspond à l'incertitude sur la pente traçant $\ln(I)$ en fonction de Q^2 . Pour le nombre de pores relatifs, la formule de l'incertitude d'un rapport est appliquée (Équation 11). Le nombre relatif de pore est déterminé par rapport à celui du composé obtenu à 1600 °C, appelé HC1600.

$$\text{Équation 11} \quad \Delta \left(\frac{N_{HCX}}{N_{HC1600}} \right) = \frac{N_{HCX}}{N_{HC1600}} \left(\frac{\Delta N_{HCX}}{N_{HCX}} + \frac{\Delta N_{HC1600}}{N_{HC1600}} \right)$$

Où : - Δ est l'incertitude

- N_{HCX} est le nombre de pores dans le carbone dur obtenu à la température X
- N_{HC1600} est le nombre de pores dans le carbone dur obtenu à 1600 °C, nommé HC1600

III. Caractérisations électrochimiques

A. Fabrication de piles boutons

1. Préparation des électrodes

Une électrode est constituée généralement de trois éléments : un matériau électrochimiquement actif, appelé « matière active », un additif conducteur carboné et un

liant. L'additif carboné, généralement du noir de carbone, assure la conductivité électronique de l'électrode dans le cas où la matière active est limitante. Le noir de carbone peut être sous la forme de particules sphériques ou de fibres de carbone. Le liant est un polymère qui permet d'assurer la cohésion de l'électrode en faisant le lien entre l'additif carboné et la matière active ; et il permet également d'améliorer l'adhésion de l'électrode au collecteur de courant. L'obtention d'une électrode passe par la préparation d'une encre qui sera ensuite enduite, c'est-à-dire déposée, sur un collecteur de courant. En effet, il est important de passer par un état fluide afin d'obtenir une électrode homogène d'épaisseur contrôlée.

Dans le cadre de cette thèse, l'encre est principalement réalisée par voie organique. L'additif carboné est du noir de carbone C-nergy super C65 de Timcal, le liant est du fluorure de polyvinylidène (PVdF, de l'anglais *PolyVinylidene Fluoride*) de Solvay et le solvant organique utilisé est de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) de Sigma-Aldrich. La première étape consiste à mélanger le noir de carbone avec la matière active dans un mortier contenant du cyclohexane. Ensuite, le mélange est séché à l'air avant d'ajouter le PVdF puis la NMP. La proportion et la nature de chaque constituant sont appelées « formulation ». La formulation est fixée à 80 % massique de matière active (carbone dur ou oxyde lamellaire), 10 % massique de liant et 10 % massique d'additif carboné. La quantité de NMP est ajustée pour avoir un extrait sec, calculé en faisant le rapport entre la masse totale de poudre et la masse totale de l'encre, de l'ordre de 30 %. Le solvant permet d'homogénéiser l'encre et d'obtenir la viscosité visée permettant de l'enduire facilement ; il est ainsi ajusté au cas par cas.

L'encre ainsi préparée est déposée sur une feuille de collecteur de courant en aluminium de 20 μm , maintenue par aspiration sur une table d'enduction. L'encre est entraînée par une racle d'épaisseur contrôlée en translation sur la table. La hauteur de la racle est fixée à 100 μm sauf cas particuliers qui seront précisés. Afin d'évaporer la totalité du solvant (NMP), l'enduction est placée dans une étuve à 55 °C pendant au moins une nuit.

Enfin, les électrodes sont découpées en forme de pastilles de diamètre 14 mm à l'aide d'une poinçonneuse. Dans le cas d'un système complet Na-ion, le diamètre de l'électrode de carbone dur est de 16 mm et celui de l'électrode d'oxyde lamellaire est de 14 mm. Les électrodes sont ensuite pressées. L'étape de pressage permet, d'une part, d'augmenter l'énergie volumique en réduisant l'épaisseur de l'électrode et, d'autre part, d'assurer la percolation électronique au sein de l'électrode qui peut être isolante après enduction. Le

pressage peut également garantir une bonne cohésion de l'électrode avec le collecteur de courant. La pression exercée sur les électrodes d'oxydes lamellaires est fixée arbitrairement à $6,5 \text{ tonnes.cm}^{-2}$. Concernant les électrodes de carbones durs, la pression a été optimisée en faisant varier sa valeur entre 0 et $4,55 \text{ tonnes.cm}^{-2}$ et en testant ces électrodes en piles boutons pour déterminer le maximum de capacité d'insertion de sodium. De cette étude, la pression $4,55 \text{ tonnes.cm}^{-2}$ a été choisie.

Après avoir été pressées, les électrodes sont ensuite pesées afin de déterminer la masse réelle de matière active sur l'électrode, appelée « masse active ». L'épaisseur de chaque électrode est mesurée à l'aide d'un micromètre de précision, Digital Micrometer de Testing Machines, Inc (TMI). Ensuite, les électrodes sont séchées sous vide dans un four büchi® à 80 °C pendant 48 h. Enfin, elles sont introduites en boîte à gants pour pouvoir procéder au montage des piles boutons.

2. Assemblage des piles boutons

L'assemblage des piles boutons se fait en boîte à gants du fait de la forte réactivité du sodium vis-à-vis de l'eau. Celui-ci forme également de nombreux oxydes moins réactifs que sa forme métallique. Même en boîte à gants, le sodium métal, initialement brillant, est rapidement oxydé par toute vapeur de solvant. Ceci montre encore la grande sensibilité du sodium à tout type de solvant. Les piles boutons sont, par conséquent, préparées uniquement lorsque les quantités d'eau et de dioxygène sont inférieures à 3 ppm et à 15 ppm, respectivement. De plus, pour éviter toute contamination et toute oxydation rapide, le matériel nécessaire à la préparation des électrodes de sodium métal est préalablement nettoyé avec de l'isopropanol puis séché avec un mouchoir sec.

La première étape consiste à préparer les électrodes de sodium métal. Le sodium métal majoritairement utilisé pendant la thèse est fourni par Sigma-Aldrich sous la forme de cubes de 1 cm^3 baignés dans de l'huile minérale afin de limiter son oxydation. Un cube permet, en général, de fabriquer environ 7 électrodes. Il est nettoyé avec du pentane, solvant permettant d'enlever les graisses, avant d'être découpé en tranches. Les faces du cube étant très oxydées, seul l'intérieur du cube est utilisé dans la conception de l'électrode. Une tranche brillante de sodium métal est déposée sur une cale en acier inoxydable de diamètre 16 mm. Le morceau de sodium est ensuite étalé sur la cale à l'aide d'un petit rouleau en polypropylène. Le sodium

étant plus collant que le lithium, aucun solvant n'a été trouvé pour faciliter l'étalement du métal. Les excès de sodium qui dépassent de la cale sont enlevés à l'aide d'un emporte-pièce de 16,5 mm de diamètre et d'un scalpel. Un soin particulier est mis en œuvre pour éviter tout débordement de sodium métal sur la cale pouvant engendrer des courts-circuits. L'épaisseur de l'électrode de sodium métal est difficilement mesurable précisément (estimée à 430 μm par plusieurs pesées) puisque le morceau prélevé provient d'un cube de sodium. De plus, une surface plane d'électrode est difficile à obtenir. En fin de préparation de l'électrode, une couche fine blanche d'oxyde a tendance à apparaître sur le sodium métal. Elle est délicatement enlevée en grattant la surface de l'électrode avec une pince en plastique.

Après avoir préparé l'électrode de sodium métal, l'assemblage de la pile bouton peut commencer. La Figure 39 montre le schéma éclaté d'une pile bouton.

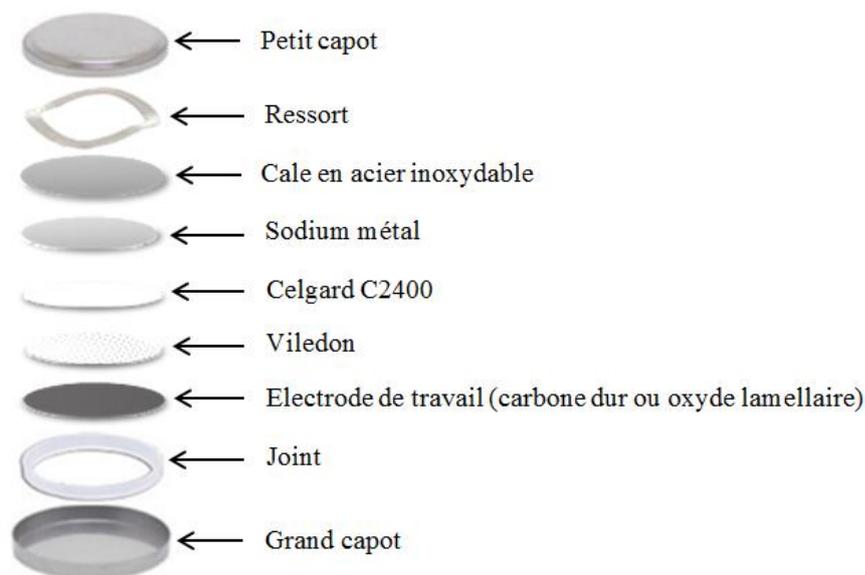


Figure 39. Schéma montrant une vue éclatée d'une pile bouton constituée d'une électrode de sodium métal

Après avoir déposé le joint dans le grand capot, l'électrode à tester, les séparateurs viledon® et Celgard 2400® sont successivement empilés les uns sur les autres. Le viledon® est une membrane en polyoléfine servant de réservoir pour l'électrolyte. Il est mis préférentiellement du côté de l'électrode à tester pour garantir une bonne imprégnation de celle-ci. Le séparateur microporeux utilisé est du Celgard 2400® en polypropylène perméable uniquement aux espèces ioniques évitant ainsi tout court-circuit entre les deux électrodes. Un volume de 150 μL d'électrolyte est ensuite ajouté à l'aide d'une micropipette. L'électrolyte

standard utilisé pendant ces travaux de thèse est une solution dont la concentration est de 1 mol.L⁻¹ de NaPF₆ (de Stella Chemifa) dans un mélange 1:1 en volume de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) du fournisseur UBE. Cet électrolyte n'étant pas commercial, il a été nécessaire de préparer des solutions électrolytiques tout au long de la thèse. Cet électrolyte a également fait l'objet d'ajout d'additif tel que le carbonate de fluoroéthylène (FEC) comme exposé au chapitre V⁷.

Après avoir ajouté l'électrolyte, l'électrode de sodium métal est déposée. Enfin, un ressort et le petit capot sont successivement ajoutés. Pour finir, la pile est sertie à l'aide d'une sertisseuse manuelle de marque HOHSEN afin d'assurer une bonne étanchéité. La cellule est nettoyée à l'isopropanol puis sortie de boîte à gants. Avant de lancer les tests électrochimiques, la pile est de nouveau nettoyée, à l'éthanol cette fois, et sa tension est vérifiée à l'aide d'un multimètre. La tension au repos d'une pile bouton comprenant un oxyde lamellaire ou un carbone dur est de l'ordre de 2,8 V vs Na⁺/Na.

La configuration décrite ici correspond à une configuration en demi-pile, c'est-à-dire que l'électrode (carbone dur ou oxyde lamellaire) est testée face à du sodium métal. Le fait d'utiliser une électrode de sodium métal permet d'avoir une source excédentaire en sodium pour que cette électrode ne soit jamais limitante. Ainsi, cette configuration sera choisie dans la plupart des cas afin d'évaluer les performances électrochimiques intrinsèques du matériau. Dans certains cas qui seront précisés, la configuration en système complet est testée avec des piles boutons comportant une électrode négative de carbone dur et une électrode positive d'oxyde lamellaire. Cette configuration se rapproche ainsi d'un système réel. Dans un système sodium-ion, le potentiel de l'électrode de travail et celui de la contre-électrode varient en même temps, ce qui complexifie l'interprétation des courbes électrochimiques.

B. Tests électrochimiques

Suivant la nature et les conditions des tests électrochimiques, les matériaux d'électrodes peuvent être évalués de différentes façons.

⁷ Dans le chapitre V, le rôle du carbonate de fluoroéthylène (FEC) en tant qu'additif est évalué.

1. Cyclage galvanostatique

Le test électrochimique couramment utilisé pour les batteries se fait en cyclage galvanostatique, c'est-à-dire que des cycles de charge et de décharge de la pile bouton sont effectués successivement à courant constant. Le courant est imposé et la tension entre les deux électrodes est mesurée en fonction du temps. Les bornes de potentiel sont fixées par l'utilisateur. Lorsque l'une des bornes est atteinte, le courant s'inverse. Lors de l'insertion des ions Na^+ dans l'électrode de travail, le courant est négatif puisqu'il s'agit d'une réduction. Inversement, lorsque les ions se désinsèrent, le courant imposé est positif et le matériau d'électrode est oxydé. La réduction se fait à la cathode et l'oxydation à l'anode. Par abus de langage, les termes de cathode pour l'électrode positive et d'anode pour l'électrode négative sont couramment utilisés dans le domaine des batteries. Il est important de relever que cette appellation n'est correcte que dans le cas d'une décharge de la batterie (c'est-à-dire lorsque le courant imposé est négatif). Dans la suite du manuscrit, seules les dénominations « électrode positive » et « électrode négative » seront choisies.

La capacité théorique d'un matériau peut être calculée à partir de la loi de Faraday. Cette loi est décrite pour le cas particulier des matériaux pour batteries par l'Équation 12.

$$\text{Équation 12} \quad Q = \frac{n F}{3,6 M}$$

Où : - Q est la capacité théorique du matériau (Ah.g^{-1})

- n est le nombre de moles d'électrons échangés pendant la charge ou la décharge
- F est la constante de Faraday, $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- M est la masse molaire du matériau (g. mol^{-1})

L'efficacité coulombique représente la réversibilité du système électrochimique. Elle est calculée en faisant le rapport entre la capacité de décharge et la capacité de charge d'un matériau (en %). Ainsi, une efficacité coulombique élevée permet d'obtenir un nombre important de cycles. Pour évaluer la tenue en cyclage d'un matériau, une succession de charges et de décharges est effectuée afin d'observer la perte de capacité au cours des cycles. Une cellule est communément considérée en fin de vie lorsqu'elle aura perdu 20 % de sa capacité initiale. Les capacités massiques (en mAh.g^{-1}) seront toujours exprimées en masse de matière active (carbone dur ou oxyde lamellaire).

Le régime est une notion souvent employée dans le domaine des batteries. Généralement noté sous la forme $\frac{C}{n}$, il correspond au courant nécessaire pour obtenir la capacité visée Q (en mAh.g⁻¹) du matériau, en général, sa capacité théorique, en n heures (n un nombre entier), en charge ou en décharge. Par exemple, dans le cas où le régime est fixé à $\frac{C}{10}$, cela signifie qu'il faut 10 h pour charger ou décharger la batterie à une capacité Q donnée.

Pour évaluer la capacité d'insertion d'ions d'un matériau, il est pertinent de travailler à faible courant. Rappelons l'expression de la tension U d'un générateur (Équation 13).

$$\text{Équation 13} \quad U = \Delta E_{th} - \eta_a - |\eta_c| - \Sigma R_i I$$

Où : - U est la tension de la cellule électrochimique, c'est-à-dire la tension mesurée entre l'électrode positive et l'électrode négative

- ΔE_{th} est la différence de potentiels d'équilibre des deux électrodes calculés à partir de l'équation de Nernst

- η_a et η_c sont les surtensions anodiques et cathodiques respectivement

- $\Sigma R_i I$ est le terme de chutes ohmiques incluant les pertes par effet Joule dans l'électrolyte et les résistances dues aux électrodes et aux séparateurs

Ainsi, lorsque l'intensité I augmente (I positif), les chutes ohmiques augmentent et la tension de la cellule U diminue. Inversement, lorsque I est négatif, la tension augmente. Un faible courant permet ainsi d'évaluer la réponse réelle d'un matériau en minimisant les chutes ohmiques.

Les tests en cyclage galvanostatique sont réalisés sur un banc de cyclage de Arbin Instruments pilotés par le logiciel MITS PRO. A partir des courbes galvanostatiques, les capacités d'insertion et de désinsertion des ions et les efficacités coulombiques peuvent être calculées. La stabilité en cyclage peut ensuite être observée en traçant l'évolution des capacités réversibles en fonction du nombre de cycles de charge-décharge.

2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, appelée également voltammétrie cyclique, consiste à imposer un balayage en potentiel à vitesse constante (V.s⁻¹) tout en suivant l'évolution du courant. Ce type de tests permet d'analyser les phénomènes électrochimiques en précisant leur

potentiel d'apparition et leur réversibilité. Les courbes montrant l'intensité du courant en fonction du potentiel peuvent être tracées. Chaque pic de courant correspond à un phénomène électrochimique. Dans le cas de matériaux pour batteries, les pics de courant peuvent être attribués à de l'insertion ou de la désinsertion d'ions, à de la formation de couche de passivation ou à de la dégradation de l'électrolyte. La stabilité du matériau peut être également évaluée en superposant les pics obtenus au cours des cycles lors des différentes oxydations et réductions. Enfin, la capacité du matériau est déterminée en calculant la charge totale échangée (en coulomb) lors d'une oxydation ou d'une réduction pour en déduire la capacité d'insertion et de désinsertion (en mAh.g⁻¹) du matériau.

Les tests en voltampérométrie cyclique sont opérés à l'aide de potentiostats de Biologic pilotés par le logiciel EC-LAB.

C. Etude par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance^[225] est une technique permettant de distinguer les phénomènes physiques se déroulant dans une batterie. L'impédance complexe Z^* d'une batterie est exprimée selon l'Équation 14.

$$\text{Équation 14} \quad U = U_0 + Z^* . I$$

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) va décrire l'impédance Z^* qui dépend de phénomènes physiques de cinétiques différentes. Une variation de tension alternative sinusoïdale de faible amplitude est appliquée autour de la tension d'équilibre U_0 . On représente généralement les résultats d'analyse en traçant l'opposé de la partie imaginaire de Z^* en fonction de sa partie réelle. Ce diagramme est appelé diagramme de Nyquist. Il peut être modélisé par un circuit électrique équivalent composé de résistances, de condensateurs, de bobines et d'autres éléments plus complexes. La SIE permet ainsi de mieux distinguer les différents phénomènes résistifs d'une batterie pendant les cycles de charge-décharge afin d'améliorer ses performances électrochimiques. Cependant, il faut rester prudent avec cette technique car, souvent, le diagramme d'impédance d'une cellule ne peut pas être simulé par un unique circuit équivalent. Par conséquent, des interprétations peuvent différer sur une même cellule, en fonction du circuit électrique équivalent choisi. Un modèle proposé par

Zhuang et al.^[226] en 2010 décrit les phénomènes physiques d'une batterie de la façon suivante, concernant la spinelle LiMn_2O_4 : une première résistance correspond aux résistances ohmiques dues au câblage et à l'électrolyte ; un premier circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en parallèle représente la couche de passivation ; un second circuit composé également d'une résistance et d'un condensateur est relatif à la conductivité électronique du matériau et un troisième représente le transfert de charge (ions et électrons) ; enfin, la dernière composante fréquemment modélisée par une impédance dite de Warburg symbolise la diffusion des ions au sein d'une particule^[226]. Cependant, dans la plupart des cas, le circuit équivalent est simplifié comme représenté sur la Figure 40. La résistance R1 correspond aux résistances dues au câblage et à l'électrolyte. Les deux circuits R2//C2 et R3//C3 correspondent à la couche de passivation et au transfert de charge, respectivement. Enfin, le warburg W4, qui peut être remplacé par un condensateur, représente le comportement diffusionnel au sein de l'électrode.

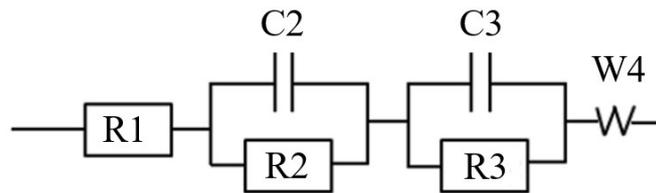


Figure 40. Schéma simplifié du circuit équivalent pour électrodes poreuses

La spectroscopie d'impédance est effectuée au moyen d'un potentiostat VMP de Biologic piloté par le logiciel EC-LAB. La fréquence varie entre 10 mHz et 200 kHz. La Figure 41 montre les précisions des impédances déterminées par l'équipement. Dans la gamme de fréquences étudiée, la précision peut être considérée comme inférieure à 1 %.

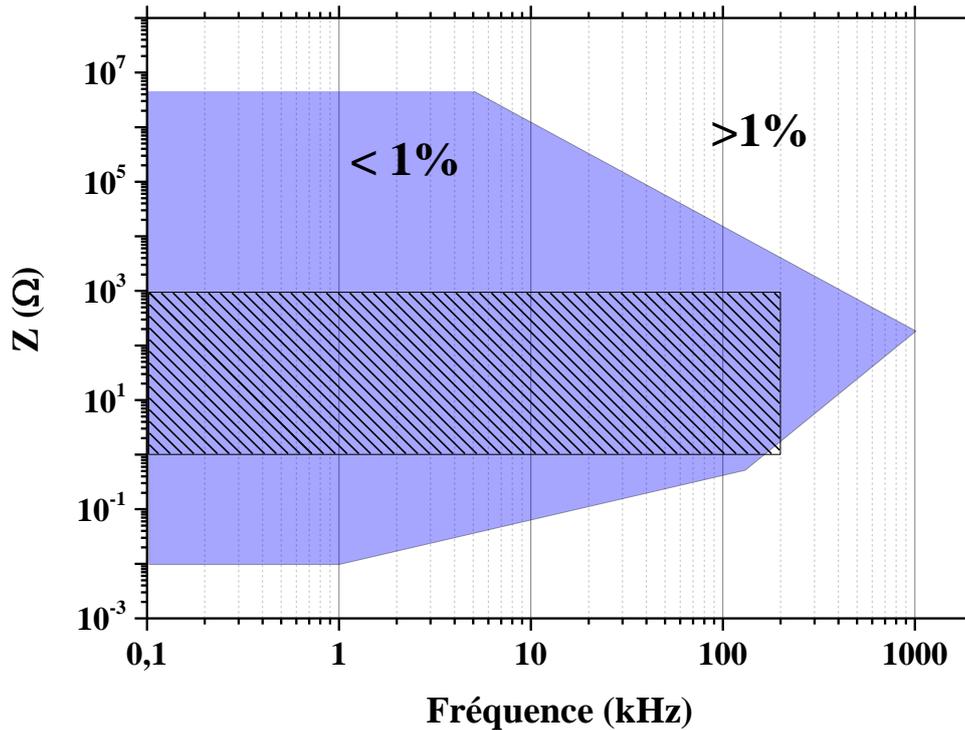


Figure 41. Fenêtre de précision des mesures d'impédance en fonction de la fréquence appliquée^[227]. Les mesures d'impédance effectuées pendant cette thèse se situent dans la zone hachurée.

D. Analyses ex situ

Les analyses ex-situ permettent de comprendre les phénomènes limitants d'une cellule électrochimique en étudiant les électrodes cyclées. Après avoir ouvert les batteries, les électrodes sont récupérées et peuvent être analysées par différentes techniques pour étudier les éléments de surface, la structure du matériau à différents taux de charge ou de décharge, etc.

En pratique, les piles boutons sont desserties en boîte à gants à l'aide d'une dessertisseuse manuelle de marque HOHSEN. Les différents éléments de la pile bouton sont séparés en prenant soin de retirer délicatement l'électrode à analyser. Celle-ci est ensuite plongée dans un flacon en plastique contenant 1 mL de DMC pendant 1 minute. Cette opération est répétée une nouvelle fois. Après avoir enlevé le DMC souillé, le flacon est légèrement fermé puis introduit dans le petit sas de la boîte à gants. L'électrode est alors séchée sous vide dynamique à température ambiante pendant 10 minutes. Enfin, l'électrode est de nouveau rentrée en boîte à gants et conservée sous argon pour être analysée. Ce protocole est inspiré de la littérature^[228].

Cette procédure d'ouverture des piles boutons et de lavage des électrodes a été suivie pour toutes les analyses ex situ, à savoir l'étude des électrodes de carbone dur en diffusion des

rayons X aux petits angles, en microscopie électronique en transmission et en spectrométrie photoélectronique X et l'étude des oxydes lamellaires en diffraction des rayons X. Dans la littérature, de nombreux protocoles sont utilisés. Une récente étude de Gordon et al.[228] a montré que le lavage des électrodes par des carbonates impactait légèrement l'état de surface. Dans le cadre de cette thèse, les analyses *ex situ* ont été effectuées pour observer la structure du matériau ou la morphologie des particules. Seule l'étude par spectrométrie photoélectronique X a permis de sonder l'état de surface des électrodes de carbone. Dans ce cas, il a été nécessaire de suivre, malgré tout, le protocole de lavage afin de s'affranchir de la présence du sel qui pourrait fausser l'interprétation des spectres.

Chapitre III :

Influence de la

Température de pyrolyse

Sur la structure

Des carbones durs

I. Introduction

Ce troisième chapitre constitue la première partie de résultats expérimentaux sur les carbones durs. L'influence de la température finale de pyrolyse sur la structure des carbones durs est étudiée pour des températures comprises entre 700 °C et 1600 °C.

Tous les échantillons sont synthétisés par pyrolyse de cellulose. Ce polymère organique a été préférentiellement choisi pour diverses raisons. Tout d'abord, il est le plus abondant sur Terre^{[229],[230]}, ce qui fait de lui une ressource illimitée et disponible uniformément à travers le monde. Ainsi, du point de vue de l'approvisionnement et de l'abondance des ressources, la cellulose semble pertinente. Dans ces travaux de thèse, une cellulose synthétique est utilisée pour des questions de simplicité. En effet, la cellulose naturelle présente de nombreux taux de cristallinité différents qui peuvent être contenus de façon inhomogène au sein d'un même échantillon. De plus, la présence d'impuretés organiques et inorganiques dans la cellulose naturelle est difficile à caractériser et à éviter. L'impact de celles-ci sur la structure d'un matériau est admis par la communauté scientifique^[76] mais les effets sont encore très mal compris^[44]. Par conséquent, une cellulose synthétique pure et cristalline est utilisée afin d'évaluer uniquement l'influence de la température de pyrolyse sur le polymère.

Les carbones durs synthétisés sont caractérisés par de nombreuses techniques. Des méthodes de caractérisations dites « classiques » telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la granulométrie laser et l'adsorption d'azote sont utilisées. Les matériaux sont ensuite caractérisés en détails grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles qui permet de mesurer la porosité interne et grâce à la microscopie électronique en transmission qui permet d'observer l'arrangement des atomes de carbone à l'échelle nanométrique.

Des tests électrochimiques en cyclage et en puissance vont permettre d'évaluer les performances électrochimiques des différents carbones durs en systèmes piles boutons face à du sodium métal. Dans un premier temps, le cyclage est effectué à faible densité de courant pour connaître la stabilité du matériau au fur et à mesure des cycles. Dans un second temps, différents régimes sont appliqués aux matériaux afin d'évaluer leurs comportements en puissance.

Enfin, un lien peut être établi entre les capacités obtenues (capacité réversible, capacité irréversible) et les paramètres structuraux déterminés à l'aide des méthodes de caractérisation

citées précédemment. Les meilleures performances électrochimiques ont pu être mises en lumière dans la gamme de température considérée.

II. Synthèse des carbones durs

A. La cellulose utilisée comme précurseur organique

Les carbones durs sont synthétisés à partir d'un précurseur organique, la cellulose, dont la configuration est représentée sur la Figure 42.

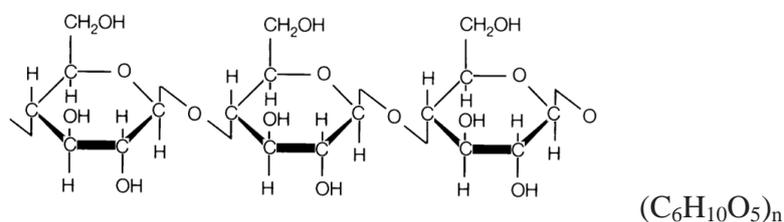


Figure 42. Configuration de la cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$

Comme mentionné précédemment, la cellulose est le polymère organique le plus abondant sur Terre, ce qui fait d'elle une bioressource quasi illimitée. Dans le cadre du projet de thèse, la cellulose utilisée est la poudre microcristalline fournie par Sigma Aldrich dont la référence est 435236 de CAS 9004-34-6. Le même lot a été utilisé pendant toute la thèse pour s'affranchir d'éventuelles évolutions dans l'approvisionnement, tels que la présence d'impuretés supplémentaires ou un degré de cristallinité différent.

Afin d'étudier l'évolution de la cellulose commerciale avec la température, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée jusqu'à 1400 °C (température maximale que peut atteindre le four de l'ATG), sous argon, avec une rampe de 5 °C.min⁻¹. La Figure 43 représente la perte de masse de la cellulose en fonction de la température.

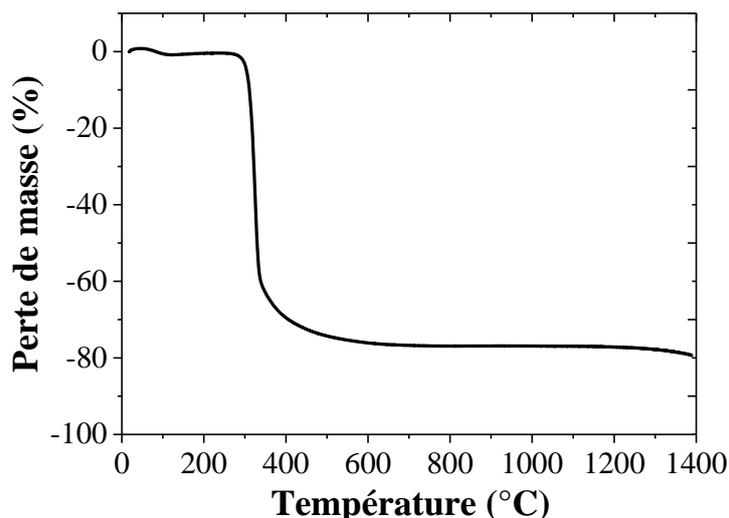


Figure 43. Analyse thermogravimétrique sous argon de la cellulose commerciale

Comme observé sur la Figure 43, la cellulose se dégrade rapidement entre 300 °C et 400 °C pour ensuite se stabiliser à une perte de masse d'environ 80 % à partir de 500 °C. On peut ainsi en déduire que la cellulose est entièrement dégradée à partir de 600 °C. Après 1200 °C, une deuxième perte de masse semble se produire mais celle-ci reste très faible.

B. Mécanisme de pyrolyse de la cellulose et rendement associé

Le rendement théorique de cette synthèse, c'est-à-dire le rapport entre la masse de carbone résiduel en fin de traitement thermique et la masse de cellulose initialement introduite, est difficilement accessible car les produits finaux (dégagement gazeux, formation de goudron, etc.) ne sont pas connus. De ce point de vue, différents modèles ont été testés dans le cadre de l'étude du bois, cependant, aucun d'entre eux ne reflète parfaitement la réalité. Le modèle de Broido-Shafizadeh^[231] est encore très utilisé de nos jours et suit le mécanisme de la Figure 44.

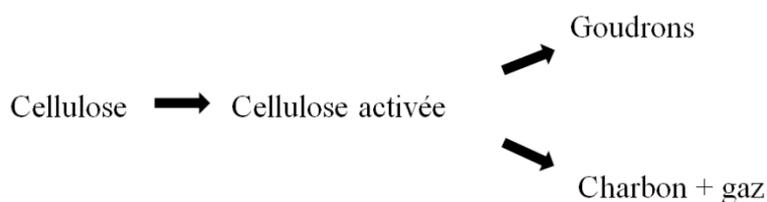


Figure 44. Mécanisme simplifié de décomposition de la cellulose tiré du modèle de Broido-Shafizadeh^[231]

La cellulose activée est décrite comme une cellulose dont le degré de polymérisation est plus faible que celui de la cellulose initiale. Ce composé intermédiaire va mener à différents rendements de carbone selon les paramètres de synthèse utilisés.

Si l'on suppose qu'il se forme uniquement de l'eau et du carbone, le rendement théorique peut être calculé à partir du Tableau VII.

Tableau VII. Calcul du rendement théorique de la décomposition de la cellulose

n en mol	$C_6H_{10}O_5 \longrightarrow 6 C + 5 H_2O$		
Etat initial	$n = \frac{m_{cellulose}}{M_{cellulose}}$	/	/
Etat final	0	6n	5n

$$\text{Rendement théorique} = \frac{\text{masse de carbone}}{\text{masse de cellulose}} = \frac{n_{\text{carbone}} * M_{\text{carbone}}}{m_{\text{cellulose}}} = \frac{6 * M_{\text{carbone}}}{M_{\text{cellulose}}} = 44,4 \%$$

Ce rendement calculé représente le rendement maximal de la dégradation complète de la cellulose en carbone et en eau. Néanmoins, il s'agit d'un cas idéal puisque l'on observe expérimentalement la formation d'un goudron dans le tube du four lors de la pyrolyse. De plus, un dégagement de monoxyde de carbone est très probable. Un rendement expérimental de l'ordre de 20 % est classiquement obtenu, ce qui est confirmé par les différentes pyrolyses effectuées pendant cette thèse qui ont mené à des rendements massiques de l'ordre de 21 %.

En termes de gammes de température, il est connu qu'une étape de déshydratation se passe avant 180 °C et que la cellulose se dégrade entre 400 °C et 450 °C. La transformation de la cellulose serait terminée à 600 °C^[231]. Ces résultats confirment bien l'analyse thermogravimétrique effectuée précédemment. Pour garantir une décomposition complète de la cellulose, des températures de pyrolyse supérieures à 600 °C sont étudiées. Même si la cellulose paraît complètement dégradée, il est important de noter que des hétéroatomes tels que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène mais également des impuretés inorganiques peuvent être présentes même à des températures très élevées.

C. Paramètres influençant le rendement de la pyrolyse

Outre la nature du précurseur de carbone, de nombreux paramètres peuvent influencer la pyrolyse. Tout d'abord, les paramètres expérimentaux tels que la température de pyrolyse, la vitesse de chauffe et le flux de gaz inerte sont à considérer^{[58],[232]}. En effet, lorsque les vitesses de chauffe sont élevées, la production de gaz est favorisée au détriment du rendement de carbone. De plus, lorsque le flux de gaz inerte est faible, les réactions secondaires solide-gaz sont favorisées, ce qui entraîne une augmentation du rendement en carbone. En plus de ces paramètres liés au procédé de synthèse s'ajoutent des paramètres propres à l'échantillon tels que son épaisseur, son diamètre et sa masse volumique. D'après une étude réalisée dans le cadre de la thèse de Préau^[231], l'épaisseur de l'échantillon n'influencerait pas la perte de masse finale. Par contre, lorsque le diamètre de la pastille d'échantillon est important ou que sa masse volumique apparente est élevée, la perte de masse est faible. Afin de s'affranchir de ces nombreux paramètres, seule la température de pyrolyse finale a été étudiée dans ce manuscrit. Le creuset a toujours été rempli de la même façon, ce qui permet d'avoir toujours la même épaisseur et la même surface solide-gaz. De plus, les vitesses de chauffe et les débits de gaz ont été fixés.

D. Etapes de pyrolyse de la cellulose

La synthèse des carbones durs se fait en deux étapes comme décrit sur la Figure 45. La cellulose est pesée dans un creuset en alumine de 20 cm de long qui est ensuite introduit dans un four tubulaire de nature différente selon l'étape. Le tube du premier four est en quartz et celui du second four est en alumine. Au centre de chaque four, la répartition de la chaleur est homogène sur au moins 20 cm, ce qui permet de garantir une pyrolyse uniforme de l'échantillon sur toute la longueur du creuset.

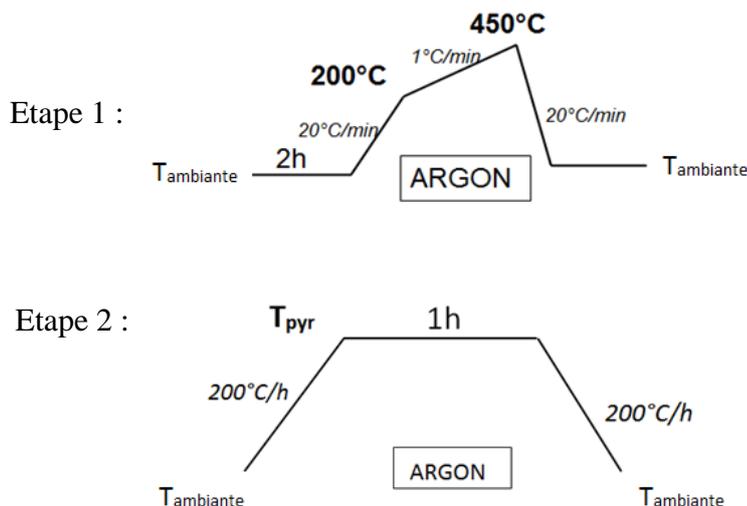


Figure 45. Chemins de traitements thermiques correspondants aux deux étapes de synthèse des carbones durs ($T_{\text{ambiante}} = 25^{\circ}\text{C}$)

Le premier traitement thermique, allant jusqu'à 450°C , est commun à tous les carbones durs. Il est effectué dans un tube en quartz sous argon, avec un débit de $3,55 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Le deuxième traitement thermique atteint différentes températures de pyrolyse, notées T_{pyr} , égales à 700°C , 1000°C , 1150°C , 1300°C , 1400°C ou 1600°C . Il est effectué dans un four en alumine avec un débit d'argon de $55,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Un fort débit de gaz mène à une augmentation de la capacité réversible et à une diminution de la capacité irréversible comme il l'a été montré par Xing *et al.*^[69]. En effet, le flux de gaz permet d'évacuer rapidement les gaz émis par le précurseur pendant la pyrolyse, engendrant ainsi une diminution de surface développée. L'utilisation d'un four en alumine limite la température maximale à 1600°C . Pour atteindre des températures supérieures, un four en graphite est nécessaire, ce qui n'a cependant pas été possible dans le cadre de cette thèse. Même si la température maximale du four est de 1600°C et que la durée du plateau à T_{pyr} est seulement d'une heure, des impuretés ont été détectées en diffraction des rayons X pour le carbone dur obtenu à 1600°C . A cette température, une réaction entre l'alumine du creuset et l'échantillon carboné mène à la formation de carbure d'aluminium, Al_4C_3 . Cette réaction parasite a pu être évitée en ajoutant une feuille de graphite souple de marque Papyex® au fond du creuset.

Cette synthèse est inspirée de celle décrite par Xing *et al.*^[69], excepté que, dans le cas étudié ici, la synthèse se fait en deux étapes pour des raisons techniques liées à la disponibilité des équipements. En effet, le four équipé d'un tube en quartz, disponible au laboratoire, ne peut atteindre des températures supérieures à 1100°C . Ainsi, le creuset est refroidi jusqu'à

température ambiante après la première étape, pour ensuite être transféré dans un four en alumine appartenant à un autre laboratoire du CEA Grenoble.

Pour conclure sur cette partie II, de nombreux paramètres peuvent influencer la synthèse des carbones durs et ainsi leur morphologie et leur structure. Pour cela, les flux de gaz inerte des deux étapes de synthèse, la température intermédiaire en fin d'étape 1, les vitesses de chauffe, la géométrie du creuset en alumine utilisé et le lot de cellulose commerciale ont été fixés. Seule l'influence de la température finale de pyrolyse est étudiée dans le cadre de cette thèse.

III. Caractérisations physico-chimique des carbones durs

Dans la mesure où seule la température de pyrolyse varie, la notation décrite dans le Tableau VIII sera utilisée tout au long du manuscrit. Par exemple, le composé HC1000 correspond au carbone dur ayant subi une première étape de pyrolyse jusqu'à 450 °C puis une seconde étape à 1000 °C.

Tableau VIII. Notations utilisées pour les deux étapes de pyrolyse de la cellulose

Notation	Etape 1	Etape 2
HC450	450 °C	-
HC700	450 °C	700 °C
HC1000	450 °C	1000 °C
HC1150	450 °C	1150 °C
HC1300	450 °C	1300 °C
HC1400	450 °C	1400 °C
HC1600	450 °C	1600 °C

Afin d'observer la structure des carbones durs synthétisés, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. La structure des carbones durs a ainsi été analysée de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique.

A. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Tout d'abord, la température de pyrolyse ne semble pas impacter la morphologie et la taille des particules comme le montrent les images effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure 46.

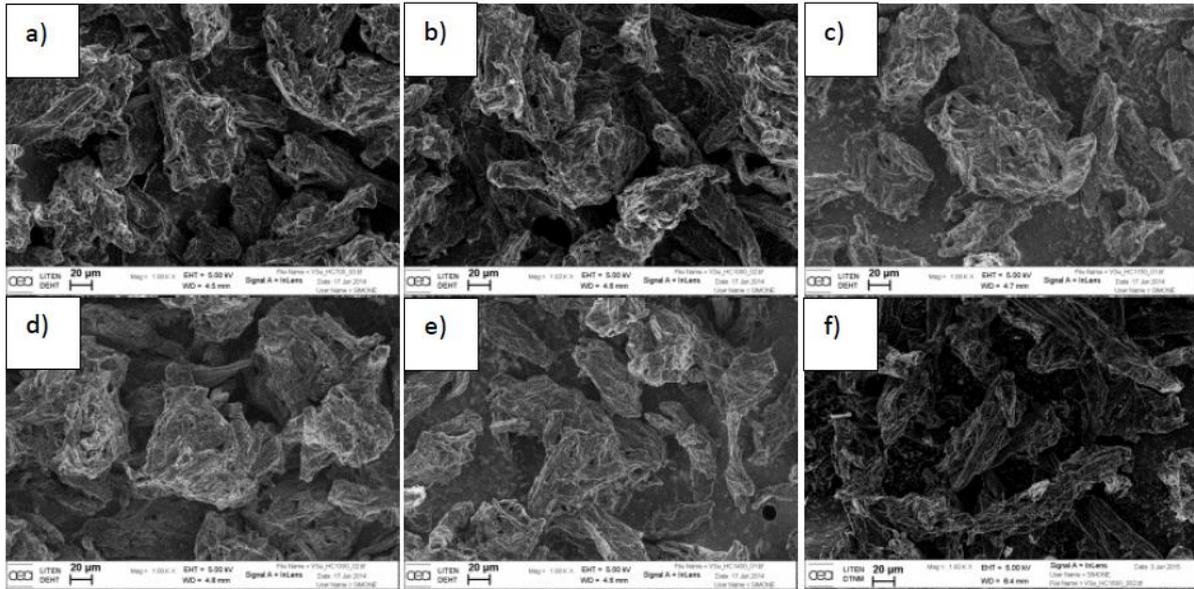


Figure 46. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des carbones durs obtenus à : a) 700 °C, b) 1000 °C, c) 1150 °C, d) 1300 °C, e) 1400 °C et f) 1600 °C

Des agglomérats de forme très irrégulière sont observés. Leur taille est d'environ 100 μm , ce qui est confirmé par granulométrie laser (voir Figure 47). Une seule population de taille de particules centrée autour de 100 μm est détectée.

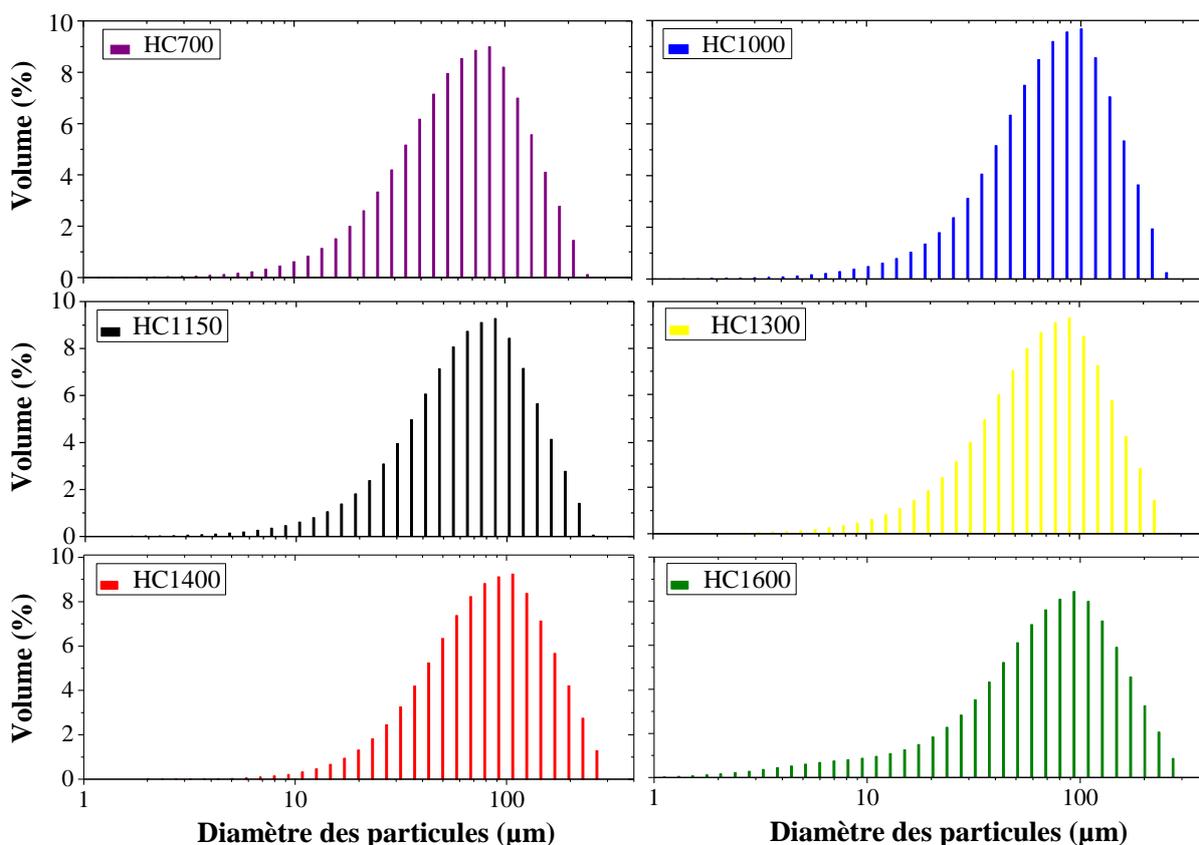


Figure 47. Distribution des tailles des particules déterminée par granulométrie laser

B. Diffraction des Rayons X (DRX)

Concernant la diffraction des rayons X, les diffractogrammes présentent deux bosses très larges, typiques de matériaux désordonnés (voir Figure 48). La première bosse correspond à la réflexion (002) située à $2\theta = 22^\circ - 24^\circ$. Cette réflexion représente la distance entre les plans de graphène. La deuxième bosse est située à $2\theta = 43^\circ - 44^\circ$. Elle correspond à la famille de plans réticulaires (100). Dans le cas du graphite, les plans de graphène (002) diffractent à $2\theta = 26,74^\circ$, ce qui correspond à une distance entre plans de $3,35 \text{ \AA}$. Dans le cas des carbones durs, la distance inter planaire moyenne est déterminée en prenant le maximum de la bosse (002). Malgré le désordre présent dans le carbone dur, une tendance est tout de même notée comme le montre la Figure 49 a).

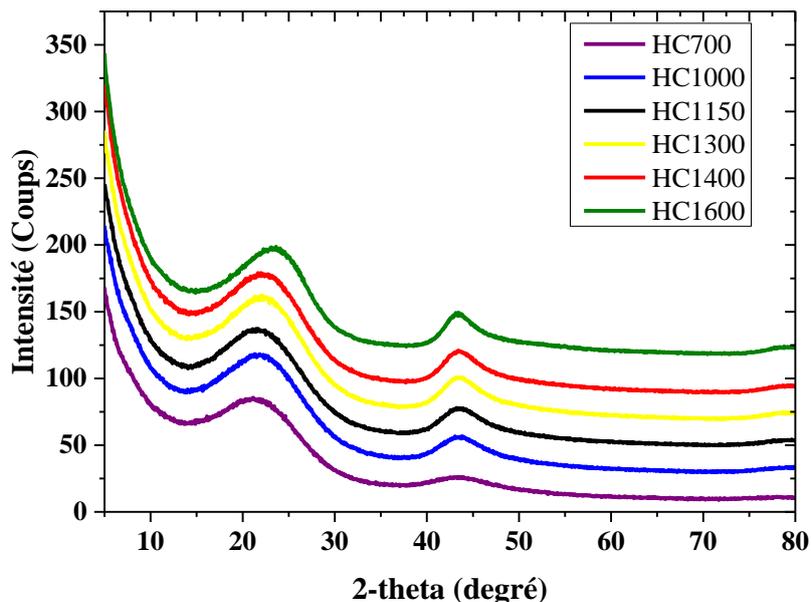


Figure 48. Diffractogrammes des carbones durs synthétisés aux différentes températures de pyrolyse

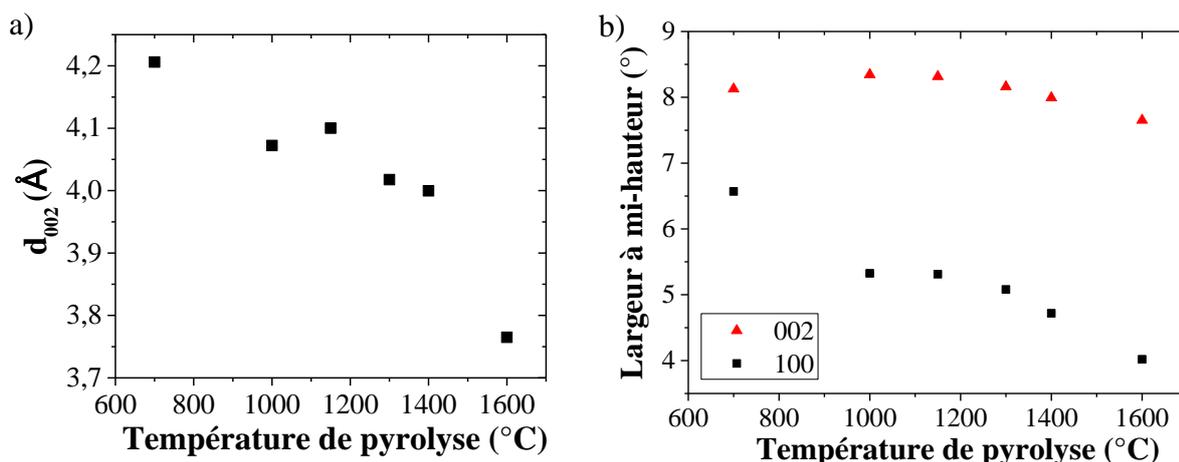


Figure 49. a) Evolution de la distance inter-planaire des carbones durs et b) évolution des largeurs à mi-hauteur des raies (002) et (100) en fonction de la température finale de pyrolyse

Un décalage de la réflexion (002) est observé vers les angles les plus élevés lorsque la température augmente. Ceci montre une diminution de la distance entre les plans de graphène avec la température. Il est important de noter que, même si à 1600 °C la distance inter planaire a fortement diminué, elle reste néanmoins largement supérieure à celle du graphite (3,75 Å pour HC1600 contre 3,35 Å pour le graphite). Dans le cas des carbones durs, les distances d_{002} reportées dans la littérature sont supérieures à 3,7 Å^[20]. Le niveau de désordre dans le matériau est tel que les plans de graphène ne peuvent pas s'aligner correctement les uns par rapport aux autres pour atteindre des distances inter planaires inférieures à 3,7 Å. Ces

résultats montrent que les plans de graphène ont tendance à se rapprocher avec la température, tout en conservant un niveau de désordre très important. De plus, la Figure 49 b) montre que les largeurs à mi-hauteur des raies (002) et (100) diminuent lorsque la température de pyrolyse augmente, ce qui dénote une taille croissante des cristallites. L'estimation de cette dernière ne semble pas pertinente car, même à 1600 °C, moins de 10 plans de graphène diffractent. On rappelle que la formule de Scherrer ne donne des résultats précis qu'au-delà de 10 nm, ce qui n'est pas le cas ici (taille inférieure à 3 nm).

C. Surface développée

Malgré une morphologie et une taille de particules identiques, la surface développée des différents carbones durs varie avec la température. La Figure 50 montre la chute brutale de la surface développée jusqu'à 1150 °C suivie d'une stabilisation de celle-ci.

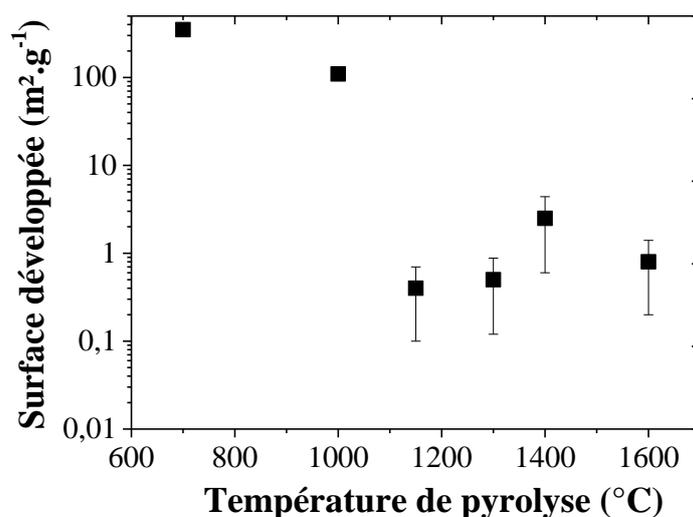


Figure 50. Evolution de la surface développée des carbones durs en fonction de la température finale de pyrolyse

Dans le cas de faibles surfaces développées, c'est-à-dire pour des températures de pyrolyse supérieures à 1150 °C, la barre d'erreur dépasse 50 %. En dessous de cette température, la barre d'erreur est très faible. L'incertitude importante pour les faibles surfaces s'explique par le fait que l'adsorption d'azote est généralement adaptée pour les matériaux présentant une surface BET supérieure à 1 m².g⁻¹. En effet, pour ce type d'adsorption, une surface minimum de 10 m² est requise dans le tube ; ce qui est difficilement réalisable car ceci requiert une

grande quantité d'échantillons. De plus, si la quantité de poudre est trop importante, des problèmes de dégazage et d'équilibre peuvent être engendrés. Dans le cas des très faibles surfaces, l'adsorption de Krypton serait préférable afin de limiter les incertitudes expérimentales car elle requiert une surface minimale d'échantillon dans le tube de 1 m² seulement^[221]. Les barres d'erreur élevées pour les matériaux obtenus au-delà de 1150 °C s'expliquent ainsi par leur valeur de surface BET qui est proche de la limite de la technique d'adsorption d'azote.

D. Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS)

Grâce aux caractérisations précédemment effectuées, plusieurs différences structurales ont pu être déterminées. Tout d'abord, la morphologie et la taille des particules ne varient pas en fonction de la température. Cependant, les mesures d'adsorption d'azote ont révélé une diminution brutale de la surface spécifique entre 1000 °C et 1150 °C. La fermeture des pores, décrite par Buiel *et al.*^[59], est ainsi clairement observable entre ces deux températures. Ensuite, la diffraction des rayons X a confirmé la structure très désordonnée des carbones durs quelle que soit la température de pyrolyse. Un rapprochement des plans de graphène a été constaté à travers la diminution de la distance d_{002} .

Ainsi, à partir de 1150 °C, une porosité interne est suspectée. En général, la porosité est étudiée via des techniques d'adsorption qui nécessitent l'utilisation d'un gaz. Or, ces techniques sont limitées à la taille de la molécule sonde, d'une part, et aux dimensions des pores accessibles à cette molécule, d'autre part. Ainsi, pour pouvoir étudier la porosité interne, la diffusion des rayons X aux petits angles est considérée. Cette technique permet en effet de détecter les pores dans tout le volume de l'échantillon. Les principes de cette technique de caractérisation sont présentés en détails dans le Chapitre II, paragraphe D. 2.

La Figure 51 rassemble les courbes de diffusion des rayons X des carbones durs synthétisés traçant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion Q .

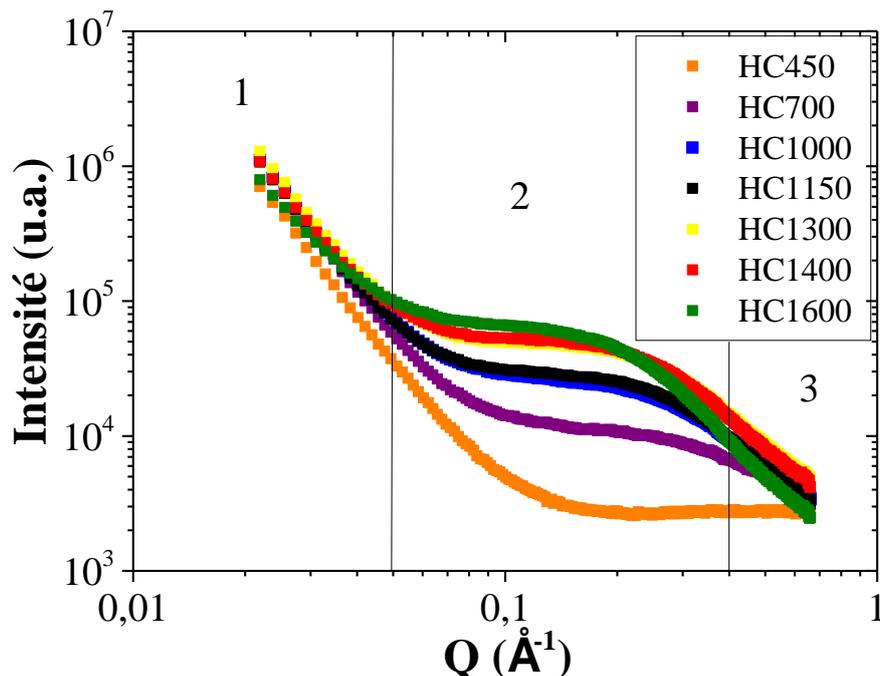


Figure 51. Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles des carbones durs (échelle log-log)

La courbe de diffusion est découpée en plusieurs domaines (voir Chapitre II). Dans le domaine de diffusion des surfaces des macropores et des mésopores (valeurs de $Q < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$), les différents carbones durs ont un comportement similaire et linéaire en échelle log-log. Les droites oscillent entre Q^{-3} et Q^{-4} , caractéristique d'interfaces peu définies^[222], ce qui corrobore les observations par microscopie électronique à balayage des carbones durs.

Ensuite, dans le domaine de Guinier, ($0,05 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$), qui correspond à la diffusion des micropores^[223], des différences apparaissent entre les composés. L'intensité du composé HC450 est très faible et le signal est plat dans le domaine de Guinier, ce qui ne permet pas d'en déduire un rayon de giration. En effet, si leur taille est très petite, le volume des pores l'est également et donc l'intensité diffusée est négligeable (Équation 5). Il se peut également qu'il n'y ait pas du tout de micropores dans ce matériau. Lorsque la température de pyrolyse augmente, l'intensité de diffusion des micropores croît également. Il est intéressant de noter que les courbes de diffusion des composés HC1000 et HC1150 sont très semblables. Pour le composé HC1600, un décalage important du plateau dans le domaine de Guinier est observable vers les vecteurs de diffusion plus faibles. On peut donc en déduire une augmentation de la taille des micropores.

Comme expliqué dans le Chapitre II, la linéarisation de la formule de Guinier permet de déduire un rayon de giration, c'est-à-dire une taille moyenne des micropores. La Figure 52 montre un exemple de droites obtenues à partir de cette linéarisation.

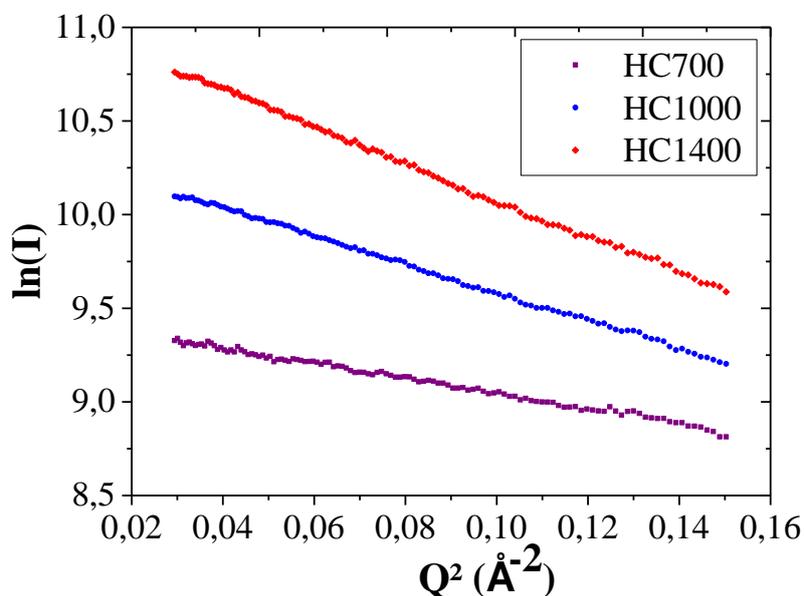


Figure 52. Droites obtenues en linéarisant la formule de Guinier pour les composés HC700, HC1000 et HC1400

A partir de la pente $p = \frac{-Rg^2}{3}$, le rayon de giration peut être déterminé. La Figure 53 répertorie les valeurs de rayons de giration et le nombre relatif de pores de chaque carbone dur. Le calcul de l'erreur de mesure de ces deux paramètres est basé sur l'écart de linéarité des ajustements de chaque composé. On observe ainsi une forte augmentation du rayon de giration de 700 °C à 1000 °C, puis une certaine « stagnation » entre 1000 °C et 1400 °C, et enfin une nouvelle augmentation au-delà de 1400 °C.

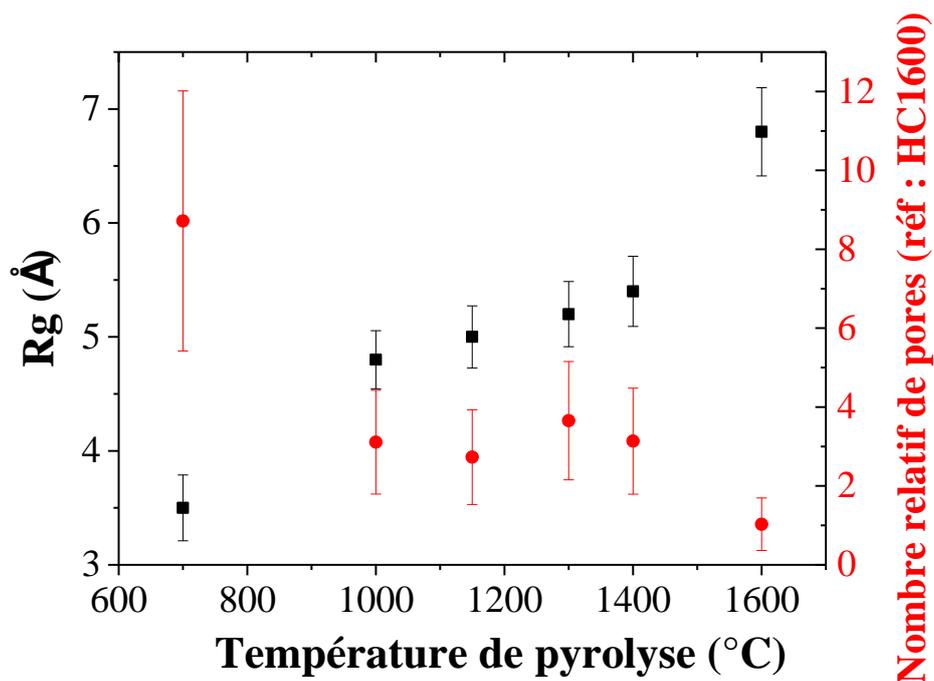


Figure 53. Evolution du rayon de giration (en carrés noirs) et du nombre relatif de pores (en ronds rouges) en fonction de la température de pyrolyse

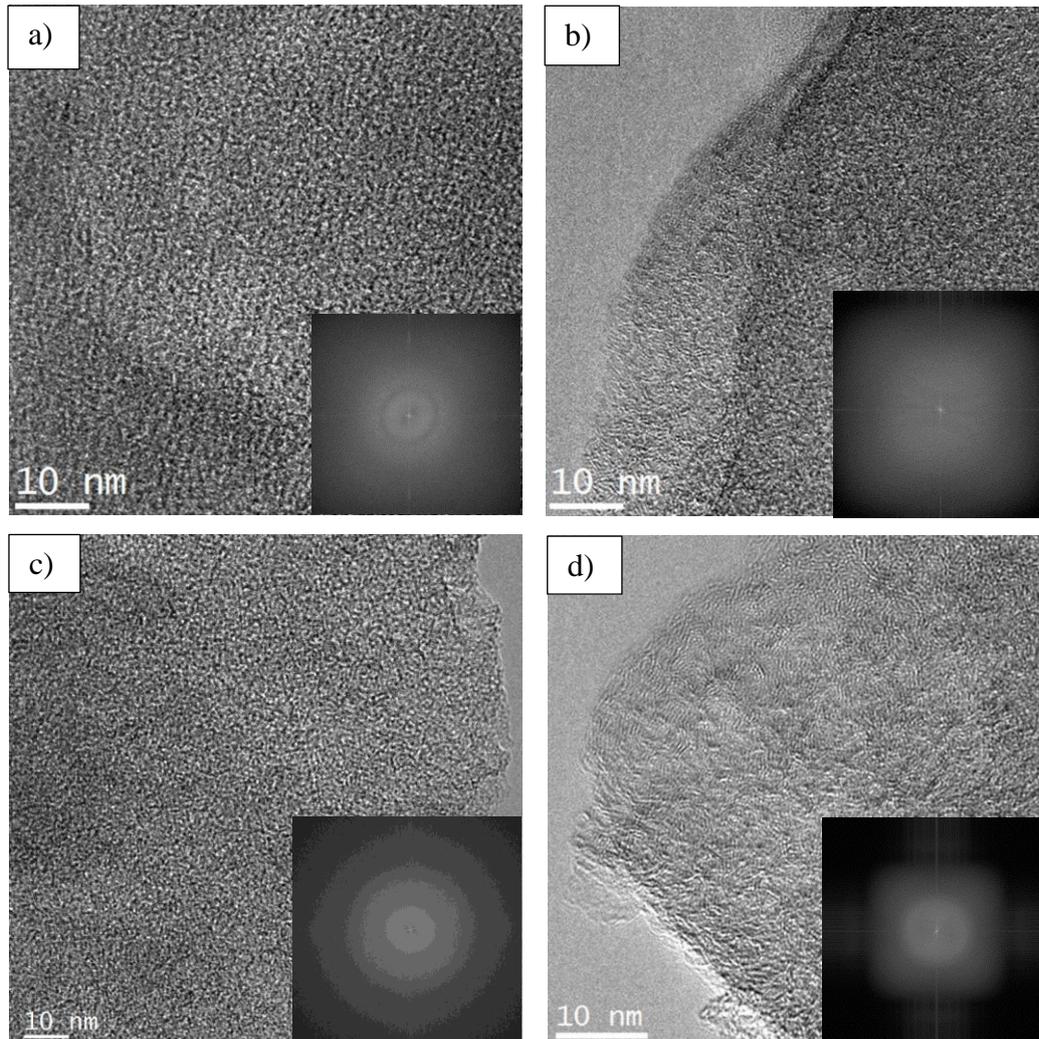
Ces résultats confirment le fait que les composés HC1000 et HC1150 ont une porosité totale similaire. Néanmoins, dans le cas de HC1000, la porosité est majoritairement externe comme l'a montré l'adsorption d'azote, en revanche, dans le cas de HC1150, cette porosité devient interne donc elle n'est plus accessible aux molécules d'azote.

Concernant le troisième domaine (voir Chapitre II), aucun comportement linéaire n'est observé quelle que soit la température de pyrolyse, à l'exception du composé HC1600. L'intensité mesurée dans ce domaine correspond à la somme de la diffusion des surfaces des micropores et celle de l'empilement des plans de graphène. Un comportement linéaire montrerait une forte contribution de la diffusion des surfaces des micropores par rapport à celle des empilements de plans. C'est le cas pour le carbone HC1600. Or ce comportement ne suit pas une loi en Q^{-4} ce qui montre que les interfaces microporeuses ne sont pas très bien définies géométriquement, corroborant ainsi les représentations complexes des micropores.

Pour aller plus en détails sur l'empilement des plans de graphène, des clichés de microscopie électronique en transmission (MET) haute résolution sont effectués.

E. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les clichés MET des différents carbones sont donnés sur la Figure 54. L'image de diffraction insérée sur le côté de chaque cliché MET est obtenue en faisant une transformation de Fourier de l'image calculée par le logiciel ImageJ.



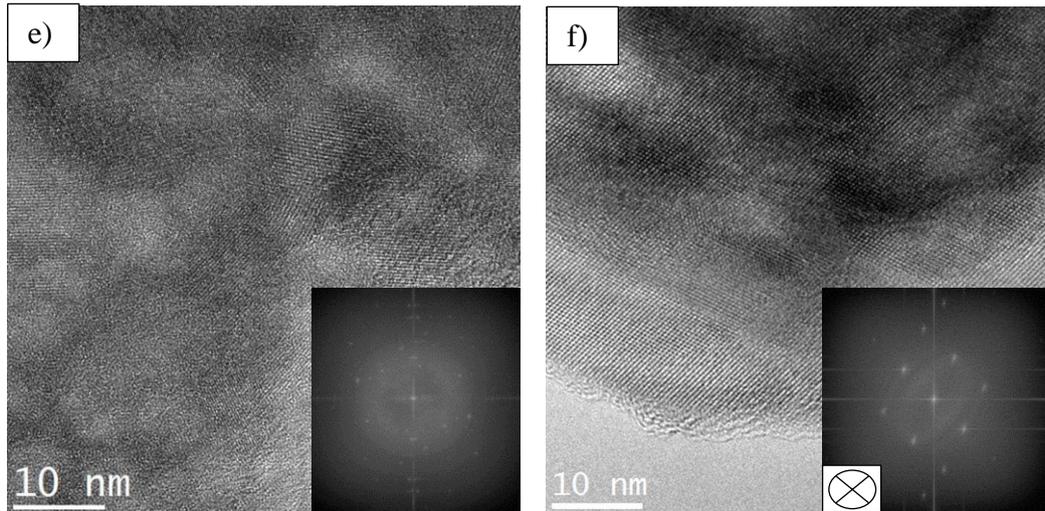


Figure 54. Clichés de microscopie électronique à transmission de haute résolution des carbones durs obtenus à : a) HC700, b) HC1000, c) HC1150, d) HC1300, e) HC1400 et f) HC1600. Les images de diffraction obtenues par transformée de Fourier rapide sont insérées.

Les clichés de la Figure 54 permettent d'observer l'arrangement des atomes de carbone et la formation des paquets de plans de graphène. Les images de diffraction précisent la cristallinité de chaque matériau. Tout d'abord, la structure des carbones est très désordonnée jusqu'à 1150 °C comme l'attestent les images de diffraction. En effet, les plans sont très petits et orientés dans toutes les directions. Les transformées de Fourier rapides (FFT pour *Fast Fourier transform*) effectuées sur les clichés MET montrent un signal très diffus. Aucun paquet de plans de graphène n'est identifiable, les plans de graphène sont tous isolés les uns des autres. Ce n'est qu'à partir de 1300 °C que des petits paquets de plans sont observés. Même si l'image de diffraction effectuée sur l'image entière montre un signal encore très diffus, des empilements d'environ 4 plans de graphène sont visibles : une graphitisation localisée commence à apparaître. A 1400 °C, des cristallites d'environ 10 nm se forment. Les cristallites sont composés de nombreux plans de graphène empilés. Un ordre à plus longue distance est visible. Enfin, à 1600 °C, les cristallites grossissent pour atteindre des tailles de quelques dizaines de nanomètres. La structure hexagonale du graphite est retrouvée sur l'image de diffraction. Cependant, il est important de préciser que la graphitisation observée reste très localisée. En effet, les zones sombres sur le cliché du carbone HC1600, appelées franges de Moiré, montrent qu'il n'y a pas de cohérence en profondeur de champ. En d'autres termes, cela signifie que, même si les quelques plans au bord de la particule sondée sont parfaitement empilés, les plans dans le reste de la particule sont empilés mais sont légèrement pivotés les uns par rapport aux autres. Ces plans pivotés bloqueraient la transmission du

signal d'où la présence de franges de Moiré. Ainsi, même si un ordre est observé selon la direction (110), il n'est pas valable dans le cas de la direction (002). D'ailleurs, ce fait est confirmé par le diffractogramme du composé HC1600 qui présente également de larges pics. L'ensemble de ces clichés montre qu'une graphitisation localisée s'effectue sur seulement quelques nanomètres lorsque la température de pyrolyse augmente.

Afin de diminuer une nouvelle fois la fenêtre d'observation, la spectroscopie Raman est préférentiellement choisie car cette technique est sensible aux types d'hybridation.

F. Spectroscopie RAMAN

Dans le cas des carbones durs, deux types d'hybridation sont présents : sp^2 et sp^3 . Sur les spectres Raman, ces deux hybridations sont distinguables grâce à l'apparition de deux bandes, une bande D située à environ 1360 cm^{-1} et une bande G située à environ 1580 cm^{-1} . La bande D est liée aux défauts structuraux, c'est-à-dire à l'hybridation sp^3 , et la bande G est liée à la structure graphitique, c'est-à-dire à l'hybridation sp^2 . Le ratio entre l'intensité de la bande D, notée I_D , et l'intensité de la bande G, notée I_G , représente le degré de désordre du matériau. Les résultats obtenus sont indiqués sur la Figure 55. L'intensité des spectres est normalisée par l'intensité de la bande G du carbone HC1000 pour faciliter la comparaison des différents carbones.

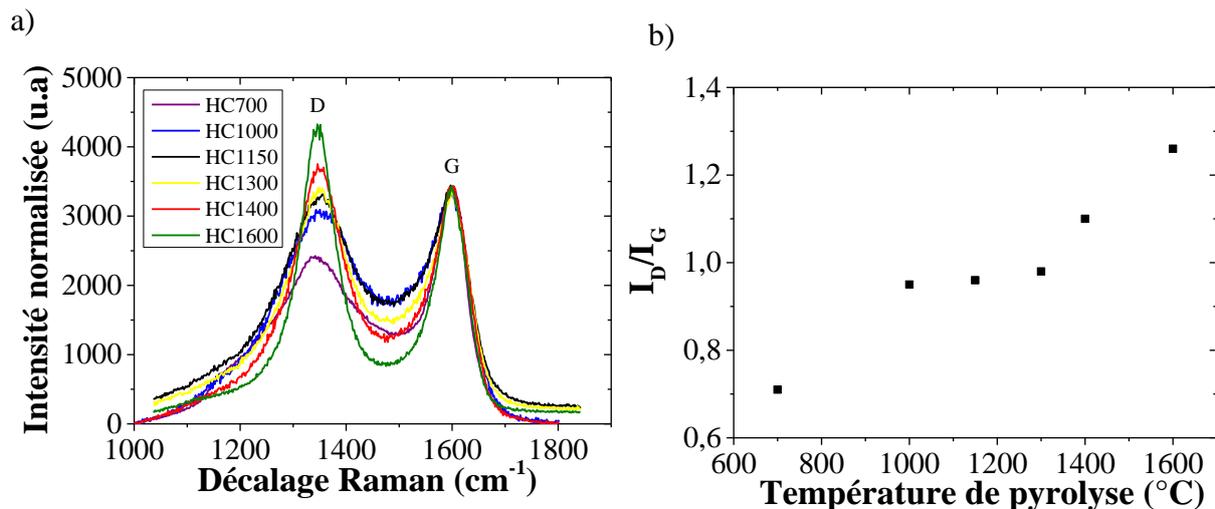


Figure 55. a) Spectres Raman des différents carbones durs et b) Evolution du ratio $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la température de pyrolyse

Une augmentation du ratio $\frac{I_D}{I_G}$ est observée en fonction de la température de pyrolyse, révélant ainsi une augmentation du nombre de défauts structuraux. Ces résultats semblent en désaccord avec ce qui était attendu. En effet, compte tenu de la graphitisation localisée et de l'augmentation d'ordre avec la température, une diminution du nombre de défauts était plutôt suspectée. Cependant, cette augmentation de défauts peut être expliquée par le fait, qu'à basse température (c'est-à-dire en dessous de 1150 °C), les plans de graphène sont indépendants et donc seule l'hybridation sp^2 de chaque plan est détectée. Cependant, lorsque la température s'accroît, le rapprochement des plans engendre la création de défauts ponctuels au niveau des jonctions entre ceux-ci. Par conséquent, l'hybridation sp^3 s'intensifie avec la température. Les mêmes constatations ont été répertoriées dans la littérature par Li *et al.*^[128]. Cependant, les travaux de Pol *et al.* ont montré une diminution du ratio dans la gamme de température 700 °C – 2800 °C. Au regard de l'étude menée pendant ces travaux de thèse, il est possible que la température ne soit pas suffisamment élevée pour obtenir une structure sans défauts. Il est important de rappeler que, même à des températures très élevées, un carbone dur ne deviendra pas du graphite à cause des nombreux défauts résiduels.

G. Conclusions

Pour conclure sur ces différentes caractérisations menées sur les carbones durs, nous avons pu constater que la température de pyrolyse impacte fortement la structure du carbone final. En fonction de l'échelle observée, plusieurs points ont pu en être déduits. D'un point de vue macroscopique, la taille et la morphologie des particules sont similaires. Or, la porosité ouverte se ferme entre 1000 °C et 1150 °C. Ces matériaux sont en fait de structure très proche : une structure très désordonnée (d_{002} et clichés MET) et une porosité similaire (taille et nombre de pores). Cependant, cette porosité est principalement externe dans un cas, et majoritairement interne dans l'autre. Une graphitisation localisée est visible après cet état transitoire. Un ordre à longue distance augmente avec la température menant à des cristallites de taille supérieure à 10 nm à 1600 °C. Ainsi, un accroissement de la température de pyrolyse mène à la formation de petits paquets de plans de graphène engendrant une augmentation de la taille des micropores. Néanmoins, il est important de ne pas oublier que les carbones durs étudiés ici conservent tout de même une structure très désordonnée et que la technique de microscopie électronique à transmission permet de visualiser les endroits les plus fins d'une particule pouvant ne pas être représentatifs d'une particule entière.

IV. Performances électrochimiques des carbones durs

Les carbones durs obtenus à partir des six températures de pyrolyse de la cellulose sont testés en piles boutons face à du sodium métal. Le montage des piles boutons est décrit dans les méthodes expérimentales (Paragraphe II. D du Chapitre II). Tout d'abord, les tests en cyclage à faible densité de courant permettent d'évaluer la capacité maximale atteinte par le matériau en précisant son efficacité coulombique mais également d'observer sa stabilité en cyclage. Pour cela, un régime de C/10, correspondant à une densité de courant de $37,2 \text{ mA.g}^{-1}$, est appliqué jusqu'à la borne basse (10 mV ou 50 mV *vs* Na^+/Na) et une étape à potentiel constant est ajoutée en fin de réduction. Le comportement en puissance de chaque carbone est ensuite testé en appliquant différentes densités de courant. Seuls les régimes de désinsertion (oxydation) des ions sodium sont modulés.

A. Tests électrochimiques en cyclage

1. Etude détaillée du premier cycle

Comme reporté dans la littérature, la borne de coupure à bas potentiel influence fortement les performances électrochimiques, et principalement, la capacité d'insertion des ions sodium. En effet, un excès de capacité peut, selon les matériaux, être obtenu dans la région plate située à bas potentiel. Cependant, la borne basse doit être prudemment choisie car cette région frôle le potentiel de dépôt du sodium métal. La formation de dendrites est ainsi à suspecter à ces bas potentiels, ce qui pourrait mener à des courts-circuits internes de la cellule électrochimique et ainsi engendrer un emballement thermique dans le cas d'une batterie commerciale^{[28],[29]}.

Dans le cadre de cette thèse, deux conditions d'arrêt en réduction ont été étudiées. Les deux bornes de coupure considérées à 50 mV et 10 mV ont été toutes deux appliquées avec une étape de potentiel constant. Cette étape permet de forcer l'insertion des ions sans descendre en potentiel. La borne basse de coupure n'a pas été diminuée en-dessous de 10 mV pour les raisons de sécurité citées précédemment.

La Figure 56 montre la courbe électrochimique typique d'un carbone dur, ici HC1600. Elle peut se découper en trois parties : une pour la capacité irréversible et deux autres pour la capacité réversible obtenue dans les Régions 1 et 2 respectivement. La Région 1 correspond à

la partie pentue de la courbe alors que la Région 2 correspond à la région plus plate. La tangente à 45° (en pointillés) représente la frontière entre les deux régions.

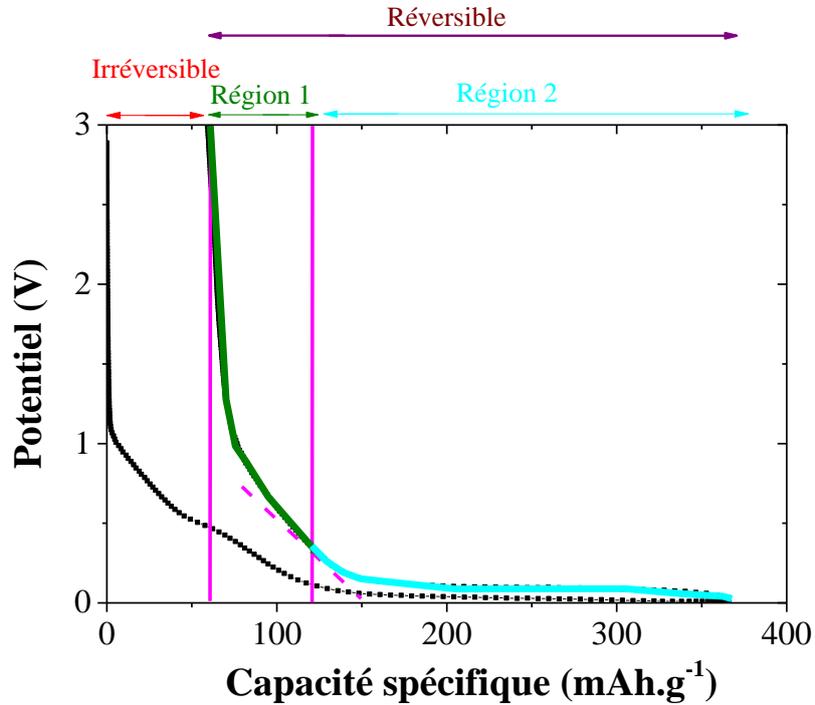


Figure 56. Courbe électrochimique typique d'un carbone dur découpée en trois parties distinctes - capacité irréversible, capacité obtenue dans la partie pentue (Région 1) et capacité obtenue dans la région plus plate (Région 2)

La Figure 57 montre les courbes électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 50 mV suivi d'une étape à potentiel constant.

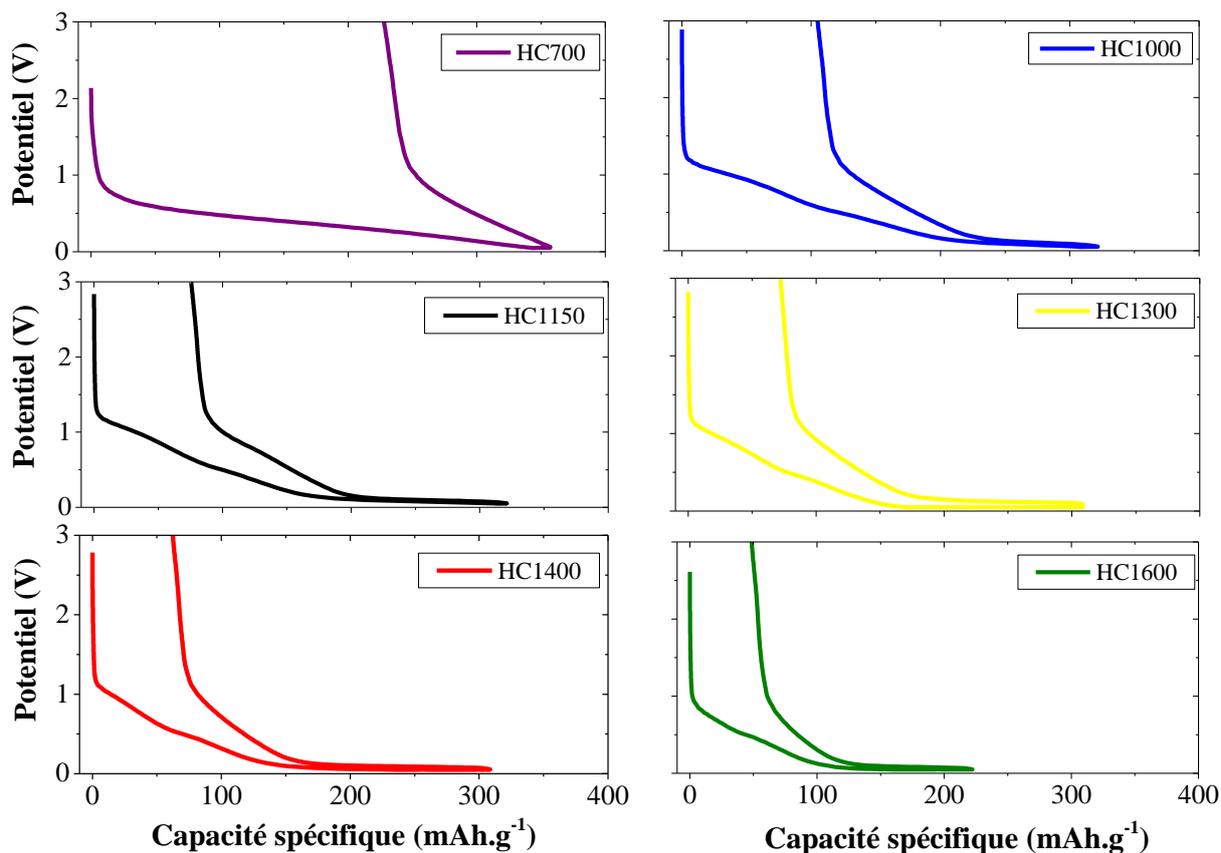


Figure 57. Courbes électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 50 mV vs Na⁺/Na avec une étape de potentiel constant utilisant l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1)

Selon la température de pyrolyse, l'allure des courbes électrochimiques change. Pour les composés obtenus entre 700 °C et 1150 °C, la Région 2 est courte voire inexistante et la Région 1 est prépondérante. A partir de 1150 °C, cette dernière est réduite pour laisser place à une Région 2 plus importante. Par conséquent, en fonction de la température de pyrolyse, la proportion des capacités obtenues dans les deux régions va varier.

A la lumière de ces différentes allures, la plus grande influence de la borne basse de coupure concernerait les carbones présentant une Région 2 importante. Ce point a été vérifié en évaluant les performances électrochimiques lorsque le potentiel est abaissé à 10 mV. La Figure 58 compare les courbes électrochimiques des carbones HC700, HC1150 et HC1600 lorsque la borne basse de coupure est fixée à 50 mV ou à 10 mV, toujours suivie d'une étape de potentiel constant.

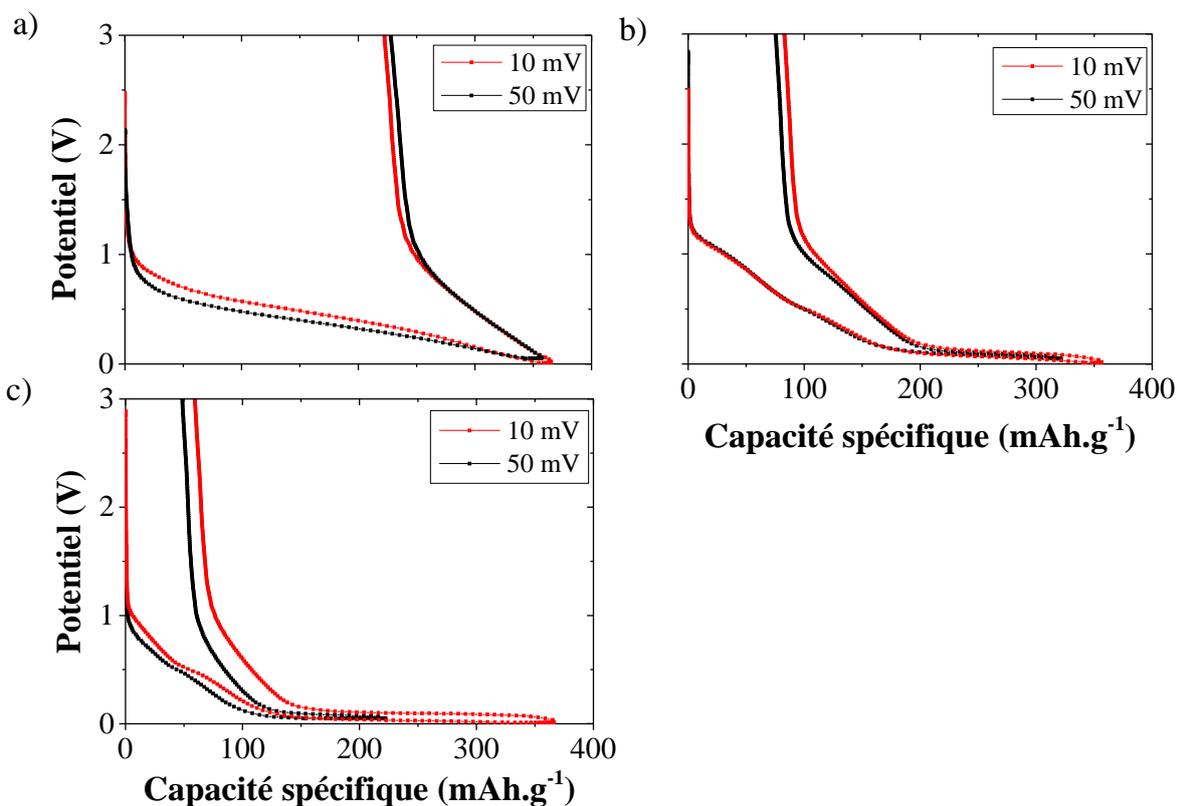


Figure 58. Comparaison des courbes électrochimiques des trois carbones durs a) HC700, b) HC1150 et c) HC1600 lorsque la borne basse de cyclage est diminuée de 50 mV (en noir) à 10 mV (en rouge) avec une étape de potentiel constant

Comme attendu, la borne de coupure n'a quasiment pas d'influence sur le carbone obtenu à 700 °C car très peu d'insertion se fait à bas potentiel. Cependant, l'impact est ressenti lorsqu'une Région 2 est présente. En effet, à une température de 1150 °C, un léger gain de capacité est obtenu à 10 mV alors que la différence de capacité de réduction est néanmoins considérable pour HC1600 où un gain de 60 % de capacité est atteint lorsque la borne est abaissée à 10 mV. Il est aussi intéressant de noter que la capacité irréversible initiale de ce matériau est similaire pour les deux bornes de coupure étudiées. Ainsi, la capacité de première réduction acquise dans la Région 2 ne contribue pas ou peu à la capacité irréversible initiale des matériaux. La couche de passivation se formerait donc principalement dans la partie pentue de la courbe électrochimique.

L'abaissement de la borne de coupure permettrait ainsi d'augmenter considérablement la capacité réversible des carbones durs obtenus pour les plus hautes températures de pyrolyse, c'est-à-dire au-delà de 1300 °C.

Le Tableau IX et la Figure 59 rassemblent les performances électrochimiques (capacités réversible et irréversible, efficacité coulombique initiale) des carbones durs cyclés entre 3 V et 10 mV pour toutes les températures de pyrolyse.

Tableau IX. Performances électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 10 mV vs Na⁺/Na au premier cycle, avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1)

Température de pyrolyse (°C)	Capacité de réduction (mAh.g ⁻¹)	Capacité d'oxydation (mAh.g ⁻¹)	Efficacité coulombique (%)
700	365	142	38,9
1000	353	254	71,9
1150	356	273	76,7
1300	379	306	80,7
1400	375	310	82,7
1600	366	307	83,9

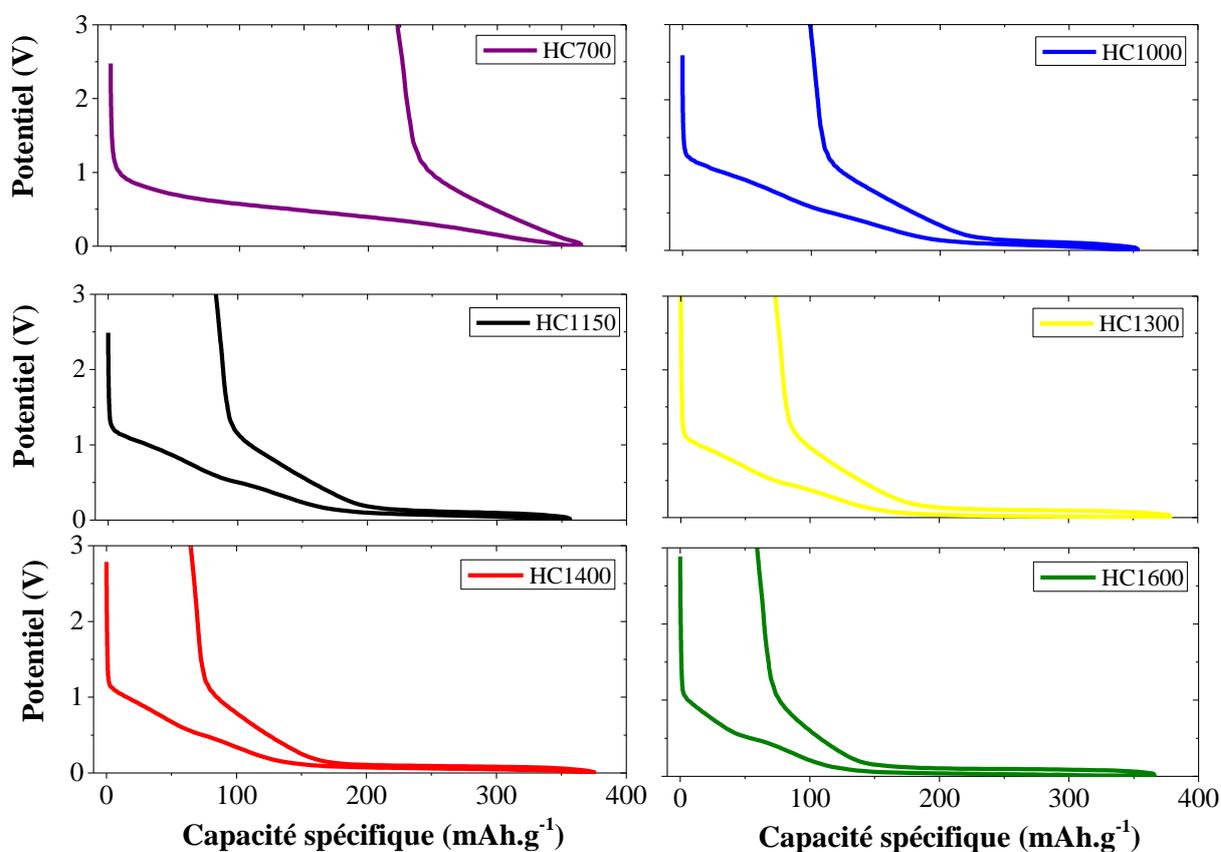


Figure 59. Courbes électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 10 mV vs Na⁺/Na avec une étape de potentiel constant utilisant l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1)

Tout d'abord, le Tableau IX montre que les six carbones durs atteignent des capacités de première réduction similaires comprises entre 353 et 379 mAh.g⁻¹. Cependant, les capacités de première oxydation sont très différentes. En effet, la capacité irréversible diminue considérablement avec la température de pyrolyse. Ceci est principalement dû à la formation de la couche de passivation (SEI) qui est moins importante à haute température. Comme reporté dans la littérature^[89], cette couche consomme des ions sodium de façon irréversible et plus la surface développée du matériau est élevée, plus la capacité contribuant à la SEI est importante. Ce phénomène se reflète par une forte variation d'efficacité coulombique initiale. A 700 °C, cette efficacité est d'environ 39 % alors que, pour des températures supérieures à 1300 °C, elle atteint plus de 80 %. En particulier, une excellente efficacité coulombique de 84 % est obtenue pour le carbone pyrolysé à 1600 °C. Si l'on fait une corrélation avec la surface BET mesurée, des efficacités coulombiques supérieures à 75 % sont obtenues lorsque la surface est inférieure à 10 m².g⁻¹. Par conséquent, des surfaces développées inférieures à 10 m².g⁻¹ sont nécessaires afin de garantir la meilleure efficacité coulombique initiale. Ce phénomène de passivation est bien connu dans le cas des batteries lithium-ion. Par exemple, pour une électrode de graphite, l'efficacité coulombique initiale peut atteindre 88 %^[233]. Ainsi, avec une formulation d'électrode classique comprenant 80 % de carbone dur et 10 % de noir de carbone, le matériau HC1600 peut permettre de délivrer une capacité réversible d'environ 310 mAh.g⁻¹ avec une efficacité coulombique initiale de 84 %. Ces performances électrochimiques sont très intéressantes mais peuvent être améliorées en jouant sur la formulation, et plus particulièrement, sur l'additif carboné. Dans le cas d'un additif standard comme le noir de carbone, du fait de sa surface développée très élevée, l'insertion des ions sodium est très importante et largement irréversible. Par conséquent, en diminuant les quantités de noir de carbone ou en le remplaçant par un additif carboné de surface développée plus faible, il serait probablement possible d'améliorer encore l'efficacité coulombique initiale. Des éléments de réponse sont donnés dans le paragraphe IV. A. 2.

On peut voir sur la Figure 59 que, malgré des capacités de première réduction similaires, les courbes électrochimiques ne sont clairement pas superposables. Même dans le cas où les carbones ont des surfaces développées comparables (inférieures à 10 m².g⁻¹), les performances électrochimiques sont différentes. Ainsi, la surface développée ne peut plus expliquer ces disparités et d'autres paramètres structuraux sont à considérer.

En reprenant les deux zones distinctes de la courbe électrochimique d'un carbone dur (Figure 56), on peut remarquer que la proportion des capacités obtenues dans les régions 1 et

2 diffère selon l'échantillon considéré. D'après la littérature^{[20],[39],[52]}, il est assez largement admis que la Région 1 est attribuée à l'insertion d'ions sodium entre les plans de graphène et que la Région 2 correspond à l'insertion dans les micropores. Lorsque la température de pyrolyse est 1600 °C, la Région 1 présente la plus faible capacité de réduction alors qu'une grande partie de la capacité est obtenue dans la Région 2. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à cette température, la distance entre les plans de graphène est faible (environ 3,76 Å) et la taille des pores est importante ($D_{\text{Guinier}}^8 = 17,8 \text{ \AA}$). Ainsi, en référence aux deux mécanismes reportés dans la littérature^{[39],[52]}, l'insertion de sodium serait favorisée par une taille importante de micropores et défavorisée par une faible distance d_{002} . Ceci est cohérent avec les problématiques thermodynamiques développées dans le Chapitre I expliquant l'insertion défavorable du sodium dans le graphite^[33]. Dans la même optique, pour le composé HC700, la distance entre les plans de graphène est très élevée (environ 4,2 Å) alors que la taille des micropores est très faible ($D_{\text{Guinier}} = 7 \text{ \AA}$). Au niveau de la courbe électrochimique, la capacité de réduction est principalement obtenue dans la Région 1 alors que la Région 2 est quasiment inexistante. Par conséquent, le cas où les plans de graphène sont très éloignés les uns des autres engendre une microporosité importante mais très petite. L'insertion se fait principalement entre les plans de graphène d'où une partie pentue très largement prépondérante. Il est intéressant de noter que la formation de paquets de plans de graphène entraîne un rapprochement des plans, ce qui crée, en parallèle, une augmentation de la porosité interne. Ceci explique pourquoi l'accroissement de la température de pyrolyse engendre une augmentation de la taille des pores. Concernant les carbones durs si désordonnés que les plans sont indépendants les uns des autres – par exemple, HC700 – la taille réelle des micropores (de l'ordre de 7 Å) est très proche de la distance entre les plans (environ 4,2 Å). Dans ce cas, la distinction entre le vide présent entre les plans de graphène et le vide lié à un micropore est difficile à faire. Alors que, dans le cas de matériaux relativement plus ordonnés – par exemple, pour HC1600 – la taille des micropores (environ 17,8 Å) est très différente de la distance inter planaire (environ 3,75 Å). Ici, les micropores et l'espace entre les plans de graphène peuvent être clairement distingués. Ainsi, la distinction entre pore et distance entre les plans de graphène est plus facile à faire lorsque la température de pyrolyse est élevée. Ce point se reflète sur la courbe électrochimique. En effet, les régions 1 et 2 se distinguent plus facilement à haute température de pyrolyse. Un lien entre les différentes

⁸ Pour rappel, $D_{\text{Guinier}} = 2 \times R_{\text{Guinier}}$ où R_{Guinier} est le rayon moyen des pores assimilés à des sphères

capacités (irréversible, Région 1 et Région 2) et les paramètres structuraux des carbones durs peut être établi, comme le montre la Figure 60.

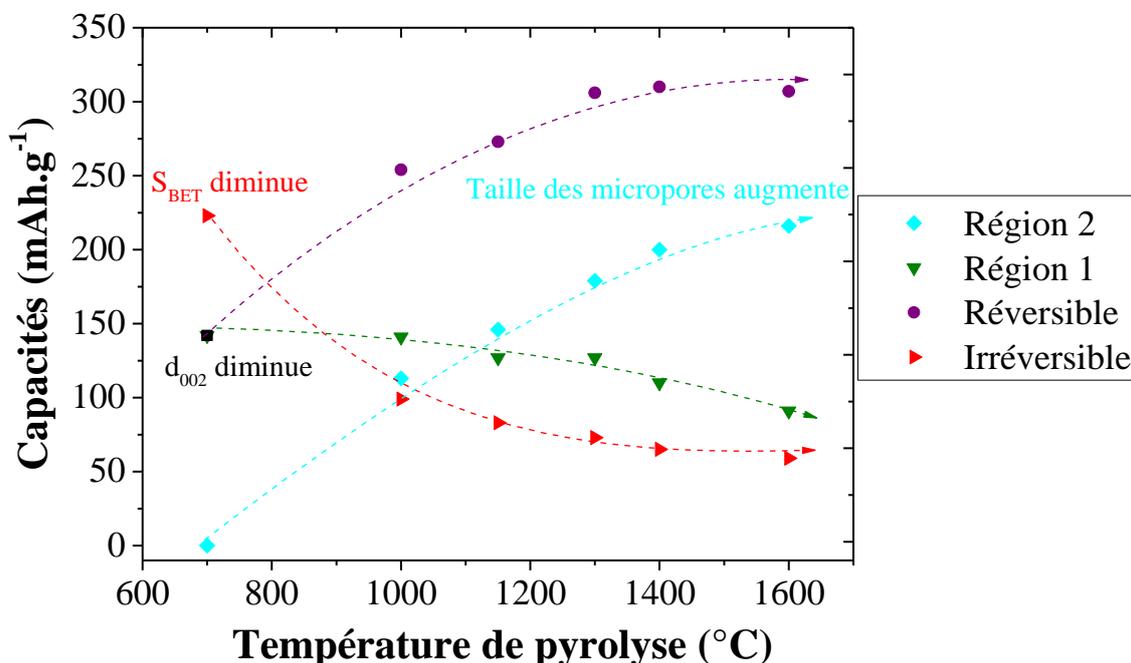


Figure 60. Evolution de la capacité irréversible et de la capacité réversible totale obtenue dans les régions 1 et 2 en fonction de la température de pyrolyse ; et lien avec les paramètres structuraux.

La Figure 60 présente les capacités des différentes régions de la courbe électrochimique en fonction de la température de pyrolyse. Dans un premier temps, la capacité irréversible décroît lorsque la surface développée du matériau diminue puisqu'une quantité plus faible d'ions est consommée pour former la SEI. Dans un deuxième temps, la capacité obtenue dans la Région 1 baisse lorsque d_{002} diminue. L'insertion des ions sodium est défavorisée lorsque les plans de graphène se rapprochent. Ensuite, la capacité obtenue dans la Région 2 augmente avec la taille des micropores. Enfin, la somme de toutes ces capacités permet de dégager les meilleures performances électrochimiques pour les matériaux pyrolysés à partir de 1300 °C. En d'autres termes, la combinaison d'une faible surface développée, d'une taille de micropore élevée et d'une distance inter planaire faible permet de mener aux meilleures performances électrochimiques. Dans la gamme de température étudiée ici, la structure du carbone dur HC1600 permet d'obtenir une capacité réversible d'environ 310 mAh.g⁻¹ avec une efficacité coulombique initiale atteignant 84 %.

En prenant en compte ces constatations, on peut imaginer que le maximum de capacité serait atteint lorsque la surface développée est inférieure à 10 m².g⁻¹, la taille des micropores

est grande (R_g supérieur à 6 Å) et que l'espace entre les plans de graphène est élevé (d_{002} supérieure à 4 Å). Ces caractéristiques permettraient ainsi de minimiser la capacité irréversible initiale et de maximiser, d'un côté, l'insertion dans les micropores et de l'autre côté, l'insertion entre les plans de graphène. Cependant, un tel matériau semble difficilement réalisable puisque c'est justement le rapprochement des plans qui crée des pores internes de taille importante.

Une description plus détaillée de l'influence de la température de pyrolyse sur la structure du carbone dur, d'une part, et sur les performances électrochimiques, d'autre part, est donnée sur la Figure 61. Cette proposition découle des caractérisations effectuées aux différentes fenêtres d'observation de la structure et des courbes électrochimiques au premier cycle.

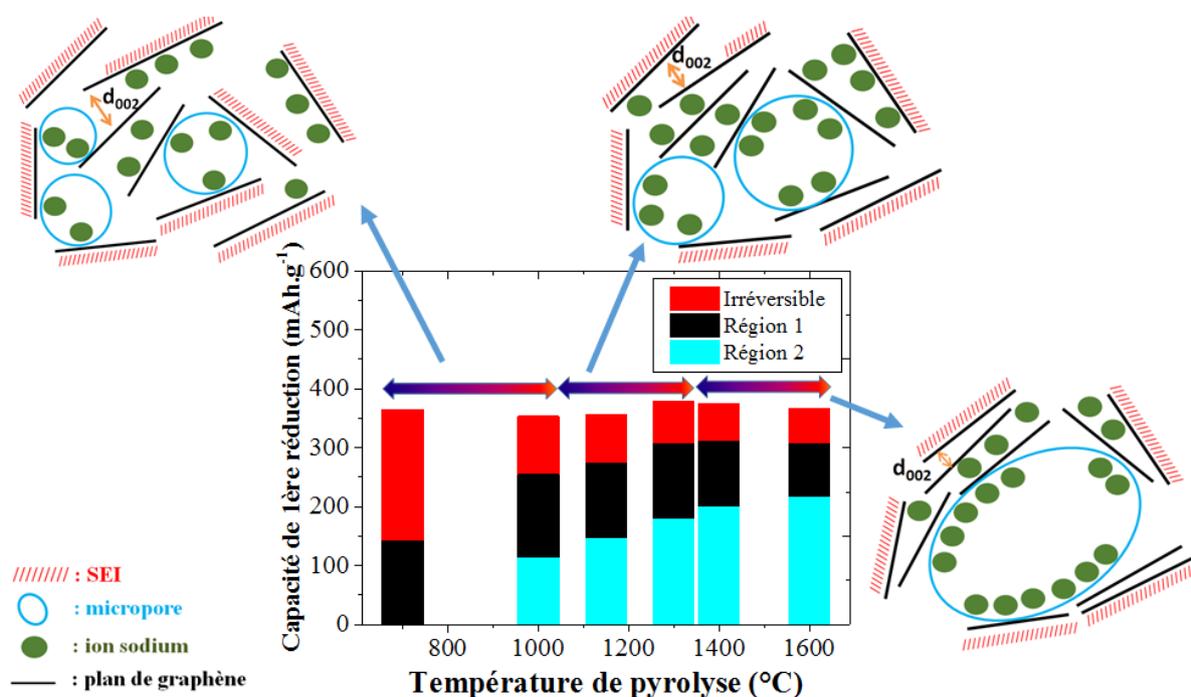


Figure 61. Description proposée de l'influence de la température de pyrolyse sur la structure des carbones durs et ses conséquences sur l'insertion des ions sodium

Comme le schématise la Figure 61, lorsque la température de pyrolyse augmente, la surface développée décroît. Ainsi la capacité irréversible diminue puisque la consommation irréversible d'ions sodium nécessaire à la formation de la SEI est moins importante (représentée par les hachures rouges). Ensuite, comme il l'a été montré en diffraction des rayons X et en microscopie électronique à transmission, la distance entre les plans de

graphène diminue (d_{002} diminue) avec la température pour former de petits paquets de plans. Le rapprochement des plans ne favorise pas l'insertion des ions dans l'espace inter planaire, ce qui entraîne une diminution de la capacité obtenue dans la Région 1. Enfin, la diffusion des rayons X aux petits angles a montré un accroissement de la taille des micropores (représentés par les cercles bleus clairs) en même temps qu'une diminution de leur nombre lorsque la température s'élève. Cette augmentation de taille favorise l'insertion des ions sodium dans les micropores. La représentation proposée permet de corréler la structure avec les performances électrochimiques, en s'inspirant des mécanismes reportés dans la littérature.

2. Influence de l'additif carboné sur la capacité irréversible initiale

Comme évoqué précédemment, le noir de carbone utilisé dans la formulation des encres réagit avec les ions sodium de façon importante mais majoritairement irréversible. Les carbones durs sont majoritairement constitués de carbones hybridés sp^2 , ce qui leur confère une bonne conductivité électronique. Par conséquent, un additif carboné n'est pas forcément nécessaire. La Figure 62 compare la courbe électrochimique au premier cycle du carbone dur HC1600 sans et avec noir de carbone (Imerys super C65, 10 % massique). Il est important de préciser que la formulation sans noir de carbone a été faite en voie aqueuse avec de la carboxyméthylcellulose (CMC) comme liant car une formulation organique sans noir de carbone n'a pu être réalisée. En effet, l'additif carboné permet en général d'obtenir une encre homogène à viscosité contrôlée en écrantant la répulsion entre le noir de carbone et le liant PVdF. En l'absence de ce dernier, une encre homogène est difficile à obtenir.

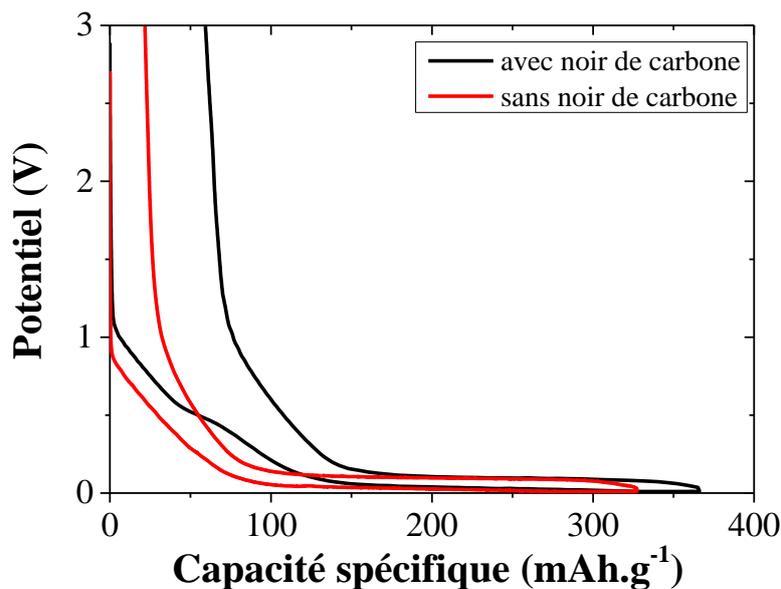


Figure 62. Courbes électrochimiques au premier cycle du carbone dur HC1600 cyclé entre 10 mV et 3 V avec deux formulations d'électrode différentes : avec 10% de noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge)

La formulation en voie aqueuse sans additif carboné a permis d'améliorer l'efficacité coulombique initiale jusqu'à 93 %. Cependant, en vue d'une application haute puissance, l'absence d'additif carboné pourrait conduire à une polarisation importante pour les fortes densités de courant. Ainsi, par la suite, la formulation contenant 10 % massique de noir de carbone est conservée.

3. Stabilité du matériau au cours des cycles

Les carbones durs sont testés en cyclage à faible régime (C/10-D/10) afin d'évaluer leur perte de capacité au cours des cycles. La Figure 63 compare la stabilité en cyclage des carbones durs testés entre 50 mV et 3 V et entre 10 mV et 3 V.

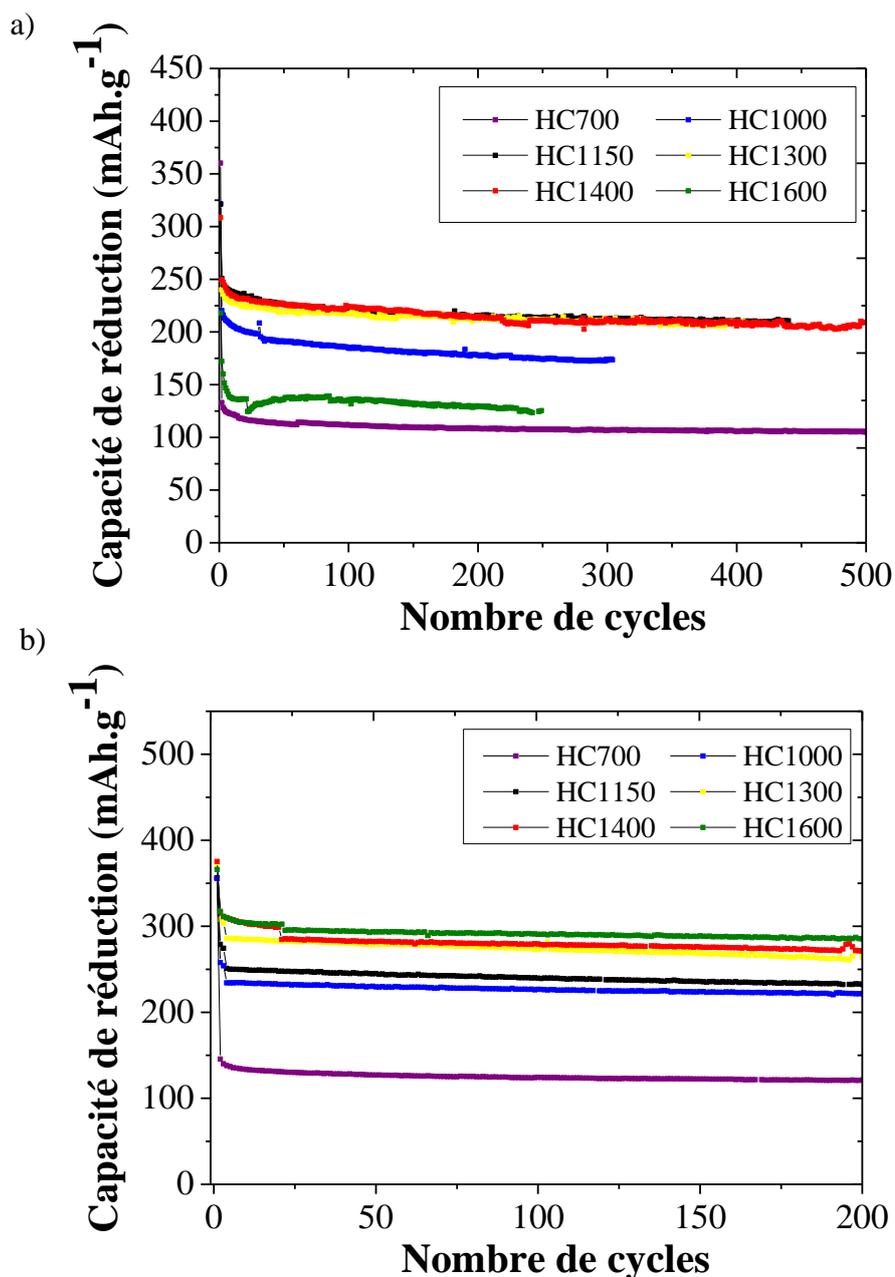


Figure 63. Stabilité en cyclage des carbones durs cyclés à C/10 (où $C = 372 \text{ mA.g}^{-1}$) entre 3 V et a) 50 mV avec une étape de potentiel constant ou b) 10 mV avec une étape de potentiel constant ; avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)

La Figure 63 montre que, quelle que soit la borne basse de coupure, les carbones durs montrent une très bonne stabilité en cyclage. En effet, en ce qui concerne le cyclage entre 3 V et 50 mV, la perte moyenne de capacité par cycle s'élève à seulement $0,047 \text{ \%.cycle}^{-1}$. Les capacités élevées obtenues grâce à l'abaissement de la borne de coupure sont quasiment maintenues intégralement au cours du cyclage (seulement $0,079 \text{ \%.cycle}^{-1}$). Pour le carbone dur HC1600, une capacité réversible d'environ 290 mAh.g^{-1} est retenue pendant 200 cycles.

Les petits décrochements de capacité observés pour les composés pyrolysés entre 1000 °C et 1600 °C sont dus aux tests de puissance appliqués pendant le cyclage, ce qui a légèrement affecté la capacité. L'efficacité coulombique atteint 100 % au bout d'une dizaine de cycles. Cela peut s'expliquer par un manque de stabilité de la SEI qui s'efface après quelques cycles.

Ces tests électrochimiques en cyclage montrent que la capacité des carbones durs peut atteindre 300 mAh.g⁻¹ en capacité réversible pour les composés obtenus au-delà de 1300 °C avec une excellente efficacité coulombique initiale. De plus, ces matériaux ont montré une très bonne stabilité en cyclage. Une fois que le comportement électrochimique en cyclage des carbones durs a bien été cerné, on s'est intéressé à tester leur capacité à désinsérer les ions à différentes densités de courant.

B. Tests électrochimiques en puissance

Pour évaluer le comportement en puissance de chaque carbone dur en oxydation, les régimes ont variés entre C/10 et 5C, ce qui correspond à des densités de courant de 37,2 mA.g⁻¹ et 1,86 A.g⁻¹ respectivement. La réduction se fait toujours à un régime de C/10. Il est important de ne faire varier qu'un seul type de densité de courant, c'est-à-dire soit les densités de courant en réduction soit les densités de courant en oxydation. En effet, si les régimes de charge et de décharge sont modifiés en parallèle, il est difficile de dissocier la vitesse d'insertion de la vitesse de désinsertion des ions. Une étape peut être limitante, ce qui pénalisera la suivante. Par exemple, dans le cas où l'insertion est limitante par rapport à la désinsertion, la capacité de désinsertion sera sous-estimée puisque le nombre d'ions insérés sera faible. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'évaluer uniquement le comportement en désinsertion. Dans le cas d'une batterie complète, ceci correspondrait à la capacité de cette batterie à fournir de l'énergie rapidement. La Figure 64 trace le pourcentage de capacité obtenue à un régime donné par rapport à la capacité atteinte à C/10 en fonction du régime.

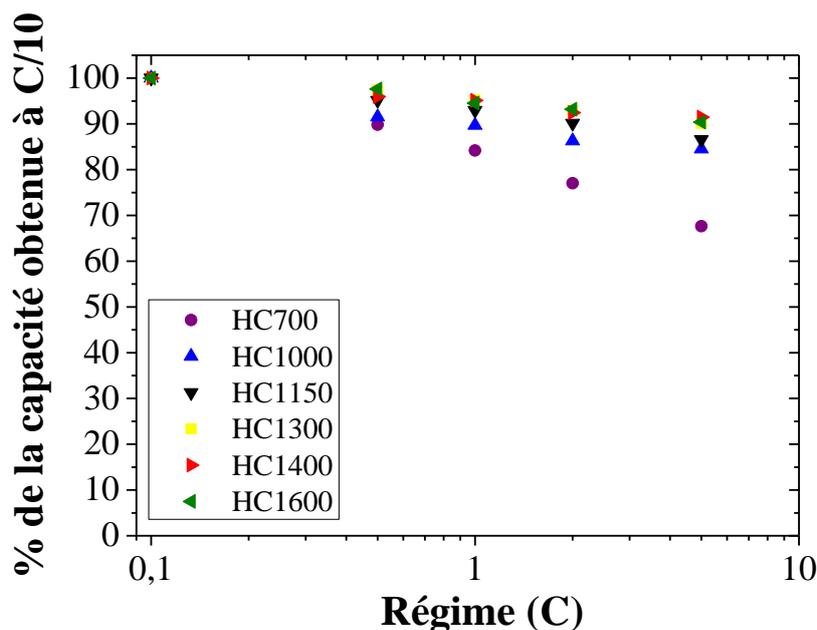


Figure 64. Comportement en puissance des carbones durs cyclés en demi-piles avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1)

Tous les carbones durs, excepté celui obtenu à 700 °C, montrent un comportement en puissance très intéressant. Même à une densité de courant de 1,86 A.g⁻¹ (5C), plus de 80 % de la capacité est maintenue. Le meilleur comportement en puissance est obtenu pour les carbones pyrolysés à des températures supérieures à 1300 °C pour lesquels 90 % de la capacité est maintenue à forts régimes. Ainsi, les ions sodium peuvent être facilement désinsérés de la structure des carbones durs. Concernant HC700, la faible adaptation du matériau aux fortes densités de courant peut être due à la présence d'une couche de passivation très épaisse à la surface des particules de carbone ne permettant pas une diffusion efficace des ions.

V. Conclusions

Cette étude sur les carbones durs a permis de mettre en lumière le fort impact de la température de pyrolyse sur la structure d'un carbone dur. Celle-ci a pu être caractérisée de façon approfondie grâce à de nombreuses techniques permettant de sonder différentes échelles du matériau. Différents phénomènes connus de la littérature tels que la graphitisation localisée et la fermeture des pores ont pu être confirmés. De plus, le rapprochement et l'alignement des plans de graphène mènent à la formation de petits paquets de plans, ce qui crée une porosité

interne. Cette porosité a pu être caractérisée grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles.

Ensuite, un lien a pu être élaboré entre les paramètres structuraux des carbones et les performances électrochimiques. La capacité irréversible, la capacité obtenue dans la partie pentue (Région 1) et celle obtenue à bas potentiel (Région 2) ont pu être corrélées à la surface développée du matériau, à la distance inter planaire et à la taille des micropores, respectivement. En particulier, ces travaux mettent en évidence l'importance de la porosité interne, porosité qui semble être en partie ou entièrement accessible aux ions sodium. Une description du lien entre la structure et les performances électrochimiques a pu être proposée.

Les meilleures performances électrochimiques ont été atteintes pour des températures de pyrolyse supérieures à 1300 °C. Plus précisément, le carbone dur obtenu à 1600 °C a montré une capacité réversible stable d'environ 300 mAh.g⁻¹ sur 200 cycles avec une efficacité coulombique initiale de 84 %. De plus, les tests en puissance ont permis de déceler une excellente rétention de la capacité à de fortes densités de courant. Ces matériaux présentent donc des performances électrochimiques très prometteuses dans le but de les utiliser comme électrodes négatives dans les batteries sodium-ion. La faible efficacité coulombique initiale des carbones durs a souvent été un frein pour leur utilisation car, dans la pratique, une importante consommation irréversible d'ions n'est pas acceptable. Cependant, les carbones issus de la pyrolyse de cellulose ont montré qu'il était possible d'obtenir des efficacités coulombiques initiales supérieures à 80 %. Celles-ci peuvent être améliorées davantage en jouant sur la formulation des électrodes. Cet axe d'amélioration ne rentre cependant pas dans le cadre de cette thèse. Pour la suite, la formulation des électrodes contiendra 10 % massique de noir de carbone.

Tandis que les carbones durs synthétisés à partir de cellulose présentent des performances électrochimiques très différentes, il est intéressant de se pencher sur les mécanismes d'insertion des ions sodium au sein des structures obtenues et caractérisées dans ce chapitre.

Chapitre IV :

Etude de l'insertion

D'ions sodium

Dans les carbones durs

I. Introduction

Comme détaillé dans le Chapitre I, les mécanismes d'insertion du sodium dans le carbone dur font l'objet de controverses. La plupart des groupes de recherche approuve le modèle décrit par Stevens et Dahn dans les années 2000^{[39],[52]}. Ce modèle décrit deux types d'insertion : l'un s'effectuant dans la partie pentue (notée Région 1 dans le Chapitre III) et l'autre s'effectuant dans la partie à bas potentiel (notée Région 2 dans le Chapitre III) de la courbe galvanostatique. Des analyses *in situ* de diffusion des rayons X aux petits angles ont permis à Stevens et Dahn de prouver le remplissage des micropores par les ions sodium (ou lithium) dans la Région 2 et l'insertion de sodium (ou de lithium) entre les plans de graphène dans la Région 1. Cependant, cette description reste critiquée par certains groupes qui, soit penchent pour une inversion de ces deux mécanismes d'insertion^[72], soit la complètent en ajoutant l'importance des défauts structuraux à la surface du carbone^{[49],[50]}.

Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'insertion de sodium dans une électrode de carbone dur, nous avons identifié plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques. Tout d'abord, la diffusion des rayons X aux petits angles a permis d'évaluer l'influence de l'insertion des ions sodium au sein de deux structures bien distinctes de carbones durs (HC700 et HC1600⁹). Ensuite, la microanalyse X, effectuée sur le carbone HC1600, a mené à des cartographies de particules sodiées. Elle a permis d'observer la répartition des composés majoritaires de la SEI, identifiés en amont par spectrométrie photoélectronique X. Enfin, la spectroscopie d'impédance a montré des différences dans les comportements diffusionnels des carbones HC700 et HC1600. Une étude qualitative des différents phénomènes électrochimiques (passivation, transfert de charge, diffusion) se déroulant au sein d'une électrode de carbone dur a pu être entreprise.

Ces techniques de caractérisation n'ont jamais été associées dans la littérature pour pouvoir aborder les mécanismes d'insertion d'un autre point de vue. Elles permettent d'observer l'impact de l'insertion des ions sodium de l'échelle du micropore à celle de l'électrode, en passant par la particule.

⁹ On rappelle que ces notations correspondent à la cellulose pyrolysée à 700 °C pour HC700 et à 1600 °C pour HC1600.

II. Etude de l'insertion de sodium au sein d'une particule

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'insertion du sodium dans les carbones durs, des analyses *ex situ* en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été entreprises à différents taux d'insertion de sodium. Cette technique semble pertinente dans cette analyse puisqu'elle est sensible aux micropores mais également à la matrice carbonée environnante. Le comportement complet de diffusion du matériau peut être décrit par l'Équation 8 du Chapitre II. Par manque de temps, la conception d'une cellule pour effectuer ces analyses en *in situ* n'a pu être réalisée et nous avons ainsi opté pour des analyses *ex situ*. Néanmoins, plusieurs points ont été prudemment regardés pour garantir la fiabilité des résultats, à savoir la préparation des échantillons, d'une part, et l'étanchéité de la cellule, d'autre part.

A. Précautions expérimentales

1. Préparation des échantillons

La formulation de l'électrode a dû être modifiée pour ces analyses. En effet, il est nécessaire de s'affranchir d'additif carboné afin de visualiser uniquement la porosité du carbone dur (cf Figure 65 illustrant la courbe de diffusion du noir de carbone). Cependant, une encre homogène contenant uniquement du carbone dur et du PVdF¹⁰ dans le solvant N-Methylpyrrolidone n'a pu être obtenue quel que soit le carbone ou l'épaisseur d'enduction. Ceci peut s'expliquer par la présence d'interactions répulsives entre les échantillons à analyser et le PVdF. Dans le cas des formulations classiques, l'additif carboné permet d'obtenir une encre homogène à viscosité contrôlée en écrantant la répulsion entre les deux autres constituants. Ainsi, lorsque le noir de carbone est absent, aucun élément ne fait tampon entre le liant et le carbone dur pour permettre d'obtenir une encre homogène.

¹⁰ PVdF pour poly(fluorure de vinylidène) est le liant utilisé dans la formulation en voie organique

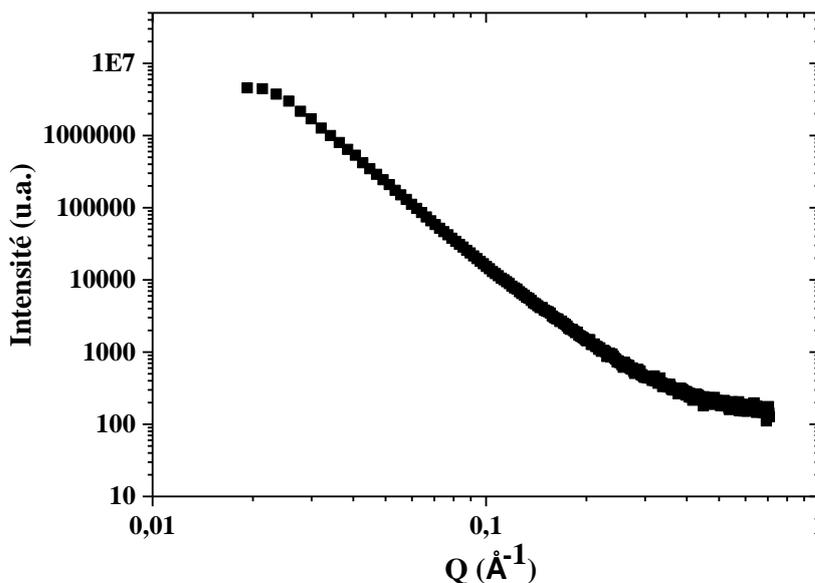


Figure 65. Courbe de diffusion de rayons X aux petits angles de l'additif carboné, noir de carbone

Une formulation en voie aqueuse a alors été testée. Une encre 90/10 en proportion massique sur extrait sec (carbone dur/CMC-Carboxyméthylcellulose) a pu être réalisée avec succès et a permis d'obtenir une enduction satisfaisante.

Des électrodes de carbone dur/CMC ont subi une réduction en piles boutons à différents taux d'insertion de sodium puis les piles ont été desserties. Les électrodes ont été nettoyées, selon le protocole décrit dans le paragraphe III. D. du Chapitre II, et elles ont ensuite été grattées à l'aide d'une pince en plastique pour récupérer le mélange de poudre. Lors de la préparation des échantillons sous atmosphère inerte, la masse de chaque échantillon est notée et varie entre 3 et 6 mg. Une normalisation de l'intensité diffusée par la masse de chaque échantillon est effectuée pour tous les graphes. Afin de garantir une normalisation la plus juste possible, une balance précise au dixième de milligramme près est utilisée.

2. Étanchéité de la cellule

L'étanchéité de la cellule a été testée en faisant les expériences suivantes. Deux analyses de 1 heure chacune sont effectuées l'une après l'autre. Puis, la cellule est ouverte à l'air pendant 30 minutes et refermée afin de repasser l'échantillon sous le faisceau de rayons X. Le test a été réalisé sur le composé obtenu à 1000 °C sodié jusqu'à 50 mV avec une étape de potentiel constant limitée à 40 heures ou un courant limite de 10 μ A. A ce potentiel, le

carbone contient le plus d'ions sodium, il est ainsi supposé le plus réactif. La Figure 66 montre les courbes de diffusion des trois mesures effectuées pour ce composé ainsi que sa courbe de réduction.

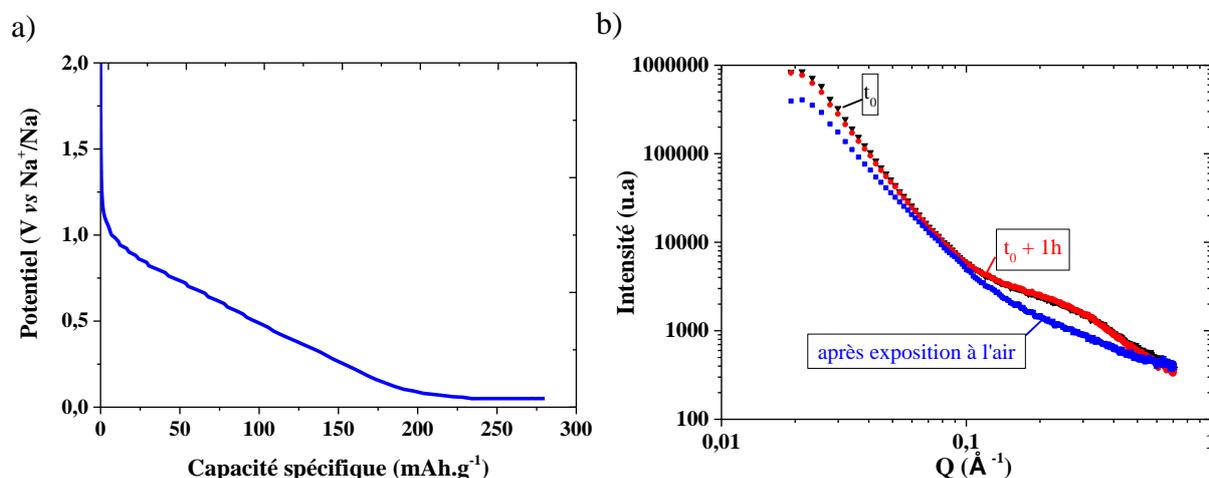


Figure 66. a) Courbe de réduction du composé HC1000 sodié jusqu'à 50 mV suivie d'une étape de potentiel constant et b) Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles associées : t_0 , mesure effectuée dès réception de l'échantillon (triangles noirs), $t_0 + 1h$, début de la deuxième mesure effectuée à la suite de la première mesure (ronds rouges) et la troisième mesure effectuée après ouverture de la cellule à l'air pendant 30 min (carrés bleus) notée « après exposition à l'air ».

Comme le montre la Figure 66, les mesures 1 et 2 présentent le même comportement. Les courbes de diffusion obtenues dans l'heure qui suit la préparation de l'échantillon sont similaires. Cependant, après exposition à l'air, l'échantillon sodié présente clairement un comportement différent. Le domaine de Guinier ($0,09 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$) ne conserve ni son pseudo-plateau ni sa courbure. Le signal de diffusion des micropores est perdu après exposition à l'air. Ceci pourrait s'expliquer par une réaction entre le carbone sodié et les molécules d'eau présentes dans l'air qui formerait des (hydr)oxydes de sodium en surface. La réactivité à l'humidité d'un graphite lithié est en effet bien connue dans la littérature^[234]. Le même genre de comportement peut être attendu dans le cas d'un carbone dur sodié.

Cette expérience confirme ainsi l'étanchéité de la cellule sur les deux heures suivant la préparation de l'échantillon.

B. Résultats expérimentaux

Maintenant que la préparation des échantillons est maîtrisée et que l'étanchéité de la cellule est confirmée, le carbone dur peut être analysé à différents taux d'insertion de sodium. Le composé HC1600 a été préférentiellement choisi car sa courbe de réduction présente une nette distinction entre la Région 1 et la Région 2. Afin de réduire au maximum l'incertitude sur la masse, des électrodes épaisses (enduites à 450 μm en hauteur de racle, soit environ 8,2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de carbone dur contre 1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ pour des électrodes « classiques ») de ce composé ont été réalisées. Le régime a été diminué de moitié, c'est-à-dire passé de C/10 à C/20 (avec $C = 372 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), afin d'assurer l'insertion homogène et complète des ions sodium sur toute l'épaisseur de l'électrode de carbone dur. Comme expliqué dans le paragraphe II. A. 1, la formulation d'électrode est composée de 90 % massique de carbone dur et 10 % massique de CMC.

La Figure 67 a) regroupe les courbes de réduction obtenues pour deux potentiels d'arrêt étudiés, 0,2 V et 10 mV suivi d'une étape de potentiel constant. La borne basse de coupure de 10 mV a été choisie pour comparer les observations effectuées par SAXS avec la courbe de cyclage du HC1600 menant aux meilleures performances électrochimiques (Chapitre III). La Figure 67 a) montre que les deux courbes de réduction ne sont pas superposables en raison d'une forte polarisation pour l'électrode cyclée jusqu'à 0,2 V. Cependant, en raison de son haut potentiel de coupure, cette électrode ne contient, dans tous les cas, que très peu d'ions sodium. Ainsi, le fait d'atteindre seulement une capacité de 25 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ contre une capacité de 50 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la deuxième électrode au même potentiel n'est pas véritablement problématique dans le sens où, dans cette étude, seuls les deux cas extrêmes sont étudiés (carbone très peu sodié ou carbone complètement sodié). Des analyses effectuées en *in situ* permettraient cependant de s'affranchir de ces problèmes de reproductibilité. Il est à noter que l'électrode ayant subi une réduction jusqu'à 10 mV atteint une capacité de première insertion très élevée malgré son fort grammage et l'absence d'additif carboné (285 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ contre 360 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ en piles boutons avec une électrode fine composée d'additif carboné). Les courbes de diffusion associées à l'échantillon de carbone non sodié et aux deux échantillons sodiés sont montrés sur la Figure 67 b).

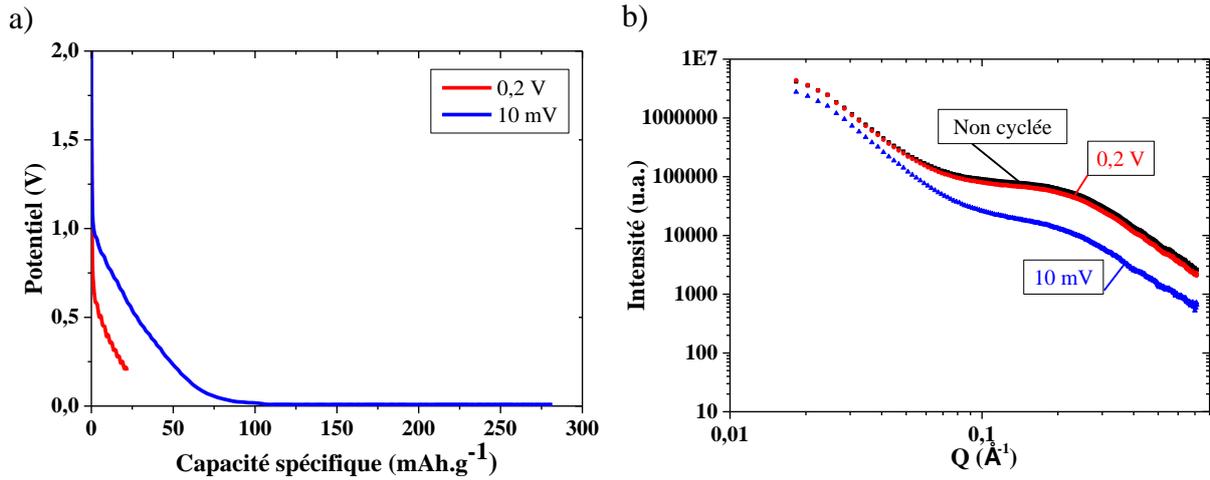


Figure 67. a) Courbes de réduction des deux échantillons de HC1600 réduits jusqu'à 0,2 V (en rouge) et 10 mV (en bleu) et b) Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles associées : état initial (carrés noirs), à 0,2 V (ronds rouges) et à 10 mV avec une étape de potentiel constant (triangles bleus). L'intensité diffusée est normalisée par la masse de chaque échantillon.

Après normalisation par la masse, on peut remarquer que la réponse aux rayons X du carbone HC1600 est différente selon les états de sodiation considérés. Entre l'état non cyclé et l'état partiellement sodié jusqu'à 0,2 V, aucune différence n'est à noter. Cependant, lorsque le carbone est entièrement sodié (c'est-à-dire quand l'électrode est réduite jusqu'à 10 mV), la courbe de diffusion est nettement différente. L'intensité diffusée dans le domaine de Guinier est plus faible et le pseudo-plateau est quasiment perdu, ce qui montre que les micropores diffusent moins. L'insertion des ions sodium dans les micropores a ainsi changé la réponse du matériau de façon notable.

Pour quantifier ces observations, les trois courbes ont été ajustées au modèle décrit dans le Chapitre II. Rappelons que la courbe de diffusion peut être décrite selon l'Équation 8.

$$\text{Équation 8} \quad I_{\text{diffusée}} = A \times Q^{-y} + B \times e^{\frac{-Q^2 R g^2}{3}}$$

Où : - A est le facteur décrivant l'amplitude du comportement en Q^{-y} (avec y compris entre 3 et 4 inclus)

- B est le facteur décrivant l'amplitude du domaine de Guinier, facteur proportionnel au nombre de pores et au volume d'un pore

Pour rappel, le premier terme de cette expression représente la diffusion des surfaces des macro- et méso- pores et le deuxième terme représente la diffusion des micropores décrite par la courbure observée entre 0,1 et 0,4 Å⁻¹.

La Figure 68 rassemble les trois courbes de diffusion ajustées à l'aide de l'Equation 8. Les différents paramètres d'ajustement sont donnés dans le Tableau X.

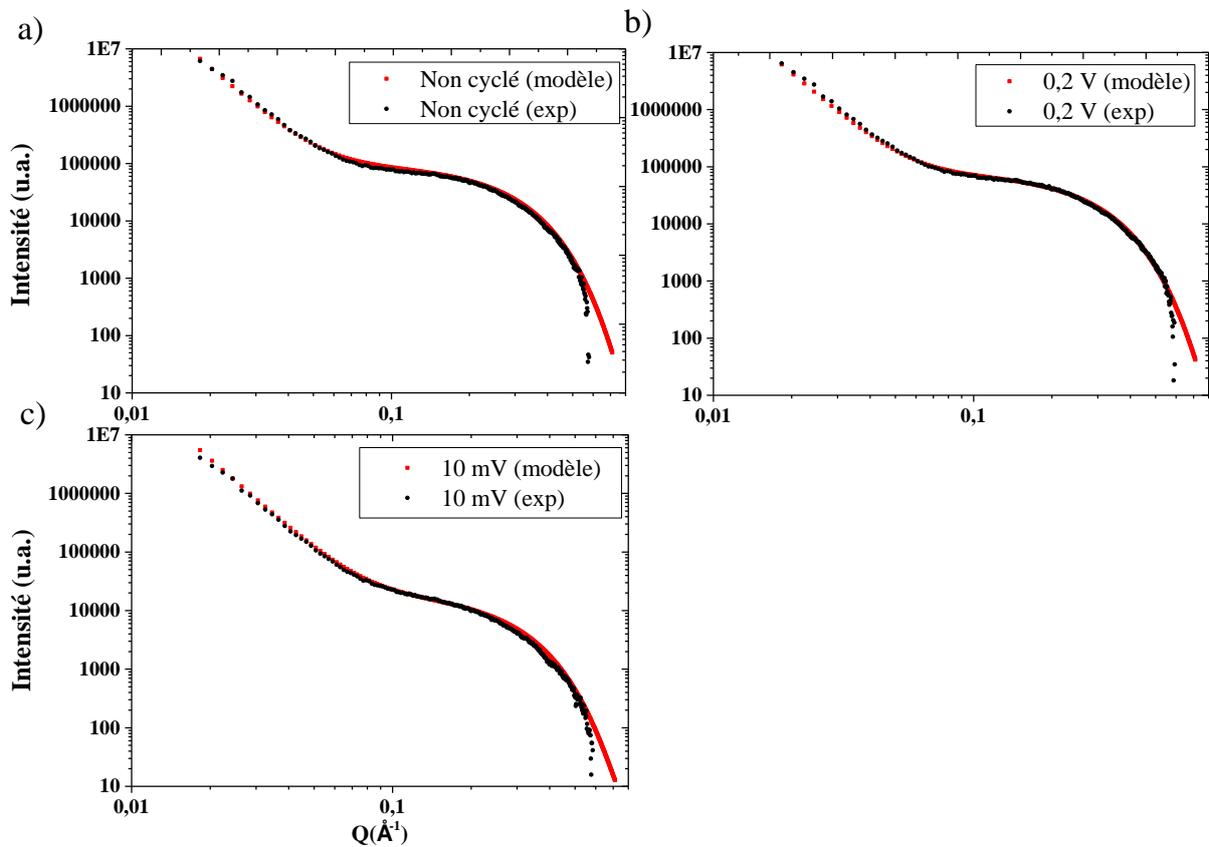


Figure 68. Ajustement des courbes de diffusion du carbone HC1600 aux trois états de sodiation différents : a) Non sodié, b) Sodé jusqu'à 0,2 V et c) Sodé jusqu'à 10 mV

Tableau X. Paramètres d'ajustement des trois états de sodiation du carbone dur HC1600

	A	y	B	Rg
Non cyclé	1,1	3,9	90 000	6,7 Å
0,2 V	1,02	3,9	74000	6,7 Å
10 mV	0,91	3,9	18 200	6,7 Å

Au regard des paramètres A et y, on peut constater que la contribution des macro- et méso- pores est la même quel que soit le nombre d'ions insérés. Le paramètre A oscille autour de 1, sa variation, inférieure à 20 %, n'étant pas significative. De plus, le comportement en $Q^{-3,9}$ est observé quel que soit le taux d'ions sodium insérés, ce qui montre que l'insertion d'ions ne modifie pas la nature de l'interface entre les pores et la matrice carbonée. Il est également intéressant de noter qu'en raison de sa faible épaisseur, la couche de passivation présente à la surface des particules sodiées n'impacte pas la diffusion des rayons X. Ainsi, peu de changement est à noter concernant le comportement aux très petits angles.

Considérons maintenant l'intensité dans le domaine de Guinier, autrement dit le deuxième terme de l'Equation 1. Dans un premier temps, nous constatons que la courbe de diffusion du matériau non cyclé et celle du matériau cyclé jusqu'à 0,2 V sont similaires. La diminution du paramètre B de 90 000 à 74 000 n'est pas significative. Dans ce cas, on ne peut pas mettre en évidence un mécanisme d'insertion. Dans un second temps, la chute du paramètre B d'un facteur 4 lorsque le carbone est réduit jusqu'à 10 mV montre que les micropores diffusent moins lorsque des ions sodium s'insèrent en grand nombre dans le carbone. En outre, l'ajustement des courbes de diffusion a pu s'effectuer sans faire varier le rayon de giration qui est constant à 6,7 Å (Tableau X) pour les différents taux de sodiation. Par conséquent, le volume d'un pore ne semble pas varier.

Il est important de rappeler que l'intensité dans le domaine de Guinier peut également s'écrire selon l'Équation 5.

$$\text{Équation 5} \quad I_0 = N V^2 \Delta\rho^2$$

- Où :
- N est le nombre de pores
 - V est le volume d'un pore
 - $\Delta\rho$ est le contraste électronique

Ainsi, il ne reste que deux facteurs pouvant expliquer cette diminution d'intensité diffusée dans le domaine de Guinier, à savoir le contraste électronique $\Delta\rho$ et/ou le nombre de pores N que nous allons considérer dans ce qui suit.

1. Calcul du contraste électronique

Le contraste électronique correspond à la différence entre la densité électronique ρ_{matrice} de la matrice carbonée et la densité électronique ρ_{pore} du micropore (voir Figure 69). Or, le micropore étant par définition vide, sa densité électronique est nulle. Il suffit ainsi de calculer la densité électronique (en électrons.Å⁻³) de la matrice carbonée.

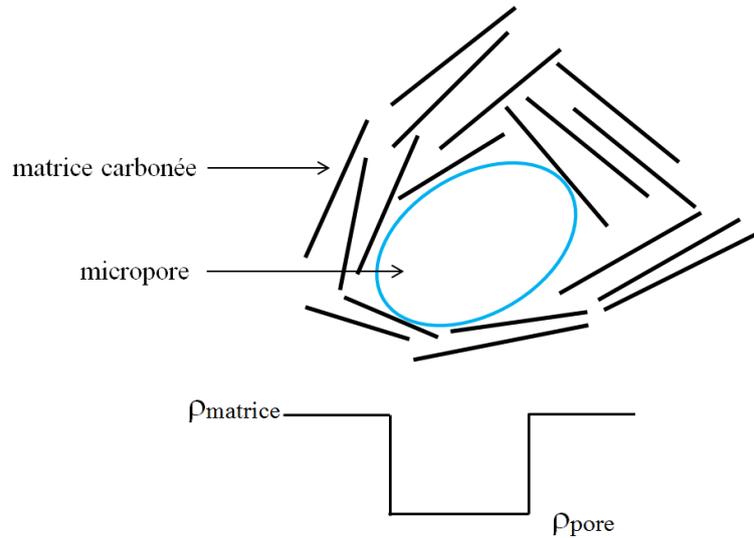


Figure 69. Représentation du contraste électronique entre la matrice carbonée et le micropore

Comme il a été montré dans la littérature par des analyses de diffraction des rayons X^{[45],[56]}, la distance entre les plans de graphène augmente lorsque les ions s'insèrent. Ceci se traduit par un décalage de la raie (002) vers les faibles angles, pendant l'insertion. Cette expansion volumique est cependant réversible puisque, lors de la désinsertion des ions, la distance interplanaire, notée d_{002} , diminue et atteint quasiment l'état initial.

En prenant en compte cette expansion volumique à partir des valeurs déterminées par Komaba *et al.*^[45] (voir Figure 70) pour un carbone possédant une distance inter planaire initiale de 3,8 Å comme le composé HC1600, le calcul du volume de la maille est possible, en considérant une structure hexagonale. Pour le composé HC1600, cette hypothèse n'est pas aberrante car, comme observé par microscopie électronique en transmission (voir Chapitre III), des cristallites d'une vingtaine de plans sont observés. Ainsi, pour calculer la densité électronique de la matrice carbonée, nous devons déterminer le nombre d'électrons contenus dans une maille. Considérons une maille prismatique contenant 2 atomes de carbone pour

décrire la structure hexagonale compacte. L'expression du volume d'une maille prismatique est donnée par l'Équation 15.

$$\text{Équation 15} \quad V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$$

Où : - V est le volume de la maille prismatique dans une structure hexagonale compacte
 - a et c sont les paramètres de maille avec $a = 1,42 \text{ \AA}$ et $c = 2 d_{002}$

Les valeurs du volume de la maille, du nombre d'électrons et de la densité électronique sont données pour chaque échantillon dans le Tableau XI.

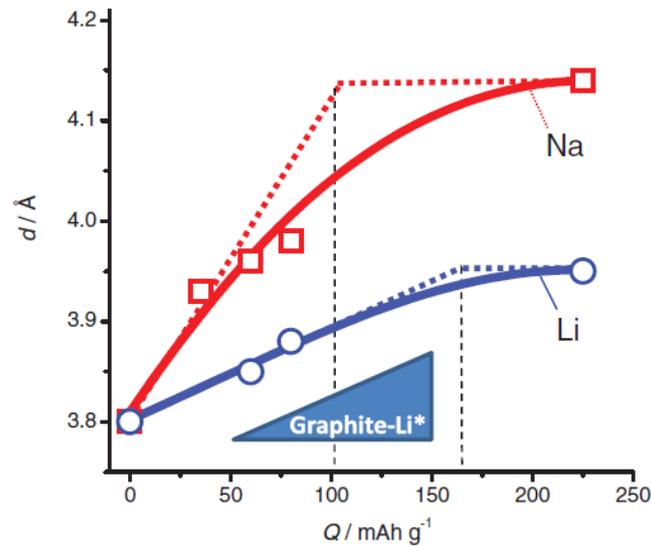


Figure 70. Evolution de la distance entre les plans de graphène en fonction du taux d'insertion des ions sodium, autrement dit, de la capacité massique^[45]

Tableau XI. Valeurs du volume d'une maille, du nombre d'électrons dans une maille et la densité électronique des trois échantillons analysés

	Valeur de x dans Na _x C (capacité de réduction obtenue)	Volume de la maille (Å ³)	Nombre d'électrons dans la maille (électrons)	Densité électronique (électrons.Å ⁻³)
Non cyclé	0 (0 mAh.g ⁻¹)	$\frac{1,42^2 \times 2 \times 3,75^{11} \sqrt{3}}{2} =$ 13,1	2 x 6 = 12	0,92
0,2 V	0,01 (25 mAh.g ⁻¹)	$\frac{1,42^2 \times 2 \times 3,85 \sqrt{3}}{2} =$ 13,4	2 x 6 + 2 x 0,01 x 10 ¹² = 12,2	0,91
10 mV	0,17 (285 mAh.g ⁻¹)	$\frac{1,42^2 \times 2 \times 4,15 \sqrt{3}}{2} =$ 14,5	2 x 6 + 2 x 0,17 x 10 = 15,4	1,06

Le nombre d'électrons dans la maille prend en compte les électrons appartenant aux 2 atomes de carbone (soit 2x6 électrons) et aux électrons amenés par les ions sodium. L'ajout d'électrons dû à l'insertion d'ions sodium dans la maille se calcule à partir de la capacité (en mAh.g⁻¹) permettant de retrouver la quantité x de sodium par atome de carbone, soit Na_xC. On suppose ici que tous les ions s'insèrent de façon homogène entre les plans de graphène, c'est-à-dire que la répartition des ions sodium qui s'insèrent est uniforme au sein de la matrice carbonée. D'un point de vue de la diffusion, ceci signifie que la densité électronique supplémentaire amenée par un ion sodium est la même à n'importe quel endroit de la matrice. La Figure 71 dresse une représentation schématique de ce scénario.

¹¹ Valeur expérimentale de d₀₀₂ du composé obtenu à 1600 °C déterminé à partir du diffractogramme.

¹² Un atome de sodium contient 11 électrons, l'ion Na⁺ en possède ainsi 10.

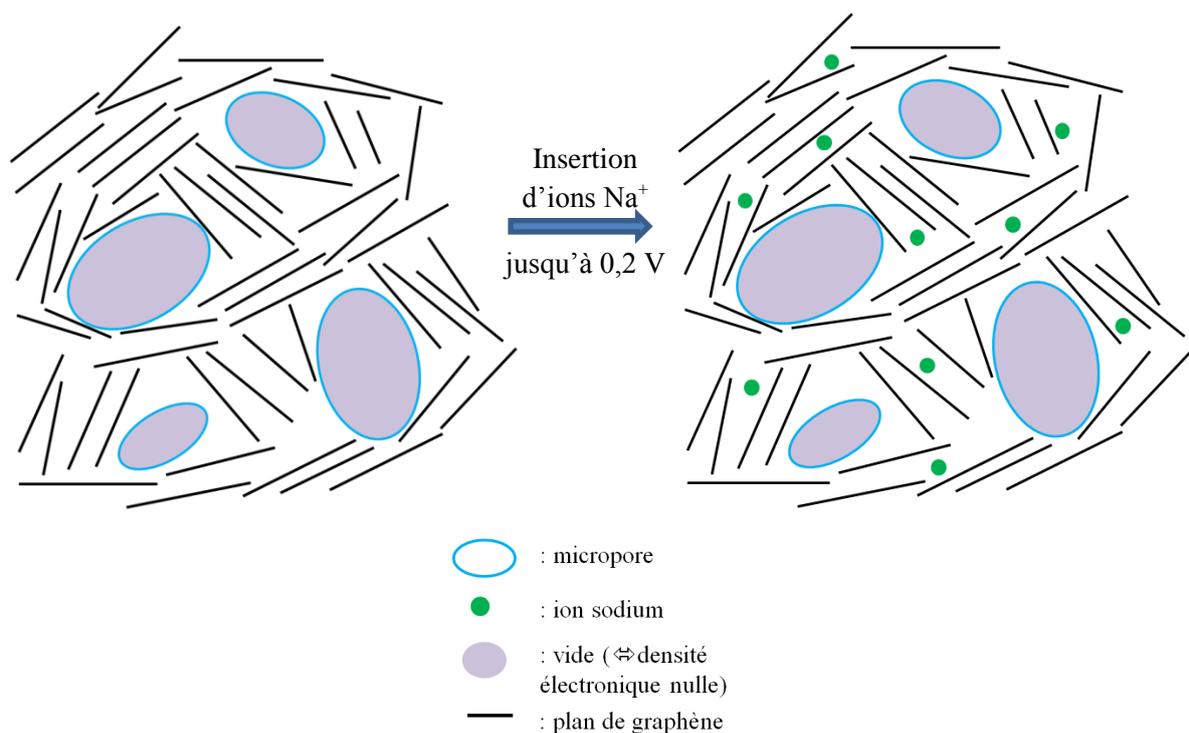


Figure 71. Représentation schématique d'une faible insertion d'ions sodium (jusqu'à 0,2 V) au sein d'une particule de carbone HC1600

Comme le montre le calcul des densités électroniques, l'insertion d'ions sodium jusqu'à 0,2 V est très faible, ce qui n'entraîne pas de fluctuation de la densité électronique entre l'échantillon non cyclé et celui cyclé jusqu'à 0,2 V. Ceci corrobore le fait que les courbes de diffusion de l'échantillon non réduit et celui réduit jusqu'à 0,2 V sont similaires.

Cependant, à 10 mV, la densité électronique de la matrice carbonée augmente ce qui devrait, en théorie, engendrer une augmentation de l'intensité diffusée dans le domaine de Guinier. Or, ce n'est pas ce que l'on observe sur les courbes de diffusion. Ainsi, en considérant uniquement la variation du contraste électronique, il n'est pas possible d'expliquer le comportement du carbone en diffusion. Ceci est cohérent avec l'électrochimie qui présente un comportement différent entre la Région 1 (0,2 V) et la Région 2 (10 mV). Un autre mécanisme d'insertion est ainsi à suspecter.

2. Influence du nombre de pores

Le contraste électronique n'expliquant pas la diminution d'intensité diffusée dans le domaine de Guinier visible dans le cas du carbone le plus sodié, seule une chute du nombre de

pores qui diffusent peut expliquer ce comportement. Cette diminution du nombre de pores peut avoir différentes origines.

Tout d'abord, si l'on considère une forte insertion d'ions sodium entre les plans, on peut penser que les zones où l'insertion d'ions sodium est importante subissent de fortes expansions volumiques, engendrant ainsi une chute de la taille des pores. Cette diminution est telle que la taille des pores les plus petits va passer en dessous du seuil de détection du SAXS (environ 10 Å), et réduire en conséquence leur contribution au signal. Comme le nombre de pores qui diffusent est plus faible, cela va conduire à une forte diminution de l'intensité diffusée. Cette diminution d'intensité diffusée est représentée par la chute du paramètre B déterminé précédemment.

Cependant, cette origine n'est pas la seule à considérer puisqu'en électrochimie, nous pouvons constater que les régions 1 et 2 ont des comportements bien distincts. Au moins deux mécanismes d'insertion sont donc attendus, l'un dans la Région 1 et l'autre dans la Région 2. En revenant sur la diffusion, le SAXS permet de déduire une taille moyenne des micropores avec le rayon de giration. Une distribution de taille de pores est ainsi attendue. Lorsque le carbone est complètement sodié, les ions peuvent être localisés dans les micropores, soit en tapissant la surface des micropores, insertion pouvant être assimilée à de l'adsorption, soit en remplissant totalement les micropores les plus petits. Ces deux cas mènent, d'une part, à la disparition des plus petits micropores car il n'y a plus de contraste électronique entre le micropore et la matrice carbonée, et d'autre part, à une diminution de la taille des autres micropores puisque leur paroi est recouverte d'ions sodium. En somme, la taille moyenne des micropores peut être conservée puisque les petits pores ne sont plus détectables par SAXS et que les plus grands pores sont vus avec une taille plus faible.

La Figure 72 dresse une représentation schématique de ce nouveau scénario.

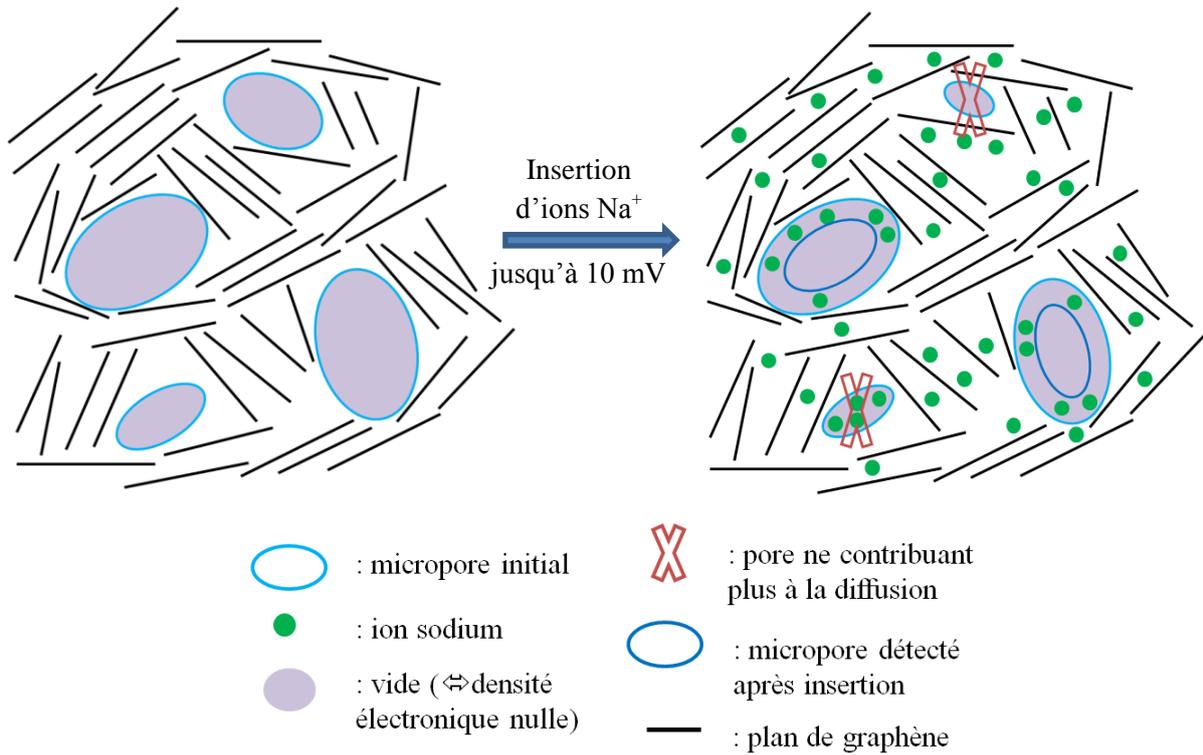


Figure 72. Représentation schématique de l'insertion des ions sodium jusqu'à 10 mV suivi d'une étape à potentiel constant au sein d'une particule de carbone HC1600

Après avoir considéré le carbone dur obtenu à 1600 °C dont la courbe galvanostatique présente deux régions 1 et 2 distinctes, il est intéressant d'observer la réponse du carbone HC700 en SAXS. Dans le cas de ce dernier, les deux potentiels 0,2 V et 50 mV avec une étape de potentiel constant ont été étudiés. La borne basse de coupure est de 50 mV et non pas 10 mV comme précédemment. Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre III, la borne basse de coupure n'a pas d'influence sur le carbone dur obtenu à 700 °C puisque, dans ce cas, la Région 2 est quasiment inexistante. Ainsi, aucune différence n'est attendue entre les résultats obtenus ici et ceux pouvant être obtenus à 10 mV puisque la même quantité d'ions sodium est insérée dans les deux cas et ce, seulement dans la Région 1. La Figure 73 montre les courbes de réductions du matériau jusqu'à 0,2 V et 50 mV avec une étape de potentiel constant, et les courbes de diffusion associées. Une excellente reproductibilité des tests électrochimiques effectués en piles boutons peut être constatée.

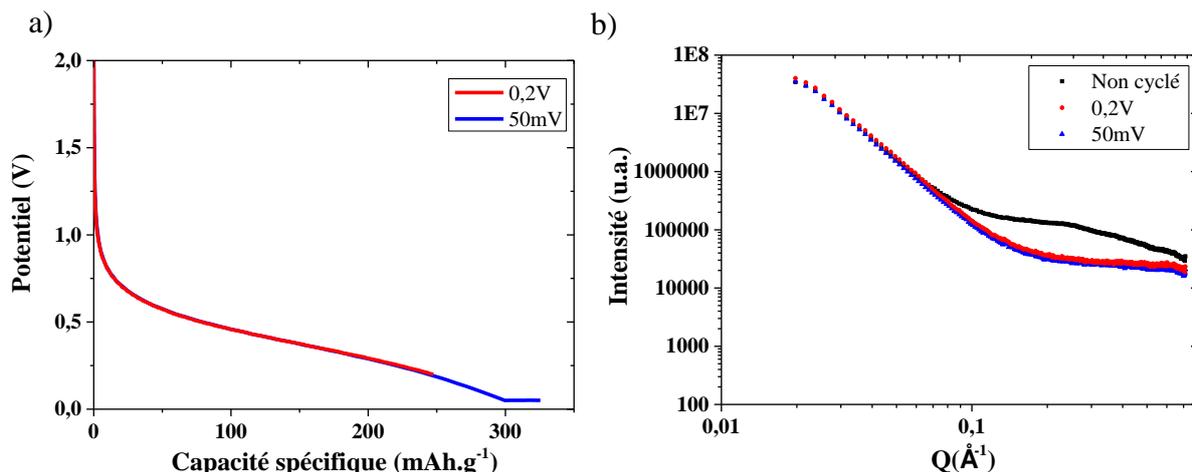


Figure 73. a) Courbes galvanostatiques des deux échantillons de HC700 réduits jusqu'à 0,2 V (en rouge) et 50 mV (en bleu) et b) Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles associées : état initial (carrés noirs), à 0,2 V (ronds rouges) et à 50 mV avec une étape de potentiel constant (triangles bleus)

Nous pouvons déjà constater que les courbes de diffusion du matériau réduit à 0,2 V et 50 mV sont similaires. De plus, la courbure dans le domaine de Guinier a disparu, ce qui montre que le signal de diffusion des micropores est perdu. Ainsi, aucun ajustement de courbe ne peut être effectué pour le composé HC700 puisque la courbure n'est plus visible. L'ajustement des paramètres B et Rg n'aurait aucun sens. D'ailleurs, il est important de noter que les courbes de diffusion des composés HC700 à 0,2 V et HC1600 à 10 mV, sont nettement différentes alors que le nombre d'ions sodium inséré est quasiment identique dans les deux cas ($\text{Na}_{0,15}\text{C}$ pour HC700 et $\text{Na}_{0,17}\text{C}$ pour HC1600). Ceci dénote que, pour le même nombre d'ions sodium, le comportement des micropores est différent entre ces deux matériaux. L'influence de la structure du matériau sur les mécanismes d'insertion est ainsi mise en lumière.

Comme dans le cas du HC1600, le premier mécanisme d'insertion se fait entre les plans de graphène. Il est important de rappeler que le composé obtenu à 700 °C comporte une structure très désordonnée dans laquelle les plans de graphène sont très éloignés les uns des autres et la taille des micropores est très faible ($R_g = 3,5 \text{ \AA}$). Ainsi, lorsque le carbone est réduit à 0,2 V, la quantité d'ions sodium insérés est très élevée, ce qui suppose une expansion volumique déjà présente à ce potentiel. La taille des micropores étant initialement très faible, on peut facilement imaginer que la forte insertion à 0,2 V entraîne une expansion volumique considérable, ce qui conduirait à une disparition des pores d'un point de vue de la diffusion. En d'autres termes, la taille des micropores du carbone HC700, initialement à la limite de

détection du SAXS, peut rapidement passer en dessous du seuil de détection. En corrélant l'électrochimie et les courbes de diffusion, on peut voir que l'insertion des ions entre les plans de graphène va être le principal mécanisme se déroulant dans la Région 1 de la courbe galvanostatique et que l'augmentation de la distance entre les plans va engendrer la « disparition des plus petits pores », d'un point de vue de la diffusion des rayons X aux petits angles.

C. Conclusions

Ces expériences de diffusion de rayons X aux petits angles ont permis de révéler différents points. Tout d'abord, cette technique semble pertinente dans l'étude de l'insertion d'ions dans des matériaux poreux. Le protocole expérimental mis en place pour les analyses *ex situ* a pu être validé.

Ensuite, l'étude des deux carbones HC1600 et HC700 par SAXS a pu mettre en évidence l'impact de la structure sur le signal de diffusion des micropores et ainsi de corréler la réponse électrochimique de ces matériaux aux différents mécanismes d'insertion. En d'autres termes, l'insertion entre les plans de graphène va principalement impacter les micropores du composé le plus désordonné (HC700) en diminuant leur taille à cause de l'expansion inter planaire. Dès 0,2 V, les micropores ne sont plus visibles en SAXS. Cependant, dans le cas du HC1600, l'insertion entre les plans est faible à 0,2 V ce qui ne modifie pas la courbe de diffusion. Cependant, à bas potentiel, la détection de pores de même rayon de giration que le matériau non cyclé fait penser à une disparition des plus petits pores d'un point de vue de la diffusion, causée par le remplissage complet des micropores et/ou de l'expansion volumique des plans, et à une diminution de la taille des autres pores due à un tapissage de leur paroi par les ions sodium. Tout ceci permettrait ainsi, à 10 mV, de détecter des micropores de même taille mais avec une intensité totale plus faible car le nombre de pores contribuant à la diffusion a chuté.

Enfin, la préparation de ces échantillons constitue un travail conséquent en amont qui ne permet pas d'en caractériser un grand nombre. Plusieurs piles boutons ont été effectuées afin de garantir les résultats présentés dans ce manuscrit. Pour assurer la reproductibilité et la fiabilité des résultats et pour alléger la réalisation de ces expériences, la conception d'une cellule pour effectuer des analyses SAXS en *in situ* serait à envisager.

Maintenant que l'impact de l'insertion des ions sodium au sein d'une matrice carbonée a pu être étudié par diffusion des rayons X aux petits angles, il est intéressant d'observer cette insertion à l'échelle de plusieurs particules.

III. Etude de l'insertion d'ions sodium sur un ensemble de particules

L'analyse dispersive en énergie, appelée également EDX de l'anglais *Energy Dispersive X-ray spectrometry*, a été choisie pour effectuer des cartographies et ainsi observer la répartition du sodium au sein des particules de carbone dur. Avant d'analyser les particules de carbone par microanalyse, il est important d'identifier les éléments se trouvant à la surface. Pour cela, la spectrométrie photoélectronique X (XPS, de l'anglais, *X-ray photoelectron spectroscopy*) est une technique intéressante permettant de sonder à la fois les éléments de surface, leurs liaisons chimiques et leur concentration mais également de déterminer la composition chimique de la surface d'un échantillon. Dans le cadre de ces travaux de thèse, seule l'analyse qualitative est effectuée avec cette technique de caractérisation. Après avoir identifié les éléments de surface, leur répartition est observée en faisant des cartographies par microanalyse X sur différentes particules sodiées d'un même échantillon. Enfin, une analyse quantitative de chaque élément est réalisée sur différentes zones de l'échantillon. Ceci a été répété pour différents carbones durs.

A. Analyse de la surface des particules de carbones durs par XPS

La caractérisation par XPS d'électrodes de carbone dur sodiées a été réalisée en collaboration avec Anass Benayad, chercheur au CEA Grenoble.

1. Mise en place de l'analyse

Dans le cadre de cette étude, des électrodes de carbone dur du fournisseur Kureha ont cyclées à différents potentiels afin d'étudier les éléments de surface lors de l'insertion de sodium. Un carbone commercial présentant des performances électrochimiques d'assez bonne

qualité a été choisi pour cette étude par manque de masse de carbones durs obtenue à chaque lot de synthèse. La Figure 74 montre les trois points d'arrêt en insertion, 0,9 V, 0,2 V et 50 mV. En désinsertion, les deux potentiels 0,2 V et 0,9 V ont également été analysés. Ainsi, le premier cycle d'une électrode de carbone dur a pu être entièrement étudié. Rappelons que, lors de ce premier cycle, une couche de passivation, appelée SEI (de l'anglais, *Solid Electrolyte Interphase*), se forme à la surface des particules de carbone dur. Par conséquent, ces analyses par XPS permettent d'identifier les produits majoritaires de la SEI, et plus précisément, ceux issus de la décomposition des solvants EC et DMC.

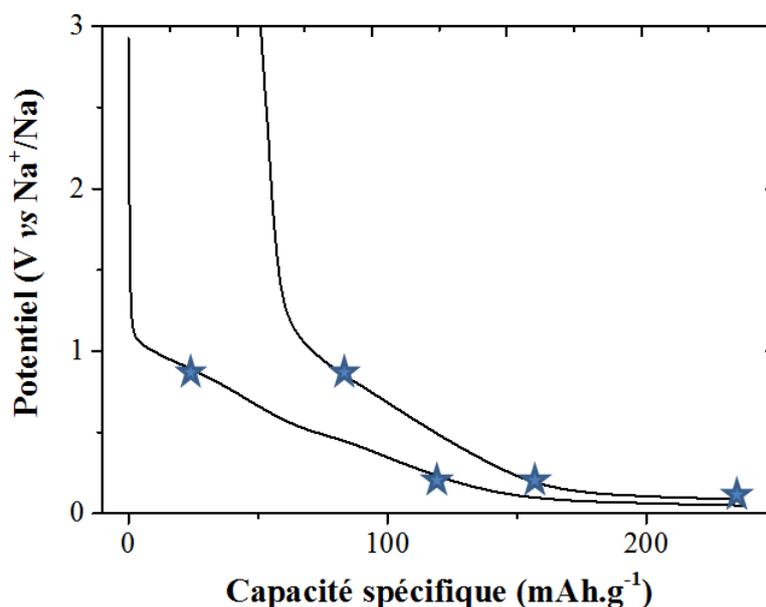


Figure 74. Courbe galvanostatique d'une électrode de carbone dur commercial réduite à C/10 (où C = 372 mA.g⁻¹) face à du sodium métal, avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1). Les étoiles bleues indiquent les différents potentiels d'arrêt aux quels les analyses XPS ont été effectuées.

Lorsque les potentiels d'arrêt sont atteints, les piles boutons sont démontées et les électrodes sont nettoyées selon la procédure détaillée dans le paragraphe II. D. du Chapitre II.

2. Résultats expérimentaux

Compte tenu des éléments potentiellement présents à la surface du carbone, les orbitales 1s du carbone, de l'oxygène, et du fluor et l'orbitale 2s du sodium ont été sondées.

La Figure 75 montre les spectres de l'orbitale 1s du carbone obtenus lors de l'insertion de sodium à différents potentiels.

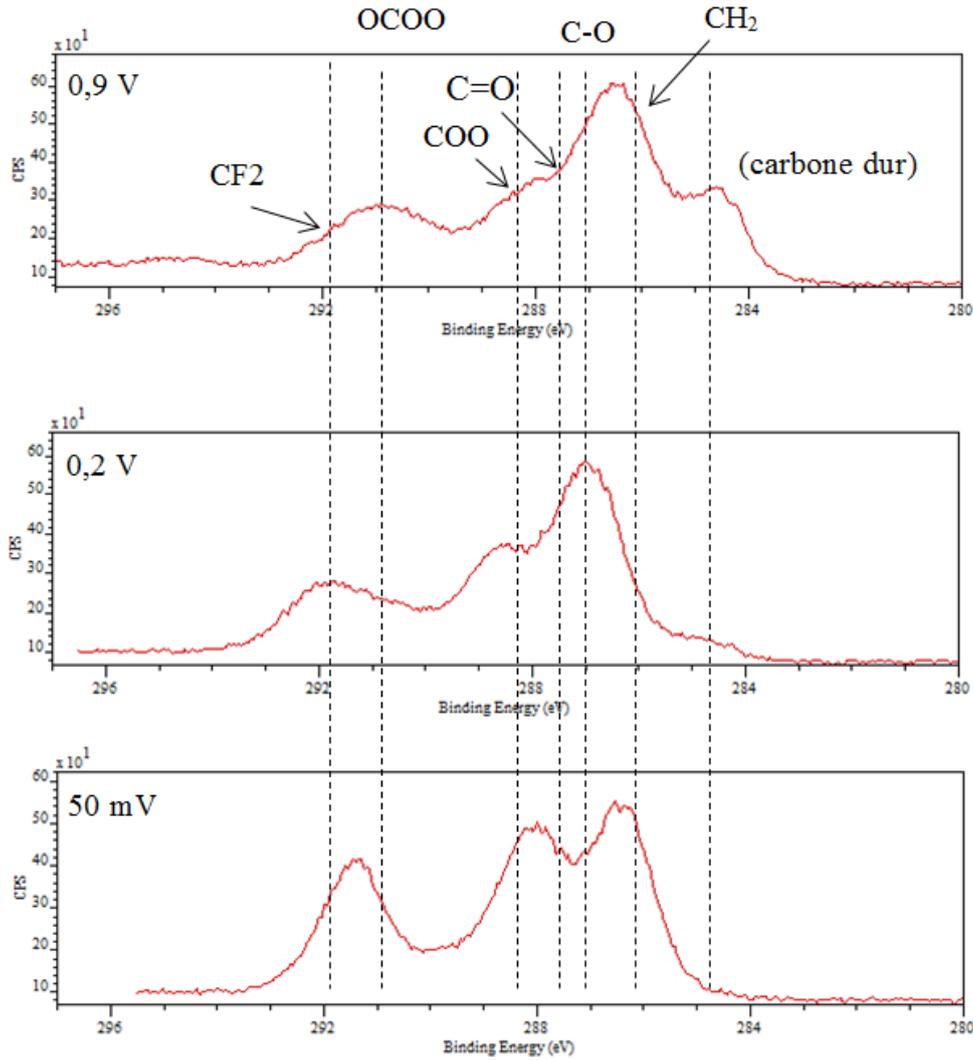


Figure 75. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone lorsque le taux d'insertion de sodium dans le carbone dur augmente pour des potentiels allant de 0,9 V à 50 mV

Durant l'insertion de sodium, la couche de passivation qui se forme à la surface de l'électrode est principalement constituée d'éléments chimiques comme des alcoxydes RONa , RC=ONa , RCOONa , ROCOONa ou du carbonate de sodium, Na_2CO_3 (identifiés grâce à la base de données NIST). A 50 mV, le pic du carbone dur a disparu, ce qui montre que la couche de passivation a totalement recouvert la surface du carbone et que la SEI atteint une épaisseur supérieure ou égale à la profondeur d'analyse, c'est-à-dire quelques nanomètres. De plus, les pics des espèces chimiques évoluent en fonction du taux d'insertion. Alors que la formation de la couche de passivation est attendue avant 0,2 V^[20], les spectres XPS obtenus pour les électrodes cyclées à 0,2 V et 50 mV ne sont clairement pas superposables. Une évolution de la SEI est ainsi suspectée, même à bas potentiel.

Lors de la désinsertion, le pic associé au carbone dur réapparaît indiquant ainsi une dissolution partielle de la SEI (voir Figure 76).

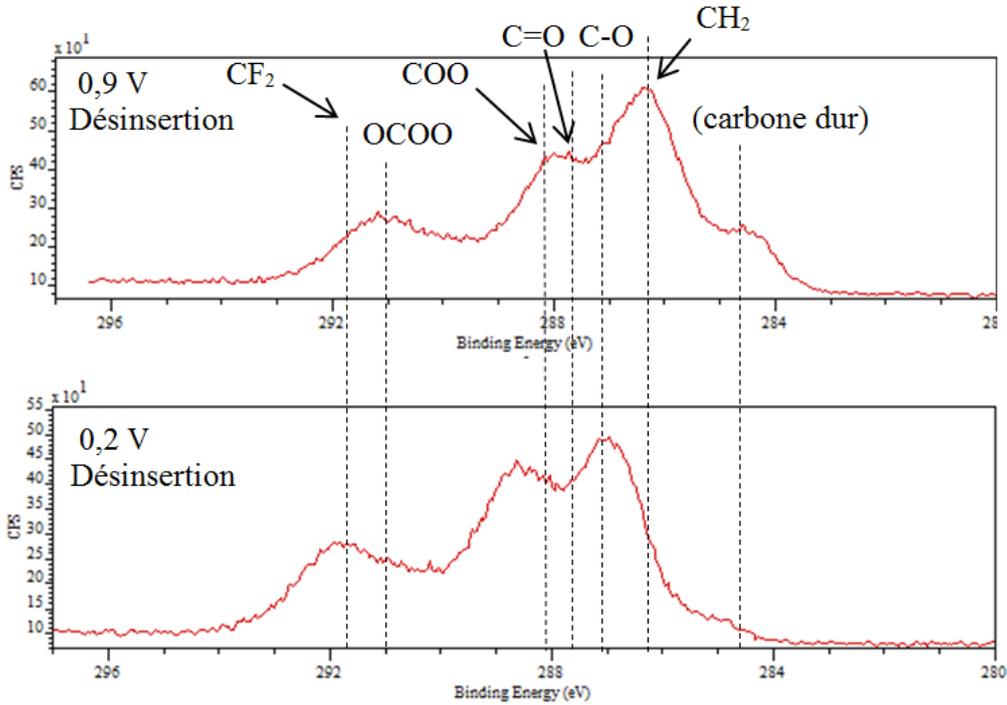


Figure 76. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone lors de la désinsertion de sodium à 0,2 V et à 0,9 V

L'analyse de l'orbitale 1s de l'oxygène confirme la présence d'espèces carbonées détectées précédemment pour le carbone (spectres XPS non montrés).

La Figure 77 montre les spectres XPS de l'orbitale 1s du fluor et de l'orbitale 2s du sodium pour une insertion jusqu'à 0,2 V. Concernant l'orbitale 1s du fluor, du fluorure de sodium et des fluorophosphates de sodium de type $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ sont détectés. La présence d'espèces fluorées vient principalement du liant (ici PVdF) et de la dégradation du sel en NaF. Les spectres de l'orbitale 2s du sodium confirment la présence de carbonates et de phosphates à base de sodium. Cependant, l'attribution du pic entre 62 et 68 eV (Figure 77 b)) est difficile à faire en raison du chevauchement de plusieurs pics dans cette gamme d'énergie de liaison.

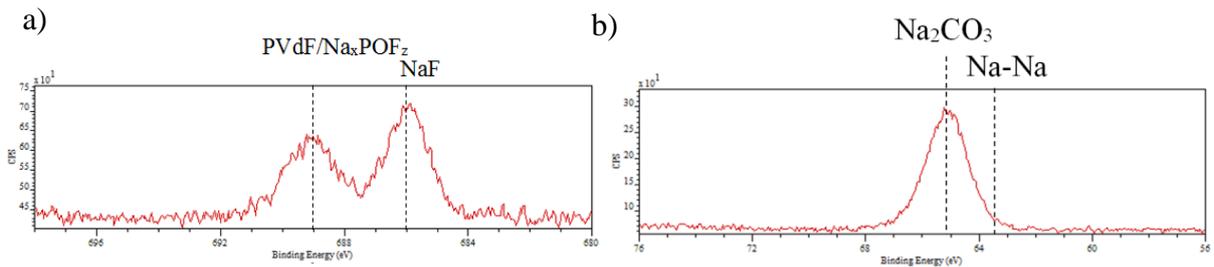


Figure 77. Spectres XPS de l'orbitale a) 1s du fluor et b) 2s du sodium lors de l'insertion de sodium dans le carbone dur jusqu'à 0,2 V

3. Conclusions sur les analyses XPS

Les analyses effectuées par XPS sur des électrodes de carbone dur confirment la présence d'une couche de passivation se formant tout au long de l'insertion de sodium. Même entre 0,2 V et 50 mV, la composition de la couche de passivation change. Une petite étude électrochimique a été entreprise afin de confirmer ou non la formation continue de la SEI tout au long de la première insertion. Pour cela, des piles jumelles à celles lancées pour les expériences XPS ont été réduites aux différents potentiels étudiés ici puis ont subi une oxydation jusqu'à 3 V. La capacité irréversible en mAh.g^{-1} a ainsi pu être déterminée en fonction du potentiel. Le Tableau XII recense ces résultats.

Tableau XII. Premier cycle d'une électrode de carbone commercial réduite jusqu'à différents potentiels (0,9 V ; 0,2 V ou 50 mV) puis oxydée jusqu'à 3 V

	Capacité de réduction (mAh.g^{-1})	Capacité irréversible (mAh.g^{-1})
0,9 V	24	16
0,2 V	125	42
50 mV	237	51

Le Tableau XII montre qu'une grande partie de la SEI sur le carbone est formée entre 0,9 V et 0,2 V. Cependant, même entre 0,2 V et 50 mV, la capacité irréversible a augmenté de 20 % environ de 42 à 51 mAh.g^{-1} traduisant ainsi une formation additionnelle de SEI. Par conséquent, la couche de passivation semble se former tout au long de la première réduction.

De plus, ces spectres XPS semblent présenter une dissolution partielle de la SEI lors de l'oxydation. Par conséquent, la SEI issue de la dégradation de l'électrolyte contenant 1 mol.L⁻¹ de NaPF₆ dans un mélange équivolume EC:DMC ne serait que partiellement stable lors du premier cycle. Enfin, comme reporté dans la littérature, les produits tels que Na₂CO₃, des alcoxydes et NaF constituent majoritairement la SEI^{[45],[57]}.

B. Etude d'un ensemble de particules de carbone dur sodiées par EDX

Maintenant que l'état de surface des carbones durs a été étudié, la répartition des éléments (sodium, fluor, carbone et oxygène) au sein d'un ensemble de particules peut être visualisée en faisant des cartographies. Ces microanalyses X ont été effectuées sur les carbones durs notés HC1000, HC1150, HC1300 et HC1600 synthétisés pendant cette thèse. Le composé HC700 n'a pas été analysé en raison de ses faibles performances électrochimiques.

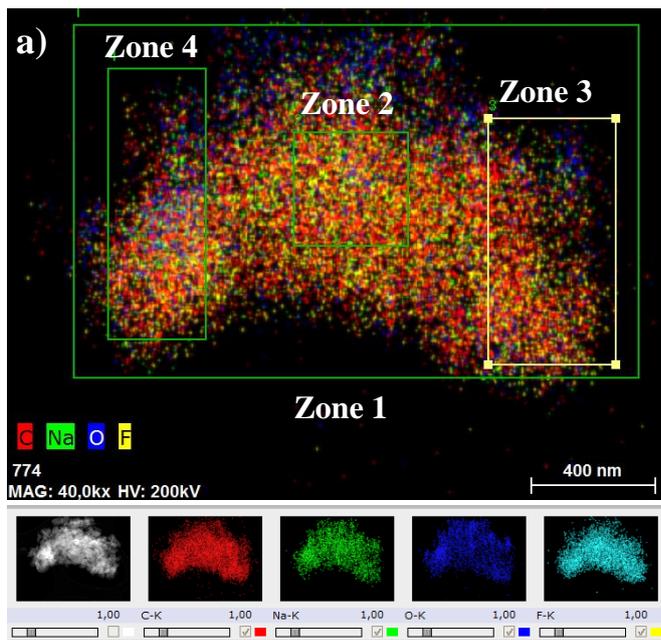
Des piles boutons ont été réalisées pour chaque matériau et ont subi une réduction jusqu'à 50 mV suivie d'une étape de potentiel constant pour atteindre de forts taux d'insertion de sodium. Le protocole décrit pour les analyses *ex situ* (paragraphe II. D. du Chapitre II) a été suivi. Les électrodes ont été grattées, après avoir été nettoyées et séchées. L'échantillon a pu ensuite être préparé sur une grille de cuivre avant d'être introduit dans le microscope électronique à transmission Tecnaï de FEI.

Les cartographies et les quantifications sont effectuées avec le logiciel ESPRIT de Bruker.

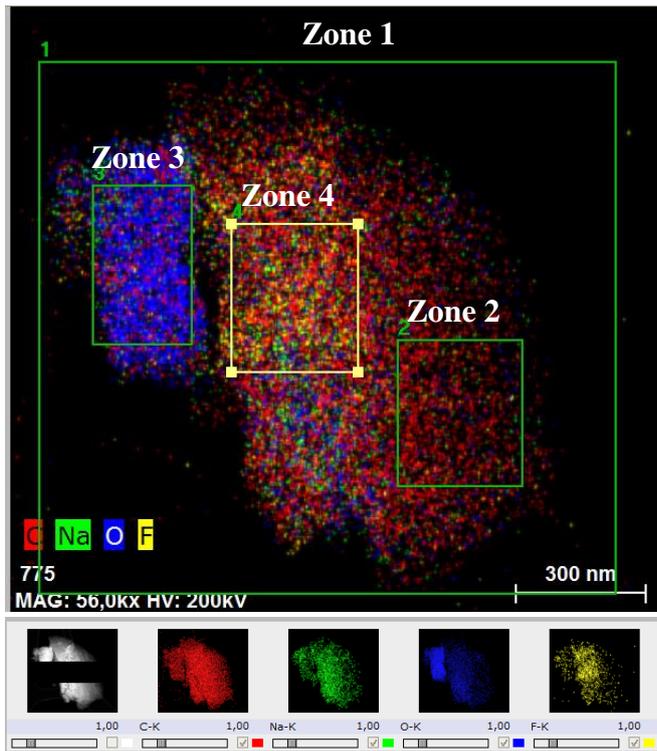
1. Résultats expérimentaux

Plusieurs particules ont été observées pour chaque carbone dur afin d'assurer une bonne répétabilité des mesures. Les éléments chimiques récurrents trouvés dans les espèces identifiées par XPS sont préférentiellement sélectionnés, à savoir le carbone, le sodium, le fluor et l'oxygène. Une quantification est effectuée sur plusieurs zones d'une même particule. Des tendances similaires ont été trouvées pour les quatre carbones durs analysés, par conséquent, seules les observations concernant le carbone HC1600 sont détaillées.

Les résultats de l'analyse quantitative et les clichés correspondants sont montrés sur la Figure 78. Les pourcentages indiqués sont des pourcentages atomiques. Les valeurs ne doivent pas être considérées comme des valeurs absolues mais plutôt comme des valeurs relatives. En effet, les quantifications sont à prendre avec précaution. La profondeur d'analyse ne dépassant pas 1 μm , il n'est pas possible de faire une quantification sur une particule entière, c'est-à-dire dans le volume entier. Ainsi, on peut se demander si la répartition en carbone, fluor, oxygène et sodium sur cette épaisseur est représentative de la particule. De plus, la couche de passivation à la surface des particules de carbone peut fausser la quantification puisque les produits de dégradation de la SEI consomment du sodium de façon irréversible (ou partiellement réversible si l'on suppose une dissolution partielle de la SEI comme observée par XPS). Par conséquent, l'insertion réversible de sodium ne peut être distinctement visualisée et donc la quantité de sodium par atome de carbone ne peut être déterminée précisément.



Zone analysée	Pourcentages atomiques (%)
Zone 1 (quantification sur la particule complète)	C : 46 % Na : 13 % O : 16 % F : 25 %
Zone 2 (équivalente aux zones 3 et 4)	C : 47 % Na : 13 % O : 11 % F : 29 %



Zone analysée	Pourcentages atomiques (%)
Zone 1 (quantification sur la particule complète)	C : 49 % Na : 13 % O : 31 % F : 7 %
Zone 2	C : 77 % Na : 10 % O : 11 % F : 2 %
Zone 3	C : 22 % Na : 6 % O : 70 % F : 2 %
Zone 4	C : 51 % Na : 17 % O : 18 % F : 14 %

Figure 78. Cartographies et analyses quantitatives de deux particules sodiées notées a) et b) du carbone dur HC1600

Malgré des quantifications assez grossières, une tendance peut être dégagée de ces résultats. Tout d'abord, nous pouvons voir que la répartition des différents éléments (C, F, Na et O) diffère d'une particule à l'autre. Trois catégories de populations semblent tout de même se dégager : la première contient peu de sodium et de fluor par rapport à la quantité de carbone, la deuxième contient une proportion importante en fluor et en sodium ce qui diminue la proportion en carbone, et la troisième, qui semble bien moins fréquente sur tous les clichés réalisés sur les carbones durs, présente une quantité très importante en oxygène.

Comme observé précédemment par XPS, les principaux éléments présents en surface sont les espèces carbonées à base de sodium et d'oxygène et des espèces fluorées telles que le fluorure de sodium. Le pourcentage d'oxygène est relativement constant (environ 15 - 20 %) sur toutes les zones et sur les deux particules étudiées, sauf pour la zone 3 du cliché b). Ensuite, en regardant plus précisément le pourcentage atomique du carbone et celui du sodium, on peut voir que le rapport des deux n'est pas constant, variant entre 3 et 7,7 selon les clichés et les zones considérées. Cependant au niveau d'un cliché global, la détermination de x dans NaC_x mène à la valeur $x = 3,8$, ce qui représente une capacité d'insertion de 388 mAh.g^{-1} . Cette valeur de capacité est surestimée par rapport à la capacité obtenue lorsqu'une

électrode de HC1600 est cyclée dans les mêmes conditions (225 mAh.g⁻¹ en première réduction). Ceci peut s'expliquer par une insertion inhomogène de sodium au sein des particules de carbone. L'image d'une particule sodiée en coupe aurait pu confirmer ou non ce fait.

La plus grande inhomogénéité de répartition est visible pour le fluor. En effet, son pourcentage atomique passe de 2 % à 29 % sur une même particule. Cette augmentation semble être liée à une plus grande insertion de sodium par atome de carbone (environ 15 % de sodium). En d'autres termes, lorsque le ratio C/Na est faible, le pourcentage de fluor est très élevé. Ceci peut montrer deux points. D'un côté, une quantité importante de NaF se forme dans certaines zones, et d'un autre côté, la présence de NaF peut éventuellement faciliter l'insertion réversible de sodium dans le carbone. Cependant, ces analyses ne permettent pas de différencier les contributions réversibles et irréversibles lors de la réduction du carbone.

2. Conclusions sur la microanalyse X

Comme expliqué en introduction de la partie III. B. 1, ces quantifications sont à prendre avec précaution car la profondeur d'analyse est d'environ 1 µm ce qui ne permet pas de sonder tout le volume d'une particule, d'une part, et la formation de la SEI à la surface des particules peut fausser les quantifications, d'autre part. Malgré ces considérations, nous pouvons quand même constater que les espèces carbonées (telles que Na₂CO₃) et les espèces fluorées (principalement NaF) ne sont pas réparties de façon uniforme sur un ensemble de particules de carbone. De plus, même au sein d'une même particule, des différences de répartition peuvent apparaître. En somme, les produits de la SEI ne seraient pas répartis de façon homogène à la surface des particules de carbone dur, ce qui supposerait des différences de stabilité de cette couche de passivation et/ou des différences de facilité d'insertion de sodium suivant la nature chimique de la SEI de la particule considérée (majorité de NaF ou de Na₂CO₃, etc). En effet, les endroits où s'est formée la SEI montrent qu'il y a eu une plus grande insertion d'ions sodium. On peut ainsi imaginer que les chemins de diffusion préférentiels des ions sodium se créent dans les environnements riches en SEI et plus particulièrement riches en Na₂CO₃^[235].

C. Conclusions

Si l'on reprend les tests électrochimiques des carbones durs (Chapitre III), on peut voir que la capacité chute sur les premiers cycles puis se stabilise sur des centaines de cycles. Ainsi, à la lumière des observations réalisées par XPS et microanalyse X, on pourrait supposer que la SEI formée pendant la première réduction n'est pas suffisamment stable, car inhomogène, d'où la chute de capacité observée entre la 1^{ère} et la 2^{ème} réduction ; et que, pendant les 2 - 3 premiers cycles, la SEI tend à s'homogénéiser pour atteindre une répartition stable et homogène et ainsi éviter une perte de capacité réversible sur les cycles suivants.

La microanalyse X a été réalisée sur des électrodes ayant subi une seule réduction. Il aurait ainsi été intéressant d'étudier les répartitions en sodium, carbone, fluor et oxygène lorsque les ions sodium sont désinsérés afin d'observer la dissolution partielle de la SEI. De plus, l'observation d'un ensemble de particules au dixième cycle, par exemple, pourrait permettre de confirmer ou non l'hypothèse d'une homogénéisation de la SEI au cours des premiers cycles.

IV. Etude de l'insertion d'ions sodium à l'échelle de l'électrode

Maintenant que l'insertion d'ions sodium au sein d'une particule et d'un ensemble de particules a été observée, il est important de comprendre à l'échelle de l'électrode le comportement électrochimique du carbone dur lors de l'insertion et de la désinsertion des ions. Pour cela, la spectroscopie d'impédance permet d'étudier le comportement d'une cellule électrochimique dans le domaine de fréquences en mesurant sa réponse en courant (ou en potentiel) lorsqu'elle est soumise à une oscillation sinusoïdale en potentiel (ou en courant) de faible amplitude. Comme détaillé dans le paragraphe III. C. du Chapitre II, le diagramme de Nyquist, traçant l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, permet d'appréhender les différents phénomènes électrochimiques se déroulant dans une batterie et ainsi de déterminer les paramètres limitants (diffusion, transfert de charge, etc).

Comme développé dans le Chapitre III, le choix de la température de pyrolyse va fortement impacter la structure finale du carbone dur. Au niveau d'une électrode, les

différentes caractéristiques structurales des carbones durs telles que la surface développée et les porosités externe et interne risquent d'influencer l'impédance des phénomènes électrochimiques. En raison de leurs structures très différentes, les deux carbones obtenus à 700 °C et 1600 °C sont étudiés par spectroscopie d'impédance. Une normalisation de l'impédance par la surface BET et la masse de carbone dur est effectuée en multipliant toutes les impédances par ces deux paramètres structuraux. Par exemple, dans le cas de fortes surfaces développées, une faible impédance attribuée à un phénomène électrochimique sera en réalité très grande puisqu'elle a été « répartie » sur une grande surface. Au contraire, une forte impédance concentrée sur une petite surface développée sera en fait à modérer.

Les résultats présentés dans cette partie ont été interprétés avec l'aide précieuse de Sylvain Franger, professeur à l'Université Paris-Sud.

A. Intérêt de la spectroscopie d'impédance en configuration trois électrodes

Afin de discerner les phénomènes électrochimiques et de s'affranchir de la contribution de l'impédance du sodium métal sur les spectres, il est nécessaire d'introduire une électrode de référence. La présence d'une référence dans le système permet de mesurer l'impédance entre l'électrode de travail, ici l'électrode de carbone dur, et la référence. Cette dernière n'étant soumise à aucun courant - à part un très faible courant imposé ponctuellement pour la mesure de potentiel - son impédance devrait être constante au cours du temps. Par souci de simplicité, la référence utilisée est du sodium métal. L'étude d'un autre matériau d'électrode de référence telle que l'antimoine pré-sodié et le titanate de lithium $\text{Li}_5\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ¹³ sodié n'a pas mené à l'obtention d'une courbe galvanostatique présentant un long plateau qui aurait pu servir de potentiel de référence. Par conséquent, le sodium métal reste à ce jour le meilleur candidat comme électrode de référence. Il est important de garder à l'esprit que le sodium constitue, en réalité, une pseudo-électrode de référence car son potentiel est susceptible de fluctuer légèrement pendant la durée de l'expérience, même si les mesures ne dépassent pas une semaine. Une électrode de référence telle qu'un fil d'argent dans une solution d' AgNO_3 est classiquement utilisée dans le cadre de solutions organiques^[236]. Cependant, ce type d'électrode est difficilement envisageable pour des mesures d'impédance

¹³ Les matériaux d'insertion ont la particularité de présenter l'équilibre du couple Li^+/Li dans leur structure permettant ainsi de ne pas nécessiter l'ajout de sel de lithium dans l'électrolyte pour assurer l'équilibre du couple redox.

dans la configuration d'accumulateurs électrochimiques réalistes à cause de la distance importante qu'elle requiert entre les différentes électrodes^[135].

La mesure d'impédance peut subir des artefacts engendrant des boucles, des impédances négatives, etc^[237] sur les spectres d'impédance, ne permettant pas de les exploiter. Ces artefacts de mesure sont en général attribués à la croissance de la SEI. Cependant, une étude récente de Brandstatter *et al.*^[237] montre que les boucles inductives sont principalement dues au câblage et au design de la cellule électrochimique. A basse fréquence, des effets capacitifs dus à des dérives ou à de la corrosion peuvent être observés à travers des impédances négatives. De plus, la position de l'électrode de référence est un élément clé permettant d'obtenir des spectres d'impédance de bonne qualité^{[135],[236]}. En effet, l'électrode de référence doit, dans l'idéal, se situer près de l'électrode de travail sans perturber les lignes de champ. Par exemple, placée aux bords de l'électrode de travail et de la contre-électrode, l'électrode de référence perturbe le champ électrique en le distordant, et par conséquent, le spectre d'impédance est impacté.

Ainsi, le choix de la cellule électrochimique à trois électrodes est crucial. Différents design peuvent être envisagés : les cellules basées sur la technologie Swagelok®, les piles boutons, les cellules EL-CELL® et les cellules en sachet souple. Malheureusement, cette dernière possibilité n'a pas pu être mise en œuvre à cause d'une faible quantité de carbone dur issue de chaque lot de synthèse, ce qui ne permet pas de réaliser des électrodes de grande surface.

B. Montages des cellules électrochimiques à 3 électrodes

Dans le cadre de cette étude, trois design de cellules électrochimiques ont pu être étudiés : les cellules Swagelok®, les piles boutons et les cellules EL-CELL®.

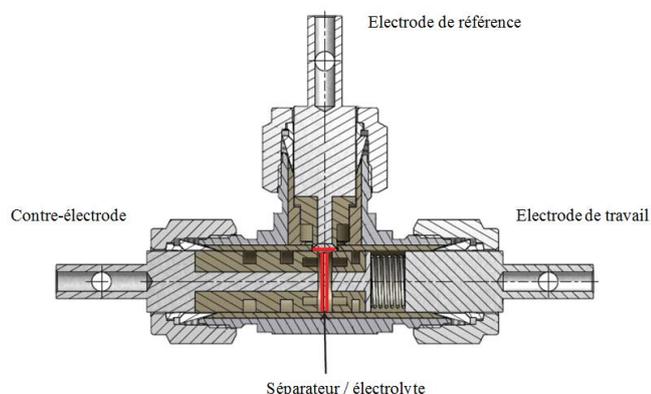
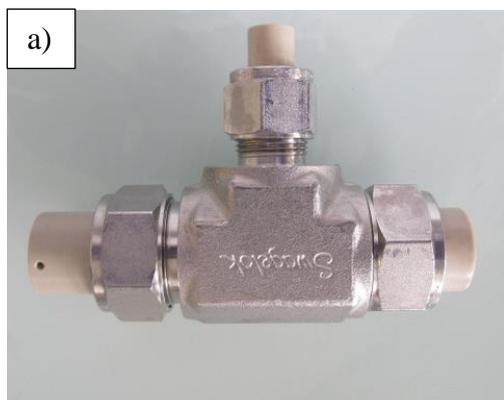
La Figure 79 montre les trois types de cellules électrochimiques à trois électrodes utilisés pour la spectroscopie d'impédance.

Les cellules Swagelok® (Figure 79 a)) en T permettent d'introduire une troisième électrode relativement éloignée des deux autres électrodes. Le même empilement effectué pour les piles boutons a été réalisé à part quelques modifications. Le séparateur Viledon® a été retiré et plusieurs cales ont été rajoutées du côté de l'électrode de sodium métal en plus du

ressort pour garantir une bonne pression du système. Le volume d'électrolyte est d'environ 1 mL.

Les piles boutons à trois électrodes (Figure 79 b)) diffèrent de celles à deux électrodes par l'ajout d'un Celgard® supplémentaire à la suite du Viledon® et du Celgard®, ce qui permet d'introduire l'électrode de référence entre les deux Celgard®. L'électrode de référence est une patte d'aluminium possédant un morceau de sodium métal et entourée de Celgard®. Comme les piles boutons à deux électrodes, le volume d'électrolyte est de 150 μL . Contrairement aux cellules Swagelok®, l'électrode de référence se trouve au milieu du système à 2 électrodes, même si elle est légèrement placée sur le côté. Ce montage ne permet pas de connaître et d'ajuster précisément la position de l'électrode de référence.

Les cellules EL-CELL® (Figure 79 c)) nécessitent une attention particulière sur l'épaisseur du montage. L'électrode de référence et l'empilement du cœur électrochimique ne pouvant être ajustés comme dans le cas de cellules Swagelok®, il est important que l'électrode de référence soit placée au milieu des séparateurs. Sachant que la référence est située à 900 μm du socle de la cellule, l'empilement d'une cale en acier inoxydable de 0,5 mm avec du sodium métal étalé d'environ 200 μm d'épaisseur et de deux séparateurs (le Celgard® de 25 μm et le Viledon® de 250 μm) permet de positionner la référence au niveau du Viledon®. Après l'ajout de 500 μL d'électrolyte, l'électrode de travail est insérée. La cellule est ensuite fermée à l'aide d'une vis papillon qui permet d'appliquer toujours la même pression sur le système.



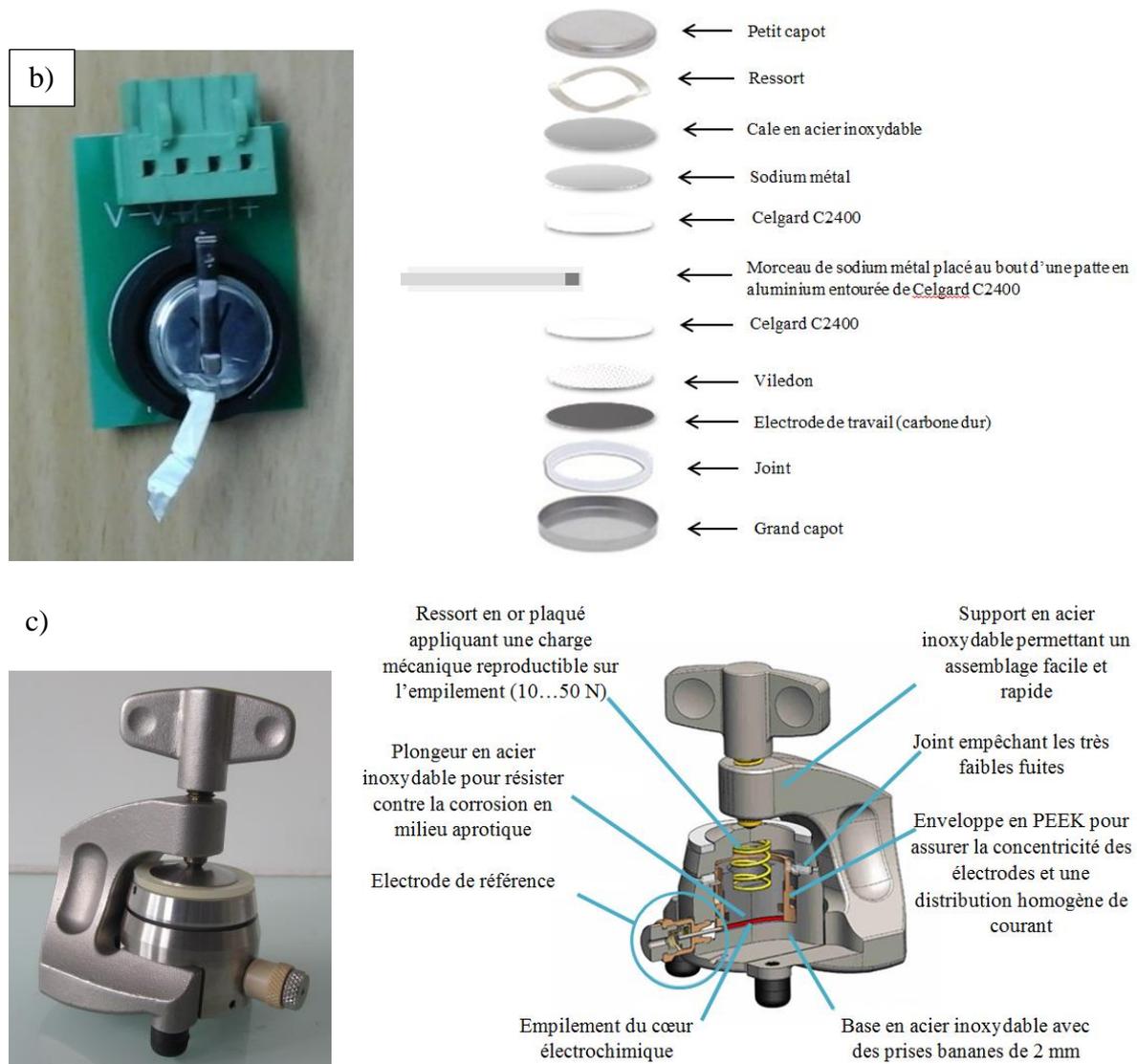


Figure 79. Photographies et schémas des trois design de cellules électrochimiques à trois électrodes utilisés pour la spectroscopie d'impédance : a) Cellule Swagelok®, b) Pile bouton et c) Cellule EL-CELL®

C. Paramètres du programme

Une voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage à $50 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ est appliquée à différents potentiels d'arrêt par rapport au sodium métal : 0,5 V ; 0,2 V ; 50 mV ; 10 mV ; 10 mV avec une étape à potentiel constant, en insertion, et 0,5 V et 3 V, en désinsertion. Un repos de 30 minutes précède chaque mesure d'impédance afin d'être le plus proche possible de l'équilibre. Une sinusoïde en tension de 5 mV est effectuée autour de chaque potentiel d'arrêt et la fréquence varie de 10 mHz à 200 kHz. Les cellules sont testées avec le potentiostat VMP de Biologic®.

D. Apparition de boucles inductives

La Figure 80 montre les spectres d'impédance contenant des boucles inductives obtenus avec une cellule Swagelok® et une pile bouton.

Dans le cas des cellules Swagelok®, les spectres d'impédance ont majoritairement montré des boucles inductives. Les artefacts observés dans ce cas ne permettent pas d'exploiter les spectres d'impédance. D'ailleurs, dans la littérature, il a été reporté que la configuration en cellules Swagelok® ne serait pas adaptée pour les mesures d'impédance^[237], ce qui est confirmé par les expériences menées pendant cette thèse.

Dans le cas de piles boutons, les boucles inductives sont présentes seulement sur certaines piles. Ceci est sûrement dû à l'approximation de la position de l'électrode de référence entre les deux Celgard® permettant selon les cas d'avoir des spectres de bonne qualité ou d'obtenir des spectres possédant des boucles inductives. Sur 4 piles boutons différentes réalisées, 3 d'entre elles ont présenté des boucles inductives. La probabilité d'obtenir des spectres exploitables étant assez faible, la pile bouton à trois électrodes n'a pas été retenue comme le design adéquat à la spectroscopie d'impédance.

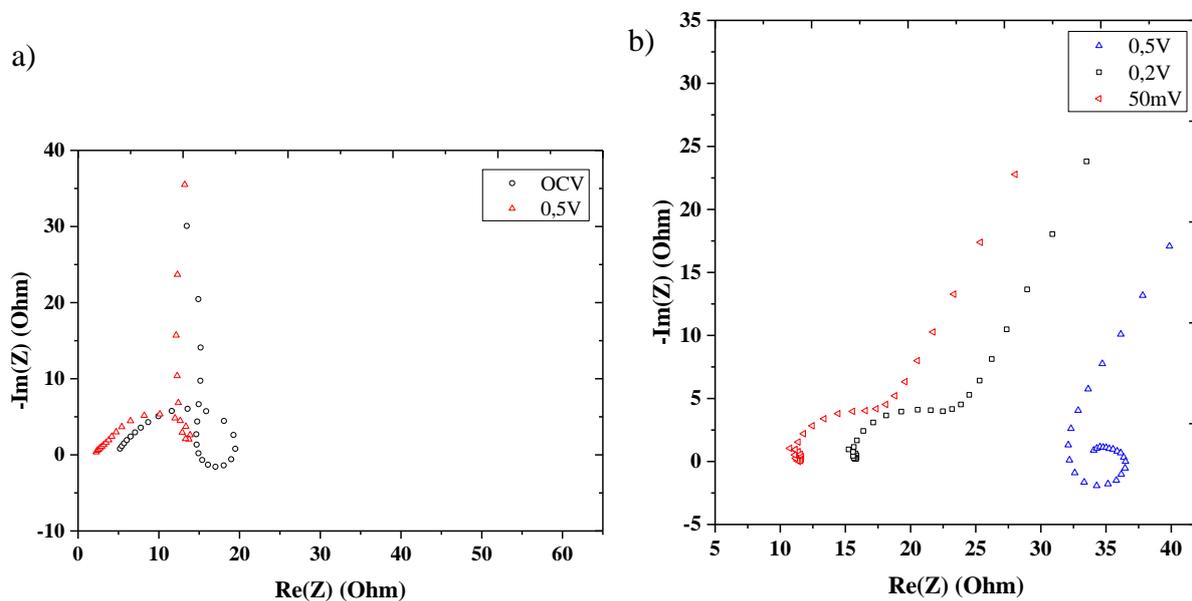


Figure 80. Spectres d'impédance du composé HC1600 avec des boucles inductives dues au positionnement de l'électrode de référence en : a) Cellule Swagelok® et b) Pile bouton

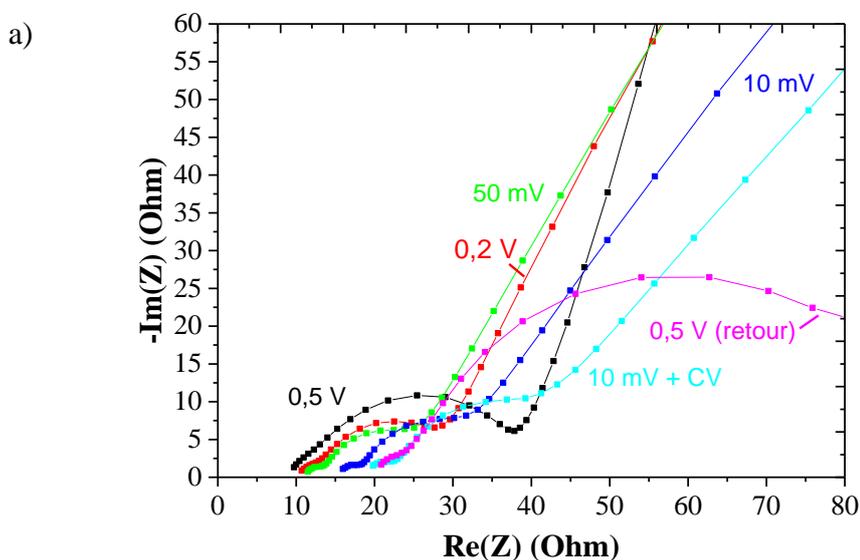
Les différents artefacts reportés dans la littérature tels que les boucles inductives et des valeurs négatives de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance sont visibles dans les

deux configurations étudiées sur la Figure 80. Dans le cas d'une cellule Swagelok®, la position de l'électrode de référence est probablement trop éloignée des deux autres électrodes mais elle ne peut malheureusement pas être modifiée. En ce qui concerne la pile bouton, l'électrode de référence peut être insérée à n'importe quel endroit mais l'ajustement de la position est difficile à faire. En effet, lors du sertissage de la pile bouton, l'ajout du petit capot peut déplacer l'électrode de référence. De plus, la surface de l'électrode de référence est relativement grande (environ 6 mm²) par rapport à celle de l'électrode de travail (1,54 cm²). L'électrode de référence peut ainsi perturber les lignes de champ de façon considérable.

Pour toutes ces raisons, ces deux designs de cellules électrochimiques n'ont pas été choisis par la suite. Par contre, les cellules EL-CELL® ont présenté, quant à elles, des spectres d'impédance de bonne qualité.

E. Résultats expérimentaux des cellules EL-CELL® à trois électrodes

Les Figures 81 et 82 montrent les spectres d'impédance non normalisés des carbones HC700 et HC1600 respectivement.



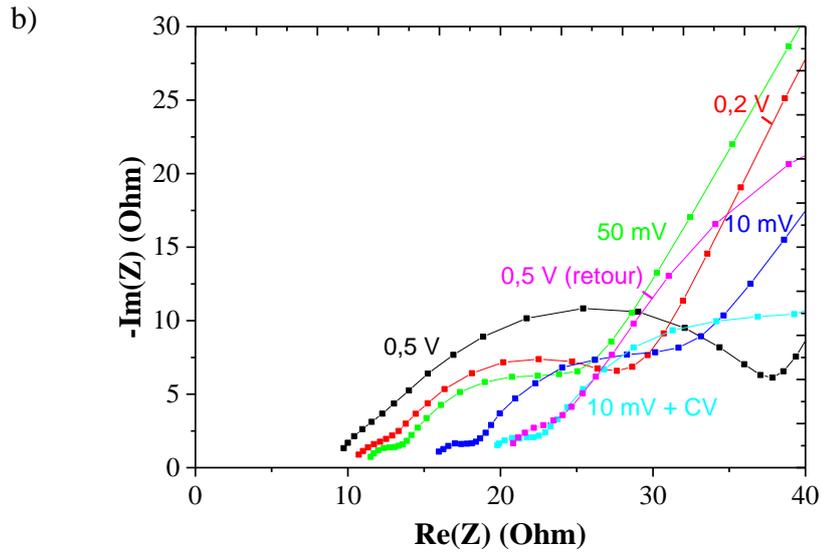
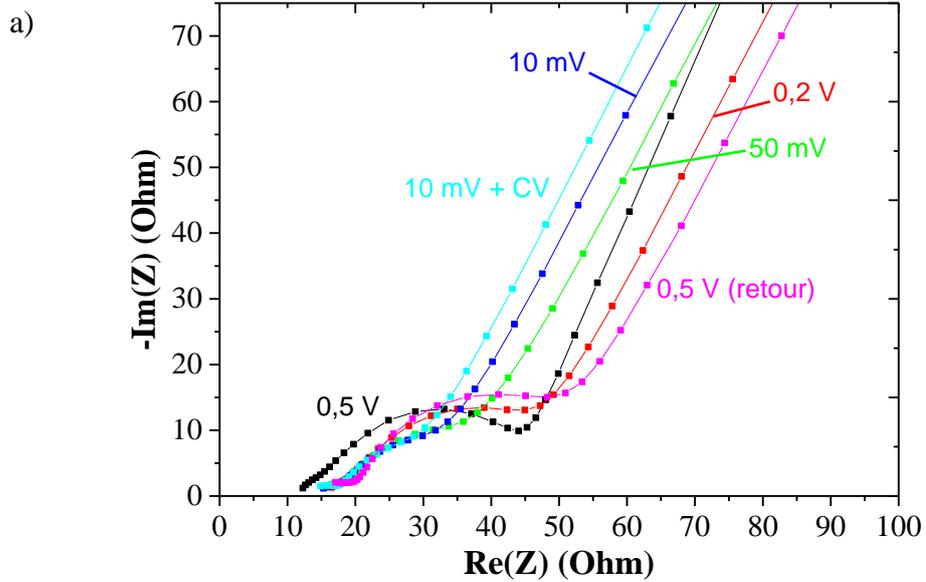


Figure 81. a) Spectres d'impédance du carbone HC700 effectués à différents potentiels : 0,5 V ; 0,2 V ; 50 mV ; 10 mV ; 10 mV avec une étape de potentiel constant et 0,5 V (retour) b) Zoom



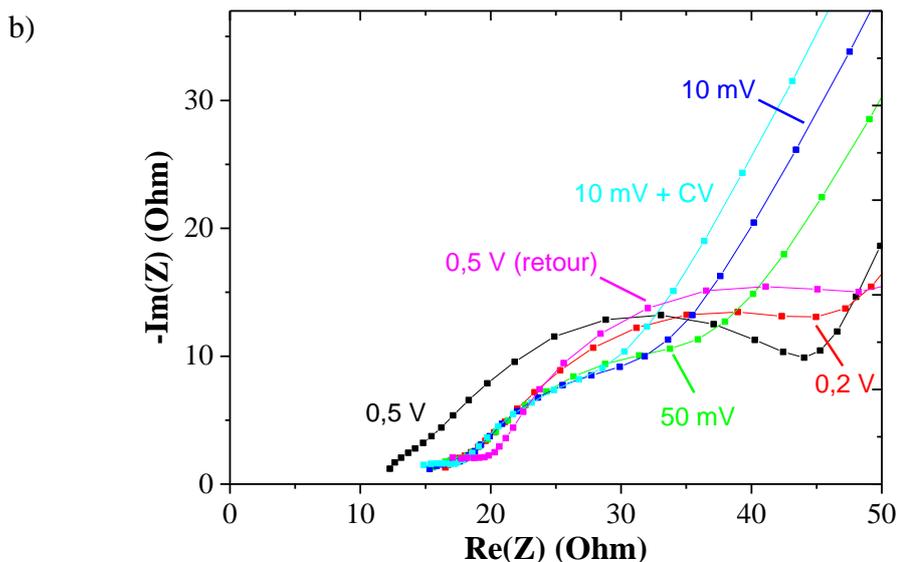


Figure 82. a) Spectres d'impédance du carbone HC1600 effectués à différents potentiels : 0,5 V ; 0,2 V ; 50 mV ; 10 mV et 10 mV avec une étape de potentiel constant b) Zoom

Dans un premier temps, nous pouvons constater, dans le cas du carbone HC700 (Figure 81), un décalage de l'impédance à haute fréquence vers des valeurs plus élevées lors de la réduction. Ceci peut montrer qu'il y a une perte de contact entre la matière active et le collecteur de courant tout au long du cyclage. Expérimentalement, il a été observé que la matière active se détachait facilement lors du lavage des électrodes dans du DMC pour des analyses *ex situ*. Ceci pourrait ainsi être corrélé à l'augmentation de la résistance aux hautes fréquences. Ce phénomène est observé pour le carbone HC1600 de 0,5 V à 0,2 V puis l'impédance se stabilise à 15 Ω . Cette perte de contact semble ainsi bien moins critique pour ce matériau.

En normalisant les spectres d'impédance par la surface BET et la masse de matière active, on peut constater que le carbone HC700 est bien plus impédant que le carbone HC1600. On rappelle que les surfaces BET des composés HC700 et HC1600 s'élèvent à 386 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et 1,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement. La Figure 83 montre les spectres d'impédance normalisés par la surface BET et la masse active des deux carbones réduits jusqu'à 0,5 V.

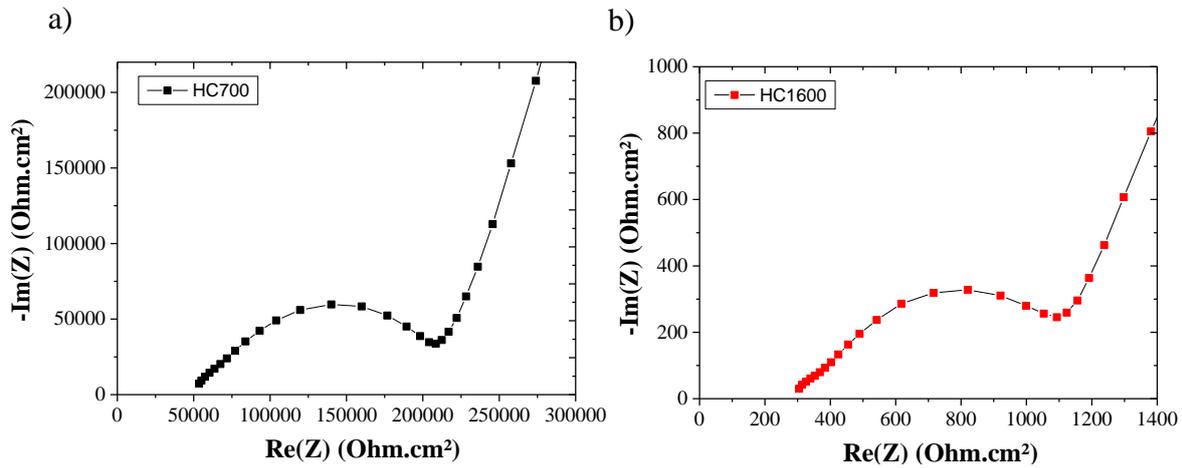


Figure 83. Spectres d'impédance normalisés des carbones HC700 (a) et HC1600 (b) réduits jusqu'à 0,5 V. La normalisation a été faite par multiplication des impédances par la surface BET respectivement, $386 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour HC700 et $1,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour HC1600, et la masse de matière active.

Afin de pouvoir comparer facilement les spectres d'impédance, une modélisation de chaque courbe est effectuée avec le circuit équivalent présenté sur la Figure 84 : une résistance R_1 , deux circuits $R_2//Q_2$ et $R_3//Q_3$ et enfin un CPE seul noté Q_4 . Un CPE, de l'anglais *Constant Phase Element*, est très populaire dans la modélisation des spectres d'impédance car il permet de prendre en compte les écarts à l'idéalité d'un condensateur. Il est caractérisé par deux paramètres, la capacité électrique Q et le coefficient α représentant son écart à l'idéalité par rapport à un condensateur parfait ($\alpha = 1$ pour un condensateur idéal). La résistance R_1 obtenue à très haute fréquence représente les impédances liées aux limitations électroniques (principalement le câblage). Ensuite, le premier circuit $R_2//Q_2$ symbolise la couche de passivation (SEI) de l'électrode. La constante de temps de ce circuit ne dépend pas de l'épaisseur de la SEI mais plutôt de sa composition chimique (organique ou inorganique). En effet, si les espèces formées à la surface de l'électrode varient pendant le cyclage, la fréquence de relaxation change. Par contre, si l'épaisseur de la SEI change alors la résistance R_2 est impactée. Le second circuit $R_3//Q_3$ représente quant à lui le transfert de charge. La résistance R_3 est inversement proportionnelle au courant d'échange i_0 (en $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) qui représente la facilité à laquelle la réaction électrochimique a lieu à la surface de l'électrode. Enfin, à basse fréquence, la composante Q_4 modélise le comportement diffusionnel au sein de l'électrode. Ce circuit équivalent simple a été choisi pour permettre de comparer facilement les matériaux entre eux. Cependant, dans cette configuration, seule une analyse qualitative des phénomènes électrochimiques peut être effectuée. Les valeurs obtenues pour tous les modèles sont reportées dans les Tableaux XIII et XIV. Il est à noter que ces valeurs ne sont pas normalisées par la surface BET et la masse de carbone. La Figure

85 montre un exemple de modélisation effectué sur les deux carbones réduits jusqu'à 10 mV avec une étape à potentiel constant (noté 10 mV + CV dans les tableaux).

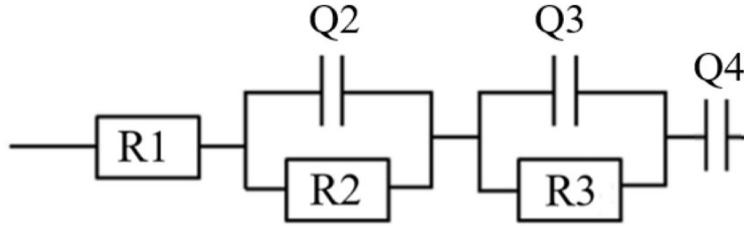


Figure 84. Schéma du circuit équivalent choisi dans le cadre de cette étude

Tableau XIII. Valeurs caractéristiques des différents composants électriques utilisés pour modéliser les spectres d'impédance du composé HC1600

HC1600	R1 (ohm)	Q2 (F.s ^{a-1})	R2 (ohm)	Q3 (F.s ^{a-1})	R3 (ohm)	Q4 (F)	α4
0,5 V (initial)	11,21	8,19E-05	7,616	1,21E-05	24,63	8,47E-04	0,8109
0,2 V	14,56	8,92E-04	13,71	1,50E-05	16,79	9,16E-04	0,7071
10 mV	12,97	4,03E-04	6,935	6,60E-05	10,65	1,03E-03	0,6986
10 mV + CV	11,99	1,72E-03	9,965	6,39E-05	7,214	1,04E-03	0,7208
0,5 V (retour)	13	4,87E-05	7,992	3,63E-05	27,93	1,08E-03	0,713

Tableau XIV. Valeurs caractéristiques des différents composants électriques utilisés pour modéliser les spectres d'impédance du composé HC700

HC700	R1 (ohm)	Q2 (F.s ^{a-1})	R2 (ohm)	Q3 (F.s ^{a-1})	R3 (ohm)	Q4 (F)	α4
0,5 V (initial)	8,999	1,41E-05	4,102	1,41E-05	25,33	1,06E-03	0,8174
0,2 V	10,15	2,59E-05	3,826	1,73E-05	12,33	1,38E-03	0,6953
10 mV	14,9	1,98E-05	3,751	2,52E-05	8,452	2,05E-03	0,5904
10 mV + CV	18,05	2,25E-05	4,74	3,02E-05	11,27	2,24E-03	0,5458
0,5 V (retour)	18,37	1,94E-05	6,336	1,94E-05	39,63	2,55E-03	0,4692

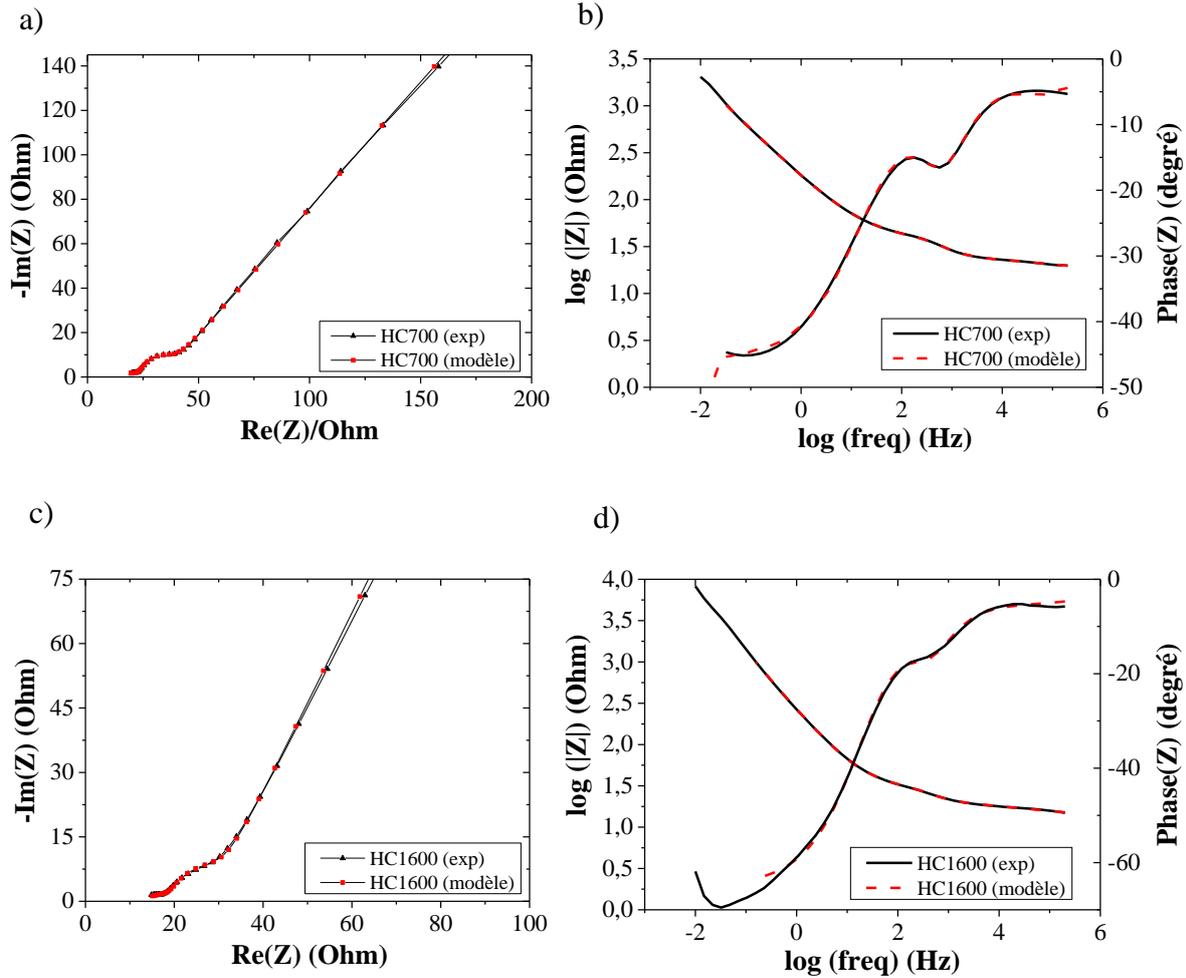


Figure 85. a) et c) Spectres d'impédance des carbones durs HC700 et HC1600 réduits jusqu'à 10 mV suivi d'une étape à potentiel constant, et b) et d) Diagrammes de Bode des spectres correspondants

Au regard de la Figure 85, on peut constater que le circuit équivalent sélectionné peut correctement ajuster les données expérimentales. La modélisation des spectres d'impédance peut en effet être vérifiée grâce aux diagrammes de Bode en vérifiant les fréquences caractéristiques et la superposition des modules et des déphasages expérimentaux et modélisés.

Tout d'abord, la région aux basses fréquences est étudiée pour les deux carbones. Concernant le composé HC700, on peut constater une diminution de la pente sur la Figure 81. Ceci se confirme avec la valeur caractéristique α_4 du CPE à basses fréquences. Plus α est important, plus la partie à basses fréquences est pentue. Pour le composé HC700, la valeur de α décroît de 0,82 à 0,47 tout au long du cycle. Alors que la pente est, en valeur absolue, supérieure à 45° en début d'insertion, celle-ci atteint 45° à partir de 10 mV. Ceci est un

comportement classique d'électrode de matériaux d'insertion. En début de réduction, la diffusion n'est pas limitante, cependant, ce phénomène devient limitant à partir de 10 mV. En ce qui concerne le composé HC1600, la diffusion ne devient jamais limitante puisque la pente a toujours la même valeur. Ceci peut être visualisé sur le diagramme de Bode et plus précisément par la valeur du déphasage qui est toujours supérieure à -45° même à 10 mV + CV. Pour ce matériau, la valeur de α_4 varie faiblement entre 0,81 et 0,72.

Concernant le circuit R3//Q3 représentant le transfert de charge (α_3 proche de 1 pour les deux carbones), on peut remarquer que, pour les deux carbones, la résistance R3 diminue tout au long de l'insertion de sodium puis augmente lors de la désinsertion. Cette résistance étant inversement proportionnelle au courant d'échange, il semblerait que l'échange d'électrons à la surface de l'électrode soit de plus en plus facile lorsque le potentiel diminue. Cependant, lors de la désinsertion des ions, la réaction redox paraît à nouveau plus difficile. D'ailleurs, à 0,5 V (retour), les deux carbones reviennent à des valeurs de résistances de transfert de charge équivalentes à celles obtenues à ce même potentiel lors de l'insertion.

Ensuite, à isocomposition chimique de la SEI, la fréquence caractéristique du circuit R2//Q2 situé aux hautes fréquences ne devrait pas varier au cours du cyclage. Cependant, pour les deux carbones durs étudiés, la fréquence augmente d'un facteur 10 entre le début et la fin d'un cycle. Ceci pourrait suggérer qu'il n'y a pas un mais plutôt deux circuits RQ où la résistance R2 est découpée en deux composantes R2' et R2''. Ces dernières sont, en général, attribuées à une évolution de la SEI où deux couches, l'une organique et l'autre inorganique, se forment à des gammes de potentiels différentes. Cependant, dans le cas étudié ici, il est difficile de distinguer deux demi-cercles dans la partie R2//Q2 car la fréquence maximale est limitée à 200 kHz. Alors que des évolutions de la SEI au cours d'un cycle ont déjà pu être appréhendées lors des analyses XPS effectuées sur le carbone commercial (voir paragraphe III. A. de ce chapitre), des études complémentaires sont nécessaires afin de corréliser proprement les spectres XPS et d'impédance aux différents potentiels. Concernant l'écart à l'idéalité du CPE, on peut remarquer que la valeur α_2 varie sensiblement autour de 0,7 pour le carbone HC700 alors qu'elle varie entre 0,34 et 0,62 pour le carbone HC1600.

Enfin, alors que la valeur de R1 est stable pour le composé HC1600 (environ 12 Ω), celle du carbone obtenu à 700 °C augmente lors de l'insertion et semble se stabiliser lors de la désinsertion. Comme évoqué précédemment, ceci peut s'expliquer par une perte de contact

entre la matière active et le collecteur de courant. Ce fait a d'ailleurs été observé plusieurs fois lors de l'ouverture de piles boutons de ce matériau.

F. Conclusions

L'étude par spectroscopie d'impédance des carbones durs obtenus à 700 °C et 1600 °C a permis d'évaluer l'influence des paramètres structuraux sur les phénomènes électrochimiques à l'échelle d'une électrode. Le carbone HC700 a montré un comportement bien plus impédant que l'autre carbone dur. De plus, alors que la diffusion au sein de HC1600 n'est jamais limitante, elle le devient pour le carbone obtenu à 700 °C réduit à 10 mV. A ces bas potentiels, il n'y a quasiment plus d'insertion dans ce carbone. Ensuite, les deux composés ont montré que le transfert de charge devenait de plus en plus facile tout au long de l'insertion d'ions sodium. Enfin, une perte de contact entre le carbone HC700 et le collecteur de courant a été observée par une augmentation de la résistance R1 au cours du cycle.

V. Conclusions

Ce chapitre IV avait pour objectif d'étudier l'insertion et la désinsertion d'ions sodium au sein du carbone dur et ce, à différentes échelles (particule, électrode). Pour cela, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans le but de mieux cerner les mécanismes de dés(insertions) mais également de comprendre davantage l'influence de la structure du carbone dur sur ces mécanismes.

Tout d'abord, la diffusion des rayons X aux petits angles a montré que la courbe de diffusion d'un carbone complètement sodié était différente selon sa structure. Pour le carbone HC700, les micropores ne sont plus détectés dès 0,2 V. Par contre, pour le carbone obtenu à 1600 °C, la modélisation de la courbe de diffusion a permis d'émettre différentes hypothèses pour permettre d'interpréter la diminution de la diffusion des micropores : micropores entièrement remplis, taille des plus petits micropores qui diminue fortement et tapissage de la paroi des plus gros micropores.

Ensuite, l'étude par spectrométrie photoélectronique X corrélée à quelques tests électrochimiques a permis de mettre en lumière une dissolution partielle de la SEI au cours de

la première oxydation. Cependant, cette couche de passivation à la surface du carbone dur tend à se stabiliser après une dizaine de cycles. La microanalyse X effectuée sur les carbones durs a, quant à elle, mis en valeur une insertion de sodium inhomogène au niveau d'un ensemble de particules. En effet, l'insertion semble favoriser par la présence des composés majoritaires de la SEI, à savoir Na_2CO_3 et NaF.

Enfin, la spectroscopie d'impédance a permis d'appréhender les différents phénomènes électrochimiques au sein d'une électrode de carbone dur. En particulier, une différence importante entre les composés HC700 et HC1600 est visible à basse fréquence. La structure du carbone obtenu à 700 °C qui contient de nombreux petits pores et un espace inter feuillet important ne semble pas favoriser la diffusion des ions à bas potentiel.

Concernant les perspectives, l'analyse par XPS des deux carbones HC700 et HC1600 sodiés jusqu'à différents potentiels pourrait permettre d'étudier la stabilité de la SEI formée sur ces deux matériaux. Ensuite, à partir de la quantification de ces spectres, une corrélation avec la résistance R_2 du circuit équivalent à basses fréquences pourrait être faite. L'utilisation de ces deux techniques de caractérisation (XPS et spectroscopie d'impédance) pourrait être effectuée sur plusieurs cycles afin de comprendre les problèmes de stabilité de la SEI, tout ceci dans le but de diminuer la perte de capacité observée sur les premiers cycles.

Chapitre V :

Vers un système

Complet Na-ion

I. Introduction

Les travaux exposés dans les Chapitres III et IV ont permis d'aboutir à un carbone dur atteignant d'excellentes performances électrochimiques en cyclage et en puissance. Maintenant qu'une électrode négative intéressante a été identifiée, l'accumulateur complet visé dans le cadre de cette thèse nécessite une électrode positive viable.

Comme il l'a été détaillé dans le Chapitre I, les oxydes lamellaires semblent être les matériaux les plus prometteurs en termes de capacités réversibles. Cependant, les transformations structurales étant nombreuses pendant les insertions et les désinsertions successives d'ions sodium, la structure de l'oxyde lamellaire subit de fortes contraintes qui ne lui permettent pas toujours de retrouver sa structure initiale. Ces distorsions structurales entraînent des problèmes de stabilité du matériau au cours des cycles se traduisant par une chute importante de la capacité à chaque cycle. Afin d'améliorer la stabilité de ces matériaux, deux stratégies principales sont en général envisagées : le mélange de plusieurs métaux de transition et l'incorporation de dopants en faible proportion.

Parmi les oxydes lamellaires, les composés sans cobalt à base de manganèse et de nickel semblent constituer un bon compromis entre performances électrochimiques (forte capacité et tension élevée grâce au couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$) et coût réduit grâce au manganèse. Dans le cadre de cette thèse, la famille de matériaux $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ a été étudiée. La proportion 1 pour 3 en nickel et en manganèse a été très peu étudiée dans la littérature^{[188],[238]} contrairement aux proportions 1 pour 2^{[134],[137],[189],[191],[192]} et 1 pour 1^[194] présentant des taux de nickel plus élevés. En fonction de la valeur de x dans Na_xMO_2 où M est un (ou des) métal(-aux) de transition, les degrés d'oxydations +III et +IV du manganèse peuvent coexister. Les matériaux $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ et $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ les plus étudiés contiennent uniquement le degré d'oxydation +IV du manganèse. Dans ce cas, seul le couple redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ (présentant un potentiel redox plus élevé que le couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) travaille. Concernant l'abondance des ressources, le nickel représente un élément relativement critique dont il faut minimiser l'utilisation. Ces raisons nous ont poussés à introduire du nickel en faible proportion.

Dans ce chapitre, l'influence de la température de calcination sur la structure du matériau $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ est étudiée. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de bien cerner le matériau non cyclé. Les oxydes lamellaires ont ensuite été

testés en électrochimie face à du sodium métal. Les premiers tests ont révélé des problèmes de reproductibilité se traduisant par des surcharges apparaissant de manière aléatoire et fluctuante pendant le cyclage. Cela nous a poussés à étudier plus précisément les interactions avec l'électrolyte. Après avoir identifié un électrolyte permettant de pallier ces problèmes, les performances électrochimiques des composés obtenus aux différentes températures de calcination ont pu être évaluées en cyclage et en puissance. Enfin, l'évolution de la structure au cours du cyclage a été caractérisée par diffraction des rayons X.

II. Etude de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ non cyclé

A. Synthèse de la famille de matériaux

Le matériau de composition théorique $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ a été obtenu par voie solide à partir de carbonate de sodium (Sigma Aldrich, CAS 497-19-8) et du précurseur $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{CO}_3$ synthétisé en amont au CEA Grenoble par coprécipitation^[239]. Les deux précurseurs sont broyés dans un mortier avec du cyclohexane. Le passage par voie humide permet de favoriser un mélange intime entre ces deux matériaux. Le carbonate de sodium est placé en léger excès. Le mélange est ensuite séché à l'air pendant une trentaine de minutes pour garantir l'évaporation totale du cyclohexane. La poudre est ensuite récupérée et mise dans un creuset cylindrique en alumine. Le creuset est introduit dans un four à moufle pour effectuer le traitement thermique. Cette dernière étape consiste à effectuer un plateau à la température de calcination T_{calc} pendant 24 heures, avec une montée en température de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les températures de calcination testées sont $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$ et $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La Figure 86 montre le profil de température de la synthèse. Le four utilisé pour cette synthèse est un four à chambre Carbolite CWF 11/13 dont la température maximale d'utilisation est $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

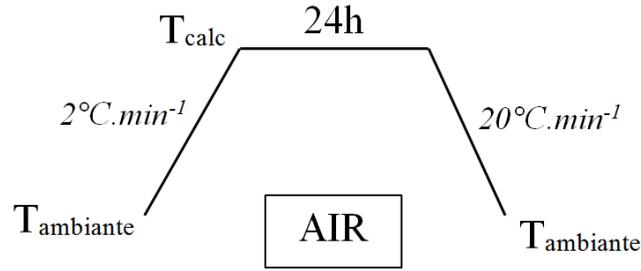


Figure 86. Dernière étape de synthèse de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ avec $T_{\text{calc}} = 800^{\circ}\text{C}$, 900°C , 950°C ou 1000°C

B. Caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés

Les quatre oxydes lamellaires obtenus après calcination à 800°C , 900°C , 950°C et 1000°C respectivement ont été caractérisés en détail par plusieurs techniques telles que la granulométrie laser, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.

1. Taille et morphologie des particules

La Figure 87 montre les distributions de taille des particules déterminées par granulométrie laser.

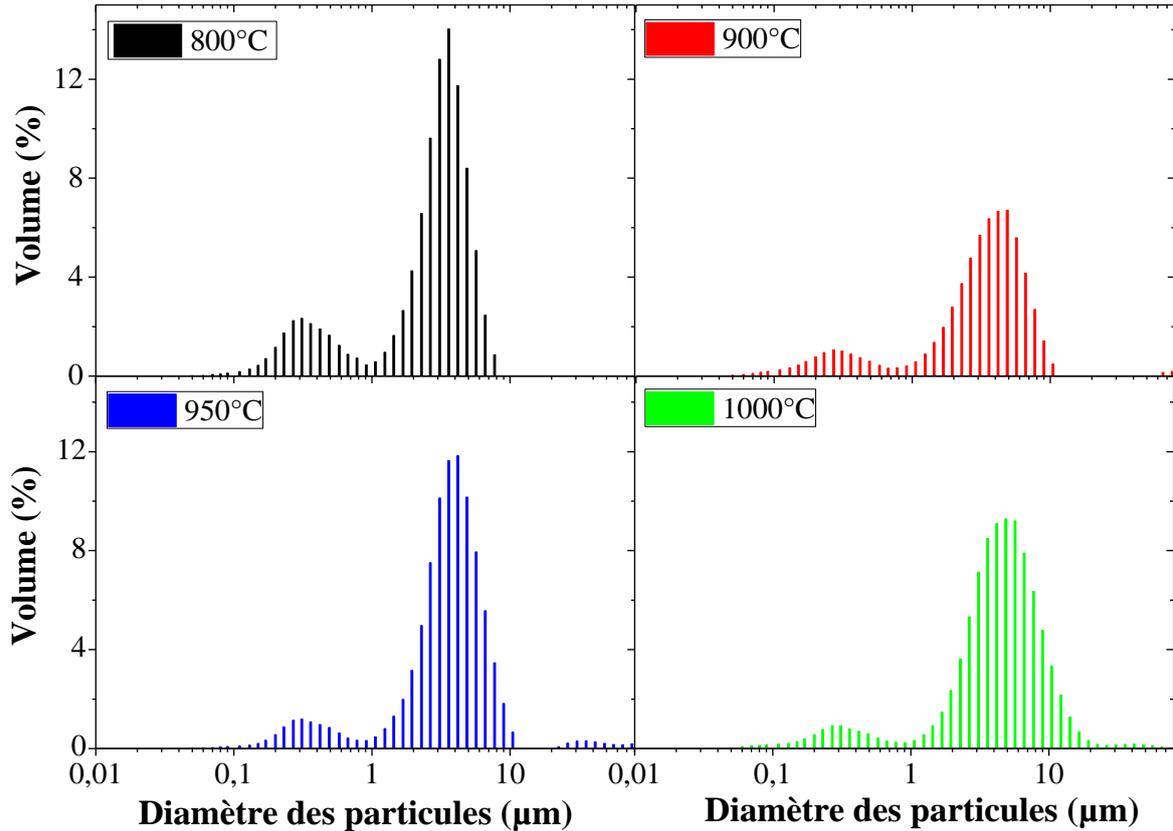
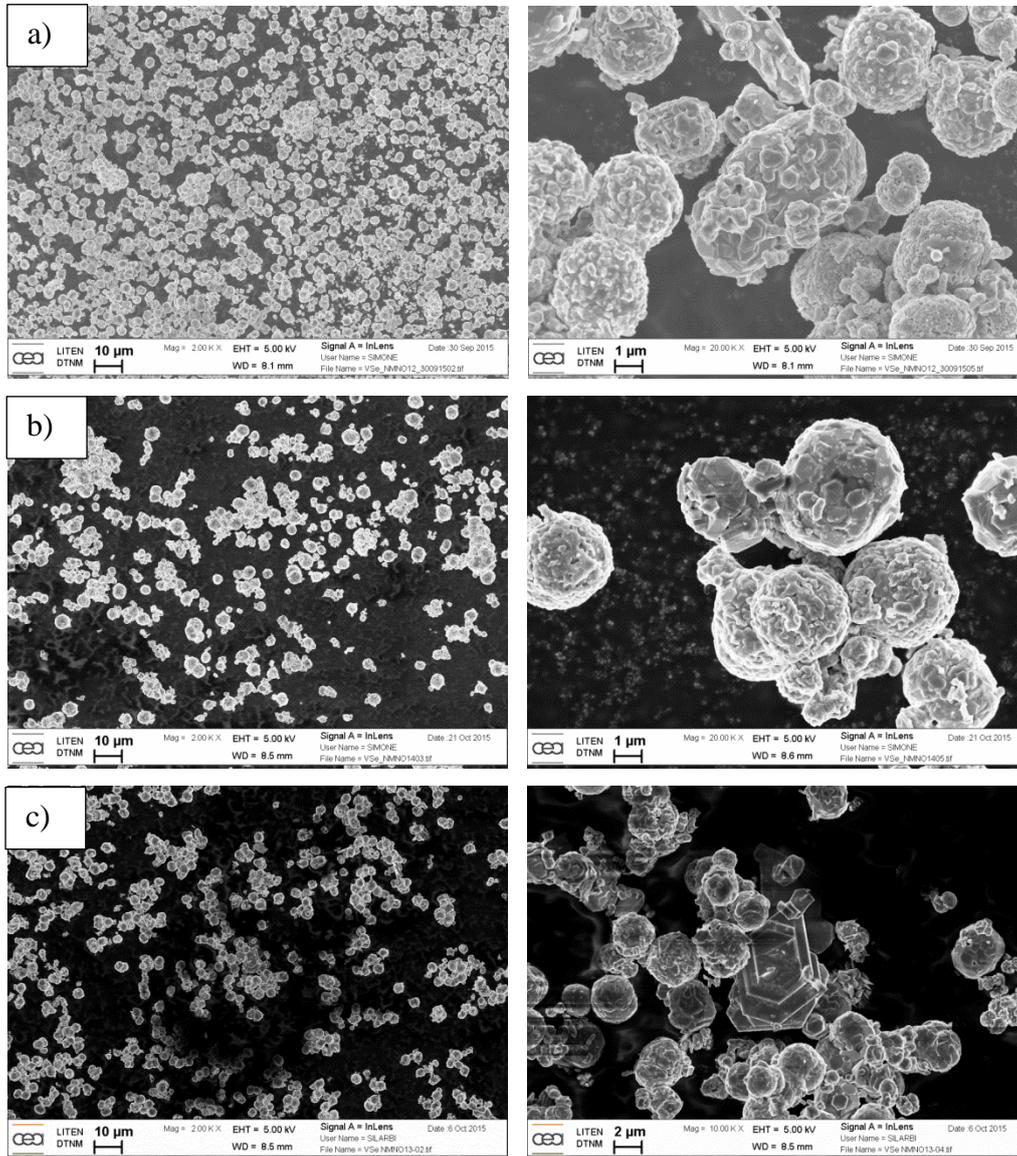


Figure 87. Distributions de la taille des particules des oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination étudiées

Les distributions de taille de particules sont très similaires quelle que soit la température de calcination considérée. Deux populations de particules sont présentes et centrées autour de 300 nm et 5 µm, respectivement.

La morphologie des particules est ensuite observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Sur la Figure 88, les clichés de gauche illustrent la répartition des particules à la même échelle et montrent une distribution globale des particules homogène qui ne diffère pas avec la température de calcination. En zoomant sur les particules (clichés de droite), des sphères d'environ 5 µm de diamètre sont majoritairement observées. Ceci est en accord avec la granulométrie laser dont les résultats montrent une population importante de particules centrée autour de 5 µm. La deuxième population, dont les particules sont plus petites, pourrait représenter les particules primaires de ces sphères. En effet, un passage aux ultrasons est effectué en amont de la mesure par granulométrie laser, ce qui permet de casser les agrégats. Il est ainsi possible qu'une partie des particules secondaires sphériques soient cassées et que, par conséquent, les particules primaires soient détectées. Une autre population de particules

semble également apparaître à haute température. Même si les particules sont majoritairement sphériques, des particules prismatiques sont observées en plus petit nombre à partir de 950 °C. Ces prismes grossissent pour atteindre des tailles d'environ 10 µm à 1000 °C. Ils pourraient correspondre à des impuretés qui se formeraient à hautes températures.



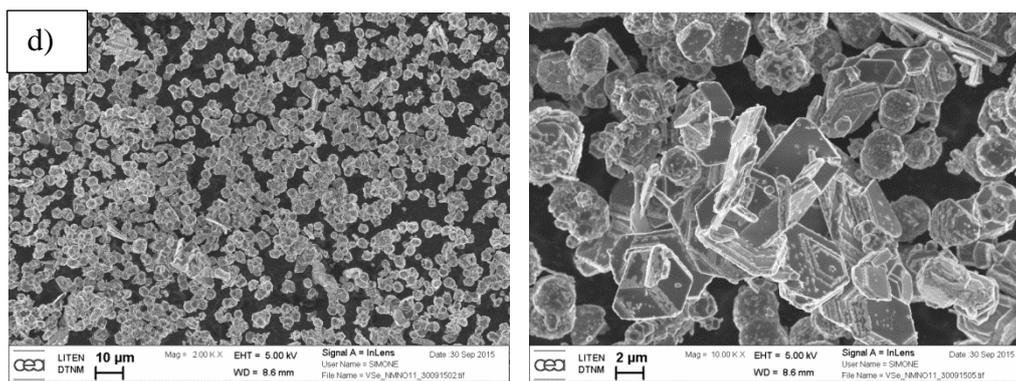


Figure 88. Clichés de microscopie électronique à balayage des oxydes lamellaires obtenus à la température de calcination de : a) 800 °C, b) 900 °C, c) 950 °C et d) 1000 °C. Attention aux échelles : clichés de gauche (échelle de 10 µm) et ceux de droite (échelle de 1 OU 2 µm).

C. Surface développée des matériaux

La morphologie des particules étant peu différente en fonction de la température de calcination, des valeurs de surfaces développées similaires sont attendues. Le Tableau XV reporte les surfaces BET obtenues par adsorption d'azote.

Tableau XV. Surfaces BET des oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination étudiées (les incertitudes sont données entre parenthèses)

Température de calcination (°C)	800	900	950	1000
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	2,3 (+/- 0,0)	1,5 (+/- 0,1)	1,2 (+/- 0,1)	0,8 (+/- 0,2)

Le Tableau XV semble montrer une diminution de la surface BET du matériau lorsque la température de calcination augmente. Ceci pourrait s'expliquer par l'obtention de sphères moins poreuses avec la température due à une légère croissance des particules primaires et/ou à l'apparition de particules prismatiques qui ne paraissent pas poreuses sur les clichés MEB. Globalement, on peut constater que la surface développée de ces oxydes lamellaires est faible car inférieure à 3 m².g⁻¹.

D. Structures cristallographiques des matériaux

Comme il l'a été détaillé dans le Chapitre I, la structure de l'oxyde lamellaire conditionne ses performances électrochimiques. Il est ainsi fondamental de bien caractériser

sa structure initiale pour pouvoir ensuite expliquer son évolution au cours du cyclage. Pour cela, les matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X pour identifier la (ou les) structure(s) et les éventuelles impuretés.

1. Analyse qualitative des diffractogrammes

La Figure 89 représente le diffractogramme obtenu pour chaque oxyde lamellaire. Les raies de diffraction peuvent être indexées avec deux phases, appelées P2 et P3, dont les propriétés cristallographiques sont reportées dans le Tableau XVI.

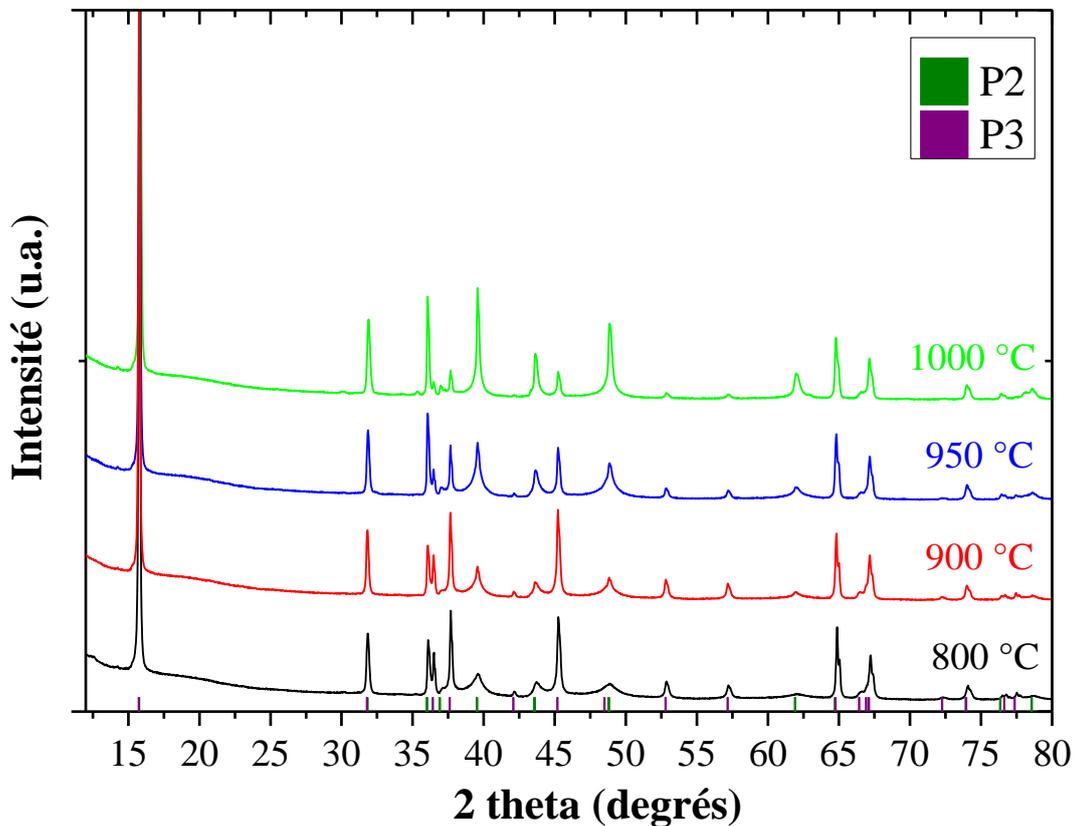


Figure 89. Diffractogrammes des oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination étudiées : 800 °C (en noir), 900 °C (en rouge), 950 °C (en bleu) et 1000 °C (en vert)

Tableau XVI. Propriétés cristallographiques des deux structures appelées P2 et P3

PDF	Système	Type d'empilement ¹⁴	Groupe d'espace	Paramètres de maille
00-054-0894	Hexagonal	P2	$P6_3/mmc$	a=b=2,885 Å c=11,183 Å
04-016-7123	Rhomboédrique hexagonal	P3	$R3m$	a=b=2,879 Å c=16,746 Å

Les deux structures cristallographiques, P2 et P3, sont présentes dans le matériau $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$. Ces deux phases avaient déjà été identifiées par Dollé *et al.*^[188] pour le composé $\text{Na}_{0,7}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$. Comme observé sur les diffractogrammes de la Figure 89, la cristallinité de ces deux phases est clairement différente en fonction de la température de calcination. La largeur des raies de la phase P3 restant constante avec la température, on peut en déduire que la cristallinité de cette phase (indexée avec les pics violets) ne dépend pas de la température. Néanmoins, les pics de la phase P2 (indexés en verts foncés) s'affinent nettement lorsque la température augmente. Ceci montre une augmentation de la taille des cristallites et, par conséquent, une cristallinité accrue de cette phase. Même si deux structures ont été identifiées à l'aide de la base de données ICDD, les paramètres de maille doivent être ajustés pour pouvoir parfaitement correspondre aux pics de diffraction des quatre oxydes lamellaires synthétisés.

L'attribution des indices de Miller des raies de diffraction permet d'obtenir de nombreuses informations sur l'ordre structural des matériaux. Par exemple, sur la Figure 90 se trouve l'indexation des raies principales du composé obtenu à 1000 °C.

¹⁴ D'après la nomenclature de Delmas *et al.* établie en 1980 pour les oxydes lamellaires^[131]

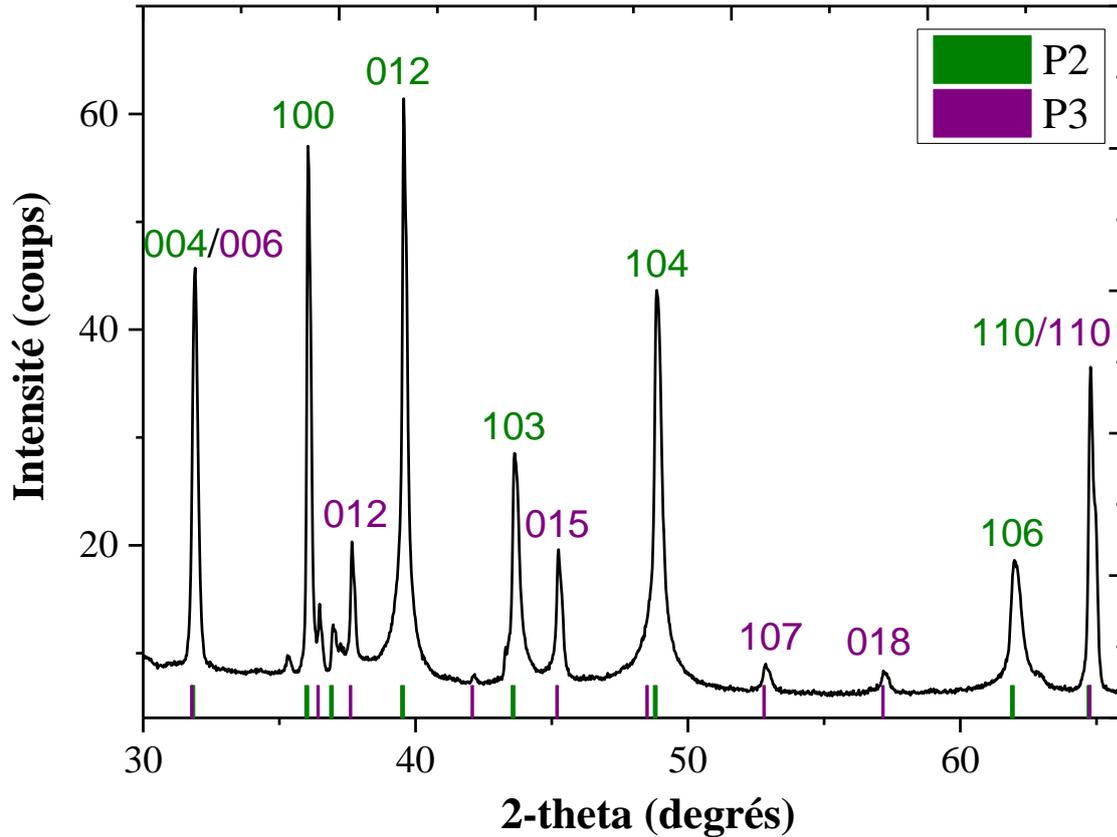


Figure 90. Partie du diffractogramme du composé obtenu à 1000 °C sur laquelle les principales raies de diffraction sont indexées

Bien que la structure P2 devienne de plus en plus cristallisée avec la température, certains pics restent assez larges. La Figure 90 montre que les pics (001) sont fins alors que les pics (h0l) ou (0kl) de la phase P2 sont assez larges. Ceci montre que la structure P2 présente des fautes d'empilement de type P3. En effet, ces deux types d'empilement ont la même distance inter feuillet, par conséquent, les raies (00l) ne sont pas impactées par d'éventuels défauts. Par contre, les familles de plans réticulaires faisant intervenir une composante selon c et une autre selon a ou b sont impactées par les défauts d'empilement, d'où des pics de diffraction plus larges pour les raies (h0l) et (0kl). Ce fait est d'autant plus confirmé avec le pic (110) correspondant aux deux structures et le pic (100) qui sont très fins. Ainsi, le plan (a,b) ne contient aucun défaut. Autrement dit, les feuillets des métaux de transition ne présentent aucun défaut mais leur empilement qui est majoritairement de type P2 à haute température est perturbé par des défauts de type P3. Ces défauts d'empilement représentent en réalité des glissements ponctuels des feuillets de métaux de transition.

En regardant plus précisément les diffractogrammes, trois pics d'intensités très faibles présents à 14,2°, à 77° et à 77,7° ne correspondent pas aux deux phases principales P2 et P3 (Figure 91). Le pic à 14,2° représente la raie Kβ des raies (002) et (003) à 15,8°. Les deux autres pics n'ont cependant pas pu être identifiés.

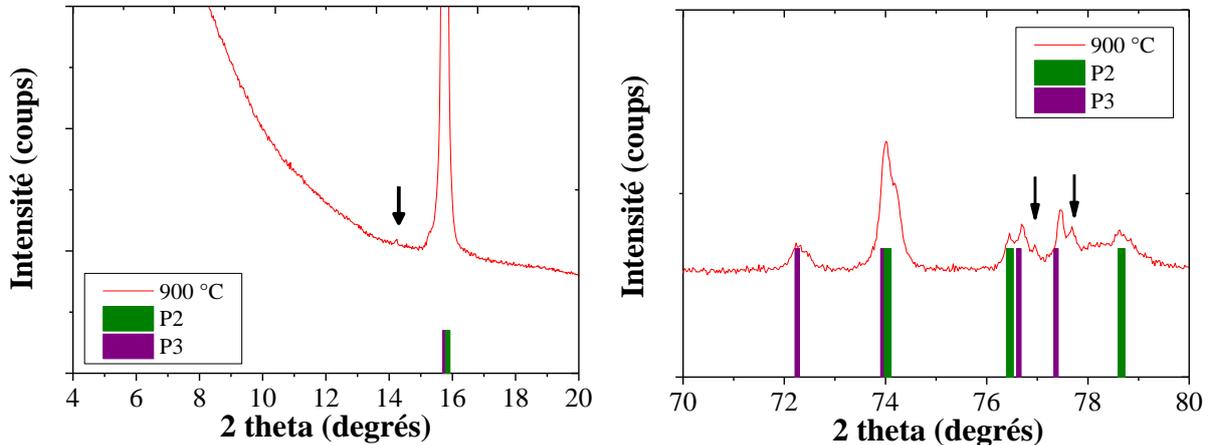


Figure 91. Pics supplémentaires de très faibles intensités détectés à 14,2° (Kβ), à 77° et 77,7° non identifiés avec la base de données (voir flèches)

De plus, le ratio des intensités intégrées $\frac{P2}{P3}$ semble augmenter avec la température. En effet, alors que les intensités des pics de la phase P2 augmentent avec la température, celles des pics de la phase P3 diminuent. Cependant, il n'est pas possible de déterminer précisément la proportion de chaque phase. En effet, puisque la phase P2 contient des fautes d'empilements, ces défauts vont affecter les raies d'indices (h0l) et (0kl) en diminuant leur intensité alors que les raies (00l) ne seront pas impactées. Par conséquent, seule la comparaison entre les raies (00l) des structures P2 et P3 aurait permis de calculer la proportion de chaque phase. Or ces raies sont superposées comme on peut le voir, par exemple, avec la raie (004) de la phase P2 et la raie (006) de la phase P3 qui tombent toutes deux à 32°. Pour pouvoir quantifier proprement ces deux structures, un affinement par des logiciels tels que FAULTS ou DIFFAX aurait permis de mieux caractériser les défauts d'empilement présents dans ces matériaux.

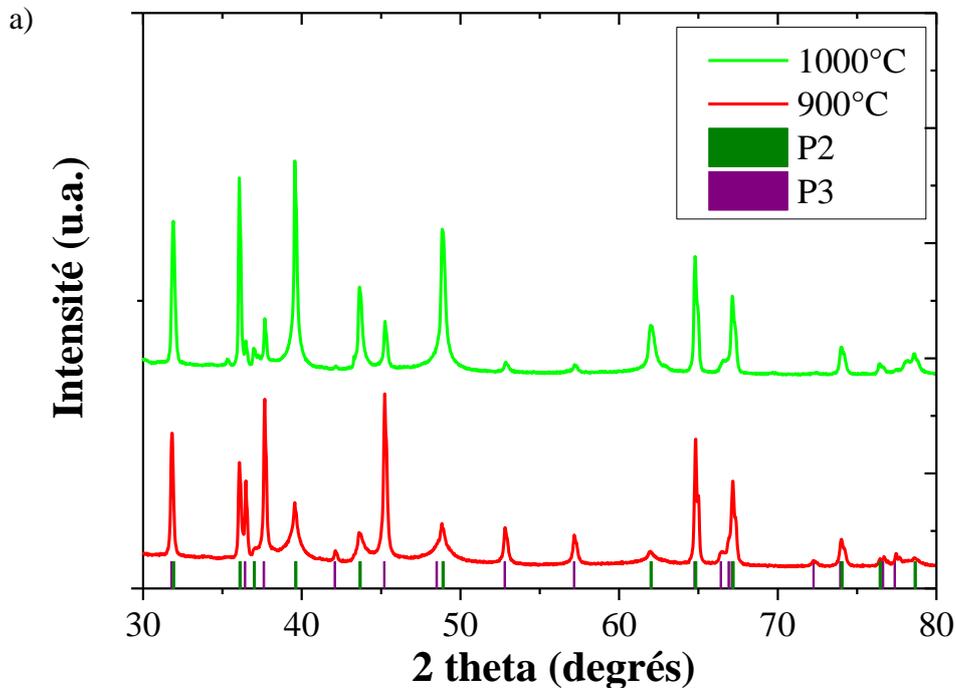
Ainsi, l'analyse des quatre diffractogrammes a permis de mettre en lumière la présence de fautes d'empilement de type P3 au sein de la structure P2 des oxydes lamellaires $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$. Ces défauts sont de moins en moins nombreux avec la température

comme on a pu le voir avec l'affinement des pics de la structure P2 et la diminution des pics de la phase P3.

Par la suite, nous avons choisi de développer l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C qui présente une meilleure cristallinité que celui obtenu à 800 °C et ne contient aucune impureté, d'une part, et le composé obtenu à 1000 °C car il présente la plus haute cristallinité mais contient cependant quelques impuretés comme il sera développé par la suite.

2. Analyse détaillée des diffractogrammes des composés obtenus à 900 °C et 1000 °C

La Figure 92 montre les diffractogrammes des matériaux obtenus à 900 °C et 1000 °C sur la gamme angulaire 30° - 80°.



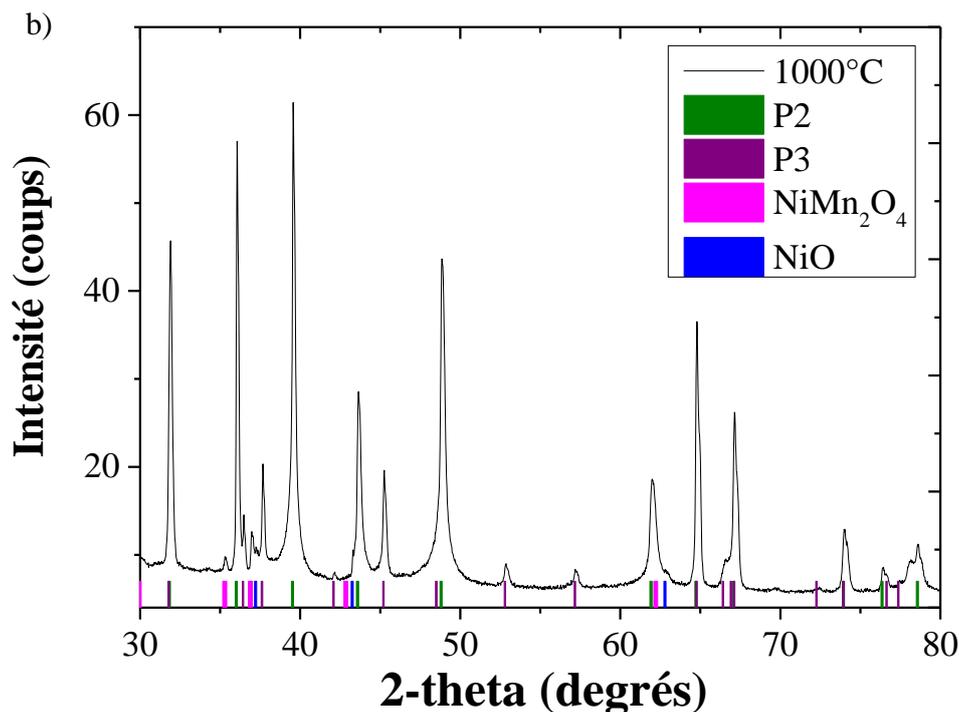


Figure 92. a) Diffractogrammes des oxydes lamellaires obtenus à 900 °C et 1000 °C sur la gamme angulaire 30°-80° et b) Indexation des impuretés de l'oxyde lamellaire obtenu à 1000 °C

Alors que l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C ne présente pas d'autres pics supplémentaires excepté les trois faibles pics à 14,2°, 77° et 77,7°, celui obtenu à 1000 °C présente deux impuretés attribuées aux composés NiO et NiMn₂O₄ (numéros de cartes PDF 04-001-9373 et PDF 00-001-1110 respectivement). La formation de ces oxydes de métaux de transition à haute température peut témoigner d'une perte de sodium au sein du matériau. Ce manque de Na a pu engendrer une migration de métaux de transition dans l'inter feuillet ou en surface, menant aux composés NiO et NiMn₂O₄.

Dans le but de connaître précisément les paramètres de maille des oxydes lamellaires, un affinement des diffractogrammes par *whole pattern matching* (Méthode LeBail) est effectué avec le logiciel FULLPROF, d'une part, et le logiciel EVA, d'autre part. Alors que le logiciel FULLPROF détermine les paramètres de maille par calcul, le logiciel EVA permet à l'opérateur de les trouver par tâtonnement en faisant varier leur valeur manuellement. Des valeurs similaires ont été trouvées par ces deux logiciels pour ajuster la position des raies du matériau obtenu à 900 °C. Le Tableau XVII recense les paramètres de maille affinés de ce composé.

Tableau XVII. Paramètres de mailles affinés de l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C

Paramètres de maille (Å)	P2	P3
a = b	2,874 Å	2,874 Å
c	11,243 Å	16,882 Å

Le logiciel FULLPROF a ensuite été utilisé pour ajuster le profil de raies du diffractogramme expérimental. En analysant plus précisément les pics de diffraction, nous avons pu constater que le profil simulé par une fonction pseudo-Voigt ne peut être ajusté au profil expérimental à cause de l'anisotropie des pics de diffraction due aux défauts d'empilement (Figure 93). En effet, le logiciel ne peut pas simuler un diffractogramme dont les raies d'une même phase présentent des largeurs à mi-hauteur bien différentes.

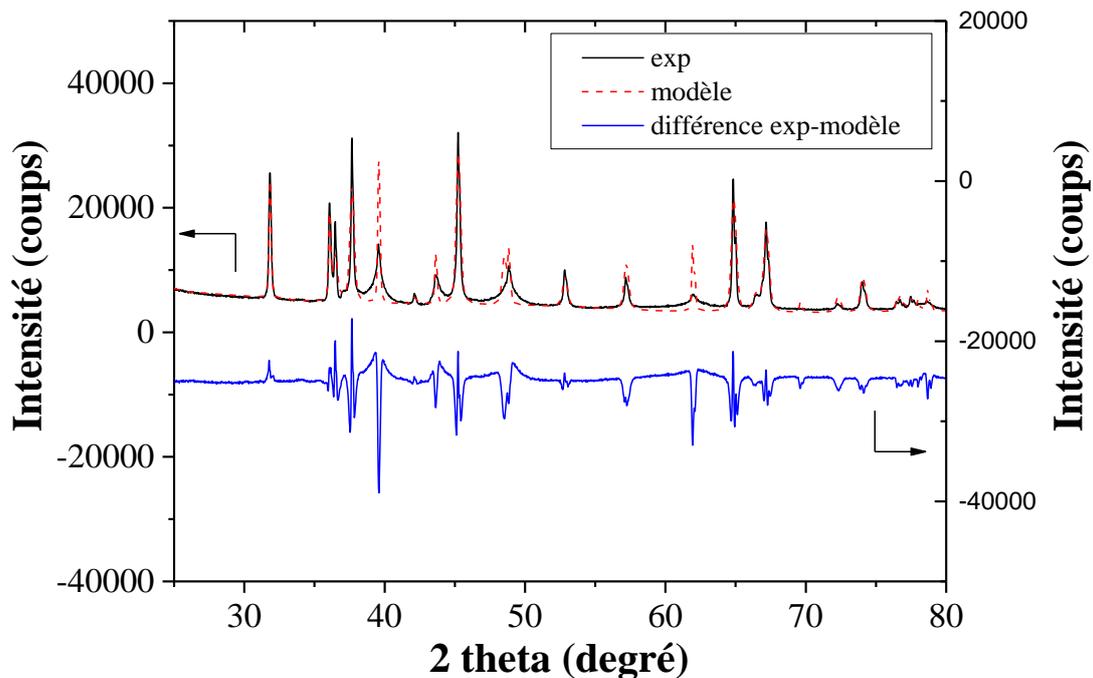


Figure 93. Simulation du profil expérimental de l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C par le logiciel FULLPROF

Concernant maintenant l'oxyde lamellaire obtenu à 1000 °C, le paramètre de maille c de la phase P3 n'a pas pu être corrélé à celui déterminé manuellement par le logiciel EVA. Deux raisons peuvent expliquer cela à savoir, d'une part, la présence de nombreux pics supplémentaires correspondant, entre autres, aux impuretés NiO et NiMn₂O₄ et, d'autre part, la faible intensité de la phase P3 rendant l'ajustement plus difficile. Les paramètres de maille

déterminés avec le logiciel EVA par tâtonnement semblent cependant mieux correspondre à la position des pics de diffraction du composé, ils seront ainsi gardés par la suite (Tableau XVIII).

Tableau XVIII. Paramètres de mailles ajustés de l'oxyde lamellaire obtenu à 1000 °C

Paramètres de maille (Å)	P2	P3
a = b	2,878	2,877
c	11,239	16,878

L'analyse détaillée des diffractogrammes des deux composés obtenus à 900 °C et 1000 °C a permis de confirmer la présence et la position des raies des phases P2 et P3. Pour ces deux températures de calcination, peu de variations de paramètres de maille sont à noter. A haute température, une perte de sodium semble avoir lieu, comme attesté par la présence d'oxydes de nickel et/ou de manganèse. De plus, la présence des défauts d'empilement dans ces oxydes lamellaires empêche l'affinement de la structure. Seuls des logiciels prenant en compte les défauts structuraux pourraient permettre de mieux caractériser la structure complexe de $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$.

E. Stabilité à l'air des matériaux

Les oxydes lamellaires étant des matériaux généralement sensibles à l'air, la stabilité de leur structure à l'air a été suivie par diffraction des rayons X. Le suivi a été réalisé sur l'oxyde lamellaire calciné à 900 °C. Le produit obtenu en fin de synthèse a été séparé en deux parties : l'une conservée à l'air et l'autre conservée en boîte à gants, à température ambiante. Des diffractogrammes ont été acquis pendant 30 minutes à une fréquence d'un par mois. La Figure 94 compare les diffractogrammes de l'oxyde lamellaire conservé sous les deux atmosphères différentes.

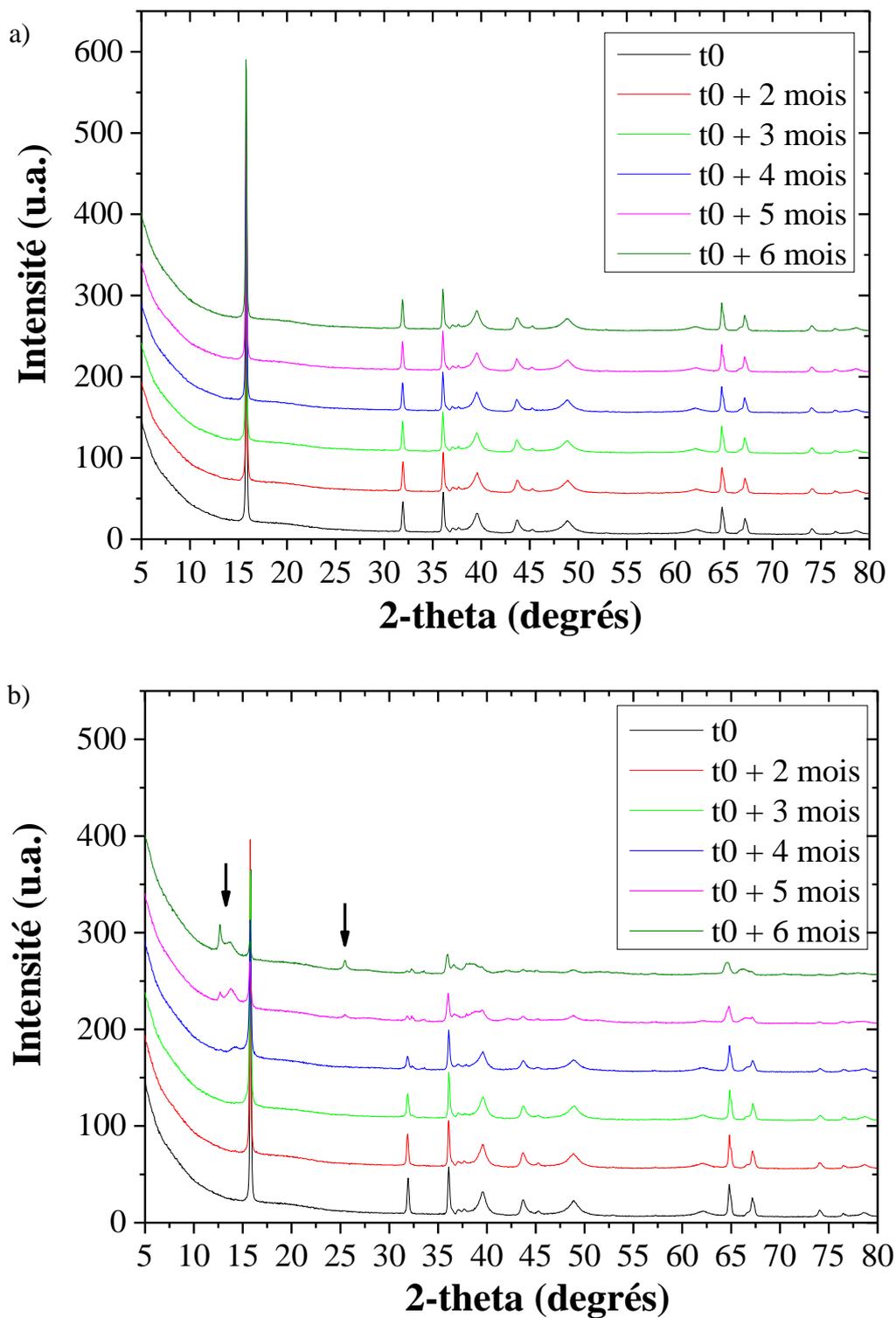


Figure 94. Comparaison des diffractogrammes de l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C stocké sous : a) argon et b) air

Comme le montre la Figure 94, l'oxyde lamellaire stocké sous argon ne présente pas de dégradations structurales sur 6 mois. En effet, les diffractogrammes ne présentent ni de pics

supplémentaires ni de disparition de pics. Par contre, le matériau stocké sous air se dégrade à partir de 4 mois avec l'apparition de nouveaux pics à 12,5°, 14° et 25,5°. Ces dégradations s'intensifient et, à 6 mois, les pics des structures initiales (P2 et P3) sont complètement déformés. Les nouveaux pics peuvent être indexés à une phase hydratée dont les raies les plus intenses sont repérées à 12,5° et 25,5° (indiqués par une flèche sur la Figure 94). Comme reporté dans la littérature^{[134],[139],[209],[210]}, l'intercalation de molécules d'eau est possible entre les feuillets des métaux de transition, ce qui expliquerait la présence d'une phase hydratée.

Il est important de rappeler que la diffraction des rayons X caractérise uniquement les matériaux cristallins, d'une part, et ne détecte ces matériaux qu'à partir d'une quantité minimale qui diffracte. Par conséquent, il est possible que des dégradations se produisent avant 4 mois sans que celles-ci ne soient détectées en DRX. Des impuretés amorphes ou cristallines en faibles quantités peuvent ainsi être présentes avant 4 mois. Pour s'affranchir de tout doute sur une éventuelle évolution de structure, tous les échantillons d'oxydes lamellaires sont conservés en boîte à gants.

F. Conclusions

Cette première partie sur les oxydes lamellaires a permis d'observer l'impact de la température de calcination sur le matériau $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$. La structure des quatre oxydes lamellaires étudiés dans le cadre de cette thèse a été caractérisée par différentes techniques. Quelle que soit la température de calcination, l'oxyde lamellaire est constitué de deux types d'empilement, P2 et P3. Ce dernier semble plutôt être des fautes d'empilement de la phase P2. Lorsque la température de calcination augmente, la phase P2 devient plus cristallisée et les fautes d'empilement de type P3 diminuent. L'utilisation de logiciels comme FAULTS aurait permis de mieux cerner les défauts d'empilement de l'oxyde lamellaire étudié dans le cadre de cette thèse.

Pour garantir la stabilité des matériaux, les oxydes lamellaires sont directement stockés en boîte à gants après être synthétisés.

Maintenant que la structure de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ a été caractérisée, il est intéressant de voir comment se comporte cette structure en électrochimie. La capacité théorique de ce composé s'élève à 158 mAh.g⁻¹ pour 0,6 Na⁺ échangés. Dans ce qui suit, tous les potentiels sont donnés par rapport au sodium métal.

III. Evaluation des performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ – Importance du choix de l'électrolyte

Comme lors de l'étude électrochimique des carbones durs, la configuration « demi-pile », c'est-à-dire face au sodium métal, est adoptée. Elle est communément utilisée car elle permet d'étudier un matériau d'électrode, soit positive soit négative, face au sodium métal. Dans ce type de système, l'électrode de sodium métal est en excès, ce qui permet d'évaluer spécifiquement les propriétés électrochimiques du matériau d'insertion, en termes de capacités réversible et irréversible, de potentiel moyen et de stabilité en cyclage. La configuration demi-pile est également très utilisée pour sa simplicité de mise en œuvre. En effet, la valeur du grammage de l'électrode doit être connue mais n'est pas critique comme dans la configuration « système complet ». En effet, dans le cas de ce dernier, le ratio entre la capacité surfacique de l'électrode négative et celle de l'électrode positive, appelé « équilibrage », est parfois difficile à contrôler en laboratoire : l'épaisseur des électrodes est délicate à ajuster avec une racle lors de l'enduction, ce qui ne permet pas de contrôler précisément le grammage des électrodes et l'homogénéité de l'épaisseur de l'enduction. De plus, dans une configuration Na-ion, le potentiel de l'électrode positive et celui de l'électrode négative varient simultanément, le premier augmente et le deuxième diminue pendant la charge de la cellule électrochimique. Par conséquent, il n'est pas possible de suivre le potentiel de chaque électrode, sauf si une électrode de référence est ajoutée au système. Cependant, comme abordé dans le Chapitre IV dans le cadre de la spectroscopie d'impédance, la position de l'électrode de référence est un point crucial et délicat dans l'obtention de résultats reproductibles et fiables. Ces différents aspects nous ont poussés à tester l'oxyde lamellaire face au sodium métal.

Malgré les avantages liés à l'emploi de demi-cellules, il est important de noter que l'utilisation de sodium métal peut engendrer des réactions parasites entre l'électrolyte et le métal. Comme il l'a été évoqué dans l'étude bibliographique du Chapitre I, le mélange de carbonates linéaires et de carbonate d'éthylène (EC) se dégraderait et formerait un carbonate d'alkyle^{[104],[105],[107],[108],[109]} à bas potentiel. Ce dernier limiterait la durée de vie et dégraderait la sécurité des batteries. Le mécanisme de dégradation de l'électrolyte a été largement étudié

dans les batteries Li-ion^{[104],[105],[240],[241]}. Néanmoins, dans le cas des batteries Na-ion, peu de travaux portent sur ces dégradations électrolytiques^[107].

Les travaux présentés dans cette partie ont été entrepris avec Lauréline Lecarme, post-doctorante au CEA Grenoble. L'oxyde lamellaire le plus cristallin, c'est-à-dire celui obtenu à une température de calcination de 1000 °C a été choisi pour cette étude.

A. Premiers tests en configuration « demi-pile »

Les bornes de coupure par rapport au sodium métal ont été changées à la fois à bas potentiel, en prenant la valeur 1 V ou 2 V, et à haut potentiel avec les valeurs 4 V, 4,2 V et 4,45 V. Les performances électrochimiques de cette étude sont recensées sur la Figure 95.

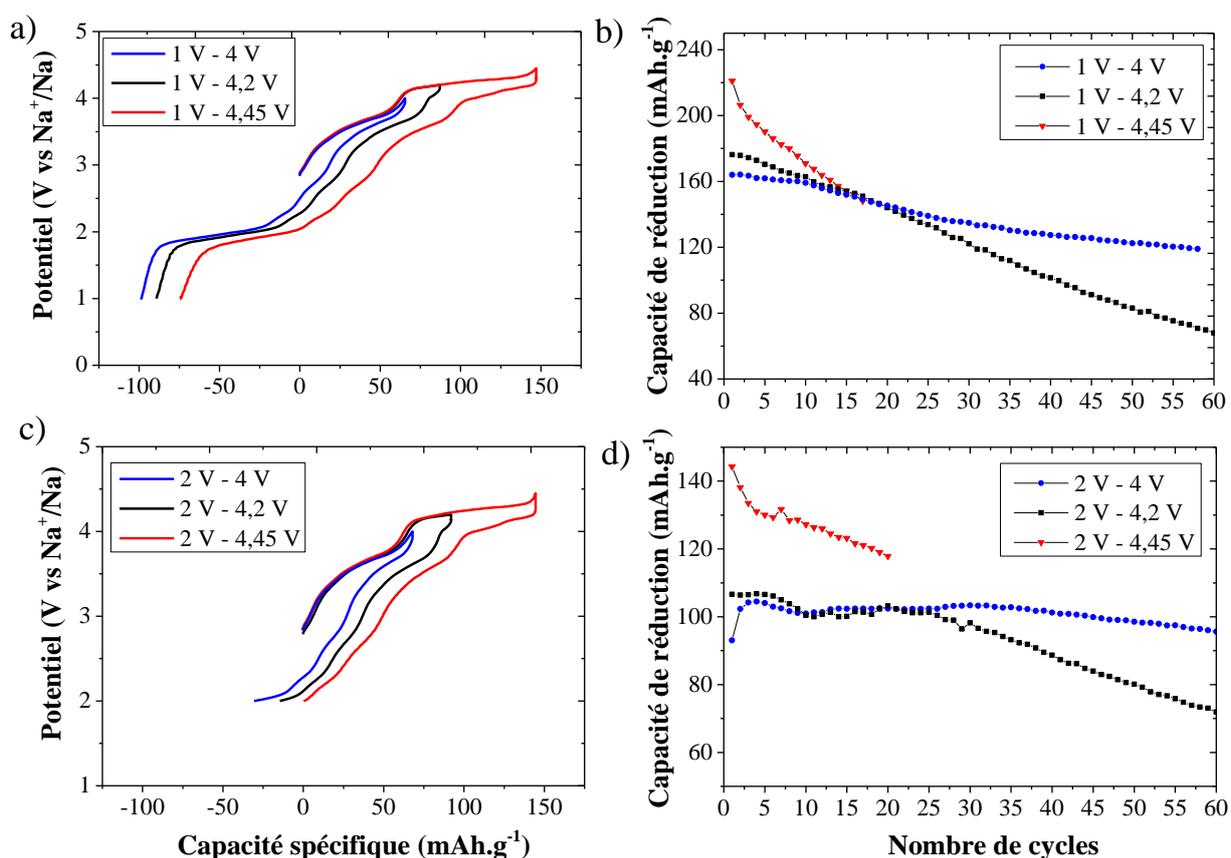


Figure 95. Performances électrochimiques en cyclage galvanostatique de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ obtenu à 900 °C sur différentes fenêtres de potentiel avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) à 15,8 mA.g⁻¹

Dans un premier temps, nous pouvons voir que, malgré les différentes bornes de coupure testées, les courbes galvanostatiques du premier cycle sont superposables (graphes a) et c) de la Figure 95). En considérant seulement la première oxydation, on peut distinguer une zone pentue jusqu'à 4 V puis un plateau à environ 4,2 V par rapport au sodium métal. Une partie considérable de la capacité est d'ailleurs atteinte sur ce plateau. Par conséquent, lorsque la borne de coupure est limitée à 4 V, une capacité d'environ 70 mAh.g⁻¹ est obtenue alors qu'elle peut atteindre jusqu'à 150 mAh.g⁻¹ lorsque le potentiel maximal est fixé à 4,45 V. Il est à noter que cette capacité est très proche de la capacité théorique du matériau qui est de 158 mAh.g⁻¹ (pour 0,6 Na⁺ échangés). Ainsi, la quasi-totalité des ions sodium peut être retirée de la structure à 4,45 V.

Dans un second temps, on peut voir que le matériau est capable d'insérer plus d'ions sodium qu'il en a initialement dans sa structure, c'est-à-dire 0,6 Na⁺. Comme évoqué précédemment, ceci s'explique par la présence de lacunes dans l'espace interfeuille (0,4 lacunes) qui permet à la structure d'accueillir des ions supplémentaires. Cette insertion supplémentaire est, par conséquent, plus importante lorsque la borne de coupure basse est abaissée de 2 V à 1 V. En effet, à 1V, la capacité additionnelle peut atteindre jusqu'à 100 mAh.g⁻¹ et conduit à un total équivalent à 0,93 Na⁺ inséré. La structure pourrait ainsi accueillir l'équivalent de 1 Na⁺ entre ses feuillets. Cependant, cette insertion supplémentaire n'est possible que dans le cas d'un système en demi-pile, c'est-à-dire face à du sodium métal, puisque dans cette configuration, une ressource en sodium est disponible. Dans l'optique de réaliser un système Na-ion complet utilisant une électrode négative non sodiée, l'échange maximal possible serait de 0,6 Na⁺ par mole de matériau actif.

La synthèse du matériau NaNi_{0,25}Mn_{0,75}O₂ a été envisagée puisque cet oxyde permettrait d'échanger l'équivalent de 1 Na⁺ et ainsi d'augmenter la capacité réversible à 224 mAh.g⁻¹. Cependant, le potentiel moyen en décharge de ce matériau est faible (environ 2,8 V) comparé à celui du Na_{0,6}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O₂ qui atteint 3,3 V. Par conséquent, la densité d'énergie atteinte au premier cycle correspond à 627 Wh.kg⁻¹ et 495 Wh.kg⁻¹ (kg d'oxyde lamellaire) pour NaNi_{0,25}Mn_{0,75}O₂ et Na_{0,6}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O₂ respectivement, soit une augmentation de 21 % uniquement. Par ailleurs, compte tenu de son potentiel redox très bas, la stabilité à l'air de l'oxyde NaNi_{0,25}Mn_{0,75}O₂ est très mauvaise et nous avons donc finalement conservé le matériau Na_{0,6}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O₂ pour l'étude en fixant la borne basse de coupure à 2 V.

Concernant la stabilité des matériaux au cours des cycles (graphes b) et d) de la Figure 95), on peut observer une forte chute de la capacité lorsque la borne haute de coupure est augmentée. Ceci peut s'expliquer par deux raisons. Tout d'abord, la dégradation électrolytique commence à partir d'environ 4 V vs Na⁺/Na. La décomposition des solvants de l'électrolyte consomme des électrons qui ne peuvent pas être utilisés pour les réactions d'oxydo-réduction des matériaux d'électrodes. Ensuite, comme reporté dans la littérature, une transition d'une phase avec Na en environnement prismatique à une phase avec Na en environnement octaédrique s'effectuerait sur le plateau à 4 V^[133]. Ce changement entrainerait de fortes contraintes qui peuvent déstabiliser la structure et limiter sa réversibilité lors de l'insertion des ions. Par conséquent, le fait de limiter la borne haute à 4 V permet de limiter ces deux phénomènes – décomposition de l'électrolyte et transition de phase – et ainsi d'améliorer la stabilité du matériau au cours des cycles. Néanmoins, cette limitation conduit à diviser la capacité réversible par un facteur 2. Malgré les problèmes présents à haut potentiel, la fenêtre de potentiel 2 V – 4,45 V a finalement été choisie pour le reste de l'étude pour permettre d'atteindre une capacité de première réduction d'environ 150 mAh.g⁻¹ avec des potentiels moyens de décharge de 3,3 V et de charge de 3,9 V.

Lors de l'étude de la stabilité en cyclage de l'oxyde lamellaire en piles boutons, des problèmes de reproductibilité sont apparus à cause de surcharges (capacité d'oxydation supérieure à la capacité spécifique théorique du matériau) importantes et fluctuantes d'un cycle à l'autre (Figure 96).

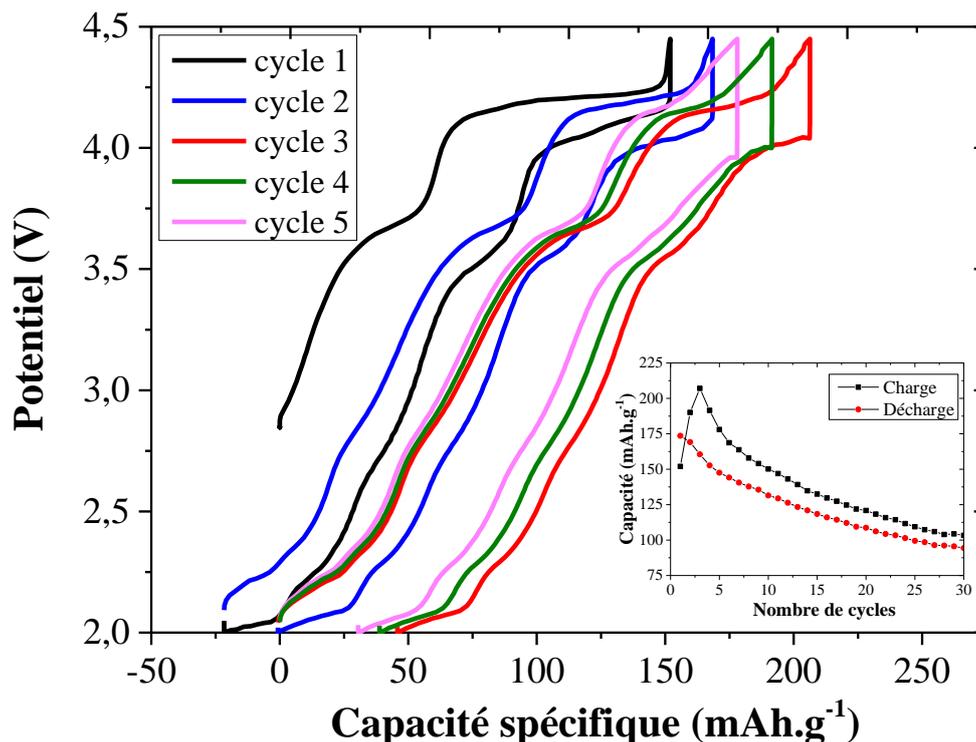


Figure 96. Courbes galvanostatiques de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ cyclé en pile bouton à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)

Sur la Figure 96, la capacité d'oxydation au 3^{ème} cycle atteint 200 mAh.g^{-1} , ce qui est nettement supérieur à la capacité théorique de l'oxyde lamellaire (158 mAh.g^{-1} pour 0,6 Na^+ échangés). Ce gain de capacité ne correspond donc pas à une oxydation supplémentaire du matériau, mais plutôt à des oxydations électrolytiques importantes à haut potentiel. Ces dégradations semblent d'ailleurs survenir de façon aléatoire en fonction des cycles. En outre, ces réactions parasites sont majoritairement irréversibles car la capacité déchargée (réduction), ne semble pas être impactée par la valeur de la capacité de charge (oxydation). La capacité de réduction s'élève initialement à 175 mAh.g^{-1} grâce à l'insertion supplémentaire d'ions sodium à bas potentiel qui permet au matériau de dépasser la capacité théorique calculée pour 0,6 Na. En effet, comme évoqué précédemment, puisque l'oxyde est en sous-stœchiométrie de sodium, la structure du matériau contient des lacunes, ce permet d'accueillir plus de 0,6 Na^+ . Pour les cycles suivants, la capacité de réduction décroît progressivement au fur et à mesure des cycles et ne suit donc pas l'évolution fluctuante de la capacité d'oxydation. Cette chute de capacité est couramment observée dans la famille des oxydes lamellaires. L'origine de celle-ci sera développée dans la partie V de ce chapitre.

Il est important de noter que ces problèmes de surcharge ont été également observés simultanément dans le cas d'un autre matériau d'électrode positive étudié au laboratoire, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (noté NVPF par la suite), comme le montre la Figure 97.

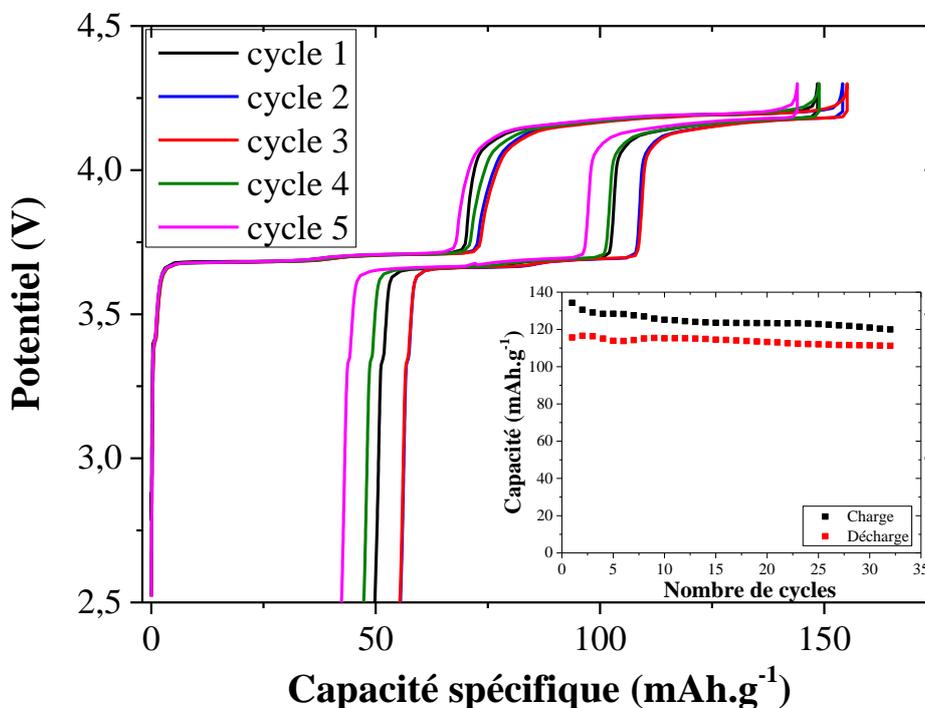


Figure 97. Courbes galvanostatiques du matériau NVPF cyclé en pile bouton à C/10 (où C = 128 mA.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)

Il convient également de relever que ces réactions parasites ont été constatées uniquement dans le cas d'électrodes positives. En effet, lors de l'étude des carbones durs, les tests électrochimiques n'ont présenté aucun phénomène pouvant nuire à la reproductibilité et à la fiabilité des résultats. Ces phénomènes de surcharge seraient ainsi constatés uniquement dans le cas d'un cyclage à haut potentiel. La borne haute de coupure étant différente selon le matériau d'électrode testé (4,3 V pour le NVPF et 4,45 V pour l'oxyde), on peut en déduire que ces phénomènes se produisent indépendamment du type de matériau et à partir d'un potentiel situé entre 3 V et 4,3 V vs Na^+/Na .

Ces réactions électrolytiques posent problème pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les performances électrochimiques du matériau sont difficilement évaluables puisqu'elles varient en fonction des piles boutons et des cycles. Ainsi, les valeurs de capacités réversibles et irréversibles sont faussées, de même que la stabilité du matériau est délicate à estimer puisque

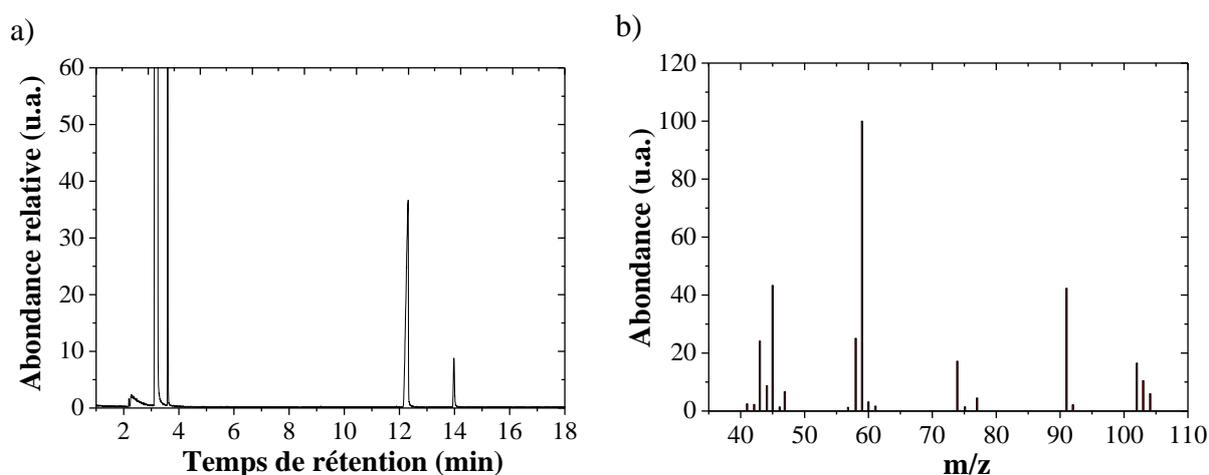
ces réactions parasites peuvent également conduire à la formation d'espèces réactives vis-à-vis de l'oxyde (ou du NVPF). Par conséquent, la fiabilité des tests électrochimiques des systèmes oxyde lamellaire // Na métal et NVPF // Na métal est remise en question.

De plus, il est important d'identifier l'origine de ces dégradations électrolytiques afin de savoir si celles-ci peuvent se dérouler dans un système complet Na-ion. La décomposition de l'électrolyte à haut potentiel peut engendrer à la fois une forte diminution de la quantité d'électrolyte dans la cellule mais également la formation de gaz^[242]. Ces deux conséquences peuvent gravement nuire à la durée de vie et à la sécurité des batteries. Ceci pourrait constituer un frein au développement de batteries Na-ion commerciales.

B. Identification des produits de dégradation de l'électrolyte

Afin d'identifier le(s) produit(s) de dégradation de l'électrolyte 1M NaPF₆ dans un mélange équivolume EC:DMC, un morceau de sodium métal d'environ 1 cm² de surface totale a été placé dans un bécher et immergé dans cet électrolyte. Un suivi cinétique de la solution électrolytique a été effectué à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS).

Le chromatogramme obtenu après 24 heures d'immersion est donné sur la Figure 98 avec le spectre de masse du produit de dégradation identifié, le méthyl carbonate d'éthylène glycol (noté EGMC par la suite, de l'anglais *Ethylene Glycol Methyl Carbonate*).



Sur la Figure 98 a), on peut distinguer cinq pics différents à 2,4 min, 3 min, 3,6 min, 12,2 min et 14 min. Le premier pic à 2,4 min correspond à POF_3 , composé issu de la dégradation du sel en NaF et PF_5 qui peut ensuite réagir avec les traces d'eau présentes dans les solvants organiques. La réaction de décomposition du sel LiPF_6 est décrite sur la Figure 99^[105]. Ce même mécanisme de dégradation peut également être écrit pour le sel NaPF_6 .

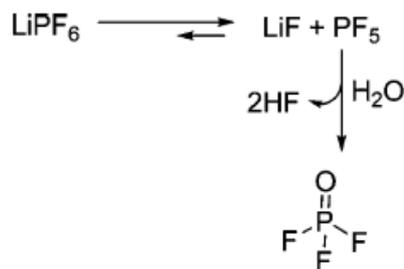


Figure 99. Mécanisme de dégradation du sel de lithium LiPF_6 ^[105]

Le pic à 3 min est attribué à l'acétonitrile, solvant utilisé pour diluer l'échantillon prélevé. Le facteur de dilution est de 30, ce qui explique la forte intensité du pic. Les pics à 3,6 min et 12,2 min correspondent aux solvants de l'électrolyte à savoir le DMC et l'EC respectivement. Enfin, le dernier pic a été identifié comme étant le méthyl carbonate d'éthylène glycol (EGMC) dont le spectre de masse est représenté sur la Figure 98 b). Ce produit de dégradation, déjà détecté dans les batteries Li-ion, a été également retrouvé dans les cellules sodium-ion contenant un mélange de carbonates linéaires et de carbonate d'éthylène^[107]. Cependant, dans le cas des batteries Li-ion, ce produit est détecté dans des conditions particulières de cyclage ou de température. D'après la littérature^{[104],[108],[109]}, le mécanisme de formation le plus répandu est constitué de deux étapes. La première correspond à la réduction du DMC en une espèce anionique, le méthoxyde, et une espèce radicalaire, le formiate de méthyle. Le méthoxyde attaque le carbonate d'éthylène par réaction nucléophile, ce qui mène au produit de dégradation EGMC mais également à la formation d'une nouvelle molécule de méthoxyde. Cette espèce peut de nouveau attaquer une molécule d'EC, et ainsi de suite. Enfin, l'EGMC formé peut également réagir avec l'intermédiaire noté A en entraînant la formation d'un polymère. Le mécanisme est décrit sur la Figure 100.

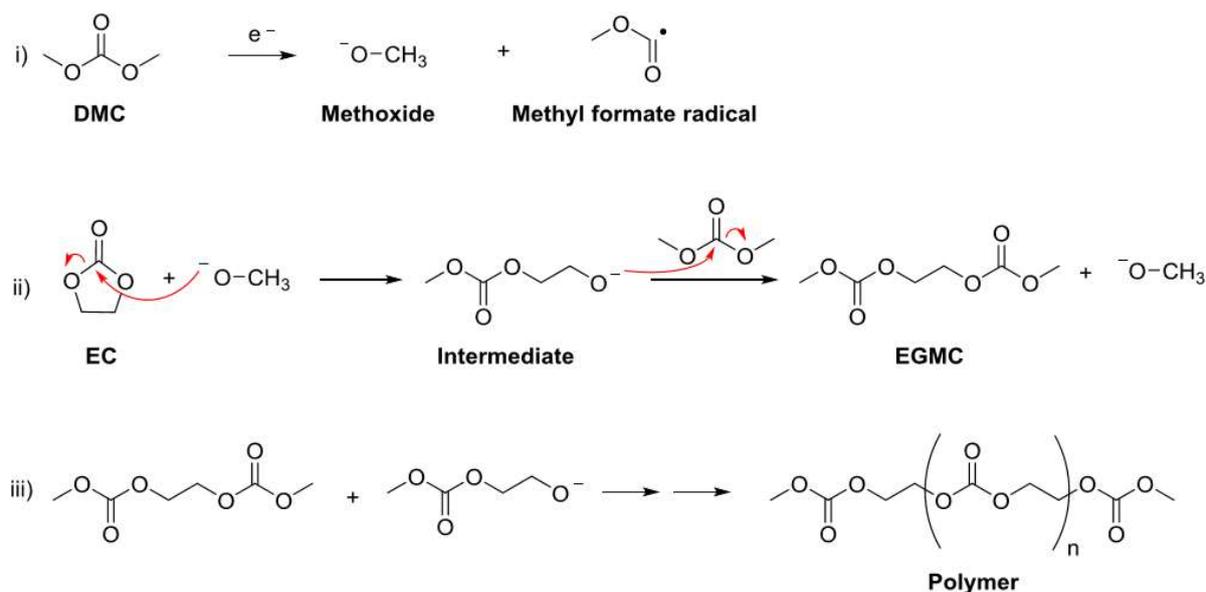


Figure 100. Réactions de dégradation d'un mélange EC:DMC menant à la formation de l'EGMC et d'un polymère

Le suivi cinétique effectué sur la solution électrolytique contenant du sodium métal permet d'observer l'évolution du pourcentage molaire d'EC et de DMC consommés et celui d'EGMC formés en fonction du temps. Des étalonnages des différents solvants ont été effectués en amont afin de les quantifier. Les résultats du suivi cinétique sont répertoriés dans le Tableau XIX.

Tableau XIX. Suivi cinétique du pourcentage molaire en DMC, EC et EGMC

Temps	%n _{DMC} consommé	%n _{EC} consommé	%n _{EGMC} formé
t ₀	/	/	/
t ₀ + 9 h	/	/	/
t ₀ + 24 h	4	4	4
t ₀ + 29 h	13	13	13
t ₀ + 35 h	18	18	18
t ₀ + 80 h	19	19	19

Tout d'abord, le Tableau XIX montre que les solvants de l'électrolyte commencent à se décomposer après 24 heures de contact avec le sodium métal, ce qui indique une dégradation rapide. Ensuite, ces données confirment qu'une mole de DMC et une mole d'EC mènent à la formation d'une mole d'EGMC comme reporté dans la littérature^{[104],[107],[243]}.

Lorsque le volume d'électrolyte introduit est faible, le polymère est visible après avoir immergé un morceau de sodium métal pendant quelques heures (Figure 101).

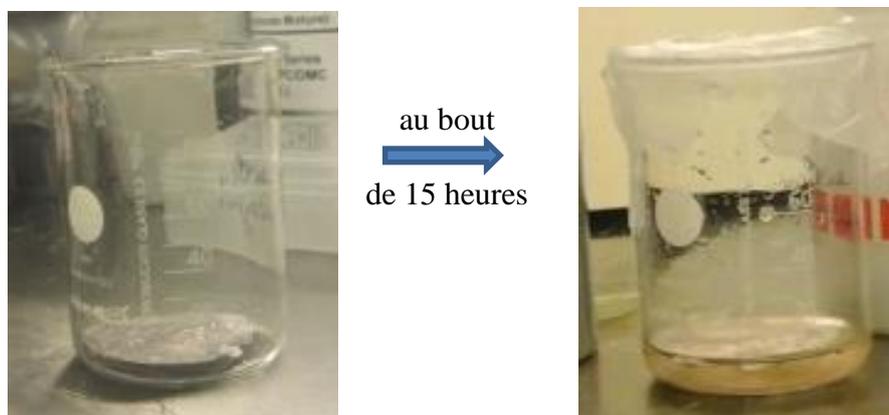


Figure 101. Photographies d'un morceau de sodium dans très peu d'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) : a) dès immersion et b) après 15 heures d'immersion du morceau de sodium

Après 15 heures d'immersion, la solution électrolytique, initialement transparente, devient orangée et très visqueuse. Ceci montre qu'une polymérisation a bien eu lieu dans le bêcher. Ce polymère ne peut, cependant, pas être caractérisé par GC-MS. Une étude plus poussée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à de la spectroscopie infrarouge pourrait peut-être permettre d'identifier la nature et la masse molaire du polymère formé. Dans le cas du suivi cinétique (Tableau XIX), le précipité est observé après 35 heures d'immersion. D'ailleurs, il est à noter qu'après 35 heures, le pourcentage molaire des différents composés ne varie quasiment plus. Ceci semble indiquer que la polymérisation a lieu lorsque la solution est saturée en EGMC.

Lors de cette étude préliminaire, nous avons pu voir que l'immersion de sodium métal dans l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) mène à deux produits de dégradation qui sont le POF₃, issu de la dégradation du sel de sodium, et l'EGMC, issu de la décomposition des solvants au potentiel du sodium métal. L'EGMC est formé en continu à partir d'une molécule d'EC et d'une molécule de DMC. Lorsque sa concentration devient trop importante, ce produit polymérise et forme un gel orangé. Il est intéressant de voir maintenant si ce produit se forme pendant le cyclage et s'il peut être corrélé aux surcharges parfois observées dans les systèmes matériau d'électrode positive // Na métal.

C. Suivi de l'EGMC pendant le cyclage de « demi-cellules »

1. Protocole expérimental

Afin de quantifier les solvants et le produit de dégradation, EGMC, dans une cellule électrochimique, il est nécessaire de connaître le volume exact prélevé. Or, dans le cas de piles boutons, l'électrolyte imbibe les séparateurs, ce qui ne permet pas d'en prélever facilement un volume. Dans la littérature^[104], il est commun d'immerger les séparateurs dans l'acétonitrile et d'analyser ensuite la solution. Cette technique est adaptée à l'identification de composés mais elle ne permet pas de quantifier précisément ces produits. Pour cette raison, le design d'une cellule sans séparateurs et permettant de prélever aisément l'électrolyte était nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé une cellule développée par l'INAC pour les expériences de diffraction des rayons X au synchrotron (projet BACCARA) pour mener à bien ces études sur l'électrolyte. Ce design, illustré en Figure 102, ne nécessite pas de séparateurs car les électrodes sont distantes de 3 millimètres.



Figure 102. Photographies de la cellule développée par l'INAC et adaptée pour analyser des électrodes par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron avec : a) cellule assemblée, b) électrode de travail sur la partie basse de la cellule et c) contre-électrode (ici, sodium métal) sur le plot métallique supérieur.

Cette cellule est constituée d'un corps en peek¹⁵ et de deux plots métalliques faisant office de collecteurs de courant. Pour calculer facilement sa surface, l'électrode (d'oxyde lamellaire ou de NVPF) est découpée en rectangle. Le collecteur de courant en aluminium de même aire est pesé seul afin de déterminer la masse de matière active sur l'électrode de travail. Concernant la contre-électrode, du sodium métal est étalé pour former une fine couche sur le plot (voir Figure 102 c)). Un volume de 800 μL d'électrolyte contenant 1M de NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) est introduit. Un prélèvement de 50 μL de cet électrolyte est dilué dans un vial de 1,5

¹⁵ Le peek désigne le polyétheréthercétone.

mL d'acétonitrile. Pour pouvoir comparer les différentes quantifications effectuées, chaque cellule est démontée à la fin du 5^{ème} cycle. L'étude a été menée sur l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ et sur le fluorophosphate NVPF. Plusieurs solutions électrolytiques ont été testées telles que l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) sans additif ou avec différents pourcentages massiques d'un additif, le carbonate de fluoroéthylène (FEC). L'intérêt de cet additif sera développé ultérieurement dans ce chapitre.

2. Formation de l'EGMC dans une cellule cyclée avec électrolyte sans additif

Comme dans le cas des piles boutons, l'oxyde lamellaire cyclé dans la cellule de l'INAC présente des oxydations parasites importantes et aléatoires. La Figure 103 montre les courbes galvanostatiques des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire.

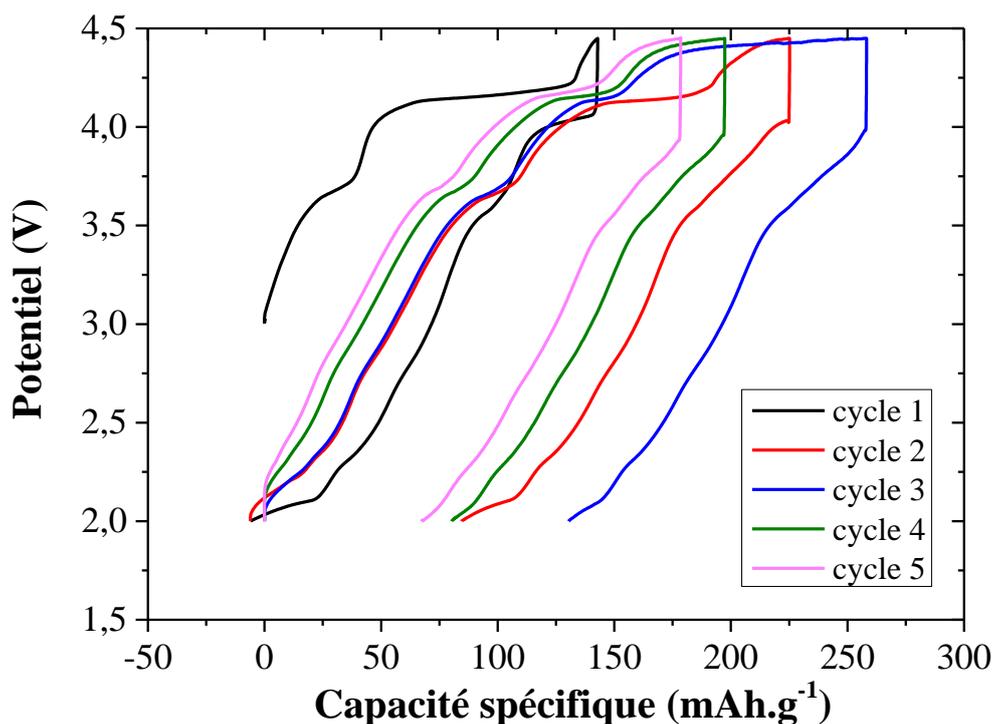


Figure 103. Courbes galvanostatiques des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) entre 2 V et 4,45 V vs Na^+/Na dans la cellule développée par l'INAC

Comme observé sur la Figure 103, excepté le premier cycle, de fortes surcharges sont obtenues à chaque cycle. En particulier, celle du cycle 3 est très élevée car elle conduit à une capacité d'oxydation d'environ 250 mAh.g^{-1} (contre 158 mAh.g^{-1} en théorie). D'ailleurs, il est

à noter que la polarisation est très significative. De plus, à part le léger gain de capacité en décharge dû à une insertion supplémentaire d'ions sodium à bas potentiel (6 mAh.g^{-1}), les capacités de réduction ne sont pas impactées par les différentes surcharges. La capacité de réduction décroît graduellement au cours des cycles (Tableau XX). Par conséquent, les problèmes d'oxydation ne semblent pas influencer la réduction.

Tableau XX. Capacités de réduction des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mAh.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) entre 2 V et 4,45 V vs Na^+/Na dans la cellule développée par l'INAC

	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
Capacité de réduction (mAh.g^{-1})	143	140	129	118	110

Après les cinq cycles, la cellule est démontée et un volume de 50 μL d'électrolyte est prélevé et analysé en GC-MS. Dans ce cas, un pourcentage molaire de 20 % d'EGMC est atteint, valeur en accord avec les diminutions 20 % molaire d'EC et de DMC. Lors du démontage de la cellule, une croûte orangée a été observée sur l'électrode de sodium métal, comme le montre la photographie de la Figure 104. Il pourrait s'agir du même polymère formé lors de l'immersion de sodium métal dans l'électrolyte.



Figure 104. Photographie de l'électrode de sodium métal lorsque la cellule a été cyclée avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)

Par conséquent, le produit de décomposition des solvants est également observé dans une cellule qui a subi 5 cycles de charge-décharge. Or l'EGMC est le seul produit de dégradation détecté. Ainsi, les surcharges obtenues dans les systèmes oxyde lamellaire // Na métal pourraient être liées à la présence de ce composé.

D. Mise en évidence du rôle de l'EGMC dans les surcharges via l'ajout de FEC

1. Intérêt de l'additif FEC

Comme expliqué dans l'étude bibliographique du Chapitre I, l'additif FEC a prouvé son efficacité dans le cadre des batteries Li-ion. Récemment, l'impact positif du FEC sur un oxyde lamellaire riche en lithium a pu être mis en lumière par une récente étude de Li et al.^[244]. Celle-ci montre de meilleures performances électrochimiques en cyclage et en puissance pour un de ces matériaux. Dans le cas des batteries Na-ion, l'effet de l'ajout de cet additif semble dépendre du type de matériaux utilisés. Dans le cas des alliages tels que l'antimoine ou l'étain, le FEC permet d'améliorer efficacement la stabilité de la couche de passivation, ce qui permet de réduire les expansions volumiques, et par conséquent, d'améliorer la cyclabilité du matériau^[93]. Dans le cas du carbone dur, les effets sont mitigés : l'efficacité de cet additif semble dépendre de la nature du carbone et de l'électrolyte utilisé^{[67],[110],[121]}.

Avec le même protocole expérimental que celui mis en place dans le paragraphe III. C. 1. de ce chapitre, un morceau de sodium métal est immergé dans 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) contenant 0,5 %massique de FEC. Un volume d'électrolyte et un morceau de sodium identiques ont été utilisés pour ces deux expériences. Après 1 mois de suivi cinétique de l'électrolyte contenant du FEC, aucune trace d'EGMC n'a été détectée. Pour rappel, dans le cas de l'électrolyte sans additif, l'EGMC se formait au bout de 24 heures seulement. Ceci peut s'expliquer par une amélioration de la couche de passivation sur le sodium métal due à la décomposition du FEC. En effet, bien que FEC et EC aient une formule assez proche, le remplacement d'un hydrogène par un fluor dans le cas du FEC (Figure 105) permet à ce dernier d'attirer plus facilement les électrons¹⁶ et donc le FEC va se décomposer en premier^[245]. Cette réduction engendre la formation d'un polymère dont la nature est encore en débat dans la littérature^{[242],[246]}. Il pourrait s'agir de polyéthylène^[242] ou de polycarbonate de vinylène^[247]. Les motifs des deux polymères proposés sont représentés sur la Figure 106.

¹⁶ L'électronégativité du fluor est plus élevée que celle de l'hydrogène.

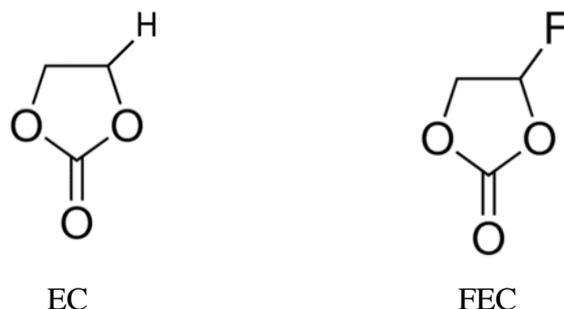


Figure 105. Formules de EC et FEC



Figure 106. Propositions de motifs de polymères issus de la réduction du FEC^{[242],[247]}

La décomposition du FEC permet d'améliorer la stabilité de la SEI sur le sodium métal en rendant cette couche de passivation plus compacte. Certains articles expliquent que la réduction du FEC engendrerait une formation accrue de NaF^{17} , composé permettant d'améliorer la stabilité de la SEI^{[121],[246]}. Cependant, la décomposition de cet additif pourrait mener à des dégagements gazeux tels que $\text{H}_2^{[242]}$, ce qui limiterait la durée de vie et la sécurité des batteries.

Pour conclure sur l'immersion de sodium métal dans l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) contenant 0,5 %m de FEC, on peut dire que cet ajout a permis de passiver efficacement la surface du sodium métal et ainsi d'éviter une décomposition continue de EC et de DMC. Par conséquent, aucune molécule d'EGMC n'a été formée.

¹⁷ Pour rappel, même sans FEC, un des composés principaux de la SEI est le NaF provenant de la dégradation du sel NaPF_6 .

2. Impact du FEC sur les performances électrochimiques

L'efficacité du FEC dans l'amélioration de la couche de passivation étant expérimentalement attestée, différents pourcentages massiques de cet additif ont été ajoutés dans l'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) afin d'évaluer son impact sur les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire synthétisé à 1000 °C. Pour rappel, le but est de corréler la formation d'EGMC aux surcharges observées sur les matériaux d'électrodes positives. Cette fois encore, la cellule développée par l'INAC est utilisée afin de prélever un volume précis d'électrolyte et de quantifier les produits analysés par GC-MS. Les tests électrochimiques obtenus pour les différents pourcentages de FEC sont représentés sur la Figure 107.

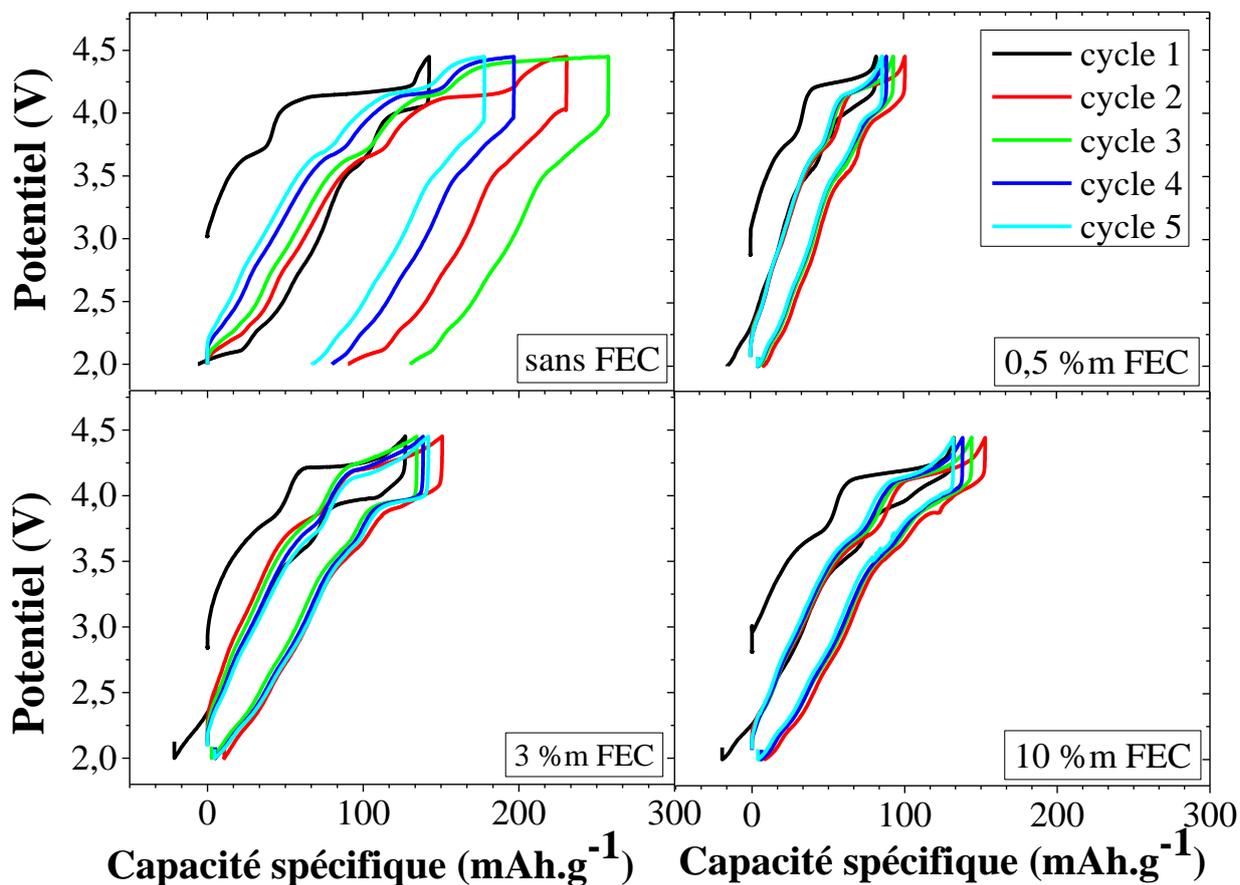


Figure 107. Courbes galvanostatiques de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (sans FEC, avec 0,5 %m, 3 %m et 10 %m de FEC) dans la cellule de l'INAC

Comme on peut le voir sur la Figure 107, en présence de FEC et quel que soit son taux, aucun phénomène de surcharge n'est observé contrairement à l'électrolyte de référence pour lequel les courbes de potentiel se décalent lors des cycles successifs vers des valeurs de capacités d'oxydation fluctuantes. Nous pouvons également observer que la capacité d'oxydation lors du 2^{ème} cycle est plus importante que celle du 1^{er} cycle. Mais, comme il l'a déjà été évoqué précédemment, la structure de l'oxyde lamellaire peut accueillir plus de 0,6 Na⁺ en réduction, ce qui explique pourquoi, en fonction de la borne de tension basse de coupure, la capacité de deuxième oxydation peut être plus importante. Pour les cycles suivants, la capacité réversible décroît progressivement à cause de l'instabilité structurale du matériau, point qui sera développé dans la partie V de ce chapitre.

Cependant, malgré cette absence de surcharges, des différences en termes de capacités d'oxydation et de réduction sont à noter. Dans le cas où seulement 0,5 %m de FEC est ajouté, une capacité d'environ 80 mAh.g⁻¹ est atteinte, ce qui est bien plus faible que la capacité attendue par ce matériau (158 mAh.g⁻¹). Cependant, pour des pourcentages massiques plus importants en FEC, une capacité de première oxydation d'environ 130 mAh.g⁻¹ est obtenue. L'insertion supplémentaire d'ions sodium à bas potentiel permet d'atteindre une capacité de deuxième oxydation d'environ 150 mAh.g⁻¹. Pour les cycles suivants, les capacités de réduction et d'oxydation ne dépassent pas cette valeur. Dans le cas où 0,5 %m de FEC est ajouté, la forte diminution de la capacité n'est pas encore comprise à ce jour. Cependant, comme nous allons le montrer par la suite, ceci n'est pas observé dans le cas des tests en piles boutons.

Une légère différence est malgré tout observée entre 3 %m et 10 %m de FEC. En regardant plus précisément l'ordre des courbes galvanostatiques, on peut constater que, pour celles de l'oxyde lamellaire cyclé avec 3 %m de FEC, les capacités d'oxydation ne suivent pas forcément l'ordre des cycles (Figure 108). En effet, même si les capacités sont très proches, la capacité d'oxydation du cycle 5 est légèrement supérieure à celles des cycles 3 et 4. Ceci n'est pas observé dans le cas du cyclage avec l'électrolyte contenant 10 %m d'additif.

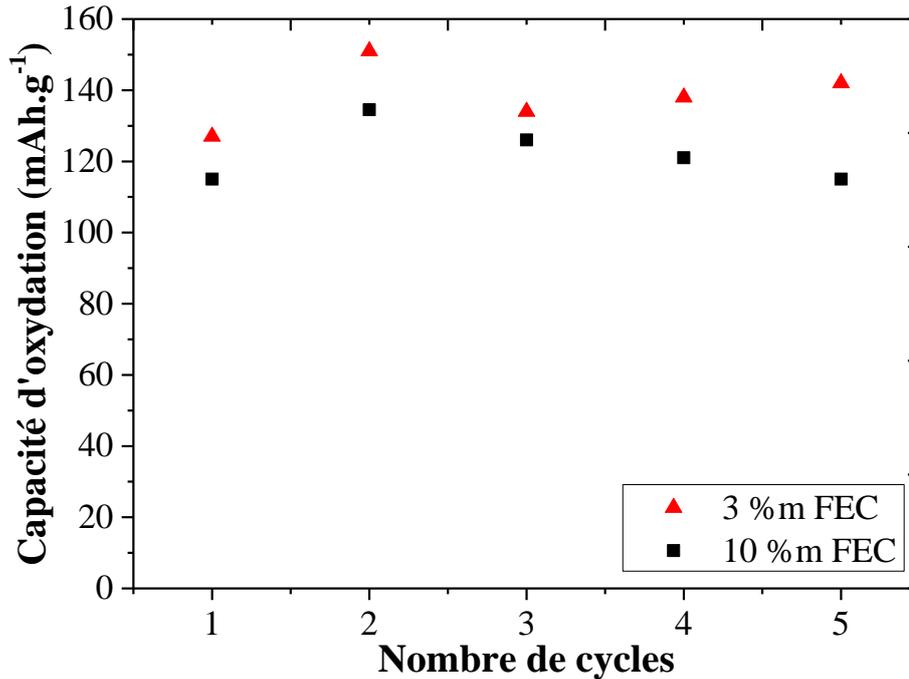


Figure 108. Evolution de la capacité d'oxydation de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (3 %m et 10 %m) dans la cellule de l'INAC

Ces quatre cellules ont été démontées après 5 cycles et l'électrolyte a été analysé par GC-MS afin de connaître les quantités d'EGMC formée et de FEC consommée. Alors que sans additif, un pourcentage molaire de 20 % d'EGMC est atteint, aucune trace de ce produit n'a été détectée par GC-MS pour toutes les cellules contenant du FEC. De surcroît, une légère diminution de la quantité de FEC a été observée ce qui confirme que les produits de dégradations issus de la consommation de l'additif ont participé à la formation de la SEI.

Ainsi, quel que soit le taux de FEC, l'additif a un effet positif sur les tests électrochimiques réalisés. Une SEI plus stable sur les premiers cycles peut être établie et ainsi empêcher la formation d'EGMC. Lorsqu'aucune trace du produit de dégradation n'a été retrouvée dans l'électrolyte, les surcharges sont absentes. Ceci laisse supposer que l'EGMC est à l'origine des oxydations supplémentaires. De plus, une capacité intéressante de 130 mAh.g⁻¹ peut être atteinte si une quantité comprise entre 3 %m et 10 %m de FEC est ajoutée dans le design de cellule étudié ici.

3. Influence de la nature de l'électrode négative sur la formation d'EGMC

Dans l'optique de concevoir des cellules complètes Na-ion oxyde lamellaire // carbone dur, on peut se demander si la formation du produit de dégradation est due à la présence de sodium métal (dégradation chimique) ou au fait d'être exposé à un potentiel très réducteur (dégradation électrochimique). Si ce dernier cas est avéré, ceci impliquerait que l'EGMC se forme également dans des cellules complètes Na-ion, ce qui poserait des problèmes pour un futur développement de cette technologie.

Pour cela, deux électrodes de carbone dur ont été cyclées en piles boutons et réduites jusqu'à être entièrement sodiées avec l'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) sans additif ou avec 0,5 %m de FEC. Les deux piles boutons ont ensuite été démontées et les électrodes ont été nettoyées. Celles-ci ont ensuite été immergées dans 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) sans additif afin de faire un suivi cinétique de l'électrolyte par GC-MS. Le fait que les électrodes de carbone dur soient complètement sodiées, c'est-à-dire portées à environ 10 mV vs Na⁺/Na, va nous permettre de conclure sur l'influence du bas potentiel sur la formation d'EGMC. De plus, ceci nous permettra d'évaluer la stabilité des SEI formées sans ou avec additif. Les Tableaux XXI et XXII montrent les résultats issus de ces deux suivis cinétiques.

Tableau XXI. Suivi cinétique de l'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) dans lequel est placée une électrode de carbone dur complètement sodiée et réduite avec le même électrolyte

1M NaPF ₆ EC:DMC (1:1)	%n _{DMC} consommé	%n _{EC} consommé	%n _{EGMC} formé
t ₀	/	/	/
t ₀ + 1 min	/	/	/
t ₀ + 3 h	/	/	/
t ₀ + 19 h	/	/	/
t ₀ + 24 h	/	/	/
t ₀ + 43 h	1	1	1
t ₀ + 48 h	1	1	1
t ₀ + 67 h	3	3	3
t ₀ + 144 h	17	20	19
t ₀ + 190 h	18	19	19

Tableau XXII. Suivi cinétique de l'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) dans lequel est placée une électrode de carbone dur complètement sodiée et réduite avec le même électrolyte contenant 0,5 %m de FEC

1M NaPF ₆ EC:DMC (1:1) + 0,5 %m FEC	%n _{DMC} consommé	%n _{EC} consommé	%n _{EGMC} formé
t ₀	/	/	/
t ₀ + 19 h	/	/	/
t ₀ + 37 h	/	/	/
t ₀ + 42 h	/	/	/
t ₀ + 48 h	/	/	/
t ₀ + 96 h	17	17	17
t ₀ + 168 h	18	19	19

Dans le cas où l'électrode de carbone dur a subi une réduction avec un électrolyte ne contenant aucun additif, la formation d'EGMC apparaît au bout de 43 heures. Par contre, lorsque l'électrode a été réduite en présence de FEC, le produit de dégradation ne se forme qu'après 48 heures d'immersion. Deux points peuvent être dégagés de ces résultats. Tout d'abord, la SEI formée en présence de FEC est plus stable que celle formée sans additif, ce qui confirme le pouvoir de passivation de cet additif. Ensuite, ces suivis cinétiques montrent que, malgré sa formation retardée, l'EGMC se forme dans les deux cas indiquant ainsi que les bas potentiels sont responsables de cette décomposition électrolytique, d'une part, et que la couche de passivation formée sur le carbone dur n'est pas stable lorsqu'un faible potentiel est maintenu pendant plusieurs dizaines d'heures, d'autre part. On rappelle que lorsque l'électrolyte était en présence d'un morceau de sodium, un pourcentage molaire de 4 % d'EGMC est obtenu en 24 heures. Malgré un faible écart de potentiel d'environ 10 mV entre le sodium métal et une électrode de carbone dur complètement sodiée, la décomposition des solvants à bas potentiel est plus rapide et plus importante en présence de sodium métal.

Ces différents suivis cinétiques ont permis de mettre en lumière, une fois de plus, l'impact favorable du FEC sur la passivation des électrodes négatives. Ils ont également souligné l'influence considérable du potentiel sur la formation d'EGMC. La présence de ce produit de dégradation est ainsi fortement suspectée dans le cas de systèmes complets. Ce composé pouvant conduire à des réactions parasites à l'électrode positive, il est par conséquent nécessaire d'améliorer la stabilité de la SEI des électrodes négatives afin d'éviter les surcharges à l'autre électrode.

Même si ces expériences montrent la responsabilité, directe ou indirecte, de l'EGMC dans les surcharges, il est intéressant de comprendre les différents phénomènes électrochimiques se déroulant en présence ou non de ce produit de dégradation. Pour cela, des voltammétries cycliques de l'électrode d'oxyde lamellaire ont été entreprises.

4. Influence de l'EGMC sur des courbes électrochimiques

Des piles boutons d'électrode d'oxyde lamellaire face au sodium métal ont été testées en voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$. Seuls l'électrolyte sans additif et l'électrolyte avec 0,5 %m de FEC ont été étudiés. En effet, pour rappel, même avec ce faible ajout d'additif, aucune trace d'EGMC n'a été retrouvée dans l'électrolyte exposé au sodium métal. Ceci suppose que les phénomènes électrochimiques menant aux oxydations parasites seraient déjà inhibés dans ce cas. Les courbes électrochimiques obtenues par voltammétrie cyclique pour ces deux formulations d'électrolytes sont représentées sur la Figure 109.

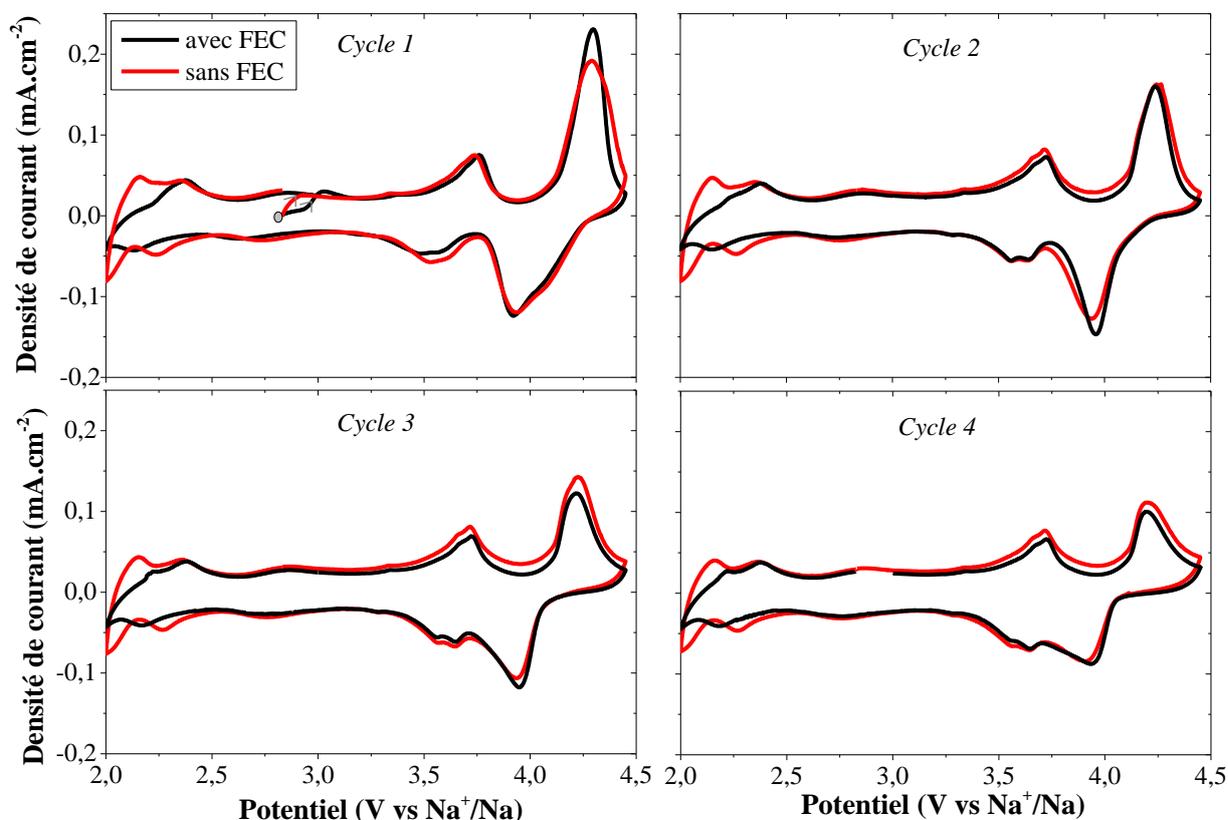


Figure 109. Courbes intensité - potentiel des quatre premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé en pile bouton à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 2 V et 4,45 V avec l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) sans additif (en rouge) et avec 0,5 %m de FEC (en noir). Le courant a été normalisé par la surface géométrique de l'électrode, soit $1,54 \text{ cm}^2$.

Sur la Figure 109, les courbes intensité - potentiel des quatre premiers cycles sont quasiment superposées pour les deux formulations d'électrolyte étudiées. Par contre, au premier cycle, on peut voir que le pic à 4,2 V est plus large et semble présenter un épaulement à 4,35 V en oxydation, dans le cas où il n'y a pas d'additif. De plus, de grandes différences apparaissent à bas potentiel où des oxydations et réductions supplémentaires autour de 2 V semblent apparaître sans FEC. D'ailleurs, pour les deux formulations d'électrolyte, le comportement électrochimique de l'oxyde lamellaire en dessous de 2,5 V est répétable au cours des cycles. Ensuite, si l'on compare les courbes intensité - potentiel des différents cycles, on peut voir une forte diminution du pic situé à 4,2 V au fur et à mesure des cycles pour les deux formulations d'électrolytes. Même si le FEC améliore la passivation du sodium métal, il ne permet pas d'améliorer la stabilité du matériau en cyclage de façon significative. Les pics de réduction et d'oxydation semblent tout de même mieux définis en présence d'additif. A partir des courbes de la Figure 109, les capacités de réduction et d'oxydation atteintes par le matériau peuvent être calculées pour chaque cycle. Les résultats sont reportés dans le Tableau XXIII.

Tableau XXIII. Capacités d'oxydation et de réduction de l'oxyde lamellaire au cours du cyclage (ox = oxydation ; red = réduction)

Capacité (mAh.g ⁻¹)	Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3		Cycle 4	
	ox	red	ox	red	ox	red	ox	red
Sans FEC	134	154	170	142	170	138	161	134
Avec 0,5 %m de FEC	130	147	147	141	141	137	136	133

Le Tableau XXIII met en valeur les oxydations supplémentaires observées dans une pile bouton cyclée sans additif. La capacité d'oxydation varie entre 134 et 170 mAh.g⁻¹. De plus, ces résultats permettent de confirmer encore une fois que la capacité de réduction ne semble pas impactée par le comportement du matériau en oxydation puisque sa valeur décroît progressivement de manière similaire pour les 2 électrolytes, de 154 à 134 mAh.g⁻¹ sans FEC et de 147 à 133 mAh.g⁻¹ avec FEC. Dans le cas où l'oxyde lamellaire est cyclé avec l'électrolyte contenant 0,5 %m de FEC, aucune surcharge n'est observée. Le gain de 17 mAh.g⁻¹ lors de la première réduction permet d'échanger cette même valeur lors de la

deuxième oxydation. Pour les cycles suivants également, le nombre d'ions insérés lors de la réduction n peut être entièrement désinséré lors de l'oxydation $n+1$.

Même si l'ajout de FEC empêche les surcharges, il n'améliore pas significativement la stabilité du matériau en cyclage. L'origine des oxydations parasites observées dans le cas du cyclage de l'oxyde lamellaire sans additif n'a pas pu être déterminée. Une voltammétrie cyclique du produit commercial EGMC a été entreprise afin de savoir si cette espèce est électrochimiquement active. Malheureusement, aucune réaction d'oxydoréduction n'a été identifiée dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1).

E. Optimisation de la quantité d'additif en piles boutons

L'étude précédente a montré l'intérêt du FEC dans l'amélioration de la couche de passivation du sodium métal et, par conséquent, l'absence de dégradation continue de l'électrolyte a permis d'éviter les surcharges. L'ajout d'additif dans l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) est ainsi nécessaire. Cependant, la quantité de FEC doit être optimisée car sa réduction entraînerait la formation de gaz^[242] et sa forte viscosité (4,1 mPa.s pour FEC contre 1,95 mPa.s pour EC, à 40 °C) pourrait ralentir la conduction des ions à travers l'électrolyte et ainsi limiter les performances électrochimiques du matériau en puissance.

Comme étudié dans la partie précédente de ce chapitre, la quantité optimale en FEC dans la cellule développée par l'INAC serait située entre 3 %m et 10 %m. Or, cette quantité est susceptible d'être différente pour un autre design. Par exemple, dans la configuration de piles boutons, le volume d'électrolyte est bien plus faible en proportion (150 µL) et les électrodes sont proches car distancées seulement de deux séparateurs (environ 275 µm). Ainsi, dans ce design, les séparateurs sont imbibés d'électrolytes et sont constamment en contact avec les deux électrodes.

Afin d'optimiser la quantité d'additif dans la configuration « pile bouton », des tests galvanostatiques ont été entrepris à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec les 3 pourcentages massiques de FEC étudiés, 0,5 %, 3 % et 10 %. Dans ce cas, l'électrolyte n'a pas été analysé par GC-MS puisque l'on a déjà montré précédemment qu'une quantité de 0,5 %m de FEC empêchait la formation d'EGMC. Par conséquent, seules les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire sont évaluées dans cette partie.

La Figure 110 représente la courbe galvanostatique de l'oxyde lamellaire au 1^{er} cycle testé en piles boutons avec les 3 différentes formulations d'électrolyte.

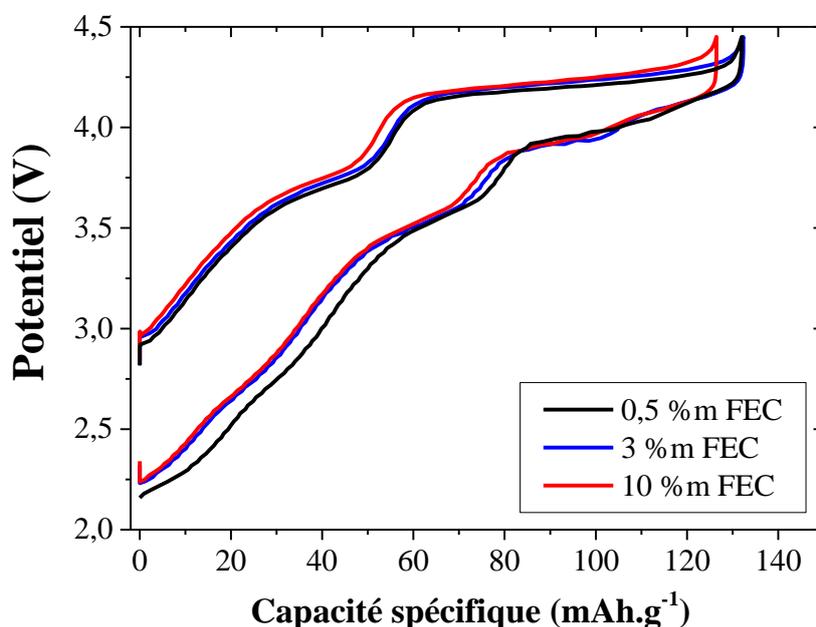


Figure 110. Courbes galvanostatiques au 1^{er} cycle de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (0,5 %m, 3 %m et 10 %m) en piles boutons

La Figure 110 montre que les capacités d'oxydation sont identiques pour des pourcentages massiques en FEC de 0,5 %m et 3 %m (132 mAh.g⁻¹). Cependant, lorsque la quantité de FEC atteint 10 %m, la capacité diminue très légèrement (127 mAh.g⁻¹). Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation de la viscosité due à l'ajout important de FEC qui peut limiter la conductivité des ions^[245]. Une quantité trop importante d'additif n'est donc pas souhaitable afin de ne pas dégrader les performances électrochimiques à fortes densités de courant. Pour cette raison, seules les proportions 0,5 %m et 3 %m ont été sélectionnées par la suite. Ces résultats en piles boutons montrent également qu'une quantité de plus de 3 %m de FEC pourrait dégrader les performances électrochimiques, alors que, pour la cellule développée par l'INAC, l'ajout de 10 %m de FEC ne compromettrait pas le bon fonctionnement du système. De plus, contrairement à la cellule développée par l'INAC, un taux de 0,5 %m de FEC mène à une capacité correcte en piles boutons. Ainsi, la quantité optimale en additif dépend assez logiquement du design de cellule étudiée.

Le comportement en cyclage à faible densité de courant de l'oxyde lamellaire a ensuite été étudié pour les deux pourcentages de FEC, 0,5 %m et 3 %m. Les Figures 111 et

112 montrent la stabilité en cyclage de l'oxyde lamellaire pour chaque formulation. Dans ce cas, la condition d'arrêt en fin de réduction est fixée à 2 V ou correspond à la capacité d'oxydation du cycle en cours. Ainsi, aucune insertion supplémentaire n'est possible à bas potentiel.

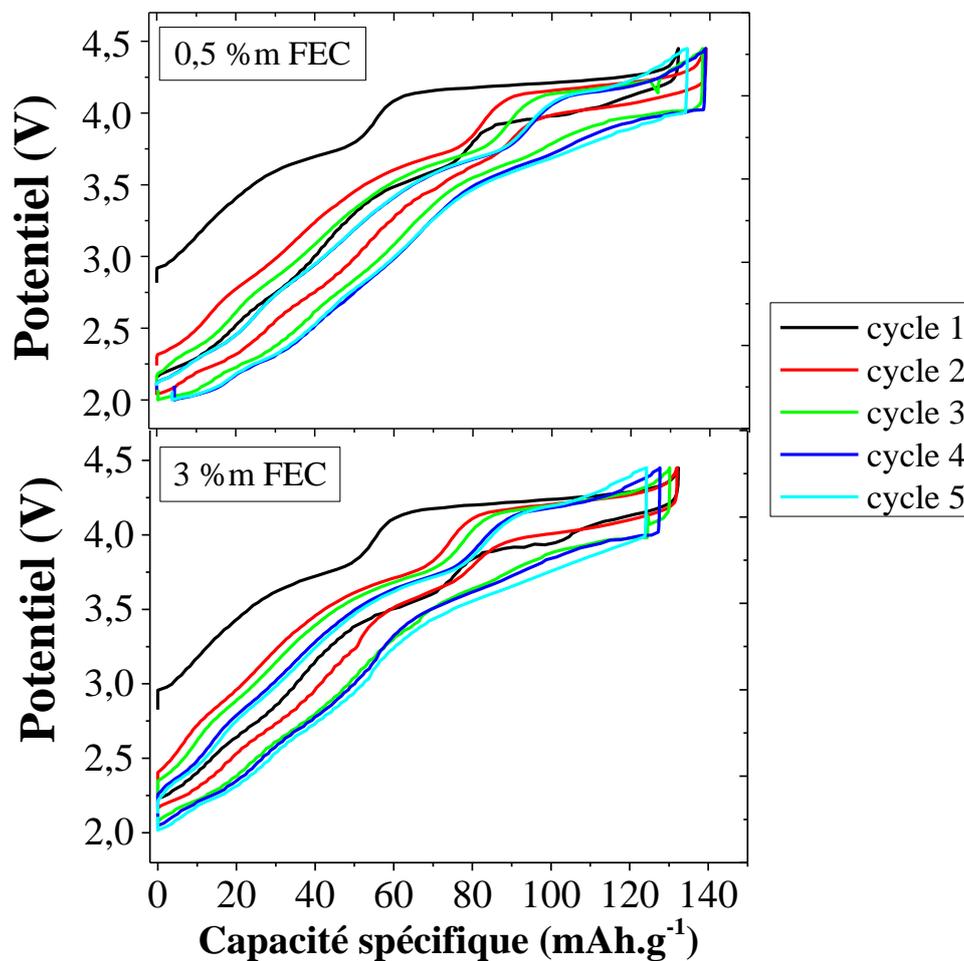


Figure 111. Courbes galvanostatiques des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (0,5 %m, 3 %m) contenus dans 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) en piles boutons

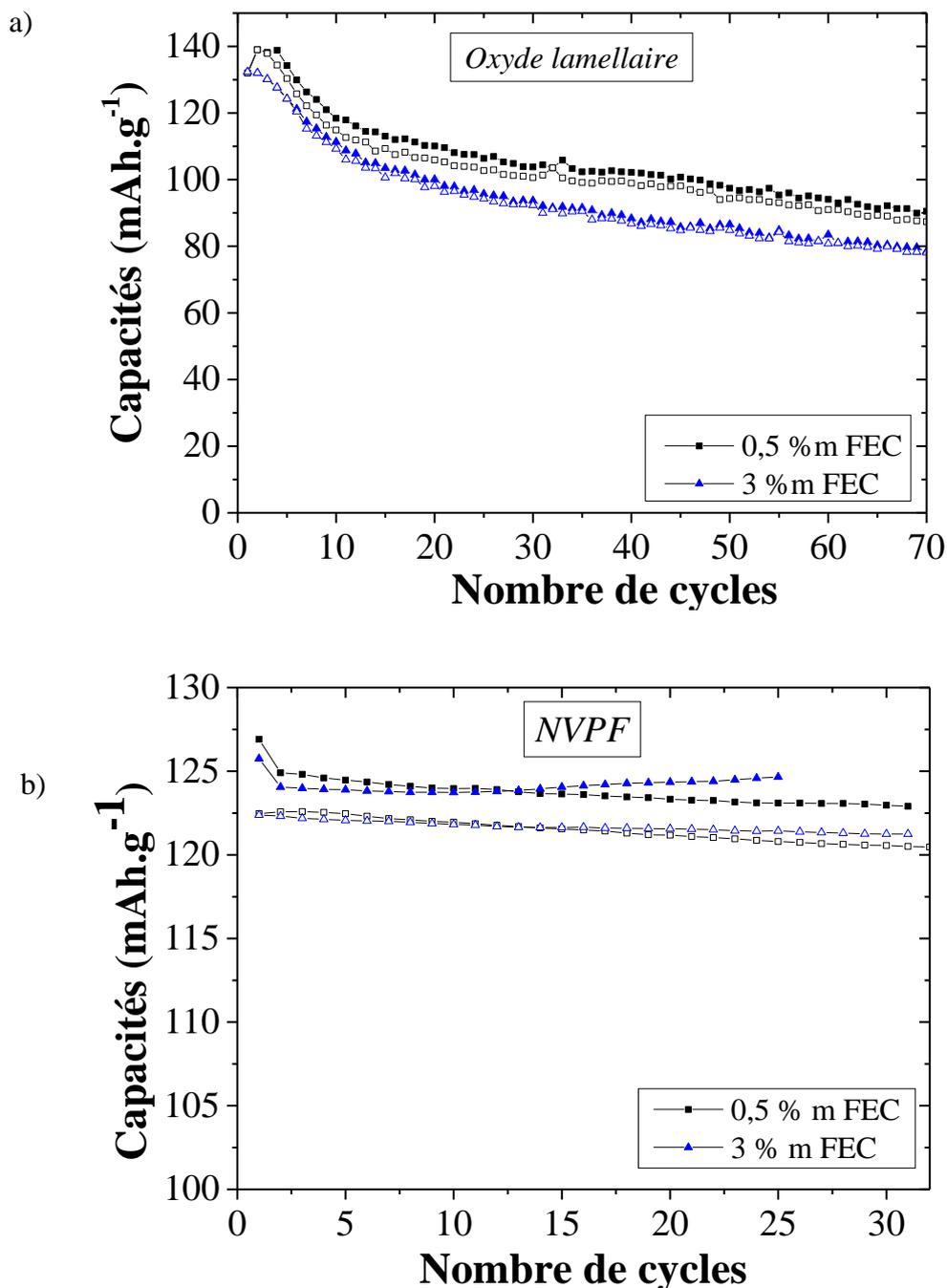


Figure 112. Stabilité en cyclage de a) l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) et b) NVPF cyclé à C/10 (où C = 128 mA.g⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (0,5 %m, 3 %m) contenus dans 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) en piles boutons. Les marqueurs pleins et vides représentent l'oxydation et la réduction, respectivement.

La Figure 111 montre que, pour un pourcentage massique en FEC de 0,5 %, une légère surcharge de 7 mAh.g⁻¹ est observée dès le 2^{ème} cycle. Cependant, lorsque l'on ajoute 3 %m d'additif, aucune surcharge n'est observée. Ensuite, en cyclage, les capacités réversibles sont

légèrement plus élevées concernant l'électrolyte contenant 0,5 %m de FEC (Figure 112 a)). Ceci ne semble malgré tout pas significatif au regard des différentes piles boutons lancées en parallèle. Cependant, tout au long du cyclage, l'efficacité coulombique en présence de 3 %m de FEC est légèrement meilleure que celle avec seulement 0,5 %m d'additif. Malgré ces différences, la perte de capacité au cours des cycles est la même pour chaque formulation d'électrolyte. Après une chute importante sur environ 15 cycles, la capacité décroît moins vite. Au bout de 70 cycles, une capacité réversible d'environ 90 mAh.g⁻¹ est maintenue pour 0,5 %m de FEC, ce qui représente une rétention de 69 % de la capacité obtenue au premier cycle. Concernant le NVPF, (Figure 112 b)), les performances électrochimiques semblent également meilleures en présence de 3 %m de FEC en termes de stabilité et d'efficacité coulombique. Les capacités sont cependant légèrement plus faibles avec 3%_m de FEC. La faible augmentation de la capacité d'oxydation observée pour ce composé avec 3%_m de FEC au fur et à mesure des cycles n'est cependant pas encore comprise à ce jour.

Pour conclure, dans le cas des piles boutons, la quantité optimale de FEC se situerait entre 0,5 %m et 3 %m pour les deux matériaux d'électrode positive étudiés.

F. Conclusions

Cette partie a permis de mettre en lumière le rôle du produit de dégradation appelé EGMC dans les surcharges obtenues avec deux types de matériaux d'électrodes positives, un oxyde lamellaire mais aussi un fluorophosphate étudié par ailleurs au sein du laboratoire. La formation de l'EGMC est issue de la décomposition du mélange EC:DMC à bas potentiel et ce, quelle que soit la nature de l'électrode négative (carbone dur ou sodium métal). Sa formation a pu être empêchée en ajoutant du FEC qui permet d'améliorer la stabilité de la SEI sur les électrodes négatives. La quantité de cet additif reste cependant à optimiser car le FEC est visqueux et sa réduction engendrerait la libération de gaz. La quantité optimale va dépendre du design de cellule utilisée, un taux compris entre 0,5 %m et 3 %m semblant optimal en piles boutons. Par la suite, il a été décidé d'évaluer les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire en pile bouton face à du sodium métal et avec l'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) contenant 0,5 %m de FEC.

IV. Performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$

Les oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination ont été caractérisés électrochimiquement en cyclage galvanostatique à un régime de C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) et en puissance à des régimes de C/10 à 5C.

A. Stabilité en cyclage des matériaux

Pour évaluer l'influence de la température de calcination sur les performances électrochimiques, seule la fenêtre de potentiel 2 V – 4,45 V a été testée. Cependant, à 2 V, une condition supplémentaire a été fixée afin d'éviter l'insertion supplémentaire d'ions sodium dans le matériau et de se rapprocher au maximum d'une configuration « système complet ». La capacité de réduction a ainsi été limitée à 2 V ou à la capacité d'oxydation du cycle en cours. Concernant l'électrolyte, une solution contenant 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) avec 0,5 %massique de FEC est ajoutée.

Le premier cycle de chaque matériau est représenté sur la Figure 113.

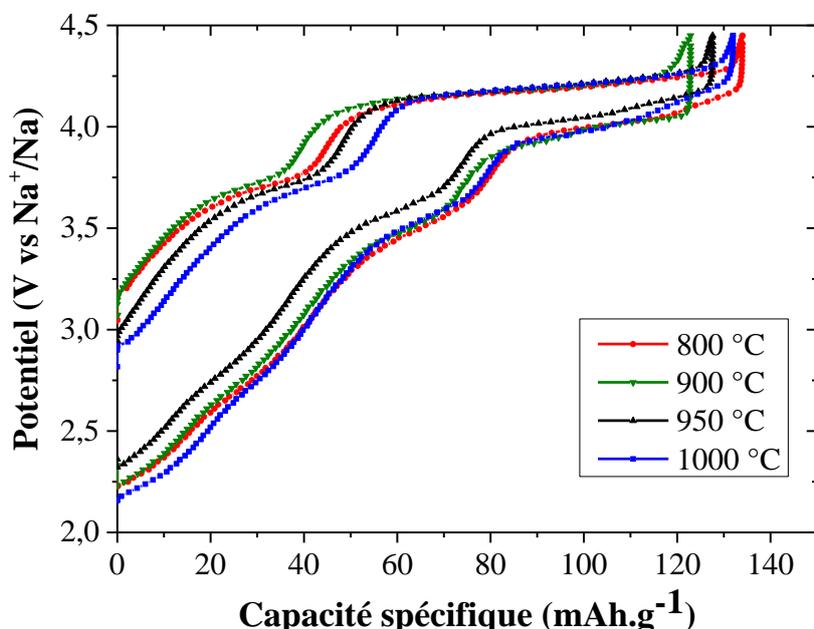


Figure 113. Courbes galvanostatiques de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ obtenu aux quatre températures de calcination à 15,8 mA.g⁻¹ avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) avec 0,5 %massique de FEC

Comme illustré sur la Figure 113, les matériaux obtenus aux quatre températures de calcination étudiées présentent des courbes galvanostatiques similaires. La capacité de première oxydation s'élève à environ 130 mAh.g^{-1} . Une légère augmentation de la capacité d'oxydation est observée pour le composé obtenu à 1000 °C . Ainsi, malgré la perte de sodium suspectée par la formation de composés d'oxydes de métaux de transition, la plus haute cristallinité du matériau permettrait peut-être d'obtenir une meilleure diffusion des ions dans la structure et ainsi compenser ce manque de sodium. De plus, une polarisation légèrement plus importante est observée pour le matériau obtenu à 900 °C .

La Figure 114 montre la tenue en cyclage de ces quatre oxydes lamellaires.

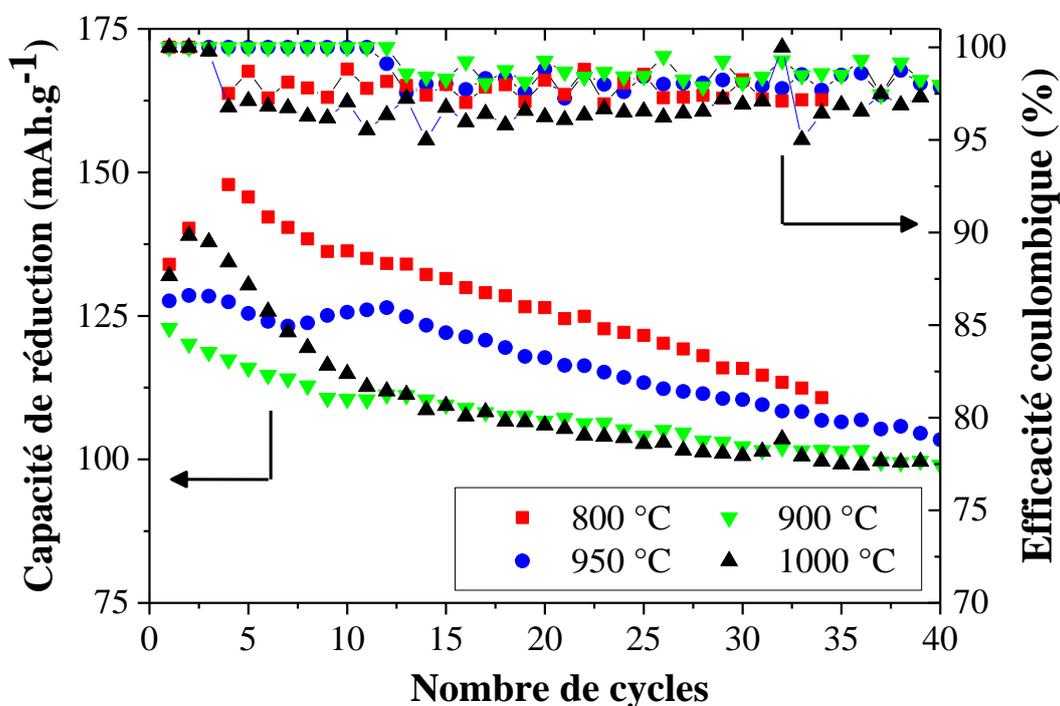


Figure 114. Stabilité en cyclage des oxydes lamellaires $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ obtenus aux quatre températures de calcination à $15,8 \text{ mA.g}^{-1}$ avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) avec $0,5 \text{ \%}$ massique de FEC

Il est possible de voir qu'en fonction de la température de calcination, différentes capacités de réduction peuvent être obtenues sur les premiers cycles. Cependant, au bout d'une quarantaine de cycles, les capacités de réduction des matériaux synthétisés aux quatre températures de calcination sont similaires (environ 100 mAh.g^{-1}). Les oxydes lamellaires synthétisés à 900 °C et 1000 °C présentent une stabilité en cyclage similaire avec une capacité réversible de 100 mAh.g^{-1} maintenue sur une quarantaine de cycles. Concernant l'efficacité coulombique, nous

pouvons voir que les valeurs sont similaires pour les quatre matériaux (environ 97 %). Ceci pourrait s'expliquer par une quantité insuffisante de FEC sur des cyclages longs. Comme évoqué précédemment, la quantité d'additif reste encore à optimiser.

B. Tenue en puissance des matériaux

Les matériaux ont été caractérisés en décharge rapide à différentes densités de courant afin d'évaluer la capacité à insérer rapidement les ions Na^+ et connaître ainsi leur comportement en puissance. Dans le but de partir, à chaque fois, d'un matériau initialement totalement chargé, la charge (désinsertion) est réalisée en appliquant une faible densité de courant ($15,8 \text{ mA.g}^{-1}$). La Figure 115 montre la tenue en puissance des quatre matériaux synthétisés. L'axe des ordonnées représente le rapport entre la capacité d'insertion obtenue à la densité de courant en abscisse et la capacité d'insertion obtenue à une densité de $15,8 \text{ mA.g}^{-1}$ (équivalent à un régime de C/10).

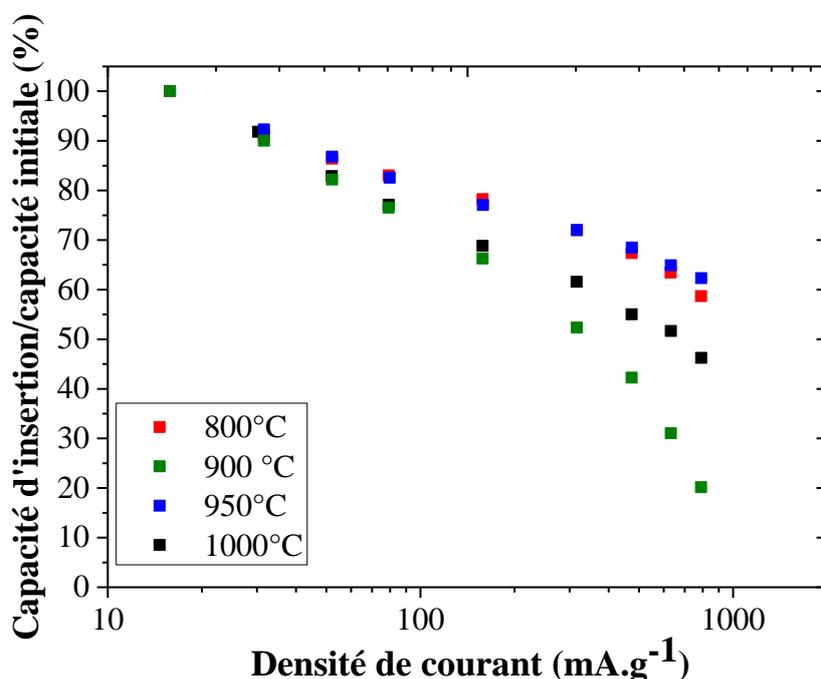


Figure 115. Evaluation du comportement en puissance de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ obtenu aux quatre températures de calcination avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) (seuls les régimes de décharge varient)

Les matériaux présentent logiquement le même comportement pour les faibles densités de courant, c'est-à-dire inférieures à 30 mA.g^{-1} . Par contre, lorsque la densité de courant

augmente, des divergences apparaissent. Alors que les oxydes obtenus à 800 °C et 950 °C présentent la même tenue en puissance, les composés synthétisés à 900 °C et 1000 °C ne peuvent supporter de fortes densités de courant (supérieures à 500 mA.g⁻¹). La différence entre les matériaux peut, en partie, être expliquée par des masses d'électrodes testées très distinctes. En effet, les électrodes des composés obtenus à 900 °C et 1000 °C ont une masse plus importante de celles des deux autres électrodes, ce qui ne facilite pas l'accommodation aux fortes densités de courant. Par conséquent, au vu des masses actives relatives des différentes électrodes, on peut en déduire que le comportement en puissance est similaire quelle que soit la température de calcination à laquelle est obtenu l'oxyde lamellaire. De plus, on peut constater que ces matériaux présentent un assez bon comportement en puissance en maintenant environ 60 % de la capacité initiale obtenue à environ 800 mA.g⁻¹ soit environ 5C.

C. Conclusions

Les oxydes lamellaires synthétisés aux différentes températures de calcination ont été testés entre 2 V et 4,45 V *vs* Na⁺/Na avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) contenant 0,5 %m FEC. Ils ont présenté des comportements similaires en cyclage à faible densité de courant et en puissance. Une capacité d'oxydation d'environ 130 mAh.g⁻¹ est atteinte au premier cycle et est maintenue à 77 % au bout d'une quarantaine de cycles. Ainsi, bien que la proportion des fautes d'empilement de type P3 soit différente en fonction de la température de calcination, ces défauts structuraux ne semblent pas impacter le comportement électrochimique de façon significative.

Au regard de ces résultats, les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire Na_{0,6}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O₂ sont à améliorer, principalement au niveau de la stabilité de la capacité au cours des cycles. Pour cela, la structure de ces matériaux a été étudiée en diffraction des rayons X pendant le cyclage.

V. Evolution de la structure de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ pendant le cyclage

Comme expliqué en introduction de ce chapitre, les oxydes lamellaires souffrent d'une importante chute de capacité pendant le cyclage, principalement due à de fortes contraintes structurales causées par de nombreuses transitions de phase. Maintenant que l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ non cyclé a été caractérisé par plusieurs techniques physico-chimiques, l'évolution de sa structure au cours des désinsertions et des insertions successives de sodium peut être étudiée. Pour cela, la diffraction des rayons X (DRX), très appropriée à ce genre de problématique, a été préférentiellement sélectionnée.

A. Evolution du degré d'oxydation des métaux de transition pendant le cyclage

La Figure 116 rappelle la courbe galvanostatique de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ obtenu à 1000 °C choisi pour cette étude en raison de sa plus haute cristallinité.

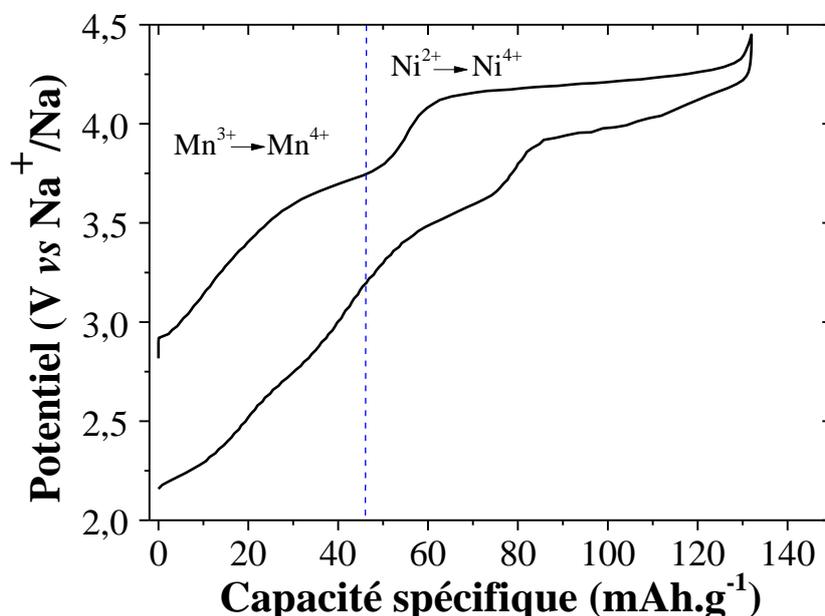


Figure 116. Courbe galvanostatique de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ cyclé en pile bouton face à du sodium métal, à C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) avec 0,5 %m de FEC

Cette courbe présente une partie pentue jusqu'à 4 V puis un plateau à environ 4,2 V.

Dans la composition théorique de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$, le degré d'oxydation du nickel est +II et les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} doivent coexister pour respecter l'électroneutralité. Lors de la désinsertion des ions sodium, c'est-à-dire lors de l'oxydation, les ions manganèse Mn^{3+} s'oxydent en premier pour devenir Mn^{4+} . Les ions nickel s'oxydent, quant à eux, à des potentiels plus élevés, au-delà de 3,7 V vs $\text{Na}^+/\text{Na}^{[133]}$. Ils vont s'oxyder en Ni^{3+} puis en Ni^{4+} . Le Tableau XXIV montre l'évolution du degré d'oxydation des métaux de transition dans le matériau lors de la première oxydation.

Tableau XXIV. Evolution du degré d'oxydation du matériau pendant la première oxydation avec les capacités massiques attendues

Fenêtre de potentiel	Oxydation observée	Composition théorique	Contribution à la capacité (mAh.g ⁻¹)
2,8 V (au repos)	aucune	$\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}^{+II}\text{Mn}_{0,1}^{+III}\text{Mn}_{0,65}^{+IV}\text{O}_2$	0
2,8 V – 3,7 V	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	$\text{Na}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}^{+II}\text{Mn}_{0,75}^{+IV}\text{O}_2$	27
3,7 V – 4,45 V	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$	$\text{Ni}_{0,25}^{+IV}\text{Mn}_{0,75}^{+IV}\text{O}_2$	131

Au regard de la courbe galvanostatique présentée sur la Figure 116, la première oxydation correspondant à l'oxydation totale des ions Mn^{3+} en Mn^{4+} correspondrait à la première vague de la courbe, c'est-à-dire environ 45 mAh.g⁻¹. Ceci n'est pas aberrant par rapport à la théorie (27 mAh.g⁻¹) car, dans cette région de la courbe, une variation de potentiel de 3,6 V à 3,8 V engendre un gain de capacité de 18 mAh.g⁻¹. Ensuite, après la deuxième oxydation, c'est-à-dire celle des ions Ni^{2+} en Ni^{4+} , la capacité théorique atteint 158 mAh.g⁻¹. Dans ce cas, on suppose que tous les ions Na^+ peuvent être désinsérés. En pratique, une capacité d'environ 130 mAh.g⁻¹ est atteinte, ce qui montre que l'oxydation des ions Ni^{2+} n'est pas totale et donc que tous les ions sodium ne sont pas désinsérés de la structure. Malgré tout, 82 % de la capacité théorique est atteinte lors de la première oxydation.

B. Etude du matériau par diffraction des rayons X *ex situ* et *in situ*

Dans un premier temps, des analyses de DRX *ex situ* ont été effectués à différents potentiels, 3,6 V, 4,15 V et 4,45 V. Ces potentiels ont été préférentiellement choisis compte tenu de la courbe intensité – potentiel de l'oxyde lamellaire étudié dans le cadre de cette thèse. Le premier potentiel (3,6 V) correspondrait à la fin de l'oxydation des ions Mn^{3+} et les deux autres potentiels (4,15 V et 4,45 V) seraient attribués à l'oxydation des ions Ni^{2+} en Ni^{3+} puis Ni^{3+} en Ni^{4+} respectivement^[134].

Cependant, le protocole classique pour ce type d'analyse requiert la mise sous Kapton de l'électrode nettoyée après démontage de la pile bouton lorsqu'elle a atteint le potentiel visé. La préparation sous Kapton ne s'avère pas adaptée au matériau de l'étude car des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets de métaux de transition comme nous l'avons observé avec l'apparition de deux nouveaux pics à $12,5^\circ$ et $25,5^\circ$, déjà reportés dans la littérature^[191]. De plus, l'oxyde lamellaire évolue rapidement en quelques heures, ce qui rend les diffractogrammes peu comparables les uns par rapport aux autres. Par conséquent, les problèmes d'étanchéité et de reproductibilité des diffractogrammes ne garantissent pas la fiabilité de l'étude. De plus, ce type d'analyse ne permet pas d'observer de nombreux échantillons. En résumé, la DRX *ex situ* ne semble pas adaptée à l'étude de cet oxyde lamellaire à base de sodium en cyclage. Des essais de DRX *in situ* avec une cellule spécifique ne se sont pas avérés concluants en raison de problèmes d'autodécharge rapides, également constatés, dans une moindre mesure, en pile bouton.

Pour conclure, un faisceau de rayons X de très haute brillance est ainsi nécessaire afin d'avoir une image « figée » du matériau obtenue avec un temps d'acquisition court au cours du cyclage, d'où l'utilisation d'un rayonnement synchrotron.

C. Evolution de la structure de l'oxyde lamellaire *operando*

Le rayonnement synchrotron permet de couvrir une grande gamme d'énergie typiquement de l'infrarouge aux rayons gamma (eV au MeV). On peut ainsi choisir une longueur d'onde courte afin de pouvoir traverser la cellule *operando*. Dans notre cas, la longueur d'onde du rayonnement synchrotron choisie est égale à $0,45918 \text{ \AA}$, ce qui permet d'atteindre une énergie environ trois fois supérieure (27 keV) à celle d'un équipement de

diffraction de rayons X de laboratoire au cuivre. L'acquisition d'un diffractogramme avec ce faisceau peut ainsi être très rapide grâce à la brillance élevée du faisceau (flux de photons par unité d'angle solide et de bande passante en énergie).

Les analyses par diffraction de rayons X en réflexion ont été effectuées sur la ligne de lumière BM32 du synchrotron européen ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) à Grenoble. Le faisceau diffracté est collecté par un détecteur ponctuel résolu en énergie. La cellule utilisée pour ces expériences, développée par l'INAC, a été décrite en détail dans le paragraphe III. C. 1. de ce chapitre. Ce design de cellule ne perturbe quasiment pas le faisceau de rayons X. En effet, le corps de la cellule en peek engendre très peu de signal aux rayons X (bosse de diffusion visible entre 15° et 32° par rapport à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre) et la distance entre les deux électrodes est suffisamment importante pour permettre au détecteur d'accéder à une large gamme angulaire. En ce qui concerne l'électrochimie, la cellule est cyclée entre 2 V et 4,45 V à un régime de C/10 (où C = 158 mA.g⁻¹) avec un potentiostat SP de Bio-Logic. La condition limite en fin de décharge a été fixée à 2 V sans limite de capacité. L'électrolyte 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1) sans additif a été utilisé car il n'avait pas encore été étudié au moment de ces expériences operando.

Comme il l'a été conclu après avoir effectué de la DRX *ex situ* et *in situ*, l'acquisition du diffractogramme doit être rapide. Cependant, la résolution du diffractogramme ne doit pas être négligée et le nombre de points d'un scan doit donc être optimisé. Dans le cas de cette étude, une acquisition de 2250 points (correspondant à une durée d'environ 15 minutes) a été choisie. La gamme d'angles sélectionnée est $4^\circ - 22^\circ$, ce qui correspond à la fenêtre $7^\circ - 40^\circ$ en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Le premier diffractogramme obtenu au potentiel initial avant le cyclage est représenté sur la Figure 117.

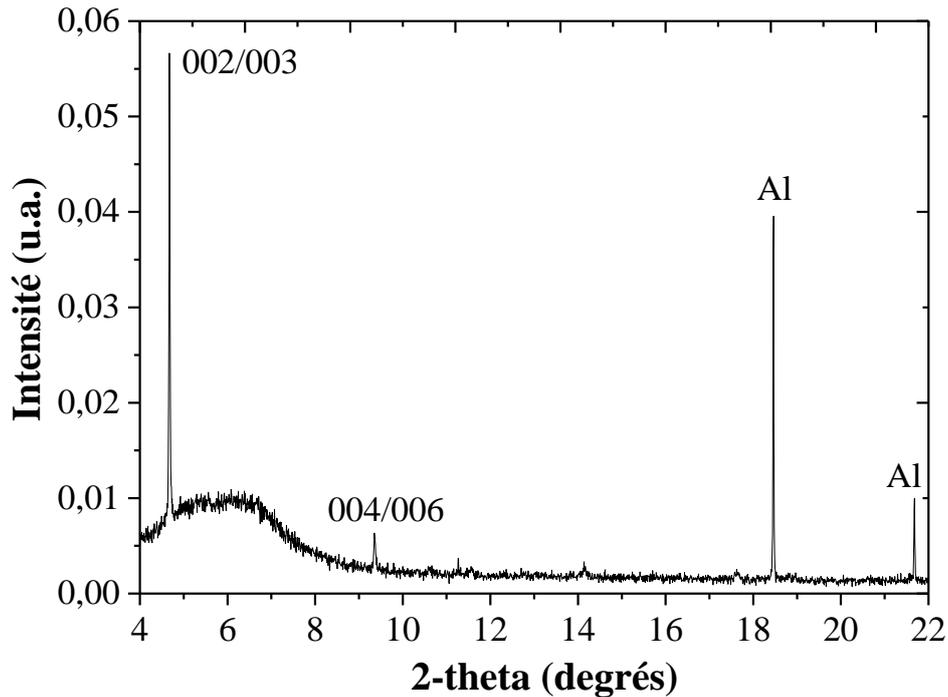


Figure 117. Diffractogramme complet de l'oxyde lamellaire obtenu dans la gamme angulaire 4° - 22° à la longueur d'onde $0,45918 \text{ \AA}$

Tout d'abord, le diffractogramme montre peu de raies de réflexion de l'oxyde lamellaire. Les pics les plus intenses correspondent aux plans réticulaires (002)/(003), (004)/(006) des phases P2/P3 respectivement, visibles aux angles $4,67^{\circ}$ et $9,32^{\circ}$. Ceci peut s'expliquer par la faible épaisseur de l'électrode (environ $10 \mu\text{m}$) menant ainsi à une très faible quantité de matière qui diffracte. De plus, l'électrode est pressée à $6,5 \text{ tonnes.cm}^{-2}$ ce qui accentue l'orientation préférentielle selon la direction c . Par conséquent, les pics d'indices (001) sont intenses au détriment des autres familles de plans. Ensuite, les pics du collecteur de courant en aluminium sont particulièrement intenses. Ils sont observés aux angles $18,50^{\circ}$ et $21,73^{\circ}$ correspondant aux raies (220) et (311) respectivement. Les raies de réflexion (111) à $11,30^{\circ}$ et (200) à $13,05^{\circ}$ ne sont, quant à elles, pas visibles. Les raies intenses de l'aluminium montrent que le faisceau incident pénètre bien l'électrode jusqu'à heurter le collecteur de courant, confirmant ainsi la faible épaisseur de l'électrode. La position et l'intensité des pics d'Al sont parfaitement identiques tout au long du cyclage (non montré ici), ce qui dénote une grande stabilité et une excellente qualité du faisceau.

Malgré le peu de raies observées, l'évolution du pic de l'oxyde lamellaire situé à $4,67^{\circ}$ peut être suivie au cours du cyclage (Figure 118).

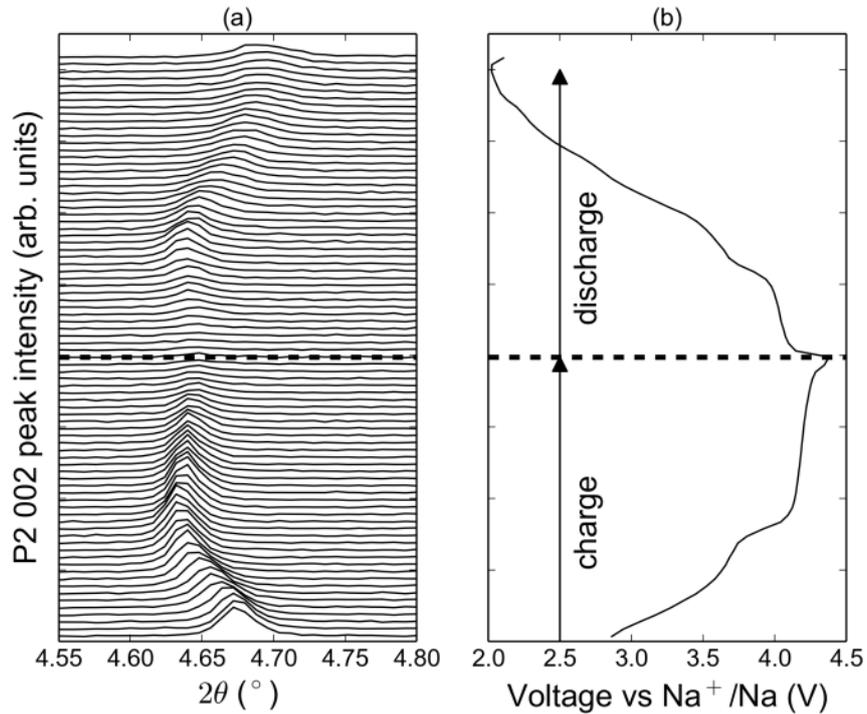


Figure 118. Evolution de la structure de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ obtenu à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ au cours du cyclage a) pic le plus intense contenant les raies (002) et (003) des phases P2 et P3 respectivement et b) potentiel associé

Pendant la charge, c'est-à-dire pendant la désinsertion des ions sodium, les raies de réflexion (002)/(003) se décalent vers les plus petits angles montrant ainsi une augmentation du paramètre de maille c . Cependant, à partir de 4 V, le pic ne change plus vraiment de position angulaire mais sa largeur de raie à mi-hauteur devient de plus en plus importante. L'évolution du paramètre c de chaque phase peut être déterminée en fonction du potentiel et de la quantité de sodium x contenue dans $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$. A partir de la formule de Bragg, la distance d_{002} (ou d_{003}) peut être calculée et sachant que $d_{002} = \frac{c_{P2}}{2}$ (ou $d_{003} = \frac{c_{P3}}{3}$), le paramètre de maille c_{P2} (ou c_{P3}) peut en être déduit. La Figure 119 montre l'évolution du paramètre c_{P2} de la phase P2 de l'oxyde lamellaire au cours du cyclage.

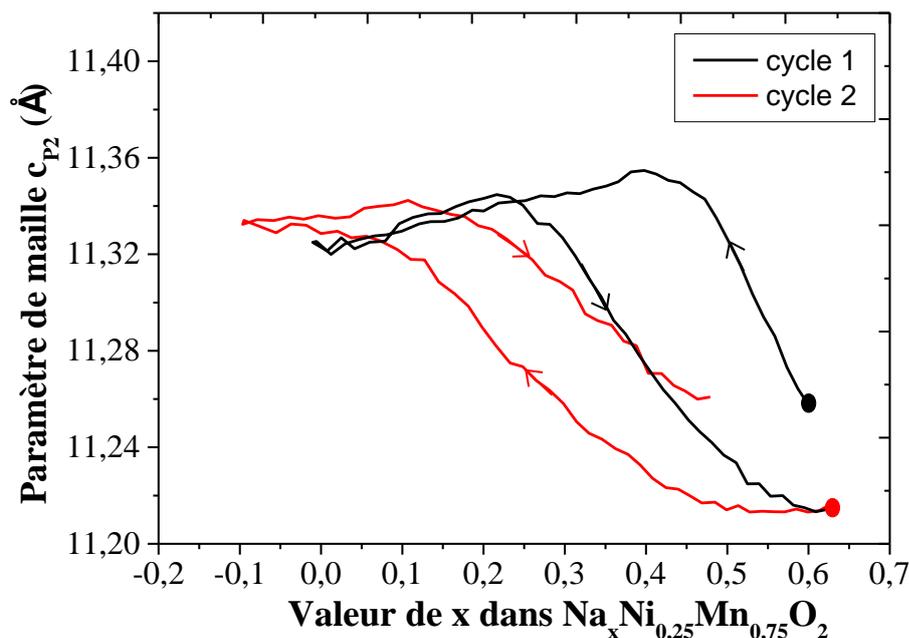


Figure 119. Evolution du paramètre de maille c_{P2} de l'oxyde lamellaire en fonction du potentiel et de la quantité de sodium x contenue dans $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ au premier cycle

L'augmentation du paramètre de maille c_{P2} jusqu'à environ 4 V ($\Leftrightarrow x = 0,38$) est confirmée par le calcul. Ce paramètre diminue légèrement jusqu'à la fin de la désinsertion. Cependant, à fort taux de désinsertion, la position précise de la raie (002) est difficile à déterminer car le pic est très peu intense et très large. Ainsi, au-delà de 4,2 V ($\Leftrightarrow x = 0,15$), la valeur du paramètre de maille n'est plus représentative. Comme reporté dans la littérature, l'accroissement du paramètre c au cours de l'oxydation du matériau s'explique facilement par l'augmentation de la distance entre les feuillets de métaux de transition. En effet, lors de la désinsertion des ions sodium, la répulsion entre les groupements MO_2 devient de plus en plus forte car les ions sodium sont moins nombreux et donc moins efficaces pour écranter cette interaction. A partir de $x = 0,38$, la faible variation apparente du paramètre de maille c peut s'expliquer par la transition de phase de la géométrie prismatique à la géométrie octaédrique. En effet, ce qui est pris pour un décalage peut être un dédoublement des pics. Cependant, à haut potentiel, aucun nouveau pic ne peut être décelé. La présence d'une structure octaédrique ne peut donc pas être confirmée par cette étude. Les pics sont difficilement détectables comme si une amorphisation de la structure se faisait à haut potentiel.

Malgré la perte quasi-totale du signal des raies de réflexion (002)/(003) à haut potentiel, l'intensité est retrouvée lors de l'insertion des ions. Cette insertion entraîne une diminution du paramètre c , à partir de $x = 0,25$, puisque la répulsion des groupes MO_2 peut

être à nouveau écartée par les ions Na^+ . Cependant, l'oxyde lamellaire ne reprend pas tout à fait la même structure. En effet, pour un même taux de sodium, le paramètre c est très différent lors de l'insertion et lors de la désinsertion (Figure 119). Ceci est d'ailleurs amplifié pour le cycle suivant. Un important phénomène d'hystérèse est observé, ce qui montre que la structure a du mal à accommoder les variations de la distance inter-feuillet au cours du cyclage. De plus, l'insertion d'ions jusqu'à 2 V confirme qu'un excès d'ions est inséré par rapport au taux de sodium contenu dans le matériau non cyclé. Cette insertion supplémentaire d'ions entraîne une diminution accrue de l'espace inter-feuillet par rapport à l'état initial. Globalement, la variation du paramètre c sur la fenêtre de potentiel 2 V – 4,45 V est d'environ 0,15 Å dans notre cas alors qu'elle peut aller jusqu'à 1,5 Å pour d'autres oxydes lamellaires^[133]. Cette expansion, plus faible que celle attendue habituellement pour les oxydes lamellaires à base de sodium, peut peut-être s'expliquer par la sous-stoechiométrie de sodium entre les feuillets qui mène ainsi à un espace inter feuillet déjà conséquent à l'état initial. La structure subit malgré tout de fortes contraintes dans l'empilement des feuillets au fur et à mesure du cyclage. Même si la structure est retrouvée lors des cycles de charge-décharge, sa réversibilité n'est pas totale. Ceci pourrait expliquer la faible stabilité de la structure au cours du cyclage et ainsi la chute de capacité observée à chaque cycle. Nous pouvons également noter une oxydation supplémentaire du matériau (x négatif) observée lorsqu'aucun ajout de FEC n'a été effectué (voir paragraphe III. C. 2. de ce chapitre).

Pour conclure sur cette étude, nous pouvons affirmer que le rayonnement synchrotron a permis de s'affranchir des problèmes d'évolutions rapides des phases auxquels nous étions confrontés lors des analyses DRX *ex situ* et *in situ*. L'évolution du paramètre de maille c a pu être suivie au cours des désinsertions et des insertions successives. Malgré le faible nombre de pics visibles sur les diffractogrammes, la forte variation de l'espace inter-feuillet peut expliquer la faible stabilité du matériau au cours du cyclage engendrant une perte de capacité à chaque cycle. En ce qui concerne la qualité des diffractogrammes, l'analyse d'une électrode plus épaisse pourrait peut-être permettre de visualiser plus de pics car plus de matériau pourra diffracter. De plus, une électrode moins pressée permettrait de limiter l'orientation selon c qui est probablement très importante lorsque l'électrode est pressée à 6,5 tonnes.cm⁻². Cependant, une légère pression est tout de même nécessaire afin de garantir une bonne cohésion de l'électrode et une bonne adhésion au collecteur de courant. Enfin, l'utilisation d'un détecteur 2D au lieu d'un détecteur ponctuel pourrait permettre d'un côté, de gagner en intensité, mais de l'autre côté, la résolution angulaire serait légèrement impactée.

VI. Conclusions

Ce chapitre a présenté l'influence de la température de calcination sur l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$. La structure des matériaux issus des quatre températures de calcination étudiées a été caractérisée par différentes techniques. La structure des composés est principalement de type P2 et contient un deuxième type d'empilement qui est P3. Cette dernière phase semblerait correspondre plutôt à des défauts d'empilement au sein de la structure P2. Lorsque la température de calcination augmente, les fautes d'empilement diminuent et la phase P2 devient de plus en plus cristallisée. La morphologie des particules est sensiblement la même entre les quatre températures de calcination étudiées mais une nouvelle population de particules semble apparaître à haute température (particules prismatiques).

Afin de garantir la reproductibilité des tests électrochimiques, la dégradation de l'électrolyte a été étudiée. La responsabilité (directe ou indirecte) de l'EGMC dans les surcharges a été mise en lumière pour deux types de matériaux d'électrodes positives. L'ajout de l'additif FEC a pu permettre d'assurer la fiabilité des résultats en améliorant la passivation des électrodes négatives.

Les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ en cyclage et en puissance ne semblent pas dépendre de la température de calcination. Les différences de structure et de morphologie ne sont peut-être pas assez importantes pour induire des changements en électrochimie.

Enfin, le suivi structural de l'oxyde lamellaire obtenu à 1000 °C a pu être effectué à l'aide d'un rayonnement synchrotron qui a permis d'éviter les problèmes d'évolution rapide des phases. De fortes variations du paramètre de maille c ont pu être observées et peuvent expliquer en partie la faible stabilité en cyclage du matériau. La deuxième raison pouvant expliquer les problèmes de stabilité de l'oxyde est liée à la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel. En effet, lorsque la borne haute de coupure est abaissée à 4 V afin de s'affranchir de ce phénomène, une bonne stabilité est obtenue en dépit d'une capacité réversible réduite. Une nouvelle série d'expérimentations est programmée à l'ESRF et devrait permettre de mettre en application les propositions d'amélioration pouvant mener à un meilleur signal. Les éventuels changements structuraux dans toutes les directions pourront être observés.

Pour conclure sur ce chapitre intitulé « vers un système Na-ion », quelques systèmes complets oxyde lamellaire // carbone dur ont été testés en piles boutons. En raison d'une faible masse disponible par lot de synthèse de carbones durs et des nombreux tests préliminaires à effectuer, l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C a été cyclé face au carbone dur commercial de Kureha. Différents équilibrages, rapports entre la capacité surfacique de l'électrode négative et celle de l'électrode positive, ont été testés : 1,1 ; 1,5 et 2,4. La Figure 120 reporte les résultats en cyclage galvanostatique de ces trois systèmes complets.

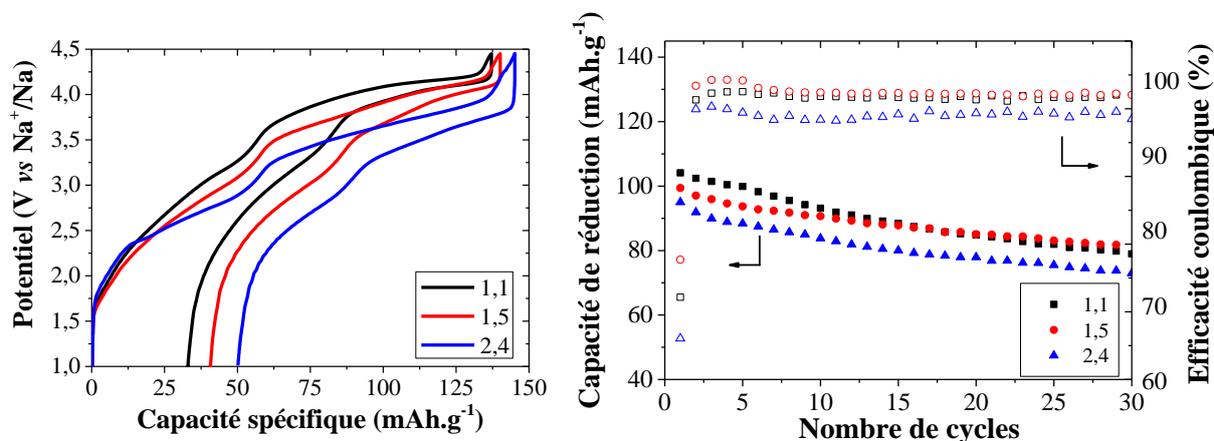


Figure 120. a) Courbes galvanostatiques et b) Performances en cyclage des systèmes complets oxyde lamellaire // carbone dur avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC:DMC (1:1) à 15,8 mA.g⁻¹

Ces premiers systèmes complets montrent que les équilibrages de 1,1 et 1,5 mènent aux meilleures efficacités coulombiques (98 %) et aux meilleures capacités réversibles. Cependant, au bout de 30 cycles, 22 % de la capacité de réduction atteinte au premier cycle est perdue. Lors de la première décharge, une densité d'énergie de 354 Wh.kg⁻¹ (basée sur la masse d'oxyde lamellaire) a pu être atteinte avec un équilibrage de 1,1. D'autres tests en systèmes complets sont prévus avec le meilleur carbone synthétisé pendant cette thèse, c'est-à-dire celui obtenu à une température de pyrolyse de 1600 °C.

Conclusions

Générales

Et

Perspectives

Conclusions générales et perspectives

Ces travaux de thèse ont permis d'aborder les différents éléments d'un accumulateur sodium-ion (Na-ion) dans sa globalité, à savoir les matériaux d'électrodes (positive et négative) et l'électrolyte. Le système oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$ (borne positive) // carbone dur issu de la pyrolyse de la cellulose (borne négative) contenant un électrolyte liquide 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) a été ciblé. Ce système semble parmi les plus prometteurs pour un potentiel déploiement de batteries Na-ion en raison des performances électrochimiques intéressantes qu'il peut délivrer et de l'abondance des ressources utilisées.

Concernant l'électrode négative, une cellulose synthétique a été utilisée afin d'établir clairement le lien entre ce précurseur, la température de pyrolyse et les performances électrochimiques du carbone dur résultant. L'influence de la température de pyrolyse sur les porosités et l'agencement des plans de graphène a pu être bien cernée grâce à de nombreuses techniques de caractérisation. Plus précisément, lorsque la température de pyrolyse augmente, les plans de graphène deviennent mobiles et tendent à s'aligner pour former de petits paquets de plans. En conséquence de ce réarrangement, la porosité, initialement externe, se ferme entre 1000 °C et 1150 °C. Cette porosité interne évolue également avec la température à travers une augmentation de la taille des micropores et une diminution de leur nombre. Ensuite, les différentes structures de carbone dur obtenues ont mené à des performances électrochimiques bien distinctes en termes de capacité réversible, de capacité irréversible au premier cycle et enfin de tenue en puissance. Les meilleures performances électrochimiques ont été atteintes pour le matériau obtenu à 1600 °C avec une capacité réversible stable d'environ 300 mAh.g⁻¹ sur 200 cycles, avec une efficacité coulombique initiale de 84 %. Un excellent comportement en puissance est également à relever où 90 % de la capacité obtenue à faibles densités de courant est maintenue à 1,86 A.g⁻¹. Ce composé peut ainsi représenter, dès à présent, un très bon matériau d'électrode négative pour batteries Na-ion.

Le carbone dur obtenu à la plus haute température (1600 °C) atteignant les meilleures performances électrochimiques, nous pouvons nous demander si un optimum n'est pas situé à plus hautes températures. Il serait en effet intéressant d'étudier la structure et les performances électrochimiques de matériaux carbonés obtenus à des températures plus élevées. Cette étude complémentaire nécessiterait l'utilisation d'un four en graphite dont ne dispose actuellement pas le laboratoire. Une autre perspective

serait de comprendre pourquoi, en spectroscopie Raman, le nombre de défauts structuraux (carbone sp^3) augmente avec la température de pyrolyse. Cette évolution, non intuitive, semble pourtant observée par plusieurs groupes de recherche. Afin de quantifier proprement les hybridations sp^2 et sp^3 du carbone, il serait intéressant de caractériser les carbones durs par spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Cette technique permettrait en effet de distinguer les deux hybridations qui donnent des signaux distincts.

A la suite de cette étude, les mécanismes d'insertion du sodium dans les différentes structures de carbones durs ont été étudiés. Les différentes techniques de caractérisation sélectionnées (diffusion des rayons X aux petits angles, XPS, microanalyse X, spectroscopie d'impédance) ont montré leur pertinence et leur complémentarité dans ces travaux de compréhension. En effet, de par ces analyses, l'influence de la structure a pu être sondée à différentes échelles d'observation, des micropores à l'électrode complète en passant par un ensemble de particules. En particulier, les deux carbones durs, notés HC1600 et HC700 tout au long du manuscrit, ont montré des comportements bien différents. Contrairement au composé HC700, les micropores sont toujours détectables et la diffusion n'est jamais limitante pendant toute la réduction du HC1600. L'insertion des ions semble ainsi favorisée avec des structures présentant une porosité interne importante. Ceci pourrait expliquer les fortes capacités obtenues pour ce composé. Ensuite, l'étude par microanalyse X entreprise sur le carbone HC1600 a montré une insertion inhomogène des ions sodium à l'échelle de plusieurs particules. Le potentiel de ce matériau ne serait peut-être pas entièrement exploité. Enfin, une dissolution partielle de la couche de passivation sur les électrodes négatives a été mise en lumière par XPS lors du premier cycle. Lorsque les carbones durs sont testés en piles boutons, une perte de capacité est visible sur les premiers cycles puis la capacité se stabilise. Une instabilité de la SEI pourrait peut-être expliquer cette chute initiale. Les performances électrochimiques de ces matériaux pourraient ainsi être améliorées en obtenant une SEI stable dès le premier cycle. Pour étudier cela, une corrélation entre les spectres XPS et les spectres d'impédance pourrait permettre de caractériser parfaitement cette couche de passivation pendant le cyclage. Dans un premier temps, une électrode de carbone dur peut être analysée par XPS et par spectroscopie d'impédance à différents potentiels pendant le premier cycle. Cette première série d'expériences permettrait d'évaluer la dissolution et l'évolution chimique de la SEI au cours de l'insertion et de la désinsertion des ions. Dans un second temps, les électrodes pourraient être analysées au bout de 5, 20 puis 50 cycles, par exemple, pour

pouvoir conclure quant à la stabilité en cyclage de la SEI. L'utilisation de l'XPS et de la spectroscopie d'impédance paraît une combinaison pertinente de techniques de caractérisation permettant de mieux appréhender la formation et la stabilité de la SEI^[248]. En parallèle de ces analyses, les échantillons peuvent être caractérisés par EDX afin de différencier les ions sodium insérés de façon réversible de ceux insérés de façon irréversible.

Dans cette thèse, le précurseur utilisé pour la synthèse de carbones durs étant commercial, il présente une cristallinité définie et une excellente pureté. Ainsi, aucun doute n'est à avoir concernant l'influence des impuretés. Néanmoins, l'utilisation de cellulose synthétique n'est pas forcément judicieuse en raison du coût de la ressource. Par conséquent, les biomasses telles que la paille de blé, les bois, certains déchets, etc pourraient être fortement valorisées en les utilisant comme précurseurs pour la synthèse de carbones durs. Or, comme reporté dans la littérature, l'influence des hétéroatomes et des impuretés sur la structure finale du carbone dur est connue mais encore bien mal comprise. Ces atomes supplémentaires peuvent influencer la porosité et la surface du matériau. Par conséquent, les performances électrochimiques pourraient être fortement impactées par ces éléments. Pour tenter de répondre à ces problématiques, j'ai été amenée récemment à co-encadrer un stage de Master 2 réalisé par Carolina Saavedra, sous la responsabilité de Capucine Dupont, au département des technologies de la biomasse et de l'hydrogène du CEA Grenoble. Toujours dans l'optique d'étudier l'influence des éléments contenus dans les échantillons, autres que le carbone, des travaux effectués en collaboration avec l'IS2M à Mulhouse sont en cours d'approfondissement pour établir un lien entre les groupements de surface et les performances électrochimiques. Ces travaux sont menés sur les carbones durs issus de la pyrolyse de cellulose afin d'étudier uniquement l'influence des groupements de surface formés par les hétéroatomes du précurseur.

L'exploitation des résultats de ces études complémentaires étant actuellement en cours, les conclusions n'ont pas été présentées dans le cadre de ce manuscrit.

Ensuite, les travaux sur l'oxyde lamellaire et l'électrolyte ont été menés en parallèle à cause du manque de reproductibilité des premiers tests électrochimiques de l'oxyde lamellaire. Des surcharges apparaissent lorsque le composé $\text{Na}_{0,6}\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$ est cyclé face à du sodium métal avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1). Cette oxydation

supplémentaire a été attribuée à la présence d'un produit de dégradation, appelé EGMC, formé suite à la réduction d'une molécule d'EC et d'une molécule de DMC. L'ajout de l'additif FEC a permis d'empêcher la formation de ce produit de dégradation et, par conséquent, aucun phénomène de surcharge n'a plus été observé par la suite. L'oxyde lamellaire a ainsi pu être testé en piles boutons en rajoutant 0,5 % m de FEC.

Bien qu'aucune activité électrochimique de l'EGMC n'ait été observée en voltampérométrie cyclique, ce produit de dégradation semble avoir un rôle néfaste lors d'un cyclage au-delà de 3 V vs Na⁺/Na. Une étude plus approfondie est ainsi nécessaire afin de mieux comprendre son rôle. Ensuite, nous avons pu voir que la quantité d'additif dépendait du design de cellules choisi. Ainsi, il est important de trouver une corrélation entre le volume d'électrolyte introduit dans une cellule, la surface de contact électrode/électrolyte et la quantité optimale d'additif à ajouter. Il faut également rappeler que le FEC mènerait à un dégagement gazeux, ce qui, selon les proportions de gaz dégagées, représenterait une conséquence fâcheuse d'un point de vue de la sécurité et de la gestion des gaz avec de possibles conséquences négatives sur les performances électrochimiques. Enfin, seul l'additif FEC a été étudié dans le cadre de cette thèse, mais il est également possible que d'autres additifs soient tout aussi efficaces que le FEC sans forcément conduire à des dégagements gazeux. Par ailleurs, une autre combinaison de solvants est également envisageable afin de ne pas former le produit de dégradation EGMC observé pour un mélange de carbonates linéaires et de carbonate d'éthylène (EC).

L'oxyde lamellaire a pu être étudié à différentes températures de calcination, entre 800 °C et 1000 °C. Des morphologies similaires ont été obtenues, ce qui a conduit à des performances électrochimiques en cyclage et en puissance comparables. Enfin, ce matériau a été étudié à différents potentiels par diffraction des rayons X. Un rayonnement synchrotron a été nécessaire afin de suivre les évolutions structurales du matériau pendant le cyclage. Les expériences réalisées à l'ESRF ont permis de suivre l'évolution du paramètre de maille *c* mais, malheureusement, très peu de pics ont pu être détectés. Ceci peut être attribué à la faible épaisseur et à la forte orientation préférentielle de l'électrode. Une augmentation de l'écart entre feuillets de métaux de transition a pu être suivie pendant toute la désinsertion des ions. Cependant, lors de la réduction, la distance inter feuillet ne revient pas à l'état initial, ce qui dénote un caractère partiellement réversible de l'évolution de la structure. La transition de

phase suspectée d'une géométrie prismatique à une géométrie octaédrique se déroulant au-dessus de 4 V n'a pu être observée.

Afin de discerner des pics en plus grand nombre et d'intensité plus élevée, une électrode épaisse et très légèrement pressée permettrait d'obtenir un signal de diffraction plus intense. De plus, l'utilisation d'un détecteur 2D, et non un détecteur ponctuel, augmenterait nettement l'intensité du signal grâce à un temps de comptage plus élevé. En effet, la gamme angulaire ($4^\circ - 22^\circ$ pour un faisceau d'énergie de 27 keV) étudiée avec le détecteur ponctuel pourrait être analysée en 1 seconde avec le détecteur 2D. Ainsi, un temps de comptage de 2 minutes seulement permettrait d'augmenter nettement le nombre de coups. Cependant, avec le détecteur 2D, la résolution angulaire est légèrement dégradée. Ceci ne devrait pas être un problème pour l'oxyde lamellaire étudié dans le cadre de cette thèse car les pics du matériau sont assez bien espacés les uns des autres. Ces propositions vont pouvoir être mises en œuvre grâce à un créneau sur la ligne de lumière au synchrotron de Grenoble prévu très prochainement.

Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse ont permis de cerner les problèmes de stabilité de l'oxyde lamellaire en cyclage mais aucune solution n'a pu être mise en place par manque de temps. Ainsi, pour la suite, un travail approfondi sur l'amélioration de la stabilité de ce matériau est nécessaire. L'incorporation de dopants tels que l'aluminium ou le magnésium pourrait stabiliser la structure en introduisant en faible proportion un élément abondant et peu cher^{[201],[202],[203],[132],[145]}. Des substitutions du nickel ou du manganèse par du fer peuvent être également envisagées afin d'éviter l'utilisation de nickel, élément relativement critique en termes d'abondance, et la présence des ions Mn^{3+} qui peuvent distordre la structure par effet Jahn-Teller.

Pour conclure, cette thèse a permis d'identifier un matériau d'électrode négative pertinent et un électrolyte approprié. Cependant, par manque de temps, la stabilité de l'oxyde lamellaire n'a pu être améliorée. Des systèmes complets Na-ion ont été testés en piles boutons mais les performances électrochimiques sont fortement dégradées à cause de l'électrode positive qui reste limitante. L'amélioration de la stabilité de l'oxyde lamellaire permettrait d'obtenir un système Na-ion très concurrentiel aux batteries Li-ion en termes de densités d'énergie et de puissance et de coût. De plus, une étude approfondie sur l'électrolyte peut être effectuée en système complet Na-ion afin d'observer la formation de l'EGMC et ses conséquences pendant le cyclage.

Conclusions générales et perspectives

D'un point de vue de la sécurité, une des voies d'amélioration possibles consiste à remplacer les électrolytes liquides souvent inflammables par des systèmes plus stables. Comme dans le cas des batteries Li-ion, l'utilisation d'électrodes solides (polymères ou céramiques) pourrait représenter une alternative très intéressante. A ce jour, certains électrolytes solides ont déjà atteint des conductivités ioniques proches de celles des liquides organiques (environ 1 mS.cm^{-1} contre 10 mS.cm^{-1} pour les liquides)^{[119],[120]}. Des études sur l'amélioration de ces valeurs de conductivité mais également sur la caractérisation de l'interface solide-solide (électrode-électrolyte) portent la communauté scientifique des batteries tout solide. L'idée ambitieuse serait de concevoir une batterie Na-ion tout solide comportant un carbone dur obtenu à partir de biomasse, un électrolyte solide et un oxyde lamellaire synthétisé avec des métaux de transition abondants. Les procédés de synthèse de ces trois matériaux devront également être prudemment investigués afin d'être concurrentiels en termes de coût. Ce point sera le plus pertinent pour un développement favorable de la technologie Na-ion.

Références

Références

- [1] Satie. Le stockage associé à la production d'électricité en réseau, Octobre 2003.
- [2] Edelstein S., 1 in 6 cars sold in 2020 must be electric to meet fuel-economy rules: study. Green Car Reports, Août 2016.
- [3] Normand J.M. L'avenir de l'automobile sera électrique. Le Monde, Juillet 2016.
- [4] Goonan. Lithium use in batteries: U.S. geological survey circular 1371. USGS, 2012.
- [5] La Rédaction. Cuivre, acier, aluminium, inox, or, argent, fer, zinc, plomb et ferraille : retrouvez les cours des métaux actualisés et l'historique des prix. Business, Juillet 2016.
- [6] Hong S.Y.; Kim Y.; Park Y.; Choi A.; Choi N.S.; Lee K.T. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions. *Energy Environ. Sci.*, 6:2067–2081, 2013.
- [7] La classification ADR
- [8] Scrosati B. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7-8):1623–1630, 2011.
- [9] Yoshio M.; Brodd R.J.; Kozawa A. *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [10] Wang Y.; Chen R.; Chen T.; Lv H.; Zhu G.; Ma L.; Wang C.; Jin Z.; Liu J. Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 4:103–129, 2016.
- [11] Knight J.C.; Therese S.; Manthiram A. On the utility of spinel oxide hosts for magnesium-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(41):22953–22961, 2015.
- [12] Yoo H.D.; Shterenberg A.; Gofer Y.; Gershinshy G.; Pour N.; Aurbach D. Mg rechargeable batteries: An on-going challenge. *Energy and Environmental Science*, 6(8):2265–2279, 2013.
- [13] Lin M.C.; Gong M.; Lu B.; Wu Y.; Wang D.Y.; Guan M.; Angell M.; Chen C.; Yang J.; Hwang B.J.; Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*, 520(7547):325–328, 2015.
- [14] Martinet S. Nouvelles générations des batteries des véhicules électriques et hybrides. *Techniques de l'ingénieur Innovations en énergie et environnement*, base documentaire : TIB503DUO.(ref. article : in203), 2016.
- [15] Doublet M.L. Batteries Li-ion: Conception theorique. *Techniques de l'Ingénieur*, 2009.
- [16] DGA. Quelques explications sur l'échelle des trl, 2009.

Références

- [17] Ponrouch A.; Monti D.; Boschini A.; Steen B.; Johansson P.; Palacin M.R. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1):22–42, 2015.
- [18] Palomares V.; Serras P.; Villaluenga I.; Hueso K.B.; Carretero-Gonzalez J.; Rojo T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy and Environmental Science*, 5(3):5884–5901, 2012.
- [19] Dahbi M.; Yabuuchi N.; Kubota K.; Tokiwa K.; Komaba S. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(29):15007–15028, 2014.
- [20] Irisarri E.; Ponrouch A.; Palacin M.R. Review-hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(14):A2476–A2482, 2015.
- [21] delaLlave E.; Borgel V.; Zinigrad E.; Chesneau F.F.; Hartmann P.; Sun Y.K.; Aurbach D.; Study of the most relevant aspects related to hard carbons as anode materials for Na-ion batteries, compared with Li-ion systems. *Israel Journal of Chemistry*, 2015.
- [22] Bommier C.; Ji X. Recent development on anodes for Na-ion batteries. *Israel Journal of Chemistry*, 55(5):486–507, 2015.
- [23] Tang J.; Dysart A.D.; Pol V.G. Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 9:34–41, 2015.
- [24] Balogun M.S.; Luo Y.; Qiu W.; Liu P.; Tong Y. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon*, 98:162–178, 2016.
- [25] Luo W.; Shen F.; Bommier C.; Zhu H.; Ji X.; Hu L. Na-ion battery anodes: Materials and electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, 49(2):231–240, 2016.
- [26] Jackle M.; Gross A. Microscopic properties of lithium, sodium, and magnesium battery anode materials related to possible dendrite growth. *Journal of Chemical Physics*, 141(17), 2014.
- [27] Hatchard T.D.; Obrovac M.N. Evaluation of electrolyte salts and solvents for Na-ion batteries in symmetric cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(10):A1748–A1752, 2014.
- [28] Zheng T.; Dahn J.R. *Carbon materials for advanced technologies*. T.D. Burchell, 1999.
- [29] Rudola A.; Saravanan K.; Mason C.W.; Balaya P. Na₂Ti₃O₇: An intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(7):2653–2662, 2013.
- [30] Guillou C.L.; Brunet F.; Irifune T.; Ohfuji H.; Rouzaud J.N. Nanodiamond nucleation below 2273 K at 15 GPA from carbons with different structural organizations. *Carbon*, 45(3):636–648, 2007.

Références

- [31] Zhang J.; Terrones M.; Park C.R.; Mukherjee R.; Monthieux M.; Koratkar N.; Kim Y.S.; Hurt R.; Frackowiak E.; Enoki T.; Chen Y.; Chen Y.; Bianco A. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon*, 98:708–732, 2016.
- [32] Bernier P.; Lefrant S. *Le Carbone Dans Tous Ses Etats*. Serge Lefrant, 1997.
- [33] Nobuhara K.; Nakayama H.; Nose M.; Nakanishi S.; Iba H. First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds. *Journal of Power Sources*, 243:585–587, 2013.
- [34] Cao Y.; Xiao L.; Sushko M.L.; Wang W.; Schwenzer B.; Xiao J.; Nie Z.; Saraf L.V.; Yang Z.; Liu J. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Letters*, 12(7):3783–3787, 2012.
- [35] Wen Y.; He K.; Zhu Y.; Han F.; Xu Y.; Matsuda I.; Ishii Y.; Cumings J.; Wang C. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 5, 2014.
- [36] Zhu Z.; Cheng F.; Hu Z.; Niu Z.; Chen J. Highly stable and ultrafast electrode reaction of graphite for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 293:626–634, 2015.
- [37] Jache B.; Adelhelm P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2014.
- [38] Palomares V.; Casas-Cabanas M.; Castillo-Martinez E.; Han M.H.; Rojo T. Update on Na-based battery materials: a growing research path. *Energy and Environmental Science*, 6(8):2312–2337, 2013.
- [39] Stevens D.A.; Dahn J.R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(4):1271–1273, 2000.
- [40] Mochida I.; Ku C.H.; Korai Y. Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches. *Carbon*, 39(3):399–410, 2001.
- [41] Salver-Disma F.; Tarascon J.M.; Clinard C.; Rouzaud J.N. Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. *Carbon*, 37(12):1941–1959, 1999.
- [42] Marsh H.; Rodríguez Reinoso F. *Activated Carbon*. Elsevier, 2006.
- [43] Thomas P.; Billaud D. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons. *Electrochimica Acta*, 47(20):3303–3307, 2002.
- [44] Zhang B.; Ghimbeu C.M.; Laberty C.; Vix-Guterl C.; Tarascon J.M. Correlation between microstructure and Na storage behavior in hard carbon. *Advanced Energy Materials*, 6(1), 2016.

Références

- [45] Komaba S.; Murata W.; Ishikawa T.; Yabuuchi N.; Ozeki T.; Nakayama T.; Ogata A.; Gotoh K.; Fujiwara K. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 21(20):3859–3867, 2011.
- [46] Stevens D.A.; Dahn J.R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(8):A803–A811, 2001.
- [47] Hori H.; Shikano M.; Kobayashi H.; Koike S.; Sakaebe H.; Saito Y.; Tatsumi K.; Yoshikawa H.; Ikenaga E. Analysis of hard carbon for lithium-ion batteries by hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 242:844–847, 2013.
- [48] Kim S.W.; Seo D.H.; Ma X.; Ceder G.; Kang K. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7):710–721, 2012.
- [49] Bommier C.; Surta T. W.; Dolgos M.; Ji X. New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon. *Nano Letters*, 15(9):5888–5892, 2015.
- [50] Tsai P.C.; Chung S.C.; Lin S.K.; Yamada A. Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18):9763–9768, 2015.
- [51] Yin L.; Wang H.; Han C.; Kang Y.M.; Ma X.; Xie H.; Wu M.; Self-assembly of disordered hard carbon/graphene hybrid for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 305:156–160, 2016.
- [52] Stevens D.A.; Dahn J.R. In situ small-angle X-ray scattering study of sodium insertion into a nanoporous carbon anode material within an operating electrochemical cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(12):4428–4431, 2000.
- [53] Raccichini R.; Varzi A.; Passerini S.; Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3):271–279, 2015.
- [54] Gotoh K.; Ishikawa T.; Shimadzu S.; Yabuuchi N.; Komaba S.; Takeda K.; Goto A.; Deguchi K.; Ohki S.; Hashi K.; Shimizu T.; Ishida H. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery. *Journal of Power Sources*, 225:137–140, 2013.
- [55] Lotfabad E.M.; Ding J.; Cui K.; Kohandehghan A.; Kalisvaart W.P.; Hazelton M.; Mitlin D. High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels. *ACS Nano*, 8(7):7115–7129, 2014.
- [56] Lotfabad E.M.; Kalisvaart P.; Kohandehghan A.; Karpuzov D.; Mitlin D. Origin of non-SEI related coulombic efficiency loss in carbons tested against Na and Li. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(46):19685–19695, 2014.

- [57] Iermakova D.I.; Dugas R.; Palacin M.R.; Ponrouch A. On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(13):A7060–A7066, 2015.
- [58] Alonso-Morales N.; Gilarranz M.A. ; Heras F.; Rodriguez J.J.; Eser S. Effects of heat treatment on the structure of LDPE-derived solid carbons. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3):1126–1136, 2011.
- [59] Buiel E.R.; George A. E.; Dahn J.R. Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose. *Carbon*, 37(9):1399–1407, 1999.
- [60] Wornat M.J.; Hurt R.H.; Yang N.Y.C; Headley T.J. Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combustion and Flame*, 100(1-2):131–143, 1995.
- [61] Gibaud A.; Xue J. S.; Dahn J.R. A small angle X-ray scattering study of carbons made from pyrolyzed sugar. *Carbon*, 34(4):499–503, 1996.
- [62] Pol V.G.; Wen J.; Lau K.C.; Callear S.; Bowron D.T.; Lin C.K.; Deshmukh S.A.; Sankaranarayanan S.; Curtiss L.A.; David W.I.F.; Miller D.J.; Thackeray M.M. Probing the evolution and morphology of hard carbon spheres. *Carbon*, 68:104–111, 2014.
- [63] Wang X.; Liu G.; Iwao T.; Okubo M.; Yamada A. Role of ligand-to-metal charge transfer in O3-type NaFeO₂-NaNiO₂ solid solution for enhanced electrochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(6):2970–2976, 2014.
- [64] Marcus B.; Fayette L.; Mermoux M.; Abello L.; Lucazeau G. Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 76(6):3463–3470, 1994.
- [65] Zaida A.; Bar-Ziv E.; Radovic L.R.; Lee Y.J. Further development of Raman microprobe spectroscopy for characterization of char reactivity. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 II:1881–1887, 2007.
- [66] Azargohar R.; Nanda S.; Kozinski J.A.; Dalai A.K.; Sutarto R. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from canadian waste biomass. *Fuel*, 125:90–100, 2014.
- [67] Ponrouch A.; Goni A.R.; Palacin M.R. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 27:85–88, 2013.
- [68] Slater M.D.; Kim D.; Lee E.; Johnson C.S. Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2012.
- [69] Xing W.; Xue J.S.; Dahn J.R. Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(10):3046–3052, 1996.

Références

- [70] Xing W.; Dahn J.R. Study of irreversible capacities for Li insertion in hard and graphitic carbons. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(4):1195–1201, 1997.
- [71] Bommier C.; Luo W.; Gao W.Y.; Greaney A.; Ma S.; Ji X. Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements. *Carbon*, 76:165–174, 2014.
- [72] Sun N.; Liu H.; Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(41):20560–20566, 2015.
- [73] Yang J.; Zhou X.Y.; Li J.; Zou Y.L.; Tang J.J. Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 135(2-3):445–450, 2012.
- [74] Xue J.S.; Dahn J.R. Dramatic effect of oxidation on lithium insertion in carbons made from epoxy resins. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(11):3668–3677, 1995.
- [75] Wu L.; Buchholz D.; Bresser D.; Chagas L.; Passerini S. Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes. *Journal of Power Sources*, 251:379–385, 2014.
- [76] Wang H.G.; Wu Z.; Meng F.L.; Ma D.L.; Huang X.L.; Wang L.M.; Zhang X.B. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 6(1):56–60, 2013.
- [77] Wu D.; Li X.; Xu B.; Twu N.; Liu L.; Ceder G. NaTiO₂: A layered anode material for sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 8(1):195–202, 2015.
- [78] Kikuchi T.; Kurakane K.; Yamamoto T.; Hattori T.; Makidera M. Nonaqueous electrolyte secondary battery, electrode and carbon material, 2010.
- [79] Zhao J.; Zhao L.; Chihara K.; Okada S.; Yamaki J.i.; Matsumoto S.; Kuze S.; Nakane K. Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013.
- [80] Syuji M.; Aisaku N.; Akio H. Kazuhiro, S.; Mariko M. Negative electrode material for nonaqueous electrolyte secondary battery of high input/output current, method for producing the same and battery employing negative electrode material, 03 2005.
- [81] Kazhiko S.; Hajime K.; Kenjiro H.; Michihisa M. Method for producing negative electrode carbon material, 07 2009; WO2010073931
- [82] Babu R.S.; Pyo M. Hard carbon and carbon nanotube composites for the improvement of low-voltage performance in Na ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(6):A1045–A1050, 2014.
- [83] Peters J.; Buchholz D.; Passerini S.; Weil M. Life cycle assessment of sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 9:1744–1751, 2016.

Références

- [84] Yao Y.; Wu F. Naturally derived nanostructured materials from biomass for rechargeable lithium/sodium batteries. *Nano Energy*, 17:91–103, 2015.
- [85] Lv W.; Wen F.; Xiang J.; Zhao J.; Li L.; Wang L.; Liu Z.; Tian Y. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries. *Electrochimica Acta*, 176:533–541, 2015.
- [86] Kim N.R.; Yun Y.S.; Song M.Y.; Hong S.J.; Kang M.; Leal C.; Park Y.W.; Jin H.J.; Citrus-peel-derived, nanoporous carbon nanosheets containing redox-active heteroatoms for sodium-ion storage. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(5):3175–3181, 2016.
- [87] Doeff M.M.; Ma Y.; Visco S. J.; De jonghe L. C. Electrochemical insertion of sodium into carbon. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(12):L169–L170, 1993.
- [88] Luo X.F.; Yang C.H.; Peng Y.Y.; Pu N.W.; Ger M.D.; Hsieh C.T.; Chang J.K.; Graphene nanosheets, carbon nanotubes, graphite, and activated carbon as anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(19):10320–10326, 2015.
- [89] Alcantara R.; Jimenez-Mateos J.M. ; Lavela P.; Tirado J.L. Carbon black: A promising electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 3(11):639–642, 2001.
- [90] Wang Y.X.; Chou S.L.; Liu H.K.; Dou S.X. Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage. *Carbon*, 57:202–208, 2013.
- [91] Zhou X.; Zhu X.; Liu X.; Xu Y.; Liu Y.; Dai Z.; Bao J. Ultralong cycle life sodium-ion battery anodes using a graphene-templated carbon hybrid. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(39):22426–22431, 2014.
- [92] Ponrouch A.; Marchante E.; Courty M.; Tarascon J.M.; Palacin M.R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 5(9):8572–8583, 2012.
- [93] Qian J.; Chen Y.; Wu L.; Cao Y.; Ai X.; Yang H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for na-ion batteries. *Chemical Communications*, 48(56):7070–7072, 2012.
- [94] Xiao L.; Cao Y.; Xiao J.; Wang W.; Kovarik L.; Nie Z.; Liu J. High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications. *Chemical Communications*, 48(27):3321–3323, 2012.
- [95] Wang J.W.; Liu X.H.; Mao S.X.; Huang J.Y. Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction. *Nano Letters*, 12(11):5897–5902, 2012.
- [96] Darwiche A.; Marino C.; Sougrati M.T.; Fraise B.; Stievano L.; Monconduit L. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An

Références

unexpected electrochemical mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 134(51):20805–20811, 2012.

[97] Darwiche A.; Sougrati M.T.; Fraisse B.; Stievano L.; Monconduit L. Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 32:18–21, 2013.

[98] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10):4303–4417, 2004.

[99] Aurbach D.; Gottlieb H. The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems. *Electrochimica Acta*, 34(2):141–156, 1989.

[100] Aurbach D.; Gofer Y. Behavior of lithium electrodes in mixtures of alkyl carbonates and ethers. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(12):3529–3536, 1991.

[101] Aurbach D.; Gofer Y.; Ben-Zion M.; Aped P.; The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 339(1-2):451–471, 1992.

[102] Takeuchi E.S.; Gan H.; Palazzo M.; Leising R.A.; Davis S.M. Anode passivation and electrolyte solvent disproportionation: Mechanism of ester exchange reaction in lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(6):1944–1948, 1997.

[103] Marom R.; Amalraj S.F.; Leifer N.; Jacob D.; Aurbach D. A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27):9938–9954, 2011.

[104] Gachot G.; Grugeon S.; Armand M.; Pilard S.; Guenot P.; Tarascon J.M.; Laruelle S. Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *Journal of Power Sources*, 178(1):409–421, 2008.

[105] Gachot G.; Ribière P.; Mathiron D.; Grugeon S.; Armand M.; Leriche J.B.; Pilard S.; Laruelle S. Gas chromatography/mass spectrometry as a suitable tool for the Li-ion battery electrolyte degradation mechanisms study. *Analytical Chemistry*, 83(2):478–485, 2011.

[106] Marom R.; Haik O.; Aurbach D.; Halalay I.C. Revisiting LiClO₄ as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(8):A972–A983, 2010.

[107] Eshetu G.G.; Grugeon S.; Kim H.; Jeong S.; Wu L.; Gachot G.; Laruelle S.; Armand M.; Passerini S. Comprehensive insights into the reactivity of electrolytes based on sodium ions. *ChemSusChem*, 9(5):462–471, 2016.

[108] Yoshida H.; Fukunaga T.; Hazama T.; Terasaki M.; Mizutani M.; Yamachi M. Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *Journal of Power Sources*, 68(2):311–315, 1997.

Références

- [109] Sasaki T.; Abe T.; Iriyama Y.; Inaba M.; Ogumi Z. Formation mechanism of alkyl dicarbonates in Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 150(1-2):208–215, 2005.
- [110] Komaba S.; Ishikawa T.; Yabuuchi N.; Murata W.; Ito A.; Ohsawa Y. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(11):4165–4168, 2011.
- [111] Ponrouch A.; Dedryvere R.; Monti D.; Demet A. E.; Ateba Mba J. M.; Croguennec L.; Masquelier C.; Johansson P.; Palacin M. R. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy Environ. Sci.*, 6:2361–2369, 2013.
- [112] Senguttuvan P.; Rouse G.; Arroyo Y.; De Dompablo M.E.; Vezin H.; Tarascon J.M.; Palacin M.R. Low-potential sodium insertion in a nasicon-type structure through the Ti(III)/Ti(II) redox couple. *Journal of the American Chemical Society*, 135(10):3897–3903, 2013.
- [113] Dahbi M.; Ghamouss F.; Tran-Van F.; Lemordant D.; Anouti M. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage. *Journal of Power Sources*, 196(22):9743–9750, 2011.
- [114] Matsumoto K.; Inoue K.; Nakahara K.; Yuge R.; Noguchi T.; Utsugi K. Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte. *Journal of Power Sources*, 231:234–238, 2013.
- [115] Seh Z.W.; Sun J.; Sun Y.; Cui Y. A highly reversible room-temperature sodium metal anode. *ACS Central Science*, 1(8):449–455, 2015.
- [116] Patel M.; Chandrappa K.G.; Bhattacharyya A.J. Increasing ionic conductivity of polymer-sodium salt complex by addition of a non-ionic plastic crystal. *Solid State Ionics*, 181(17-18):844–848, 2010.
- [117] Kumar D.; Hashmi S.A. Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 181(8-10):416–423, 2010.
- [118] Oudenhoven J.F.M.; Baggetto L.; Notten P.H.L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts. *Advanced Energy Materials*, 1(1):10–33, 2011.
- [119] Guin M.; Tietz F.; Guillon O. New promising nasicon material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of Na_{3+x}Sc₂Si_xP_{3-x}O₁₂. *Solid State Ionics*, 293:18–26, 2016.
- [120] Wang H.; Chen Y.; Hood Z.D.; Sahu G.; Pandian A.S.; Keum J.K.; An K.; Liang C. An air-stable Na₃SbS₄ superionic conductor prepared by a rapid and economic synthetic procedure. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(30):8551–8555, 2016.

Références

- [121] Takenaka N.; Sakai H.; Suzuki Y.; Uppula P.; Nagaoka M. A computational chemical insight into microscopic additive effect on solid electrolyte interphase film formation in sodium-ion batteries: Suppression of unstable film growth by intact fluoroethylene carbonate. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(32):18046–18055, 2015.
- [122] Dahbi M.; Violleau D.; Ghamouss F.; Jacquemin J.; Tran-Van F.; Lemordant D.; Anouti M. Interfacial properties of LiTFSI and LiPF₆-based electrolytes in binary and ternary mixtures of alkylcarbonates on graphite electrodes and celgard separator. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(14):5240–5245, 2012.
- [123] Zhang S.S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2 SPEC. ISS.):1379–1394, 2006.
- [124] Feng J.; An Y.; Ci L.; Xiong S. Nonflammable electrolyte for safer non-aqueous sodium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(28):14539–14544, 2015.
- [125] Markevich E.; Salitra G.; Fridman K.; Sharabi R.; Gershinshy G.; Garsuch A.; Semrau G.; Schmidt M.A.; Aurbach D. Fluoroethylene carbonate as an important component in electrolyte solutions for high-voltage lithium batteries: Role of surface chemistry on the cathode. *Langmuir*, 30(25):7414–7424, 2014.
- [126] Webb S.A.; Baggetto L.; Bridges C.A.; Veith G.M. The electrochemical reactions of pure indium with Li and Na: Anomalous electrolyte decomposition, benefits of FEC additive, phase transitions and electrode performance. *Journal of Power Sources*, 248:1105–1117, 2014.
- [127] Vogt L.O.; El Kazzi M.; Jamstorp Berg E.; Pèrez Villar S.; Novak P.; Villeveille C. Understanding the interaction of the carbonates and binder in Na-ion batteries: A combined bulk and surface study. *Chemistry of Materials*, 27(4):1210–1216, 2015.
- [128] Li Y.; Xu S.; Wu X.; Yu J.; Wang Y.; Hu Y.S.; Li H.; Chen L.; Huang X. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1):71–77, 2015.
- [129] Xu J.; Lee D.H.; Meng Y.S. Recent advances in sodium intercalation positive electrode materials for sodium ion batteries. *Functional Materials Letters*, 6(1), 2013.
- [130] Bains J. *Optimisation de matériaux lamellaires d'électrode positive pour batteries lithium-ion de type $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ via une modification de surface ou une substitution cationique*. PhD thesis, ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES, 2009.
- [131] Delmas C.; Fouassier C.; Hagemuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C*, 99(1-4):81 – 85, 1980.

- [132] Han M.H.; Gonzalo E.; Singh G.; Rojo T. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 8(1):81–102, 2015.
- [133] Clément R.J.; Bruce P.G.; Grey C.P. Review-manganese-based P2-type transition metal oxides as sodium-ion battery cathode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(14):A2589–A2604, 2015.
- [134] Cabana J.; Chernova N.A.; Xiao J.; Roppolo M.; Aldi K.A.; Whittingham M.S.; Grey C.P. Study of the transition metal ordering in layered $\text{Na}_x\text{Ni}_{x/2}\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($2/3 \leq x \leq 1$) and consequences of Na/Li exchange. *Inorganic Chemistry*, 52(15):8540–8550, 2013.
- [135] Levi E.; Aurbach D. Lattice strains in the layered Mn, Ni and Co oxides as cathode materials in Li and Na batteries. *Solid State Ionics*, 264:54–68, 2014.
- [136] Mendiboure A.; Delmas C.; Hagemuller P. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO_2 bronzes. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(3):323–331, 1985.
- [137] Lu Z.; Dahn J.R. In situ X-ray diffraction study of P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(11):A1225–A1229, 2001.
- [138] Alcantara R.; Lavela P.; Tirado J.L.; Zhecheva E.; Stoyanova R. Recent advances in the study of layered lithium transition metal oxides and their application as intercalation electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3(3):121–134, 1999.
- [139] Caballero A.; Hernan L.; Morales J.; Sanchez L.; Santos Pena J.; Aranda M.A.G. Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2- $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells. *Journal of Materials Chemistry*, 12(4):1142–1147, 2002.
- [140] Lee D.H.; Xu J.; Meng Y.S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9):3304–3312, 2013.
- [141] Yabuuchi N.; Hara R.; Kajiyama M.; Kubota K.; Ishigaki T.; Hoshikawa A.; Komaba S. New O2/P2-type Li-excess layered manganese oxides as promising multi-functional electrode materials for rechargeable Li/Na batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(13), 2014.
- [142] Yabuuchi, N.; Kajiyama M.; Iwatate J.; Nishikawa H.; Hitomi S.; Okuyama R.; Usui R.; Yamada Y.; Komaba S. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from Earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature Materials*, 11(6):512–517, 2012.
- [143] Kundu D.; Talaie E.; Duffort V.; Nazar L.F. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(11):3432–3448, 2015.

- [144] Medarde M.; Mena M.; Gavilano J.L.; Pomjakushina E.; Sugiyama J.; Kamazawa K.; Pomjakushin V.Y.; Sheptyakov D.; Batlogg B.; Ott H.R.; Mansson M.; Juranyi F. 1D to 2D Na⁺ ion diffusion inherently linked to structural transitions in Na_{0.7}CoO₂. *Physical Review Letters*, 110(26), 2013.
- [145] Wang Y.; Xiao R.; Hu Y.S.; Avdeev M.; Chen L. P2-Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O₂ cation-disordered electrode for high-rate symmetric rechargeable sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 6, 2015.
- [146] Kim S.; Ma X.; Ong S.P.; Ceder G. A comparison of destabilization mechanisms of the layered Na_xMO₂ and Li_xMO₂ compounds upon alkali de-intercalation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(44):15571–15578, 2012.
- [147] Delmas C.; Braconnier J.J.; Fouassier C.; Hagenmuller P. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes. *Solid State Ionics*, 3-4(C):165–169, 1981.
- [148] Braconnier J.J.; Delmas C.; Hagenmuller P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCoO₂ et Na_xNiO₂. *Materials Research Bulletin*, 17(8):993–1000, 1982.
- [149] Didier C.; Guignard M.; Denage C.; Szajwaj O.; Ito S.; Saadoun I.; Darriet J.; Delmas C. Electrochemical Na-deintercalation from Na_xVO₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(5):A75–A78, 2011.
- [150] Didier C.; Guignard M.; Darriet J.; Delmas C. O3-Na_xVO₂ system: A superstructure for Na_{1/2}VO₂. *Inorganic Chemistry*, 51(20):11007–11016, 2012.
- [151] Myung S.T.; Komaba S.; Hirosaki N.; Kumagai N.; Arai K.; Kodama R.; Nakai I. Structural investigation of layered Li_{1-δ}Mn_xCr_{1-x}O₂ by Xanes and in situ XRD measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(12):A1560–A1568, 2003.
- [152] Komaba S.; Takei C.; Nakayama T.; Ogata A.; Yabuuchi N. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO₂ vs. LiCrO₂. *Electrochemistry Communications*, 12(3):355–358, 2010.
- [153] Reed J.; Ceder G. Role of electronic structure in the susceptibility of metastable transition-metal oxide structures to transformation. *Chemical Reviews*, 104(10):4513–4533, 2004.
- [154] Takeda Y.; Nakahara K.; Nishijima M.; Imanishi N.; Yamamoto O.; Takano M.; Kanno R. Sodium deintercalation from sodium iron oxide. *Materials Research Bulletin*, 29(6):659–666, 1994.
- [155] Kataoka R.; Kuratani K.; Kitta M.; Takeichi N.; Kiyobayashi T.; Tabuchi M. Influence of the preparation methods on the electrochemical properties and structural changes of alpha-sodium iron oxide as a positive electrode material for rechargeable sodium batteries. *Electrochimica Acta*, 182:871–877, 2015.

Références

- [156] Yabuuchi N.; Yoshida H.; Komaba S. Crystal structures and electrode performance of α -NaFeO₂ for rechargeable sodium batteries. *Electrochemistry*, 80(10):716–719, 2012.
- [157] Aryanpour M.; Miara L.; Ryu Y.G. Staging and in-plane superstructures formed in layered NaMO₂ M = Sc, Ti, V, Cr, Mn during Na de-intercalation: A computational study. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(4):A511–A519, 2015.
- [158] Yabuuchi N.; Komaba S. Recent research progress on iron- and manganese-based positive electrode materials for rechargeable sodium batteries. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(4), 2014.
- [159] Hamani D.; Ati M.; Tarascon J.M.; Rozier P. Na_xVO₂ as possible electrode for Na-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 13(9):938 – 941, 2011.
- [160] Guignard M.; Didier C.; Darriet J.; Bordet P.; Elkaïm E.; Delmas C. P2-Na_xVO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. *Nature Materials*, 12(1):74–80, 2013.
- [161] Onoda M. Geometrically frustrated triangular lattice system Na_xVO₂: Superparamagnetism in x = 1 and trimerization in x ~ 0.7. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(14), 2008.
- [162] Maazaz A.; Delmas C.; Hagemuller P. A study of the Na_xTiO₂ system by electrochemical deintercalation. *Journal of Inclusion Phenomena*, 1(1):45–51, 1983.
- [163] Xiong H.; Slater M.D.; Balasubramanian M.; Johnson C.S.; Rajh T. Amorphous TiO₂ nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(20):2560–2565, 2011.
- [164] Ramadoss A.; Kim S.J. Vertically aligned TiO₂ nanorod arrays for electrochemical supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 561:262–267, 2013.
- [165] Ding J.J.; Zhou Y.N.; Sun Q.; Fu Z.W. Cycle performance improvement of NaCrO₂ cathode by carbon coating for sodium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 22(1):85–88, 2012.
- [166] Hu S.K.; Cheng G.H.; Cheng M.Y.; Hwang B.J.; Santhanam R. Cycle life improvement of ZrO₂-coated spherical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 188(2):564–569, 2009.
- [167] Yu C.Y.; Park, J.S.; Jung H.G.; Chung K.Y.; Aurbach D.; Sun Y.K.; Myung S.T. NaCrO₂ cathode for high-rate sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 8(7):2019–2026, 2015.
- [168] Vassilaras P.; Ma X.; Li X.; Ceder G. Electrochemical properties of monoclinic NaNiO₂. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2):A207–A211, 2013.

Références

- [169] Molenda J. Correlation between electronic and electrochemical properties of A_xMO_2 -type electrode materials. electronic criterion. *Solid State Ionics*, 21(4):263–272, 1986.
- [170] Molenda J.; Stoklosa A. Electronic and electrochemical properties of nickel bronze, Na_xNiO_2 . *Solid State Ionics*, 38(1-2):1–4, 1990.
- [171] Han M.H.; Gonzalo E.; Casas-Cabanas M.; Rojo T. Structural evolution and electrochemistry of monoclinic $NaNiO_2$ upon the first cycling process. *Journal of Power Sources*, 258:266–271, 2014.
- [172] Molenda J.; Delmas C.; Dordor P.; Stoklosa A. Transport properties of Na_xCoO_{2-y} . *Solid State Ionics*, 12(C):473–477, 1984.
- [173] Molenda J.; Delmas C.; Hagenmuller P. Electronic and electrochemical properties of Na_xCoO_{2-y} cathode. *Solid State Ionics*, 9-10(PART 1):431–435, 1983.
- [174] Berthelot R.; Carlier D.; Delmas C. Electrochemical investigation of the P2- Na_xCoO_2 phase diagram. *Nature Materials*, 10(1):74–80, 2011.
- [175] Yoncheva M.; Stoyanova R.; Zhecheva E.; Kuzmanova E.; Sendova-Vassileva M.; Nihtianova D.; Carlier D.; Guignard M.; Delmas C. Structure and reversible lithium intercalation in a new P'3-phase: $Na_{2/3}Mn_{1-y}Fe_yO_2$ ($y = 0, 1/3, 2/3$). *Journal of Materials Chemistry*, 22(44):23418–23427, 2012.
- [176] Velikokhatnyi O.; Chang C.C.; Kumta P.N. Phase stability and electronic structure of $NaMO_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(9):A1262–A1266, 2003.
- [177] Li X.; Ma X.; Su D.; Liu L.; Chisnell R.; Ong S.P.; Chen H.; Toumar A.; Idrobo J.-C.; Lei Y.; Bai J.; Wang F.; Lynn J.W.; Lee Y.S.; Ceder G. Direct visualization of the Jahn-Teller effect coupled to Na ordering in $Na_{5/8}MnO_2$. *Nature Materials*, 13(6):586–592, 2014.
- [178] Billaud J.; Clément R.J.; Armstrong A.R.; Canales-Vazquez J.; Rozier P.; Grey C.P.; Bruce P.G. β - $NaMO_2$: A high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 136(49):17243–17248, 2014.
- [179] Sauvage F.; Laffont L.; Tarascon J.M.; Baudrin E. Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $Na_{0.44}MnO_2$. *Inorganic Chemistry*, 46(8):3289–3294, 2007.
- [180] Parant J.P.; Olazcuaga R.; Devalette M.; Fouassier C.; Hagenmuller P.; Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *Journal of Solid State Chemistry*, 3(1):1–11, 1971.
- [181] Ma X.; Chen H.; Ceder G. Electrochemical properties of monoclinic $NaMnO_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(12):A1307–A1312, 2011.
- [182] Zhao J.; Zhao L.; Dimov N.; Okada S.; Nishida T. Electrochemical and thermal properties of α - $NaFeO_2$ cathode for Na-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(5):A3077–A3081, 2013.

Références

- [183] Lee E.; Brown D.E.; Alp E.E.; Ren Y.; Lu J.; Woo J.J.; Johnson C.S. New insights into the performance degradation of Fe-based layered oxides in sodium-ion batteries: Instability of Fe³⁺/Fe⁴⁺ redox in α -NaFeO₂. *Chemistry of Materials*, 27(19):6755–6764, 2015.
- [184] Paulsen J.M.; Dahn J.R. Studies of the layered manganese bronzes, Na_{2/3}[Mn_{1-x}M_x]O₂ with O = Co, Ni, Li, and Li_{2/3}[Mn_{1-x}M_x]O₂ prepared by ion-exchange. *Solid State Ionics*, 126(1):3–24, 1999.
- [185] Thorne J.S.; Dunlap R.A.; Obrovac M.N. Structure and electrochemistry of Na_xFe_xMn_{1-x}O₂ (1.0 ≤ x ≤ 0.5) for Na-ion battery positive electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2):A361–A367, 2013.
- [186] Mortemard De Boisse B.; Carlier D.; Guignard M.; Bourgeois L.; Delmas C. P2-Na_xMn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ phase used as positive electrode in Na batteries: Structural changes induced by the electrochemical (de)intercalation process. *Inorganic Chemistry*, 53(20):11197–11205, 2014.
- [187] Xu J.; Chou S.L.; Wang J.L.; Liu H.K.; Dou S.X. Layered P2-Na_{0.66}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 1(2):371–374, 2014.
- [188] Dollé M.; Patoux S.; Doeff M.M. Layered manganese oxide intergrowth electrodes for rechargeable lithium batteries. 1. substitution with Co or Ni. *Chemistry of Materials*, 17(5):1036–1043, 2005.
- [189] Lu Z.; Donaberger R.A.; Dahn J.R. Superlattice ordering of Mn, Ni, and Co in layered alkali transition metal oxides with P2, P3, and O3 structures. *Chemistry of Materials*, 12(12):3583–3590, 2000.
- [190] Gonzalo E.; Han M.H.; Lopez Del Amo J.M.; Acebedo B.; Casas-Cabanas-M.; Rojo T. Synthesis and characterization of pure P2- and O3- Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O₂ as cathode materials for Na ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43):18523–18530, 2014.
- [191] Paulsen J.M.; Donaberger R.A.; Dahn J.R. Layered T2-, O6-, O2-, and P2-type A_{2/3}[M²⁺_{1/3}M⁴⁺_{2/3}]O₂ bronzes, A = Li, Na; M²⁺ = Ni, Mg; M = Mn, Ti. *Chemistry of Materials*, 12(8):2257–2267, 2000.
- [192] Carlier D.; Cheng J.H.; Berthelot R.; Guignard M.; Yoncheva M.; Stoyanova R.; Hwang B.J.; Delmas C. The P2-Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ phase: Structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery. *Dalton Transactions*, 40(36):9306–9312, 2011.
- [193] Boulineau A. *Contribution à la compréhension de la structure de Li2MnO3, de ses défauts et de phases dérivées*. PhD thesis, ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES, 2008.

- [194] Komaba S.; Yabuuchi N.; Nakayama T.; Ogata A.; Ishikawa T.; Nakai I. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery. *Inorganic Chemistry*, 51(11):6211–6220, 2012.
- [195] Wang H.D.; Liu J.H.; Zhang X.; Song Y. Raman measurements of optical absorption and heat transfer coefficients of a single carbon fiber in atmosphere environment. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 70:40–45, 2014.
- [196] Sathiya M.; Hemalatha K.; Ramesha K.; Tarascon J.M.; Prakash A.S. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 24(10):1846–1853, 2012.
- [197] Yuan D.; He W.; Pei F.; Wu F.; Wu Y.; Qian J.; Cao Y.; Ai X.; Yang H. Synthesis and electrochemical behaviors of layered $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(12):3895–3899, 2013.
- [198] Kim D.; Lee E.; Slater M.; Lu W.; Rood S.; Johnson C.S. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for na-ion battery application. *Electrochemistry Communications*, 18(1):66–69, 2012.
- [199] Yuan D.; Hu X.; Qian J.; Pei F.; Wu F.; Mao R.; Ai X.; Yang H.; Cao Y. P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode material with high-capacity for sodium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 116:300–305, 2014.
- [200] Hasa I.; Buchholz D.; Passerini S.; Scrosati B.; Hassoun J. High performance $\text{Na}_{0.5}[\text{Ni}_{0.23}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.63}]\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(15), 2014.
- [201] Kim D.; Kang S.H.; Slater M.; Rood S.; Vaughey J.T.; Karan N.; Balasubramanian M.; Johnson C.S. Enabling sodium batteries using lithium-substituted sodium layered transition metal oxide cathodes. *Advanced Energy Materials*, 1(3):333–336, 2011.
- [202] Karan N.K.; Slater M.D.; Dogan F.; Kim D.; Johnson C.S.; Balasubramanian M. Operando structural characterization of the lithium-substituted layered sodium-ion cathode material P2- $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(6):A1107–A1115, 2014.
- [203] Lee E.; Lu J.; Ren Y.; Luo X.; Zhang X.; Wen J.; Miller D.; DeWahl A.; Hackney S.; Key B.; Kim D.; Slater M.D.; Johnson C.S. Layered P2/O3 intergrowth cathode: Toward high power Na-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(17), 2014.
- [204] Xu J.; Lee D.H.; Clément R.J.; Yu X.; Leskes M.; Pell A.J.; Pintacuda G.; Yang X.Q.; Grey C.P.; Meng Y.S. Identifying the critical role of Li substitution in P2- $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 26(2):1260–1269, 2014.

Références

- [205] Billaud J.; Singh G.; Armstrong A.R.; Gonzalo E.; Roddatis V.; Armand M.; Rojo T.; Bruce P.G. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$: A high capacity cathode for sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 7(4):1387–1391, 2014.
- [206] Yabuuchi N.; Hara R.; Kubota K.; Paulsen J.; Kumakura S.; Komaba S. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(40):16851–16855, 2014.
- [207] Yu H.; Guo S.; Zhu Y.; Ishida M.; Zhou H. Novel titanium-based O3-type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for sodium ion batteries. *Chemical Communications*, 50(4):457–459, 2014.
- [208] Yoshida H.; Yabuuchi N.; Kubota K.; Ikeuchi I.; Garsuch A.; Schulz-Dobrick M.; Komaba S. P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries. *Chemical Communications*, 50(28):3677–3680, 2014.
- [209] Duffort V.; Talaie E.; Black R.; Nazar L.F. Uptake of CO_2 in layered P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$: Insertion of carbonate anions. *Chemistry of Materials*, 27(7):2515–2524, 2015.
- [210] Lu Z.; Dahn J.R. Intercalation of water in P2, T2 and O2 structure $\text{A}_z[\text{Co}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 13(4):1252–1257, 2001.
- [211] Buchholz D.; Chagas L.G.; Vaalma C.; Wu L.; Passerini S. Water sensitivity of layered P2/P3- $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ cathode material. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33):13415–13421, 2014.
- [212] Dugas R.; Zhang B.; Rozier P.; Tarascon J.M. Optimization of Na-ion battery systems based on polyanionic or layered positive electrodes and carbon anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(6):A867–A874, 2016.
- [213] Malvern. Diffraction laser : Distributions granulométriques des particules du nanomètre au millimètre.
- [214] Merkus H. G. *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, volume 17. 2009.
- [215] Brisset F.; Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de microanalyse. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. GN-MEBA. EDP Sciences, 2012.
- [216] Lynch J. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Publications de l'Institut français du pétrole. Technip, 2001.
- [217] Depovere P.; Atkins P.W.; Mottet M. *Eléments de chimie physique*. Chimie physique. De Boeck Supérieur, 1998.

Références

- [218] Rodríguez-Reinoso F.; Rouquerol J.; Unger K.K.; Sing K.S.W. editor. *Characterization of Porous Solids III Volume 87 de Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1994.
- [219] Destriau M.; Dorthe G. ; Ben-Aim R. *Cinétique et dynamique chimiques*. Technip, 1981.
- [220] Carberry J.J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 2001.
- [221] Unger K.; Rodríguez-Reinoso F.; Rouquerol J.; Sing K.S.W. *Characterization of Porous Solids II*, volume 62. 1991.
- [222] John Wiley & Sons, editor. *X-ray Characterization of Materials*. Eric Lifshin, 2008.
- [223] Glatter O.; Kratky O. *Small angle X-ray scattering*. Academic Press, 1982.
- [224] Fontanille M.; Gnanou Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2014.
- [225] Badin F. *Les véhicules hybrides: Des composants au système*. IFP énergie nouvelles publications. Editions Technip, 2013.
- [226] Zhuang Q.C.; Wei T.; Du L.L.; Cui Y.L.; Fang L.; Sun S.G. An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of spinel LiMn_2O_4 . *Journal of Physical Chemistry C*, 114(18):8614–8621, 2010.
- [227] BioLogic Science Instruments, <http://www.bio-logic.info/potentiostat-electrochemistry-ec-lab/downloads/manuals/>. *Installation and Configuration Manual for VMP3-based* Instruments*.
- [228] Gordon I.J.; Genies S.; Si Larbi G.; Boulineau A.; Daniel L.; Alias M. Original implementation of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in symmetric cells: Evaluation of post-mortem protocols applied to characterize electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 307:788–795, 2016.
- [229] Varhegyi G.; Jakab E.; Antal Jr. Is the broido-shafizadeh model for cellulose pyrolysis true? *Energy and Fuels*, 8(6):1345–1352, 1994.
- [230] Brown M.; Saxena I, editor. *Cellulose: Molecular and Structural Biology: Selected Articles on the Synthesis, Structure, and Applications of Cellulose*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [231] Préau A. *Etude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques et modélisation de ce processus*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [232] Antal Jr.; Michael J.; Mok W.S.L.; Varhegyi G.; Szekely T. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. *Energy and Fuels*, 4(3):221–225, 1990.

- [233] Lee Y.; Yoon C.S.; Prakash J.; Sun Y. Effect of Li-doping on electrochemical performance of natural graphite anode for lithium secondary batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(10):A1728–A1732, 2004.
- [234] Sacci R.L.; Gill L.W.; Hagaman E.W.; Dudney N.J. Operando NMR and XRD study of chemically synthesized LiC_x oxidation in a dry room environment. *Journal of Power Sources*, 287:253–260, 2015.
- [235] Shi Y.; Qi, H.; Li L.G.; Hector S. Defect thermodynamics and diffusion mechanisms in Li_2CO_3 and implications for the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(17):8579–8593, 2013.
- [236] Battistel A.; Fan M.; Stojadinovic J.; La Mantia F. Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedance spectroscopy due to three-electrode geometry. *Electrochimica Acta*, 135:133–138, 2014.
- [237] Brandstatter H.; Hanzu I.; Wilkening M. Myth and reality about the origin of inductive loops in impedance spectra of lithium-ion electrodes - a critical experimental approach. *Electrochimica Acta*, 207:218–223, 2016.
- [238] Manikandan P.; Ramasubramonian D.; Shaijumon M.M. Layered P2-type $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ as a high performance cathode material for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 206:199–206, 2016.
- [239] Peralta D.; Fabre F. ; Feydi P.; Martinet S.; Rey M.; Simonin L. Matériaux d'électrode positive de batteries au lithium à base d'oxyde lamellaire surlithié, 02 2015.
- [240] Gachot G.; Grugeon S.; Jimenez-Gordon I.; Eshetu G.G.; Boyanov S.; Lecocq A.; Marlair G.; Pilard S.; Laruelle S. Gas chromatography/fourier transform infrared/mass spectrometry coupling: A tool for Li-ion battery safety field investigation. *Analytical Methods*, 6(15):6120–6124, 2014.
- [241] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 114(23):11503–11618, 2014.
- [242] Nakai H.; Kubota T.; Kita A.; Kawashima A. Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(7):A798–A801, 2011.
- [243] Gachot G.; Armand M.; Sannier L.; Laruelle S.; Kim H.; Grugeon S. Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochimica Acta*, 136:157–165, 2014.
- [244] Li Y.; Lian F.; Ma L.; Liu C.; Yang L.; Sun X.; Chou K. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive for improving the electrochemical performances of high-capacity $\text{Li}_{1.16}[\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}]_{0.84}\text{O}_2$ material. *Electrochimica Acta*, 168:261–270, 2015.

Références

- [245] Zhao X.; Zhuang Q.C.; Xu S.D.; Xu Y.X.; Shi Y.L.; Zhang X.X. A new insight into the content effect of fluoroethylene carbonate as a film forming additive for lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(3):2515–2534, 2015.
- [246] Etacheri V.; Marom R.; Elazari R.; Salitra G.; Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy and Environmental Science*, 4(9):3243–3262, 2011.
- [247] Etacheri V.; Haik O.; Goffer Y.; Roberts G.A.; Stefan I.C.; Fasching R.; Aurbach D. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes. *Langmuir*, 28(1):965–976, 2012.
- [248] Bernard P.; Martinez H.; Tessier C.; Garitte E.; Franger S.; Dedryvere R. Role of negative electrode porosity in long-term aging of NMC/graphite Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(13):A7096–A7103, 2015.

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1. Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage existants et comparaison avec les moteurs ^[1]	7
Figure 2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur sodium-ion	16
Figure 3. A) Modèle de structure d'un carbone mou (a) et d'un carbone dur (b) ^[40] et B) Représentation 3D d'un carbone dur ^[31]	21
Figure 4. Changements structuraux d'un carbone mou en fonction de la température de pyrolyse ^[42]	22
Figure 5. Courbes électrochimiques des deux premières charges (insertion de lithium) et décharges (extraction de lithium) d'un carbone mou (graphe (a)) et d'un carbone dur (graphe (b)) ^[40]	23
Figure 6. Schéma du mécanisme d'insertion du lithium dans un carbone dur en précisant les différents sites d'insertion ^[40]	24
Figure 7. a) Schéma des trois types de porosité : type 1 (micropores ouverts), type 2 (micropores partiellement fermés) et type 3 (micropores fermés) et b) Schéma de l'alignement des plans de graphène et de l'augmentation de la taille des pores avec la température ^[59]	27
Figure 8. Courbes galvanostatiques des cycles 1,5 et 20 des carbones durs issus du saccharose testés à un courant de 40 mA.g ⁻¹ entre 10 mV et 2 V avec l'électrolyte 1M NaClO ₄ dans EC:PC (1:1) ^[71]	29
Figure 9. a) Evolution de la quantité et de la nature des gaz désorbés et b) Evolution de la surface active en fonction de la température de pyrolyse ^[44]	30
Figure 10. Performances électrochimiques de carbones durs issus de différents précurseurs (cellulose, saccharose noté SC, fibres de carbone de PAN notées T650) ^[43]	32
Figure 11. Mécanisme de dégradation de l'électrolyte dans un mélange de carbonates linéaires et de carbonate d'éthylène ^[107]	38
Figure 12. Courbes de calorimétrie différentielle à balayage d'électrodes de carbone complètement sodiées dans différentes formulations d'électrolytes ^[92]	39
Figure 13. Mécanismes de libération et déposition d'ions sodium au cours du cyclage dans le cas où a) la SEI n'est pas uniforme et stable et b) la SEI est uniforme et stable ^[115]	41
Figure 14. Première courbe électrochimique d'une électrode de carbone dur cyclée en cellule Swagelok à C/20 avec le mélange EC:PC avec 1M NaClO ₄ (en rouge) ou 1M NaPF ₆ (en noir)	42
Figure 15. A) Courbes galvanostatiques du premier cycle et B) Stabilité en cyclage du carbone dur testé face à du sodium métal en configuration « béccher » à 25 mA.g ⁻¹ dans trois électrolytes différents comportant 1M NaClO ₄ dans a) EC:DMC (1:1), b) EC:EMC (1:1), et c) EC:DEC (1:1) ^[45]	43
Figure 16. Capacités d'insertion du carbone dur cyclé à C/20 avec 1M NaClO ₄ dans EC:PC avec (en rouge) ou sans (en noir) l'additif FEC ^[67]	45
Figure 17. Performances électrochimiques en cyclage et en puissance de l'oxyde lamellaire Li _{1.16} [Mn _{0.75} Ni _{0.25}] _{0.84} O ₂ avec l'électrolyte 1M LiPF ₆ dans EC:DMC:DEC (1:1:1) contenant différents pourcentages de FEC ^[128]	47
Figure 18. Structure des oxydes lamellaires à base de sodium de type a) P2, b) P3 et c) O3 ^[134]	50

Liste des figures

Figure 19. Représentations structurales des phases a) P2 et O2 ^[140] et b) OP4, phase intermédiaire ayant lieu pendant la transition de phase P2 → O2 ^[142]	52
Figure 20. Différence d'énergie par atome entre une structure spinelle et une structure lamellaire de type A _{0,5} MO ₂ pour différents métaux de transition avec a) A = Li et b) A = Na ^[146]	53
Figure 21. Courbes galvanostatiques du composé P2-Na _{0,7} VO ₂ cyclé à C/20 ^[159]	55
Figure 22. Comparaison des performances électrochimiques de NaCrO ₂ avec (en rouge) et sans (en noir) recouvrement de carbone, à 20 mA.g ⁻¹ avec l'électrolyte 0,5M NaPF ₆ PC:FEC (98:2) ^[167]	57
Figure 23. Représentations schématiques des deux structures possibles de l'oxyde lamellaire NaMnO ₂ a) forme α et b) forme β ^[136]	59
Figure 24. Courbe galvanostatique du composé NaFeO ₂ du premier cycle avec différentes bornes hautes de coupure ^[156]	60
Figure 25. Courbes galvanostatiques des matériaux a) P2-Na _{2/3} [Fe _{1/2} Mn _{1/2}]O ₂ et b) O3-Na[Fe _{1/2} Mn _{1/2}]O ₂ cyclés à 12 mA.g ⁻¹ entre 1,5 et 4,3 V vs Na ⁺ /Na. Le 1 ^{er} cycle n'est pas tracé sur le graphe par souci de simplification ^[142]	61
Figure 26. Représentation schématique d'une sur-structure observée sur un plan de métaux de transition MO ₂ ^[193]	63
Figure 27. Performances électrochimiques du composé Na _{2/3} [Ni _{1/3} Mn _{2/3}]O ₂ avec deux bornes de potentiels différentes (2,3 V - 4,5 V et 2,3 V - 4,1 V) et trois régimes différents (C/100, C/20, C/5) ^[140]	64
Figure 28. Comparaison des performances électrochimiques en cyclage galvanostatique sur 25 cycles à 12 mA.g ⁻¹ entre 1,5 et 4 V des composés a) Na _{0,67} MnO ₂ et b) Na _{0,67} Mn _{0,8} Mg _{0,2} O ₂ ^[205]	67
Figure 29. Représentation schématique de la poire d'interaction formée à l'issue de la radiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons.....	77
Figure 30. Représentation schématique de la loi de Bragg ^[217]	78
Figure 31. Principe de mesure de la diffusion des rayons X aux petits angles	83
Figure 32. Comportement attendu de matériaux macro, méso et microporeux (domaines 1 et 3 : comportements linéaires en Q ⁻⁴ ou en Q ⁻³ , domaine 2 : domaine de Guinier).....	84
Figure 33. Comportements linéaires possibles dus à la diffusion des surfaces des pores dans le cas où : a) l'interface est abrupte (bien définie) ou b) l'interface est lisse (mal définie) ^[222] ...	84
Figure 34. Définition du rayon de giration d'un objet ^[224]	86
Figure 35. Photographie de l'équipement SAXS utilisé à l'INAC	88
Figure 36. Photographies des deux faces de la cellule utilisée pour toutes les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles sur les carbones durs	89
Figure 37. Courbe de diffusion des rayons X aux petits angles du bécénate d'argent	90
Figure 38. Schéma explicatif du calcul de conversion des pixels en vecteur de diffusion Q ..	90
Figure 39. Schéma montrant une vue éclatée d'une pile bouton constituée d'une électrode de sodium métal	96
Figure 40. Schéma simplifié du circuit équivalent pour électrodes poreuses	101
Figure 41. Fenêtre de précision des mesures d'impédance en fonction de la fréquence appliquée ^[227] . Les mesures d'impédance effectuées pendant cette thèse se situent dans la zone hachurée.	102

Liste des figures

Figure 42. Configuration de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) _n	107
Figure 43. Analyse thermogravimétrique sous argon de la cellulose commerciale.....	108
Figure 44. Mécanisme simplifié de décomposition de la cellulose tiré du modèle de Broido-Shafizadeh ^[231]	108
Figure 45. Chemins de traitements thermiques correspondants aux deux étapes de synthèse des carbones durs ($T_{\text{ambiante}}= 25\text{ °C}$)	111
Figure 46. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des carbones durs obtenus à : a) 700 °C, b) 1000 °C, c) 1150 °C, d) 1300 °C, e) 1400 °C et f) 1600 °C.....	113
Figure 47. Distribution des tailles des particules déterminée par granulométrie laser	114
Figure 48. Diffractogrammes des carbones durs synthétisés aux différentes températures de pyrolyse	115
Figure 49. a) Evolution de la distance inter-planaire des carbones durs et b) évolution des largeurs à mi-hauteur des raies (002) et (100) en fonction de la température finale de pyrolyse	115
Figure 50. Evolution de la surface développée des carbones durs en fonction de la température finale de pyrolyse	116
Figure 51. Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles des carbones durs (échelle log-log)	118
Figure 52. Droites obtenues en linéarisant la formule de Guinier pour les composés HC700, HC1000 et HC1400.....	119
Figure 53. Evolution du rayon de giration (en carrés noirs) et du nombre relatif de pores (en ronds rouges) en fonction de la température de pyrolyse.....	120
Figure 54. Clichés de microscopie électronique à transmission de haute résolution des carbones durs obtenus à : a) HC700, b) HC1000, c) HC1150, d) HC1300, e) HC1400 et f) HC1600. Les images de diffraction obtenues par transformée de Fourier rapide sont insérées.	122
Figure 55. a) Spectres Raman des différents carbones durs et b) Evolution du ratio IDIG en fonction de la température de pyrolyse	123
Figure 56. Courbe électrochimique typique d'un carbone dur découpée en trois parties distinctes - capacité irréversible, capacité obtenue dans la partie pentue (Région 1) et capacité obtenue dans la région plus plate (Région 2)	126
Figure 57. Courbes électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 50 mV vs Na^+/Na avec une étape de potentiel constant utilisant l'électrolyte 1M $NaPF_6$ dans EC:DMC (1:1).....	127
Figure 58. Comparaison des courbes électrochimiques des trois carbones durs a) HC700, b) HC1150 et c) HC1600 lorsque la borne basse de cyclage est diminuée de 50 mV (en noir) à 10 mV (en rouge) avec une étape de potentiel constant.....	128
Figure 59. Courbes électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 10 mV vs Na^+/Na avec une étape de potentiel constant utilisant l'électrolyte 1M $NaPF_6$ dans EC:DMC (1:1).....	129
Figure 60. Evolution de la capacité irréversible et de la capacité réversible totale obtenue dans les régions 1 et 2 en fonction de la température de pyrolyse ; et lien avec les paramètres structuraux.....	132

Liste des figures

Figure 61. Description proposée de l'influence de la température de pyrolyse sur la structure des carbones durs et ses conséquences sur l'insertion des ions sodium.....	133
Figure 62. Courbes électrochimiques au premier cycle du carbone dur HC1600 cyclé entre 10 mV et 3 V avec deux formulations d'électrode différentes : avec 10% m de noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge)	135
Figure 63. Stabilité en cyclage des carbones durs cyclés à C/10 (où C = 372 mA.g ⁻¹) entre 3 V et a) 50 mV avec une étape de potentiel constant ou b) 10 mV avec une étape de potentiel constant ; avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1)	136
Figure 64. Comportement en puissance des carbones durs cyclés en demi-piles avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1)	138
Figure 65. Courbe de diffusion de rayons X aux petits angles de l'additif carboné, noir de carbone	144
Figure 66. a) Courbe de réduction du composé HC1000 sodié jusqu'à 50 mV suivie d'une étape de potentiel constant et b) Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles associées : t ₀ , mesure effectuée dès réception de l'échantillon (triangles noirs), t ₀ + 1h, début de la deuxième mesure effectuée à la suite de la première mesure (ronds rouges) et la troisième mesure effectuée après ouverture de la cellule à l'air pendant 30 min (carrés bleus) notée « après exposition à l'air ».	145
Figure 67. a) Courbes de réduction des deux échantillons de HC1600 réduits jusqu'à 0,2 V (en rouge) et 10 mV (en bleu) et b) Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles associés : état initial (carrés noirs), à 0,2 V (ronds rouges) et à 10 mV avec une étape de potentiel constant (triangles bleus). L'intensité diffusée est normalisée par la masse de chaque échantillon.	147
Figure 68. Ajustement des courbes de diffusion du carbone HC1600 aux trois états de sodiation différents : a) Non sodié, b) Sodé jusqu'à 0,2 V et c) Sodé jusqu'à 10 mV	148
Figure 69. Représentation du contraste électronique entre la matrice carbonée et le micropore	150
Figure 70. Evolution de la distance entre les plans de graphène en fonction du taux d'insertion des ions sodium, autrement dit, de la capacité massique ^[45]	151
Figure 71. Représentation schématique d'une faible insertion d'ions sodium (jusqu'à 0,2 V) au sein d'une particule de carbone HC1600.....	153
Figure 72. Représentation schématique de l'insertion des ions sodium jusqu'à 10 mV suivi d'une étape à potentiel constant au sein d'une particule de carbone HC1600.....	155
Figure 73. a) Courbes galvanostatiques des deux échantillons de HC700 réduits jusqu'à 0,2 V (en rouge) et 50 mV (en bleu) et b) Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles associés : état initial (carrés noirs), à 0,2 V (ronds rouges) et à 50 mV avec une étape de potentiel constant (triangles bleus).....	156
Figure 74. Courbe galvanostatique d'une électrode de carbone dur commercial réduite à C/10 (où C = 372 mA.g ⁻¹) face à du sodium métal, avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1). Les étoiles bleues indiquent les différents potentiels d'arrêt auxquels les analyses XPS ont été effectuées.	159
Figure 75. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone lorsque le taux d'insertion de sodium dans le carbone dur augmente pour des potentiels allant de 0,9 V à 50 mV.....	160

Liste des figures

Figure 76. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone lors de la désinsertion de sodium à 0,2 V et à 0,9 V	161
Figure 77. Spectres XPS de l'orbitale a) 1s du fluor et b) 2s du sodium lors de l'insertion de sodium dans le carbone dur jusqu'à 0,2 V	162
Figure 78. Cartographies et analyses quantitatives de deux particules sodiées notées a) et b) du carbone dur HC1600	165
Figure 79. Photographies et schémas des trois design de cellules électrochimiques à trois électrodes utilisés pour la spectroscopie d'impédance : a) Cellule Swagelok®, b) Pile bouton et c) Cellule EL-CELL®	171
Figure 80. Spectres d'impédance du composé HC1600 avec des boucles inductives dues au positionnement de l'électrode de référence en : a) Cellule Swagelok® et b) Pile bouton.....	172
Figure 81. a) Spectres d'impédance du carbone HC700 effectués à différents potentiels : 0,5 V ; 0,2 V ; 50 mV ; 10 mV ; 10 mV avec une étape de potentiel constant et 0,5 V (retour) b) Zoom	174
Figure 82. a) Spectres d'impédance du carbone HC1600 effectués à différents potentiels : 0,5 V ; 0,2 V ; 50 mV ; 10 mV et 10 mV avec une étape de potentiel constant b) Zoom	175
Figure 83. Spectres d'impédance normalisés des carbones HC700 (a)) et HC1600 (b)) réduits jusqu'à 0,5 V. La normalisation a été faite par multiplication des impédances par la surface BET respectivement, 386 m ² .g ⁻¹ pour HC700 et 1,7 m ² .g ⁻¹ pour HC1600, et la masse de matière active.	176
Figure 84. Schéma du circuit équivalent choisi dans le cadre de cette étude	177
Figure 85. a) et c) Spectres d'impédance des carbones durs HC700 et HC1600 réduits jusqu'à 10 mV suivi d'une étape à potentiel constant, et b) et d) Diagrammes de Bode des spectres correspondants.....	178
Figure 86. Dernière étape de synthèse de l'oxyde lamellaire Na _{0,6} Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ avec T _{calc} = 800 °C, 900 °C, 950 °C ou 1000 °C.....	186
Figure 87. Distributions de la taille des particules des oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination étudiées.....	187
Figure 88. Clichés de microscopie électronique à balayage des oxydes lamellaires obtenus à la température de calcination de : a) 800 °C, b) 900 °C, c) 950 °C et d) 1000 °C. Attention aux échelles : clichés de gauche (échelle de 10 µm) et ceux de droite (échelle de 1 OU 2 µm)..	189
Figure 89. Diffractogrammes des oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination étudiées : 800 °C (en noir), 900 °C (en rouge), 950 °C (en bleu) et 1000 °C (en vert)	190
Figure 90. Partie du diffractogramme du composé obtenu à 1000 °C sur laquelle les principales raies de diffraction sont indexées	192
Figure 91. Pics supplémentaires de très faibles intensités détectés à 14,2° (Kβ), à 77° et 77,7° non identifiés avec la base de données (voir flèches)	193
Figure 92. a) Diffractogrammes des oxydes lamellaires obtenus à 900 °C et 1000 °C sur la gamme angulaire 30°-80° et b) Indexation des impuretés de l'oxyde lamellaire obtenu à 1000 °C.....	195
Figure 93. Simulation du profil expérimental de l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C par le logiciel FULLPROF.....	196

Liste des figures

Figure 94. Comparaison des diffractogrammes de l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C stocké sous : a) argon et b) air	198
Figure 95. Performances électrochimiques en cyclage galvanostatique de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ obtenu à 900 °C sur différentes fenêtres de potentiel avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) à $15,8 \text{ mA.g}^{-1}$	201
Figure 96. Courbes galvanostatiques de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ cyclé en pile bouton à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)	204
Figure 97. Courbes galvanostatiques du matériau NVPF cyclé en pile bouton à C/10 (où C = 128 mA.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)	205
Figure 98. a) Chromatogramme de GC-MS de la solution électrolytique 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) contenant un morceau de sodium métal au bout de 24 heures d'immersion et b) Spectre de masse du produit de dégradation identifié, EGMC	206
Figure 99. Mécanisme de dégradation du sel de lithium LiPF_6 ^[105]	207
Figure 100. Réactions de dégradation d'un mélange EC:DMC menant à la formation de l'EGMC et d'un polymère.....	208
Figure 101. Photographies d'un morceau de sodium dans très peu d'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1) : a) dès immersion et b) après 15 heures d'immersion du morceau de sodium	209
Figure 102. Photographies de la cellule développée par l'INAC et adaptée pour analyser des électrodes par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron avec : a) cellule assemblée, b) électrode de travail sur la partie basse de la cellule et c) contre-électrode (ici, sodium métal) sur le plot métallique supérieur.	210
Figure 103. Courbes galvanostatiques des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) entre 2 V et 4,45 V vs Na^+/Na dans la cellule développée par l'INAC.....	211
Figure 104. Photographie de l'électrode de sodium métal lorsque la cellule a été cyclée avec l'électrolyte 1M NaPF_6 dans EC:DMC (1:1)	212
Figure 105. Formules de EC et FEC	214
Figure 106. Propositions de motifs de polymères issus de la réduction du FEC ^{[242],[247]}	214
Figure 107. Courbes galvanostatiques de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec différents pourcentages de FEC (sans FEC, avec 0,5 %m, 3 %m et 10 %m de FEC) dans la cellule de l'INAC	215
Figure 108. Evolution de la capacité d'oxydation de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec différents pourcentages de FEC (3 %m et 10 %m) dans la cellule de l'INAC	217
Figure 109. Courbes intensité - potentiel des quatre premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé en pile bouton à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 2 V et 4,45 V avec l'électrolyte 1M NaPF_6 EC:DMC (1:1) sans additif (en rouge) et avec 0,5 %m de FEC (en noir). Le courant a été normalisé par la surface géométrique de l'électrode, soit $1,54 \text{ cm}^2$. .	220
Figure 110. Courbes galvanostatiques au 1 ^{er} cycle de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g^{-1}) avec différents pourcentages de FEC (0,5 %m, 3 %m et 10 %m) en piles boutons	223

Liste des figures

Figure 111. Courbes galvanostatiques des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g ⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (0,5 %m, 3 %m) contenus dans 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) en piles boutons	224
Figure 112. Stabilité en cyclage de a) l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g ⁻¹) et b) NVPF cyclé à C/10 (où C = 128 mA.g ⁻¹) avec différents pourcentages de FEC (0,5 %m, 3 %m) contenus dans 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) en piles boutons. Les marqueurs pleins et vides représentent l'oxydation et la réduction, respectivement.	225
Figure 113. Courbes galvanostatiques de l'oxyde lamellaire Na _x Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ obtenu aux quatre températures de calcination à 15,8 mA.g ⁻¹ avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) avec 0,5 %massique de FEC	227
Figure 114. Stabilité en cyclage des oxydes lamellaires Na _{0,6} Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ obtenus aux quatre températures de calcination à 15,8 mA.g ⁻¹ avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) avec 0,5 %massique de FEC	228
Figure 115. Evaluation du comportement en puissance de l'oxyde lamellaire Na _{0,6} Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ obtenu aux quatre températures de calcination avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) (seuls les régimes de décharge varient).....	229
Figure 116. Courbe galvanostatique de l'oxyde lamellaire Na _{0,6} Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ cyclé en pile bouton face à du sodium métal, à C/10 (où C = 158 mA.g ⁻¹) avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) avec 0,5 %m de FEC	231
Figure 117. Diffractogramme complet de l'oxyde lamellaire obtenu dans la gamme angulaire 4° - 22° à la longueur d'onde 0,45918 Å	235
Figure 118. Evolution de la structure de l'oxyde lamellaire Na _{0,6} Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ obtenu à 1000 °C au cours du cyclage a) pic le plus intense contenant les raies (002) et (003) des phases P2 et P3 respectivement et b) potentiel associé.....	236
Figure 119. Evolution du paramètre de maille c _{P2} de l'oxyde lamellaire en fonction du potentiel et de la quantité de sodium x contenue dans Na _x Ni _{0,25} Mn _{0,75} O ₂ au premier cycle .	237
Figure 120. a) Courbes galvanostatiques et b) Performances en cyclage des systèmes complets oxyde lamellaire // carbone dur avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1) à 15,8 mA.g ⁻¹	240

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I. Abréviations des solvants et des sels cités dans ce manuscrit	35
Tableau II. Température de dégradation des sels couramment utilisés ^[92]	38
Tableau III. Détails des différents types d'oxydes lamellaires au sodium.....	50
Tableau IV. Récapitulatif des oxydes lamellaires au lithium et au sodium à base de fer et de manganèse ^[158]	54
Tableau V. Paramètres des programmes utilisés pour les deux familles de matériaux analysées en diffraction des rayons X	79
Tableau VI. Incertitude de mesure (en % absolu) des éléments H, N, O et S contenus dans les carbones durs synthétisés	92
Tableau VII. Calcul du rendement théorique de la décomposition de la cellulose	109
Tableau VIII. Notations utilisées pour les deux étapes de pyrolyse de la cellulose	112
Tableau IX. Performances électrochimiques des carbones durs testés en piles boutons entre 3 V et 10 mV vs Na ⁺ /Na au premier cycle, avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC:DMC (1:1).....	129
Tableau X. Paramètres d'ajustement des trois états de sodiation du carbone dur HC1600... ..	148
Tableau XI. Valeurs du volume d'une maille, du nombre d'électrons dans une maille et la densité électronique des trois échantillons analysés	152
Tableau XII. Premier cycle d'une électrode de carbone commercial réduite jusqu'à différents potentiels (0,9 V ; 0,2 V ou 50 mV) puis oxydée jusqu'à 3 V	162
Tableau XIII. Valeurs caractéristiques des différents composants électriques utilisés pour modéliser les spectres d'impédance du composé HC1600	177
Tableau XIV. Valeurs caractéristiques des différents composants électriques utilisés pour modéliser les spectres d'impédance du composé HC700	177
Tableau XV. Surfaces BET des oxydes lamellaires obtenus aux quatre températures de calcination étudiées (les incertitudes sont données entre parenthèses)	189
Tableau XVI. Propriétés cristallographiques des deux structures appelées P2 et P3	191
Tableau XVII. Paramètres de mailles affinés de l'oxyde lamellaire obtenu à 900 °C.....	196
Tableau XVIII. Paramètres de mailles ajustés de l'oxyde lamellaire obtenu à 1000 °C	197
Tableau XIX. Suivi cinétique du pourcentage molaire en DMC, EC et EGMC.....	208
Tableau XX. Capacités de réduction des 5 premiers cycles de l'oxyde lamellaire cyclé à C/10 (où C = 158 mA.g ⁻¹) avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ EC:DMC (1:1) entre 2 V et 4,45 V vs Na ⁺ /Na dans la cellule développée par l'INAC.....	212
Tableau XXI. Suivi cinétique de l'électrolyte 1M NaPF ₆ EC:DMC (1:1) dans lequel est placée une électrode de carbone dur complètement sodiée et réduite avec le même électrolyte	218
Tableau XXII. Suivi cinétique de l'électrolyte 1M NaPF ₆ EC:DMC (1:1) dans lequel est placée une électrode de carbone dur complètement sodiée et réduite avec le même électrolyte contenant 0,5 %m de FEC.....	219
Tableau XXIII. Capacités d'oxydation et de réduction de l'oxyde lamellaire au cours du cyclage (ox = oxydation ; red = réduction)	221
Tableau XXIV. Evolution du degré d'oxydation du matériau pendant la première oxydation avec les capacités massiques attendues	232

Développement d'accumulateurs sodium-ion (Na-ion)

Au vu d'une demande croissante pour un stockage d'énergie à grande échelle, il est préférable de se tourner vers des matériaux peu coûteux et répandus. De ce point de vue, le sodium, qui présente des caractéristiques très proches de celles du lithium, présente également l'avantage d'être peu coûteux, abondant et réparti uniformément dans le monde. Cette thèse porte sur l'étude d'un système complet Na-ion constitué d'un carbone dur à l'électrode négative et d'un oxyde lamellaire à l'électrode positive. Un volet sur l'électrolyte a également été abordé.

Concernant l'électrode négative, l'influence de la température de pyrolyse de la cellulose sur la structure des carbones durs et sur les performances électrochimiques a été étudiée. Une graphitisation localisée, une fermeture des pores et une évolution de la porosité interne avec la température de pyrolyse ont pu être observées. Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour le matériau synthétisé à 1600 °C : une capacité réversible d'environ 300 mAh.g⁻¹ stable sur 200 cycles est atteinte à 37,2 mA.g⁻¹ avec une efficacité coulombique initiale de 84 %. Pour mieux comprendre les mécanismes d'insertion du sodium dans ces matériaux, des études par spectroscopie d'impédance, SAXS et EDX ont été réalisées sur des carbones durs cyclés à différents potentiels.

Le matériau d'électrode positive choisi est l'oxyde lamellaire Na_{0,6}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O₂. L'influence de la température de calcination a permis de faire varier le nombre de défauts d'empilement de type P3 au profit d'une phase P2 plus cristalline. Après avoir optimisé l'électrolyte à base de carbonates pour garantir la reproductibilité des tests oxyde lamellaire//sodium métal, une capacité d'oxydation de 130 mAh.g⁻¹ a pu être atteinte au premier cycle avant de chuter fortement sur les 40 cycles suivants. Cette perte de capacité a pu être en partie expliquée par des études de DRX *operando*. Enfin, ces travaux ont permis d'aboutir à des systèmes complets Na-ion dont les premiers résultats sont prometteurs.

Mots-clés : Energie, Batteries, Na-ion, caractérisations, carbone, oxyde lamellaire, électrolyte

Development of sodium-ion (Na-ion) batteries

Because of the development of renewable energy and electric vehicles, the need for a large-scale energy storage has increased. This type of storage requires a large amount of raw materials. Therefore low cost and abundant resources are necessary. Consequently the use of sodium batteries is of interest because sodium's low cost, high abundance, and worldwide availability. This PhD thesis deals with the study of a full Na-ion cell containing a hard carbon negative electrode, and a layered oxide positive electrode. A shorter part concerns the electrolyte.

Concerning the negative electrode, the first objective was to understand in detail the influence of the pyrolysis temperature of a hard carbon precursor, cellulose, on the final structure of the material and its consequences on the electrochemical performance. Many techniques were used to characterize the hard carbon structure as a function of the pyrolysis temperature. Localized graphitization, pore closure, and an increase in micropore size have been observed with increasing temperature. The best electrochemical performance has been reached with the hard carbon synthesized at 1600°C: a reversible capacity of around 300 mAh.g⁻¹ stable over 200 cycles is obtained at 37.2 mA.g⁻¹ with an initial coulombic efficiency of 84%. To deeper understand sodium insertion mechanisms in hard carbon structures impedance spectroscopy, SAXS and EDX were carried out on hard carbon electrodes cycled at different voltages.

The layered oxide Na_{0,6}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O₂ was investigated as the positive electrode. It was observed that with increasing calcination temperature the number of P3-type stacking faults decreases in favor of a more crystalline P2 phase. Then, the carbonate-based electrolyte has been optimized to guarantee the reproducibility of the electrochemical tests performed in a layered oxide//sodium metal configuration. A first oxidation capacity of around 130 mAh.g⁻¹ is reached. However this value drops quickly after 40 cycles. *Operando* XRD analysis did partially explain the capacity decrease. Finally, the results of these investigations were used to design an optimized full cell which demonstrated promising performance during initial testing.

Keywords: Energy, Batteries, Na-ion, characterizations, carbon, layered oxide, electrolyte