HAL
open science

Etude électrochimique et structurale du système NaxMoO2

Laura Vitoux

To cite this version:

Laura Vitoux. Etude électrochimique et structurale du système NaxMoO2. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0362 . tel-01806350

HAL Id: tel-01806350

https://theses.hal.science/tel-01806350v1

Submitted on 2 Jun 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 PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Laura VITOUX

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET STRUCTURALE DU SYSTÈME Na_xMoO_2

Sous la direction de : Mario MAGLIONE
co-directeurs : Marie GUIGNARD
Claude DELMAS

Soutenue le 20 décembre 2016

Membres du jury :

Mme PRALONG, Valérie	Directrice de recherche	CRISMAT - CNRS	Rapporteur
M. DENIARD, Philippe	Directeur de recherche	IMN-CNRS	Rapporteur
M. MASQUELIER, Christian	Professeur	LRCS - Univ. Amiens	Président
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche	ICMCB – CNRS	Examinateur
Mme GUIGNARD, Marie	Chargée de recherche	ICMCB - CNRS	Examinateur
M. DELMAS, Claude	Directeur de recherche émérite	ICMCB - CNRS	Examinateur

Résumé

Etude électrochimique et structurale du système Na_xMoO_2

Ce travail de thèse présente l'étude du diagramme de phase des oxydes lamellaires Na_xMoO_2 dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux. L'identification des transitions structurales au cours de l'intercalation et désintercalation électrochimique du sodium dans les domaines de composition $½ \leq x \leq 1$ et $¼ < x \leq ½$ a été faite par électrochimie combinée à la diffraction des rayons X *in situ*. Il a été montré que le profil très accidenté de la courbe galvanostatique résulte de multiples réarrangements structuraux au cours du cyclage. Notamment l'existence de nombreuses phases Na_xMoO_2 particulières a été mise en évidence, pour lesquelles des mises en ordre des ions sodium et des atomes de molybdène sont attendues. Des composés $Na_{\sim 1/2}MoO_2$, $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ et $NaMoO_2$ ont été synthétisés *ex situ* par voie électrochimique ou chimique et leur caractérisation révèle des arrangements structuraux complexes, tel que des chaînes de clusters de molybdène dans les feuillets $[MoO_2]$ de $NaMoO_2$.

Mots –clés : Oxydes lamellaires au sodium, système Na_xMoO_2, électrochimie, diffraction des rayons X, diffraction des rayons X *in situ*, réarrangements structuraux, mises en ordre sodium/lacunes, clusters de molybdène

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB – CNRS UPR 9048

87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

Electrochemical and structural study of the Na_xMoO_2 system

This work concerns the investigation of the phase diagram of sodium layered oxides Na_xMoO_2 in the search of new materials. Structural transitions upon sodium electrochemical (de)intercalation were studied by electrochemistry combined with *in situ* X-ray diffraction for compositions $½ \leq x \leq 1$ et $¼ < x \leq ½$. It was shown that the very undulating aspect of the electrochemical curve results from multiple structural rerarrangements upon cycling. Especially numerous Na_xMoO_2 specific phases have been evidenced, for which sodium/vacancy orderings as well as the formation of Mo-Mo bonds are expected. $Na_{\sim 1/2}MoO_2$, $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ et $NaMoO_2$ compounds have been (electro)chemically synthesized and their structural characterization reveals complex structures, such as chains of diamond-like molybdenum clusters in $NaMoO_2$.

Key words : Sodium layered oxides, Na_xMoO_2, electrochemistry, X-ray diffraction, *in situ* X-ray diffraction, structural rearrangements, sodium/vacancy orderings, molybdenum clusters

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB – CNRS UPR 9048

87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse. Je remercie Christian MASQUELIER de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ainsi que Valérie PRALONG et Philippe DENIARD pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail (ou devrais-je dire « mon roman »).

Mes remerciements vont également à Mario MAGLIONE pour m'avoir accueillie au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dans lequel j'ai eu la chance d'effectuer ces travaux, ainsi que pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse officiel.

J'adresse toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse « officieux », Marie GUIGNARD et Claude DELMAS, pour leur confiance et leurs précieux conseils scientifiques au cours de ces trois années. En particulier, je remercie Marie pour sa patience lors de ma formation aux différentes manipulations et logiciels à mon arrivée, et Claude pour sa disponibilité, son enthousiasme infaillible et ses métaphores toujours bien choisies pour expliquer la chimie.

Une thèse, même si elle constitue un travail personnel, est aussi le fruit de nombreuses collaborations. Pour les mesures de diffraction des rayons X au synchrotron APS à Argonne (USA), je remercie Matthew SUCHOMEL pour son assistance lors de la soumission du proposal et de l'envoi des échantillons, l'équipe sur place de la ligne 11-bm, Saul LAPIDUS et Lynn RIBAUD ainsi que Olaf BORKIEWCZ de la ligne 11-ID-B pour les mesures PDFs. Mes remerciements vont également à Neeraj SHARMA et James CHRISTIAN, de l'université UNSW Sydney, pour avoir consacré une petite partie de leur temps de faisceau au synchrotron Australien aux mesures de diffraction des rayons X in situ sur mes matériaux. Je remercie également Oleg LEBEDEV et Valérie PRALONG, du laboratoire CRISMAT à Caen, pour les belles images de microscopie haute-résolution, même si elles ne figurent pas dans ce manuscrit.

Au sein de l'ICMCB, ce travail n'aurait pas pu être possible sans l'aide de plusieurs personnes que je remercie vivement ici : Nicolas PENIN pour son enthousiasme et sa disponibilité pour les synthèses en tube de Nickel scellé, François WEILL pour la diffraction électronique et sa persévérance face aux structures modulées, Dany CARLIER-LARREGUAY pour les calculs ab initio, Jacques DARRIET pour avoir partagé avec moi un peu de sa grande expertise en cristallographie, Rodolphe DECOURT pour les mesures électriques, Cathy DENAGE pour toute la partie « invisible » mais indispensable au bon déroulement de la thèse, Cédric

CONSTANTIN pour les dernières manips pendant ma période de rédaction, Eric LEBRAUD pour son assistance avec les diffractomètres, Dominique DENUX pour les mesures thermiques, Alain LARGETEAU pour les essais de synthèses sous pression, Stéphane TOULIN pour les recherches bibliographiques, Fabien PALENCIA pour avoir réussi à récupérer mes données sur mon disque dur à quelques semaines de l'envoi du manuscrit.

L'ambiance chaleureuse au laboratoire a eu une part importante dans la réussite de ce projet. Pour cela, j'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de l'ICMCB que j'ai pu côtoyer tout au long de ces trois années, et spécialement ceux du groupe 2 « Energie : Matériaux et Batteries » en commençant par les permanents qui n'auraient pas déjà été cités précédemment (Laurence C., Liliane G., Michel M., Philippe D. et Sabine G…).

Je me sens surtout très chanceuse d'avoir pu passer mes trois ans au laboratoire au côté d'une équipe formidable de non-permanents. Grâce à eux, venir travailler a été un plaisir et la pétanque est devenue un sport de haut niveau (Vive l'ASPTG2B !). Parmi eux, j'adresse un grand merci à Elodie G. (parce-que râler à deux c'est toujours mieux ;)) et mes chers co-bureau Cédric C. (qui mériterait vraiment sa statue), Benoît M. (pour son soutien même une fois tout là-bas au Japon), puis Annelise B. (pour être revenue pour ma soutenance), à mes compagnons de thèse depuis le jour 1, Florian F. (« c'est pas trivial »), Vincent P. (et son second voire troisième degré) et Ségolène P. (désignée secrétaire attitrée de l'école), aux post-docs et leur « sagesse », Thibault B. (« rédiges plus vite ! »), Stéphane C. (l'expert du cheesecake), Laurent C. alias JP (pour le fond musical aux paroles toujours exactes) et Sylvain B. (rien que pour ne pas aimer le foot), et aussi à Manu P. (pour ne m'avoir jamais fait une de ses blagues), Edouard B. (le ninja du ménage), Marie D. (et son vin blanc de Saint-émilion), Mathias D. (presque groupe 2), Aurélien F., Jules G., Louisianne V., Ilyas T., Paula S., Mercedes C., Matteo B., et tant d'autres…pour leur super accueil à mon arrivée mais surtout pour leur humour et bonne humeur quotidienne. Merci de m'avoir supportée !

Pour finir, je voudrais remercier ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible.

Sommaire

Résumé 3

Remerciements 5

Sommaire 7

Introduction générale 13

CHAPITRE I Oxydes lamellaires au sodium : Etat de l'art 15

I.1 Structure des oxydes lamellaires 15

I.1.1 Structure α-$NaFeO_2$ et autres types d'empilements 15

I.1.2 Glissements de feuillets 18

I.1.3 Phénomènes de mises en ordre 19

I.1.3.1 Mise en ordre sodium/lacunes 20

I.1.3.2 Mise en ordre de charges M^{3+}/M^{4+} 22

I.1.3.3 Liaisons M-M 22

I.2 Intercalation / désintercalation du sodium 23

I.2.1 Fonctionnement d'une batterie 23

I.2.2 Première approche du diagramme de phase par électrochimie 24

I.2.3 Diagramme de phase par diffraction des rayons X in situ 27

I.2.4 Synthèse de phases Na_xMO_2 particulières 27

I.3 Oxydes lamellaires Na_xMoO_2 28

I.3.1 $Na_{2/3}MoO_2$ 28

I.3.2 $Na_{1/2}MoO_2$ 30

I.3.3 $NaMoO_2$ 30

I.3.4 Clusters de Molybdène 31

CHAPITRE II Techniques de caractérisation 33

II.1 Caractérisation électrochimique 33

II.1.1 Montage de la batterie au sodium 33

II.1.1.1 Pile bouton 33

II.1.1.2 Batterie de type « Swagelok » 34

II.1.2 Principe des différentes techniques de cyclage 36

II.1.2.1 Cyclage galvanostatique 36

II.1.2.2 Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) 36

II.1.2.3 Potentiostatic Intermittent Titration Technique (PITT) 38

II.1.3 Synthèse potentiostatique 38

II.2 Caractérisation structurale 40

II.2.1 Diffraction des rayons X : source CuK_{α} au laboratoire 40

II.2.2 Diffraction des rayons X : Source Synchrotron 40

II.2.3 Affinement des données de diffraction des rayons X 41

II.2.4 Fonction de distribution de paires (PDF) 44

II.3 Diffraction des rayons X *in situ* 45

II.3.1 Expériences au laboratoire (source $CuK_{\alpha 1}$) 45

II.3.2 Expériences au synchrotron 46

II.4 Mesures des propriétés physiques 47

II.4.1 Mesures électriques 47

II.4.2 Mesures magnétiques 48

CHAPITRE III Exploration du diagramme de phase du système Na_xMoO_2 51

III.1 Synthèse et caractérisation de la phase initiale $Na_{0.63}MoO_2$ 51

III.1.1 Synthèse par voie solide 51

III.1.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X 52

III.2 Etude du système Na_xMoO_2 pour $x \geq 1/2$ 56

III.2.1 Caractérisation électrochimique 56

III.2.1.1 Cyclage galvanostatique 56

III.2.1.2 Cyclage en mode GITT 58

III.2.1.3 Influence de la température 59

III.2.2 Etude des transitions structurales par diffraction des rayons X *in situ* 61

III.2.2.1 Diffraction des rayons X in situ Operando ($1/2 \leq x < 1$) 62

III.2.2.2 Diffraction des rayons X in situ ($0.57 < x < 0.77$) 69

III.2.2.3 Evolution structurale au cours du cyclage 72

III.3 Etude du système Na_xMoO_2 pour $x \leq 1/2$ 79

III.3.1 Caractérisation électrochimique 79

III.3.1.1 Cyclage galvanostatique 79

III.3.1.2 Cyclage en mode GITT 80

III.3.2 Diffraction des rayons X *in situ* ($x \leq 1/2$) 82

III.3.2.1 Mise en évidence des transitions structurales 82

III.3.2.2 Evolution structurale au cours du cyclage 88

III.4 Conclusion sur le diagramme de phase du système Na_xMoO_2 90

CHAPITRE IV Caractérisation de phases particulières Na_xMoO_2 93

IV.1 $Na_{1/2}MoO_2$ 93

IV.1.1 Synthèse potentiostatique 93

IV.1.2 Caractérisation structurale de $Na_{1/2}MoO_2$ 94

IV.1.2.1 Détermination des paramètres de maille 94

IV.1.2.2 Mise en évidence d'une phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ 97

IV.1.2.3 Mise en évidence d'une surstructure 100

IV.1.2.4 Modèle structural 101

IV.1.2.5 Analyse par fonction de distributions de paires (PDF) 106

IV.1.3 Obtention d'un matériau $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monophasé 108

IV.1.3.1 Par électrochimie 108

IV.1.3.2 Diffraction des rayons X en température 115

IV.1.4 Conclusion concernant $Na_{1/2}MoO_2$ 118

IV.2 $Na_{2/3}MoO_2$ 119

IV.2.1 Synthèse potentiostatique 119

IV.2.2 Détermination du vecteur de modulation par diffraction des électrons 122

IV.2.3 Caractérisation des propriétés physiques 125

IV.2.3.1 Mesures électriques 125

IV.2.3.2 Mesures Magnétiques 128

IV.2.4 Conclusion concernant $Na_{2/3}MoO_2$ 129

CHAPITRE V Caractérisation de la phase $NaMoO_2$ 131

V.1 $NaMoO_2$ synthétisé à partir de MoO_2 131

V.1.1 Synthèse 131

V.1.2 Caractérisation structurale 132

V.1.2.1 Diffraction des rayons X 132

V.1.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM) . 133

V.1.2.3 Fonction de distribution de paires (PDF) 134

V.1.2.4 Recuit 135

V.1.3 Caractérisation électrochimique 136

V.2 $NaMoO_2$ synthétisé à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ 137

V.2.1 Synthèse 137

V.2.2 Caractérisation structurale de $NaMoO_2$ 138

V.2.2.1 Distorsion triclinique de la maille 138

V.2.2.2 Mise en évidence d'une surstructure 139

V.2.2.3 Détermination de la structure de $NaMoO_2$ 141

V.2.3 Calculs ab initio 145

V.2.4 Caractérisation électrochimique 149

V.2.5 Propriétés physiques de la phase O''3 – $NaMoO_2$ 150

V.2.5.1 Mesures électriques 151

V.2.5.2 Mesures magnétiques 152

V.3 Conclusion concernant $NaMoO_2$ 154

Conclusion générale et perspectives 155

Références bibliographiques 159

Table des Figures et Tableaux 167

Table des Figures 167

Table des Tableaux 177

ANNEXES 179

ANNEXE 1 Détermination de la surstructure de $Na_{1/2}MoO_2$ à partir de la maille initiale 179

ANNEXE 2 Paramètres structuraux de la phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ 181

Introduction générale

Les oxydes lamellaires au sodium Na_xMO_2 (x : taux de sodium, M : métal de transition) sont connus depuis plusieurs décennies et leur capacité à intercaler réversiblement le sodium a été démontrée pendant les années 80 [1–8]. Mais ils ont longtemps été mis de côté au profit de la technologie au lithium, plus avantageuse pour les applications souhaitées, telles que l'électronique portable et les véhicules électriques.

Le développement des énergies renouvelables et la nécessité d'un stockage stationnaire de l'énergie produite par intermittence par l'éolien ou le solaire, ont relancé de manière intensive la recherche vers les batteries sodium-ion. En effet pour ces applications, le poids de la batterie n'est plus une contrainte et des performances similaires au lithium-ion peuvent être atteintes à moindre coût. Plusieurs types de matériau d'électrode positive sont actuellement étudiés : oxydes lamellaires, polyanions, analogues du bleu de prusse, composés organiques…[9–18]

L'oxyde lamellaire $LiCoO_2$ étant aujourd'hui le matériau d'électrode positive le plus utilisé dans les batteries lithium-ion, la recherche sur le sodium-ion s'est intensivement tournée vers ses homologues, les oxydes lamellaires Na_xCoO_2. En parallèle de leurs propriétés électrochimiques pour le stockage de l'énergie, la découverte de forts coefficients thermoélectriques dans des phases P2-$Na_{0.7}CoO_2$ [19], et de supraconductivité à 5 K dans la phase hydratée $Na_{0.35}CoO_2$, 1.3 H_2O [20], a suscité un regain d'intérêt pour l'étude des oxydes lamellaires au sodium pour leurs propriétés physiques. De par leur structure bidimensionnelle, les propriétés électroniques des feuillets [MO_2] sont directement corrélées au taux de sodium, qui détermine le degré d'oxydation du métal de transition, et à l'arrangement des ions Na^+ entre les feuillets. En effet des mises en ordre sodium/lacunes, principalement, peuvent se produire afin de minimiser les répulsions électrostatiques entre cations, et procurer aux matériaux des propriétés originales.

La compréhension de la corrélation existant dans les oxydes lamellaires entre leur composition Na_xMO_2, leur structure et leurs propriétés physiques, est essentielle pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physiques originales ou aux meilleures performances électrochimiques, et nécessite l'étude de plusieurs systèmes Na_xMO_2.

Les récentes études faites dans ce sens sur les systèmes Na_xCoO_2 [21] et Na_xVO_2 [22–24] au sein du laboratoire ont montré que l'électrochimie était une façon élégante d'étudier les oxydes

lamellaires. Elle permet en effet de contrôler précisément le taux de sodium dans les feuillets, et de suivre les transitions électroniques et structurales au cours de la (dés-)intercalation du sodium. Couplée à la diffraction des rayons X *in situ*, elle permet d'établir très précisément le diagramme de phases des systèmes Na_xMO_2. Il a également été montré que la synthèse par électrochimie, appelée synthèse potentiostatique, permet d'isoler des phases Na_xMO_2, qui seraient impossible d'obtenir par voie solide ou chimique, pour leur caractérisation structurale et physique.

Dans ces travaux de thèse, cette méthodologie est appliquée au système Na_xMoO_2. Il n'a fait l'objet que de quelques publications portant sur la synthèse de trois phases, $Na_{2/3}MoO_2$ [25–28], $Na_{1/2}MoO_2$ [29] et $NaMoO_2$ [30]. L'unique étude électrochimique à partir de $Na_{2/3}MoO_2$ montre une intercalation réversible du sodium pour des taux compris entre 0.28 et 0.85 et une courbe galvanostatique avec de nombreux sauts de potentiel [28], qui a attiré notre attention. Les études faites sur différents autres systèmes Na_xMO_2 laisse en effet penser que ces nombreuses transitions de phases pourraient être associées à la formation d'ordres sodium/lacunes dans l'espace interfeuillet. De plus la présence de liaisons Mo-Mo a été mise en évidence dans la structure $Na_{1/2}MoO_2$ (chaînes zig-zag) [29] et est suspectée dans $NaMoO_2$ (clusters) [30]. Des structures présentant des arrangements particuliers des ions sodium et des ions molybdène sont alors attendues pour les phases particulières Na_xMoO_2. Ces derniers pourraient être à l'origine de propriétés physiques originales. D'après l'apparente complexité du diagramme de phase et la présence de nombreuses phases particulières, Na_xMoO_2 nous a apparu être un système de choix pour l'étude de la relation entre composition chimique, structure et propriétés dans les oxydes lamellaires de type Na_xMO_2.

Le diagramme de phase sera dans un premier temps déterminé par électrochimie associée à la diffraction des rayons X *in situ* (Chapitre III). Puis les caractérisations structurales et des propriétés physiques de plusieurs phases Na_xMoO_2, synthétisées par voie électrochimique (Chapitre IV) et par voie chimique (Chapitre V) seront présentées.

CHAPITRE I

Oxydes lamellaires au sodium : Etat de l'art

I.1 Structure des oxydes lamellaires

I.1.1 Structure α-$NaFeO_2$ et autres types d'empilements

La structure des oxydes lamellaires Na_1MO_2 (M : métal de transition) correspond à un réseau NaCl ordonné, dont les sites anioniques sont occupés par les atomes d'oxygènes et les sites cationiques par les atomes de métaux de transition et de sodium. Suite à la différence de rayon ionique entre les cations occupant ces deux sites, ceux-ci s'ordonnent et une distorsion rhomboédrique de la maille se produit selon la direction [111] **(Figure I-1**).

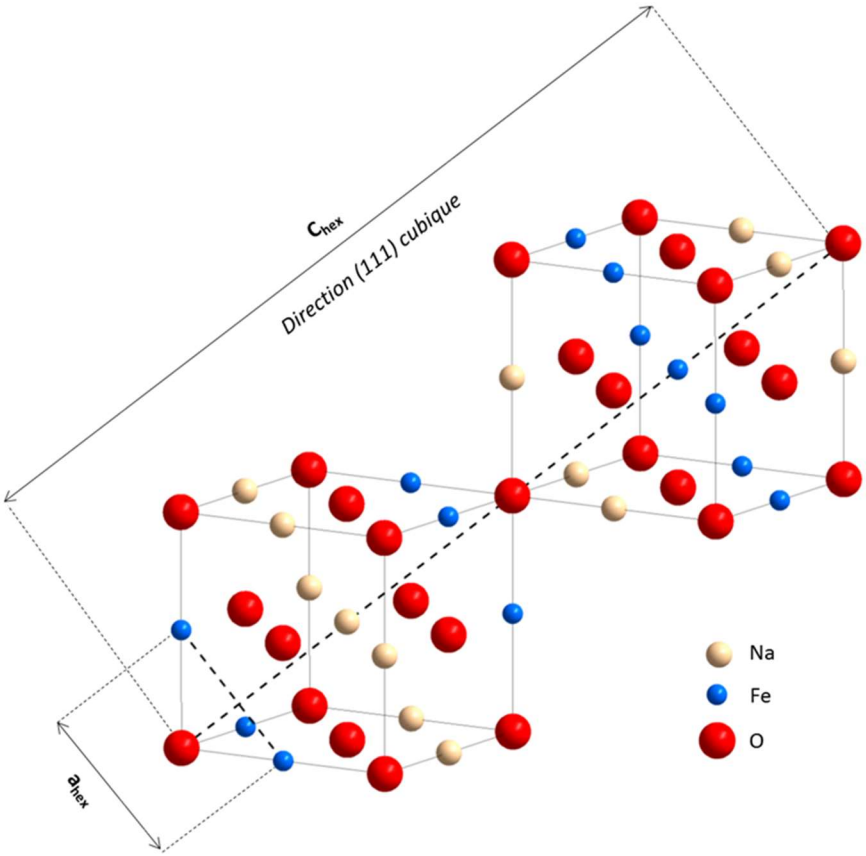

Figure I-1 : Distorsion du réseau cubique selon la direction [111]

La structure est communément décrite dans une maille hexagonale R-3m (n°166), référencée dans la littérature comme « structure type α-$NaFeO_2$ » [31]. Les atomes de métaux de transitions, de sodium et d'oxygène occupent respectivement les sites 3b (0, 0, 1/2), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z ~ 0.23) [32]. Les atomes de métaux de transition M forment alors avec les atomes d'oxygène des feuillets d'octaèdres MO_6 partageant les arêtes, qui s'empilent le long de l'axe c_{hex}. Les atomes de sodium occupent les sites interstitiels, ici octaédriques, dans l'espace interfeuillet (**Figure I-2**). Des sites interstitiels prismatiques peuvent également être stabilisés grâce au rayon ionique important des ions sodium.

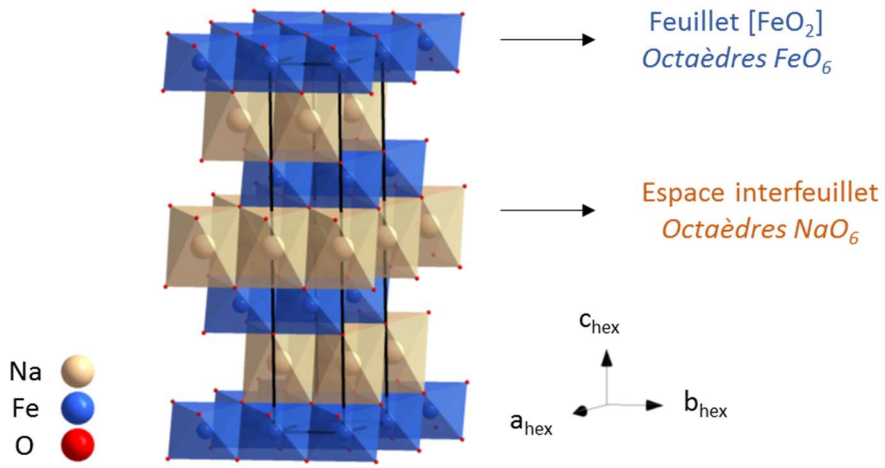

Figure I-2 : Structure lamellaire de type α-$NaFeO_2$

Différents empilements peuvent alors être décrits selon la nomenclature développée par DELMAS et al [33]. Celle-ci rend compte du type de site occupé par le sodium (O : octaédrique, P : prismatique) et le nombre de feuillets oxygénés nécessaires pour décrire la maille hexagonale. Les oxydes lamellaires Na_xMO_2 adoptent principalement trois empilements : O3, P3 et P2, représentés **Figure I-3**. Ils sont définis par la séquence des types de sites occupés par les atomes d'oxygène, qui sont au nombre de trois (A, B et C) dans une maille construite de feuillets [MO_2] hexagonaux.

L'*empilement O3* (ABCABC) est adopté principalement par les systèmes Na_xMO_2 aux taux de sodium élevé $0.7 \leq x \leq 1$. Il correspond à la structure type α-$NaFeO_2$ présentée précédemment. Dans ce cas, le sodium occupe un site octaédrique et l'octaèdre NaO_6 partage uniquement les arêtes avec les octaèdres MO_6 des feuillets inférieurs et supérieurs.

Dans l'*empilement P3* (ABBCCA), le sodium occupe des sites prismatiques partageant les faces d'une couche d'octaèdres et les arrêtes de la deuxième couche [MO_2]. Cet empilement est généralement observé pour des phases désintercalées à des taux de sodium x ≈ 0.5.

Enfin dans l'*empilement P2*, le sodium occupe partiellement deux types de sites prismatiques. L'un partageant les faces des octaèdres MO_6, appelé Na_f et l'autre partageant uniquement les arêtes, appelé Na_e. La distance entre ces deux sites, inférieure au diamètre d'un atome de sodium, rend impossible leur occupation simultanée. Les atomes de sodium peuvent alors occuper partiellement statistiquement les deux sites ou occuper un seul type de site, engendrant une mise en ordre sodium/lacunes (voir paragraphe I.1.3.). Cet empilement est adopté pour les phases synthétisées à haute température (T > 700 °C) pour des compositions en sodium x ≈ 0.7.

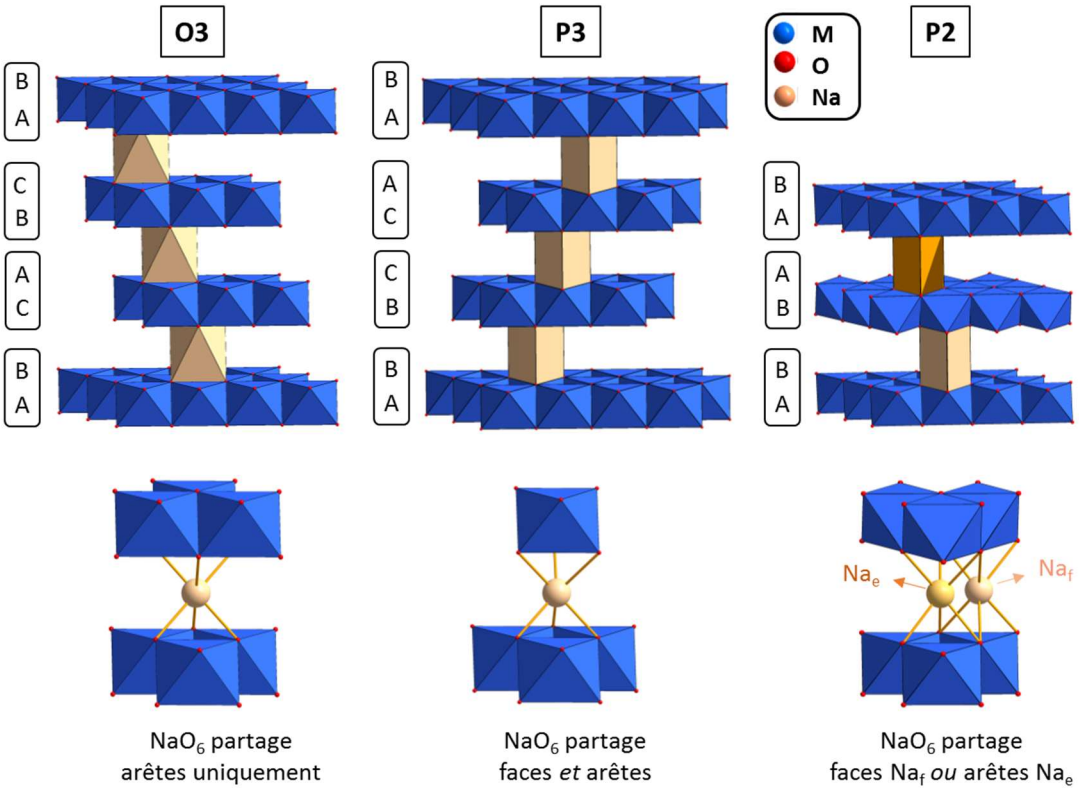

Figure I-3 : Représentation des structures type O3, P3 et P2 généralement rencontrées dans les oxydes lamellaires

Une distorsion monoclinique ou orthorhombique de la maille hexagonale idéale des empilements O3/P3 et P2 respectivement, peut se produire et est indiquée dans la nomenclature par un prime : O'3, P'3, P'2. Elle est généralement synonyme de mises en ordre dans l'espace interfeuillet et/ou dans le feuillet. Elle peut également être due à la distorsion des octaèdres MO_6 par effet Jahn-Teller, telle que mise en évidence dans les systèmes O'3-$NaMnO_2$ [1,8,34–36], O'3-$NaNiO_2$ [37,38] et O'3-$Na_{0.5}FeO_2$ [32].

La description de la structure α-$NaFeO_2$ dans ces différents systèmes rhomboédrique, hexagonal et monoclinique, ainsi que les équations de passage sont représentées **Figure I-4.** Deux types de mailles monocliniques peuvent être décrits à partir de la maille hexagonale, avec un angle β différent, β ≈ 103° ou β ≈ 120°. Pour l'homogénéité du manuscrit, toutes les structures monocliniques sont décrites dans la maille monoclinique β ≈ 103°.

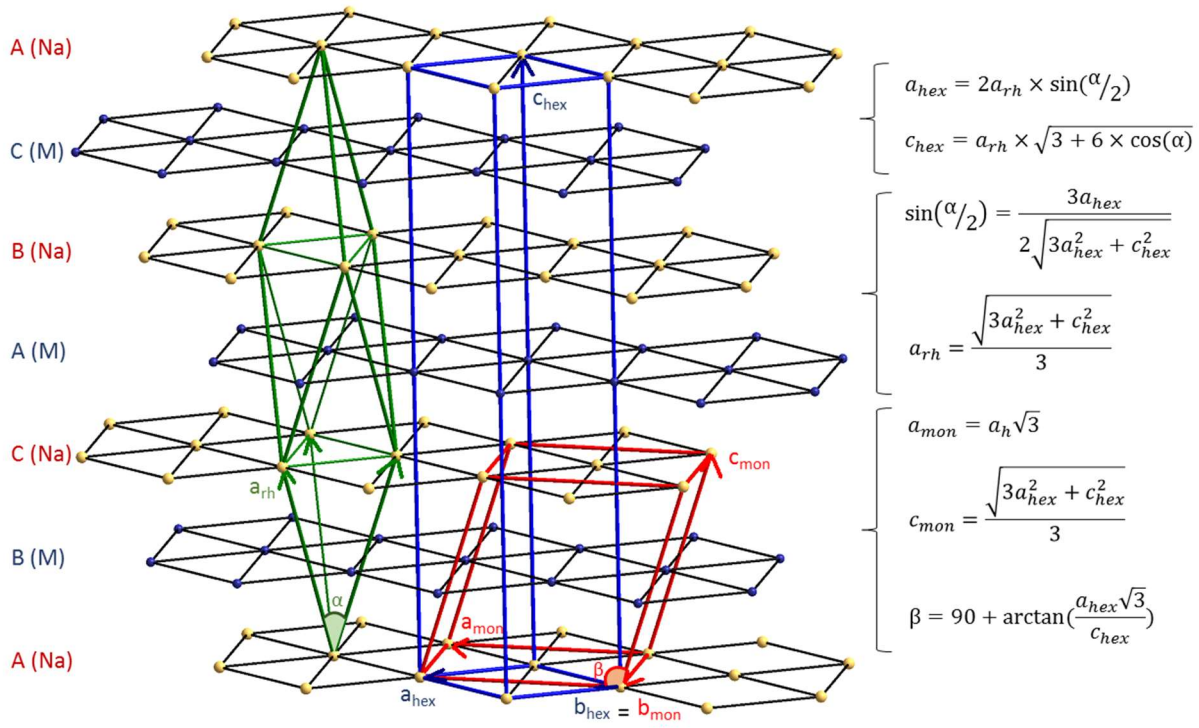

Figure I-4 : Mailles équivalentes rhomboédrique (vert), hexagonale (bleue) et monoclinique (rouge) et leurs équations de passage.

I.1.2 Glissements de feuillets

Afin de stabiliser la structure, différents empilements peuvent être adoptés dans un même système Na_xMO_2 lorsque le taux de sodium varie. Cela a été montré expérimentalement dans différents systèmes Na_xMO_2 [2,4,8,13,38–43]. Le passage d'un empilement O3 (ABCABC) à un empilement P3 (ABBCCA), s'effectue par glissements de feuillets (**Figure I-5**). Cette transition peut être qualifiée de topotactique car elle résulte de faibles déplacements atomiques, accompagnés de faibles variations de volume, sans rupture de liaisons M-O [44]. Elle ne requièrt donc pas d'énergies d'activation élevées et peut alors se produire à température ambiante lors d'une réaction d'intercalation/désintercalation électrochimique du sodium. Elle est de plus parfaitement réversible.

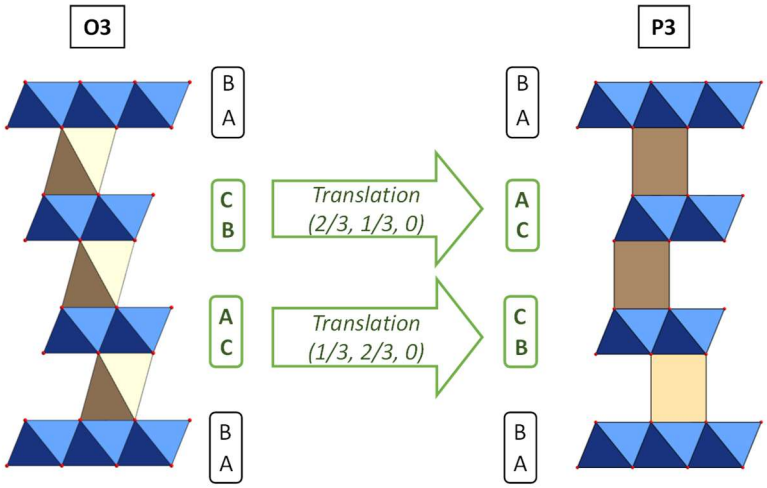

Figure I-5 : Passage d'un empilement O3 à P3 par glissements de feuillets

En revanche le passage d'un empilement O3 ou P3 à un empilement P2 (ABBA) n'est pas possible à température ambiante car il implique la rotation de feuillets MO_2 et donc la rupture de liaisons M-O. Les phases P2-Na_xMO_2 ont tendance à être plus stable et conserver leur empilement pour un domaine de composition étendu, leur procurant ainsi de meilleures performances électrochimiques en tant qu'électrode positive dans les batteries sodium-ion [8,21,24,45,46].

Dans certains cas, les phases O3 aussi restent stables sur de grand domaines de compositions ($x < 0.7$), comme ce qui a été observé pour Na_xFeO_2 [47,48], Na_xTiO_2 [6] et Na_xVO_2 [22]. La stabilité de ces deux dernières phases par rapport à leurs homologues P3-Na_xMO_2 (M = Ti, V) a été confirmée par calculs ab initio [49]. Cependant il a été montré pour O'3-Na_xVO_2 qu'il était possible de provoquer la transition vers un empilement P'3 par glissements de feuillets en appliquant un traitement thermique à faible température (200 °C) [50,51].

I.1.3 Phénomènes de mises en ordre

Dans les oxydes lamellaires, des mises en ordre peuvent se produire à certaines compositions particulières Na_xMO_2. Elles peuvent être classées en trois catégories : mise en ordre sodium/lacunes dans l'espace interfeuillet, mise en ordre de charge M^{3+}/M^{4+} et formation de clusters de métaux de transitions dans le feuillet [MO_2]. Elles sont à l'origine des propriétés physiques originales observées pour certains composés lamellaires ainsi que de leur diversité au sein d'un même système Na_xMO_2 pour des taux de sodium x très proches [40,52–54]. D'un point de vue électrochimique, elles peuvent avoir un effet néfaste sur les performances de la batterie en modifiant considérablement la conductivité électronique du matériau au cours du cyclage. C'est pourquoi leur identification est primordiale.

I.1.3.1 Mise en ordre sodium/lacunes

La mise en ordre des ions sodium à certaines compositions Na_xMO_2 est le type de mise en ordre le plus observé dans les oxydes lamellaires au sodium. Elle existe pour des environnements du sodium octaédriques et prismatiques et résulte principalement de la minimisation des répulsions électrostatiques Na^+/Na^+ et $Na^+/M^{3+/4+}$.

De telles mises en ordre ont été observées expérimentalement dans le système au vanadium, P2-Na_xVO_2 [24] et O'3-$Na_{1/2}VO_2$ [23], ainsi que dans le système au cobalt O'3-Na_xCoO_2 (x = 0.67, 0.60) [55] et P2-Na_xCoO_2. La littérature pour ce dernier recense de nombreuses phases particulières de compostions très proches (x = 0.25 [56,57], 0.33 [56–58], 0.43 [56,57], 0.48 [59], 0.5 [55–58,60], 0.55 [57], 0.58 [59,61], 0.61 [55], 0.65 [59], 0.67 [53,60,62], 0.71 [53,56,57,63,64], 0.72 [53], 0.74 [55], 0.75 [56,65,66], 0.77 [60,67], 0.78 [66], 0.82 [68], 0.83 [68], 0.84 [63,68], 0.89 [65], 0.92 [66]).

Ce type de mise en ordre peut être commensurable ou incommensurable. La structure modulée est alors définie par un vecteur de modulation dépendant du taux de sodium x [40,50,55,59,69,70].

Plusieurs études théoriques ont été réalisées afin de prédire les ordres sodium/lacunes pouvant se produire dans les oxydes lamellaires O3-Na_xMO_2 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [71] et P2-Na_xCoO_2 [72,73], en se basant sur les minimisation des forces de Coulomb seulement. Dans les systèmes P2-Na_xMO_2, la mise en ordre des ions sodium est compliquée par la différence de stabilité entre les deux sites prismatiques de sodium Na_e partageant les arrêtes et plus stable que Na_f partageant les faces. Il s'agit alors de la compétition entre les répulsions électrostatiques et la stabilisation des sites Na_e et Na_f [73].

Trois principaux types de mises en ordre peuvent être déduits des études théoriques et expérimentales : chaînes zig-zag, en rangs (« row ») et « goutte d'eau » (« droplets-like »), **Figure I-6**.

L'étude théorique des arrangements sodium/lacunes dans plusieurs systèmes O3-Na_xMO_2 [71], montre que certains arrangements sont stables pour la totalité des systèmes considérés (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), comme par exemple la formation de zig-zag à la composition x = 1/2. En revanche, dans certains cas, il existe pour un même arrangement une différence significative de stabilité pour chaque système Na_xMO_2, mettant en évidence l'influence du métal de transition M.

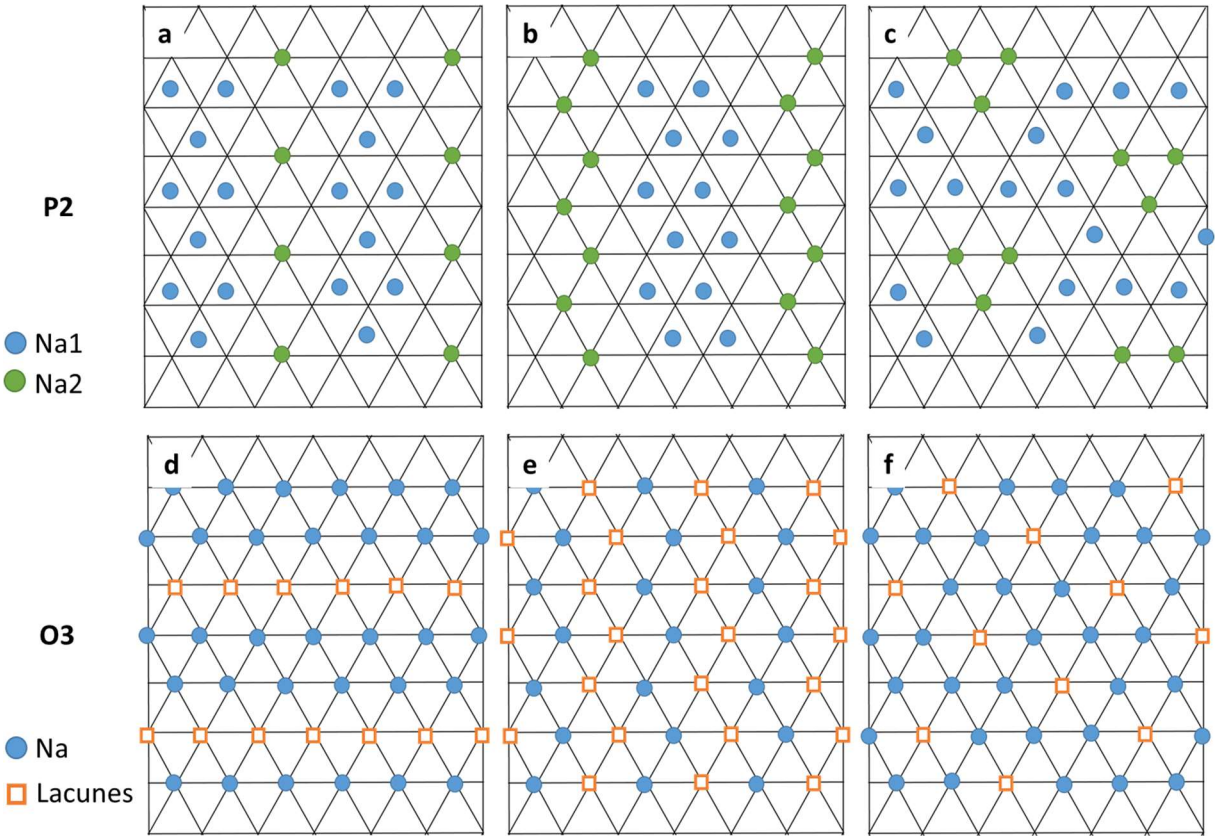

Figure I-6 : Principaux types de mises en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet dans les systèmes P2 et O3 :

(a) « Row » (P2-$Na_{3/5}CoO_2$) **(b)** « Zig-zag » (P2-$Na_{3/4}CoO_2$) **(c)** « Droplets-like » (P2-$Na_{3/4}CoO_2$) **(d)** « Row » (O3-$Na_{2/3}CoO_2$) **(e)** « Zig-zag » (O3-$Na_{1/2}MO_2$) (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) **(f)** « Droplets-like » (O3-$Na_{3/4}MnO_2$)

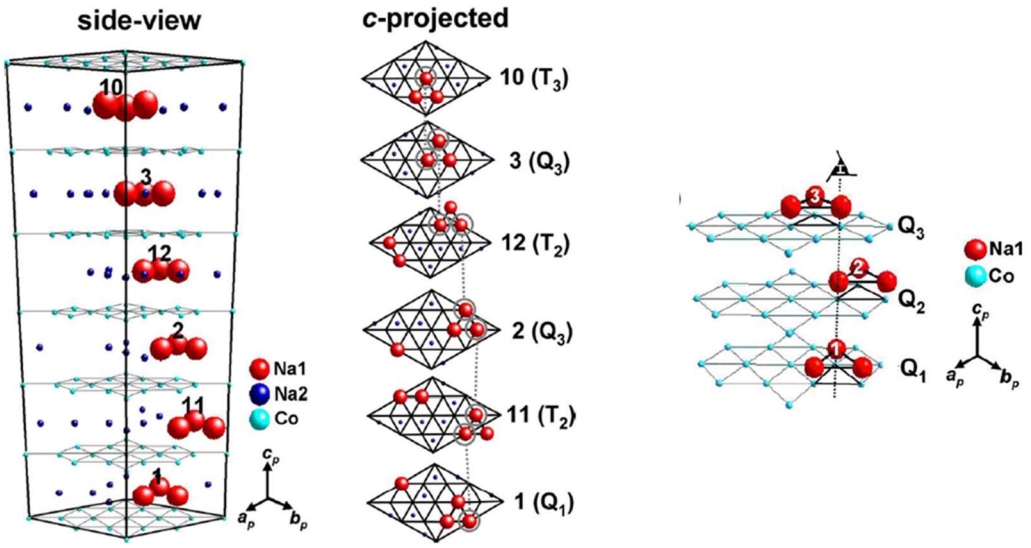

Figure I-7 : Exemple de mise en ordre sodium/lacune tridimensionnelle, mise en évidence dans $Na_{0.71}CoO_2$, qui est décrite comme des trimères de sodium (rouge) s'arrangeant en hélice le long de l'axe c. (Figure issue de la référence[74])

De plus, alors que certains arrangements sont une distribution statistique des ions sodium et des lacunes de façon à minimiser les répulsions électrostatiques, plusieurs modèles issus des calculs ou expérimentaux établissent la formation de clusters de sodium ou de lacunes [66,73]. Cela traduit la présence d'une autre source de mise en ordre que les répulsions électrostatiques seules. La distorsion des octaèdres MO_6 dans certains systèmes Na_xMO_2 expliquerait pour des mêmes taux de sodium des modèles de mises en ordre différents. Il a en effet été montré récemment expérimentalement pour la phase $Na_{5/8}MnO_2$ que l'effet Jahn-teller a une influence sur la mise en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet [75]. Il a également été avancé que la non-stœchiométrie en oxygène pouvait avoir un rôle décisif sur la stabilisation des surstructures [76].

Enfin en plus des mises en ordre bidimensionnelles dans le plan (a,b), des arrangements tridimensionnels ont été mis en évidence dans les composés P2-Na_xCoO_2 (x = 0.71 et 0.84) [63,64,66,74]. Ils sont décrits comme des chaînes de trimères de sodium en hélice le long de l'axe c. La mise en ordre dans le composé P2-$Na_{0.71}CoO_2$ est représenté **Figure I-7**.

I.1.3.2 Mise en ordre de charges M^{3+}/M^{4+}

Les arrangements sodium/lacunes peuvent s'accompagner de mises en ordre de charges, pouvant alors procurer au matériau des propriétés physiques inattendues. La présence simultanée de ces deux types de mises en ordre est par exemple avancée pour expliquer la transition métal-isolant à 53 K dans le composé P2-$Na_{1/2}CoO_2$ [54,55,65,77–80]. Cette hypothèse reste cependant contestée, certains groupes privilégiant l'hypothèse d'une mise en ordre seulement orbitalaire [81].

De telles mises en ordre de charges ont également été mises en évidence dans P2-$Na_{3/4}CoO_2$ [82,83], P2-$Na_{2/3}CoO_2$ [62,84] et P2-$Na_{0.58}CoO_2$ [59,61], et leur existence est expliquée dans le but de minimiser les répulsions Na^+/Co^{4+}.

I.1.3.3 Liaisons M-M

Dans certaines phases Na_xMO_2, les métaux de transitions peuvent se déplacer de leur position idéale au centre des octaèdres pour former des liaisons M-M infinies ou sous forme de dimères, trimères ou clusters.

De tels arrangements ont été par exemple mis en évidence dans le système Na_xMoO_2 (voir paragraphe I.3), Na_xVO_2 et Na_xCoO_2. La présence de paires de vanadium, à l'origine d'une forte interaction antiferromagnétique, a été montrée dans le composé O'3-$Na_{1/2}VO_2$ [23]. Des pseudo-trimères de vanadium ont aussi été mis en évidence dans les oxydes P2-$Na_{1/2}VO_2$ [24,85]

et leur existence dans P2-$Na_{0.7}VO_2$ [86] et P'3-$Na_{0.6}VO_2$ [50] permettrait d'expliquer le faible magnétisme mesuré pour ces phases. La formation de trimères de cobalt a également été reportée pour P2-$Na_{0.58}CoO_2$, qui présente également une mise en ordre des ions sodium [61].

Ces liaisons métal-métal affectent les propriétés physiques du matériau. Ainsi la disparition de ces clusters de métaux de transitions à haute température dans P2-$Na_{1/2}VO_2$ et P2-$Na_{0.58}CoO_2$, provoque une transition dans les propriétés électriques et magnétiques [24,61,85].

I.2 Intercalation / désintercalation du sodium

L'un des intérêts des oxydes lamellaires est de pouvoir intercaler et désintercaler réversiblement des ions sodium entre les feuillets. Afin d'établir le diagramme de phase, c'est-à-dire mettre en évidence les transitions structurales ainsi que la présence de phases ordonnées dans un domaine de composition en sodium défini, les oxydes lamellaires sont utilisés en tant qu'électrode positive dans une batterie sodium.

I.2.1 Fonctionnement d'une batterie

Le fonctionnement d'une batterie repose sur les réactions d'oxydoréduction aux électrodes (**Figure I-8**).

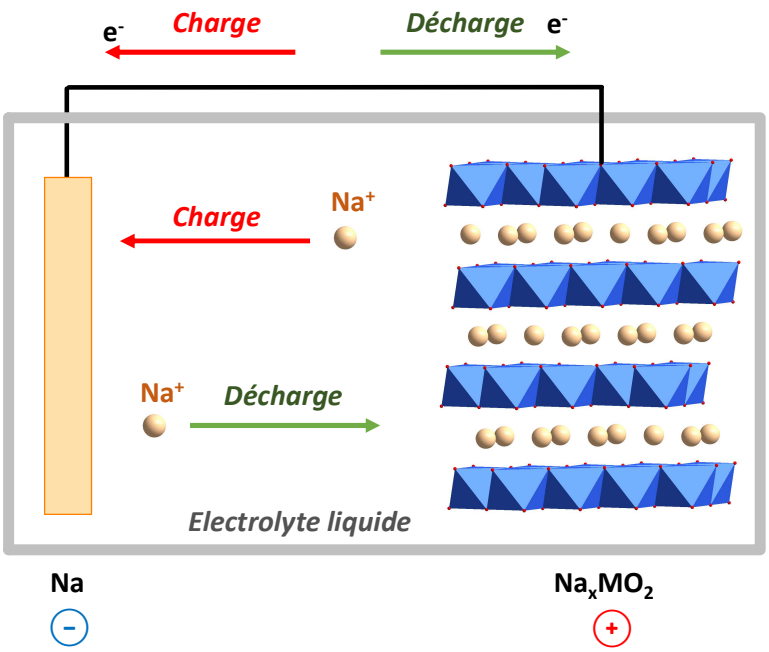

Figure I-8 : Principe de fonctionnement d'une batterie sodium en charge et en décharge

Pendant la charge électrochimique de la batterie, le métal de transition s'oxyde à l'électrode positive ($M^{3+} \rightarrow M^{4+} + e^-$). Afin de conserver la neutralité électrique au sein du matériau Na_xMoO_2, les ions sodium sont désintercalés de la structure et transportés via l'électrolyte liquide vers l'électrode négative où ils seront réduits ($Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$). Au contraire lors de la décharge, les ions sodium produits à l'électrode négative ($Na^0 \rightarrow Na^+ + e^-$) sont intercalés entre les feuillets du composé Na_xMoO_2 dont le métal de transitions a été réduit ($M^{4+} + e^- \rightarrow M^{3+}$).

A noter que dans le cas de l'étude des électrodes positives, le sodium métallique est généralement utilisé comme électrode négative. Dans une batterie sodium-ion complète, les électrodes négatives sont des composés d'intercalation, de conversion ou des alliages [9,10,12,13,16] et constitue un domaine de recherche à part entière qui ne sera pas abordé dans ce manuscrit.

Les performances d'une batterie sont quantifiées par sa capacité *Q (A.h)* définie par :

$$Q = I.t = \frac{F.m.\Delta x}{3600.M}$$

I (A) : intensité traversant la batterie

t (h) : durée de passage du courant

m (g) : masse du matériau actif

M(g/mol) : masse molaire du matériau actif

F (96485 C.mol^{-1}) : constante de Faraday

Δx : Nombre d'ions Na^+ (dés-)intercalés dans Na_xMO_2 pendant la durée t

De cette équation est déduit le régime de cyclage, communément désigné par *C/t*, *C* étant la capacité théorique en A.h (pour $\Delta x = 1$) et t, le nombre d'heures nécessaires à l'intercalation (désintercalation) d'un ion sodium dans la structure. Ainsi dans cette étude, un cyclage à C/100 signifie qu'un ion sodium est intercalé en 100 h.

En contrôlant l'intensité du courant appliqué, il est donc possible de contrôler la vitesse d'intercalation/ désintercalation dans le composé, ainsi que le taux de sodium intercalé entre les feuillets Na_xMO_2.

I.2.2 Première approche du diagramme de phase par électrochimie

Contrairement aux techniques de (dés-)intercalation chimique, l'électrochimie permet d'observer en continu les variations de potentiel au cours de la réaction. La variation du potentiel d'une batterie provient de la différence de potentiel chimique du sodium entre l'anode et la cathode. Or dans le cadre de cette étude, l'anode utilisée est du sodium métallique, dont le

potentiel chimique reste constant. Les variations observées sur les courbes électrochimiques rendent alors uniquement compte de la variation du niveau de Fermi vs Na^+/Na.

Ainsi beaucoup d'informations sur le diagramme de phase du matériau peuvent être déduites de l'allure de la courbe galvanostatique représentant l'évolution du potentiel en fonction du taux de sodium x dans Na_xMO_2. (**Figure I-9**)

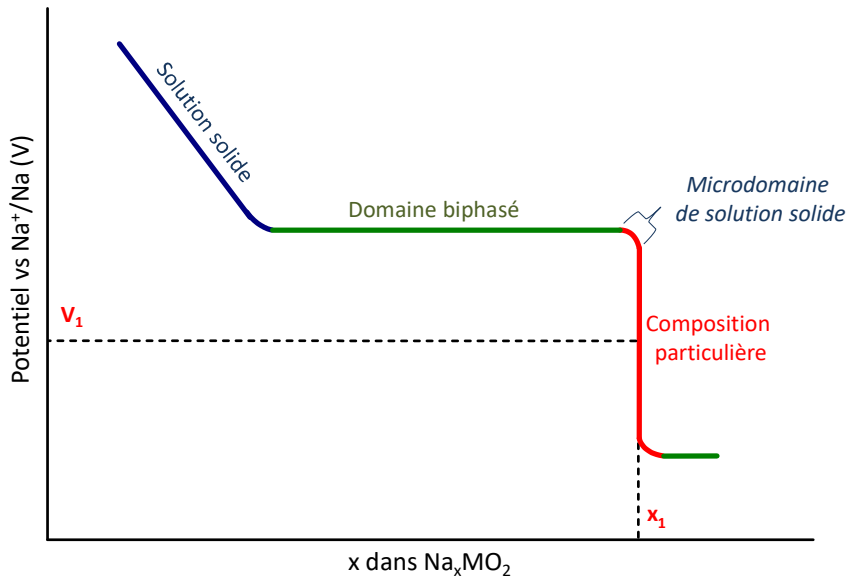

Figure I-9 : Informations sur le diagramme de phase pouvant être déduites de la courbe galvanostatique

La variation continue du potentiel au cours de la (dés-) intercalation électrochimique du sodium est caractéristique d'une solution solide. La structure du matériau ne change pas et seule la composition en sodium varie.

Dans le cas d'un domaine biphasé, il s'agit d'un équilibre entre deux phases de compositions distinctes. Le taux de sodium ne varie donc pas, seul le ratio entre les deux phases évolue au cours du cyclage. Ceci donne lieu sur la courbe galvanostatique à un plateau de potentiel constant entre les deux compositions.

A certains taux de sodium particuliers, le potentiel de la batterie varie de façon importante et crée un saut de potentiel. Celui-ci rend compte d'un composé monophasé possédant une structure bien définie et ordonnée (ordre sodium/lacunes, ordre de charges,…). Ces mises en ordre, dont il a été question précédemment paragraphe I.1.3, se produisent en règle générale pour des compositions en sodium précises, par exemple ⅓, ½, ⅔, ¾...Chaque composition particulière est entourée de microdomaines de solution solide.

Les transitions structurales d'un empilement O à un empilement P, ou entre deux domaines biphasés peuvent également donner lieu à une variation marquée du potentiel mais dans une moindre mesure que dans le cas d'un composé ordonné.

Plusieurs systèmes Na_xMO_2 (M = Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Ti, Mo) ont été étudiés dans les années 80 pour leur capacité à intercaler réversiblement le sodium entre les feuillets [MO_2]. Ils sont, depuis une dizaine d'années, de nouveau au centre de l'attention pour leur possible application comme matériaux d'électrode pour le stockage électrochimique. Parmi ces systèmes certains présentent des courbes galvanostatiques lisses, comme Na_xFeO_2 [3,47,48,87], ou avec des transitions peu marquées, comme Na_xCrO_2 [42,88–92], Na_xMnO_2 [8,45,93,94] et Na_xTiO_2 [6,70]. Au contraire d'autres systèmes présentent des courbes très accidentées avec de nombreux plateaux et sauts de potentiel. C'est le cas pour Na_xCoO_2 [2,5,21,95–97], Na_xVO_2 [22–24,98], Na_xNiO_2 [4,38,99,100] et Na_xMoO_2 [28]. L'aspect de ces dernières courbes électrochimiques traduit un diagramme de phase complexe avec plusieurs transitions structurales et la présence de phases particulières auxquelles les mises en ordre, qui font l'objet de cette thèse, se produisent.

Concernant les performances électrochimiques, les transitions structurales sont un inconvénient pouvant conduire à une perte de cyclabilité [71]. Les sauts de potentiel dus à des phénomènes d'ordre ont peu d'impact sur la cyclabilité mais la chute brusque de potentiel est pénalisante dans des applications. C'est pourquoi en parallèle des recherches sur l'identification des mises en ordre des atomes dans les oxydes lamellaires, de nouvelles études sont menées afin de les supprimer en jouant sur la substitution des métaux de transition. Par exemple, la substitution de Co par Mn dans Na_xCoO_2 conduit à la suppression de la majorité des mises en ordre à longues distances et donc à un lissage de la courbe électrochimique [101].

Ces différentes études mettent également en évidence l'importance de la structure du matériau initial (empilement O3/P3 ou P2) sur les variations de potentiel observées pendant la (dés-) intercalation électrochimique du sodium, en raison du caractère topotactique des transitions structurales mises en jeu. Par exemple l'allure des courbes de cyclage, et donc le diagramme de phase, diffère entre O'3-Na_xCoO_2 et P2-Na_xCoO_2 [2] ainsi que O3-Na_xVO_2 [22] et P2-Na_xVO_2 [24].

Enfin l'électrochimie permet de délimiter clairement le domaine de réversibilité de l'intercalation du sodium entre les feuillets, qui varie d'un système à l'autre. La perte de réversibilité, qui peut être observée dans les systèmes O3-$NaFeO_2$ [47,48], O3-$NaTiO_2$ [6], O3-$NaVO_2$ [22] et $NaCrO_2$ [88,102], provient principalement de la migration des métaux de transitions

dans l'espace interfeuillet. L'oxyde perd alors sa dimension lamellaire bidimensionnelle et sa capacité à intercaler réversiblement les ions sodium entre les feuillets.

I.2.3 Diagramme de phase par diffraction des rayons X in situ

Afin d'établir avec précision le diagramme de phase sur l'ensemble du domaine de composition étudié, de nombreuses études se sont attachées à caractériser l'évolution structurale du matériau Na_xMO_2 d'électrode positive en continu au cours de la (dés-)intercalation électrochimique du sodium par des expériences de diffraction X *in situ* [21,23,24,38,43,70,88]. Elles permettent d'identifier clairement les transitions entre les empilements O et P (et inversement) ainsi que délimiter précisément les domaines biphasés et monophasés. En particulier elles font ressortir les compositions Na_xMO_2 particulières par l'apparition de pics satellites. Ces derniers, qui ne peuvent pas être indexés dans la maille unitaire, indiquent la présence de mises en ordre commensurables ou incommensurables.

Enfin ces expériences soulignent la forte corrélation entre l'évolution du potentiel sur la courbe E = f(x) et les transitions structurales observées et valident l'électrochimie comme technique de choix pour établir le diagramme de phase des systèmes Na_xMO_2.

I.2.4 Synthèse de phases Na_xMO_2 particulières

Dans la plupart des systèmes Na_xMO_2, seules quelques phases de composition x définies, généralement x = 1 et x ≈ 0.6 - 0.7, peuvent être synthétisées par voie solide. Deux méthodes, par voie chimique ou électrochimique, sont alors utilisées afin d'intercaler et désintercaler le sodium entre les feuillets [MO_2]. Celles-ci permettent grâce à des réactions d'oxydo-réduction d'isoler des phases Na_xMO_2 pour des caractérisations structurales et physiques, qu'il serait impossible d'obtenir par voie solide.

La voie chimique a principalement été reportée pour la désintercalation du sodium de composés Na_xMO_2 (M = Co, V, Fe) sous forme pulvérulente ou monocristaux [7,40,50,52]. Elle consiste à mettre en contact dans un solvant, généralement l'acétonitrile, la phase initiale $Na_{x0}MO_2$ avec un sel fortement oxydant (principalement I_2 ou Br_2). De façon à atteindre le potentiel redox du couple de l'oxydant utilisé, le métal de transition s'oxyde de M^{3+} vers M^{4+}, provoquant la désintercalation du sodium pour respecter l'électro-neutralité du composé. L'oxydant est donc choisi soigneusement de façon à obtenir la composition finale Na_xMO_2 désirée. Mais cette technique ne permet pas un contrôle précis du taux de sodium dans le composé et peut conduire à des réactions irréversibles.

Pour un meilleur contrôle du taux de sodium x dans Na_xMO_2, la voie électrochimique est préférée à la voie chimique. En effet elle permet de moduler la vitesse d'intercalation et ainsi être au voisinage de l'équilibre. Pour cela le matériau initial est utilisé en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium, et le potentiel appliqué correspond au niveau de Fermi du matériau de la composition souhaitée (voir Chapitre II). Cette technique permet donc d'isoler des phases de composition en sodium très proches, qu'il serait impossible d'obtenir par voie chimique ou par voie solide. Elle a par exemple été utilisée pour les synthèses de phases Na_xCoO_2 [21,56,102]et Na_xVO_2 [23,24,51,85], sous formes pulvérulentes ou de monocristaux.

I.3 Oxydes lamellaires Na_xMoO_2

I.3.1 $Na_{2/3}MoO_2$

La synthèse de $Na_{2/3}MoO_2$ fut dans un premier temps étudiée par HUBERT en 1966 [25], qui explora différentes voies de synthèse en faisant varier précurseurs et températures de synthèse. Le produit, dont la stœchiométrie a été évaluée à $Na_2Mo_3O_{6.5}$ a été obtenu par deux voies de synthèse : La réaction de Na_2O sur MoO_2 et sur MoO_3 sous H_2. Dans les deux cas, le produit n'est pas obtenu pur et des impuretés de Na_2MoO_4 et MoO_2 sont reportées.

Ces travaux ont été repris quelques années plus tard par REAU et. al [26], qui ont montré que le produit $Na_{2/3}MoO_2$ ne pouvait pas être obtenu pur par action de Na_2O sur MoO_2. Ils proposent alors une autre voie de synthèse en tube d'or scellé par réaction stœchiométrique à 700 °C entre Mo, Na_2MoO_4 et MoO_2, leur permettant d'obtenir un produit pur sans écart à la stœchiométrie.

Aucune donnée structurale n'a pu être déduite des études de diffraction des rayons X sur poudre de $Na_{2/3}MoO_2$. Pour cette phase, seuls les paramètres de maille monocliniques (Groupe d'espace Cm, C2 ou C2/m, a = 14.11 Å, b = 2.96 Å, c = 5.03 Å, β = 120°) sont connus par l'étude de monocristaux synthétisés par voie hydrothermale [27].

Concernant les propriétés physiques, les premières mesures magnétiques sur poudre de $Na_{2/3}MoO_2$ révèlent un faible paramagnétisme cohérent avec un paramagnétisme de Pauli attribué au caractère itinérant des électrons d. Les mesures électriques rendent compte d'une variation linéaire de $\log \sigma = 1/T$ [26,103,104] et une énergie d'activation de l'ordre de 0.15 eV [103].

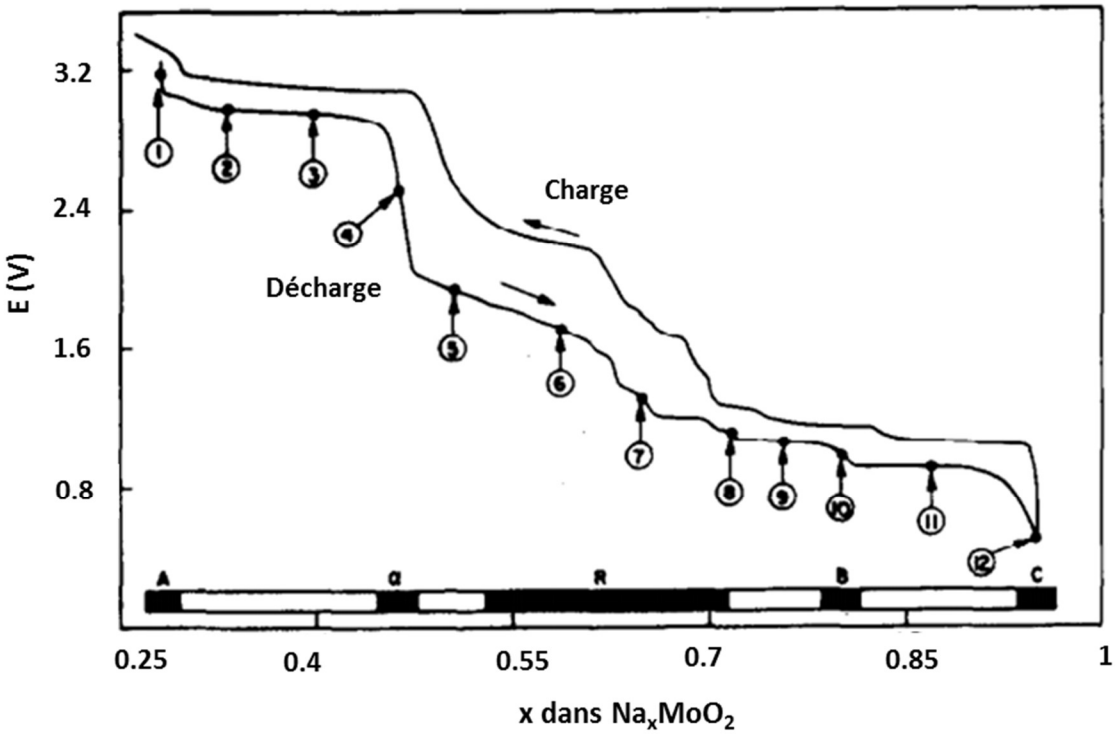

Figure I-10 : Courbe obtenue par le cyclage galvanostatique de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | Na_xMoO_2 entre 3.5 V et 0.4 V. Les numéros indiquent les potentiels auxquels ont été faites les acquisitions de diffraction des rayons X, et les zones en noires (A, α, R, b et C) au-dessus de l'axe des abscisses délimitent les domaines monophasés. (Figure issue de la référence[28]).

Dans le cadre de leurs études des oxydes lamellaires comme composés d'intercalation, TARASCON et al. [28] se sont intéressés à la phase $Na_{2/3}MoO_2$. La phase initiale a été obtenue (avec une légère impureté de Na_2MoO_4) par synthèse par voie solide comme décrit précédemment par REAU et al [26], puis a été placée comme électrode positive dans la batterie de chaîne électrochimique suivante : Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | Na_xMoO_2.

Le cyclage de la batterie à faibles courants révèle une intercalation réversible du sodium pour $0.255 < x < 0.95$ et une courbe galvanostatique à l'allure complexe, représentée **Figure I-10**.

Plusieurs acquisitions de diffraction des rayons X ont été faites en fixant le potentiel à différentes valeurs de la courbe, qui leurs ont permis de distinguer cinq domaines monophasés. En revanche de nombreuses variations de potentiel observées sur la courbe demeurent inexpliquées, indiquant un diagramme de phase beaucoup plus riche. De plus, de ces études par diffraction des rayons X, seuls les paramètres de mailles de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ ont pu être déduits. Des mesures RMN et électriques ont été alors entreprises sur plusieurs de ces phases et ont mis en évidence une différence de types de sites de sodium occupés sans pouvoir donner de conclusions précises sur la structure de chaque composé [103,104]. Elles montrent également que les phases Na_xMoO_2 sont de bons conducteurs mixtes électroniques et ioniques.

I.3.2 $Na_{1/2}MoO_2$

Les études sur monocristaux de $Na_{1/2}MoO_2$ ont permis de préciser la structure du composé, décrite comme un empilement de feuillets d'octaèdres MoO_6 partageant les arrêtes entre lesquels s'intercalent les ions sodium dans des sites octaédriques. De plus McCarley et al. décrivent la présence de chaînes zig-zag formées de distances courtes Mo-Mo (2.535 Å) séparées les unes des autres par une distance Mo-Mo plus longue (2.893 Å) [29,105] (**Figure I-11**). La stabilité de cet arrangement pour des composés $d^{2.0} – d^{2.5}$ a ensuite été prouvée par des études théoriques [106]. Des chaînes zig-zag semblables ont également été mises en évidence dans Li_xMoO_2 [107,108].

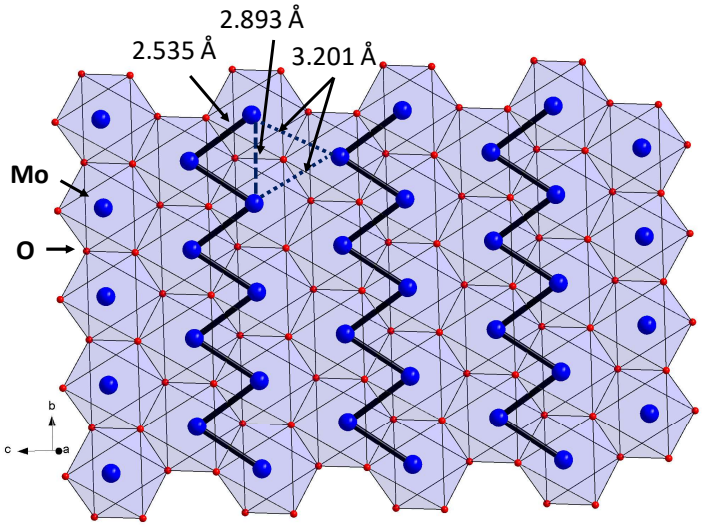

Figure I-11 : Représentation des liaisons Mo-Mo en chaînes zig-zag infinies dans les feuillets [MoO_2] du composé $Na_{1/2}MoO_2$. (D'après les données structurales reportées dans la référence [105])

Récemment, une étude sur l'exfoliation de $Na_{1/2}MoO_2$ a montré que les nano-feuillets étaient susceptibles de conserver ces chaînes zig-zag ouvrant la voie à des couches minces MoO_2 possédant des propriétés de conduction électroniques singulières [109].

I.3.3 $NaMoO_2$

Une seule publication se concentre sur la phase complétement intercalée, $NaMoO_2$ [30]. Le produit est obtenu par action du sodium métallique en phase vapeur sur MoO_2 sous vide dynamique et la structure est décrite comme hexagonale de type α-$NaFeO_2$. En revanche, le faible paramagnétisme mesuré pour cette phase est incohérent avec la structure proposée et reste inexpliqué. L'hypothèse de la présence de clusters de molybdène dans les feuillets a été émise.

I.3.4 Clusters de Molybdène

La chimie des clusters de molybdène est très riche, et ils sont observés dans des sulfures, sélénides, halogènes et oxydes [110–112]. L'exemple, le plus étudié reste les phases de Chevrel Mo_6X_8 (X = S, Se, Te) pour l'étendue de leurs propriétés physiques modulables [113].

Il est courant d'observer des liaisons Mo-Mo dans les oxydes de molybdène dont le degré d'oxydation est inférieur à 4, tels qu'étudiés ici [29,105,106,114,115]. Il peut s'agir de chaînes d'octaèdres Mo_6 reliés par les arêtes selon un axe, comme $NaMo_4O_6$ [116], $InMo_4O_6$ [29] (**Figure I-12a**), ou de façon à former un réseau 3D, comme $LiMo_8O_{10}$ ou $ZnMo_8O_{10}$ [117] (**Figure I-12b**). Des clusters de molybdène sont également mis en évidence dans des structures de type hollandite caractérisées par des feuillets d'octaèdres MoO_6. Ainsi des clusters Mo_4 distincts sont reportés pour les composés $K_2Mo_8O_{16}$ [118] et $Ba_{1.14}Mo_8O_{16}$ [119] (**Figure I-12c**), et des clusters Mo_3 dans des composés $NdMo_6O_{12}$ [120] et $PrMo_6O_{12}$ [121] (**Figure I-12d**).

La formation de clusters de molybdène est donc attendue, en plus des mises en ordre des ions sodium, dans les phases Na_xMoO_2.

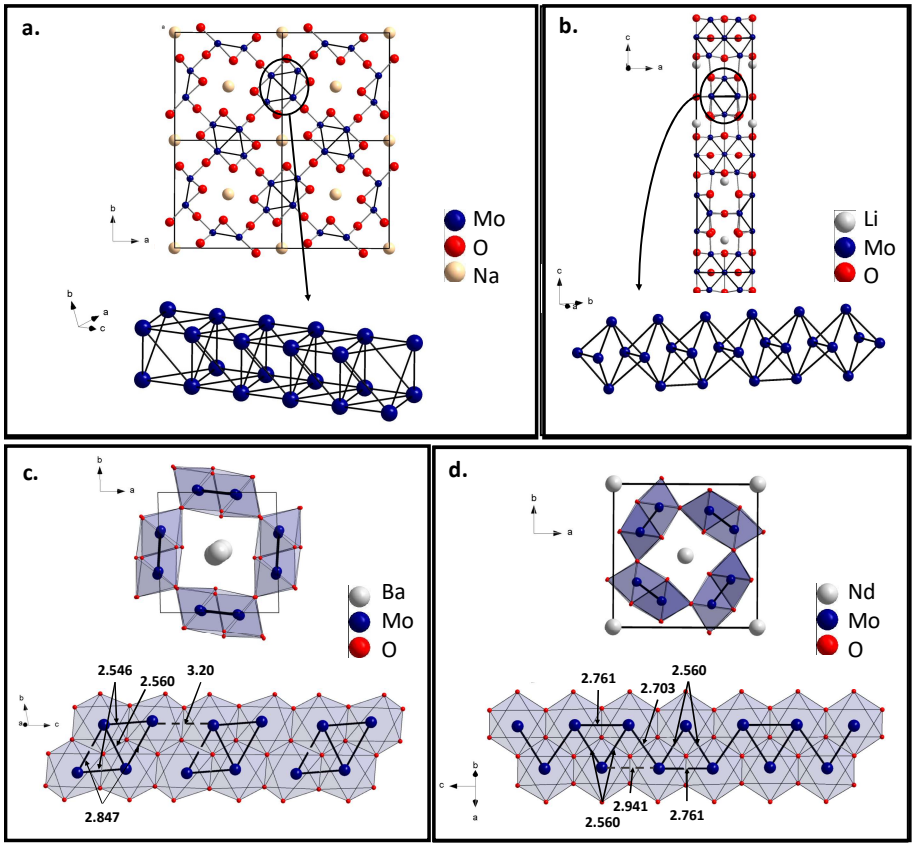

Figure I-12 : Représentation de différentes structures d'oxydes de molybdène contenant des clusters. **(a)** Chaînes de clusters Mo_6 reliés par leurs faces dans $NaMo_4O_6$ [114] **(b)** Chaînes de clusters Mo_6 reliés par leurs arrêtes dans $LiMo_8O_{10}$ [115] **(c)** Clusters Mo_4 dans $Ba_{1.14}MoO_2$ [114] **(d)** Chaînes de clusters Mo_3 dans $NdMo_6O_{12}$ [120]

CHAPITRE II

Techniques de caractérisation

Au cours de cette étude, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées afin de caractériser les phases Na_xMoO_2. Elles sont détaillées dans ce chapitre afin d'éviter les répétitions dans la suite du manuscrit. Elles sont divisées en trois grandes parties : caractérisation électrochimique, caractérisation structurale et caractérisation des propriétés physiques.

II.1 Caractérisation électrochimique

Le principe de fonctionnement d'une batterie a été détaillé Chapitre I, paragraphe I.2.1, il n'est donc pas rappelé dans cette partie.

II.1.1 Montage de la batterie au sodium

Les cyclages électrochimiques ont été effectués en piles bouton et les synthèses potentiostatiques en batteries de type « Swagelock ». La chaîne électrochimique des batteries au sodium est écrite de la manière suivante dans le manuscrit : Na | Electrolyte liquide | Na_xMoO_2 + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2, ratio en masse).

II.1.1.1 Pile bouton

Le principe du montage d'une batterie au sodium en pile bouton est schématisé **Figure II-1b**.

L'électrode positive est constituée de 88 % de matériau actif, 10 % de noir de carbone et 2 % de PolyTetraFluoroEthylene (PTFE) en proportion massique. Le noir de carbone, qui est un mélange de graphite et de suie, est ajouté en tant qu'additif conducteur et le PTFE joue le rôle de liant. Le mélange est broyé dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène puis l'électrode est découpée à l'emporte-pièce de façon à former un disque de diamètre Ø 12 mm et de masse comprise entre 20 et 25 mg. L'électrode est placée directement en contact avec le collecteur de courant positif.

L'électrode négative est une couche de sodium métallique étalée sur un support en acier inoxydable. Le contact avec le collecteur de courant négatif est assuré par le ressort, qui permet également d'appliquer une pression constante garantissant de bons contacts électriques tout au long du cyclage.

Les deux électrodes sont séparées par trois séparateurs en fibres de verres (Whatman™, Ø 18 mm, porosité 1.2 µm) imbibés d'électrolyte liquide.

Une attention particulière est apportée au choix de l'électrolyte liquide car il dépend de la gamme de potentiel sur laquelle est cyclée la batterie. Afin de pouvoir étudier un domaine de composition étendu, $1/4 < x < 1$, la batterie doit être cyclée entre 0.8 V et 3.5 V vs Na^+/Na. Or les premiers essais ont montré que les électrolytes liquides usuels ($NaPF_6$ dans PC (1M) (avec ou sans 2 % de FluoroEthylene Carbonate (FEC)) et $NaClO_4$ dans PC (1M)) ne sont pas stables sur cette gamme entière de potentiel. En effet $NaClO_4$ dans PC (1M) est stable à « bas » potentiel, $0.8\ V < E < 2.5\ V$, mais se dégrade aux potentiels $E > 2.5$ V. Au contraire, $NaPF_6$ dans PC (1M) est stable à « haut » potentiel ($E > 2.5$ V) grâce notamment à l'additif FEC et se dégrade pour $E < 1.2$ V. Cette problématique a donc été abordée en séparant l'étude électrochimique en deux parties distinctes, $0.8 \leq E \leq 2.5$ V et $1.2 \leq E \leq 3.5$ V et en utilisant respectivement l'électrolyte adapté, $NaClO_4$ dans PC (1M) et $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC.

Enfin un joint en plastique est ajouté entre les deux collecteurs de courant de façon à isoler les deux électrodes et de garantir l'étanchéité de la cellule. La pile bouton est ensuite sertie en boîte à gants.

II.1.1.2 Batterie de type « Swagelok »

Le principe du montage d'une batterie de type « Swagelok » est schématisé **Figure II-1a**.

Dans ce type de batterie, les électrodes sont placées dans un corps en téflon, lui-même placé dans un corps en verre. Ainsi la batterie de type « Swagelok » est maintenue dans une atmosphère d'argon, même pendant le cyclage à l'extérieur de la boîte. Les deux collecteurs de courants, sous forme de vis, permettent d'appliquer une pression et de garantir les contacts électriques. Du ruban de téflon est ajouté autour des pas de vis pour garantir au maximum l'étanchéité du montage.

Les deux électrodes positive et négative sont déposées directement sur les collecteurs de courant. Elles sont séparées par trois séparateurs en fibre de verre (Whatman™, Ø 14 mm, porosité 1.2 µm).

Ce type de montage est utilisé pour les synthèses potentiostatiques (voir paragraphe II.1.3) car il facilite la récupération de l'électrode positive après le cyclage. Afin de pouvoir caractériser la structure ainsi que les propriétés physiques du matériau après cyclage, aucun téflon n'est ajouté à l'électrode positive. Cette dernière est alors constituée de la phase initiale et de noir de carbone (90 : 10 en masse) et mise sous forme de pastilles d'environ 100 mg (Ø 10 mm ou 8 mm) compactée à 3.5 T. Dans le cas des pastilles pour les mesures électriques, les synthèses se font obligatoirement sur des pastilles de 8 mm sans noir de carbone.

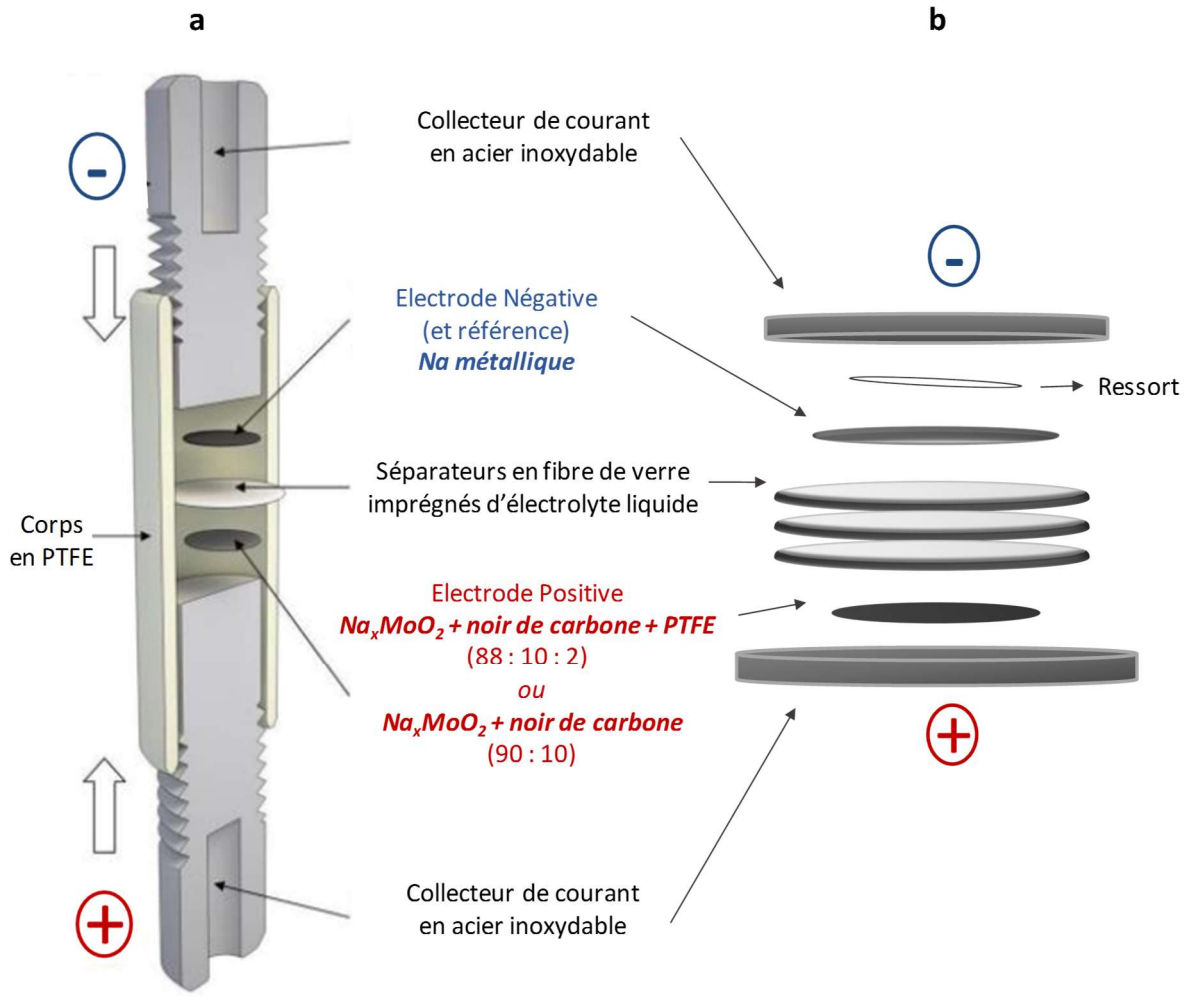

Figure II-1 : Schéma d'une batterie au sodium en montage (a) type « swagelok » et (b) pile bouton

II.1.2 Principe des différentes techniques de cyclage

Le cyclage des batteries sodium à partir des phases Na_xMoO_2 en tant que matériau d'électrode positive a été effectué en montage pile bouton décrit précédemment. Ces batteries ont été cyclées sur un potentiostat à voies multiples de type VMP3 contrôlé par le logiciel *EC-lab.*

II.1.2.1 Cyclage galvanostatique

Il s'agit du mode de cyclage le plus courant pour l'évaluation des performances électrochimiques des batteries au sodium. Dans cette étude, l'attention s'est portée principalement sur l'allure de la courbe de cyclage obtenue représentant l'évolution du potentiel en fonction du taux de sodium x dans le composé Na_xMoO_2. En effet, elle reflète les transitions structurales se produisant dans le matériau à l'électrode positive (voir Chapitre I, paragraphe I.2.2).

Dans un cyclage en mode galvanostatique, le courant est imposé en continu entre deux limites de potentiel fixées. Par convention, un courant positif et négatif sont appliqués respectivement pendant la charge et la décharge de la batterie. La valeur de l'intensité appliquée est choisie à partir de la capacité C théorique (en A.h) du matériau, qui dépend de la masse et de la masse molaire du matériau actif à l'électrode positive, et du régime de cyclage (C/t). Sauf mention contraire un régime C/100 a été appliqué (1 ion Na désintercalé en 100 h), ce qui correspond à des valeurs de courant de l'ordre de 35 – 50 µA. Ce régime lent a été choisi de façon à observer le matériau dans des conditions proches de l'équilibre.

Pour la caractérisation électrochimique à température ambiante, les piles boutons ont été cyclées dans une enceinte thermostatée à 25 °C. Des cyclages galvanostatiques à haute et basse température ont également été entrepris en plaçant les piles boutons, respectivement dans une étuve et un cryostat d'huile réglés à la température souhaitée.

II.1.2.2 Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)

Les cyclages en mode GITT permettent d'étudier le matériau à l'état d'équilibre en alternant les charges ou décharges galvanostatiques et des périodes de relaxation, pendant lesquelles aucun courant n'est appliqué (**Figure II-2**). Ce type de cyclage est donc complémentaire aux cyclages galvanostatiques décrits précédemment et Chapitre I, paragraphe I.2.2.

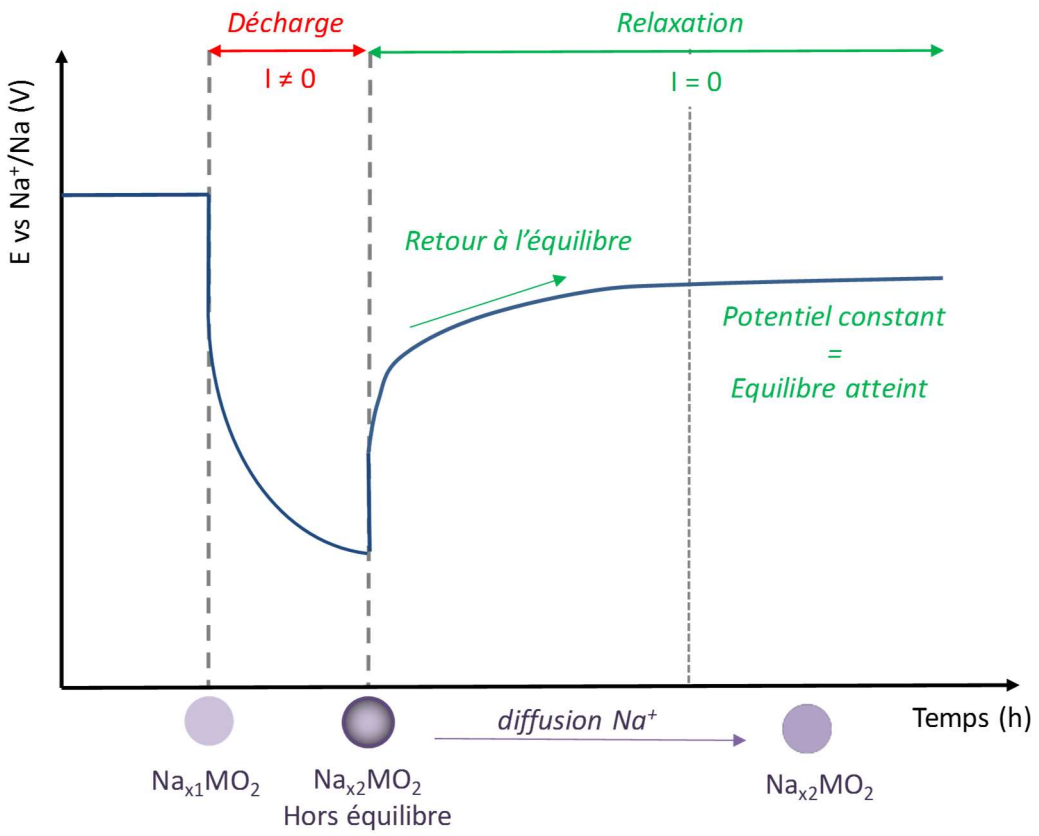

Figure II-2 : Principe du cyclage en mode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)

Pendant la charge/décharge du matériau, un courant i est appliqué et la composition en sodium varie continuellement en formant au sein de chaque particule du matériau un gradient de concentration. Des effets de polarisation intrinsèques peuvent se produire.

Pendant la période de relaxation, qui suit une période de charge ou décharge, la composition du matériau devient homogène par diffusion du sodium de l'extérieur des particules (riche en sodium) vers le cœur (pauvre en sodium), ce qui se traduit par la variation continue du potentiel jusqu'à atteindre un plateau de potentiel. La phase est alors à l'équilibre et a une composition en sodium x homogène. Cette technique permet donc de déterminer le potentiel d'équilibre pour une composition Na_xMO_2 précise.

D'autres caractéristiques du matériau peuvent être déduites de la cinétique de relaxation. Le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre, est variable selon les systèmes Na_xMO_2 et dépend de la conduction ionique et électronique du matériau. Il est relié à la diffusion du sodium, dont le coefficient peut être déduit de l'allure de la courbe de potentiel avant le plateau d'équilibre [122]. Cette méthode est illustrée pour le système $Na_x(Ni,Co)O_2$ dans cette référence [123].

II.1.2.3 Potentiostatic Intermittent Titration Technique (PITT)

Contrairement au mode GITT pendant lequel, le pas entre chaque relaxation est fixé par l'application d'un courant précis sur une durée de temps déterminée, le cyclage en PITT consiste à fixer le pas de potentiel ΔV (**Figure II-3**). A chaque pas, le potentiel est maintenu jusqu'à ce que le courant devienne nul, ou au moins négligeable, indiquant un matériau homogène à l'équilibre.

Cette technique est privilégiée par rapport au mode GITT pour observer l'évolution du comportement du matériau lors des sauts de potentiel.

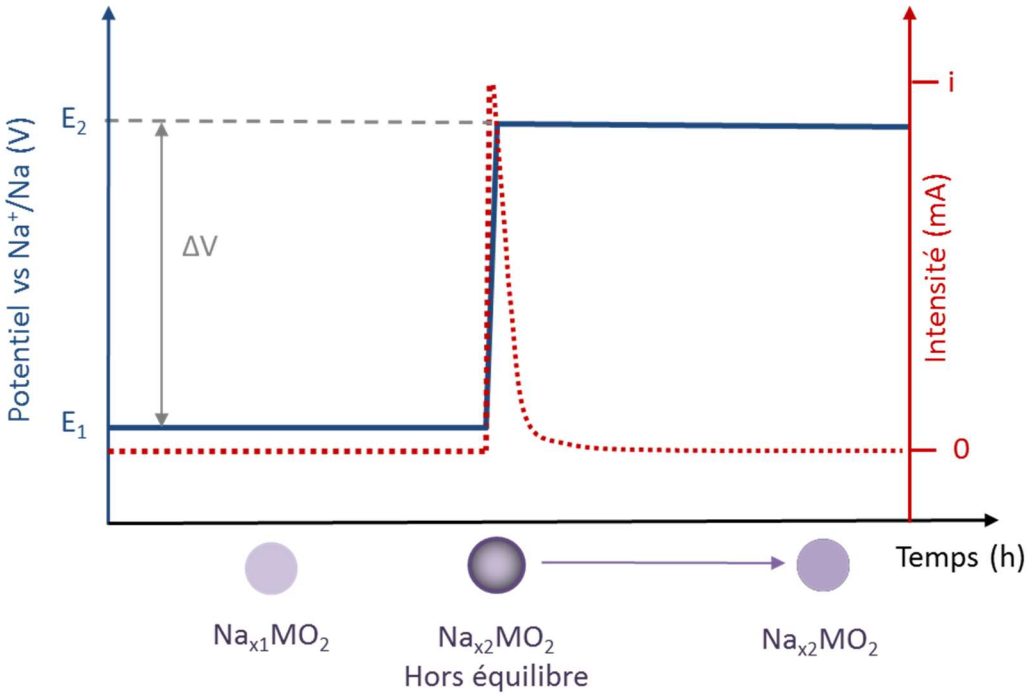

Figure II-3 : Principe du cyclage en mode PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)

II.1.3 Synthèse potentiostatique

L'électrochimie permet un contrôle précis du taux de sodium entre les feuillets. La synthèse par voie électrochimique, appelée synthèse potentiostatique, permet d'isoler des phases Na_xMO_2 qu'il serait impossible d'obtenir par voie chimique (Chapitre I, paragraphe I.2.4).

Pour cela la batterie est (dé)chargée en mode galvanostatique (courant fixé) jusqu'à un potentiel correspondant au niveau de Fermi de la phase souhaitée, déterminé à partir des courbes de cyclages en mode GITT. La deuxième étape est faite en mode potentiostatique, pendant laquelle le potentiel visé est maintenu fixe, jusqu'à ce que le courant devienne nul, indiquant que le matériau est à l'équilibre et de composition Na_xMO_2 homogène (**Figure II-4**).

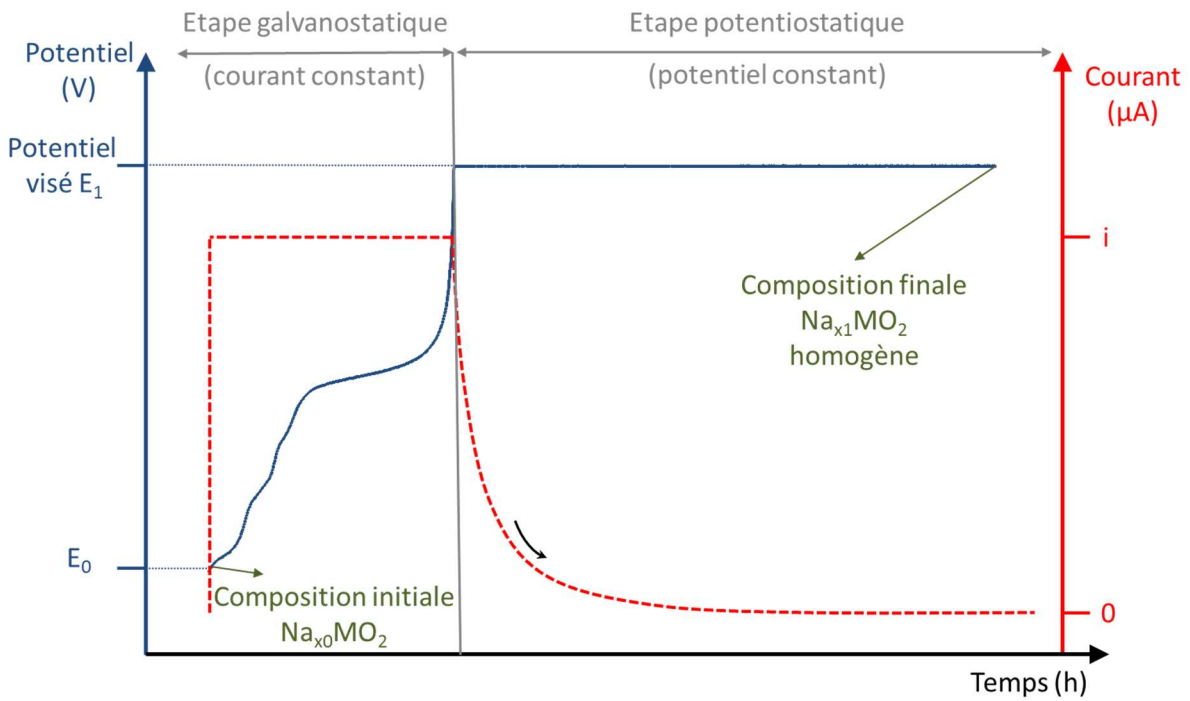

Figure II-4 : Principe de synthèse potentiostatique. L'évolution du potentiel (V) et du courant (µA) en fonction du temps est schématisée respectivement en bleu et en rouge.

Pour faciliter la récupération des électrodes, les synthèses potentiostatiques ont été effectuées en batteries de type « Swagelok », dont le montage est représenté **Figure II-1**.

Une fois l'étape potentiostatique terminée, c'est-à-dire une fois le courant nul, la batterie est débranchée et est démontée en boîte à gants pour préserver le matériau hygroscopique. La pastille est récupérée, lavée sur Büchner au DMC (DiMéthyl Carbonate) pour éliminer toutes traces d'électrolytes, puis broyée.

La poudre libre obtenue (50 – 80 mg), de formule Na_xMoO_2 souhaitée, est alors analysée *ex situ*.

II.2 Caractérisation structurale

II.2.1 Diffraction des rayons X : source CuK$_\alpha$ au laboratoire

La caractérisation structurale des matériaux a été effectuée principalement par diffraction des rayons X. Les phases Na_xMoO_2 étant très sensibles à l'air, elles ont été manipulées uniquement en boîte à gants. L'utilisation de portes-échantillons étanches a donc été nécessaire. La poudre a été finement broyée, tamisée (tamis 40 µm) puis introduite dans un capillaire en verre de diamètre 0.1, 0.2 ou 0.3 mm, ensuite scellé à la flamme.

L'utilisation de capillaires présente plusieurs avantages. Ils permettent d'étudier les matériaux sensibles à l'air et ils ne consomment que quelques milligrammes de poudre, ce qui est particulièrement avantageux dans le cas de synthèse par voie électrochimique. D'autre part, la mise en rotation du capillaire pendant l'acquisition, favorise l'orientation aléatoire des cristallites pendant la mesure, permettant ainsi de limiter l'orientation préférentielle.

Les données de diffraction des rayons X ont été acquises sur un diffractomètre PANalytical X'PERT 3, équipé d'une source CuK$\alpha_{1,2}$ (45 kV et 40 mA) et d'un détecteur X'Celerator en géométrie Debye-Scherrer.

Les acquisitions ont été faites entre 5 et 120° 2θ (pas de 0.02° 2θ) pendant 14 h, pour optimiser le ratio signal/bruit.

Des expériences de diffraction des rayons X en température ont été réalisées afin d'identifier de possibles transitions structurales. Pour cela le diffractomètre en configuration capillaire a été équipé d'une chambre en température (HTK 1200N Anton – Paar). Le matériau pulvérulent a été introduit dans un capillaire en silice (Ø 0.3 mm) scellé à la flamme, garantissant l'étanchéité à l'air tout au long de la mesure sur un grand domaine de température. Les acquisitions de diffraction des rayons X ont ensuite été synchronisées au profil de température préalablement défini.

II.2.2 Diffraction des rayons X : Source Synchrotron

La détermination structurale des oxydes lamellaires au sodium repose sur l'intégration de l'intensité des pics de surstructures induits par la mise en ordre des atomes dans les feuillets et les interfeuillets. La diffraction des rayons X sur poudre sur synchrotron est alors indispensable pour atteindre un rapport signal/bruit satisfaisant. La haute résolution angulaire, atteinte sur les

lignes de lumière, permet de plus de limiter le chevauchement des pics de diffraction et de garantir un affinement Rietveld de meilleure qualité.

Plusieurs expériences de diffraction des rayons X ont pu être effectuées sur la ligne 11-BM du synchrotron APS (Advanced Photon Source) du laboratoire ANL (Argonne National Laboratory) dans le cadre de leur programme « mail-in »[124].

La poudre du matériau à analyser a préalablement été broyée et tamisée sur un tamis de maille 40 µm, puis mise dans un capillaire en Kapton de diamètre 0.8 mm scellé à la colle époxy en boîte à gants. Pendant la mesure, le capillaire est placé sur un porte-échantillon mis en rotation à grande vitesse (~ 5400 RPM = 90 Hz), afin de garantir une distribution aléatoire de l'orientation des cristallites et ainsi de limiter l'orientation préférentielle.

Les données de diffraction des rayons X ont été collectées à une longueur d'onde moyenne de 0.41 Å. La valeur exacte est indiquée pour chaque diffractogramme dans la suite du manuscrit. Les données ont été enregistrées entre 0.5° 2θ et 50° 2θ pendant 1 h. Les points ont été mesurés tous les 0.001° 2θ à une vitesse de balayage de 0.01 °/s.

Des mesures à différentes températures (entre 80 et 500 K) peuvent être effectuées grâce un cryostat (Oxford Cryosystems Cryostream). L'échantillon a été refroidi par un flux gazeux d'azote (Nitrogen Cryosteam), pour les mesures à basses températures et chauffé par un courant d'air chaud (Hot Gas Blower Cyberstar) pour les mesures à hautes températures. Ce dispositif a été utilisé pour l'étude de l'évolution de la structure du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ » en température détaillée dans le Chapitre IV (IV.1.3.2).

II.2.3 Affinement des données de diffraction des rayons X

Les données de diffraction des rayons X obtenues au laboratoire ou au synchrotron ont été affinées grâce au logiciel *Jana2006* [125].

Les données de diffraction étant obtenues sur un diffractomètre en géométrie Debye-Scherrer, une correction de l'absorption pour un échantillon cylindrique a été apportée. Ce facteur µ*r dépend de la longueur d'onde de la mesure, de la composition du matériau, du diamètre du capillaire ainsi que de la compacité de la poudre dans ce dernier. Il a été déterminé pour chaque échantillon grâce à l'outil en ligne disponible sur le site de la ligne de diffraction 11-BM du synchrotron APS (Advanced Photon Source) du laboratoire ANL (Argonne National Laboratory).[126]

Le profil a été calculé grâce à une fonction de type « Pseudo-Voigt », une combinaison linéraire des composantes Gaussiennes et Lorentziennes dans un ratio η / (1- η) (η : facteur de proportionnalité). Le fond continu a été simulé par une fonction polynomiale à 12 termes. Dans certain cas, l'asymétrie des pics de diffraction a été corrigée par le modèle de Berar-Baldinozzi [127]. Dans le cas de l'affinement du diffractogramme de $Na_{0.63}MoO_2$, les coefficients des tenseurs ont été affinés afin de modéliser l'élargissement anisotrope des raies de diffraction dans le cadre du modèle de Stephens [128].

Pour la résolution structurale ab initio, les positions des atomes de molybdène ont été déterminées par le logiciel *Superflip* [129] implémenté dans *Jana2006* utilisant un algorithme de « charge flipping ». Les positions des atomes d'oxygène et de sodium ont été déterminées sur les cartes de différences de Fourier calculées par le logiciel, d'après le postulat de départ $d_{Mo-O} \approx 2.0$ Å et $d_{Na-O} \approx 2.4$ Å.

Les incertitudes standards sur chaque paramètre affiné ont été corrigées par le facteur de Berar [130] lors des affinements par la méthode de Lebail et de Rietveld.

Les facteurs de confiance permettant de rendre compte la qualité de l'affinement sont décrits ci-dessous d'après leur définition reportée dans la littérature [131,132].

Affinement par la méthode de Lebail

Le principe de l'affinement est de réduire l'écart entre les intensités expérimentales mesurées y_i et les intensités calculées y_{ci}.

- Facteur de Profil R_p

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

- Facteur de Profil pondéré R_{wp}

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}\right]^{1/2}$$

Avec $w_i = \frac{1}{\sigma^{2[y_i]}}$, σ incertitude standard sur les intensités observées.

- Facteur de Profil attendu R_{exp}

Il s'agit du meilleur R_{wp} qu'il est possible d'atteindre suivant les paramètres d'affinement.

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}\right]^{1/2}$$

Avec N : Nombre de points du diagramme

P : Nombre de paramètres

C : Nombre de contraintes

- Résidu

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^{1/2}$$

Le logiciel *Jana2006* caractérise la qualité de l'affinement par le facteur GOF (Goodness of Fit) :

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Ce dernier est couramment employé pour l'analyse structurale sur monocristaux mais l'analyse structurale sur poudres lui préfère le facteur χ^2, qui sera donc utilisé dans la suite du manuscrit.

$$\chi^2 = GOF^2$$

Affinement par la méthode de Rietveld

La qualité de l'affinement des données de diffraction par la méthode de Rietveld est évaluée par le facteur R_{Bragg}.

- R_{Bragg}

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i ||I_i(obs)| - |I_i(calc)||}{\sum_i I_i(obs)}$$

Avec I_i l'intensité intégrée de la réflexion i

Ce facteur est désigné R(obs) dans le logiciel *Jana2006.*

II.2.4 Fonction de distribution de paires (PDF)

Dans le cas de certains composés, la résolution structurale par la diffraction des rayons X n'a pas été possible, notamment à cause de la complexité de la structure du composé (structure modulée incommensurable). Dans ce cas, une autre technique d'analyse structurale a été utilisée permettant d'obtenir des informations précises sur l'ordre local : l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF : Pair Distribution Function). Différentes fonctions de distribution de paires peuvent être utilisées mais seule la fonction de distribution de paires réduite, G(r), sera présentée dans ce manuscrit. La définition des différentes fonctions peut être trouvée dans la référence [133]. La PDF réduite, G(r), peut être décrite en fonction de la PDF totale, g(r) :

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$$

Où ρ_0 représente la densité atomique du composé. De plus, la PDF totale, g(r), peut être écrite en fonction des PDFs partielles, $g_{ij}(r)$, qui représentent la probabilité de trouver un atome *j* à une distance *r* de l'atome *i* :

$$g(r) = \sum_{ij} w_{ij}\, g_{ij}(r)$$

Où w_{ij} est un facteur multiplicatif lui-même fonction des concentrations atomiques des atomes *i* et *j* et de leur facteur de diffusion. Par conséquent, plus un atome possède un numéro atomique élevé et plus sa concentration atomique est élevée dans le composé, plus la PDF réduite sera dominée par cet atome. Dans le cadre de notre étude, l'analyse PDF était donc une technique de choix afin de mieux comprendre l'environnement local du molybdène dans les différentes phases du système Na_xMoO_2.

Les PDFs réduites présentées dans ce manuscrit ont été obtenues par transformée de Fourier de données de diffraction de poudre obtenues en transmission dans l'intervalle en Q ($Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$) allant de 0.5 à 23.5 $Å^{-1}$. Les données expérimentales ont été obtenues sur la ligne de lumière 11-ID-B au synchrotron APS, Argonne National Laboratory*. Le diffractomètre opère à une longueur d'onde de 0.2114 Å (~ 60 KeV) et le détecteur utilisé est un détecteur 2D permettant l'acquisition rapide des diagrammes de diffraction. Un diagramme de diffraction du porte-échantillon vide (tube de Kapton) a été enregistré dans les mêmes conditions que ceux des poudres étudiées afin de corriger les données expérimentales du fond continu. Enfin, les intensités diffractées mesurées ont été corrigées de la diffusion incohérente,

* Expérience réalisée par Olaf Borkiewcz (APS Argonne, USA)

du fond continu, de la polarisation et de l'absorption grâce du programme *PDFgetX3* [134]. Afin de les confronter aux données expérimentales, les PDFs réduites théoriques ont été calculées à partir de modèles structuraux à l'aide du programme *PDFgui*.

II.3 Diffraction des rayons X *in situ*

Des expériences de diffraction des rayons X *in situ* ont été entreprises afin d'observer l'évolution structurale du matériau lors du cyclage de la batterie. On distingue deux types d'expériences : *Operando* et *in situ*. Lors d'une expérience *Operando*, les données de diffraction sont enregistrées au cours du cyclage galvanostatique de la batterie (paragraphe II.1.2.1). Dans le cas d'une expérience *in situ*, la batterie est cyclée en mode GITT/PITT (paragraphe II.1.2.2 et II.1.2.3) et les données sont enregistrées lorsque la batterie est en relaxation.

II.3.1 Expériences au laboratoire (source $CuK_{\alpha 1}$)

La cellule de cyclage électrochimique pour les expériences de diffraction des rayons X *in situ* a été conçue spécialement de façon à être utilisée sur le diffractomètre PANalytical Empyrean du laboratoire en configuration Bragg – Brentano avec le détecteur X'Celerator. Ce dernier est équipé d'une source CuKα et d'un monochromateur Ge (111) permettant de sélectionner la radiation $CuK_{\alpha 1}$ uniquement.

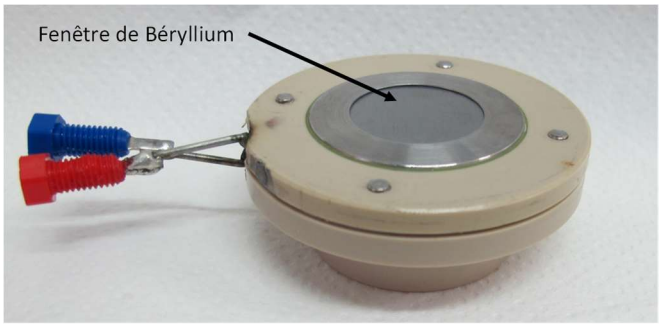

Figure II-5 : Cellule électrochimique utilisée pour les expériences de diffraction X *in situ* sur le diffractomètre (source $CuK_{\alpha 1}$) du laboratoire

Le collecteur de courant de la cellule du côté de l'électrode positive est une fenêtre de Béryllium transparent aux rayons X (**Figure II-5**). La première raie de diffraction du Béryllium apparaît à 46.5° 2θ. Le reste du montage est identique à celui d'une pile bouton décrit précédemment paragraphe I.1.1. L'électrode positive est une pastille (Ø 18mm) de masse ~ 45 mg de pâte obtenue à partir du mélange Na_xMoO_2 + noir de carbone + Teflon (88 : 10 : 2 en masse). La raie de diffraction du graphite est visible sur les diffractogrammes à 26.5° 2θ. Cette mise en

forme et particulièrement l'utilisation du Teflon, entraîne une forte orientation préférentielle selon (00*l*) mais les tests entrepris avec l'électrode positive sous forme pulvérulente n'ont pas été concluants d'un point de vue électrochimique.

L'électrode négative est une couche de sodium métallique étalée sur le collecteur de courant. Les deux électrodes sont séparées par trois séparateurs en fibre de verre (Whatman™, Ø 20 mm, porosité 1.2 µm) imbibés d'électrolyte liquide ($NaClO_4$ dans PC (1M) ou $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2 % de FEC selon les gammes de potentiels étudiées, voir I.1.2.1).

La cellule *in situ* est directement reliée au VMP dans l'enceinte du diffractomètre pour permettre les acquisitions au cours du cyclage de la batterie.

Les conditions précises de cyclages seront reportées pour chaque expérience.

II.3.2 Expériences au synchrotron

Comme précisé précédemment, la diffraction des rayons X haute résolution au synchrotron est indispensable pour l'étude précise du système Na_xMoO_2, et notamment lors des expériences de diffraction des rayons X *in situ*. La haute résolution angulaire, qui limite le chevauchement des pics de diffraction, permet de distinguer les solutions solides des domaines biphasés entre deux compositions aux paramètres de maille proches. Ces derniers se traduisent en effet par un changement de la largeur à mi-hauteur, souvent difficilement détectable sur les diffractogrammes de laboratoire. De plus, la qualité du rapport signal sur bruit permet de distinguer l'apparition de pics satellites de surstructure ou de modulation dont l'indexation est indispensable pour la résolution structurale de ces composés.

Des expériences ont été menées sur la ligne 11-BM du synchrotron APS du laboratoire ANL (Argonne, USA)* (en mode *Operando*) et sur la ligne de diffraction des rayons X haute résolution sur poudres du synchrotron « Australian Synchrotron » (Sydney, Australie)** (en mode *in situ*).

Les acquisitions de diffraction des rayons X au synchrotron se faisant en transmission, il a donc été nécessaire d'adapter le montage pour que les rayons X puissent traverser la cellule.

* Expérience réalisée par Marie Guignard (ICMCB, Bordeaux) et Matthew Suchomel (APS Argonne, USA)
** Expérience réalisée en collaboration avec Neeraj Sharma et son étudiant James Christian (University of New South Wales UNSW, Australia)

Les cellules utilisées sont alors des piles bouton dans lesquelles le collecteur de courant côté négatif a été percé et recouvert d'un film de Kapton, transparent aux rayons X, pour maintenir l'étanchéité. Du côté positif, le collecteur de courant en acier inoxydable a été aminci afin de garder un contact électrique sur l'ensemble de la surface de l'électrode. Des raies de diffraction de l'acier inoxydable apparaissent donc sur le diagramme de diffraction des rayons X. Sur leurs chemins, les rayons X traversent également l'électrode négative de sodium métallique. Pour limiter la contribution du sodium, un soin particulier est apporté à l'électrode qui doit être la plus fine possible.

Quatre cellules (Na | $NaClO_4$ dans PC(1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse)), placées sur un carrousel, ont été cyclées en même temps et des acquisitions de diffraction des rayons X ont été faites à intervalles réguliers. Ainsi trois batteries ont continué de cycler pendant l'acquisition d'une durée Δt sur la première batterie, puis l'acquisition a été faite sur la batterie suivante. Les données de diffraction ont donc été collectées pour une batterie tous les 3 Δt. Cela a permis d'optimiser le temps de faisceau et d'obtenir plusieurs jeux de données pouvant être ensuite comparés.

Les conditions précises de cyclage seront détaillées pour chaque expérience.

II.4 Mesures des propriétés physiques

II.4.1 Mesures électriques

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées par la méthode des quatre pointes* sur des pastilles de 8 mm.

Pour cela la synthèse de $Na_{0.63}MoO_2$ est faite directement sous forme de pastilles de 8 mm (~80 mg) compactées à 3.5 T. Les pastilles de composition Na_xMoO_2 ont été obtenues par synthèse potentiostatique en cyclant directement les pastilles de $Na_{0.63}MoO_2$ dans une batterie de type « Swagelok ». Il est important, dans ce cas, que les pastilles ne contiennent pas de graphite, dont la conductivité élevée masquerait celle de l'échantillon.

Deux cellules étanches à l'air ont été utilisées pour les mesures à basse température et haute température. Pour les mesures à basse température, le porte-échantillon a été refroidi à l'azote

* Expérience réalisée par Rodolphe Decourt (ICMCB, Bordeaux)

liquide et pour les mesures à haute température, il a été placé dans un four thermostaté. La cellule pour les mesures à basse température est présentée **Figure II-6**.

La pastille est placée sur un support dont la hauteur est réglable grâce à une vis, afin de mettre en contact la pastille et les quatre pointes. Un courant est appliqué entre les deux pointes extérieures et un potentiel est mesuré entre les deux pointes intérieures.

Figure II-6 : Cellule étanche à l'air pour les mesures de conductivité électrique à basse température par la méthode des quatre pointes.

La résistivité ρ est obtenue en appliquant à la résistance, obtenue par la loi d'Ohm (R = U/I), un facteur correctif K dépendant des dimensions de la pastille [135] (ρ = R/K). L'évolution de la résistivité en fonction de la température, ρ = f(T), permet d'obtenir des informations sur de possibles transitions de phase dans le matériau. Dans le cadre de notre étude, l'attention se porte également sur l'évolution de la conductivité σ ($S.cm^{-1}$), définie par σ = 1/ρ, en traçant log σ = f (1000/T). Ce graphique permet ainsi de remonter à l'énergie d'activation E_a (eV) du matériau Na_xMoO_2, comme cela sera détaillé dans le manuscrit.

II.4.2 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre SQUID (Super Quantum Interference Device) MPMS5. La poudre (~ 35mg) a été introduite en boîte à gants dans une gélule, qui a ensuite été fixée dans une paille placée à l'extrémité de la canne du magnétomètre, de façon à se trouver dans la zone de mesure. Une fois dans l'enceinte du magnétomètre, la gélule se trouve sous pression partielle d'hélium, permettant l'analyse des échantillons hygroscopiques.

Les mesures d'aimantations M ont été effectuées à champs constant 10 000 Oe, pour des températures comprises entre 5 et 100 K, afin de limiter la consommation d'hélium.

La susceptibilité magnétique $\chi = M/H$ a été corrigée des contributions diamagnétiques tabulées [136] des ions Na^{+}, Mo^{3+}, Mo^{4+}, O^{2-}, et de celles du graphite et de la gélule (établie expérimentalement à $-3.6.10^{-7}$ emu/gr).

La gélule a ensuite été réintroduite en boîte à gants après les mesures afin de confirmer par diffraction des rayons X que le matériau est resté stable pendant la mesure.

CHAPITRE III
Exploration du diagramme de phase du système Na_xMoO_2

D'après les quelques études électrochimiques et structurales reportées dans la littérature (voir Chapitre I, paragraphe I.3), le système Na_xMoO_2 apparaît complexe avec plusieurs phases particulières, dont la structure est susceptible de présenter des ordres sodium/lacunes dans l'espace interfeuillet et des arrangements spécifiques des atomes de molybdène dans le feuillet. Dans le but d'apporter une contribution à la compréhension de la corrélation qui existe entre la composition, la structure et les propriétés physiques dans les oxydes lamellaires, nous nous sommes donc attachés à établir précisément le diagramme de phase de Na_xMoO_2 ($1/4 < x < 1$). Une première approche a été faite par électrochimie, puis les transitions structurales ont été clairement mises en évidence par diffraction des rayons X *in situ*. Les résultats obtenus pour $1/2 < x < 1$ puis $1/4 < x < 1/2$ sont détaillés dans ce chapitre.

III.1 Synthèse et caractérisation de la phase initiale $Na_{0.63}MoO_2$

III.1.1 Synthèse par voie solide

$Na_{0.63}MoO_2$ a été obtenu par synthèse en voie solide d'après la réaction décrite dans la littérature par Hubert et al. [25] et Réau et al. [26] pour la synthèse de $Na_{2/3}MoO_2$.

$$^1/_3\ Na_2MoO_4 + {}^1/_3\ MoO_2 + {}^1/_3\ Mo \rightarrow Na_{2/3}MoO_2$$

Les précurseurs ont été introduits en quantités stœchiométriques dans un tube d'or scellé, porté à 700 °C pendant 90 h. L'obtention du matériau pur s'est révélée très délicate car très sensible à la stœchiométrie du mélange de réactifs initial. Tout écart même minime a conduit à la présence résiduelle de Na_2MoO_4, Mo et MoO_2 dans le matériau. Le meilleur résultat a été obtenu grâce à un broyage préalable du mélange de réactifs pendant 3 h à 400 tr/min au broyeur planétaire. Cependant une faible quantité de Na_2MoO_4 subsiste, comme cela fut déjà reporté dans la littérature. Celle-ci implique un déficit de sodium dans le matériau, qui peut également provenir d'une perte de sodium spontanée due au caractère très réducteur et hygroscopique du matériau. A cause de la présence de cette impureté, l'analyse chimique par ICP pour confirmer le taux de sodium n'est pas envisageable. En revanche, une estimation a pu être faite à partir

des données de cyclage électrochimique, comme cela sera expliqué paragraphe III.2.1. La composition du matériau initial a été réévaluée à $Na_{0.63}MoO_2$.

III.1.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

L'analyse structurale a été effectuée par diffraction des rayons X sur poudre sur la ligne 11 BM du synchrotron APS, Argonne National Laboratory [124].

Dans un premier temps, les paramètres de maille reportés dans la littérature pour des monocristaux $Na_{2/3}MoO_2$ (Groupe d'espace Cm, C2 ou C2/m, a = 14.11 Å, b = 2.96 Å, c = 5.03 Å, β = 120°)[27] ont été considérés pour indexer le diffractogramme mais sans succès.

Notre démarche pour trouver le modèle structural adapté est illustrée **Figure III-1**. Le diagramme de diffraction X expérimental obtenu est présenté en rouge. Il est comparé aux profils calculés par affinement par la méthode de Lebail à partir de différentes mailles.

Le diagramme expérimental présente des analogies avec ceux obtenus dans le cas d'oxydes lamellaires Na_xMO_2 de structure O'3/P'3 indexées dans le groupe d'espace monoclinique C2/m. Dans ce modèle, qui considère un empilement des feuillets selon l'axe c, la raie de diffraction la plus intense à 3.96° 2θ correspond à la réflexion de Bragg (001), et trois des cinq raies entre 9.5° 2θ et 10.2° 2θ sont indexées par (110), (-201) et (200). L'ensemble des combinaisons d'indexation possibles a été considéré et une seule correspond à une indexation cohérente. Les paramètres de maille correspondants dans le groupe d'espace C2/m conventionnel pour les phases O'3/P'3-Na_xMO_2 sont indiqués **Tableau III-1**.

Tableau III-1 : Paramètres de mailles utilisés pour indexer le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Na_{0.63}MoO_2$ (**Figure III-1**)

Groupe d'espace	Paramètres de maille						Volume	$d_{interfeuillet}$
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	(Å³)	(Å)
C2/m	4.9332(5)	2.8884(3)	6.2391(8)	90	105.85(1)	90	85.99(2)	6.002
P2/m	4.9426(3)	2.8983(2)	6.2380(4)	90	105.824(7)	90	85.97(1)	6.002
P-1	4.9424(1)	2.8985(1)	6.2385(2)	90.394(2)	105.820(3)	89.933(2)	85.982(4)	6.002

Le profil calculé par la méthode de Lebail à partir de cette nouvelle maille monoclinique C2/m est comparé au diffractogramme expérimental **Figure III-1**.

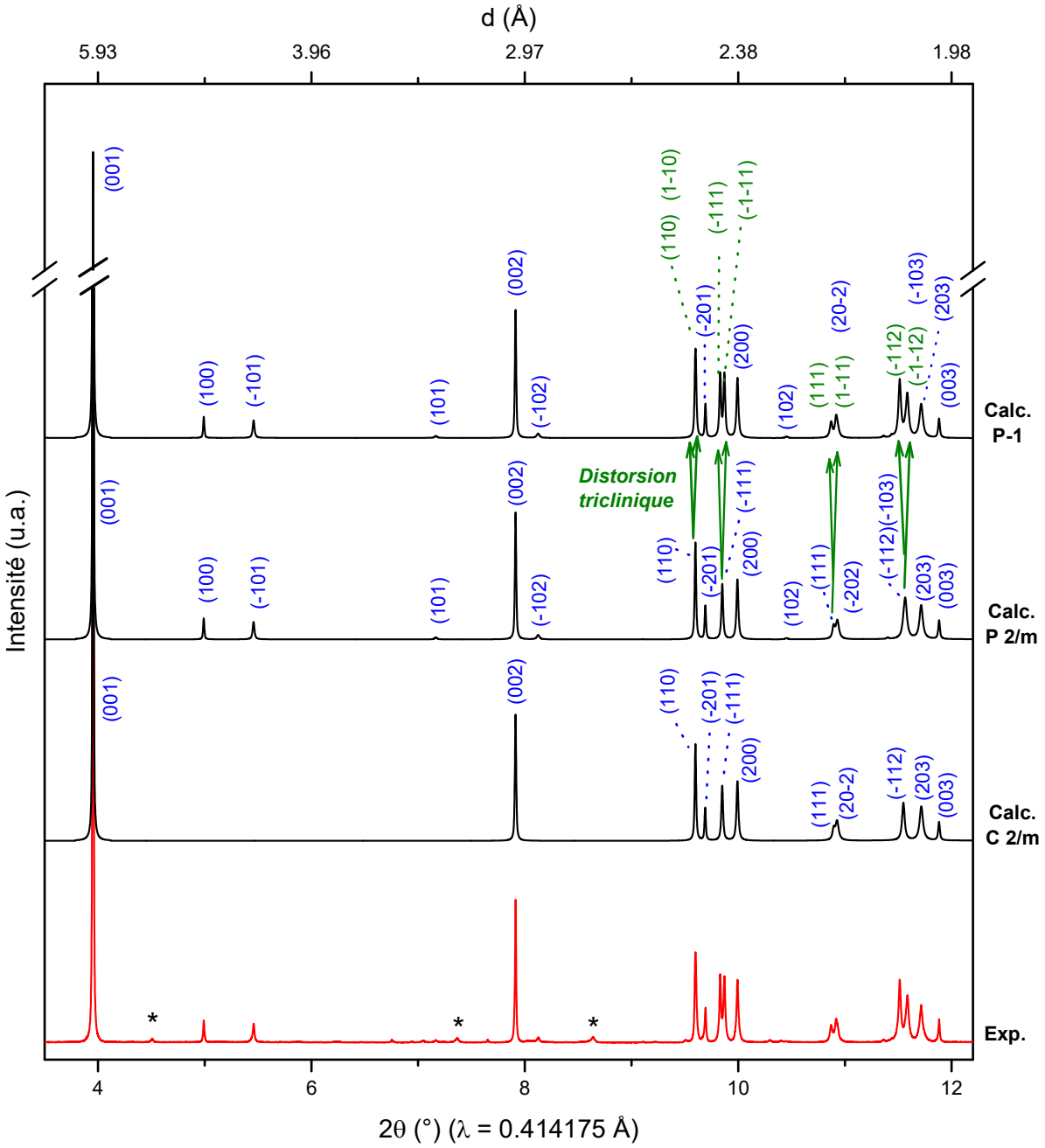

Figure III-1 : Illustration de la distorsion triclinique dans la structure de $Na_{0.63}MoO_2$. Le diagramme de diffraction des rayons X expérimental en rouge (exp) est comparé aux profils calculés par affinement par la méthode de Lebail à l'aide de différentes mailles (**Tableau III-1**). L'indexation des réflexions de Bragg est indiquée en bleu, celle en vert est issue du dédoublement des pics justifiant la distorsion triclinique. L'impureté Na_2MoO_4 est indiquée par « * ».

La majorité des pics de diffraction est indexée mais quelques différences sont à remarquer. Des pics de diffraction à 5° 2θ et 5.45° 2θ sont visibles sur le profil expérimental et n'apparaissent pas sur le profil calculé. De même, aux réflexions de Bragg (-11*l*), deux pics de diffraction sont présents sur le profil expérimental au lieu d'un seul sur le profil calculé. Une première hypothèse a consisté à considérer que les conditions d'existence sur les (*hkl*) imposées par le groupe d'espace C2/m, conduisent à l'extinction des réflexions de Bragg nécessaires pour indexer ces raies de diffraction. Un deuxième profil a donc été calculé par la méthode de Lebail en conservant les paramètres de mailles mais en choisissant le groupe d'espace P2/m, qui n'impose aucune condition particulière sur les *(hkl)* (**Tableau III-1**). Le changement de réseau de Bravais permet en effet l'indexation des raies de diffraction à 5° 2θ et 5.45° 2θ mais il n'explique pas la présence de deux raies de diffraction pour les réflexions (-11*l*). D'après les expériences de diffraction des rayons X *in situ*, paragraphe III.2, ces deux raies de diffraction sont présentes sur un grand domaine de composition ($0.57 \leq x < 3/4$) puis convergent vers une raie unique à partir de x = 3/4 (**Figure III-8**). Le dédoublement de raies de diffraction suggère une distorsion de la maille vers un système cristallin moins symétrique, dans ce cas triclinique. La maille précédente a alors été décrite dans le groupe d'espace triclinique P-1 en affinant les angles α et γ. Les nouveaux paramètres de mailles sont indiqués **Tableau III-1**.

Un simple écart inférieur à 1° par rapport à l'angle droit pour les angles α et γ permet d'expliquer le dédoublement des raies de diffraction (-11*l*) en deux raies indexées (-11*l*) et (-1-1*l*). Le schéma de la distorsion triclinique de la maille est représentée **Figure III-2**

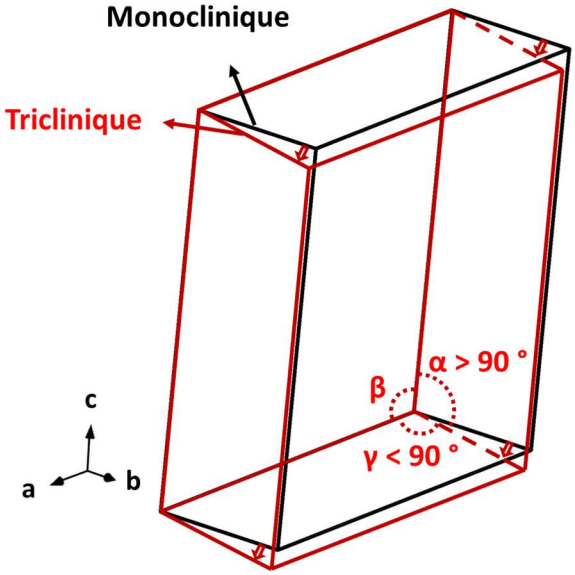

Figure III-2 : Schéma de la distorsion triclinique, en rouge, de la maille monoclinique (groupe d'espace P2/m), en noir.

Deux mailles tricliniques non conventionnelles équivalentes peuvent être décrites en conservant les paramètres a, b, c et β proches de ceux de la maille monoclinique : α > 90° et γ < 90° ou α < 90° et γ > 90°. Pour l'homogénéité du manuscrit, toutes les mailles tricliniques seront décrites avec α > 90° et γ < 90°. Les indexations dans les mailles monocliniques seront indiquées par « m » en indice et par « t » dans les mailles tricliniques.

La description de la maille triclinique en respectant les conventions (a < b < c et α, β, γ tous aigus ou tous obtus) n'a pas été retenue car elle implique un important changement des paramètres de mailles, qui rend difficile la comparaison avec les paramètres de maille monocliniques.

L'affinement par la méthode de Lebail des données de diffraction utilisant cette maille triclinique est présenté **Figure III-3**.

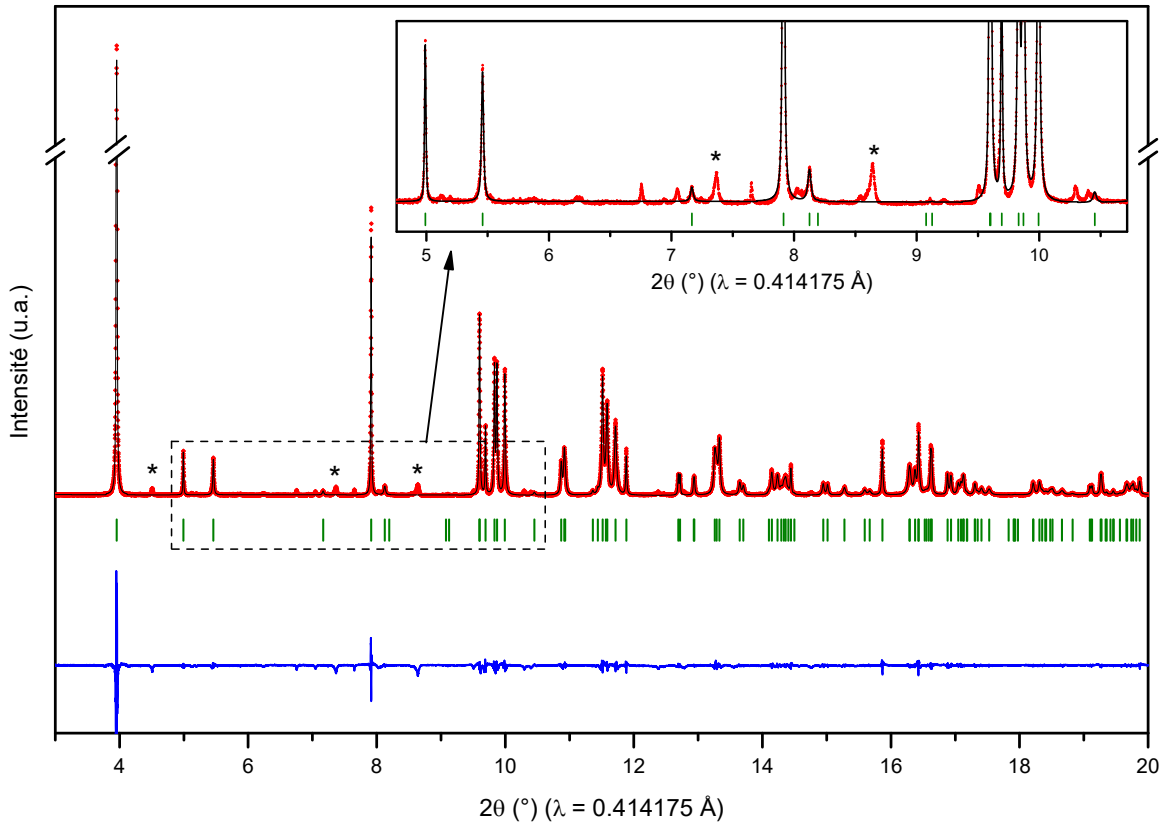

Figure III-3 : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé $Na_{0.63}MoO_2$ (en rouge) auquel est superposé le profil calculé (en noir) de l'affinement par la méthode de Lebail utilisant la maille triclinique P-1 (**Tableau III-1**). La différence est tracée en bleu et les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * ». En encart est présenté un zoom montrant la présence de pics satellites de faible intensité non indexés, synonymes de surstructure. Les facteurs de confiance sont $\chi^2 = 2.43$, Rp = 9.01 et Rwp =12.79.

En encart, un agrandissement sur les raies de diffraction à bas angles montre la présence de plusieurs pics satellites de faible intensité non indexés. Ils indiquent l'existence d'une surstructure, provenant très probablement de mises en ordre sodium/lacunes ainsi que de la formation de liaisons Mo-Mo courtes, comme cela sera discuté ultérieurement lors de l'analyse des données de diffraction des rayons X *in situ*, paragraphe III.2.2. L'identification de la surstructure est en cours et elle est indispensable pour pouvoir déterminer de façon fiable la structure du composé par affinement par la méthode de Rietveld.

III.2 Etude du système Na_xMoO_2 pour $x \geq 1/2$

III.2.1 Caractérisation électrochimique

III.2.1.1 Cyclage galvanostatique

Afin d'étudier le comportement du matériau Na_xMoO_2 pour $x \geq 1/2$, le cyclage galvanostatique de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse) a été effectué entre 2.5 V et 0.8 V à régime C/100 (1 Na (dés)intercalé en 100 h). Le potentiel initial de la batterie est d'environ 1.75 V. Le premier cycle ainsi que les dérivées dE/dx et –dx/dE sont représentés **Figure III-4**.

L'application d'un faible régime de cyclage C/100 permet d'étudier le matériau dans un état proche de l'état d'équilibre, mettant ainsi clairement en évidence les plateaux et sauts de potentiel associés aux transitions structurales dans le matériau au cours du cyclage.

La courbe galvanostatique obtenue présente une variation très complexe du potentiel au cours de la (dés-)intercalation du sodium suggérant de nombreuses transitions structurales entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.97}MoO_2$, en particulier entre $\sim 0.57 < x \leq 2/3$. Ces transitions sont réversibles, car elles apparaissent sur les courbes galvanostatiques en charge et en décharge, et sur plusieurs cycles à C/100 (non représentés). Ceci est en bon accord avec la courbe galvanostatique reportée dans la littérature [28], tout en apportant une meilleure résolution sur les nombreuses variations du potentiel observées.

De ce fait, plusieurs sauts de potentiel apparaissent clairement sur la courbe et indiquent des compositions particulières Na_xMoO_2 auxquelles des mises en ordre cationiques peuvent avoir lieu principalement dans l'espace interfeuillet mais également dans le feuillet. (voir Chapitre I, paragraphe I.1.3.)

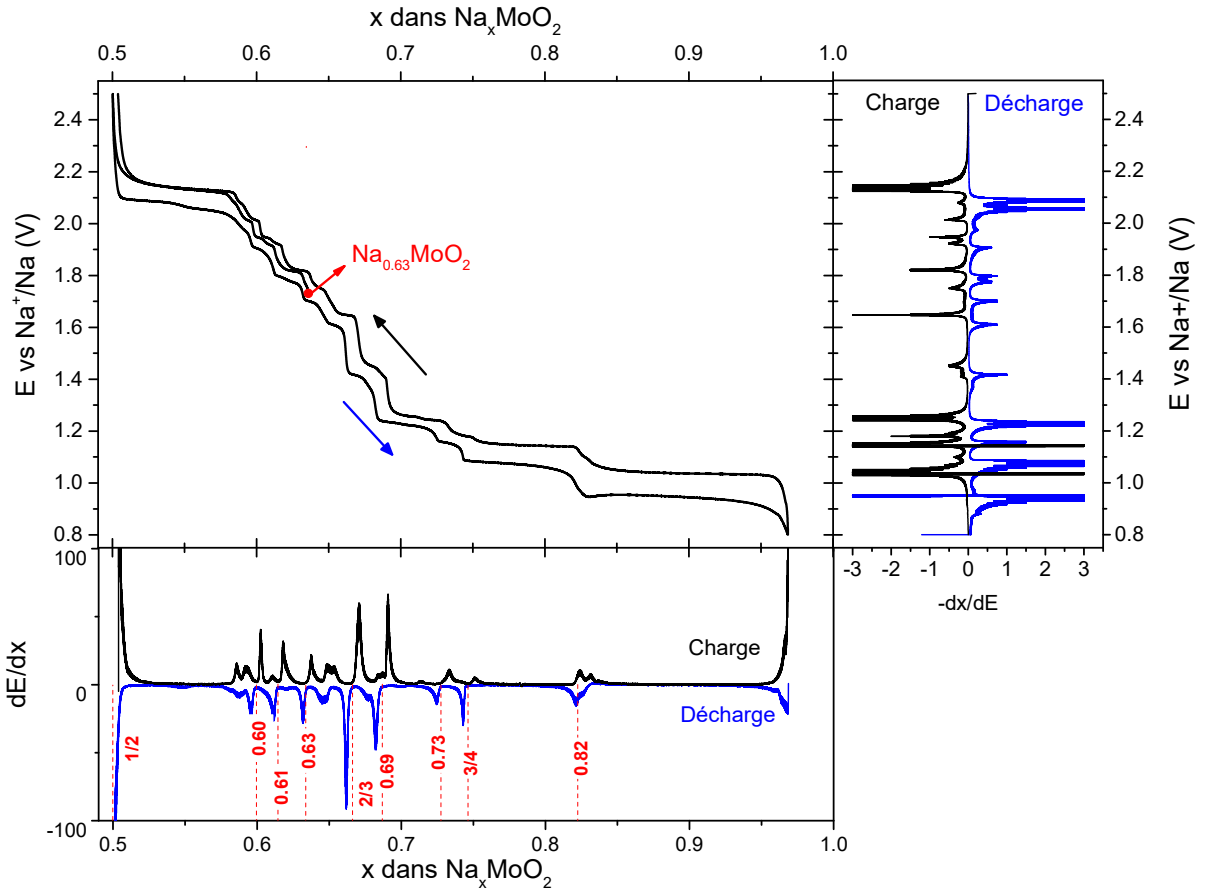

Figure III-4 : 1er cycle galvanostatique de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.97}MoO_2$. Les dérivées dE/dx (en bas) et –dx/dE (à droite) mettent en évidence la présence de phases particulières Na_xMoO_2 dont la composition est indiquée en rouge.

D'après la littérature, deux compositions particulières sont couramment observées dans les oxydes lamellaires au sodium : $Na_{1/2}MO_2$ et $Na_{2/3}MO_2$ [21,22,24,38,41,98,137]. Le taux de sodium du composé initial a donc été ajusté afin que les deux plus grands sauts de potentiels sur la courbe de cyclage Na_xMoO_2 (2.5 V et 1.54 V) correspondent respectivement à x = 1/2 et x = 2/3. Pour cela la composition initiale du matériau est estimée à $Na_{0.63}MoO_2$, qui est également caractérisée par un saut de potentiel, au lieu de $Na_{2/3}MoO_2$.

Les compositions particulières sont mises en évidence sur les courbes dérivées. Elles correspondent à des pics fins sur la courbe dérivée dE/dx = f (x) et par des plateaux à intensité nulle sur la courbe dérivée E = f (–dx/dE). Pour plus de lisibilité, le signe des valeurs des dérivées est inversé pour la charge. Les compositions en sodium de chaque phase particulière à l'équilibre sont déterminées par la moyenne entre les valeurs lues sur la courbe en charge et celles sur la courbe en décharge.

Les 9 compositions particulières repérées dans ce domaine de composition sur la courbe de dérivée dE/dx = f(x) existent pour des taux de sodium x = 1/2, 0.60, 0.61, 0.63, 2/3, 0.69, 0.73, 3/4, 0.82. Parmi celles-ci, $Na_{1/2}MoO_2$, $Na_{2/3}MoO_2$ ont été isolées par électrochimie pour l'étude de leurs structures et de leurs propriétés physiques (Chapitre IV).

Les phases particulières peuvent être séparées les unes des autres par une solution solide caractérisée par une pente ou par un domaine biphasé indiqué par un plateau. Pour $x < 3/4$, les domaines de composition entre chaque phase particulière sont très restreints. Il est alors difficile de différencier ces deux types de comportements. En revanche à haut taux de sodium, la présence de plateaux signale clairement des domaines biphasés pour $0.75 < x < 0.82$ ainsi que pour $x > 0.82$. La composition de la phase à l'extrémité de ce dernier domaine biphasé ne peut pas être affirmée car le cyclage galvanostatique n'a pas pu être effectué jusqu'à Na_1MoO_2, en raison de la forte résistivité de cette phase et de la dégradation de l'électrolyte à bas potentiel.

III.2.1.2 Cyclage en mode GITT

Afin d'étudier le matériau à l'équilibre, la batterie a été cyclée en mode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique), qui alterne les périodes de charge de 15 minutes à C/100 (0.0025 Na) et de relaxation (limitée à 3 h) pendant lesquelles aucun courant n'est appliqué. Ceci permet d'homogénéiser le matériau. La batterie a dans un premier temps été chargée en mode galvanostatique à 2.2 V, c'est-à-dire au début du saut de potentiel autour de $Na_{1/2}MoO_2$ puis déchargée en mode GITT jusqu'à 0.8 V ($Na_{\sim 0.97}MoO_2$). La courbe de décharge obtenue est présentée **Figure III-5** et permet de bien mettre en évidence les transitions structurales se produisant pendant la décharge de la batterie, en particulier les sauts de potentiels. De plus grâce à cette technique, des transitions peu visibles sur la courbe galvanostatique apparaissent. Ainsi un léger accident, deviné **Figure III-4**, est clairement repéré autour de x = 0.55 sur la courbe GITT et encerclé en rouge **Figure III-5**.

En encart est présentée l'évolution du potentiel de la batterie en fonction du temps pour trois cycles décharge - relaxation dans deux domaines de compositions différents. Dans le premier encart autour de $x \approx 0.6$, l'évolution du potentiel pendant les périodes de relaxation met en avant une faible polarisation ainsi qu'une très bonne cinétique d'intercalation. Le potentiel atteint en effet l'équilibre après seulement une heure de relaxation. Ce comportement est représentatif pour Na_xMoO_2, $1/2 \leq x \leq 3/4$.

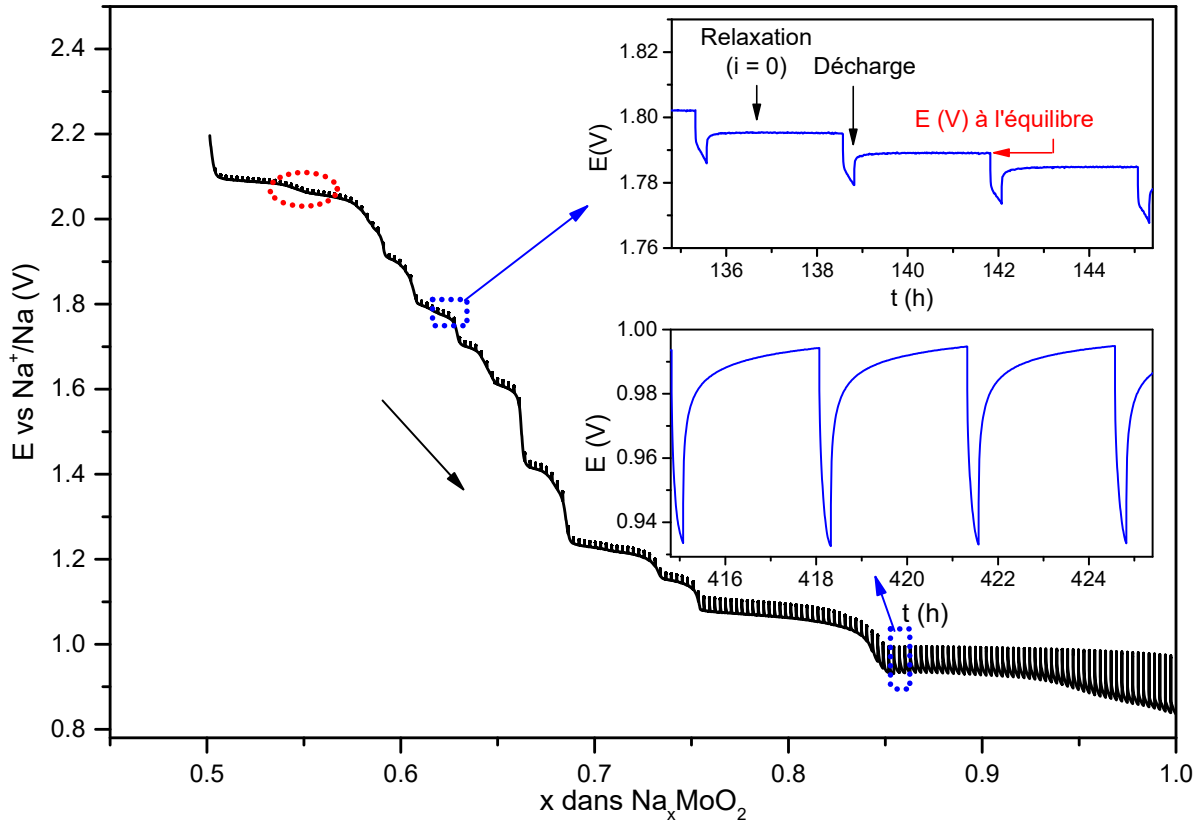

Figure III-5 : 1ère décharge en mode GITT de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1}MoO_2$. En encart est représentée l'évolution du potentiel en fonction du temps pour trois cycles décharge-relaxation à différents taux de sodium.

L'allure de la courbe de GITT change à partir de $Na_{3/4}MoO_2$. Cela peut s'expliquer par l'occupation de la plupart des sites interstitiels à haut taux de sodium, qui diminue la possibilité de mobilité du sodium d'un site à un autre. La conductivité ionique est donc plus faible et entraîne une diminution des cinétiques de relaxation et l'augmentation significative de la polarisation, visibles dans le deuxième encart représentant l'évolution du potentiel en fonction du temps pour $x \approx 0.85$. Ceci est en accord avec les mesures de conductivité faites pour des phases Na_xMoO_2, qui montrent un changement de coefficient de diffusion du sodium pour des taux de sodium $x < 0.8$ et $x > 0.8$ [104]. L'allure de la courbe pour $x > 0.95$ est attribuée en majeure partie à une dégradation de l'électrolyte liquide à bas potentiel.

III.2.1.3 Influence de la température

Afin d'étudier la stabilité des phases Na_xMoO_2, c'est-à-dire la stabilité des arrangements cationiques, à haute et basse température, le cyclage galvanostatique a été effectué à -20 °C, 25 °C et 40 °C. Pour atteindre ces températures et qu'elles soient constantes pendant le cyclage,

les batteries ont été placées respectivement dans un bain d'huile cryostaté, une armoire thermostatée et une étuve.

Les courbes de décharge galvanostatique des batteries Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse) entre 2.5 V et 0.8 V à régime C/100 à ces différentes températures sont représentées **Figure III-6**. Les courbes dérivées dE/dx permettant de mettre en évidence les sauts de potentiels, et donc les compositions particulières, sont reportées en encart.

La majorité des transitions reste visible sur l'ensemble du domaine de température étudié. Il existe cependant quelques différences. En particulier pour le cyclage à -20 °C, la courbe apparaît « lissée » à plusieurs endroits. Entre 0.5 < x < 0.6, les variations observées à x = 0.55 et x = 0.59 n'apparaissent pas sur la courbe et la même observation peut être faite pour les transitions à x = 0.65 et x = 0.725. Les pics correspondants ne sont donc plus visibles sur la dérivée dE/dx.

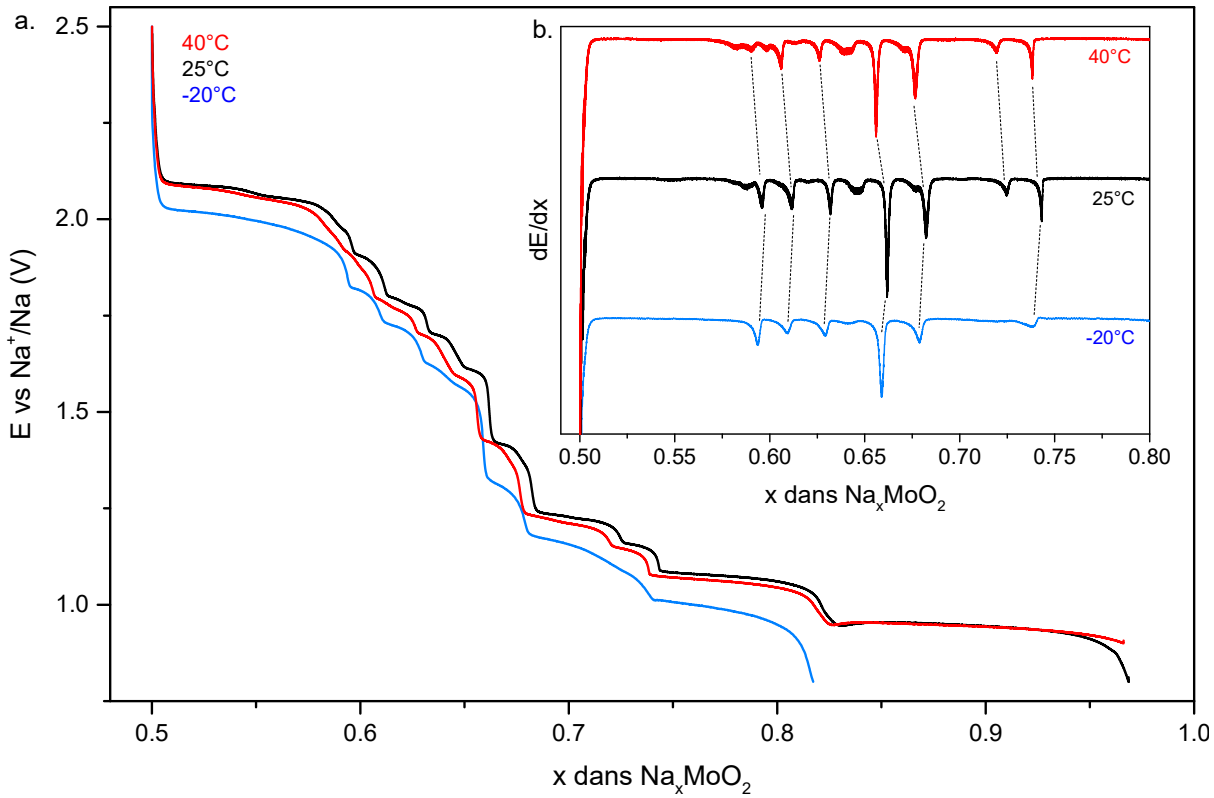

Figure III-6 : **(a)** Décharges galvanostatiques à régime C/100 entre 2.5 V et 0.8 V d'une batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive à différentes températures : -20 °C (bleu), 25 °C (noir), 40 °C (rouge) **(b)** Les dérivées dE/dx montrant l'évolution de la stabilité des phases particulières à ces températures.

D'une façon générale, les pics sur la dérivée indiquant les compositions particulières principales sont encore présents mais moins intenses à -20 °C, excepté pour la phase $Na_{0.6}MoO_2$ dont le pic conserve la même intensité. Contrairement à ce qui avait pu être observé pour Na_xCoO_2 [21,61], aucune phase supplémentaire n'est observée à basse température.

L'allure de la courbe de cyclage à 40 °C est très proche de celle à température ambiante. La totalité des pics apparait sur la courbe de dérivée, avec pour la majorité une intensité comparable à ceux de la courbe dérivée à température ambiante. Seuls les pics de $Na_{0.6}MoO_2$ et $Na_{0.63}MoO_2$ perdent en intensité. Au contraire, la transition avant le saut de potentiel de $Na_{0.61}MoO_2$ est plus marquée à 40 °C qu'à température ambiante à laquelle le pic est élargi de façon asymétrique. La même observation peut être faite pour $Na_{0.68}MoO_2$.

Ces expériences ont donc permis de mettre en avant l'influence de la température sur la stabilité des arrangements cationiques donnant lieu aux sauts de potentiel sur la courbe galvanostatique. Particulièrement elles montrent qu'il existe une compétition entre la stabilité et la cinétique des mises en ordre. Les transitions moins marquées à basse température peuvent en effet être expliquées par une cinétique de diffusion du sodium plus faible.

Le comportement du système Na_xMoO_2 en température diffère de celui du système Na_xCoO_2. Dans le système Na_xCoO_2, les électrons sont délocalisés au voisinage de la température ambiante. Les transitions de phases observées résultent alors de l'ordre sodium/lacunes. Pour le système Na_xMoO_2, on peut faire l'hypothèse que la présence d'un réseau de liaisons fortes Mo-Mo, dont la présence sera démontrée ultérieurement, a une influence directe sur l'ordre sodium/lacunes et donc limite les réarrangements structuraux dans le domaine de température étudié.

L'étude de la stabilité des phases Na_xMoO_2 sur un domaine de température plus étendu, est compliquée par l'instabilité de l'électrolyte liquide à plus haute ou plus basse températures.

III.2.2 Etude des transitions structurales par diffraction des rayons X *in situ*

Afin d'identifier les transitions structurales mises en jeu lors du cyclage de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive, des expériences de diffraction des rayons X *in situ* ont été réalisées. Les premières expériences effectuées sur le diffractomètre au laboratoire (source $CuK\alpha_1$), ont montré que la détermination structurale est compliquée par le chevauchement de certains pics de diffraction. Son exactitude repose de plus sur l'intégration des pics de diffraction satellites de faible intensité, qui ne sont pas visibles sur les

diffractogrammes de laboratoire, mais qui sont attendus étant donné l'allure de la courbe électrochimique dans ce domaine de composition. Pour cela les expériences de diffraction des rayons X *in situ* ont été réalisées au synchrotron, permettant une haute résolution angulaire et un meilleur ratio signal sur bruit.

III.2.2.1 Diffraction des rayons X in situ Operando ($1/2 \leq x < 1$)

De façon à avoir une vue générale des transitions structurales entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1}MoO_2$, une première expérience de diffraction des rayons X *in situ* en mode *Operando* a été faite sur la ligne 11-BM au synchrotron APS, Argonne National Laboratory*. La batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) a été chargée jusqu'à 2.5 V ($Na_{1/2}MoO_2$) et déchargée en mode galvanostatique à C/100 jusqu'à 0.9 V ($Na_{\sim 1}MoO_2$). La courbe galvanostatique résultante est présentée **Figure III-7a**, et les périodes d'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X de 15 minutes toutes les heures (c'est-à-dire pour un pas de 0.01 en sodium) sont grisées.

Le mode *Operando* de diffraction des rayons X *in situ,* sans périodes de relaxation, a pour avantage d'optimiser le temps de faisceau au synchrotron mais les phénomènes observés sont hors équilibre. De plus, il ne permet pas d'avoir une grande précision sur le taux de sodium car celui-ci varie au cours de l'acquisition ($\Delta x = 0.0025$). Un choix de régime lent à C/100 a été choisi pour limiter cette variation. Cependant, l'électrolyte se dégrade à bas potentiel et provoque une dilatation anormale de la courbe galvanostatique pour $t > 20h$, qui ajoute une incertitude sur les taux pour $x > 0.7$.

L'ensemble des diffractogrammes obtenus entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1}MoO_2$ est présenté **Figure III-7b**. D'importantes différences sont visibles entre chaque acquisition, malgré des taux de sodium très proches. Elles confirment que des changements structuraux significatifs se produisent pendant le cyclage de la batterie dans ce domaine de composition.

* Expérience réalisée par Marie Guignard (ICMCB, Bordeaux) en collaboration avec Matthew Suchomel (APS Argonne, USA)

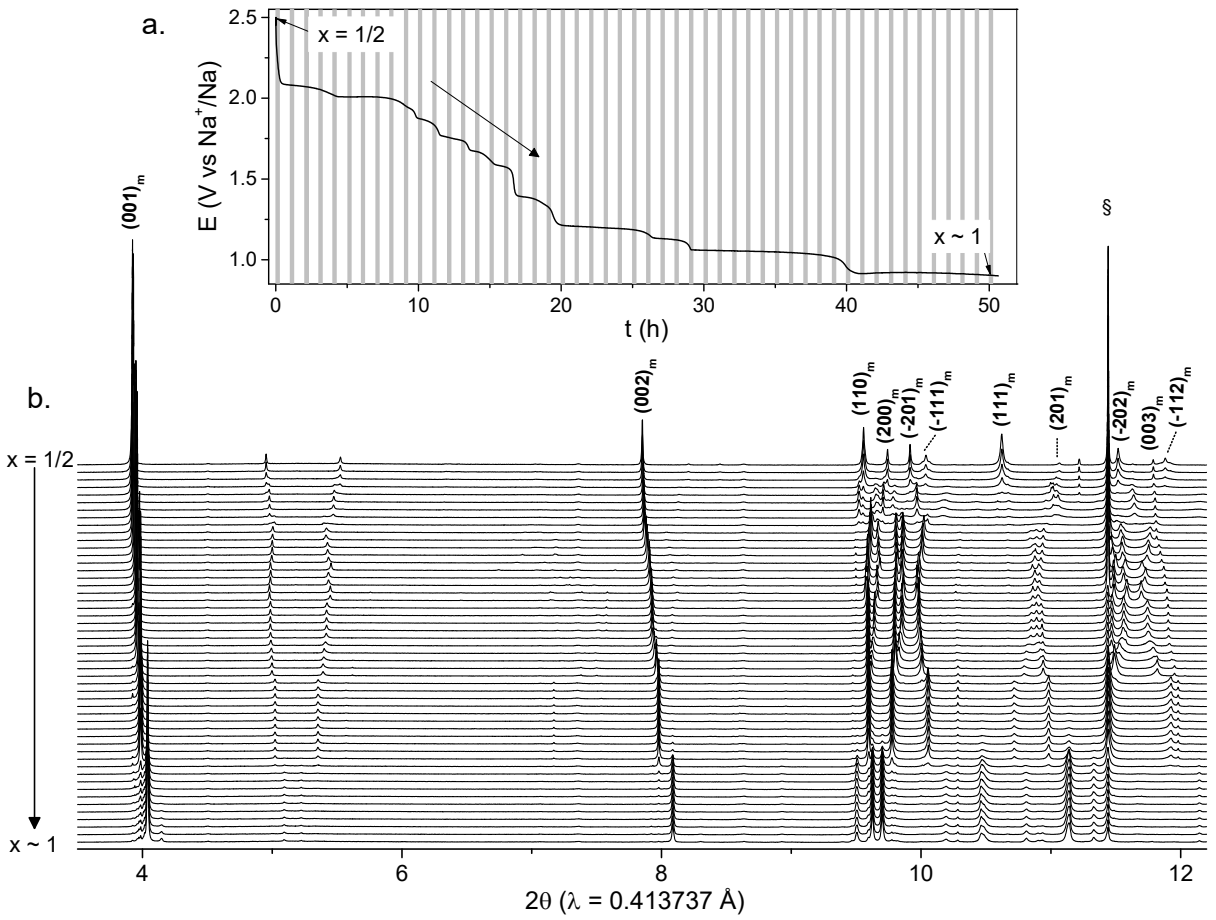

Figure III-7 : Expérience de diffraction des rayons X *in situ* pendant le cyclage de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive. **(a)** Courbe de décharge galvanostatique. Les périodes d'acquisition DRX sont grisées. **(b)** Ensemble des diffractogrammes obtenus entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1}MoO_2$. Les indexations des pics de diffraction de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ dans la maille unitaire monoclinique sont indiquées en noir. La raie « § » correspond à la diffraction de l'inox de la cellule *in situ*.

Afin de suivre l'évolution de la structure pendant la désintercalation du sodium, les diffractogrammes ont été indexés dans la maille initiale, qui a été déterminée pour $Na_{0.63}MoO_2$ paragraphe III.1.2. Elle est commune à l'ensemble des phases Na_xMoO_2 car elle ne prend pas en compte les pics satellites de diffraction. Les paramètres de mailles pour les phases Na_xMoO_2 ($1/2 \leq x < 1$) particulières principales sont regroupés **Tableau III-2**, paragraphe III.2.2.3.

Pour établir le diagramme de phase et identifier clairement les transitions structurales, un zoom est fait sur l'évolution de la position des raies de diffraction (002), directement reliée à la distance interfeuillet, et (110), (200), (-201) et (-111), représentative de l'évolution de l'ensemble des paramètres de maille (**Figure III-8**).

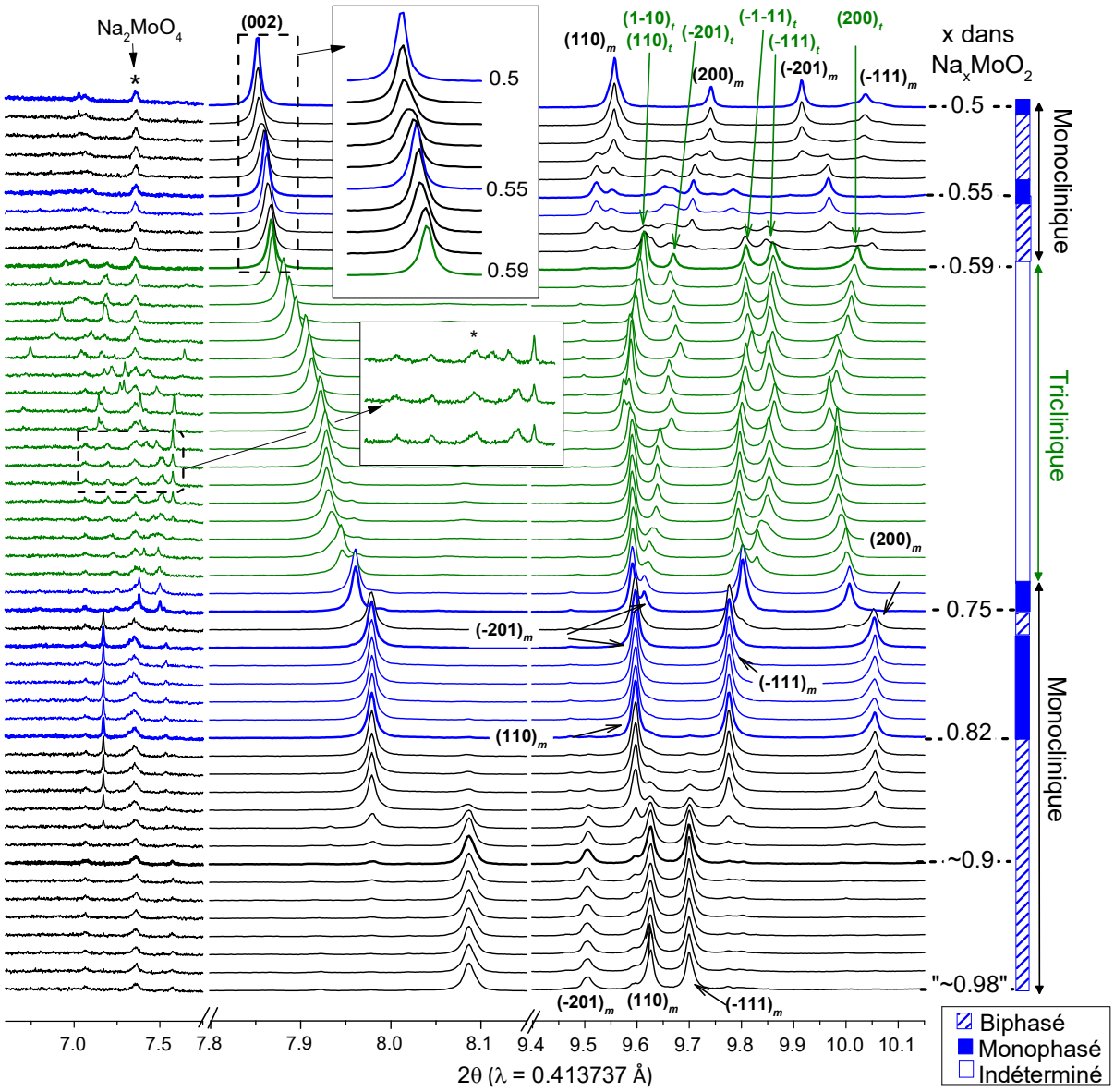

Figure III-8 : Zoom sur trois zones des diffractogrammes permettant de suivre l'évolution de la structure du matériau et de mettre en évidence l'apparition de pics satellites à bas 2θ. Les indexations des pics de diffraction dans la maille initiale sont indiquées en noir (monoclinique) et en vert (triclinique). Le premier diagramme de phase établi à partir de ces données est présenté à droite de la figure.

Lors de l'intercalation du sodium dans le composé $Na_{1/2}MoO_2$, le pic de diffraction (002) se décale vers les grands angles tout en s'élargissant puis se rétrécissant jusqu'à la composition $Na_{0.55}MoO_2$, pour laquelle le pic est de nouveau fin. Ce comportement caractéristique d'un domaine biphasé entre deux phases aux paramètres de mailles très proches, est mis en avant dans l'encart supérieur **Figure III-8**. Aux plus grands angles, les pics sont également très élargis mais il est tout de même possible de distinguer l'apparition des pics de la phase $Na_{0.55}MoO_2$ simultanément à la disparition de ceux de la phase $Na_{1/2}MoO_2$. Ces mêmes observations sont faites entre $Na_{0.55}MoO_2$ et $Na_{0.59}MoO_2$. La largeur des pics de diffraction entre 9.4° 2θ et 10.15° 2θ pour $1/2 < x < 0.59$ s'associe à une évolution très importante de la position de certaines raies de diffraction (**Figure III-9**). Ceci suggère un grand réarrangement structural entre ces deux compositions, avec un domaine monophasé intermédiaire autour de $Na_{0.55}MoO_2$ dont les raies de diffractions autres que (00*l*) restent élargies. L'origine des épaulements autour de la raie $(-111)_m$ sur le diffractogramme du composé $Na_{1/2}MoO_2$ sera discuté ultérieurement Chapitre IV.

A partir de la composition $Na_{0.59}MoO_2$, les diffractogrammes présentent de nouveau des raies de diffraction fines, caractéristiques de composés bien cristallisés. Entre $Na_{0.59}MoO_2$ et $Na_{3/4}MoO_2$, les raies (110) et (-111) se dédoublent. Ce phénomène est caractéristique d'une distorsion triclinique de la maille initiale avec des angles alpha et gamma légèrement différents de 90° ($\alpha \approx 90.4°$ et $\gamma \approx 89.8°$), comme cela a été montré précédemment pour la phase de départ $Na_{0.63}MoO_2$, paragraphe III.1.2.

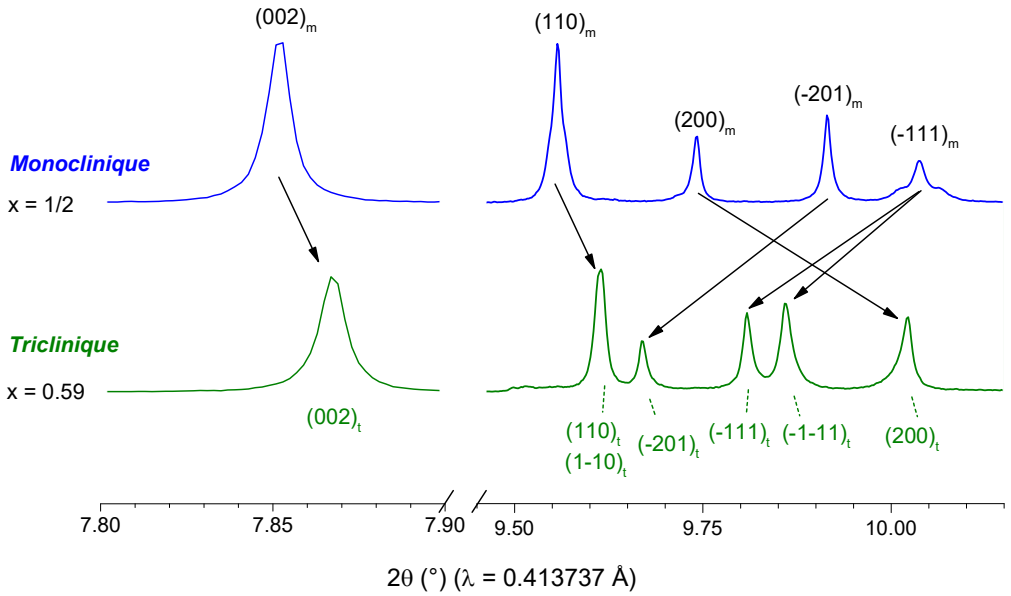

Figure III-9 : Réarrangement structural entre la phase $Na_{1/2}MoO_2$ monoclinique et $Na_{0.59}MoO_2$ triclinique mis en évidence par un déplacement important des raies de diffraction indiqué par des flèches.

Une distorsion monoclinique est un phénomène couramment observé dans les oxydes lamellaires au sodium [2,4,6,22,32,34,39,41,70] et est généralement associée à un effet Janh-Teller ou à la mise en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet. En revanche, il s'agit à notre connaissance de la première mise en évidence d'une distorsion triclinique à température ambiante dans les oxydes Na_xMO_2. Les atomes de molybdène et leur déplacement de leur position idéale du centre des octaèdres MoO_6 sont donc supposés être à l'origine de cette distorsion. Une transition d'une maille monoclinique à triclinique a déjà été détectée à basse température (45 K) dans le système Na_xMnO_2 et a été expliquée par une mise en ordre antiferromagnétique tridimensionnelle à grande distance permettant d'atténuer partiellement la frustration géométrique [36,138–141].

Dans ce domaine de composition ($0.59 < x < 3/4$), la position des raies de diffraction varie beaucoup, notamment celle des nombreuses raies de diffraction satellites non indexées dans la maille unitaire qui apparaissent entre 6° 2θ et 7.8° 2θ. Cela atteste de la présence de plusieurs phases Na_xMoO_2 particulières caractérisées chacune par une surstructure ou une modulation différente.

Comme cela a été développé Chapitre I, les surstructures dans les oxydes lamellaires proviennent le plus souvent des mises en ordre des ions sodium visant à minimiser les répulsions électrostatiques Na^+/Na^+ et $Na^+/M^{3+/4+}$ [23,24,55,56,66]. De même les structures modulées sont courantes et associées à une mise en ordre incommensurable des ions sodium entre les feuillets $[MO_2]$ [40,50,51,55,59,66,69,70,142]. Dans le système Na_xMoO_2, il faut également considérer en plus des mises en ordre des ions sodium, la formation de liaisons Mo-Mo voire de clusters, comme cela a été montré dans plusieurs oxydes de molybdène de degré d'oxydation inférieur à 4 [29,106,114–121,143,144], dont la phase $Na_{1/2}MoO_2$ [29,105,106].

L'existence de ces deux types d'arrangements cationiques est soutenue par une différence dans la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction satellites mise en avant sur le zoom présenté dans l'encart inférieur **Figure III-8**. Si on suppose la mise en ordre simultanée, mais indépendante, des atomes de molybdène et des atomes de sodium, on peut penser que la tendance à l'ordre sera plus forte pour le molybdène (liaisons Mo-Mo covalentes). Ceci pourrait expliquer que certaines raies de surstructure soient fines alors que d'autres deviennent plus larges pour certaines compositions. Les pics satellites fins sont alors associés à la formation de liaisons Mo-Mo dans le feuillet et les pics plus larges à la mise en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet.

La distinction de domaines monophasés dans ce domaine de composition ($0.59 < x < 3/4$) est impossible avec le pas de sodium choisi et en mode *Operando*. C'est pourquoi une deuxième expérience de diffraction des rayons X *in situ* a été entreprise uniquement dans ce domaine de composition avec un pas d'intercalation de sodium plus petit, comme cela sera détaillé ultérieurement paragraphe III.2.2.2.

A partir de $x \geq 3/4$, le diagramme de phase devient plus simple. Les diffractogrammes sont de nouveau indexés dans un groupe d'espace monoclinique P2/m, comme le montre la convergence des pics de diffraction $(-111)_t$ et $(-1-11)_t$ en un seul pic $(-111)_m$ à 9.80° 2θ. L'indexation dans le groupe d'espace P2/m au lieu de C2/m montre que le réseau triangulaire des atomes de molybdène reste distordu dans la maille initiale. A taux d'intercalation élevé ($x \geq 3/4$), il se produit une succession de domaines biphasés. Un premier s'étend de $Na_{3/4}MoO_2$ à $Na_{0.82}MoO_2$. Pour ces deux compositions des pics de surstructures sont visibles à bas angle. La finesse du pic satellite à 7.2° pour $Na_{0.82}MoO_2$ suggère un arrangement des atomes de molybdène dans le feuillet, conformément aux explications précédentes. Ensuite les raies de diffraction de la phase $Na_{\sim 0.9}MoO_2$ apparaissent et gagnent en intensité alors que celles de la phase $Na_{0.82}MoO_2$ décroissent. Ce phénomène est mis en avant **Figure III-10**, représentant le zoom sur les raies de diffraction (001) et (002) pour $x \geq 0.82$.

Le choix de l'échelle log en ordonné permet de mieux faire apparaître les pics de diffraction de faible intensité. Il est alors possible de remarquer que les raies de la phase $Na_{0.82}MoO_2$ deviennent certes moins intenses mais ne disparaissent pas. Comme indiqué sur la **Figure III-5**, la diffusion devient plus difficile pour $x > 0.8$ ce qui explique la présence résiduelle d'autres phases hors du domaine de composition théorique. A partir de $x \sim 0.95$, les raies (001) et (002) de la phase Na_1MoO_2 se forment et gagnent en intensité. La composition Na_1MoO_2 pure n'est pas atteinte à la fin de l'expérience *in situ*, en cohérence avec les précédents cyclage galvanostatique, à cause de la grande résistivité du matériau. Sa synthèse et caractérisation structurale seront présentées Chapitre V.

A haut taux de sodium, chaque nouvelle phase est caractérisée par le déplacement des raies de diffraction (00*l*) vers les hauts 2θ, signifiant une diminution de la distance interfeuillet dont l'origine sera discutée paragraphe III.2.2.3.

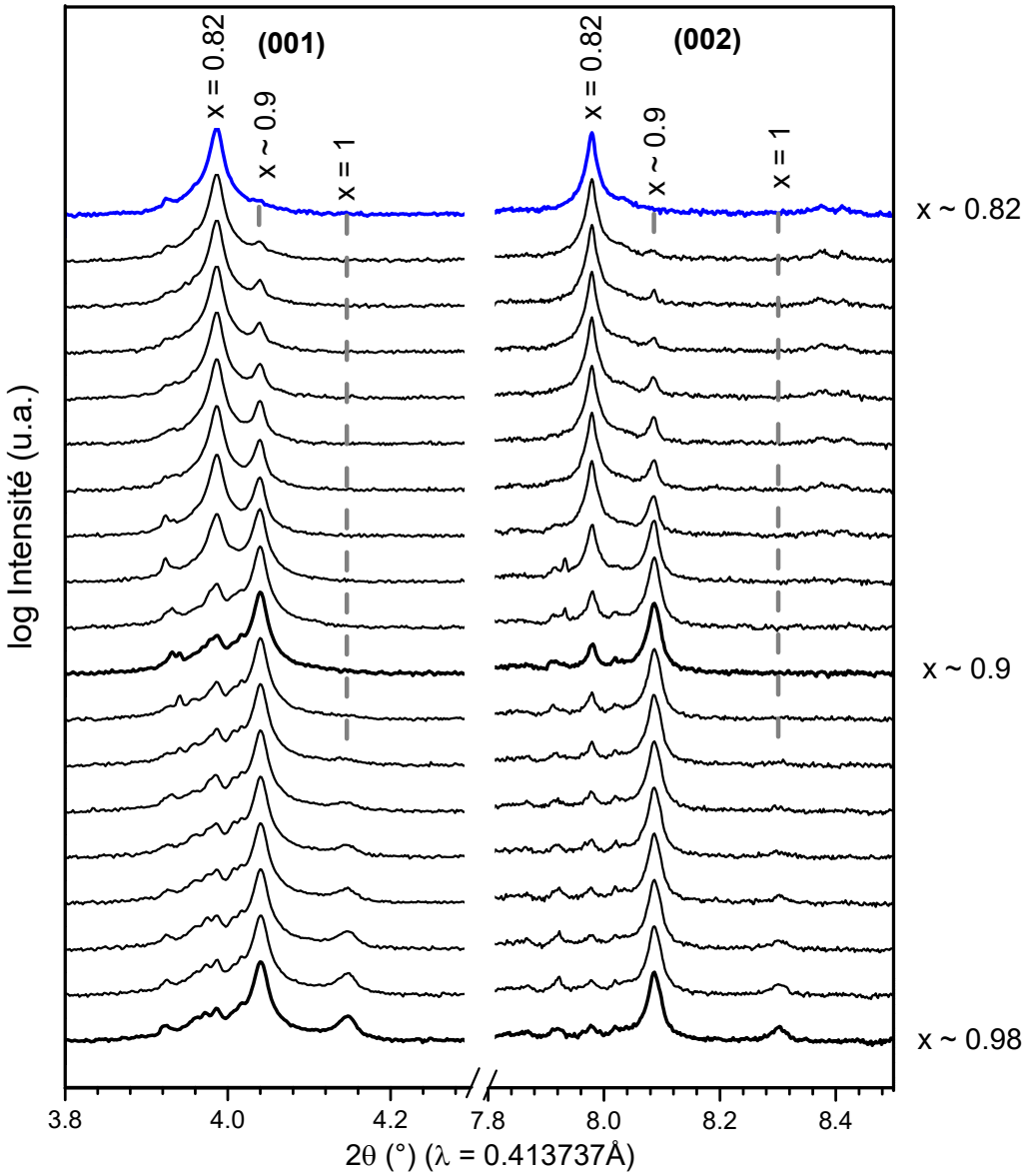

Figure III-10 : Zoom sur l'évolution des raies de diffraction (001) et (002) lors de la décharge de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive pour $x \geq 0.82$, mettant en évidence l'apparition successive des phases $Na_{\sim 0.9}MoO_2$ et Na_1MoO_2. Les taux de sodium déterminés électrochimiquement en fin d'intercalation sont un peu approximatifs en raison de la décomposition de l'électrolyte.

III.2.2.2 Diffraction des rayons X in situ (0.57 < x < 0.77)

Les données électrochimiques et de diffraction des rayons X *in situ* ont montré que le diagramme de phase dans le domaine de composition 0.59 < x < 3/4 est très complexe avec la présence de nombreuses phases Na_xMoO_2 particulières. Afin de clarifier le comportement du matériau dans ce domaine de composition, une seconde expérience de diffraction des rayons X *in situ* a été réalisée au synchrotron « Australian Synchrotron » sur la ligne de diffraction sur poudre haute-résolution*.

La batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) a été chargée jusqu'à 2.1 V ($Na_{\sim 0.57}MoO_2$) et déchargée jusqu'à 1 V ($Na_{\sim 0.77}MoO_2$) en mode GITT, alternant 6 minutes de décharge à C/28 (0.035 Na désintercalé en 1 h) et 14 minutes de relaxation (**Figure III-11**).

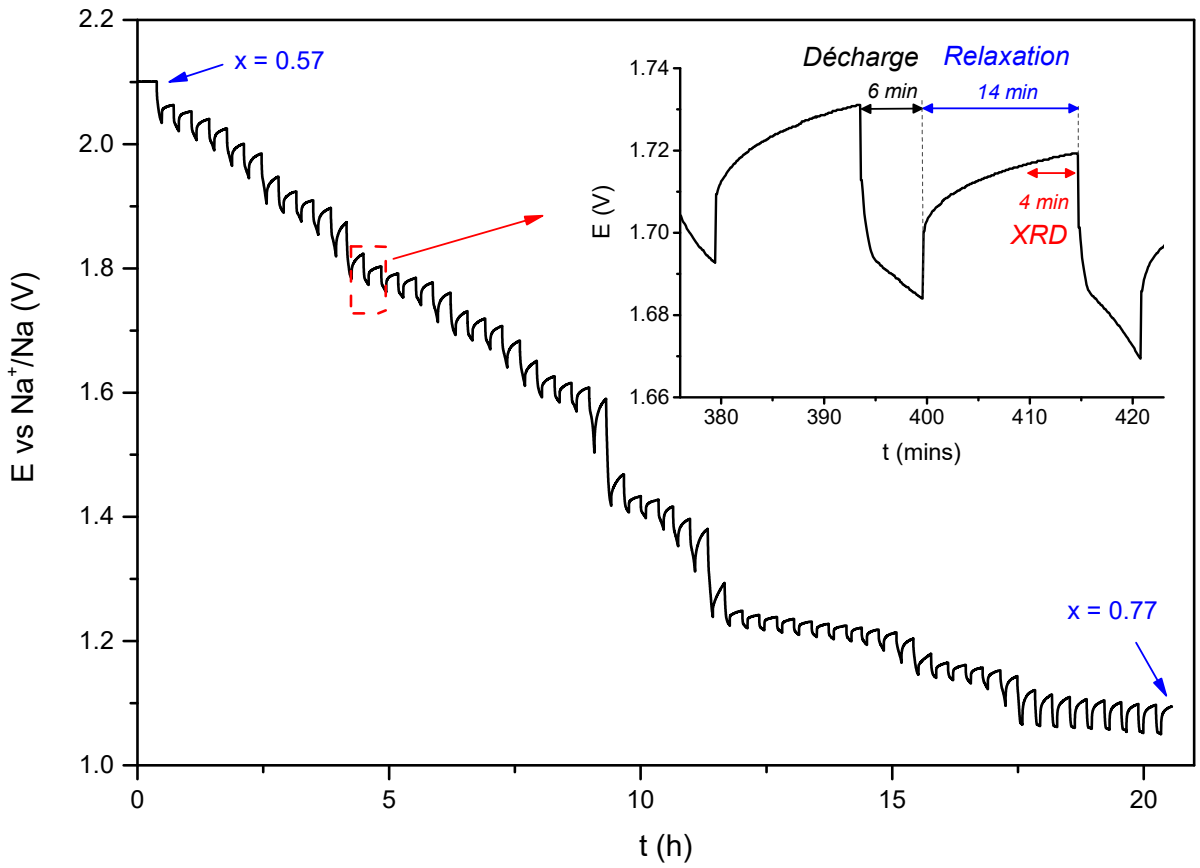

Figure III-11 : Décharge en mode GITT de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive. Les conditions de l'expérience *in situ* sont résumées en encart présentant un zoom de deux cycles décharge - relaxation.

* Expérience réalisée en collaboration avec Neeraj Sharma et son étudiant James Christian (University of New South Wales UNSW, Australia)

Le choix de ce régime de cyclage plus élevé répond à l'impératif d'une expérience d'une durée de 24 h imposé par le créneau disponible au synchrotron. La totalité des sauts de potentiel reste observée sur la courbe de décharge obtenue, et les cinétiques de relaxation restent correctes, comme le montre l'encart **Figure III-11**.

Les données de diffraction des rayons X ont été enregistrées entre 4° 2θ et 84° 2θ (λ = 0.688077 Å) pendant les quatre dernières minutes de relaxation. Contrairement à l'expérience précédente en mode *operando*, celle-ci en mode *in situ* a permis de caractériser le matériau dans des conditions proches de l'équilibre, et de connaître avec précision la composition en sodium qui reste constante tout au long de la mesure.

Afin de préciser le diagramme de phase, un zoom est fait **Figure III-12** sur les mêmes pics de diffraction que l'expérience *in situ Operando* précédente, à savoir $(002)_t$, $(1\text{-}10)_t$, $(110)_t$, $(\text{-}201)_t$, $(\text{-}1\text{-}11)_t$, $(\text{-}111)_t$ et $(200)_t$.

La composition du matériau lors de la première acquisition est déduite de façon à faire correspondre les sauts de potentiels observés sur la courbe GITT (**Figure III-11**) à leurs compositions respectives, déterminées sur la courbe dérivée dE/dx de la courbe galvanostatique (**Figure III-4**, paragraphe II.1). Elle est évaluée à $Na_{0.57}MoO_2$ et son diffractogramme est indexé dans une maille triclinique. Cette valeur est inférieure à celles obtenues lors de l'expérience *Operando*, qui situe le début de la distorsion à $x \approx 0.59$. Cet écart en composition illustre l'imprécision sur le taux de sodium des expériences *in situ* en mode *Operando*.

Grâce au pas en sodium plus court entre chaque diffractogramme (0.0035 Na au lieu de 0.01 précédemment), plusieurs domaines monophasés peuvent être distingués autour de 9 compositions particulières (x = 0.6, 0.615, 0.631, 0.65, 2/3, 0.686, 0.725 et 3/4) dans ce domaine de composition très restreint, $0.57 < x < 0.77$.

Chaque domaine monophasé est séparé du suivant par un domaine biphasé. Les paramètres de mailles étant très proches d'une phase à l'autre (**Tableau III-2**), ces derniers sont caractérisés principalement par un élargissement du pic (002) lorsque que celui-ci se déplace vers les haut 2θ. Pour $0.65 < x < 0.667$ et $0.686 < x < 0.695$, ce phénomène s'accompagne également d'un dédoublement du pic $(\text{-}201)_t$. Par contre pour $x > 0.75$, la différence entre les paramètres de maille est plus grande. Les pics des deux phases consécutives apparaissent alors simultanément sur le diagramme et le ratio d'intensité évolue avec le taux de sodium.

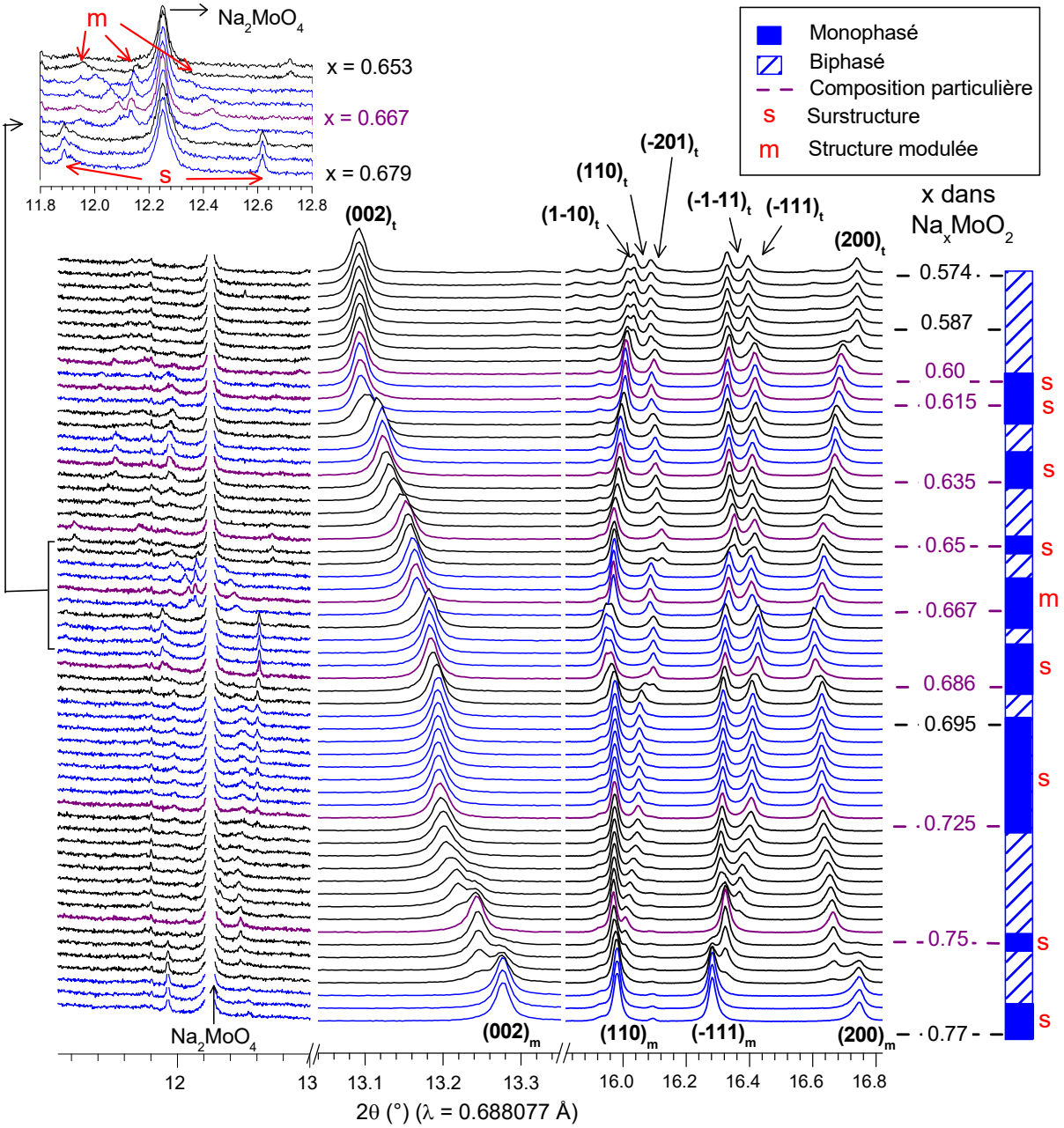

Figure III-12 : Zoom sur trois zones des diffractogrammes obtenus lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ* entre $Na_{\sim 0.57}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.77}MoO_2$, permettant de suivre l'évolution de la structure du matériau et de mettre en évidence l'apparition de pics satellites à bas 2θ. Un zoom montre les pics de modulation autour de la phase $Na_{2/3}MoO_2$. Le diagramme de phase établi à partir de ces données est présenté à droite de la figure.

Comme cela fut mis en évidence, lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ Operando* précédente, des pics satellites non indexés dans la maille initiale triclinique apparaissent à bas angles. Pour chaque phase particulière, excepté autour de la composition $Na_{2/3}MoO_2$, il s'agit de pics de surstructures car leurs positions ne varient pas ou très peu lors de l'intercalation du sodium dans chaque domaine monophasé. Ils peuvent donc être indexés en multipliant un ou plusieurs paramètres de maille par un nombre entier. En revanche dans le domaine monophasé autour de la composition $Na_{2/3}MoO_2$, la position des pics satellites varie grandement lors de l'intercalation du sodium par rapport à celle des pics de diffraction intenses indexés dans la maille initiale. Ceci est caractéristique d'une structure modulée définie par un vecteur de modulation dépendant du taux de sodium. La caractérisation de cette structure modulée par microscopie électronique à transmission est présentée Chapitre IV. La différence entre les pics de surstructure et de modulation incommensurable est illustrée sur le zoom autour des compostions $Na_{2/3}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.68}MoO_2$.

Il est très intéressant de remarquer que chaque domaine monophasé est caractérisé par des pics de surstructure ou de modulation différents, signifiant des mises en ordre des ions sodium et/ou des arrangements d'atomes de molybdène différents. Cependant pour la majorité de ces phases Na_xMoO_2, leur domaine d'existence est très restreint et les sauts de potentiel associés sur la courbe de cyclage galvanostatique et GITT (**Figure III-4** et **Figure III-5**) sont très faibles. Leurs stabilités très proches rendent alors très difficile la synthèse potentiostatique. Par exemple, les essais de synthèse électrochimique de la phase $Na_{0.686}MoO_2$, caractérisée par le 3ème plus grand saut de potentiel sur la courbe électrochimique, ont toujours conduit à un matériau biphasé

III.2.2.3 Evolution structurale au cours du cyclage

Paramètres de mailles

Les affinements par la méthode de Lebail de chaque diffractogramme ont été effectués à partir de la maille initiale déterminée précédemment pour $Na_{0.63}MoO_2$ (paragraphe III.1.2). Les données de la première expérience de diffraction des rayons X *in situ* ont été utilisées pour déterminer les paramètres de mailles des composés Na_xMoO_2 pour 1/2 et $x > 0.75$, et celles de la deuxième expérience pour $0.57 < x \leq 0.75$. L'élargissement des raies entre $x = 1/2$ et $x \approx 0.57$ ne permet pas d'affiner les paramètres de mailles. Ces derniers ne peuvent pas non plus être déterminés pour la phase Na_1MoO_2, dont seuls les pics (001) et (002) apparaissent sur le diagramme de diffraction des rayons X.

Les paramètres de mailles des phases particulières Na_xMoO_2 pour $x \geq 1/2$ sont regroupés **Tableau III-2**. Les valeurs de x étant très proches pour chaque phase Na_xMoO_2, la troisième décimale a été conservée même si elle n'a pas de sens précis.

Tableau III-2 : Paramètres de maille des phases Na_xMoO_2 particulières obtenus par affinement par la méthode de Lebail des données de diffraction des rayons X *in situ* en mode *operando*[a] et en mode *in situ*[b]

x dans Na_xMoO_2	Groupe d'espace	Paramètres de maille						$d_{interfeuillet}$ (Å)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
0.5[a]	C2/m	4.9337(6)	2.8860(3)	6.1118(1)	90	99.03(1)	90	6.0432
0.587[b]	P-1	4.9420(3)	2.8937(1)	6.3097(3)	90.451(6)	106.996(7)	89.952(6)	6.0342
0.6[b]	P-1	4.6462(4)	2.8946(1)	6.2949(3)	90.481(8)	106.561(7)	89.870(7)	6.0337
0.615[b]	P-1	4.9466(1)	2.8947(1)	6.2946(2)	90.481(4)	106.561(4)	89.870(4)	6.0335
0.635[b]	P-1	4.9455(2)	2.8979(2)	6.2752(2)	90.443(4)	106.381(4)	89.910(4)	6.0204
0.65[b]	P-1	4.9452(2)	2.9005(1)	6.2465(2)	90.384(4)	105.921(5)	89.932(4)	6.0069
0.667[b]	P-1	4.9532(2)	2.9002(1)	6.2494(4)	90.390(3)	106.197(4)	89.887(4)	6.0014
0.687[b]	P-1	4.9539(2)	2.9022(1)	6.2326(2)	90.476(5)	105.971(6)	89.801(5)	5.9920
0.725[b]	P-1	4.9621(2)	2.8991(1)	6.2453(1)	90.454(4)	106.534(4)	89.842(4)	5.9870
0.75[b]	P2/m	4.9688(2)	2.9020(1)	6.2445(2)	90	107.156(4)	90	5.9667
0.82[a]	P2/m	4.9673(3)	2.9021(1)	6.2562(5)	90	108.118(5)	90	5.9478
~0.9[a]	P2/m	4.9966(6)	2.9057(3)	6.2928(9)	90	111.227(8)	90	5.8679

La distorsion triclinique de la maille initiale pour les composés Na_xMoO_2, $0.57 < x < 0.75$, est mise en évidence sur la **Figure III-13a** représentant les valeurs des angles α et γ en fonction du taux de sodium dans le matériau. Il est possible de remarquer qu'elles ne sont pas constantes et que leur variation est corrélée. Ainsi il existe une distorsion triclinique de la maille minimale pour $Na_{0.65}MoO_2$ et maximale pour $Na_{2/3}MoO_2$. Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse d'arrangements des atomes de molybdène et de sodium différents pour chaque phase particulière Na_xMoO_2 conduisant alors à une distorsion triclinique plus ou moins importante.

La distorsion triclinique provoque de plus une augmentation du volume de la maille initiale (**Figure III-13b**), qui diminue ensuite avec le taux d'intercalation. Cette évolution est cohérente avec celle de la distance interfeuillet représentée **Figure III-13c**.

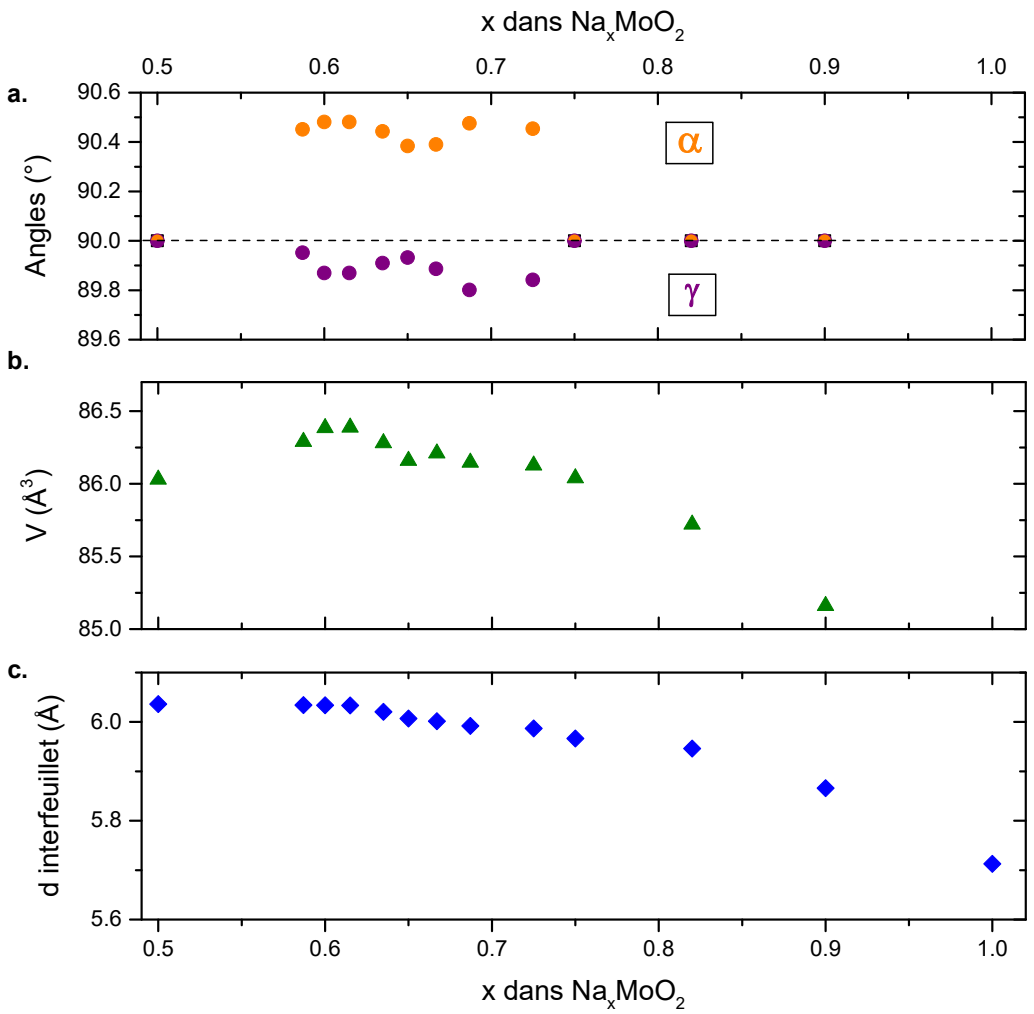

Figure III-13 : Evolution **(a)** des angles α et γ **(b)** du volume de la maille unitaire et **(c)** de la distance interfeuillet dans les phases Na_xMoO_2 lors de l'intercalation du sodium. Ces valeurs ont été déduites des affinements par la méthode de Lebail des données de diffraction des rayons X provenant des deux expériences *Operando* (x = 1/2, x > 0.75) et *in situ* (0.57 ≤ x ≤ 0.75).

La distance interfeuillet est l'un des paramètres représentatifs de la structure des oxydes lamellaires. Elle est calculée à partir des paramètres de maille initiale, ne considérant pas les surstructures, par la formule c*sin β et peut ainsi être déduite de la position des réflexions (00*l*) pour un matériau possédant une structure monoclinique.

La distorsion triclinique étant très faible, cette formule a été conservée pour le calcul de la distance interfeuillet dans les structures tricliniques.

L'évolution de la distance interfeuillet au cours de l'intercalation du sodium est présenté **Figure III-13c**. Dans le domaine triclinique, celle-ci diminue de manière continue pour chaque phase particulière. A partir de x = 0.725, elle diminue fortement pour chaque nouvelle phase. Cela s'explique essentiellement par l'atténuation des répulsions électrostatiques entre les feuillets [MoO_2] par l'intercalation des ions sodium dans l'espace interfeuillet. Le passage d'un

empilement de type P, pour lequel le sodium occupe des sites prismatiques, à un empilement de type O, pour lequel le sodium occupe des sites octaédriques, pourrait également contribuer dans une moindre mesure à cette forte diminution. Ce point sera discuté ci-après.

L'évolution du paramètre b est également couramment représentée pour les oxydes lamellaires de structure hexagonale ou monoclinique, car elle est représentative de l'évolution de la distance M – M. Pour la plupart des systèmes Na_xMO_2, les surstructures proviennent d'une mise en ordre des atomes de sodium dans l'espace interfeuillet sans influer sur le réseau triangulaire formé par les atomes de métaux de transition dans le feuillet. Dans le cas de Na_xMoO_2, les atomes de molybdène sont supposés former des liaisons Mo – Mo et ne décrivent donc pas le réseau triangulaire attendu. Le paramètre b ne correspond donc qu'à une seule distance Mo – Mo moyenne et n'est pas représentatif de la distance Mo – Mo la plus courte. Celle-ci ne peut être déterminée de façon certaine que par la résolution des surstructures. C'est pourquoi l'évolution du paramètre b n'est pas représentée pour Na_xMoO_2.

Empilement adopté par la structure des phases Na_xMoO_2 ($x \geq 1/2$)

Une idée sur le type d'empilement pouvant décrire la structure pour chaque composition Na_xMoO_2 a pu être obtenue sans effectuer d'affinement par la méthode de Rietveld, qui requiert l'identification des surstructures ou vecteur de modulation.

Dans la littérature, la phase $Na_{1/2}MoO_2$ est décrite comme un empilement de feuillets d'octaèdres MoO_6 respectant un empilement de type O'3 (ABCABC) entre lesquelles le sodium occupe des sites octaédriques [29,105,106]. Or le passage d'un empilement à un autre est une transition topotactique qui s'effectue par glissements de feuillets (voir Chapitre I, I.1.2). Les phases Na_xMoO_2 observées ne peuvent donc avoir qu'un empilement de type O'3 ou P'3 (et O''3 ou P''3 pour les phases tricliniques).

Il est couramment admis que les structures de type P3 et O3, décrites Chapitre I, se différencient par le ratio d'intensité entre les pics $(104)_h$ et $(105)_h$ sur leur diffractogramme. Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été simulés, **Figure III-14**, pour des structure O3, O'3, O''3 et P3, P'3, P''3 afin d'illustrer l'effet de la distorsion monoclinique et triclinique sur les pics $(104)_h$ et $(105)_h$.

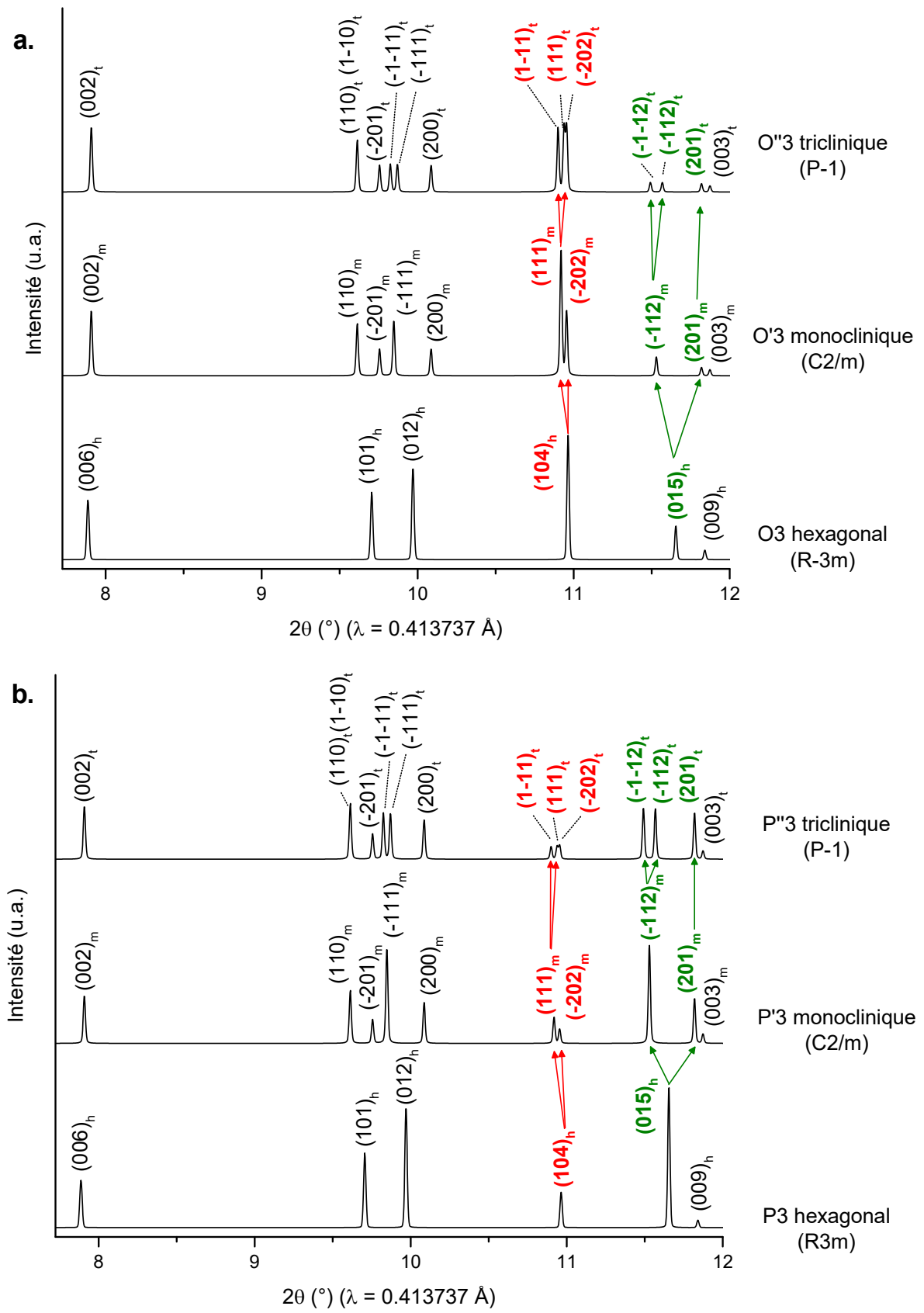

Figure III-14 : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour des structures hexagonales (O3 et P3), puis monocliniques (O'3 et P'3) et tricliniques (O''3 et P''3)

Les paramètres de maille tricliniques utilisés pour les simulations sont ceux de la phase $Na_{2/3}MoO_2$ (**Tableau III-2**, III.2.2.3) en changeant légèrement le rapport a/b pour accentuer le dédoublement des raies de diffraction. Les paramètres de maille monocliniques sont obtenus en fixant les angles α et γ à 90° et ceux de la maille hexagonale sont calculés à partir des équations de passage détaillées Chapitre I, paragraphe I.1.1. Les positions atomiques proviennent des modèles publiés pour O'3-$Na_{1/2}FeO_2$ [32] et P'3-$Na_{0.56}VO_2$ [50].

Le pic $(104)_h$ est plus intense pour les structures de type O3 alors qu'inversement le pic $(105)_h$ est plus intense pour les structures de type P3. Avec les distorsions monocliniques et tricliniques, ces pics se dédoublent. Avec la distorsion monoclinique, ces pics se séparent respectivement en $(-202)_m$ et $(111)_m$ et $(-201)_m$ et $(-112)_m$ sur les diffractogrammes des phases O'3 et P'3 indexés dans la maille conventionnelle C2/m. Puis avec la distorsion triclinique, les pics $(111)_m$ et $(-112)_m$ se séparent en $(111)_t$ et $(1\text{-}11)_t$ et $(-112)_t$ et $(-1\text{-}12)_t$.

En suivant le ratio d'intensité de ces deux groupes de réflexions de Bragg, une hypothèse fiable a pu être faite sur le type d'empilement adopté par la structure des principales phases Na_xMoO_2 (**Figure III-15**).

Dans un premier temps, le sodium occupe des sites octaédriques entre les feuillets dans la structure du composé $Na_{1/2}MoO_2$, en accord avec la littérature [29,105,106]. Ensuite dans le domaine de composition $0.58 < x < 3/4$, la structure triclinique adopte un empilement de type P"3. La transition d'un empilement O'3 à P"3 entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{0.59}MoO_2$ pourrait expliquer la largeur des raies de diffraction dans ce domaine de composition par la formation de défauts d'empilement, comme ce fut récemment proposé dans le système Na_xVO_2 (transition O'3 ↔ P'3) [51]. La coordination prismatique du sodium est ensuite conservée pour les composés monocliniques P'3-$Na_{3/4}MoO_2$ et P'3-$Na_{0.82}MoO_2$. Puis la coordination octaédrique des ions sodium est retrouvée aux hauts taux de sodium pour $Na_{\sim 0.95}MoO_2$, ce qui est cohérent avec la diminution importante de la distance interfeuillet. En effet les distances Na-O sont plus grandes dans les prismes que dans les octaèdres NaO_6.

Le changement de coordination permet également d'expliquer en partie la différence de polarisation observée sur la courbe GITT entre $x < 3/4$ et $x > 3/4$. En effet les phases P'3 ont généralement une plus faible polarisation due à des temps de relaxation plus courts que les phases O'3 en raison de chemins de diffusion différents[145]. Alors que dans les phases P'3, la mobilité du sodium se fait en traversant les faces rectangulaires, dans les phases O'3, les ions sodium passent par un site tétraédrique demandant une plus grande énergie d'activation.

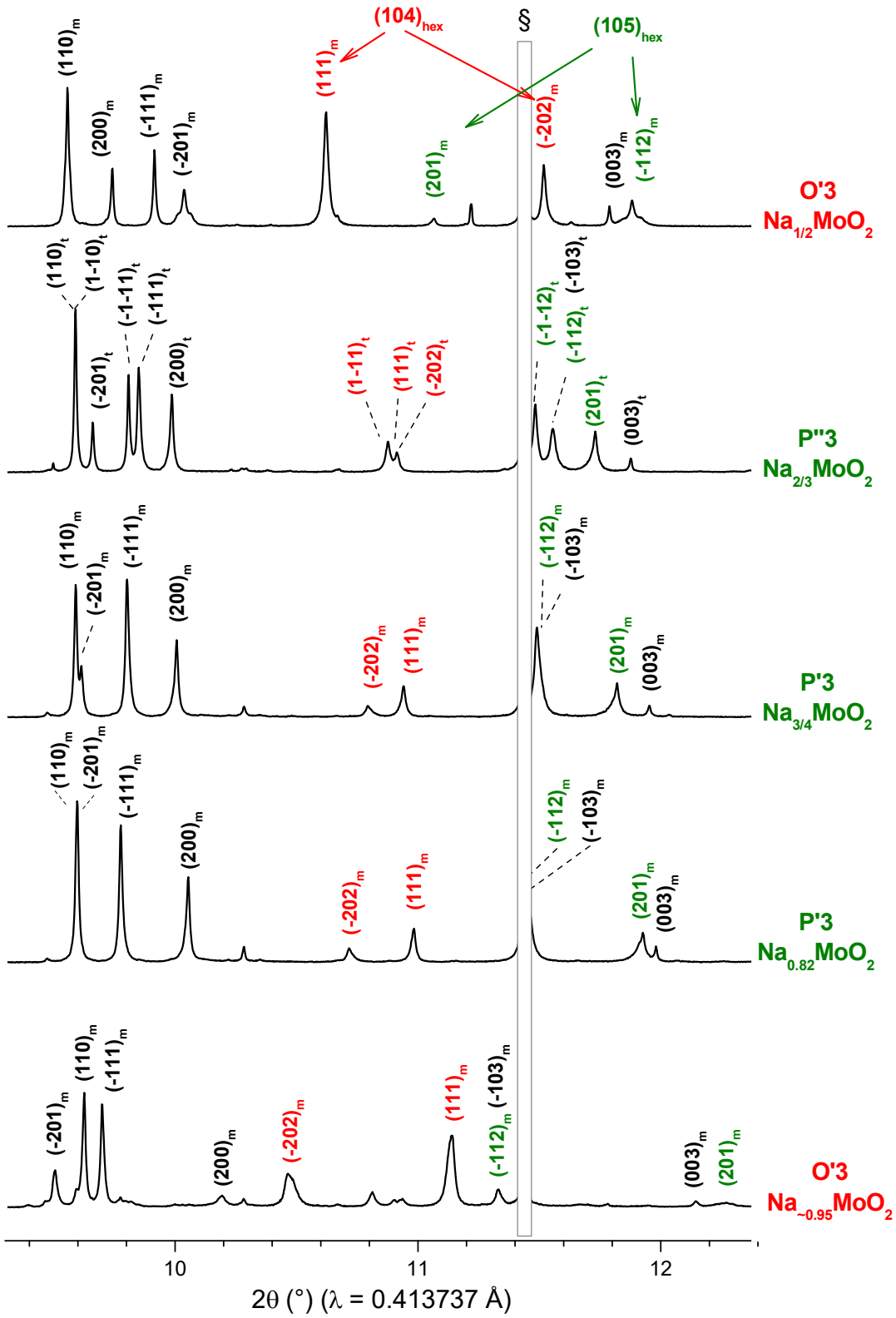

Figure III-15 : Diffractogrammes expérimentaux de plusieurs phases particulières Na_xMoO_2 obtenus lors de l'expérience *in situ Operando*. Les indexations des raies de diffraction dont l'intensité est attendue forte pour un empilement de type O3 / O'3 / O''3 sont en rouge et en vert pour un empilement de type P3 / P'3 / P''3.

III.3 Etude du système Na_xMoO_2 pour x ≤ 1/2

III.3.1 Caractérisation électrochimique

III.3.1.1 Cyclage galvanostatique

Afin d'étudier le comportement du matériau pour des taux de sodium inférieurs à x = 1/2, la batterie Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse) a été cyclée entre 1.7 V et 3.5 V en mode galvanostatique au régime C/100. Le premier cycle ainsi que les dérivées dE/dx et – dx/dE sont représentés **Figure III-16**. Malgré l'ajout de l'additif FEC à l'électrolyte, ce dernier se dégrade à haut potentiel, ce qui provoque un léger décalage de la courbe galvanostatique vers les faibles taux de sodium. Il existe donc une imprécision sur les taux de sodium après la première charge. Cela explique également le grand décalage entre les courbes dérivées en charge et en décharge. Dans ce domaine de composition, les valeurs de taux de sodium sont donc déterminées sur la courbe dérivée de la première charge uniquement.

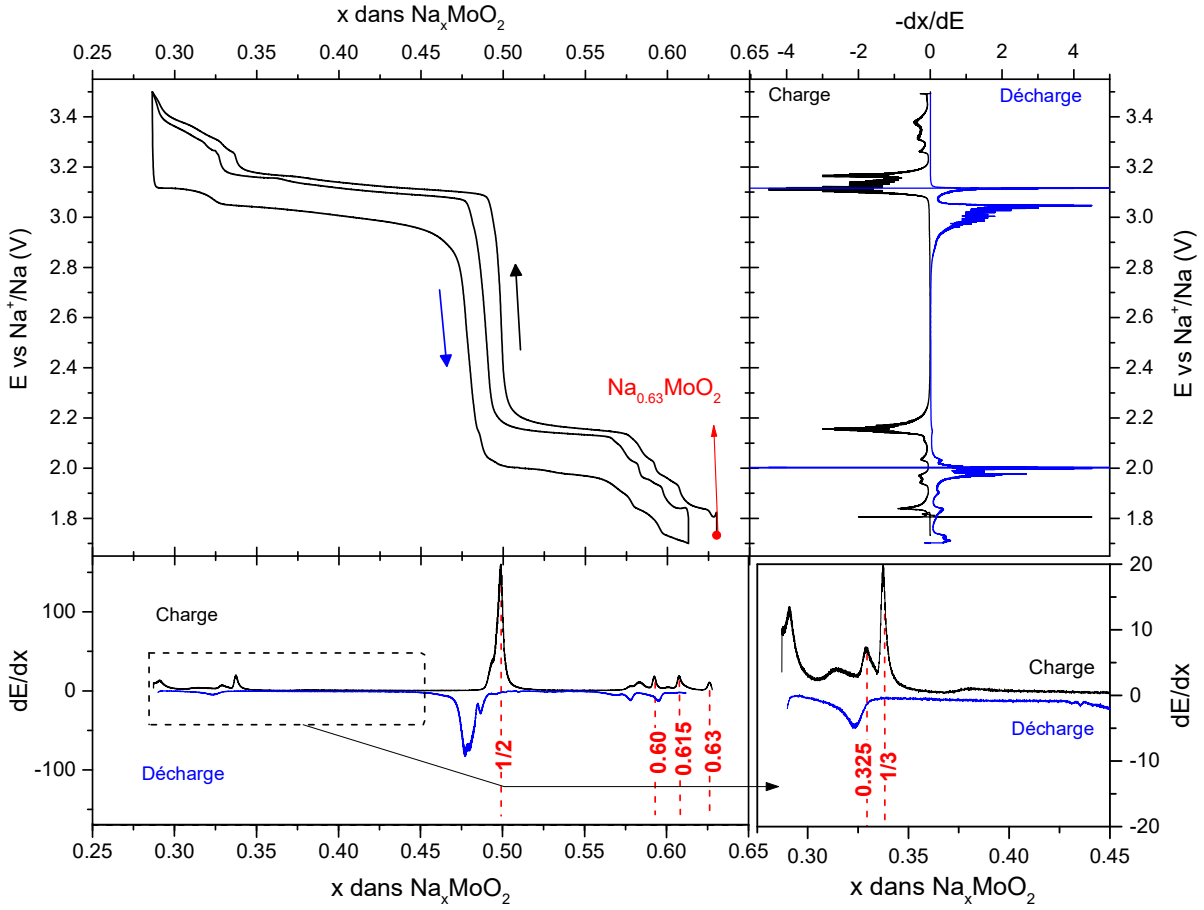

Figure III-16 : 1er cycle galvanostatique de la batterie Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse) ainsi que les dérivées dE/dx (en bas) et – dx/dE (à droite). Les compositions de phases particulières sont indiquées en rouge. Un zoom de la courbe dérivée dE/dx met en évidence la présence de phases particulières à haut potentiel.

Le cyclage est réversible entre $Na_{0.63}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.28}MoO_2$, ce qui est cohérent avec l'étude électrochimique reportée dans la littérature[28]. L'allure de la courbe galvanostatique pour E > 2.5 V est nettement moins complexe que celle observée précédemment pour E < 2.5 V. Le diagramme de phase est donc plus simple pour Na_xMoO_2, x < 1/2. Des transitions restent cependant visibles et sont plus marquées sur la courbe en charge que sur celle en décharge. Un léger accident autour de la composition $Na_{\sim 0.37}MoO_2$ ainsi que plusieurs transitions à haut potentiel E > 3.2 V peuvent ainsi être distingués. Ils sont particulièrement mis en évidence sur les courbes dérivées. Sur la courbe dérivée dE/dx = f(x), deux pics fins caractéristiques de phases Na_xMoO_2 particulières sont visibles en charge à ~3.15 V (x ≈ 1/3) puis ~3.23 V (x ≈ 0.325) suivi d'un pic plus large pouvant signaler une solution solide, alors qu'un seul pic large apparaît en décharge. Ces phases particulières sont également mises en évidence sur la courbe dérivée E = (-dx/dE) par des plateaux d'intensité presque nulle.

Enfin le cyclage dans ce domaine de potentiel permet de bien mettre en avant la grande amplitude (~ 0.9 V) du saut autour de $Na_{1/2}MoO_2$. L'asymétrie des pics sur les courbes de dérivées dE/dx autour de cette composition sera discutée Chapitre IV, paragraphe IV.1.3.

III.3.1.2 Cyclage en mode GITT

Le cyclage en mode GITT permet d'observer le comportement du matériau dans des conditions proches de l'équilibre et ainsi d'accentuer les variations de potentiel observées sur la courbe galvanostatique. Les courbes de cyclage en charge et en décharge en mode GITT alternant 1 h de (dé)charge et 3 h de relaxation, entre $Na_{0.63}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.28}MoO_2$ sont présentées **Figure III-17**.

Il est alors possible de préciser les transitions mises en jeu à haut potentiel. Entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{0.37}MoO_2$, le potentiel en fin de relaxation augmente légèrement de façon continue au cours de la charge, ce qui serait caractéristique d'un comportement de type solution solide indiqué par des flèches oranges sur la figure. Ensuite, comme le montre le plateau de potentiel en fin de relaxation (flèches rouges), il existe un court domaine biphasé entre $Na_{0.37}MoO_2$ et $Na_{1/3}MoO_2$, caractérisée par un saut de potentiel. Un changement de polarisation et de cinétique de relaxation est visible entre ces deux domaines, particulièrement sur la courbe E = f(t). Il pourrait provenir d'une différence de propriétés de conduction entre les phases $Na_{\sim 0.37}MoO_2$ et $Na_{1/3}MoO_2$.

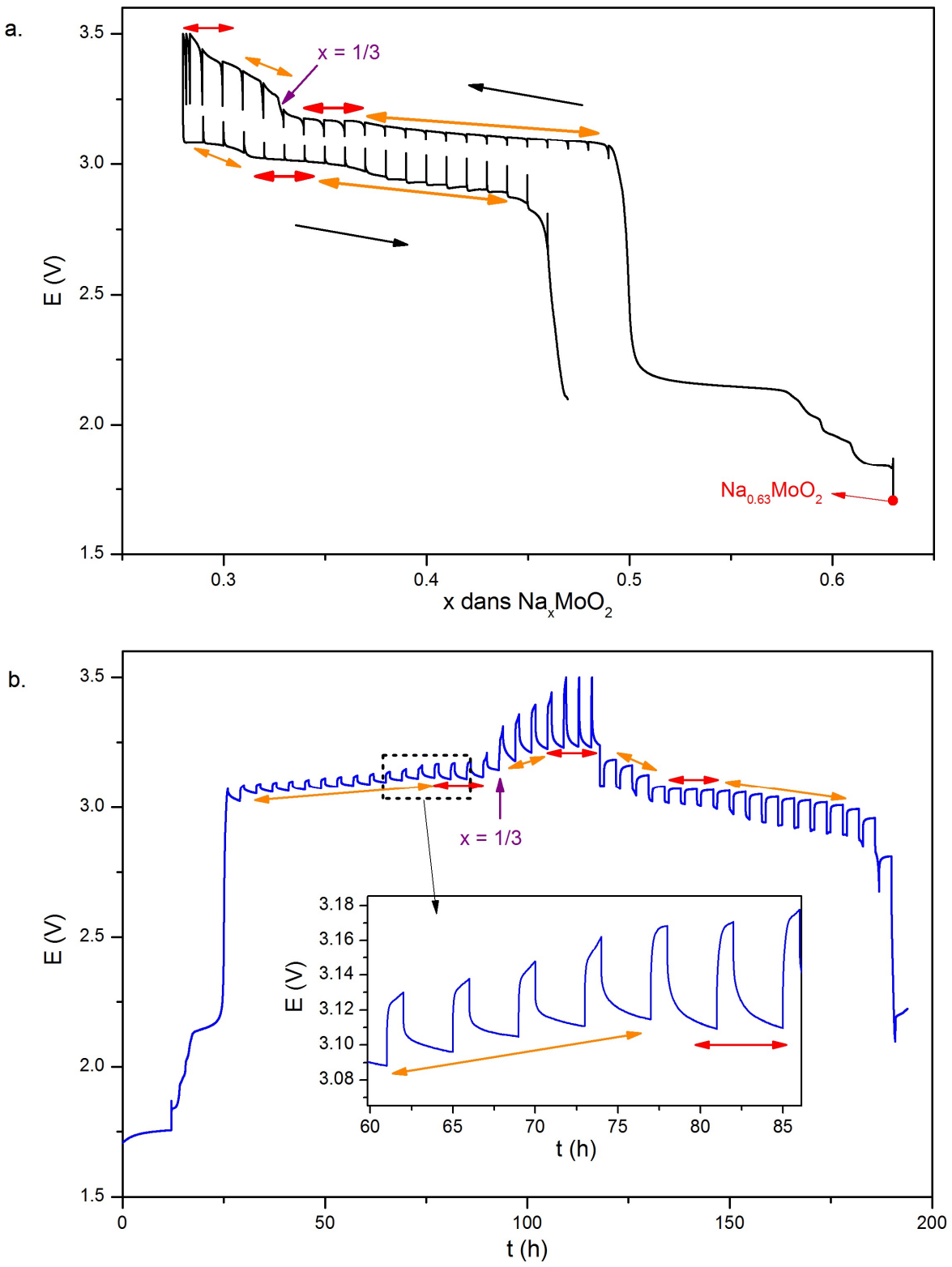

Figure III-17 : 1 cycle en mode GITT de la batterie Na | $NaPF_6$ dans PC (1M)+2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.28}MoO_2$ (a) en fonction du taux de sodium x et (b) en fonction du temps. Les plateaux de potentiels sont signalés par des flèches rouges, les pseudo-plateaux ou solutions solides par des flèches orange et le saut de potentiel autour de x = 1/3 par une flèche violette.

La formation de $Na_{1/3}MoO_2$, moins conductrice, serait ainsi responsable de la cinétique de relaxation plus faible pendant le domaine biphasé. En revanche, cela ne permet pas d'expliquer la diminution du potentiel en fin de relaxation, qui se produit autour de $Na_{0.37}MoO_2$ au début du domaine biphasé. Elle reste incomprise à ce jour.

Un court domaine de solution solide est ensuite observé à haut potentiel pour ~ $0.30 < x < 1/3$. Il est suivi par un plateau de potentiel, qui indique un domaine biphasé avec une phase plus désintercalée ($x < 0.3$).

En décharge, le matériau adopte un comportement similaire, avec la présence d'une solution solide suivie d'un domaine biphasé et enfin d'un grand domaine de solution solide jusqu'à $Na_{1/2}MoO_2$. Comme ce qu'il a pu être observé en charge, il existe une différence de polarisation et de cinétique de relaxation importante entre chaque domaine de composition.

III.3.2 Diffraction des rayons X *in situ* (x ≤ 1/2)

III.3.2.1 Mise en évidence des transitions structurales

Afin de vérifier les précédentes hypothèses sur le diagramme de phase pour $x \leq 1/2$, une expérience de diffraction des rayons X *in situ* a été entreprise en charge et en décharge sur le diffractomètre de laboratoire, source CuK_α, équipé d'un monochromateur ($\lambda = 1.540598$ Å). La batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse)) a été chargée en mode galvanostatique jusqu'à 2.5 V puis chargée en mode GITT jusqu'à 3.8 V en alternant une heure de charge à C/100 et 4 h de relaxation. La décharge a été faite dans ces mêmes conditions jusqu'à 2.5 V. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 13° 2θ et 46° 2θ pendant les deux dernières heures de relaxation.

L'ensemble des diffractogrammes obtenus pendant la charge et la décharge de la batterie entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1/4}MoO_2$ est présenté **Figure III-18**. Chaque diffractogramme peut être indexé dans la maille initiale monoclinique C2/m. Les paramètres de mailles affinés par la méthode de Lebail à partir de ces données de diffraction des rayons X sont regroupés **Tableau III-3** (paragraphe III.3.2.2).

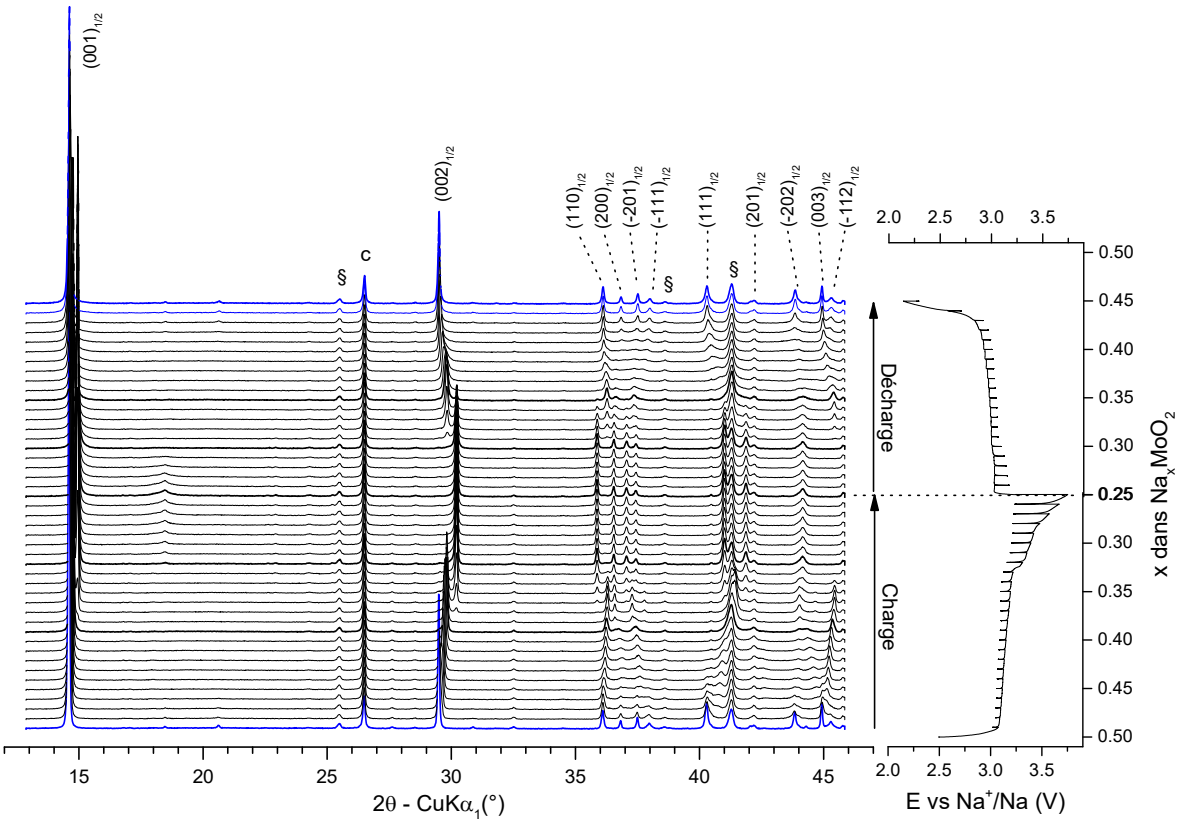

Figure III-18 : Expérience de diffraction des rayons X *in situ* pendant le cyclage de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1/4}MoO_2$ en charge puis en décharge. La courbe électrochimique est représentée à droite. Les indexations de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ (en bleu) dans la maille initiale monoclinique sont reportées. Les raies de diffraction provenant de la cellule *in situ* sont indiquées par « § » et celle du graphite par « c ».

Comme pour les expériences de diffraction des rayons X *in situ* précédentes ($x \geq 1/2$), un zoom est fait sur l'évolution de la position des pics (002), (110), (-201), (-111) et (200) pendant la désintercalation et l'intercalation du sodium (**Figure III-19**).

La désintercalation du sodium à partir de $Na_{1/2}MoO_2$ s'associe à un élargissement important des raies de diffraction, provenant d'un certain désordre structural, comme ce qu'il a été observé pour Na_xMoO_2 ($x > 1/2$). Le diagramme de phase peut cependant être établi en suivant l'évolution de la raie fine $(002)_m$. Un premier domaine biphasé se forme entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.42}MoO_2$ mis en évidence par la disparition de la raie $(002)_m$ de $Na_{1/2}MoO_2$ lorsque celle de $Na_{\sim 0.42}MoO_2$ apparaît. Une augmentation progressive du potentiel est cependant observée sur la courbe GITT dans ce domaine de composition. Il ne s'agit donc pas d'un vrai plateau biphasé mais de la nucléation de la phase $Na_{\sim 0.42}MoO_2$ dans $Na_{1/2}MoO_2$ par la formation de défauts d'empilements distribués statistiquement, qui permettrait d'expliquer la variation du potentiel.

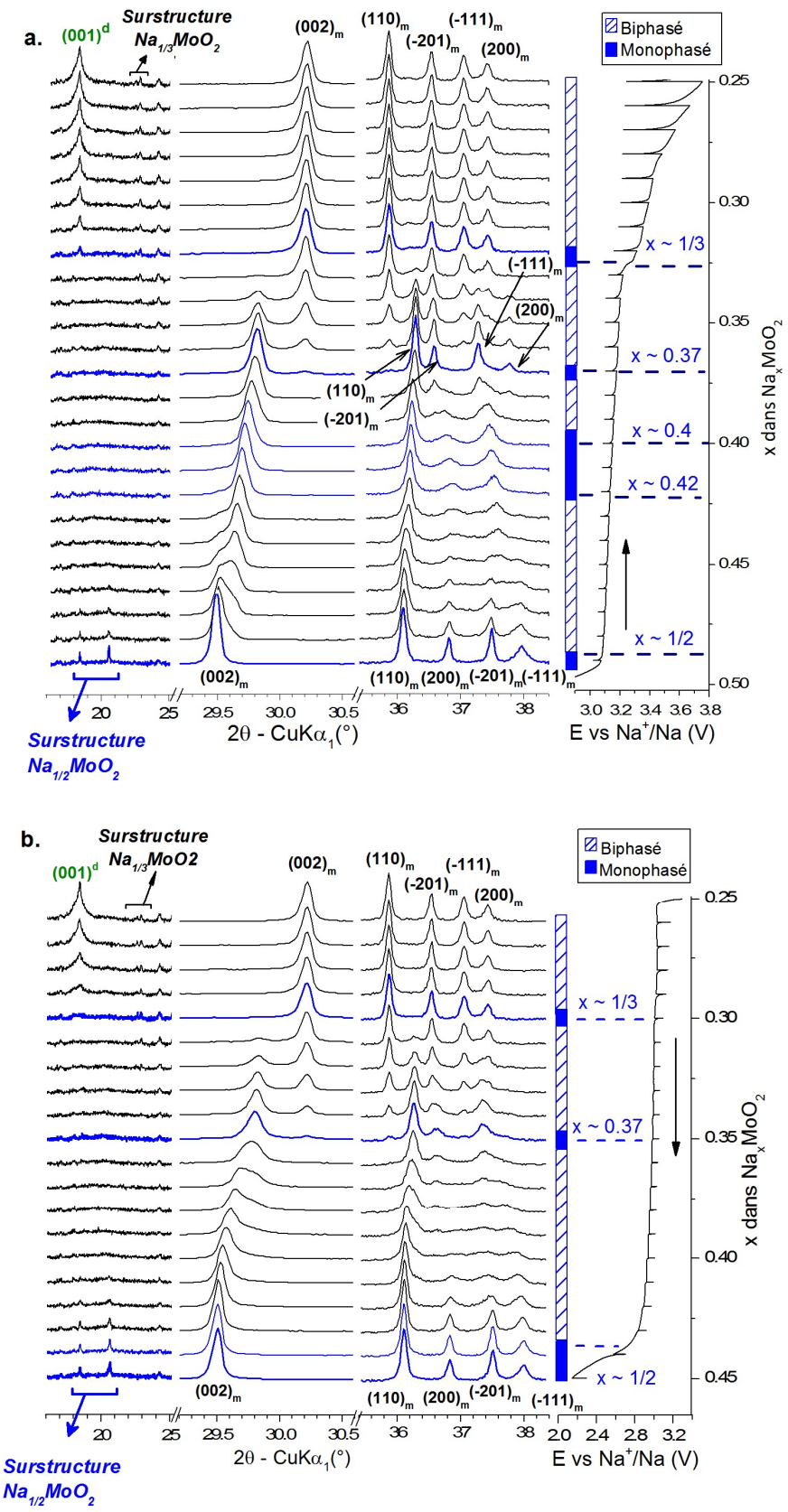

Figure III-19 : Zoom sur trois zones des diagrammes de diffractions X obtenus lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ* entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1/4}MoO_2$ **(a)** en charge et **(b)** en décharge, permettant d'établir le diagramme de phase présenté. La courbe électrochimique est représentée à droite.

La position des raies de diffraction varie ensuite de façon continue sans changement de leur largeur jusqu'à $Na_{\sim 0.4}MoO_2$. Ce comportement est celui d'une solution solide. Les raies de diffraction dans ce domaine restent très élargies.

Un court domaine biphasé existe ensuite entre $Na_{\sim 0.4}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.37}MoO_2$. Il est mis en évidence par l'élargissement du pic $(002)_m$ et l'apparition des pics de diffraction des deux phases à plus haut 2θ.

A partir de $Na_{\sim 0.37}MoO_2$, le matériau est de nouveau bien cristallisé comme l'indique les raies de diffraction de nouveau fines. L'indexation du diffractogramme de cette phase montre un décalage important de la position des raies $(-201)_m$, $(-111)_m$ et $(200)_m$ par rapport à l'indexation des raies de diffraction de $Na_{1/2}MoO_2$. Un grand réarrangement structural se produit donc, comme ce qu'il a pu être observé entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.57}MoO_2$ (**Figure III-9**, paragraphe III.2.2).

Un troisième domaine biphasé est observé entre $Na_{\sim 0.37}MoO_2$ et $Na_{1/3}MoO_2$. L'apparition de la phase $Na_{1/3}MoO_2$ correspond au saut de potentiel observé sur la courbe électrochimique. Elle s'accompagne de la formation de pics satellites de très faible intensité autour de 23° 2θ, qui indiquent la présence de mises en ordre à cette composition. Ces dernières pourraient être à l'origine du changement de propriétés de conduction qui est suspecté pour expliquer les différences de polarisation sur la courbe GITT. A noter que le pas de sodium imposé (Δx = 0.01 Na) lors de cette expérience *in situ* est trop grand pour obtenir le diffractogramme du composé $Na_{1/3}MoO_2$ monophasé.

Après ce saut de potentiel, la position des raies de diffraction de la phase $Na_{1/3}MoO_2$ ne varie pas, mais un large pic apparaît à 18.58° 2θ. Etant donné sa position, sa largeur et son intensité croissante avec la désintercalation du sodium, ce pic de diffraction pourrait être associé à la réflexion de Bragg $(001)^d$ (d : désintercalé) d'une phase $Na_{x\approx 0}MoO_2$ très désintercalée possédant une très courte distance interfeuillet. L'apparition de cette phase s'accompagne d'une forte augmentation de la polarisation sur la courbe GITT.

Un phénomène similaire a été reporté pour plusieurs autres systèmes Na_xMO_2. Par exemple dans les systèmes P2-$Na_xMn_{1/2}Fe_{1/2}O_2$ [146] et O3-$Na_xMn_{1/3}Fe_{2/3}O_2$ [147], les larges raies de diffraction apparaissent à haut potentiel et sont attribuées à la phase de composition x ~ 0.15. Dans le cas de P2-$Na_x(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ [148] et O3-Li_xMO_2 (M = Ni, Co) [149–151], la désintercalation respectivement du sodium et du lithium est complète et conduit à la formation des phases O2-

$Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$, O1-NiO_2 et O1-CoO_2. Ces phases complètement désintercalées se forment dans un processus biphasé à partir de x = 1/3 et s'accompagnent de la formation de défauts d'empilement dans les deux phases, x = 1/3 et x = 0 [148,149]. Ce processus se vérifie dans le système Na_xMoO_2.

En effet, le zoom sur les raies de diffraction (001) de ces deux phases Na_xMoO_2, présenté **Figure III-20**, montre que la formation de la phase très désintercalée s'accompagne de l'élargissement asymmétrique du pic $(001)_m$ de la phase monoclinique. Ce dernier indique la formation de défauts d'empilement dans les deux phases pendant des glissements de feuillets d'une structure O3 à O1, par analogie aux transitions observées dans O3-Li_xMO_2 (M = Ni, Co) [149–151]. Ce processus permet également d'expliquer la légère augmentation du potentiel au début du plateau biphasé comme ce qu'il a pu être observé pour 0.4 < x < 1/2.

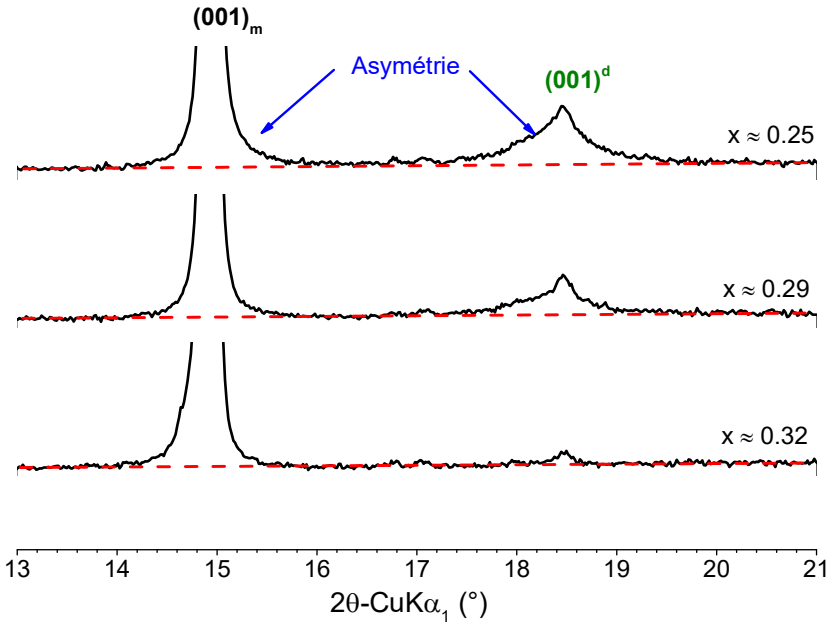

Figure III-20 : Zoom sur les raies de diffractions (001)m de la phase $Na_{1/3}MoO_2$ et $(001)^d$ de la phase $Na_{x\approx0}MoO_2$ au cours de la désintercalation du sodium. Le fond continu du diffractogramme est repéré par le trait rouge horizontal.

De plus la distance réticulaire de la raie de diffraction de la phase très désintercalée, d = 4.80 Å, est du même ordre de grandeur que les distances interfeuillets reportées pour O1-CoO_2 (4.29 Å) [151] et O1-NiO_2 (4.52 Å [150], 4.34 Å [152]) .

La formation d'une phase $Li_{x\approx0}MoO_2$ de structure rhomboédrique de type α-$NaFeO_2$ a par ailleurs été reportée lors de la désintercalation électrochimique de la phase lamellaire monoclinique $Li_{0.9}MoO_2$ [153]. D'après cette étude lors de l'oxydation de cette phase très désintercalée, des groupements $PF6^-$ viennent s'intercaler irréversiblement entre les feuillets

pour stabiliser la structure. Le composé rhomboédrique $(MoO_2)(PF_6)_x$ possède alors une distance interfeuillet de 4.99 Å, qui est légèrement plus grande que la distance mesurée lors de l'expérience *in situ* (4.80 Å).

L'hypothèse d'une phase $Na_{x\approx0}MoO_2$, sans intercalation de groupements $PF6^-$, est donc cohérente. Une caractérisation structurale, telle que la détermination des paramètres de maille et le type d'empilement adopté par la structure, n'est pas possible car un seul pic de diffraction d'intensité relativement faible apparaît sur le diffractogramme de l'expérience *in situ*.

Une synthèse potentiostatique à haut potentiel a donc été effectuée en fixant le potentiel de la batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone) à 3.5 V. Le potentiel après relaxation est mesuré de 3.136 V. Le diffractogramme du composé obtenu *ex situ* est représenté en rouge **Figure III-21**. Il est comparé au dernier diffractogramme obtenu à haut potentiel lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ,* représenté en noir. Les intensités des raies de diffraction ont été normalisées par rapport à la raie la plus intense $(001)_m$. La forte intensité de la raie de diffraction à 18.47° 2θ, associée à la réflexion de Bragg $(001)^d$, sur le diffractogramme du composé *ex situ* confirme l'hypothèse de la formation d'une phase très désintercalée $Na_{x\approx0}MoO_2$ à haut potentiel. Une deuxième raie de diffraction très large est visible à 35.5° 2θ et peut être également associée à la phase $Na_{x\approx0}MoO_2$. Même si les raies de diffraction de cette phase sont plus intenses, il reste cependant impossible de déterminer sa structure à partir de ces données de diffraction.

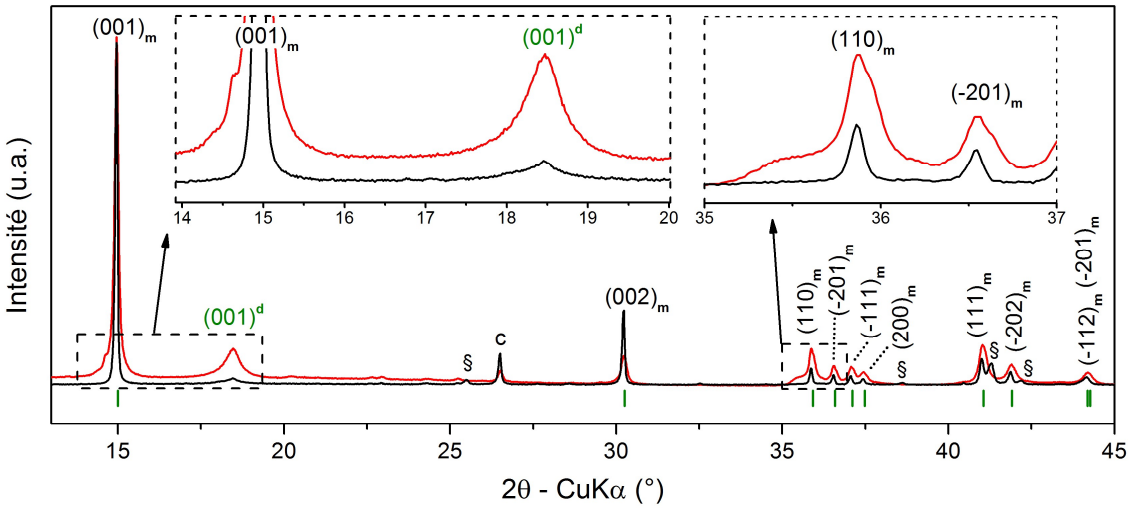

Figure III-21 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des composés Na_xMoO_2 obtenus à haut potentiel in situ (noir) et ex-situ (rouge). Les réflexions de Bragg dans la maille monoclinique pour la phase $Na_{1/3}MoO_2$ sont représentées en vert et leur indexation en noir. L'indexation de la phase $Na_{x\approx0}MoO_2$ est indiquée en vert. La raie de graphite est signalée par « c » et les raies de diffraction provenant de la cellule in situ par « § ». Des zoom sur les raies $(001)_m$ et $(001)_d$ ainsi que $(110)_m$ et $(-201)_m$ sont présentés en encart.

Pour caractériser la structure du composé $Na_{x\approx0}MoO_2$, il faudrait alors réussir à isoler cette phase. La synthèse par voie électrochimique semble compliquée à cause de la forte polarisation et de l'instabilité des électrolytes liquides utilisés à haut potentiel (E > 3.5 V). La voie chimique en utilisant de forts agents oxydants est alors à envisager.

Ces résultats remettent de plus en cause les conclusions des premières études électrochimiques, qui ont affirmé que l'oxydation de Na_xMoO_2 pour x < 1/4 était impossible en raison de l'instabilité de la structure lamellaire pour des très faibles taux de sodium [28].

L'intercalation du sodium dans le matériau à haut potentiel, provoque la disparition de la raie de diffraction $(001)^d$ de la phase désintercalée (**Figure III-19**). Il s'agit donc d'un phénomène réversible. L'évolution des diffractogrammes pendant la décharge pour x > 1/3 de la batterie met ensuite en évidence une différence de comportement entre la charge et la décharge.

En effet, la décharge se poursuit par une suite de domaines biphasés entre $Na_{1/3}MoO_2$ et $Na_{\sim0.4}MoO_2$ puis $Na_{\sim0.4}MoO_2$ et $Na_{1/2}MoO_2$. Contrairement à ce qui a pu être observé pendant la charge, aucune phase $Na_{\sim0.37}MoO_2$ ni de solution solide pour $0.4 \leq x \leq 0.42$ ne sont observés.

Par contre l'élargissement des raies de diffraction pour $\sim 0.37 \leq x \leq 1/2$ provoqué par un réarrangement structural important reste observé en décharge. Le matériau est de nouveau bien cristallisé pour $x \approx 1/2$.

III.3.2.2 Evolution structurale au cours du cyclage

Paramètres de mailles

Les paramètres de la maille initiale, ne prenant pas en compte les surstructures, des phases Na_xMoO_2 (x = 1/2, 0.37 et 1/3) sont déterminés par l'affinement par la méthode de Lebail des diffractogrammes obtenus pendant la charge à ces compositions. Ils sont regroupés **Tableau III-3**.

La distance interfeuillet diminue avec la désintercalation du sodium. Une augmentation de la distance interfeuillet serait plutôt attendue à cause des répulsions électrostatiques entre les feuillets oxygénés chargés négativement. Mais à partir d'un certain taux de désintercalation, le taux d'oxydation élevé du métal de transition attenue la charge négative des feuillets et une contraction géométrique de la maille se produit.

Tableau III-3 : Paramètres de maille des principales phases Na_xMoO_2 observées pour $x \leq 1/2$.

x dans Na_xMoO_2	Groupe d'espace	Paramètres de mailles				$d_{interfeuillet}$ (Å)	Volume (Å^3) (Z = 2)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)		
1/2	C2/m	4.9318(8)	2.8852(4)	6.1165(7)	99.03(1)	6.041	85.96(3)
~ 0.37	C2/m	4.949(1)	2.8906(8)	6.2141(5)	105.90(1)	5.976	85.34(2)
1/3	C2/m	4.963(1)	2.9264(6)	6.1085(9)	105.04(2)	5.899	85.62(2)

Type d'empilement adopté par la structure des phases Na_xMoO_2 ($x \leq 1/2$)

Comme il l'a été fait précédemment pour $x \geq 1/2$, le type d'empilement des principales phases Na_xMoO_2 ($x \leq 1/2$) est déduit du ratio d'intensité des pics $(-202)_m$, $(111)_m$ / $(201)_m$, $(-112)_m$ provenant des raies $(104)_{hex}$ et $(105)_{hex}$ par distorsion monoclinique de la maille hexagonale (**Figure III-22**).

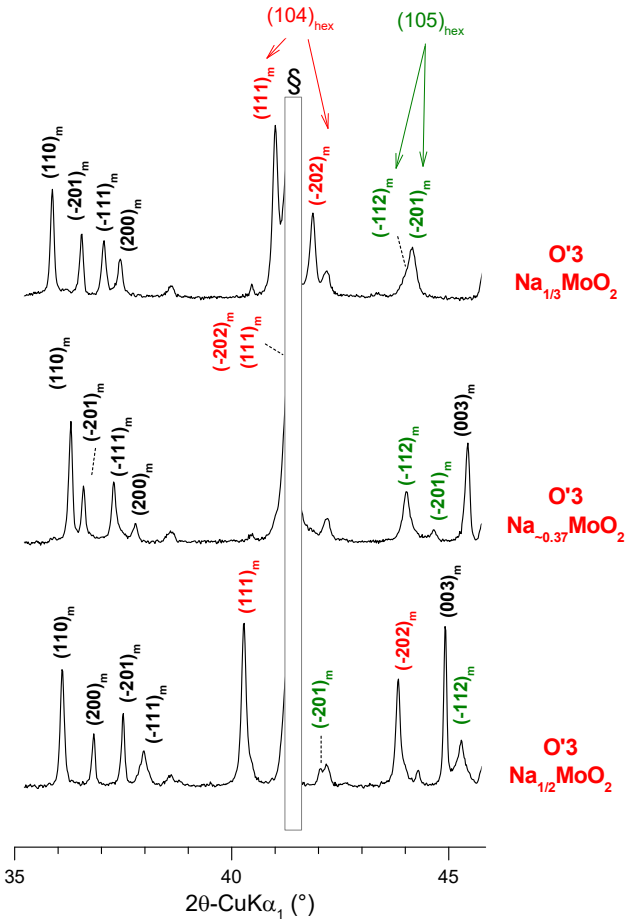

Figure III-22 : Diffractogrammes expérimentaux de plusieurs phases particulières Na_xMoO_2 obtenus pendant la charge lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ*. Les indexations des raies de diffraction dont l'intensité est attendue forte pour un empilement de type O3 / O'3 sont en rouge et en vert pour un empilement de type P3 / P'3. « § » indique une raie de diffraction provenant de la cellule *in situ*.

Contrairement à ce qui a été observé pour $x \geq 1/2$, le sodium conserve une coordination octaédrique dans les phases Na_xMoO_2 ($x \leq 1/2$). Le comportement observé entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.37}MoO_2$, à savoir l'élargissement des raies de diffraction et la variation importante de la position des pics $(-201)_m$ et $(200)_m$, ne peut donc pas être expliqué par des glissements de feuillets d'un empilement O vers P accompagnés de défauts d'empilement, comme cela avait été supposé pour Na_xMoO_2 ($1/2 < x < 0.59$).

III.4 Conclusion sur le diagramme de phase du système Na_xMoO_2

L'ensemble des informations déduites du diagramme de phase complexe du système Na_xMoO_2 par diffraction des rayons X *in situ* pour $x \geq 1/2$ et $x \leq 1/2$ est regroupé **Figure III-23** sur les courbes de cyclage galvanostatique correspondantes. Pour avoir une vision la plus complète possible, les données de la phase Na_1MoO_2 sont ajoutées à partir des résultats reportés Chapitre V. La très grande corrélation entre les variations de potentiel sur la courbe électrochimique et le diagramme de phase déterminé par diffraction des rayons X est clairement mise en évidence. Ainsi quinze phases Na_xMoO_2 ont été mises en évidence par diffraction des rayons X *in situ* entre $1/4 < x \leq 1$. Parmi elles, douze phases particulières sont caractérisées soit par une surstructure soit par une structure modulée, c'est-à-dire par des arrangements cationiques différents. Chacune d'elle correspond à un saut de potentiel sur la courbe galvanostatique. Plus intéressant encore, sept de ces phases ont un taux de sodium compris seulement entre $0.6 \leq x \leq 0.725$ et ont la particularité d'avoir une structure triclinique.

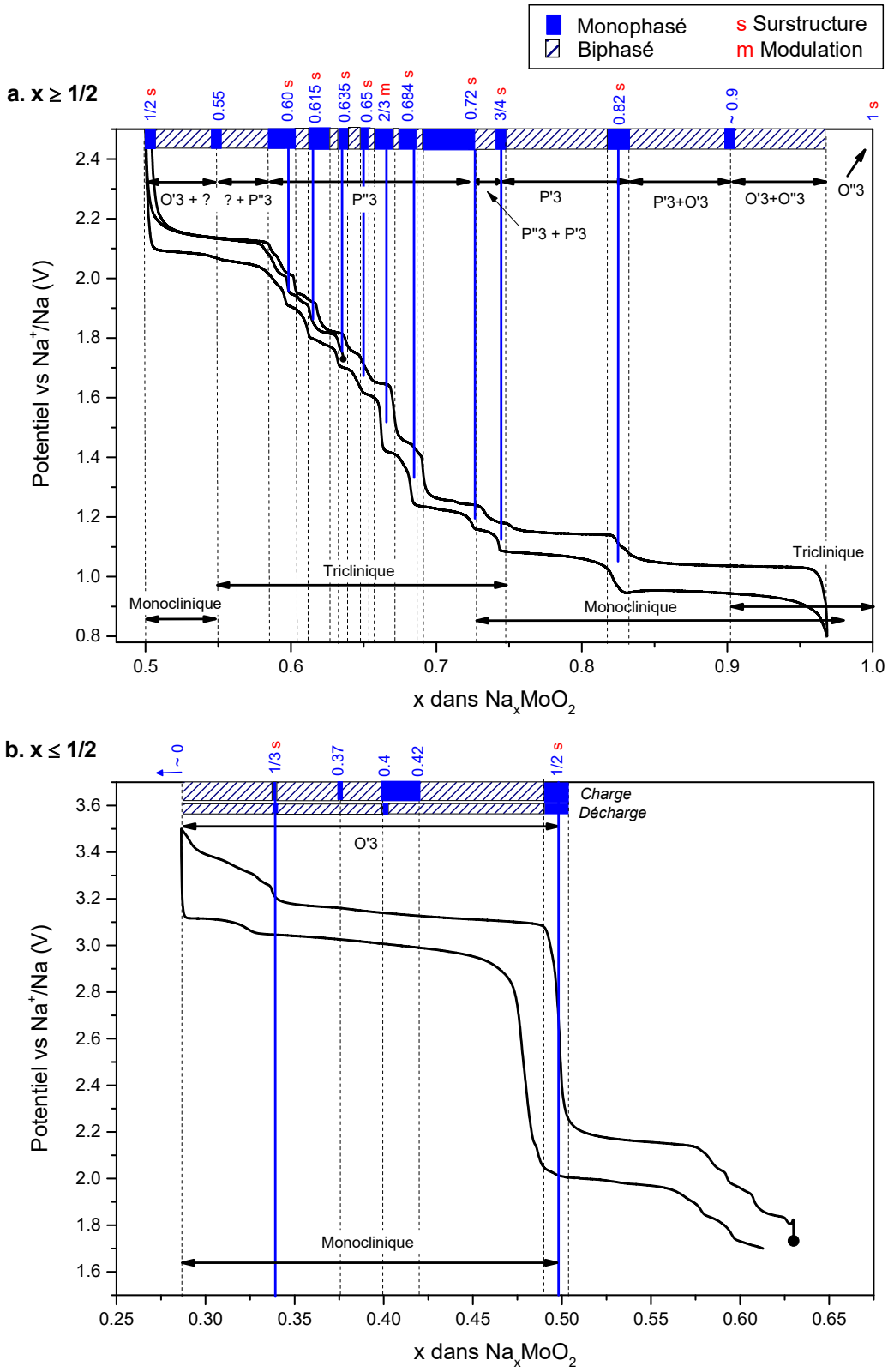

Figure III-23 : Récapitulatif du diagramme de phase de Na_xMoO_2 établi par diffraction des rayons X *in situ* pour **(a)** $x \geq 1/2$ et **(b)** $x \leq 1/2$. Les compositions particulières Na_xMoO_2 sont indiquées en bleu et les surstructures et modulations sont écrites en rouge. Le type de structure et d'empilements sont précisés. Le point de départ du cyclage est indiqué par un cercle noir.

CHAPITRE IV
Caractérisation de phases particulières Na_xMoO_2

Les différentes expériences de diffraction des rayons X *in situ*, détaillées Chapitre III, ont montré l'existence de nombreuses compositions Na_xMoO_2 particulières, caractérisées chacune par des arrangements des atomes de molybdène et/ou de sodium différents. Afin d'envisager la relation entre ces arrangements structuraux et les propriétés physiques de ces phases, une caractérisation *ex situ* du matériau est nécessaire. La majorité de ces phases est caractérisée sur les courbes de cyclage électrochimique par des sauts de potentiel très faibles. Deux phases particulières consécutives ont alors des stabilités très proches, ce qui complique la synthèse potentiostatique. L'attention s'est donc portée principalement sur les deux phases Na_xMoO_2 les plus stables, c'est-à-dire provoquant le plus grand saut de potentiel sur la courbe galvanostatique : $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{2/3}MoO_2$.

IV.1 $Na_{1/2}MoO_2$

IV.1.1 Synthèse potentiostatique

$Na_{1/2}MoO_2$ est obtenu à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ de façon reproductible par synthèse potentiostatique, dont le principe est expliqué Chapitre II, en fixant le potentiel de la batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone) à 2.5 V (**Figure IV-1**). Le potentiel mesuré après relaxation est de 2.45 V, validant le potentiel choisi.

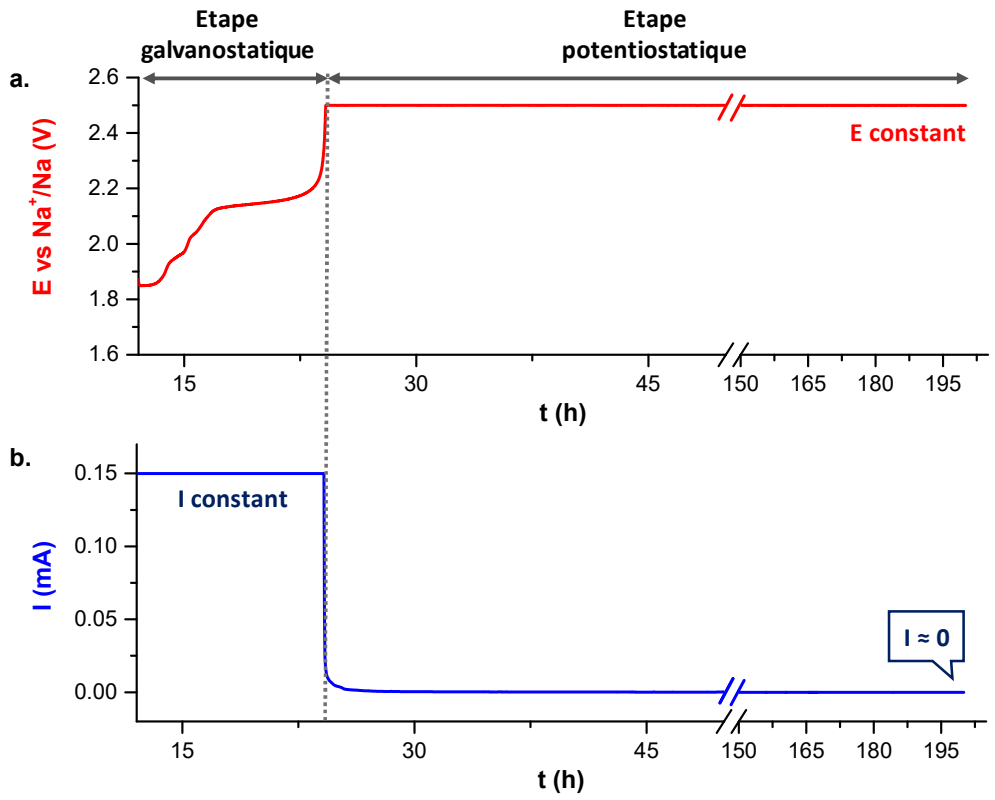

Figure IV-1 : Evolution **(a)** du potentiel et **(b)** de l'intensité en fonction du temps de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive en fonction du temps lors de la synthèse potentiostatique de $Na_{1/2}MoO_2$ à 2.5 V.

IV.1.2 Caractérisation structurale de $Na_{1/2}MoO_2$

IV.1.2.1 Détermination des paramètres de maille

L'analyse structurale est effectuée par diffraction des rayons X sur poudre sur la ligne 11-BM du synchrotron APS, Argonne National Laboratory [124].

La maille est décrite à partir des paramètres reportés dans la littérature pour des monocristaux de composition $Na_{1/2}MoO_2$ [28,29,105]. Les paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode de Lebail des données de diffraction des rayons X sont reportés **Tableau IV-1** (maille ①). Il existe une corrélation évidente entre cette maille ① et la maille initiale commune à l'ensemble des phases Na_xMoO_2, déterminée Chapitre III (paragraphe III.1.2), dont les paramètres pour le composé $Na_{1/2}MoO_2$ sont également reportés **Tableau IV-1** (maille ②). La relation entre ces mailles s'exprime par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \overrightarrow{a_2} = -\overrightarrow{c_1} \\ \overrightarrow{b_2} = -\overrightarrow{b_1} \\ \overrightarrow{c_2} = \frac{1}{2}\overrightarrow{a_1} + \frac{1}{2}\overrightarrow{c_1} \end{cases}$$

Tableau IV-1 : Paramètres de maille affinés par la méthode de Lebail à partir des données de diffraction de rayons X du composé $Na_{1/2}MoO_2$. ① Maille issue de la littérature [28,29,105], ② Maille initiale permettant d'indexer l'ensemble des diffractogrammes *in situ* des phases Na_xMoO_2 (voir Chapitre III)

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)
①	C2/m	12.454(1)	2.8861(2)	4.9332(3)	103.969(6)	172.07(2)
②	C2/m	4.9338(7)	2.8859(4)	6.119(1)	99.05(1)	86.05(2)

La maille ① reportée dans la littérature est donc une surstructure. Ces deux mailles sont représentées **Figure IV-2**.

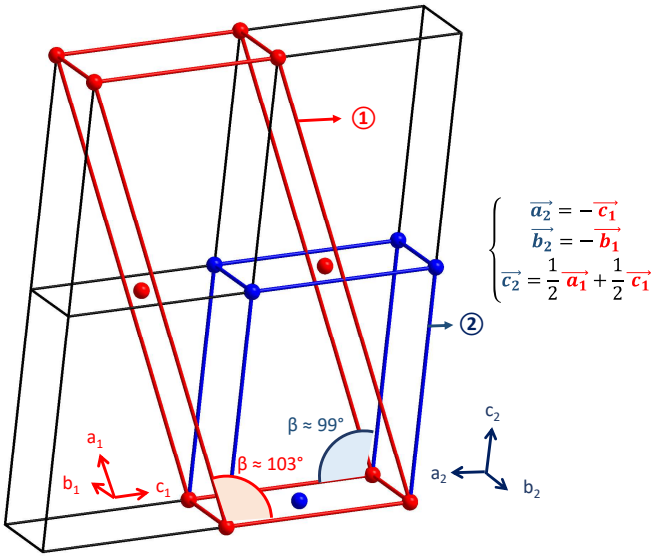

Figure IV-2 : Représentation de la maille initiale ② en bleu et de la surstructure ① en rouge. La matrice de passage entre ces deux mailles est rappelée à droite. Les sphères représentent des nœuds de la maille, qui ne correspondent pas forcément à la position d'un atome.

L'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Lebail à l'aide de ces deux mailles est présenté **Figure IV-3**.

Il apparaît clairement sur l'affinement fait à partir de la maille initiale ②, **Figure IV-3a**, qu'une surstructure est nécessaire pour indexer plusieurs raies de diffraction, notamment à 4.95° 2θ et 5.53° 2θ. La **Figure IV-3b** montre que la description dans la surstructure ① permet d'indexer la totalité des raies de diffraction les plus intenses, dont les deux raies de diffraction à bas angles, avec très peu de réflexions *hkl* ne correspondant à aucune intensité expérimentale. Ce modèle est donc validé et est conservé pour la suite des caractérisations structurales. La démarche pour retrouver la surstructure ① à partir de la maille initiale ② est détaillée Annexe 1.

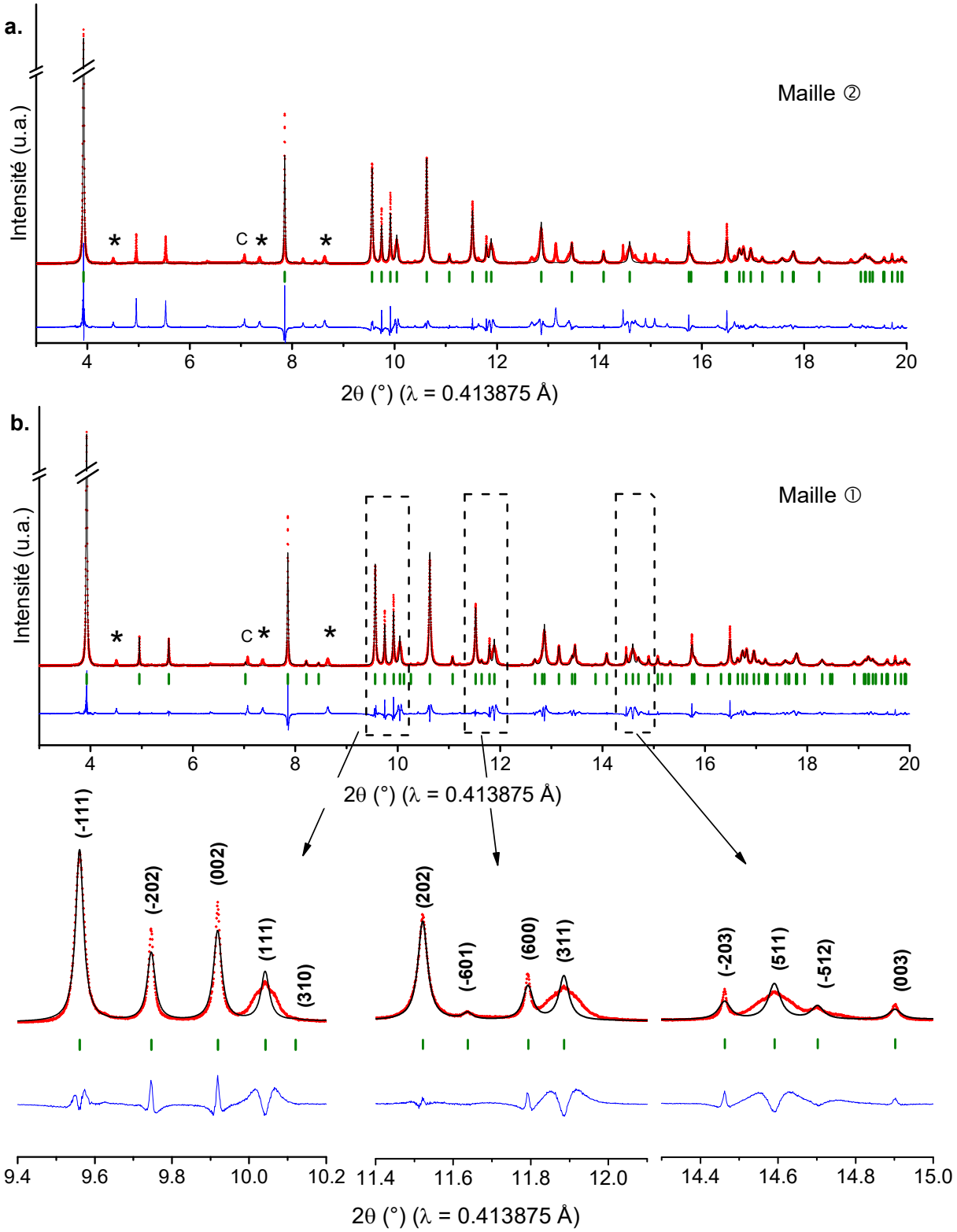

Figure IV-3 : Affinements par la méthode de Lebail du diffractogramme du matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » à l'aide **(a)** de la maille initiale ② **(b)** et de la surstructure ①. Un zoom sur plusieurs domaines angulaires met en évidence des épaulements autour des raies (h11). Le profil calculé en noir est superposé au profil expérimental en rouge, la différence est représentée en bleu et les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ».

IV.1.2.2 Mise en évidence d'une phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$

Les zooms **Figure IV-3b** montrent la présence d'épaulements autour des raies (111), (311) et (511). Ce phénomène n'étant visible que pour la famille de raies de diffraction *(h11)*, *h = 2n+1*, et étant donné la bonne qualité de l'affinement sur l'ensemble du domaine angulaire, l'hypothèse d'une erreur dans les paramètres de maille a été écartée, au profit de celle de la présence d'une deuxième phase.

Ces épaulements rappellent en effet les dédoublements des raies de diffraction $(hkl)_m$ et $(hk0)_m$ observés sur les diffractogrammes des phases Na_xMoO_2 ($0.57 \leq x < 0.75$), qui indiquent une distorsion triclinique de la maille comme cela a été démontré pour $Na_{0.63}MoO_2$, Chapitre III.

L'affinement par la méthode de Lebail des données de diffraction des rayons X a donc été effectué en considérant deux phases (**Figure IV-4**), une phase monoclinique dont les paramètres ont été déterminés paragraphe IV.1.2.1 (maille ①) et une phase triclinique. Les indexations des réflexions de Bragg des phases monoclinique et triclinique sont indiquées respectivement par $(hkl)_m$ et $(hkl)_t$. Les paramètres de la maille triclinique sont déduits des paramètres de la maille monoclinique en autorisant la variation des angles α et γ. Les paramètres de maille sont regroupés pour ces deux phases **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2 : Paramètres de maille des phases monoclinique (Mon.) et triclinique (Tri.) utilisées pour indexer le diffractogramme du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ ». Les facteurs de confiance de l'affinement par la méthode de Lebail sont également indiqués.

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å^3)
Mon.	C2/m	12.455(1)	2.8861(2)	4.9335(3)	90	103.98(1)	90	172.1(1)
Tri.	C-1	12.455(1)	2.8854(2)	4.9334(1)	89.90(1)	103.96(1)	89.79(1)	172.1(1)
Rp = 7.95, Rwp = 12.24, χ^2 = 3.10								

Cette hypothèse considérant ces deux phases permet d'indexer la totalité des raies de diffraction, y compris les épaulements autour des raies (*h11*). Cependant la description de la phase triclinique dans le groupe d'espace standard P-1 (**Figure IV-4a**) génère de nombreuses réflexions de Bragg ne correspondant à aucune intensité expérimentale. Les extinctions systématiques observées respectent les conditions d'existence des réflexions *hkl* imposées par le centrage C dans les groupes d'espace monocliniques (*hkl* : *h+k* = 2n, *h0l* : *h* = 2n, *0k0* : *k* = 2n).

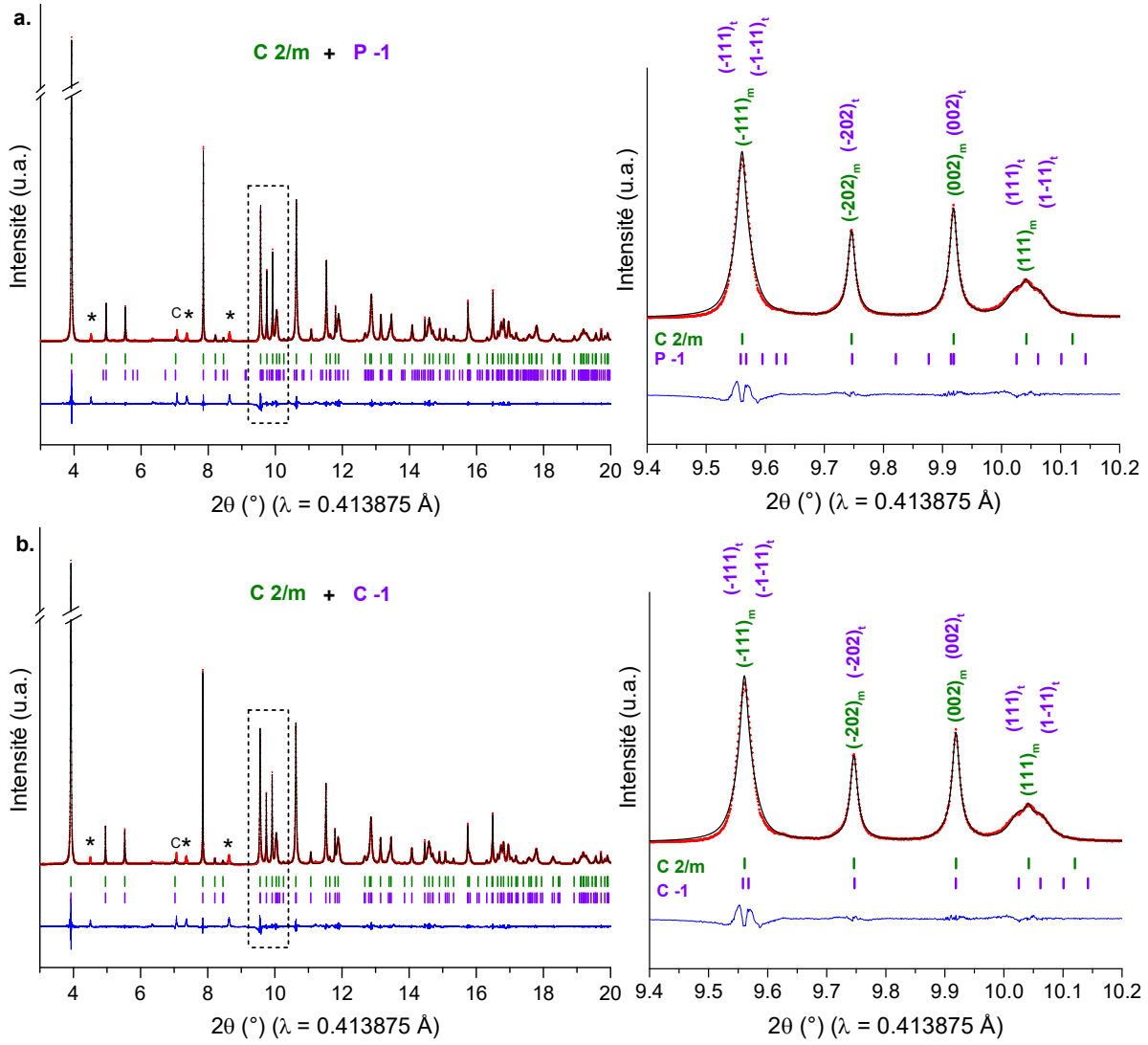

Figure IV-4 : Affinements des données de diffraction des rayons X du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ » prenant en compte la présence de deux phases monoclinique (réflexions de Bragg et indexation en vert) et triclinique (réflexions de Bragg et indexation en violet). Le profil calculé (en noir) est superposé au profil expérimental (en rouge) et la différence est en bleu. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». Le zoom (colonne de droite) met en évidence la validité du modèle étudié, prenant en compte les épaulements autour de $(111)_m$.

La distorsion triclinique étant très faible, il semblerait donc que la maille triclinique résultante conserve le centrage C issu de la maille monoclinique C2/m, s'indexant alors dans le groupe d'espace C-1. Cette hypothèse est confirmée par la disparition des réflexions de Bragg sans intensité expérimentale lors de l'affinement à deux phases par la méthode de Lebail, dont la phase triclinique est décrite dans une maille C-1 (**Figure IV-4b**).

La distorsion d'une maille monoclinique C2/m vers une maille triclinique C-1 est schématisée **Figure IV-5a**.

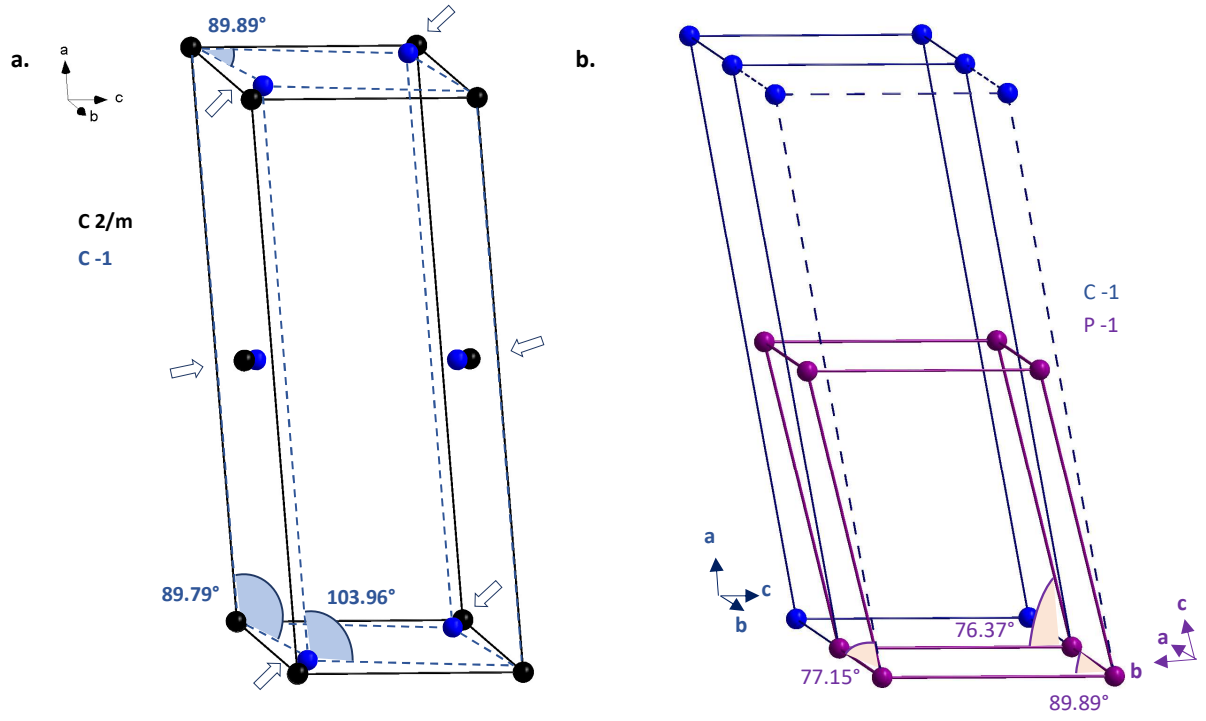

Figure IV-5 : Schéma de la distorsion triclinique de la phase monoclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$. **(a)** La maille monoclinique C2/m est représentée en noir et la maille triclinique C-1 ainsi que les nouvelles valeurs des angles sont en bleu. (Pas à l'échelle) **(b)** Représentation de la maille non conventionnelle C-1 en bleu et de la maille conventionnelle correspondante P-1 en violet dont les angles sont indiqués.

Le groupe d'espace C-1 n'étant pas conventionnel, la maille peut être décrite dans le groupe d'espace standard P-1 en appliquant la matrice de passage (0 -1 0 | 0 0 -1 | 1/2 -1/2 0). La relation entre ces deux mailles tricliniques (C-1 et P-1) est représentée schématiquement **Figure IV-5b**. Les nouveaux paramètres de mailles obtenus (a = 2.8854(2) Å, b = 4.9334(5) Å, c = 6.388(1) Å, α = 76.37(1) °, β = 77.16(1) ° et γ = 89.89(1) °) diffèrent alors significativement des paramètres de maille de la phase monoclinique. Afin de pouvoir comparer facilement les paramètres structuraux des phases monoclinique et triclinique, l'indexation dans la maille C-1 est conservée dans la suite du manuscrit.

IV.1.2.3 Mise en évidence d'une surstructure

Un zoom sur l'affinement par la méthode de Lebail du diffractogramme du composé $Na_{1/2}MoO_2$ présenté **Figure IV-4b**, montre la présence à bas angles de pics de diffraction satellites de faible intensité, non indexés et repérés par des flèches (**Figure IV-6**).

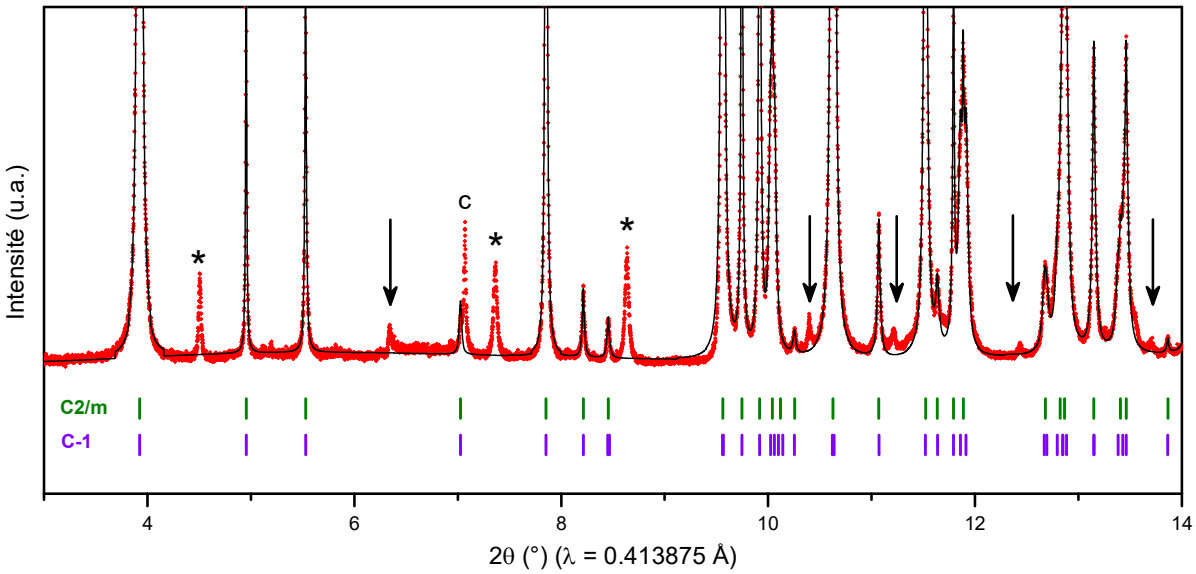

Figure IV-6 : Mise en évidence de pics de surstructures (indiqués par des flèches) non indexés dans les mailles monoclinique (réflexions de Bragg en vert) et triclinique (réflexions de Bragg en violet). Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ».

Ils indiquent l'existence d'une maille de plus grand volume et résultent certainement à la fois d'une mise en ordre des ions sodium et de la formation de liaisons Mo - Mo, comme il fut discuté Chapitre III. A noter que les paramètres de maille utilisés pour indexer le diagramme de diffraction des rayons X (**Tableau IV-2**, **Figure IV-4**) sont déjà une surstructure (voir paragraphe IV.1.2.1). La résolution de cette surstructure supplémentaire est en cours mais est compliquée par la présence des deux phases monoclinique et triclinique aux paramètres de mailles très proches. En effet, il est fortement supposé que l'existence de deux phases au sein du matériau provienne d'une différence d'arrangements cationiques dans chacune de ces phases, conduisant alors certainement à deux séries indépendantes de pics satellites. Il est également possible que l'ensemble des pics satellites provienne de mises en ordre uniquement dans la phase monoclinique ou triclinique.

Une analyse par diffraction électronique au microscope électronique en transmission (MET) a été faite afin d'apporter des précisions sur la structure*. En effet il s'agit alors de diffraction sur des monocristaux dont la structure est alors soit monoclinique soit triclinique. Elle n'a

* En collaboration avec François Weill (ICMCB, Bordeaux)

malheureusement pas été concluante. Les paramètres de mailles retrouvés par cette technique de caractérisation ne sont pas cohérents avec ceux déterminés par diffraction des rayons X. Il est fort probable que le produit réagisse sous le faisceau. Une observation similaire a pu être faite pour le composé $Na_{2/3}MoO_2$, comme il en sera discuté ultérieurement paragraphe IV.2.2. Il est alors compliqué d'indexer les clichés de diffraction obtenus. Sur ces derniers, on observe de plus des spots bien définis et des spots diffus, dont l'origine n'a pas encore été identifiée. Des phénomènes de diffraction multiples sont probablement à considérer.

L'identification de la surstructure de manière fiable nécessite donc l'obtention d'un matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » monophasé, ce qui fera l'objet du paragraphe IV.1.3.

IV.1.2.4 Modèle structural

La détermination de la structure par affinement par la méthode de Rietveld à partir de ces données de diffraction des rayons X est compliquée. En effet, cette méthode repose sur l'intégration de l'intensité des pics de diffraction, résultant dans ce cas précis des contributions des deux phases monoclinique et triclinique. De plus, sans la détermination de la surstructure exacte, mise en évidence précédemment, l'affinement par la méthode de Rietveld ne peut donner qu'une idée générale de la structure sans les mises en ordres.

Dans cette partie est donc présenté le modèle reporté dans la thèse de L.E ALEANDRI [105] pour des monocristaux de composition $Na_{1/2}MoO_2$. Il faut noter que ce modèle n'a jamais été publié dans un journal scientifique.

L'affinement par la méthode de Rietveld de nos données expérimentales de diffraction des rayons X sur poudre a été effectué à partir des paramètres structuraux monocliniques de ce modèle. Comme les paramètres de maille de la phase triclinique sont très proches de ceux de la phase monoclinique, l'hypothèse est faite qu'elles possèdent une structure voisine. En première approximation, les positions des atomes dans la maille triclinique sont donc définies à partir de celles dans la maille monoclinique, en plaçant l'ensemble des atomes dans des positions générales (x, y ~ 0.1, z). Pour chacune des phases, les facteurs de déplacements atomiques isotropiques B_{iso}, ont été fixés à des valeurs raisonnables, et le taux de sodium a été fixé à 1/2. Les paramètres affinés de la phase monoclinique sont reportés **Tableau IV-3** et ceux de la phase triclinique, Annexe 2 : **Tableau 0-2**.

Tableau IV-3 : Paramètres structuraux de la phase monoclinique $Na_{1/2}MoO_2$ d'après le modèle reporté dans la littérature pour des monocristaux [105]

Groupe d'espace C2/m a = 12.4544(7) Å, b = 2.8861(1) Å, c = 4.9335(4) Å, β = 103.978(6)°, V = 172.06(1) Å³, Z = 2						
Atome	**Wyckoff**	**Occ.**	**X**	**y**	**z**	**Biso (Å²)**
Mo1	4i	0.5	0.253(1)	0	0.213(3)	0.7
Na1	2b	0.125	0	0.5	0	1
Na2	2d	0.125	0	0.5	0.5	1
O1	4i	0.5	0.147(7)	0	0.86(2)	0.8
O2	4i	0.5	0.296(7)	0	0.66(2)	0.8
R_{Bragg} = 7.07, Rwp = 18.14, χ^2 = 6.86						

La structure de la phase triclinique étant définie très proche de celle de la phase monoclinique, seule cette dernière sera décrite dans la suite du manuscrit.

La structure obtenue pour la phase monoclinique à partir de ce modèle est représentée **Figure IV-7a**. Elle est comparée avec une structure O'3 idéale décrite à partir des paramètres structuraux de la phase $Na_{1/2}FeO_2$ [32], **Figure IV-7b**. Il apparaît alors clairement que la structure de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ monoclinique est très distordue, avec l'ondulation des feuillets [MoO_2] provoquée par la distorsion des octaèdres MoO_6.

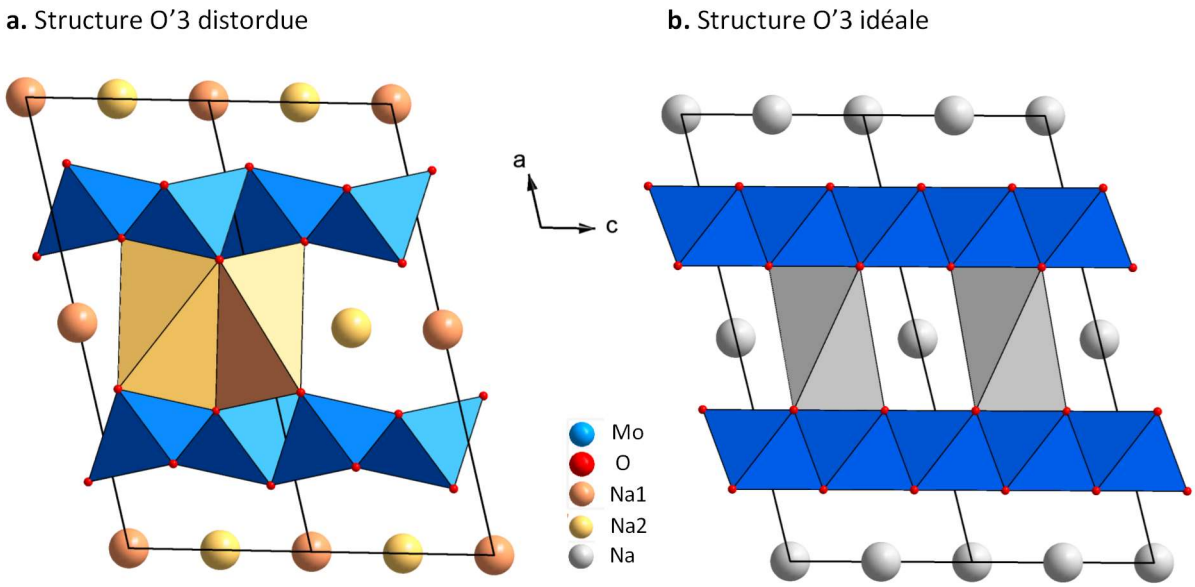

Figure IV-7 : **(a)** Structure de la phase monoclinique d'après le modèle proposé dans la littérature [105] et **(b)** Structure O'3 idéale.

La **Figure IV-8** montre cependant que l'empilement des feuillets oxygénés respectent la séquence ABCABC d'une structure de type O'3. Sur cette figure, seul les octaèdres MoO_6 sont présents dans la maille monoclinique et ils sont représentés en coupe au voisinage du plan (110) du réseau hexagonal initial.

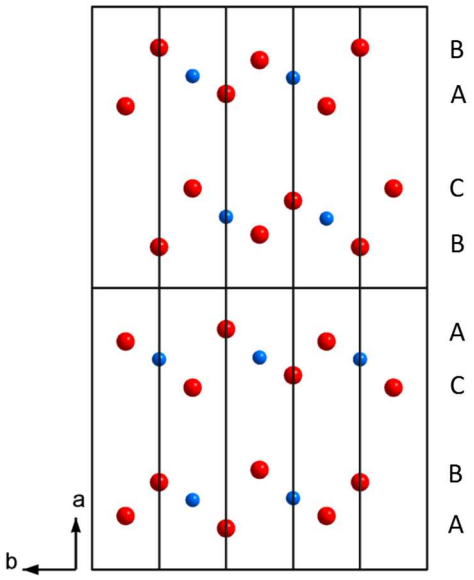

Figure IV-8 : Représentation de l'empilement O'3 adopté par la structure de la phase $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monoclinique sans tenir compte des ions sodium.

En revanche, les ions sodium n'occupent pas les sites interstitiels attendus dans une structure O'3. Dans un empilement O'3 idéal, les ions sodium forment avec les atomes d'oxygène des octaèdres NaO_6 qui partagent uniquement les arêtes des octaèdres MoO_6 des feuillets [MoO_2] inférieurs et supérieurs. Or dans ce modèle structural, les ions sodium occupent deux types de sites, Na1 et Na2, et forment avec les atomes d'oxygène deux types d'octaèdres NaO_6, l'un partageant uniquement les arrêtes (Na1) et l'autre uniquement les faces (Na2) des octaèdres MoO_6. Ils sont représentés **Figure IV-9**.

D'après cette figure, on comprend que ces sites Na2 ont été créés suite à la distorsion des octaèdres MoO_6. Deux octaèdres NaO_6 adjacents partagent alors une face, au lieu des arrêtes dans un empilement idéal O'3. Les deux sites de sodium adjacents ne peuvent donc pas être occupés simultanément, ce qui est possible grâce à une occupation partielle à 50 % des deux sites de sodium. L'hypothèse de l'occupation à 100 % d'un seul site par les ions sodium conduit à un affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X de moins bonne qualité (non représenté). Elle n'a donc pas été retenue. Un autre ordre sodium/ lacunes est également envisageable suite à l'observation de pics satellites non indexés sur le diffractogramme du matériau.

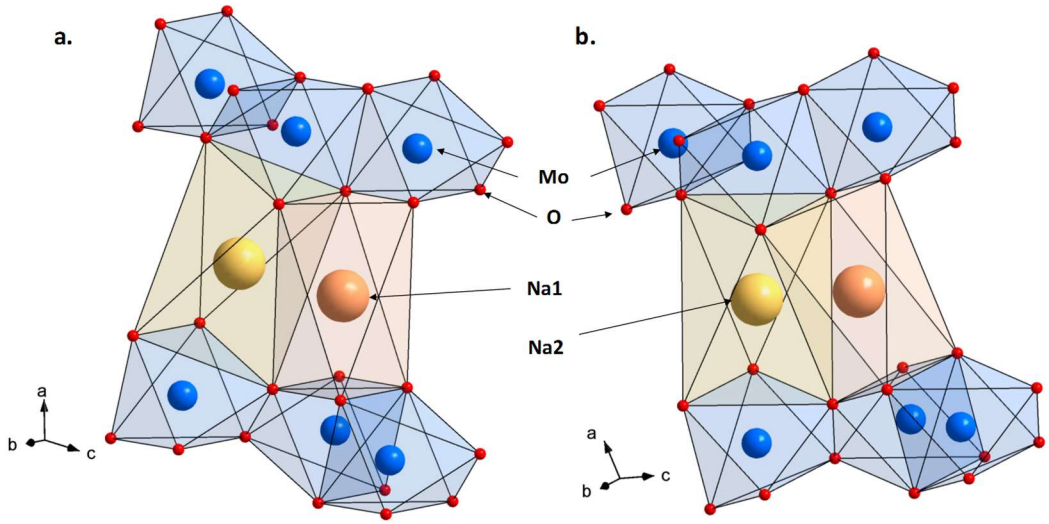

Figure IV-9 : Zoom sur les deux types de sites occupés par les ions sodium dans la structure de la phase $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monoclinique **(a)** Octaèdre $Na(1)O_6$ partagent uniquement les arrêtes **(b)** Octaèdre $Na(2)O_6$ partageant uniquement les faces. La présence d'octaèdres partageant des faces résulte de la forte déformation des feuillets MoO_2

La distorsion des octaèdres MoO_6, peut s'expliquer par la formation de liaisons Mo-Mo courtes (2.543 Å) arrangés en chaînes zig-zag dans les feuillets $[MoO_2]$, représentés **Figure IV-10**. Ces dernières sont séparées l'une de l'autre par des distances Mo - Mo plus longues (3.20 Å).

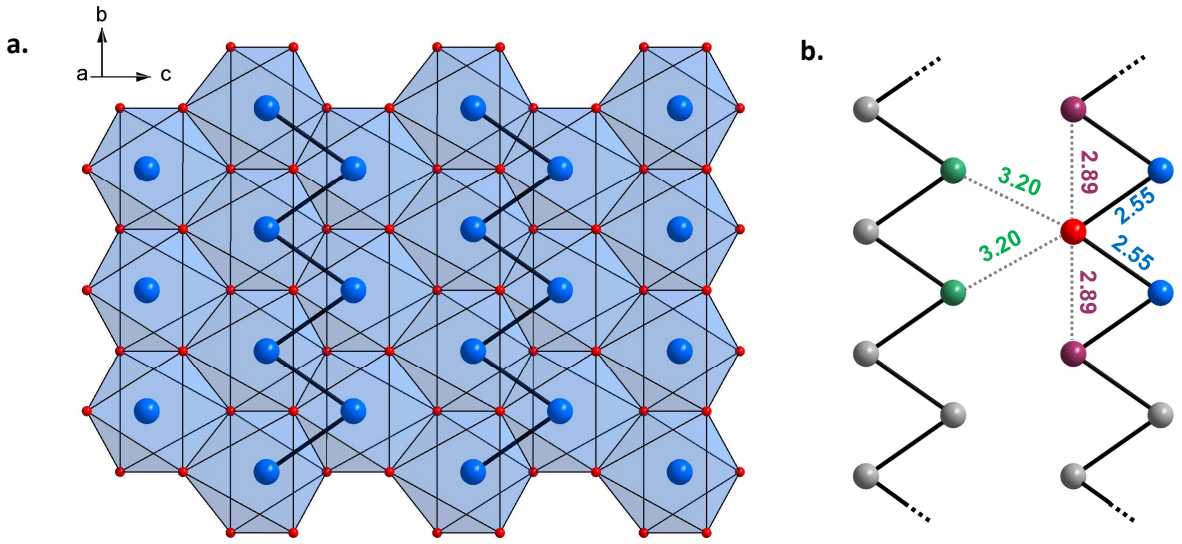

Figure IV-10 : **(a)** Représentation des chaînes zig-zag formées par les liaisons Mo-Mo courtes dans les feuillets $[MoO_2]$ **(b)** Schéma des trois distances Mo – Mo caractéristiques autour d'un atome de molybdène (rouge) dans ces chaînes zig – zag.

Un décalage ($\frac{1}{2}\vec{b}$) est observé entre les chaînes zig – zag des deux feuillets $[MoO_2]$ décrits dans la maille. Cela justifie la première surstructure (maille ①) résultant du doublement du paramètre selon l'axe d'empilement de la maille initiale commune à l'ensemble des phases

Na_xMoO_2 (maille ②) (**Tableau IV-1**, paragraphe IV.1.2.1). Cette dernière ne contient en effet qu'un seul feuillet [MoO_2].

Ce modèle structural conduit à un affinement par la méthode de Rietveld, caractérisé par une différence importante entre le profil expérimental et le profil calculé (**Figure IV-11**) et des densités électroniques résiduelles sur les cartes de différences de Fourier non négligeables. De plus, l'affinement des B_{iso} des atomes de molybdène conduit à des valeurs très élevées (~ 4 Å²) dans la phase monoclinique et négatives (~ -1 Å²) dans la phase triclinique, ce qui traduit un problème évident dans le modèle proposé.

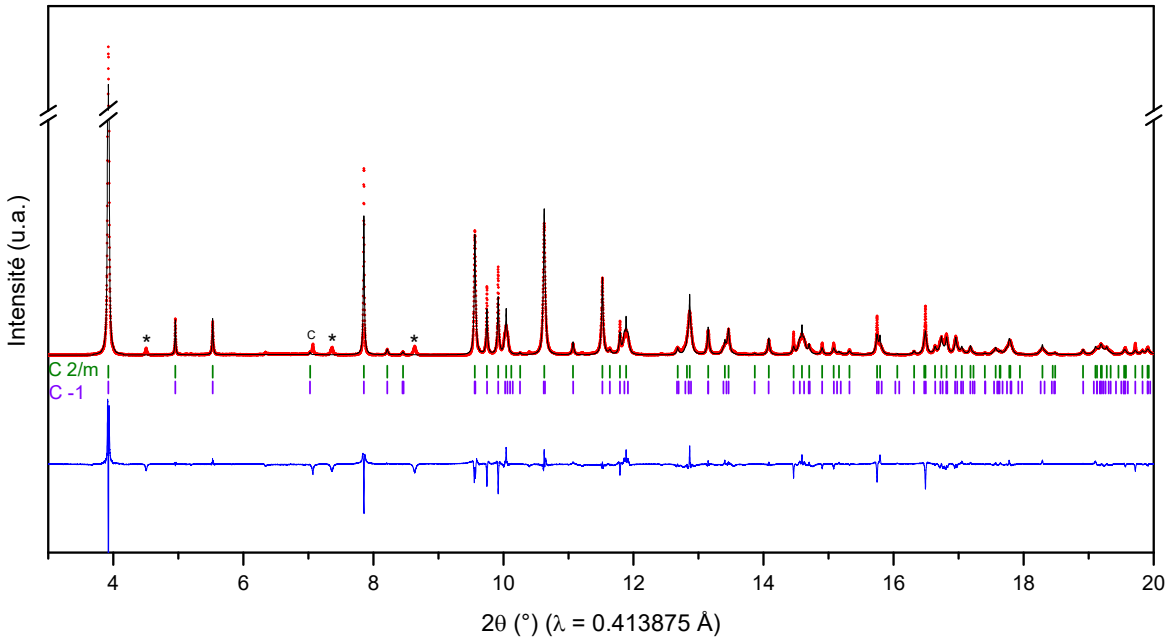

Figure IV-11 : Superposition du profil calculé (en noir) de l'affinement par la méthode de Rietveld utilisant les modèles structuraux des phases monoclinique (**Tableau IV-3**) et triclinique (Annexe 2 : **Tableau 0-2**) au diffractogramme expérimental du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ » (en rouge), la différence étant tracée en bleu. Les réflexions de Bragg pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ».

A noter que les essais de détermination de la structure ab initio dans la maille monoclinique ① grâce au logiciel *Superflip* implémenter dans *Jana2006* à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X du matériau biphasé, ont conduit à la même structure que celle décrite précédemment et reportée dans la littérature [105].

Enfin un affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X à partir des paramètres d'une structure O'3 idéale a également été réalisé. Le profil calculé obtenu est alors assez différent du profil expérimental, et l'affinement des positions atomiques diverge.

Il est essentiel de remarquer qu'il n'est pas tenu compte des raies de surstructure indiquées par des flèches **Figure IV-6** dans les affinements précédents. La maille et le groupe d'espace n'étant pas corrects, il est normal que l'affinement ne soit pas de bonne qualité puisque certains atomes ne sont pas à leur véritable position.

IV.1.2.5 Analyse par fonction de distributions de paires (PDF)

Afin d'obtenir plus d'informations sur les mises en ordre présentes dans le matériau, une analyse complémentaire a été faite par Fonction de Distribution de Paires (PDF) à partir des données de diffraction des rayons X mesurées ligne 11 – ID – B* au synchrotron APS, Argonne National Laboratory pour le même échantillon de « $Na_{1/2}MoO_2$ » que la caractérisation précédente. L'analyse PDF donne des informations sur la structure en rendant compte des distances existant entre les atomes. Le principe de cette technique est présenté Chapitre II.

La fonction de distribution de paires réduite expérimentale est représentée en noir **Figure IV-12**. Elle est comparée à la fonction calculée à partir des données structurales reportées dans la thèse [105], en rouge.

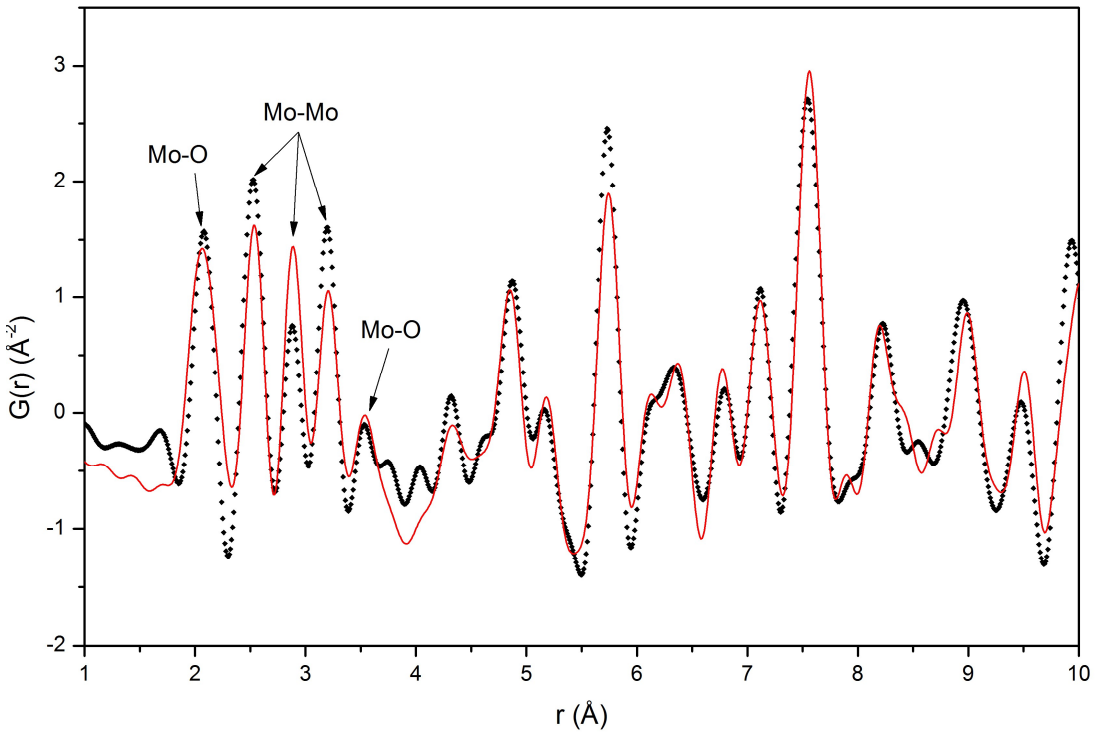

Figure IV-12 : Fonction de distribution de paires réduite expérimentale en noir et calculée à partir des données structurales reportées dans la littérature [105], en rouge.

* Expérience réalisée par Olaf Borkiewcz (APS Argonne, USA)

Dans la structure décrite précédemment paragraphe IV.1.2.4, les atomes de molybdène forment des liaisons courtes Mo – Mo organisées en chaînes zig - zag infinies **(Figure IV-7**). Chaque atome de molybdène devrait alors être entouré par deux autres atomes Mo à une distance de 2.55 Å, deux autres Mo à une distance de 2.89 Å et deux derniers Mo à 3.20 Å.

Ces distances Mo – Mo sont bien retrouvées sur la fonction G(r) expérimentale mais celle –ci montre clairement que les distances Mo – Mo à 2.89 Å sont moins nombreuses que les distances courtes (2.55 Å) et les distances longues (3.20 Å). Un autre modèle structural doit donc être envisagé soit pour la phase monoclinique, soit pour la phase triclinique ou pour les deux. Au vu de ces résultats, il devrait être proche du modèle proposé mais avec un arrangement des atomes de molybdène différent bien que conservant les mêmes distances Mo – Mo. Par exemple, il est possible d'imaginer des chaînes zig – zag de longueur finie s'arrangeant les unes par rapport aux autres de façon non linéaire, comme ce qu'il a été imaginé pour $LiMoO_2$ [154] représenté **Figure IV-13**.

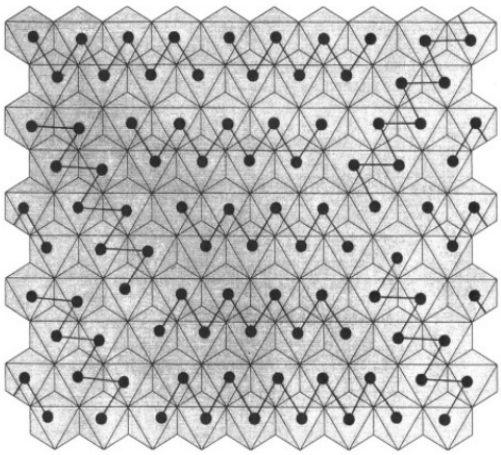

Figure IV-13 : Arrangement de liaisons Mo-Mo en chaînes zig-zag dans un feuillet [MoO_2] d'après le modèle proposé pour $LiMoO_2$ (Figure issue de la rférence [154])

L'identification de la surstructure mise en évidence par diffraction des rayons X devrait permettre d'identifier l'arrangement correct des liaisons courtes Mo-Mo dans le feuillet [MoO_2]. En effet, il a pu être observé pour le système P2-$Na_{1/2}VO_2$, que l'indexation d'une raie de diffraction satellite sur le diffractogramme synchrotron, qui a imposé de multiplier un paramètre par deux par rapport à la maille obtenue par diffraction des rayons X classique au laboratoire, a modifié le modèle structural du composé. La détermination structurale a montré l'existence de trimères de vanadium isolés alors que l'affinement du diffractogramme acquis au laboratoire conduisait à des chaînes en zig-zag [24].

Sans l'identification des arrangements des atomes de molybdène dans les feuillets [MoO_2], il est inutile de discuter d'un ordre sodium/lacunes. En effet, les mises en ordre sodium/lacunes proviennent principalement des minimisations des répulsions $Na^+/Mo^{3+/4+}$.

La résolution exacte de la structure de $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ ne peut alors être seulement possible que par l'obtention d'un composé monophasé, monoclinique ou triclinique.

IV.1.3 Obtention d'un matériau $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monophasé

L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence le caractère biphasé du matériau obtenu par synthèse potentiostatique, qui empêche la caractérisation précise de sa structure et de ses propriétés physiques. Différentes approches ont alors été étudiées pour essayer d'obtenir un matériau $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monophasé de structure monoclinique ou triclinique.

IV.1.3.1 Par électrochimie

Cyclage galvanostatique

Le cyclage de la batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse)) au régime C/100 montre l'existence d'un saut de potentiel de grande amplitude (~ 0.9 V) autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$ (**Figure IV-14a**). La présence de deux phases à 2.5 V est donc inattendue.

Sur la courbe de dérivée dE/dx = f(x) (**Figure IV-14b**), le pic autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$ est asymétrique avec la présence de deux pics supplémentaires, particulièrement définis sur la courbe de dérivée en décharge. Ils se traduisent sur la courbe galvanostatique en décharge par un décrochement à 2.1 V. Ces transitions sont également visibles sur la courbe dérivée E = (-dx/dE) à chaque extrémité du plateau d'intensité nulle entre ~ 2.3 V et 2.8 V, attendu pour une phase particulière $Na_{\sim 1/2}MoO_2$, à ~2.2 V en décharge et ~3.0 V en charge (**Figure IV-14c**). Elles sont indiquées par des flèches rouges **Figure IV-14d**. La formation d'une phase particulière Na_xMoO_2 devrait donner lieu à un pic fin sur la courbe de dérivée dE/dx = f(x) et à un plateau d'intensité nulle sur la courbe de dérivée E = (-dx/dE). Les transitions supplémentaires observées pourraient provenir de la formation d'une deuxième phase Na_xMoO_2, possédant un taux de sodium x très légèrement différent de la phase $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ caractérisée par le grand saut de potentiel. Or les deux phénomènes observés, saut de potentiel principal et saut de potentiel supplémentaire, sont à des potentiels très proches mais avec des polarisations différentes. Cela pourrait expliquer l'obtention d'un matériau biphasé par la synthèse potentiostatique à 2.5 V.

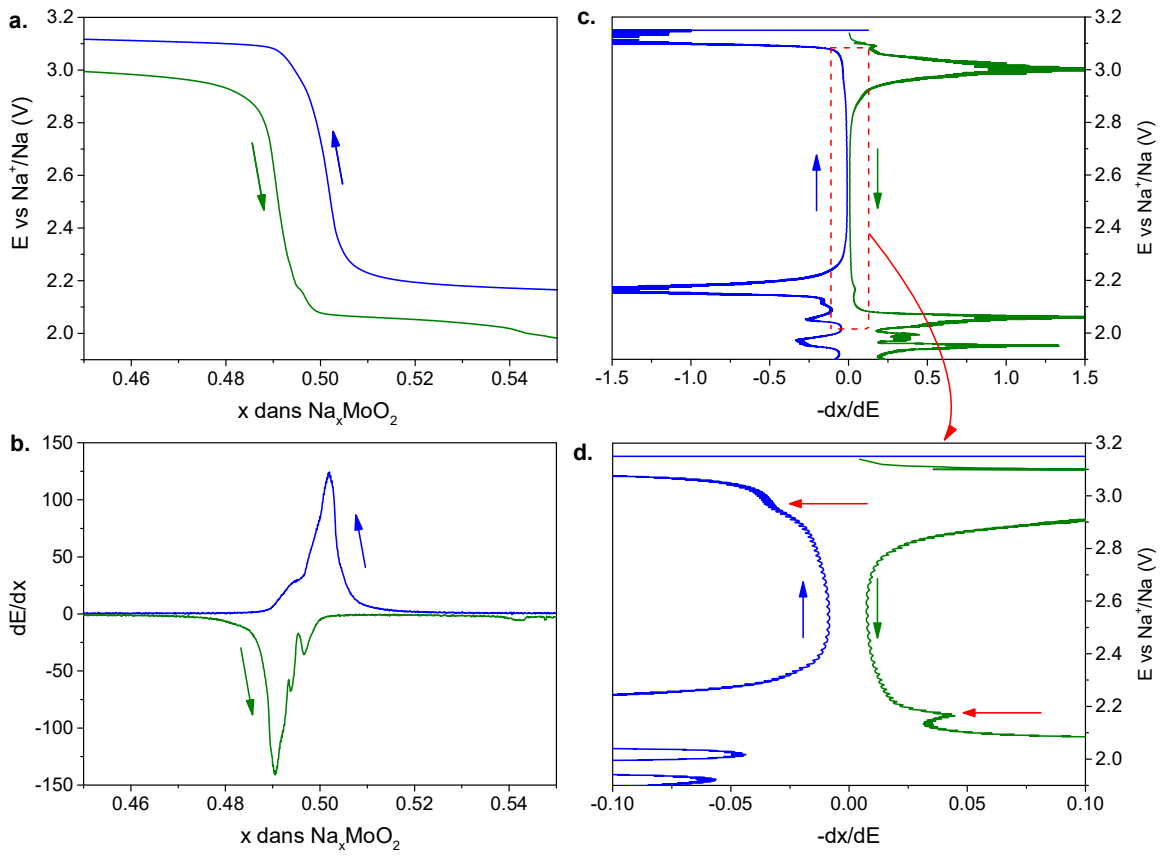

Figure IV-14 : **(a)** Zoom sur le saut de potentiel autour de la composition $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ lors du cyclage galvanostatique de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive à régime C/100 **(b)** La dérivée dE/dx en fonction du taux de sodium pour $0.45 \leq x \leq 0.55$ **(c)** Evolution du potentiel en fonction de la dérivée –dx/dE entre 1.9 V et 3.2 V **(d)** Zoom sur les transitions supplémentaires (flèches rouges) autour du saut de potentiel.

Voltamétrie cyclique

Afin de préciser les phénomènes mis en jeu, une expérience de voltamétrie cyclique est entreprise. Dans cette technique, une vitesse de balayage (en mV/s) est imposée sur la gamme de potentiel étudié et le courant faradique résultant est mesuré. Ainsi le courant augmente en cas de réaction d'oxydo-réduction à l'électrode et devient nul en cas de phase particulière stable.

Le cyclage par voltamétrie cyclique est réalisé à une vitesse de 6 µV/s équivalente à un cyclage galvanostatique à régime C/500. Les trois premiers cycles sont représentés **Figure IV-15**. Le domaine d'homogénéité autour de la composition $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ est indiqué par un courant i presque nul, le courant résiduel mesuré provenant des réactions d'oxydo-réduction dans l'électrolyte. Celui-ci ne s'étend qu'entre 2.38 V et 2.7 V, comme ce qu'il peut également être observé sur la courbe dérivée E = (-dx/dE) (**Figure IV-14c**). Plusieurs transitions sont clairement mises en évidences sur les cycles de voltammétrie cyclique à 2.2 V, 2.3 V et 2.34 V et 2.9 V, 2.94 V et 2.96 V, ce qui correspond respectivement au début et fin du saut de potentiel

autour de la composition $Na_{\sim 1/2}MoO_2$. Alors qu'à bas potentiel, ces transitions sont visibles en charge et en décharge, à haut potentiel elles n'apparaissent que pendant la charge. Elles sont cependant réversibles car elles se produisent lors des trois cycles consécutifs.

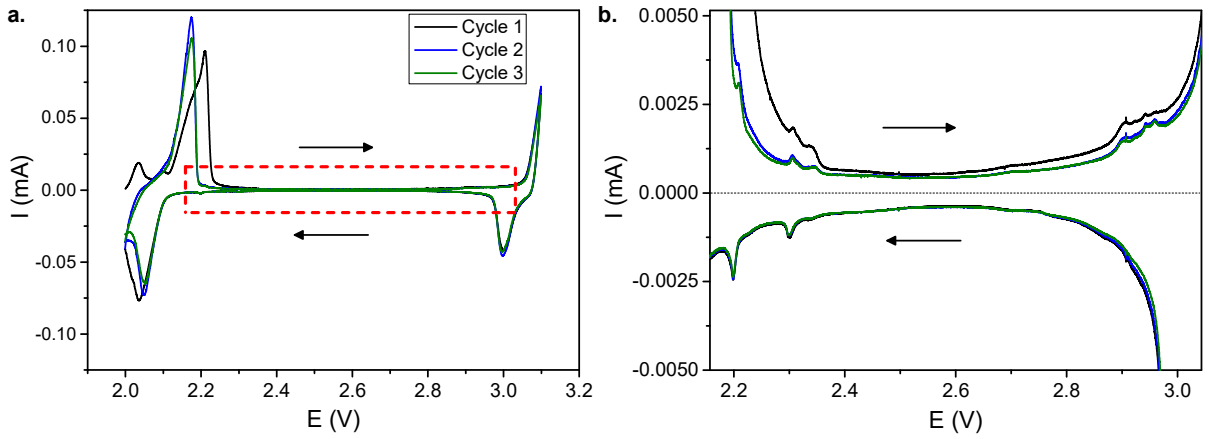

Figure IV-15 : **(a)** Représentation de 3 cycles de voltamétrie cyclique entre 2.0 V et 3.1 V correspondant au saut de potentiel autour de $Na_{1/2}MoO_2$ **(b)** Le zoom montre l'existence de plusieurs transitions avant et après le domaine d'homogénéité de la phase ($i \approx 0$).

Pour expliquer la présence d'un matériau biphasé à 2.5 V, il serait logique que ces transitions correspondent à l'apparition et disparition d'une des deux phases monoclinique ou triclinique. Ce point sera discuté ultérieurement, lors de l'étude du matériau par diffraction des rayons X avant et après une charge à haut potentiel (3.2 V).

Diffraction des rayons X in situ

Afin de comprendre l'origine des pics apparaissant sur la courbe de dérivée dE/dx = f(x) (**Figure IV-14b**) lors de la voltamétrie cyclique (**Figure IV-15**), une expérience de diffraction des rayons X *in situ* a été réalisée sur un diffractomètre au laboratoire (source Cuk_α) équipé d'un monochromateur en enregistrant un diffractogramme à potentiel fixe tous les 0.02 V entre 2.2 V et 2.9 V.

La batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE) a été cyclée en mode PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) qui consiste à imposer des pas de potentiel de durée déterminée (Voir Chapitre II). Les transitions à 2.2 V et 2.3 V étant plus marquées en décharge qu'en charge, la batterie a dans un premier temps été chargée à 2.5 V en mode galvanostatique à régime C/100 puis déchargée en mode PITT en effectuant des pas de 0.02 V. Dans un deuxième temps, la batterie a été chargée en mode galvanostatique à 2.5 V puis chargée en mode PITT jusqu'à 3.0 V dans les mêmes conditions

que précédemment, afin d'observer les transitions à haut potentiel qui apparaissent seulement en charge. Pendant les étapes en mode PITT, le potentiel a été maintenu pendant 3 heures et les diffractogrammes ont été enregistrés pendant les deux dernières heures de chaque palier. Afin d'optimiser le temps d'acquisition (2 h) et la qualité du diffractogramme obtenu, le domaine angulaire est restreint entre 28.5° 2θ et 39.5° 2θ. Cela permet ainsi de suivre l'évolution de la position du pic $(002)_m$, dépendant de la distance interfeuillet, et du groupe de pics $(-111)_m$, $(-202)_m$, $(002)_m$ et $(111)_m$, autour duquel la présence de la phase triclinique est particulièrement visible.

Les diffractogrammes obtenus à différents potentiels le long du saut autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$ sont présentés **Figure IV-16**.

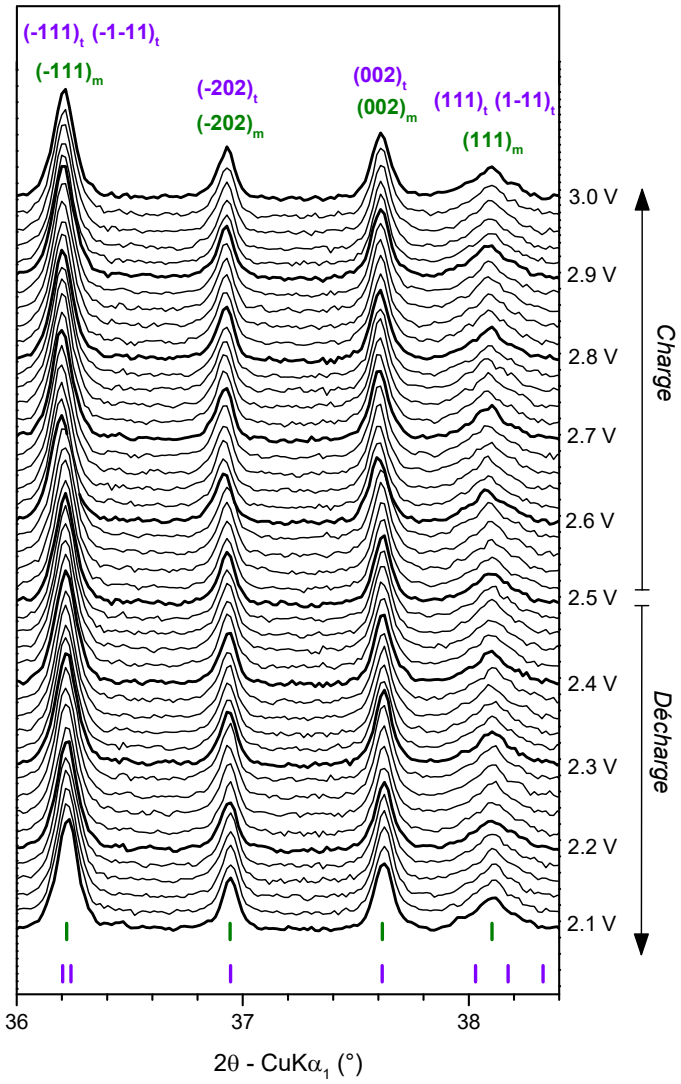

Figure IV-16 : Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* enregistrés tous les 0.02 V entre 2.1 V et 3.0 V au cours de l'expérience de PITT autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet.

Aucune évolution n'est observée au cours du cyclage. Malheureusement la distinction entre les deux phases caractérisée principalement par les épaulements autour du pic $(-111)_m$ n'est pas possible au laboratoire. Seule une comparaison qualitative de la largeur à mi-hauteur de ce pic de diffraction est possible et ne permet pas ici de conclure sur une évolution du ratio entre les deux phases. Il serait intéressant de reproduire cette expérience au synchrotron, dont le détecteur haute résolution permettrait de distinguer les épaulements de la phase triclinique autour du pic $(-111)_m$ et leur possible apparition/disparition.

Synthèse potentiostatique après une charge à haut potentiel

La superposition de diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à 2.5 V avant (en noir) et après (en rouge) la charge à 3.2 V pendant l'expérience de diffraction des rayons X *in situ* précédente est présentée **Figure IV-17**. L'intensité des pics a été normalisée par rapport à un pic de diffraction provenant de la cellule *in situ* (non représenté).

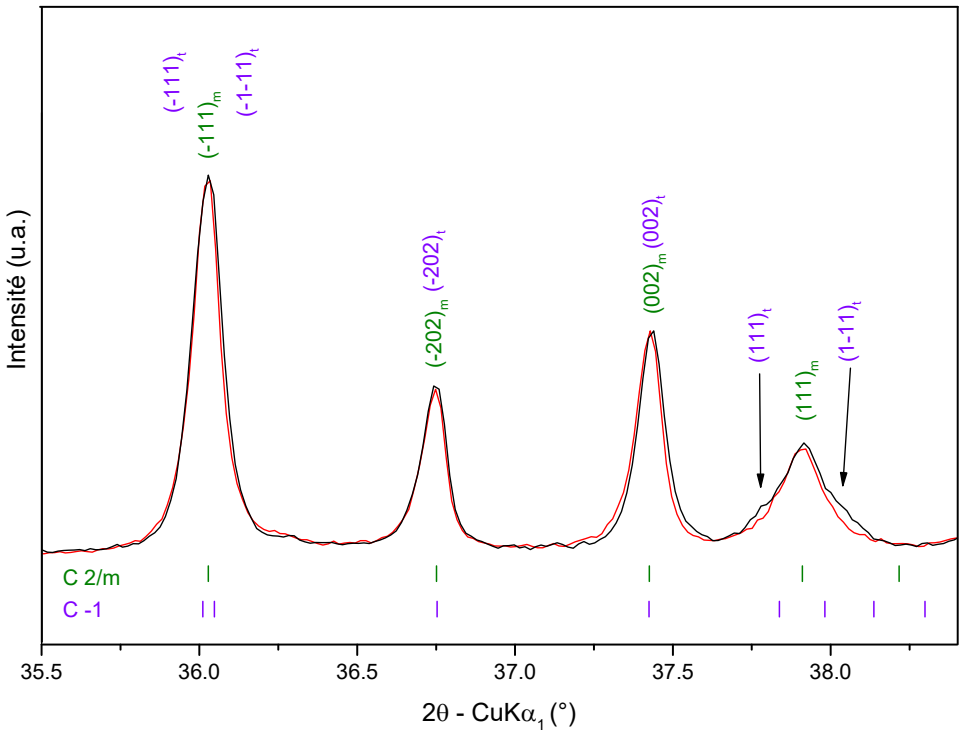

Figure IV-17 : Zoom sur les diffractogrammes autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$ obtenus pendant une expérience de diffraction des rayons X *in situ* à un potentiel de 2.5 V avant (noir) et après (rouge) une charge à 3.2 V. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet.

Un changement de la largeur à mi-hauteur du pic $(-111)_m$ est visible entre ces deux diagrammes et traduit un changement dans le ratio phase triclinique/phase monoclinique. Les épaulements caractéristiques n'apparaissent pas sur les diffractogrammes enregistrés au laboratoire. Le pic

$(-111)_m$ paraît plus fin après une première charge à 3.2 V, indiquant une proportion moindre de phase triclinique dans le matériau biphasé.

Afin de confirmer cette observation, une analyse structurale *ex situ* par diffraction des rayons X synchrotron est nécessaire. Le matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » a été obtenu par synthèse potentiostatique à partir du matériau initial $Na_{0.63}MoO_2$ (**Figure IV-18**). La batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone) a dans un premier temps été chargée à 3.2 V, puis déchargée à 2.5 V à régime C/100. Ce potentiel a alors été maintenu constant jusqu'à ce que l'intensité devienne nulle, indiquant l'homogénéisation du matériau.

L'analyse structurale du matériau obtenu par diffraction des rayons X est présentée **Figure IV-19**. Le diffractogramme, représenté en rouge sur la figure, est directement comparé avec celui obtenu pour le matériau synthétisé en batterie en « charge directe » à 2.5 V, en noir. L'intensité des raies de diffraction est normalisée par rapport au pic (001) le plus intense (**Figure IV-19a**).

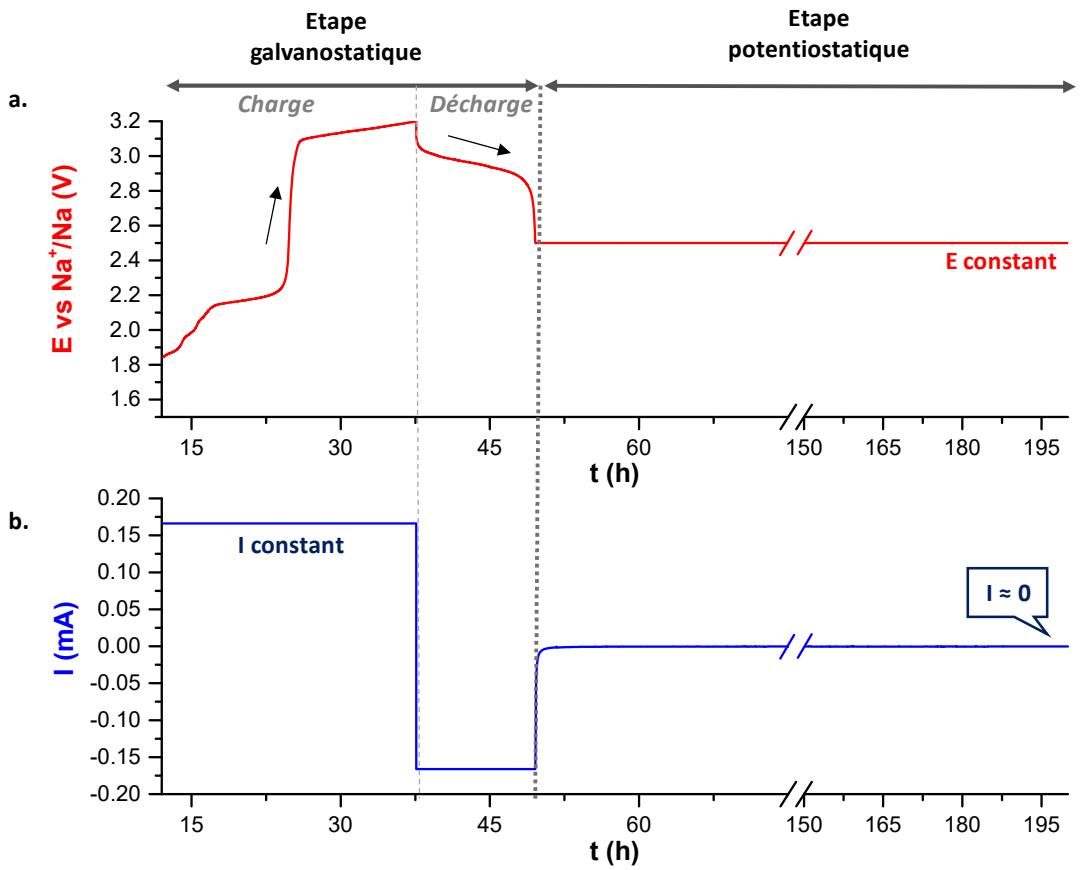

Figure IV-18 : Evolution du potentiel **(a)** et de l'intensité **(b)** de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive en fonction du temps lors de la synthèse potentiostatique de « $Na_{1/2}MoO_2$ » à 2.5 V après une première charge à haut potentiel.

Comme ce qui était suggéré par l'expérience de diffraction des rayons X au laboratoire (**Figure IV-17**), les épaulements autour du pic $(111)_m$, caractéristiques de la présence de la phase triclinique, sont nettement moins marqués sur le diffractogramme du matériau synthétisé en décharge à 2.5 V après une charge à 3.2 V (**Figure IV-19b**). Le pic à 9.56° 2θ, est également plus fin. Ces observations indiquent une proportion de phase triclinique moins importante. La structure de ces deux phases n'étant pas connue (voir paragraphe IV.1.2.4), la quantification du ratio entre ces phases n'est pas possible par affinement par la méthode de Rietveld. Cependant la largeur des raies $(h11)_m$ après une charge à 3.2 V reste qualitativement trop importante pour exclure l'existence de la phase triclinique dans le matériau.

Les transitions observées par voltamétrie cyclique (**Figure IV-15**) en charge autour de 2.95 V, et absentes en décharge, pourraient donc être associées à la disparition partielle de la phase triclinique.

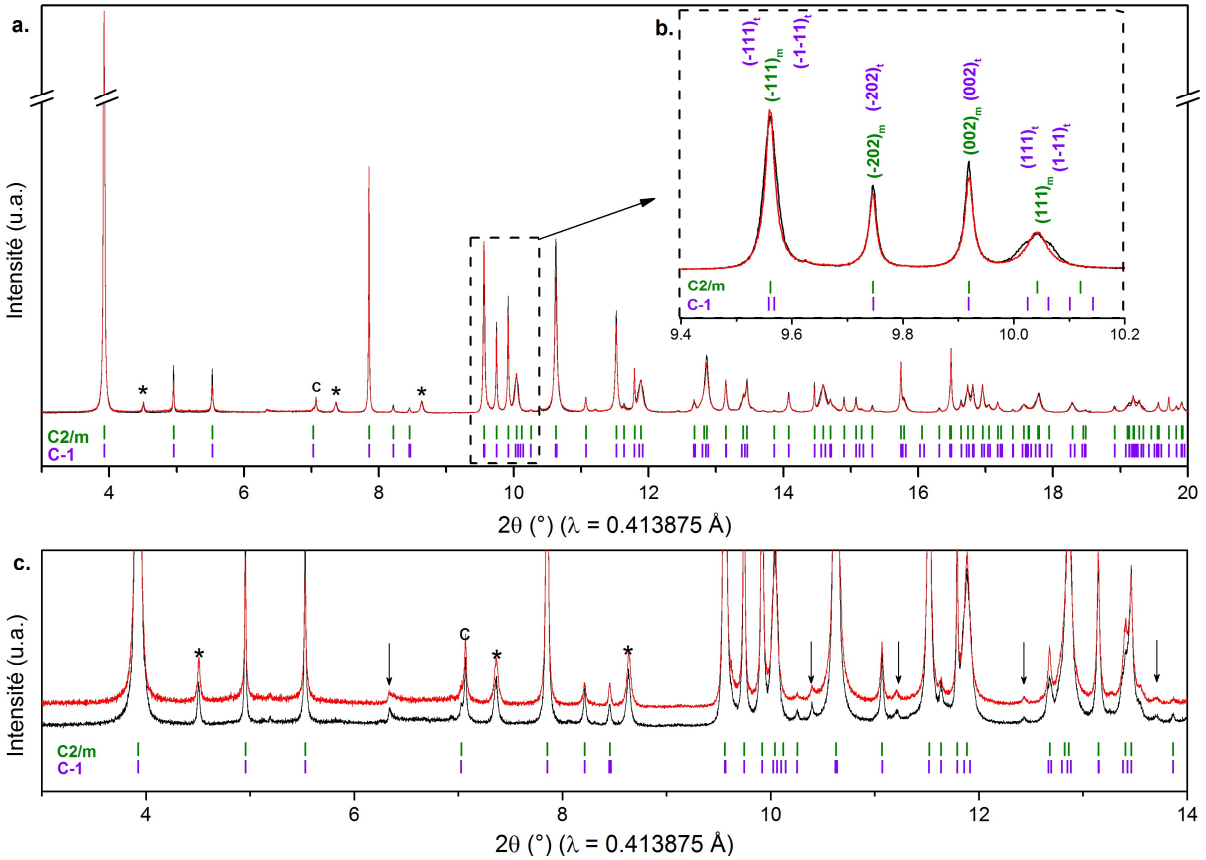

Figure IV-19 : **(a)** Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X haute résolution des composés $Na_{1/2}MoO_2$ obtenus par synthèse potentiostatique à 2.5 V avant (noir) et après (rouge) charge à 3.2 V. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». **(b)** Zoom sur les raies de diffraction mettant en évidence la présence de la phase triclinique. **(c)** Zoom sur les pics de surstructure indiqués par des flèches.

Un zoom sur les pics satellites, mis en évidence précédemment lors de l'affinement par la méthode de Lebail du diffractogramme du matériau synthétisé en charge à 2.5 V (**Figure IV-6**), est présenté **Figure IV-19c**. La totalité des pics de surstructures est également visible sur le diffractogramme du matériau synthétisé en décharge à 2.5 V après une charge à 3.2 V avec des intensités relatives similaires. Il est possible que la totalité des pics satellites proviennent uniquement des mises en ordre dans la phase monoclinique, mais ces données expérimentales seules ne permettent pas de l'affirmer. En effet, même si la proportion de phase triclinique est qualitativement moindre dans ce matériau, celui-ci reste biphasé. Il est donc difficile de discuter de l'attribution des pics de surstructure. Aucune détermination structurale précise ne peut donc être entreprise par affinement par la méthode de Rietveld de ces données de diffraction des rayons X.

IV.1.3.2 Diffraction des rayons X en température

Afin d'essayer d'isoler la phase monoclinique et la phase triclinique, une deuxième approche a consisté à étudier l'effet de la température sur la structure du matériau. En effet, il est envisageable que l'agitation thermique favorise l'existence de la phase la plus symétrique. Des expériences ont par exemple montré dans les systèmes P'3-$Na_{\sim 0.62}CoO_2$ [155] et P'3-$Na_{\sim 1/2}VO_2$ [51], qu'une transition vers une structure de type P3 pouvait être réversiblement provoquée en appliquant un traitement thermique respectivement de ~60 °C et 270 °C. A l'inverse une transition d'un système hexagonal à orthorhombique a été reportée pour la phase P2 – $Na_{1/2}CoO_2$ à basse température (210 K) provenant d'un réarrangement des mises en ordre des ions sodium [69,80].

Une expérience de diffraction des rayons X en température a alors été entreprise sur la ligne de diffraction des rayons X 11-BM du synchrotron APS (Argonne, USA)[124] (Voir Chapitre II, paragraphe II.2.2). Des acquisitions de diffraction des rayons X de 1 h entre 0.5° 2θ et 50° 2θ (λ = 0.414224 Å) sont effectuées dans l'ordre de température croissante à 100 K, 200 K, 260 K, 295 K, 380 K et 473 K (**Figure IV-20**).

Les diffractogrammes présentés **Figure IV-20a** montrent que la structure lamellaire du matériau reste stable sur l'ensemble du domaine de température étudié. Aucune transition structurale de type glissement de feuillets ne se produit contrairement à ce qu'il a pu être observé dans la littérature pour le système Na_xVO_2 [50,51].

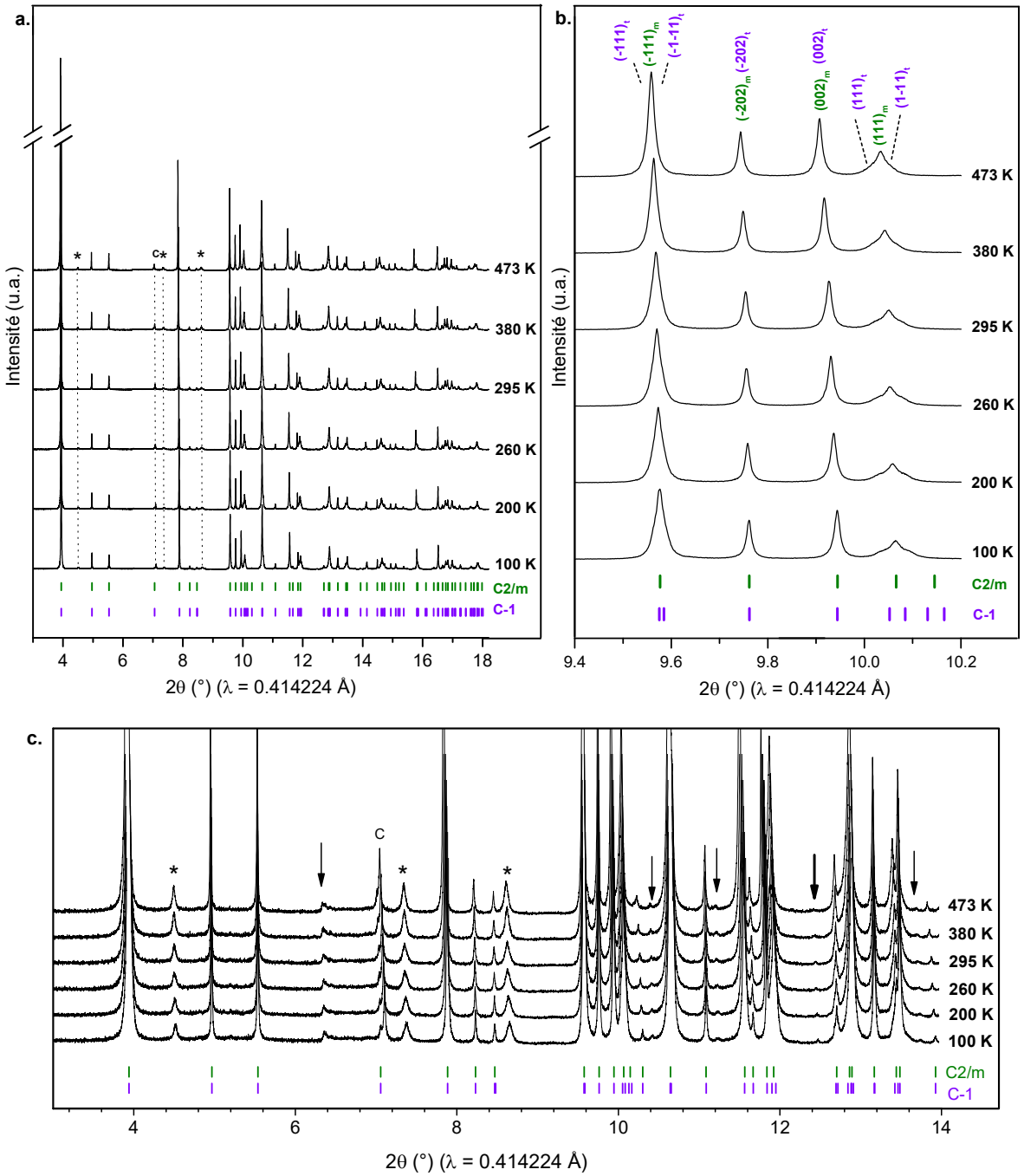

Figure IV-20 : **(a)** Diagrammes de diffraction des rayons X haute résolution (capillaire) du matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ », à différentes températures indiquées à droite. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c » **(b)** Zoom sur les raies de diffraction permettant de suivre l'évolution du ratio phase monoclinique/triclinique **(c)** Zoom sur les pics de surstructure indiqués par des flèches.

Un zoom est effectué entre 9.4° 2θ et 10.2° 2θ afin de suivre l'évolution du ratio phase monoclinique/triclinique avec la température (**Figure IV-20b**). L'intensité des pics de la phase triclinique, $(-111)_t$ et $(-1-11)_t$ autour de 9.6° 2θ ainsi que $(111)_t$ et $(1-11)_t$ autour de 10° 2θ, diminue à haute température et au contraire augmente à basse température. Comme ce qui était attendu, la phase triclinique est donc stabilisée à basse température, et la phase monoclinique à haute température. Mais ni l'une ni l'autre n'a pu être isolée dans le domaine de température étudié. Un zoom sur les pics de surstructure, non indexés et indiqués par des flèches, a également été effectué, mais aucune évolution significative de leur intensité n'est observée avec la variation de température (**Figure IV-20c**).

Le service de « mail in » proposé par l'équipe de la ligne 11-BM du synchrotron APS (Argonne, USA) [124], grâce auquel cette expérience a été faite, ne permet pas de chauffer l'échantillon à des températures supérieures à 473 K (180 °C). L'étanchéité du Kapton et de la colle epoxy à ces températures est également un facteur limitant. Afin d'avoir une idée des phénomènes mis en jeu à plus haute température, une expérience de diffraction des rayons X sur capillaire en température a été réalisée au laboratoire. Lors d'une première expérience, des acquisitions de 2 h entre 10° 2θ et 80° 2θ sont faites tous les 50 °C entre 50 °C et 400 °C. L'évolution des diffractogrammes en fonction de la température, présentée **Figure IV-21a**, montre que le matériau est stable jusqu'à 350 °C puis se détériore irréversiblement à 400 °C.

Une deuxième expérience a alors été réalisée jusqu'à 350 °C en limitant le domaine angulaire des acquisitions de 2 h entre 35° 2θ et 39° 2θ, afin d'optimiser la qualité des diagrammes et de suivre l'évolution du ratio phase triclinique/monoclinique. Pour plus de clarté, seuls les diffractogrammes à 25 °C, 200 °C (pour comparaison avec le dernier diffractogramme de l'expérience synchrotron) et 350 °C (température maximale avant la détérioration du matériau) sont représentés **Figure IV-21b**. En cohérence avec les analyses de diffraction des rayons X en température au synchrotron (**Figure IV-20**), la proportion de phase triclinique diminue avec l'augmentation de la température, comme cela est indiqué par la diminution de la largeur des pics à 36° 2θ et 38° 2θ. Les raies sont les plus fines à 350 °C, avec notamment la raie $K\alpha_2$ du cuivre qui apparait pour le pic $(-111)_m$. Le fait qu'elle n'apparaisse pas pour $(111)_m$ signifie que la largeur à mi-hauteur est encore plus grande pour ce pic que pour les trois autres pics représentés. Les raies de diffraction $(111)_t$ et $(1-11)_t$ de la phase triclinique ont donc toujours une contribution significative. Le matériau semble donc toujours biphasé mais avec une proportion moindre de phase triclinique. Une analyse par diffraction des rayons X sur synchrotron à 350 °C serait nécessaire pour en avoir la confirmation. La détérioration du

matériau se produisant à partir de 400 °C, l'isolement de la phase monoclinique par traitement thermique semble compliqué. De plus la largeur des pics à 36° 2θ et 38° 2θ sur diffractogramme enregistré à température ambiante après le traitement thermique, montre que la disparition de la phase triclinique est en partie réversible. Ces pics sont en effet plus larges que ceux du diffractogramme enregistré à 350 °C mais restent plus fins que ceux du diffractogramme enregistré à 25 °C avant le traitement thermique.

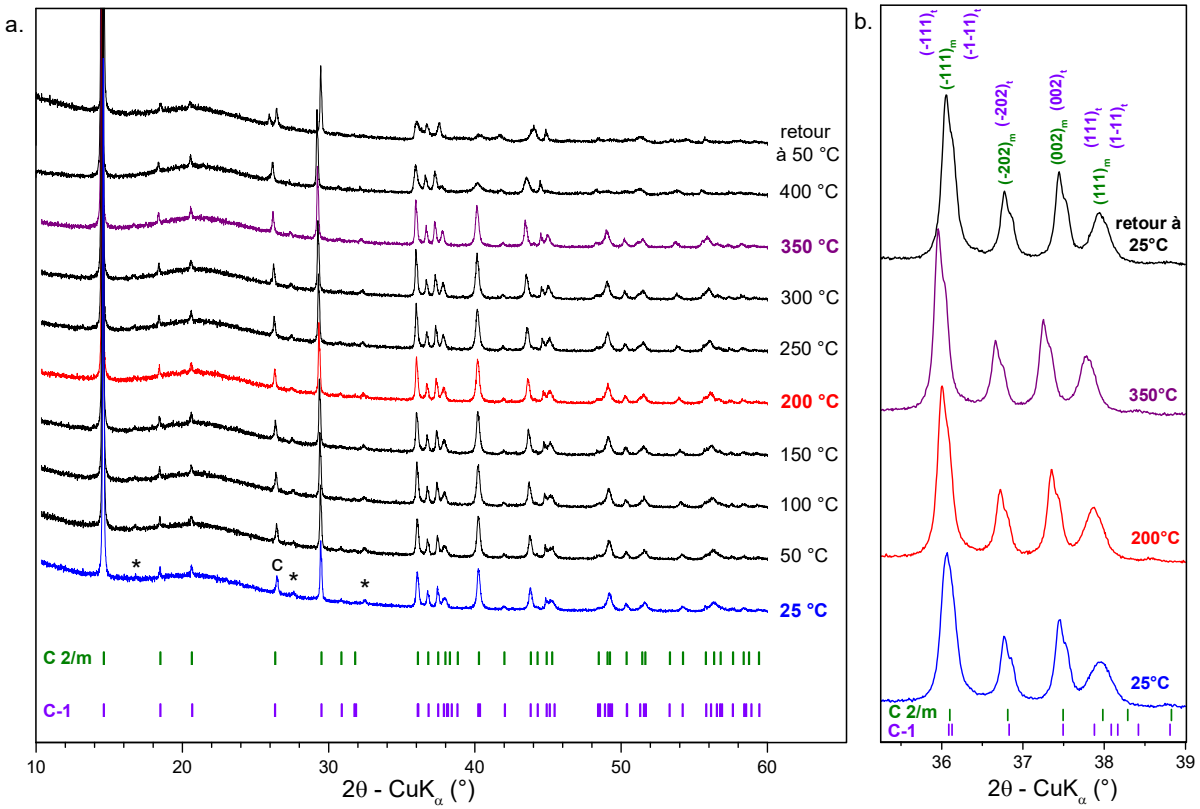

Figure IV-21 : **(a)** Diagrammes de diffraction des rayons X (capillaire) du matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » enregistrés à différentes températures. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c » **(b)** Zoom sur les raies de diffraction permettant de suivre l'évolution du ratio phase monoclinique/triclinique

IV.1.4 Conclusion concernant $Na_{1/2}MoO_2$

En conclusion, le matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » obtenu par synthèse potentiostatique à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ est biphasé. Il est composé d'une phase monoclinique et d'une phase triclinique, possédant des paramètres de maille très proches. Les études par électrochimie et diffraction des rayons X focalisées sur le saut de potentiel autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$, suggèrent la formation de la phase triclinique de composition très légèrement différente de x = 1/2 dès le début du saut de potentiel correspondant à la formation de la phase $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monoclinique. La présence de deux phases complique l'identification de la surstructure mise en évidence par

diffraction des rayons X ainsi que la détermination de la structure par affinement par la méthode de Rietveld.

De plus, le modèle structural publié dans la littérature [29,105], ne correspond pas complètement à nos données expérimentales de diffraction des rayons X et de fonction de distribution de paires. Ces dernières confirment la présence de liaisons courtes Mo – Mo dans les feuillets [MoO_2] mais dont l'arrangement est plus complexe que les chaînes zig-zag infinies reportées. Une mise en ordre des ions sodium doit également être envisagée, au vue des modèles structuraux publiés pour les autres systèmes Na_xMO_2.

L'obtention d'un composé $Na_{1/2}MoO_2$ monophasé est donc essentielle pour déterminer avec précision sa structure, et relier ses propriétés physiques aux différentes mises en ordre observées. Différentes approches électrochimiques et par traitement thermique ont été entreprises dans ce sens mais aucune des deux phases n'a pu être isolée à ce jour. A cause de la présence des deux phases, aucune caractérisation physique fiable n'a pu être faite.

IV.2 $Na_{2/3}MoO_2$

IV.2.1 Synthèse potentiostatique

Un deuxième saut de potentiel important est observé sur la courbe électrochimique pour la composition $Na_{2/3}MoO_2$.

Le matériau de composition $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ est obtenu par synthèse par voie potentiostatique à partir du matériau initial $Na_{0.63}MoO_2$ (**Figure IV-22**). Un potentiel de 1.54 V est appliqué à la batterie (Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone) et maintenu pendant environ 400 h pour atteindre une intensité nulle indiquant l'homogénéité du matériau. A noter que la durée de l'étape potentiostatique est supérieure à celle nécessaire pour « $Na_{1/2}MoO_2$ », ce qui doit résulter d'une plus faible conduction ionique ou électronique pour la phase $Na_{\sim 2/3}MoO_2$.

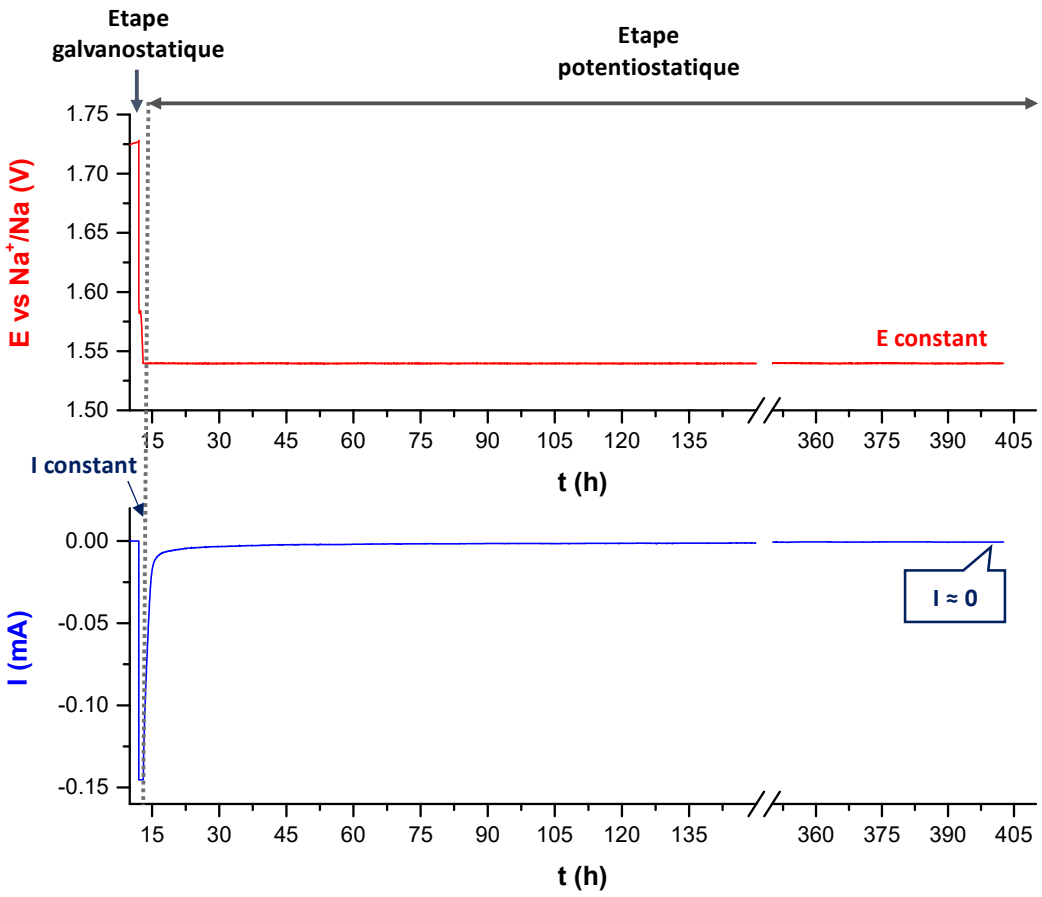

Figure IV-22 : Evolution du potentiel **(a)** et de l'intensité **(b)** de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive en fonction du temps lors de la synthèse potentiostatique de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ à 1.54 V.

L'acquisition du diagramme de diffraction des rayons X a été faite sur la ligne 11-BM du synchrotron APS, Argonne National Laboratory [124].

L'affinement par la méthode de Lebail des données de diffraction pour la maille triclinique (**Tableau IV-4**) est présenté **Figure IV-23**. Des pics satellites, non indexés dans la maille triclinique, sont visibles à bas angle (entre 6.5° 2θ et 9.5° 2θ). L'expérience *in situ* sur synchrotron (Chapitre III) a montré qu'il s'agit de pics de modulation, dont le vecteur varie avec la composition de sodium.

Tableau IV-4 : Paramètres de mailles utilisées pour indexer le diffractogramme du composé $Na_{\sim 2/3}MoO_2$

Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å^3)
P-1	4.9482(4)	2.8984(2)	6.2466(6)	90.389(7)	104.143(8)	89.893(8)	86.05(1)
χ^2 = 5.33, Rp = 11.47, Rwp = 16.56							

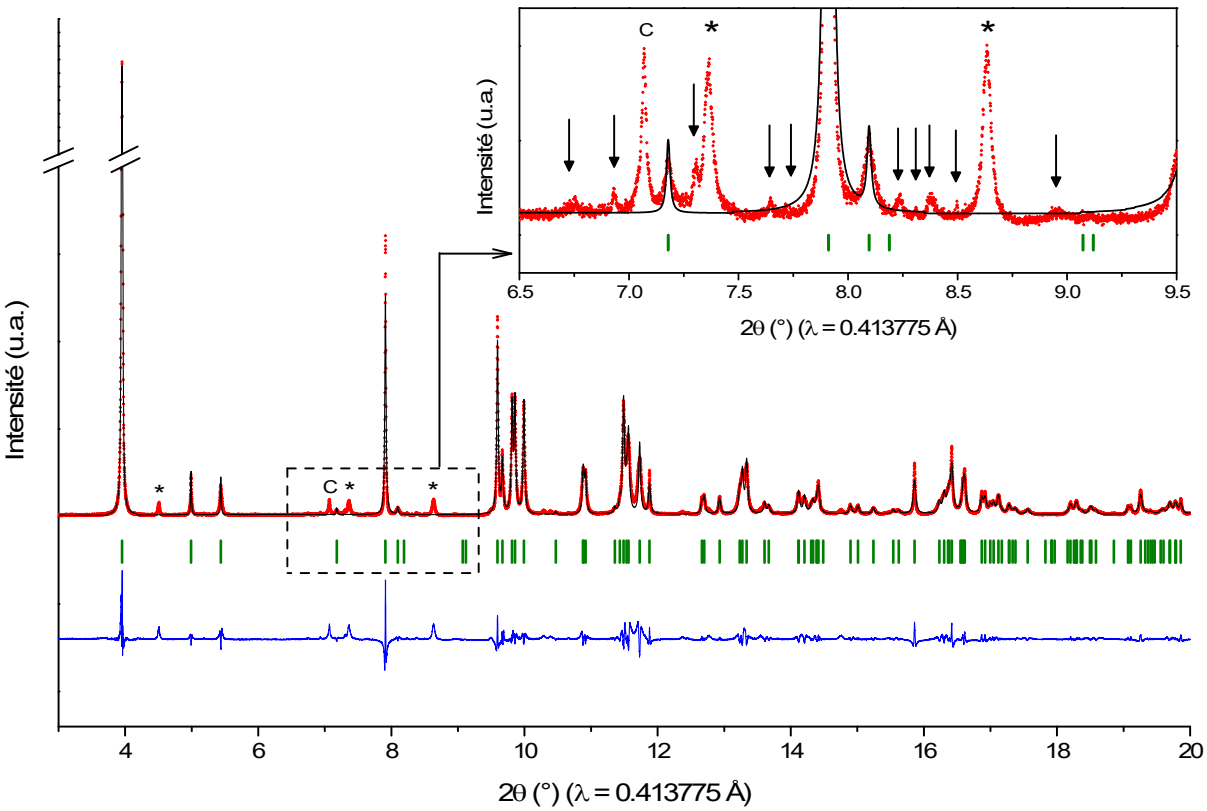

Figure IV-23 : Diagramme expérimental de diffraction X haute-résolution de la phase $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ (en rouge). Le profil calculé obtenu par l'affinement par la méthode de Lebail à partir de la maille triclinique (**Tableau IV-4**) est représenté en noir et la différence entre ces deux profils en bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite (ajouté à la phase pour le cyclage en batterie) par « c ». En encart, les pics satellites de modulation sont mis en évidence par des flèches.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase obtenue *ex situ* par électrochimie est comparée à ceux enregistrés pendant l'expérience de diffraction des rayons X *in situ* autour de la composition $Na_{2/3}MoO_2$ sur la **Figure IV-24**.

L'appartenance de la phase *ex situ* à la solution solide autour de $Na_{2/3}MoO_2$ est confirmée par la présence des mêmes pics satellites de modulation, indiqués par des flèches. Leur position sur le diffractogramme de la phase *ex situ*, à plus bas 2θ que ceux de la phase $Na_{2/3}MoO_2$ (violet), suggère une composition en sodium légèrement inférieure à x = 2/3.

Une caractérisation structurale plus complète par l'affinement des données de diffraction par la méthode de Rietveld n'est pas possible sans la détermination du vecteur de modulation. En effet dans une structure modulée, les atomes sont représentés par une position moyenne associée à une fonction de modulation.

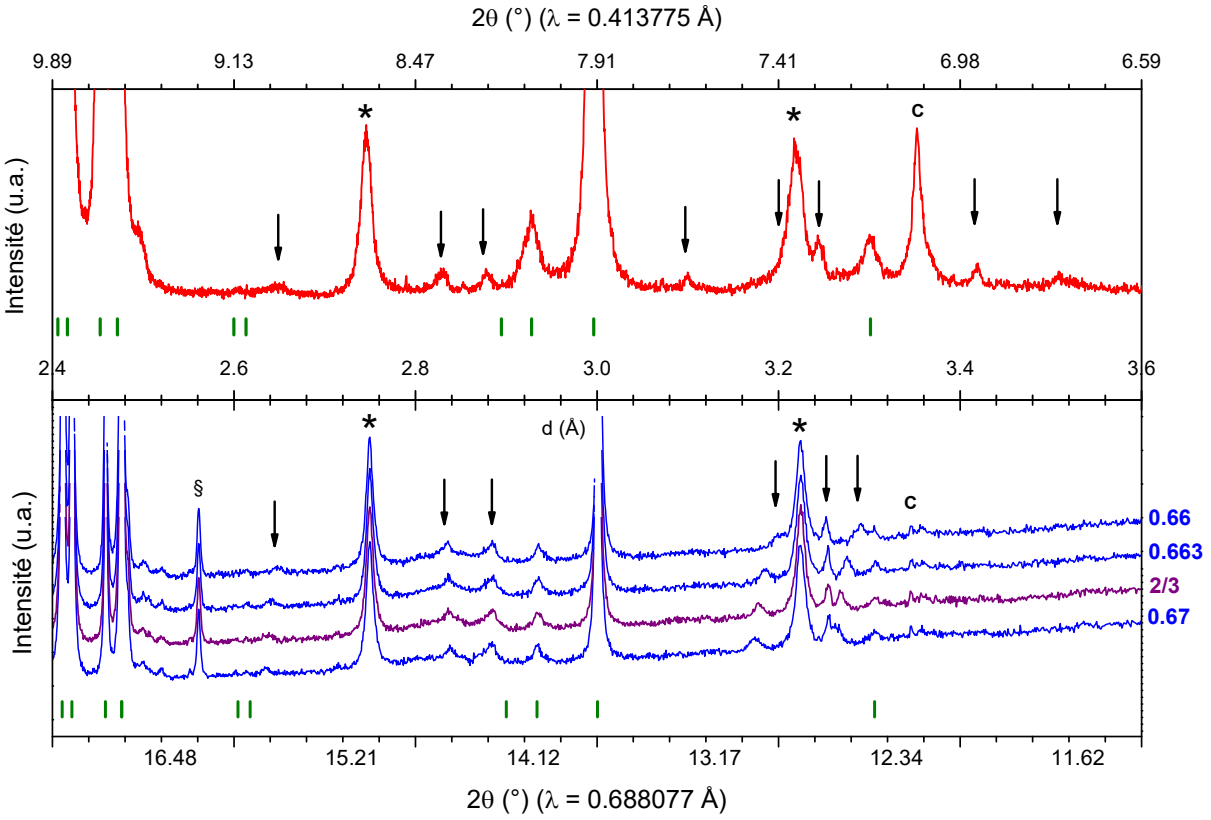

Figure IV-24 : Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X du composé obtenu *ex situ* par synthèse potentiostatique en rouge et des diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* (bleu) (voir Chapitre III) autour de la composition $Na_{2/3}MoO_2$ (en violet).

IV.2.2 Détermination du vecteur de modulation par diffraction des électrons

Afin de déterminer le vecteur de modulation, la phase $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ a été étudiée par diffraction électronique au Microscope Electronique à Transmission (MET) (JEOL 2100)*.

La diffraction électronique est complémentaire à la diffraction des rayons X sur poudre car il s'agit d'une diffraction sur monocristal. De plus l'interaction électrons–matière est environ 1000 fois plus importante que l'interaction rayons X – matière, ce qui permet une plus grande sensibilité. Dans ce cas précis, la diffraction électronique est utilisée pour faciliter la résolution des surstructures et des structures modulées, dont les coordonnées du vecteur se déduisent par simple relation géométrique sur le cliché de diffraction électronique.

Puisque les coordonnées du vecteur dépendent très fortement du taux de sodium, comme cela a été montré lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ*, Chapitre III, et rappelé **Figure IV-24**, le même échantillon que celui analysé par diffraction des rayons X au synchrotron a été observé par microscopie électronique à transmission.

* En collaboration avec François Weill (ICMCB, Bordeaux)

La poudre finement broyée et placée en suspension dans l'hexane a été déposée en boîte à gant sur une grille de cuivre. Pour limiter tout contact avec l'air, la grille a été montée sur le porte-objet en boîte à gant. Un système étanche permet ensuite de protéger l'échantillon jusqu'au moment où le porte–objet est entré dans le microscope.

Les expériences de diffraction électronique confirment la présence d'une modulation dans le domaine de solution solide autour de $Na_{2/3}MoO_2$. En effet, en plus des réflexions principales intenses, des réflexions satellites de plus faible intensité n'appartenant pas au réseau cristallin sont observées sur de nombreux clichés de diffraction. Le cliché de diffraction d'axe de zone [011], présenté **Figure IV-25a** met particulièrement en évidence la complexité de la modulation. Les réflexions satellites jusqu'au deuxième ordre (n = 2), qui n'apparaissent pas sur le diagramme de diffraction des rayons X, sont visibles par diffraction électronique. Ainsi chaque réflexion principale est entourée de quatre réflexions satellites caractérisées par un vecteur de modulation $\vec{q}$, comme cela est indiqué sur le cliché central **Figure IV-25a**. Le vecteur sur ce cliché de diffraction possède des composantes selon les trois axes de direction a*, b* et c* ($\vec{q}$ = 0.48(6) a* + 0.31(6) (b*-c*)). De plus la présence d'une rangée de réflexions à mi-distance de (011), indique la présence d'une surstructure avec un doublement des paramètres b et c. Pour plus de clarté, ce même cliché de diffraction est schématisé à droite **Figure IV-25a**, en représentant les réflexions principales par des cercles noirs pleins, les réflexions de surstructures par des cercles vides et les réflexions de modulations par des astérisques, dont la taille dépends de l'ordre de diffraction.

De façon plus surprenante, aucune modulation n'est visible dans le plan (a,b) (**Figure IV-25b**). En effet les structures modulées reportées dans la littérature sont caractérisées par un vecteur de modulation 2D selon les axes a* et b*, associé à un ordre incommensurable des ions sodium dans l'espace interfeuillet [50,55,69]. Dans les oxydes lamellaires au sodium, seul le vecteur de modulation dans O'3-$Na_{3/4}CoO_2$ possède une composante selon l'axe c* (q = 0.33a*-0.247c*) [40] à notre connaissance.

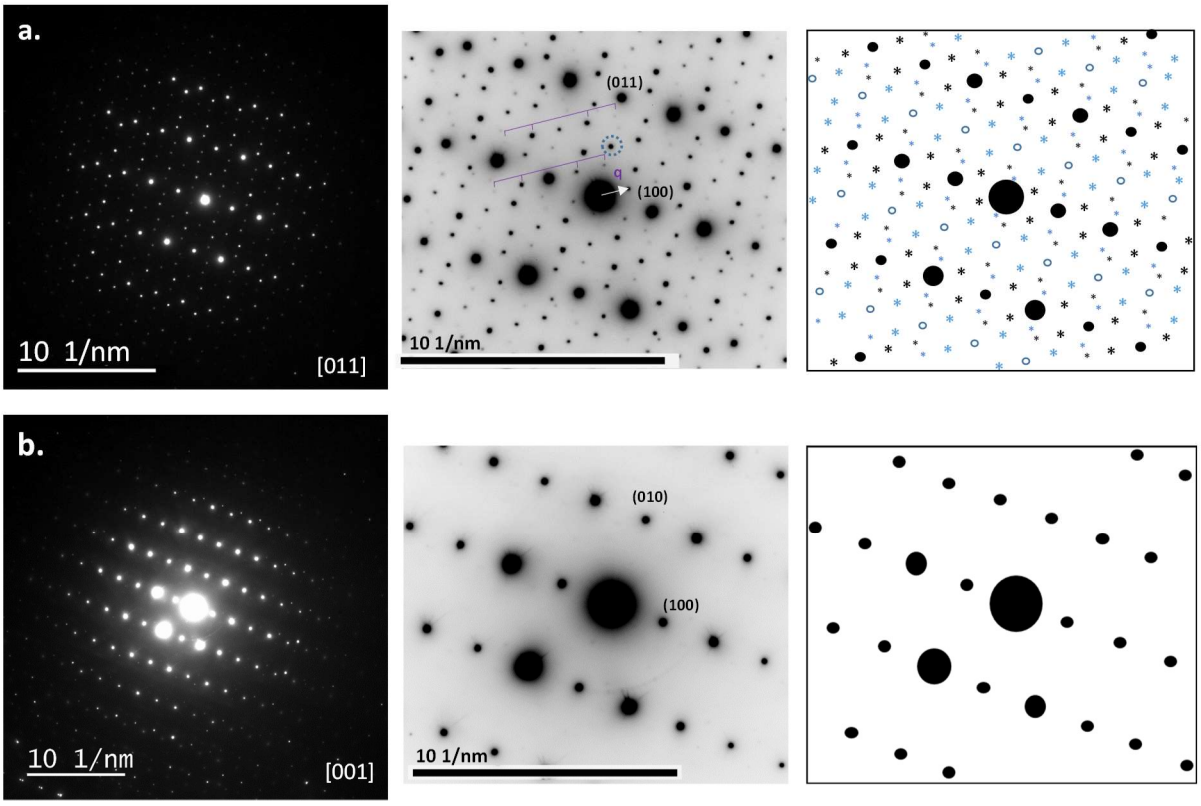

Figure IV-25 : Clichés de diffraction électronique de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ **(a)** Une surstructure (doublement paramètre b et c) ainsi qu'une modulation (q* = 0.48(6) a* + 0.31(6) (b*-c*) sont mises en évidence dans l'axe de zone [011] **(b)** Aucune modulation ou surstructure visible selon l'axe de zone [001] (plan (a,b)).

Malheureusement, le vecteur de modulation déterminé sur le cliché de diffraction [011] ne permet pas d'indexer les pics satellites observés sur le diagramme de diffraction des rayons X. De plus, un important écart est observé entre les valeurs des distances, et par conséquent de paramètres de mailles, mesurées par diffraction des rayons X et des électrons (**Tableau IV-5**).

Tableau IV-5 : Comparaison des paramètres de mailles du matériau de composition proche de $Na_{2/3}MoO_2$ déterminés par affinement des données de diffraction des rayons X (DRX) et à partir des clichés de diffraction électronique (MET).

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
DRX	P-1	4.9482(4)	2.8984(2)	6.2466(6)	90.389(7)	104.143(8)	89.893(8)
MET	P 2/m	5.08	2.93	6.35	90	106.8	90

A noter que la distorsion triclinique est trop faible pour être détectée par diffraction électronique, les paramètres de mailles sont donc déterminés dans le groupe d'espace monoclinique P 2/m. Le vecteur de modulation est soumis à la même barre d'erreur que les paramètres de mailles, or l'affinement des coordonnées du vecteur ne converge pas lors de

l'affinement des données de diffraction des rayons X synchrotron si l'hypothèse initiale est trop éloignée de la vérité.

Plusieurs explications sont possibles concernant les écarts observés entre diffraction des rayons X et électronique. Le temps d'exposition à l'air lors de la mise en place du porte –échantillon dans le microscope (~ 1 min), est peut-être suffisant pour provoquer une perte de sodium. A noter que les paramètres de mailles déterminés par diffraction électronique ne correspondent pas non plus aux paramètres des phases Na_xMoO_2 déterminées lors des expériences de diffraction des rayons X *in situ*.

Il se peut également que le produit réagisse sous le faisceau comme cela a pu être observé pour Na_xCoO_2 et Na_xVO_2 [50,55]. Aucune évolution des paramètres de maille n'a été observée au cours de la manipulation mais il se peut que la réaction soit instantanée dès la mise sous le faisceau d'électrons de l'échantillon.

A ce jour, la structure modulée n'a donc pas encore été résolue. Ces caractérisations structurales montrent en tout cas, qu'il s'agit d'une structure complexe dans laquelle il est très certainement possible d'imaginer un arrangement tridimensionnel des atomes de molybdène accompagnés de mises en ordre bi- ou tridimensionnelles des atomes de sodium. Par exemple, un modèle semblable à celui reporté pour P2-$Na_{0.71}CoO_2$ [74] comportant un arrangement tridimensionnel de trimères de sodium le long de l'axe c (Chapitre I, **Figure I-7**) peut être envisagé mais avec un motif formé par des liaisons Mo-Mo dont l'orientation change d'un feuillet [MoO_2] à un autre.

IV.2.3 Caractérisation des propriétés physiques

IV.2.3.1 Mesures électriques

La résistivité de la phase $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ a été mesurée par la méthode des quatre pointes* (voir Chapitre II) sur la même pastille. Les mesures à basses et hautes températures ont été effectuées, dans cet ordre, dans deux cellules de mesures étanches différentes, ce qui explique l'écart qui peut exister entre les deux séries de valeurs. Une analyse par diffraction des rayons X après ces mesures, a confirmé que le matériau n'a pas évolué. La courbe de résistivité à basse (en bleu) et haute température (en rouge) est présentée **Figure IV-26**.

* En collaboration avec Rodolphe Decourt (ICMCB, Bordeaux)

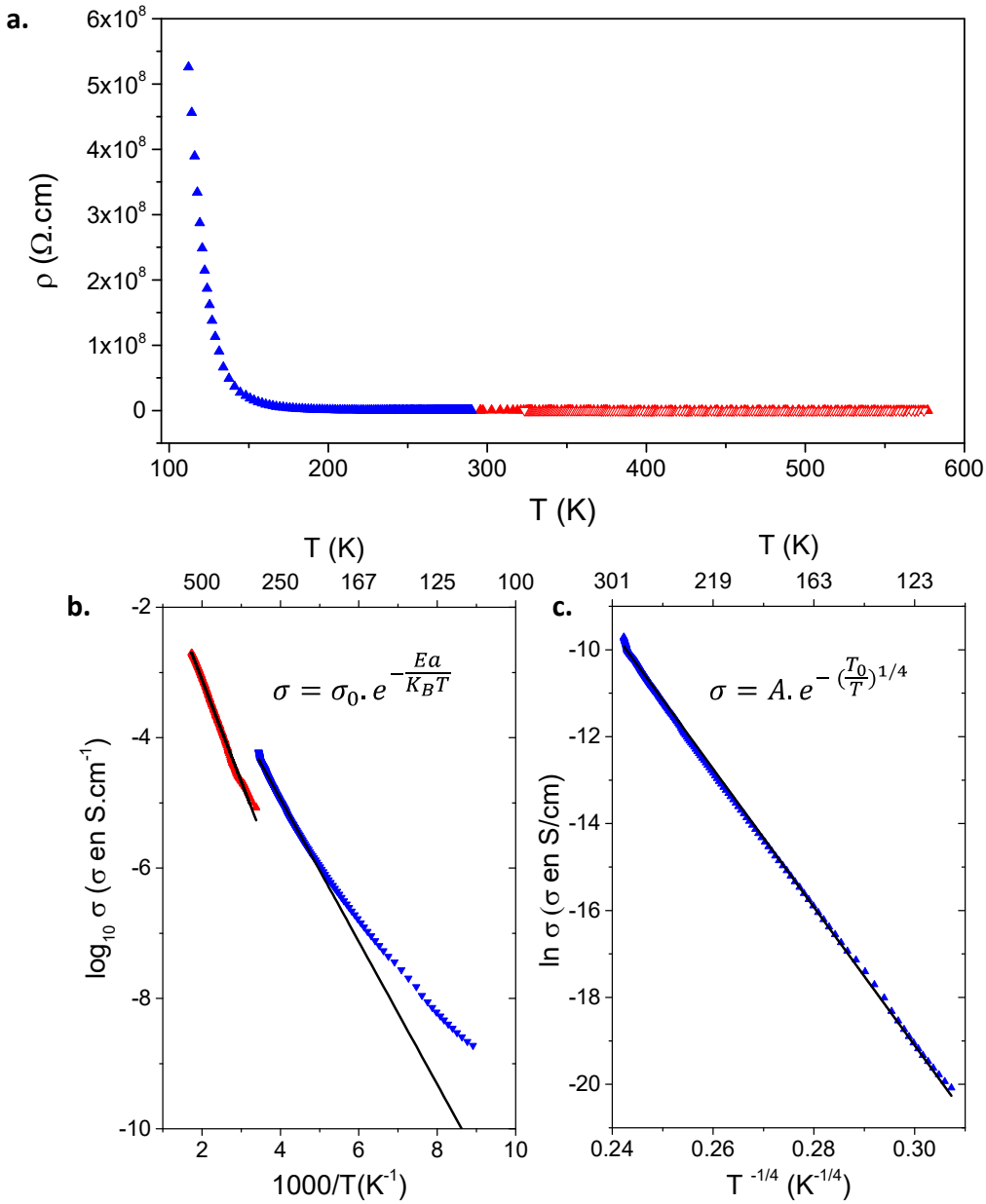

Figure IV-26 : **(a)** Résistivité de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ à basses (112 K – 290 K), en bleu, et hautes (295 K – 577 K) températures, en rouge **(b)** Régression linéaire de log σ = 1000/T selon la loi d'Arrhenius (R^2 = 0.995 (BT) et R^2 = 0.997 (HT)) **(c)** Régression linéaire de ln σ = f($T^{-1/4}$) à basse température selon le modèle de Variable Range Hopping (R^2 = 0.999).

La résistivité du matériau diminue lorsque la température augmente, passant de ~5.10^8 Ω.cm à 112 K à ~ 500 Ω.cm à 577 K. A température ambiante l'ordre de grandeur varie selon la cellule de mesure utilisée, ~ 1.10^4 Ω.cm pour la cellule « basse température » et ~ 1.10^5 Ω.cm dans la cellule « haute température ». Cette évolution de la résistivité avec la température est significative d'un comportement semi-conducteur pour le matériau $Na_{\sim 2/3}MoO_2$. Aucune transition n'est observée sur la courbe ρ = f (T) dans ce domaine étendu de température (110 K – 440 K) indiquant qu'aucune transition structurale ne se produit.

Pour les semi-conducteurs, l'évolution de la conductivité en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius (**Équation IV-1**).

Équation IV-1 : Evolution de la conductivité avec la température T d'un semi-conducteur selon la loi d'Arrhenius, tel que E_A l'énergie d'activation, K_B la constante de Boltzmann ($1.381.10^{-23}$ $J.K^{-1}$) et σ_0 une constante.

$$\sigma = \sigma_0 . e^{-\frac{Ea}{K_B T}}$$

Pour la phase $Na_{\sim 2/3}MoO_2$, ce modèle se vérifie à haute température, avec Ea = 0.31 eV et σ_0 = 0.69 $S.cm^{-1}$ entre 295 K et 577 K (R^2 = 0.998) et Ea = 0.21 eV et σ_0 = 0.17 $S.cm^{-1}$ entre 285 K et 175 K (R^2 = 0.995), plus proche de la valeur d'énergie d'activation reportée dans la littérature de 0.15 eV [103] (**Figure IV-26b**). Pour les plus basses températures (T < 175 K), ce modèle n'est plus respecté et ln σ varie linéairement selon $T^{-1/4}$ comme le décrit le modèle de Variable Range Hopping (VRH) pour les systèmes tridimensionnels non ordonnés (**Équation IV-2**), avec A = $2.7.10^{12}$ S/cm et T_0 = $6.41.10^8$ K (R^2 = 0.999).

Équation IV-2 : Evolution de la conductivité avec la température T selon le modèle Variable Range Hopping avec T_0, la température de Mott et σ_0 une constante.

$$\sigma = \sigma_0 . e^{-(\frac{T_0}{T})^{1/4}}$$

Ce modèle décrit la conduction à basse température dans les systèmes désordonnés ou amorphes, pour lesquels les états d'énergie sont localisés au niveau de Fermi [156,157]. Les électrons passent d'un site localisé à un autre par « hopping » lorsque l'apport d'énergie est suffisant. Le « hopping » s'effectue de façon à respecter la plus faible énergie d'activation ou la plus courte distance entre les deux sites. Le plus fréquemment, il s'effectue vers le site le plus proche, mais il peut également se faire vers un site plus éloigné conduisant à une énergie d'activation plus élevée.

L'observation d'une conduction à basse température suivant le modèle Variable Range Hopping de Mott pour $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ est inattendue. Elle requiert en effet un certain désordre dans la structure, qui est modulée selon les trois directions de l'espace comme l'ont précédemment montré les clichés de diffraction électronique. Sans connaître précisément la structure du composé, notamment la possible existence de clusters de molybdène, il est difficile d'apporter des explications. Des observations similaires ont également été faites dans d'autres systèmes lamellaires [23,158].

IV.2.3.2 Mesures Magnétiques

La variation de la susceptibilité magnétique de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ mesurée sous un champ de 10 kOe est présentée **Figure IV-27** et suit un comportement paramagnétique. Aucune différence n'est observée entre les courbes mesurées en mode FC (Field Cooled) et ZFC (Zero Field Cooled) à part pour une anomalie entre 50 K et 80 K, qui provient de la présence de traces d'oxygène dans le SQUID. Cependant un changement de pente réversible est observé sur la régression linéaire $1/(\chi_m - \chi_0) = f(T)$ pour T < 50 K et T > 80 K.

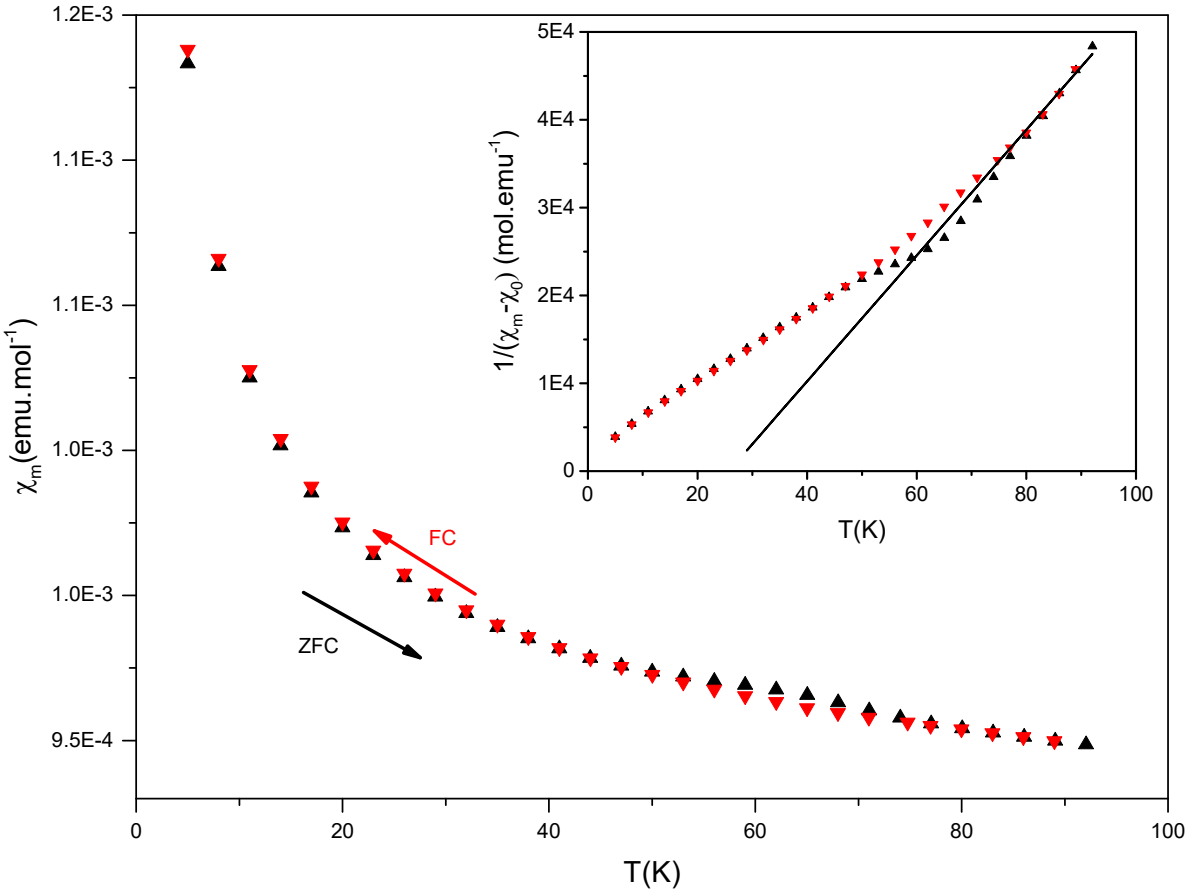

Figure IV-27 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. L'encart montre l'évolution de la susceptibilité inverse.

Un affinement effectué entre 75 K et 90 K a été effectué en considérant un paramagnétisme de Curie-Weiss, d'après la relation **Équation IV-3**, avec $\chi_0 = 9.28.10^{-4}$ uem.mol^{-1}, $\theta = 25.70$ K et $C = 1.4.10^{-3}$ K.uem/mol ($R^2 = 0.996$).

Équation IV-3 : Variation thermique de la susceptibilité pour le paramagnétisme de Curie-Weiss. Θ étant la température de Curie-Weiss, C constante de Curie et χ_0 la somme des contributions des susceptibilités de Pauli et diamagnétiques.

$$\chi_{exp} = \frac{C}{T-\theta} + \chi_0$$

La valeur de la constante de Curie est très inférieure à celle attendue pour un régime parfaitement paramagnétique, en ne considérant que la contribution des spins (C = 1.58 K.uem/mol pour 2/3 Mo^{3+} et 1/3 Mo^{4+}). Cependant, dans le cas présent la régression linéaire a été faite sur un domaine très restreint de température. Des mesures à plus hautes températures sont nécessaires pour préciser la valeur expérimentale. Une constante de Curie plus faible reste cependant cohérente avec la présence de clusters de molybdène attendue dans la structure, qui diminue le nombre d'électrons non appariés dans la structure. Par exemple, la mesure d'une constante de Curie plus faible a déjà été reportée pour d'autres systèmes Na_xVO_2 et peut-être expliquée par des interactions anti-ferromagnétiques dans des paires ou pseudo-trimères de vanadium[23,50,86].

IV.2.4 Conclusion concernant $Na_{2/3}MoO_2$

Les analyses par diffraction des rayons X et électronique ont permis de mettre en évidence la complexité des arrangements atomiques dans la structure triclinique modulée du composé. Un vecteur de modulation selon les trois axes a*, b* et c*, a en effet pu être déduit des clichés de diffraction électronique. Un arrangement tridimensionnel de clusters de molybdène ou de réseau de liaisons Mo-Mo courtes ainsi qu'une mise en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet sont fortement supposés. Les mesures électriques et magnétiques sont cohérentes avec la présence de clusters de molybdène dans la structure. De plus, aucune transition n'ayant été observée lors de ces mesures, ces supposés clusters semblent stables dans les domaines de température étudiés.

CHAPITRE V
Caractérisation de la phase $NaMoO_2$

Afin d'avoir une vision complète du diagramme de phase du système Na_xMoO_2, notre intérêt s'est porté sur la phase complètement intercalée $NaMoO_2$. Elle n'a fait l'objet que d'une seule publication, qui reporte une structure hexagonale pour ce composé. Elle est cependant remise en question en raison des faibles valeurs de susceptibilité magnétique [30], qui restent à ce jour inexpliquées. Il a été montré dans le chapitre III, que la phase $NaMoO_2$ ne peut pas être atteinte par électrochimie à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à cause de son caractère très réducteur. L'électrolyte est alors réduit avant d'atteindre le potentiel d'équilibre de la phase intercalée. La synthèse potentiostatique n'est alors pas envisageable. La phase $NaMoO_2$ est alors obtenue par action du sodium métallique en phase vapeur sur deux phases initiales : MoO_2 et $Na_{0.63}MoO_2$. La caractérisation de ces deux phases $NaMoO_2$ est détaillée dans ce chapitre.

V.1 $NaMoO_2$ synthétisé à partir de MoO_2

V.1.1 Synthèse

Dans un premier temps, le matériau a été obtenu par réaction du sodium métallique sur le précurseur MoO_2, en se basant sur la synthèse décrite par RINGENBACH et al. [30]

$$Na_{(g)} + MoO_2 \rightarrow NaMoO_2$$

Le sodium métallique en excès (30 %) et la poudre de dioxyde de molybdène MoO_2 ont été introduits dans un creuset en Nickel lui-même placé dans un tube en verre, qui a ensuite été scellé sous vide à la flamme. L'excès de sodium est nécessaire pour produire une pression de vapeur suffisante à la réaction et pour compenser la réaction inévitable entre la silice du verre et la vapeur de sodium métallique.

Une température de 400 °C est appliquée (rampe 2 °C/min) pendant 100 h. Le matériau $NaMoO_2$ résultant est une fine poudre noire, récupérée en boîte à gants pour éviter toute réaction avec l'air.

V.1.2 Caractérisation structurale

V.1.2.1 Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase $NaMoO_2$ est présenté **Figure V-1**. Il est indexé dans la maille hexagonale R-3m, issue de la littérature [30]. Le groupe d'espace et les paramètres de mailles sont caractéristiques d'une structure O3. Des raies de diffraction très larges sont observées et peuvent avoir pour origine une taille de cristallites nanométriques ainsi qu'un certain désordre structural. De telles largeurs de raies ne sont pas mentionnées dans la publication [30]. Le fond continu élevé à bas 2θ < 30° 2θ résulte de l'amorphe du verre du capillaire.

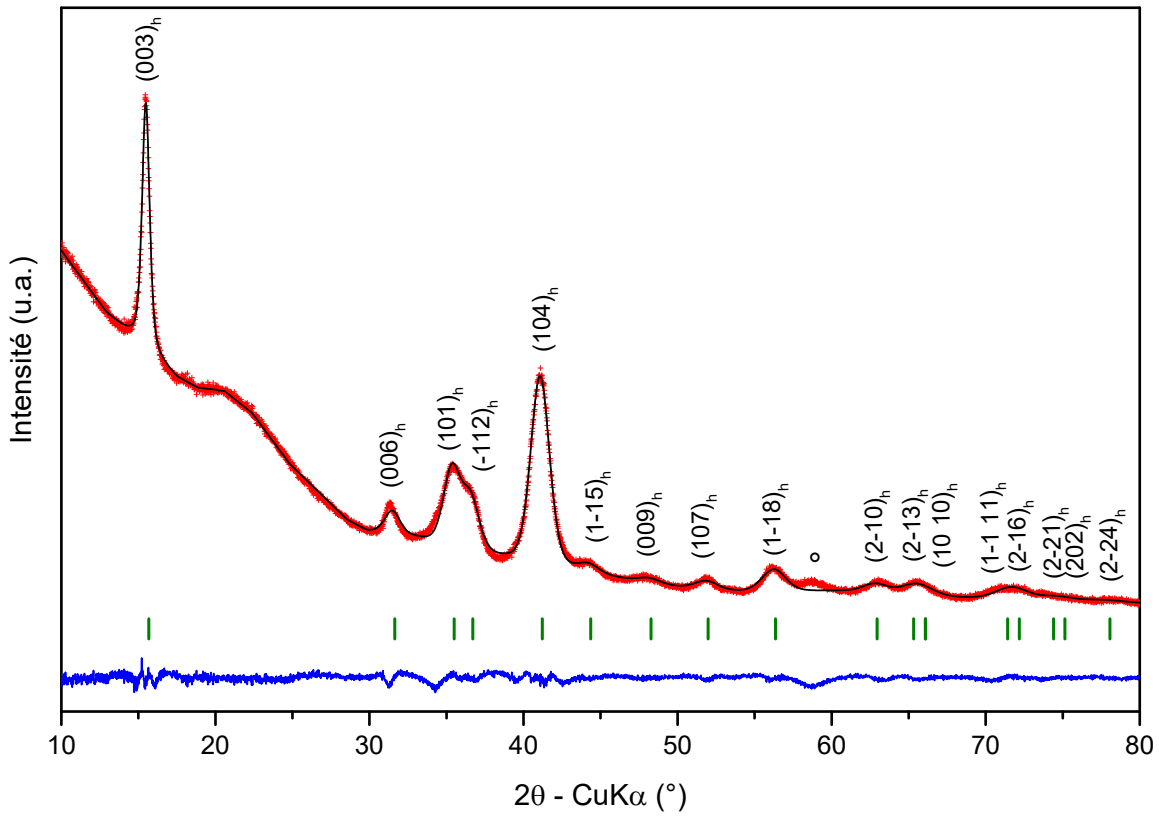

Figure V-1 : Superposition du profil calculé (en noir) par l'affinement par la méthode de Lebail utilisant la maille hexagonale (h) (*R -3m*, a = 2.950(2) Å, c = 16.95(2) Å) au diffractogramme expérimental du composé $NaMoO_2$ (en rouge), la différence étant tracée en bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les facteurs de confiance sont $\chi^2 = 2.62$, Rp = 1.59, Rwp = 2.34

V.1.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM)

Afin d'expliquer la largeur des raies de diffraction, la morphologie des grains constituant la poudre du composé $NaMoO_2$ a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB), et est comparée à celle du précurseur MoO_2 sur la **Figure V-2**. Alors que le précurseur MoO_2 (**Figure V-2a**) est constitué de particules micrométriques bien définies, le produit de la réaction $NaMoO_2$ est constitué d'amas micrométriques paraissant moins denses et présentant de nombreuses fractures (**Figure V-2b**). La taille des particules estimée à partir de cette figure ne permet pas d'expliquer la largeur des raies de diffraction.

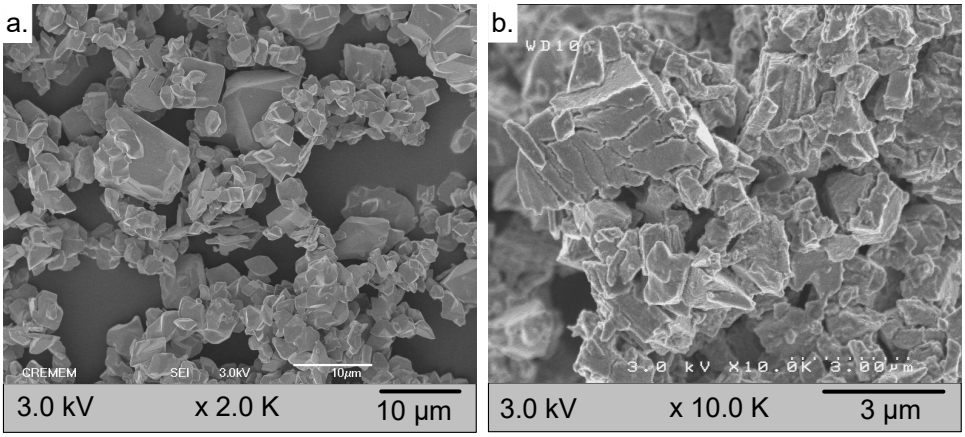

Figure V-2 : Observation de la morphologie des grains des composés **(a)** MoO_2 et **(b)** $NaMoO_2$

Le matériau a ensuite été observé par microscopie électronique en transmission (MET) en champ sombre. Ce mode consiste à placer un diaphragme dans le plan focal afin de sélectionner le faisceau diffracté formant l'image. Les zones qui diffractent à cet angle particulier apparaissent plus claires et celles diffractant selon d'autres angles plus sombres. L'observation d'un grain de $NaMoO_2$ par MET en champ sombre, **Figure V-3a**, révèle qu'un grain micrométrique est en réalité constitué de nombreuses zones de cohérences nanométriques, en clair sur l'image. Cette multitude de domaines nanométriques est corroborée par les clichés de diffraction électronique (**Figure V-3b**), présentant des anneaux de diffraction. La nanocristallinité de la phase $NaMoO_2$ mise en évidence par diffraction électronique, permet d'expliquer en partie l'élargissement des raies de diffraction.

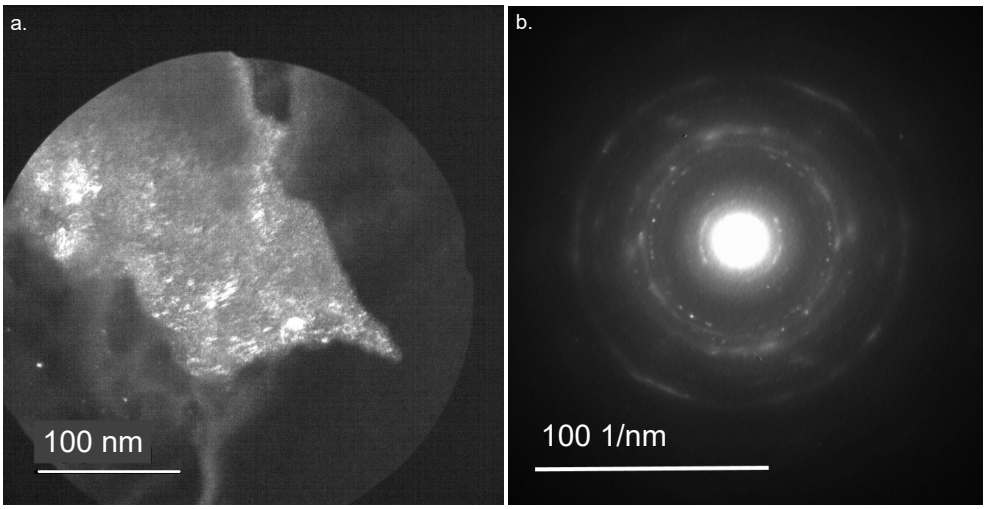

Figure V-3 : **(a)** Observation d'un grain $NaMoO_2$ par microscopie électronique en transmission en champ sombre **(b)** Cliché de diffraction électronique de $NaMoO_2$

V.1.2.3 Fonction de distribution de paires (PDF)

Suite à la largeur des raies de diffraction, la structure du matériau ne peut pas être affinée par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X. Une analyse par fonction de distribution de paires (PDF) a donc été faite à partir de données de diffraction des rayons X collectées sur la ligne 11-ID-B au synchrotron APS, Argonne National Laboratory*. Il s'agit d'une technique de choix permettant d'obtenir des informations précises sur la structure locale du matériau, en particulier autour des atomes de molybdène (voir Chapitre II). La fonction de distribution de paires réduite expérimentale est tracée **Figure V-4a**.

Un zoom est effectué **Figure V-4b** pour les courtes distances (r < 10 Å). La fonction calculée pour une structure O3 idéale dans la maille hexagonale R-3m déduite à partir des données de diffraction des rayons X (**Figure V-1**) est superposée au profil expérimental.

D'importantes différences sont visibles entre la fonction expérimentale et calculée pour les distances Mo – Mo, qui remettent en cause le modèle d'une structure hexagonale idéale. Les distances Mo - Mo expérimentales plus courtes que celles du modèle seraient cohérentes avec la formation de liaisons Mo - Mo en dimères ou en clusters dans les feuillets [MoO_2]. Les distances Mo-O expérimentales et calculées sont par contre en bon accord. Cependant un abaissement important des intensités expérimentales et de la résolution des pics à partir de 6 Å est observé sur la fonction expérimentale, alors qu'il n'apparaît pas sur la fonction calculée. Ceci témoigne d'un certain désordre structural dans le matériau.

* Expérience réalisée par Olaf Borkiewcz (APS Argonne, USA)

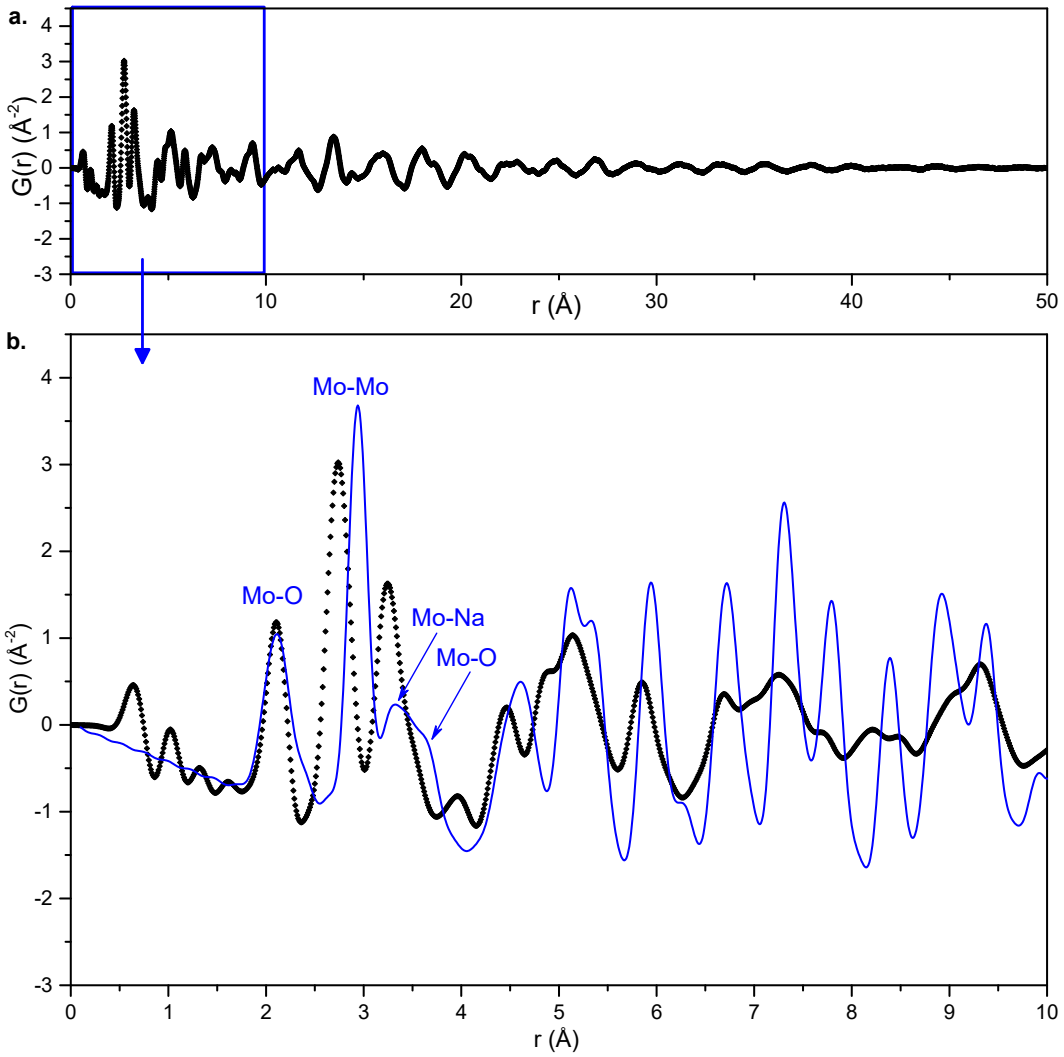

Figure V-4 : **(a)** Fonction de distribution de paires réduite expérimentale en noir pour la composition $NaMoO_2$ **(b)** Superposition de la fonction de distribution de paires réduite calculée en bleu pour une structure O3 idéale dans la maille hexagonale déterminée par diffraction des rayons X

Il doit donc exister de nombreux défauts dans la structure lamellaire, tels que la présence d'atomes de molybdène dans l'espace interfeuillet. Enfin l'intensité des PDF expérimentales devient nulle à partir de 40 Å (**Figure V-4a**), confirmant des tailles de cristallites nanométriques.

La largeur des raies de diffraction sur le diffractogramme de $NaMoO_2$ (**Figure V-1**) a donc pour origine à la fois des domaines de cohérence nanométriques et une structure désordonnée.

V.1.2.4 Recuit

Des expériences de recuit du matériau initial afin d'améliorer la cristallinité du matériau ont été entreprises. Malheureusement le matériau se décompose selon la réaction suivante :

$$2\ NaMoO_2 \rightarrow Mo + Na_2MoO_4$$

D'après les mesures d'analyses différentielles (ATD), cette réaction se produit à 475 °C. La cristallisation du matériau ne peut donc pas être faite par traitement thermique. Un recuit sous pression à « basse » température (T < 475 °C) a été envisagé mais sa réalisation reste à optimiser, en particulier l'étanchéité du contenant, à cause de la grande réactivité du matériau au contact de l'air.

Une autre synthèse par voie solide a alors été mise en place et est détaillée paragraphe V.2.

V.1.3 Caractérisation électrochimique

Le désordre structural de la phase $NaMoO_2$ se traduit sur la courbe électrochimique de la batterie au sodium avec cette phase à l'électrode positive. La batterie Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $NaMoO_2$ + noir de carbone + Teflon (88 : 10 : 2 ratio en masse) a été cyclée entre 1 V et 2.5 V à régime C/100, pour une comparaison directe avec les courbes électrochimiques des batteries faites à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ (Chapitre III), puis le potentiel limite supérieur a été augmenté jusqu'à 3.2 V et 3.4 V. A noter que le potentiel initial de la batterie est $E_0 \approx 1.2$ V et varie selon la batterie, à cause de la réaction avec l'électrolyte dès le montage. Chaque cyclage a alors été commencé par une décharge jusqu'à un potentiel de 1 V pour lequel la composition Na_1MoO_2 est considérée atteinte. La composition initiale du matériau a été réévaluée en fonction pour chaque batterie.

Les courbes de cyclage galvanostatique des premiers cycles dans ces différents domaines de potentiel sont présentées **Figure V-5**. Contrairement aux courbes électrochimiques des batteries faites à partir de la phase $Na_{0.63}MoO_2$ (voir Chapitre III), elles ne présentent aucun plateau ou saut de potentiel. Cet aspect lisse de la courbe est caractéristique d'un comportement de solution solide. Il s'explique dans ce cas par la présence de nombreux défauts dans la structure, mise en évidence lors de la caractérisation structurale, qui empêche les réarrangements structuraux conduisant à des phases Na_xMoO_2 particulières. Par ailleurs sur des grains nanométriques, une majorité d'atomes est à la surface et la notion de phase de composition déterminée n'a plus de sens.

Malgré ces défauts structuraux, la désintercalation du sodium de la phase $NaMoO_2$ est réversible. Jusqu'à 0.9 Na peuvent être désintercalés de la structure lors du premier cycle jusqu'à 3.4 V. Cependant seul 0.7 Na sont de nouveau intercalés après la première charge.

La structure désordonnée influe sur les propriétés électrochimiques du matériau en provoquant une perte de capacité continue au cours du cyclage, comme le montre les dix premiers cycles entre 1.0 V et 3.5 V en encart **Figure V-5**.

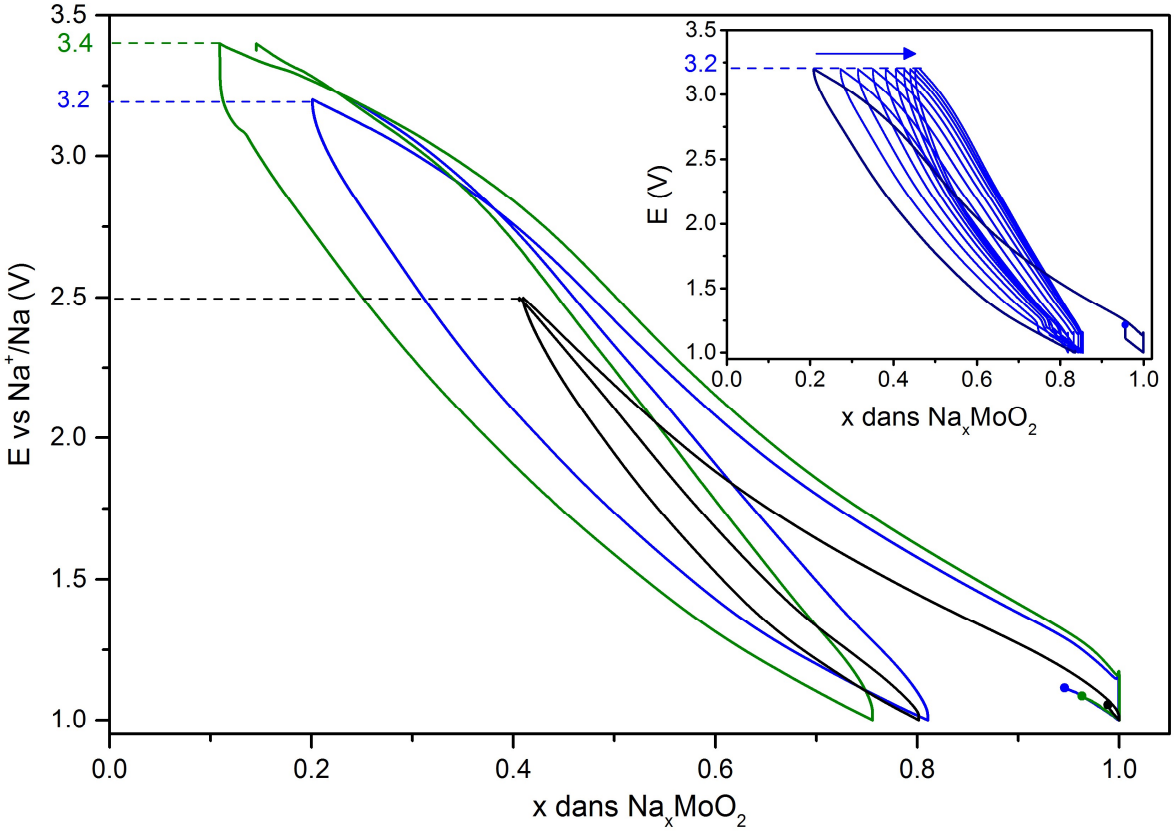

Figure V-5 : Courbes de cyclage galvanostatique de la batterie faite à partir de la phase $NaMoO_2$ entre 1 V et 2.5 V, 3.2 V et 3.4 V. Les cercles indiquent le potentiel initial de la batterie. En encart sont représentés les 10 premiers cycles entre 1 V et 3.2 V, le premier cycle est en gras.

V.2 $NaMoO_2$ synthétisé à partir de $Na_{0.63}MoO_2$

Afin d'essayer d'obtenir une phase bien cristallisée avec une taille de cristallites permettant de déterminer la structure par diffraction des rayons X, la phase lamellaire $Na_{0.63}MoO_2$, dont la synthèse a été décrite Chapitre III, a été utilisée comme précurseur pour l'intercalation chimique du sodium. La présence de feuillets [MoO_2] bien définis dans ce matériau est susceptible de conduire au matériau recherché.

V.2.1 Synthèse

La synthèse par réaction directe du sodium sur la phase $Na_{0.63}MoO_2$ s'effectue à 400 °C pendant 100 h selon la réaction ci – dessous.

$$0.37\ Na_{(g)} + Na_{0.63}MoO_2 \rightarrow NaMoO_2$$

Les morceaux de sodium métallique et la poudre sont introduits dans un tube de Nickel scellé sous argon en boîte à gants par soudage à l'arc TIG (Tungsten Inert Gas)*. Un excès de sodium (30 %) est ajouté afin d'avoir une pression de vapeur en sodium suffisante pour permettre l'intercalation du sodium entre les feuillets. Le sodium en excès distille vers la partie froide du tube lors du refroidissement.

V.2.2 Caractérisation structurale de $NaMoO_2$

V.2.2.1 Distorsion triclinique de la maille

L'analyse structurale est effectuée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes expérimentaux des deux phases $NaMoO_2$ sont représentés **Figure V-6**.

Contrairement à la phase $NaMoO_2$ mal cristallisée obtenue à partir de MoO_2, le diffractogrammme de la phase $NaMoO_2$ obtenue à partir de $Na_{0.63}MoO_2$, présente de fines raies de diffraction caractéristiques d'un matériau bien cristallisé. Ceci montre le caractère topotactique de cette réaction qui conserve la structure en feuillets.

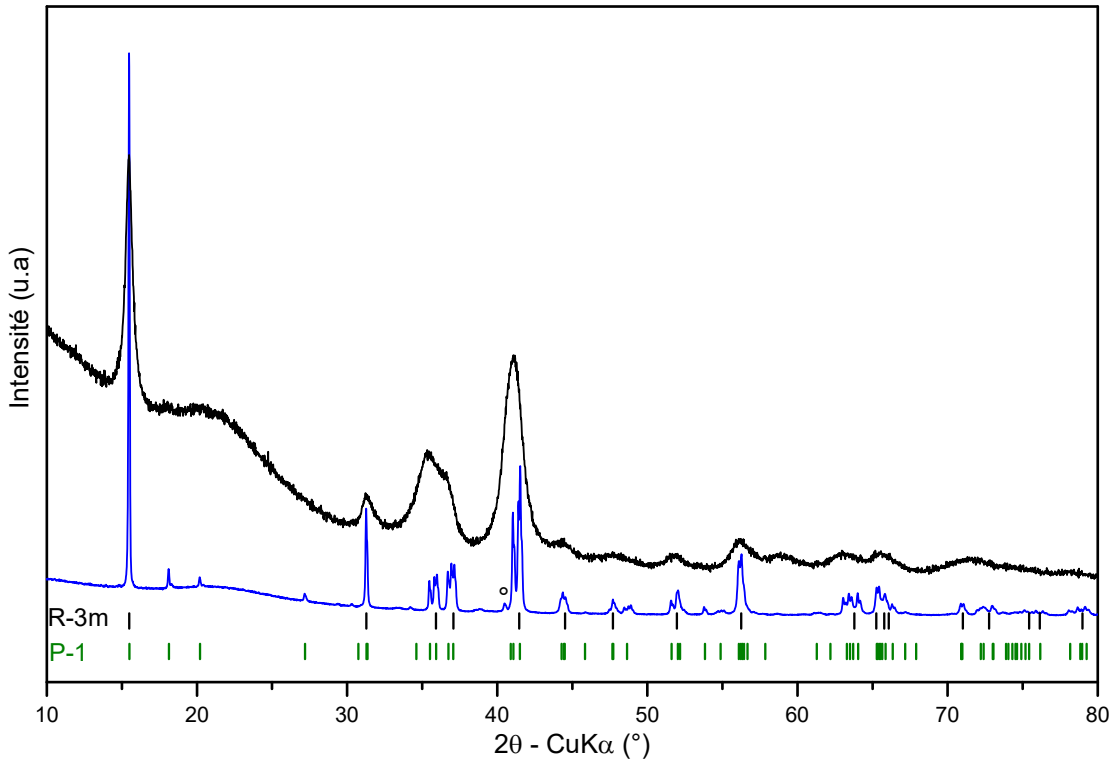

Figure V-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux des phases $NaMoO_2$ synthétisées à partir de MoO_2 (noir) et $Na_{0.63}MoO_2$ (bleu). Les réflexions de Bragg dans la maille hexagonale (R-3m) et triclinique (P-1) sont signalées respectivement en noir et vert. La raie d'impureté de molybdène métallique Mo est indiquée par « ° ».

* En collaboration avec Nicolas Penin (ICMCB, Bordeaux)

Même si les positions des raies de diffraction sont proches pour les deux diffractogrammes, d'importantes différences dans les rapports d'intensité indiquent des différences dans leur structure.

Comme mis en évidence sur la **Figure V-6**, la maille hexagonale (R-3m) du modèle structural de type O3 reporté dans la littérature [30] ne correspond pas aux données expérimentales de cette nouvelle phase $NaMoO_2$. Une analogie avec une structure O3 est cependant visible mais la multiplication des raies suggère une description de la maille dans un système moins symétrique. Comme pour les phases Na_xMoO_2 ($0.57 < x < 0.75$), une maille triclinique (P-1) est nécessaire pour indexer l'ensemble des raies de diffraction intenses du diffractogramme. Les paramètres de maille dans le groupe d'espace P-1 pour cette nouvelle phase $NaMoO_2$ sont les suivants : a = 5.1067(2) Å, b = 2.9056(1) Å, c = 5.9655(3) Å, α = 90.157(4)°, β = 106.745(3)°, γ = 89.651(3)°.

Une faible proportion de molybdène métallique s'est formée au cours de la réaction, comme l'indique la raie de diffraction de faible intensité à 40.5° 2θ sur le diffractogramme.

V.2.2.2 Mise en évidence d'une surstructure

Afin d'établir précisément la structure de la phase $NaMoO_2$ bien cristallisée, la poudre a été analysée par diffraction des rayons X sur la ligne 11-BM du synchrotron APS du laboratoire Argonne [124].

La **Figure V-7a** présente le diagramme de diffraction des rayons X expérimental indexé dans la maille triclinique initiale précédente (maille ① en bleu sur la figure). Grâce au très bon ratio signal/bruit atteint sur la ligne, des pics de faible intensité non indexés sont distinctement visibles à bas 2θ et repérés par des flèches sur le zoom présenté **Figure V-7b**. Ils indiquent la présence d'une surstructure.

L'indexation de ces pics satellites nécessite la multiplication des paramètres de maille par un facteur deux (maille ② en vert, **Figure V-7c**). Cependant cette supermaille 2a x 2b x 2c fait apparaître de nombreuses réflexions de Bragg ne correspondant à aucune intensité expérimentale. La structure doit donc être décrite dans une maille de volume plus petit.

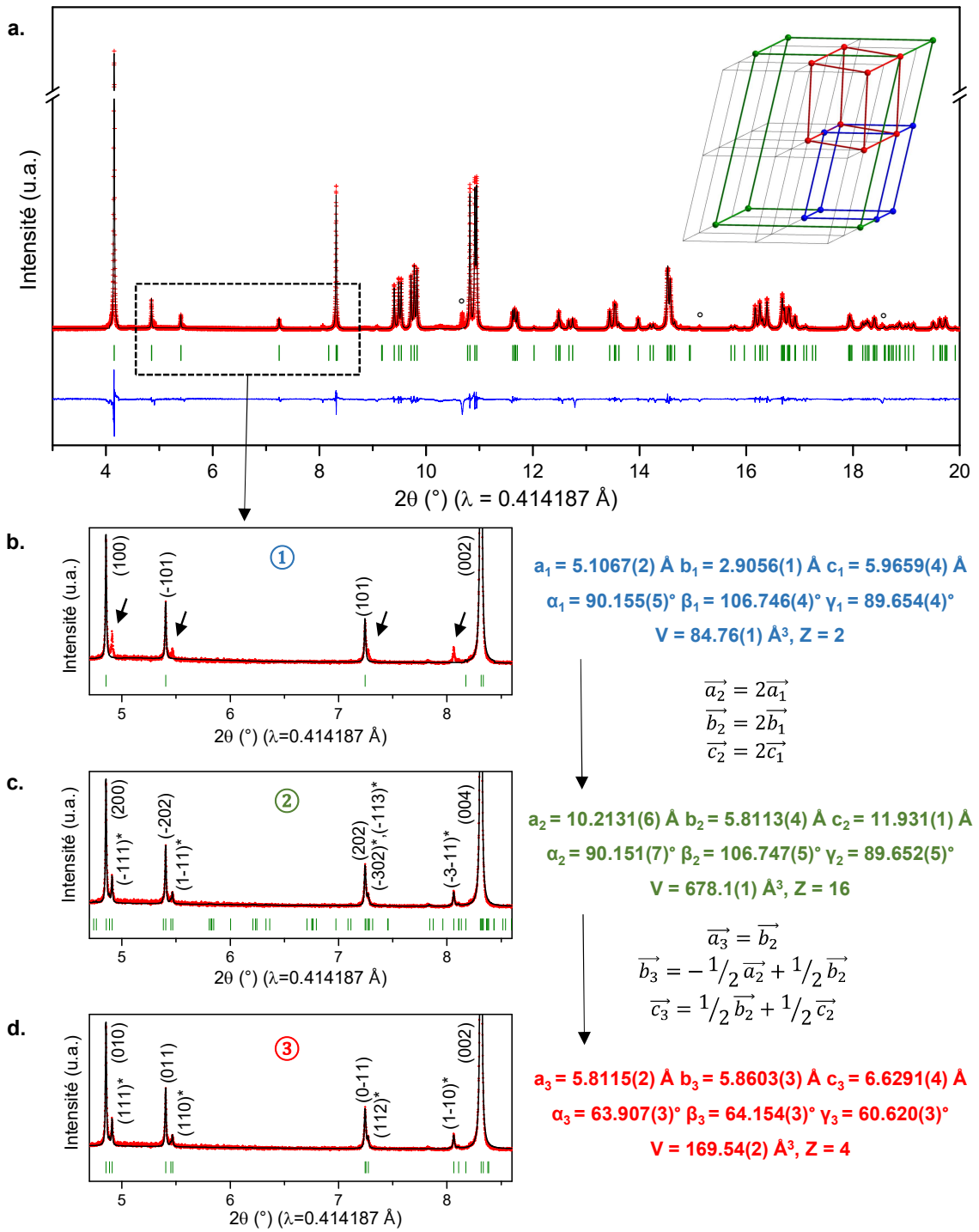

Figure V-7 : Détermination des paramètres de maille de la phase $NaMoO_2$. Le profil calculé par la méthode de Lebail à l'aide des différentes mailles est superposé au profil expérimental en rouge, et la différence en bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies du molybdène Mo sont indiquées par « ° ». Pour chaque maille un zoom est fait sur les pics de surstructure, mis en avant par des flèches et dont les indexations sont indiquées par *. Les paramètres de mailles ainsi que les matrices de passage de l'une à l'autre sont précisés à droite de chaque zoom. Ces différentes mailles sont représentées en encart (a).

Les extinctions systématiques s'apparentent à un centrage de type F, dont les conditions de réflexions sont $h + k$, $h + l$, $k + l = 2n$ ou h,k,l tous paires ou tous impaires. Le groupe d'espace F-1 n'est pas conventionnel. La maille correspondante dans le groupe d'espace conventionnel P-1 a pour nœuds, ceux situés au centre des faces de la maille F-1. Elle possède donc un volume quatre fois inférieur à celui de la supermaille. Sa description est choisie de façon à respecter les conventions du groupe d'espace P-1 : a < b < c et les angles α, β et γ tous obtus ou tous aigus (maille ③ en rouge). Elle permet d'indexer la totalité des raies de diffraction observées sur le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $NaMoO_2$ (**Figure V-7d**).

Les différentes mailles, ①, ② et ③ sont représentées en encart **Figure V-7a**, respectivement en bleu, vert et rouge.

V.2.2.3 Détermination de la structure de $NaMoO_2$

L'affinement structural de la phase $NaMoO_2$ a été effectué par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X synchrotron (**Figure V-8**).

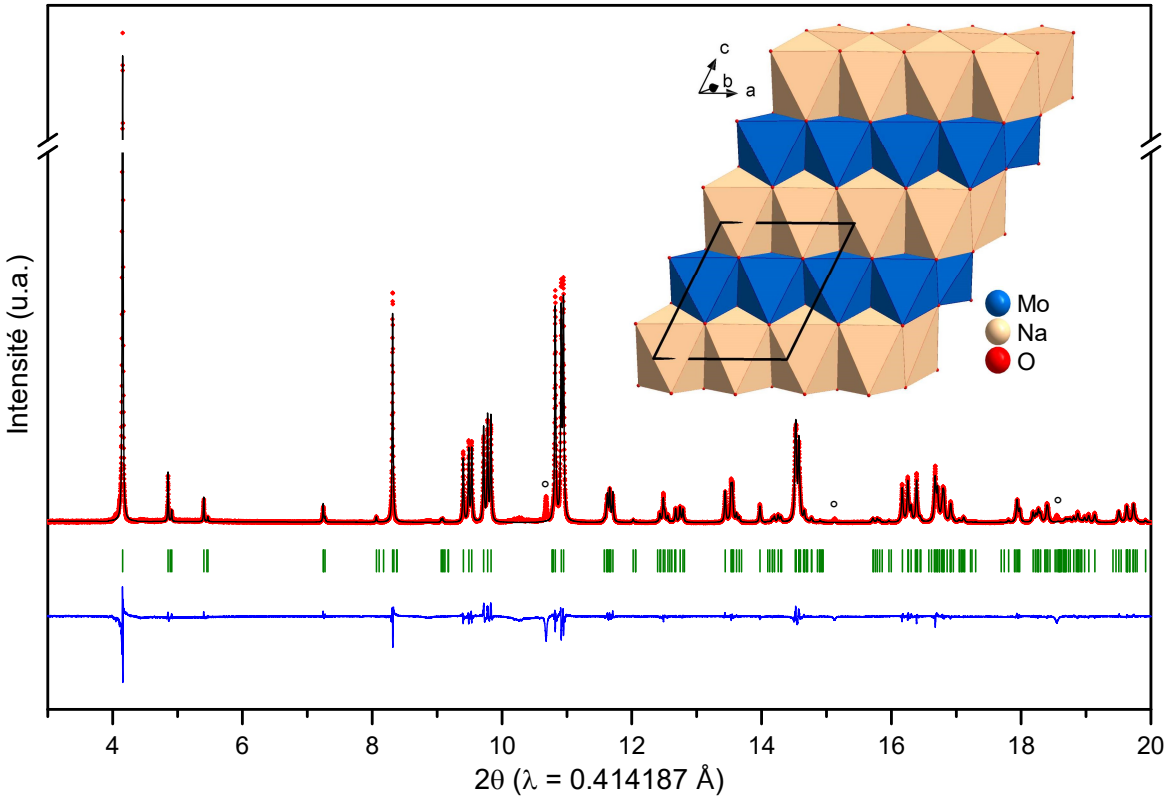

Figure V-8 : Superposition du profil calculé par la méthode de Rietveld à partir des paramètres structuraux **Tableau V-1** au profil expérimental en rouge. La différence est tracée en bleu et les réflexions de Bragg en vert. Les raies de diffraction du molybdène Mo sont repérées par « ° ». En encart est représentée la structure de la phase O''3 – $NaMoO_2$.

Les positions des atomes de molybdène dans la maille triclinique ③ définie précédemment ont été déterminées par le logiciel *Superflip* [129] implanté dans le logiciel *Jana2006* [125] et celles des atomes d'oxygène et de sodium ont été déduites des cartes de différence de Fourier. Les paramètres structuraux affinés ainsi que les distances interatomiques sont regroupés **Tableau V-1**.

La structure lamellaire de la phase $NaMoO_2$ adopte un empilement de type O''3, dans lequel le sodium occupe des sites octaédriques entre les feuillets [MoO_2] formés d'octaèdres MoO_6. Elle est représentée en encart **Figure V-8**.

La particularité de cette structure réside dans l'arrangement des ions molybdène dans les feuillets [MoO_2]. Ils sont décalés du centre des octaèdres de façon à former des liaisons Mo – Mo, comme le montre la **Figure V-9a** sur laquelle sont reportées les distances Mo – O dans chaque octaèdre MoO_6. Ces derniers sont alors distordus, provoquant une légère ondulation du feuillet [MoO_2]. Conformément à la configuration $4d^3$ des ions Mo^{3+}, chaque atome de molybdène forme trois liaisons courtes Mo – Mo avec ses voisins, donnant lieu à des chaînes de losanges infinies le long de l'axe a (**Figure V-9b**). La liaison la plus courte, $d_{Mo1-Mo1}$ = 2.55 Å, se trouve au centre des losanges formés par les liaisons Mo1-Mo2 de distances $d_{Mo1-Mo2}$ = 2.648 Å et 2.688 Å. La liaison entre les clusters « losange » est légèrement plus longue, $d_{Mo2-Mo2}$ = 2.704 Å. Chaque chaîne est séparée des chaînes voisines par de longues distances Mo-Mo de l'ordre de 3.2 Å.

Les distances Na-O reportées sur la **Figure V-9c** montrent que les octaèdres NaO_6 sont également distordus suite à la distorsion des octaèdres MoO_6 dans les feuillets inférieurs et supérieurs. Afin de minimiser les répulsions électrostatiques Na^+/ Mo^{3+}, les ions sodium sont légèrement décalés du centre des octaèdres NaO_6. Les distances Na – Na courtes s'arrangent alors de la même manière que les liaisons Mo - Mo selon des chaînes de losange séparées les unes des autres par des distances Na – Na plus longues (**Figure V-9d**). Ces « chaînes » formées dans l'espace interfeuillet par les courtes distances Na-Na sont de plus décalées par rapport à celles des liaisons Mo – Mo.

De tels arrangements en chaînes de clusters ont été observés pour des chalcogénures de métaux de transition de configuration électronique d^3, tel le molybdène dans $NaMoO_2$. Ils ont été reportés dans la littérature comme « diamond-like chain » dans un premier temps pour les systèmes ReX_2 (X = S, Se) [107,159–162], TcS_2 [107,160] puis pour MMo_2S_4 (M = Co, Fe) [163,164], Mo_2S_3

[165] et $LiMoS_2$ [166,167]. Leur stabilité a par ailleurs été confirmée par des calculs DFT pour les systèmes ReS_2 et $ReSe_2$ [164,168,169] ainsi que $LiMoS_2$ [170].

En revanche, en ce qui concerne la phase $LiMoO_2$ de structure lamellaire, dans laquelle le molybdène est également en configuration d^3, les différentes données expérimentales d'analyse structurale montrent la formation de chaînes zig-zag [107,108,153,154,171] sans pouvoir écarter l'hypothèse d'un arrangement en chaînes de clusters. Cependant la caractérisation structurale de $LiMoO_2$ est compliquée par la migration d'ions Li^+ dans le feuillet $[MoO_2]$ à cause de rayons ioniques proches entre Li^+ et $Mo^{3+/4+}$ [153]. Cette dernière implique également une incertitude sur le degré d'oxydation du molybdène qui n'est alors plus en configuration d^3.

$NaMoO_2$ est donc le premier oxyde, à notre connaissance, dans lequel est mis en évidence ce type d'arrangement des atomes de molybdène en chaînes de clusters en forme de losange.

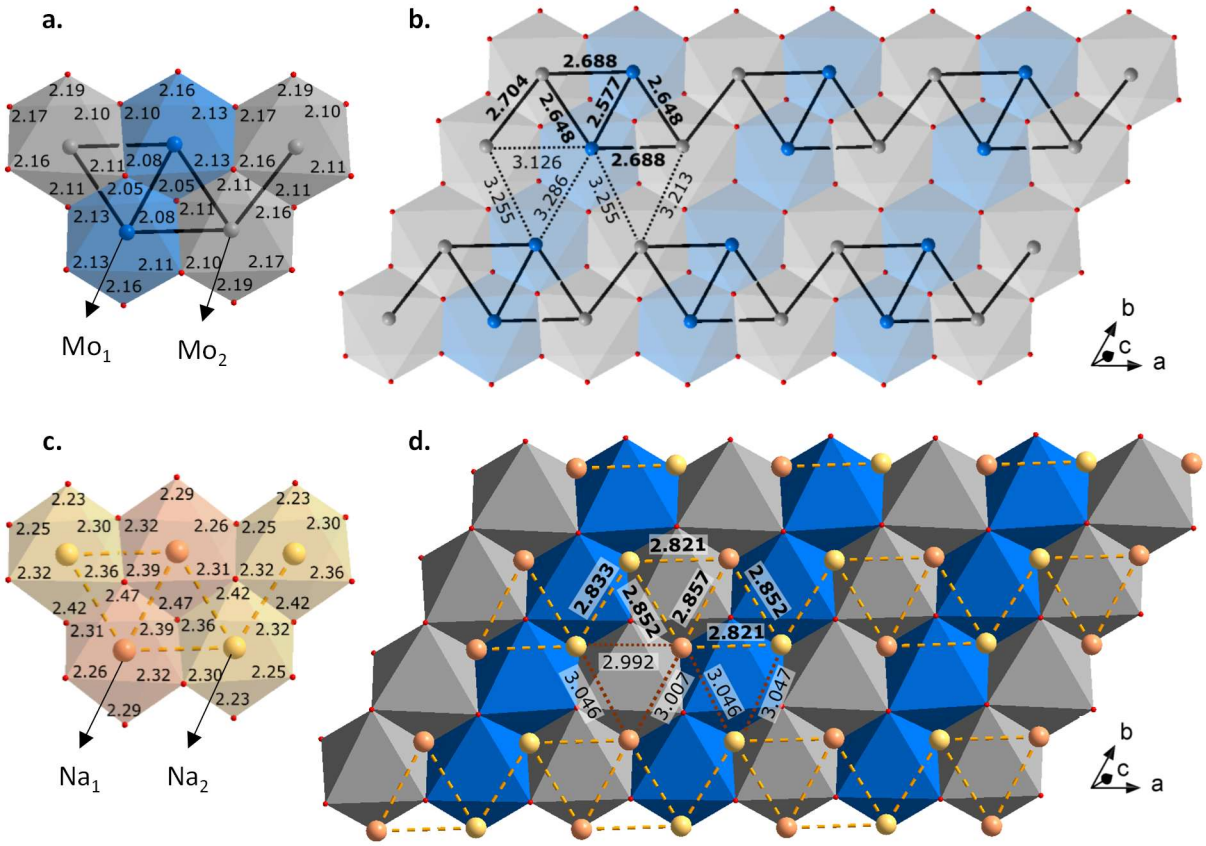

Figure V-9 : **(a)** Mise en évidence du décentrage des atomes de molybdène dans les octaèdres MoO_6. Les distances Mo-O sont reportées pour chaque octaèdre **(b)** Représentation des chaînes de clusters formées par les liaisons Mo-Mo courtes, dont les distances sont précisées **(c)** Les octaèdres NaO_6 sont également légèrement distordus, d'après les distances Na – O **(d)** Distances Na-Na courtes et longues formant le même arrangement que les atomes de molybdène (b).

Tableau V-1 : Paramètres structuraux de la phase O''3 – $NaMoO_2$ affinés par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X synchrotron

Groupe d'espace P-1 a = 5.8115(2) Å, b = 5.8603(3) Å, c = 6.6291(4) Å α = 63.907(3)°, β = 64.154(3)°, γ = 60.620(3)° V = 169.54(2) Å^3, Z = 4, d = 5.9129(6) g.cm^{-3}						
Atome	**Wyckoff**	**Occ.**	**x**	**y**	**Z**	**Biso (Å²)**
Mo1	2i	1	0.4945(1)	0.2219(1)	0.5012(1)	0.4124(1)
Mo2	2i	1	0.0362(1)	0.2061(1)	0.5087(1)	0.4891(1)
Na1	2i	1	0.0074(6)	0.2567(5)	0.9922(6)	0.7815(1)
Na2	2i	1	0.4887(6)	0.2724(5)	0.9846(5)	0.6734(1)
O1	2i	1	0.269(1)	0.979(1)	0.751(1)	0.3250(1)
O2	2i	1	0.223(1)	0.495(1)	0.293(1)	0.0820(1)
O3	2i	1	0.262(1)	0.985(1)	0.261(1)	0.7257(1)
O4	2i	1	0.265(1)	0.527(1)	0.687(1)	0.6723(1)
χ^2 = 2.69, Rp = 9.81, Rwp = 14.12 R_{Bragg} = 2.75						

Tableau V-2 : Distances interatomiques mesurées dans la structure de O''3 – $NaMoO_2$. Les distances longues interchaînes sont écrites en gris.

	distance (Å)		distance (Å)
Mo1-Mo1	2.5767	Na1-Na1	2.8568
	3.2846		3.0071
Mo1-Mo2	2.6881	Na1-Na2	2.8210
	2.6476		2.8515
	3.1255		2.9926
	3.2546		3.0459
Mo2-Mo2	2.7040	Na2-Na2	2.8330
	3.2133		3.0474
Mo1-O1	2.0518	Na1-O1	2.2645
	2.0822		2.2929
Mo1-O2	2.1052	Na1-O2	2.3152
Mo1-O3	2.1312	Na1-O3	2.3211
Mo1-O4	2.1343	Na1-O4	2.3907
	2.1574	Na2-O1	2.2497
Mo2-O1	2.1071	Na2-O2	2.3228
Mo2-O2	2.1000		2.4242
Mo2-O3	2.1056	Na2-O3	2.2983
	2.1651		2.2294
Mo2-O4	2.1679	Na2-O4	2.3568

V.2.3 Calculs ab initio

Le modèle structural déterminé par diffraction des rayons X a été vérifié par des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité)[*]. Ils permettent en particulier de préciser la position des atomes d'oxygène, qui ne peut pas être déterminée exactement par diffraction des rayons X, et ainsi de vérifier la distorsion des octaèdres MoO_6. De plus, grâce à ces calculs, la structure électronique de la phase $NaMoO_2$ peut également être étudiée.

Les énergies totales et la structure électronique ont été calculées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) [172] en utilisant la méthode Projector Augmented Wave (PAW) [173] implémenté dans le programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [174]. La base d'ondes planes utilisée est limitée par une énergie E_{cutoff} de 500 meV et un réseau de points k de 6 x 6 x 6 a été choisi pour décrire la maille de $NaMoO_2$ de manière à ce que l'énergie totale converge en dessous d'un critère de 5 meV / unité formulaire.

Les paramètres de maille et positions atomiques ont été complètement relaxés en utilisant l'approche de spins polarisés à partir des paramètres expérimentaux déterminés par diffraction des rayons X (**Tableau V-1**). Les paramètres structuraux et les distances interatomiques après relaxation sont regroupés respectivement **Tableau V-3** et **Tableau V-4**. La structure optimisée est en accord avec la structure expérimentale. Les arrangements des atomes de molybdène en chaîne de clusters « losange » sont conservés avec des distances Mo – Mo optimisées très proches des valeurs expérimentales. Les positions des atomes d'oxygène, c'est-à-dire la distorsion des octaèdres, sont également confirmées.

[*] En collaboration avec Dany Carlier-Larregaray (ICMCB, Bordeaux)

Tableau V-3 : Paramètres structuraux optimisés par calculs ab initio de la phase O''3 – $NaMoO_2$

Groupe d'espace P-1 a = 5.8212 Å, b = 5.8803 Å, c = 6.6372 Å α = 63.94°, β = 64.22°, γ = 60.80° V = 171 Å^3, Z = 4						
Atome	**Wyckoff**	**Occ.**	**x**	**y**	**z**	**Biso (Å²)**
Mo1	2i	1	0.4930	0.2198	0.5019	1
Mo2	2i	1	0.0387	0.2037	0.5074	1
Na1	2i	1	0.0085	0.2563	0.9912	1
Na2	2i	1	0.4913	0.2715	0.9813	1
O1	2i	1	0.2635	0.9796	0.7575	1
O2	2i	1	0.2262	0.4957	0.2873	1
O3	2i	1	0.2259	0.9873	0.2616	1
O4	2i	1	0.2603	0.5277	0.6901	1

Tableau V-4 : Distances interatomiques mesurées dans la structure optimisée de O''3 – $NaMoO_2$. Les distances longues interchaînes sont écrites en gris.

	distance (Å)		distance (Å)
Mo1-Mo1	2.5572	Na1-Na1	2.8714
	3.3247		3.0134
Mo1-Mo2	2.6461	Na1-Na2	2.8267
	2.6761		2.8825
	3.1473		2.9969
	3.2894		3.0481
Mo2-Mo2	2.6926	Na2-Na2	2.8578
	3.2498		3.0458
Mo1-O1	2.0923	Na1-O1	2.2419
	2.1029		2.2616
Mo1-O2	2.1233	Na1-O2	2.3009
Mo1-O3	2.1552	Na1-O3	2.312
Mo1-O4	2.1719	Na1-O4	2.3710
	2.1899		2.4655
Mo2-O1	2.1188	Na2-O1	2.2517
Mo2-O2	2.1240	Na2-O2	2.2932
	2.2334		2.4260
Mo2-O3	2.0829	Na2-O3	2.2332
	2.1566		2.3240
Mo2 – O4	2.1738	Na2 – O4	2.3535

Les cartes 3D de fonction de localisation des électrons (ELF) [175], directement issues du code VASP [174], ont été tracées **Figure V-10** grâce au logiciel VESTA [176] selon deux valeurs de surface isotropique.

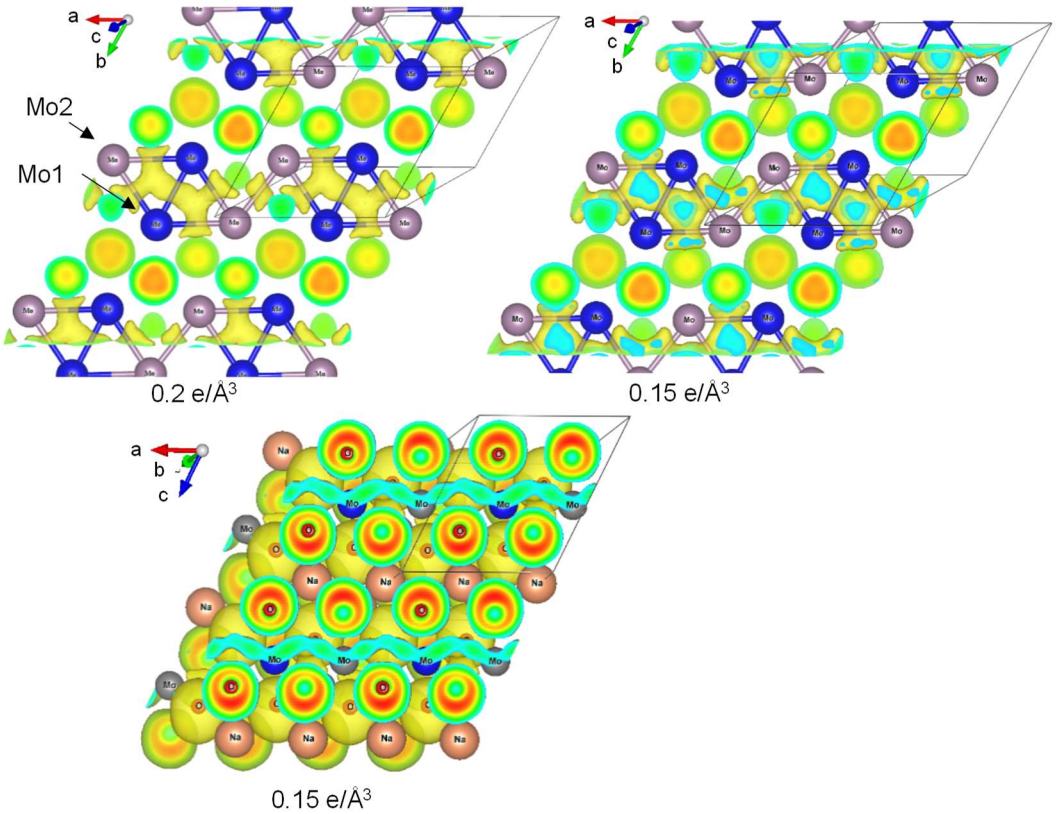

Figure V-10 : Cartes 3D de fonction de localisation des électrons selon différentes valeurs de surface isotropique précisées sous chaque carte.

Une forte densité électronique est observée entre les atomes de molybdène impliqués dans les liaisons Mo - Mo. Elle n'est pas équivalente pour chacun de ces atomes de Mo et est plus forte entre les atomes formant le cluster en losange, qu'entre ceux formant la liaison Mo – Mo reliant les clusters.

La densité électronique au centre des deux triangles formant le losange provient de la recombinaison des orbitales t_{2g} qui stabilise la structure. Cette dernière explique également l'ondulation de la chaîne de cluster observée dans ce modèle. Aucune densité électronique n'est calculée entre les chaînes de clusters.

La formation de clusters dans $NaMoO_2$ peut être expliquée par une distorsion de Peierls [177] associée à l'occupation partielle des orbitales t_{2g} des ions d^3. La même explication a été avancée pour la formation de ces mêmes chaînes de clusters dans ReS_2, $ReSe_2$ et MMo_2S_4 (M = Co, Fe) [164,168].

D'après les calculs effectués pour une phase O3-$NaMoO_2$ de structure hexagonale (a = 2.8912 Å, c = 17.4217 Å) idéale sans clusters (d_{Mo-Mo} = 2.8912 Å), la formation de chaînes de clusters « losange » permet de stabiliser la structure de 600 meV par unité formulaire (**Figure V-11**). D'après Rocquefelte et al., la formation de ces chaînes de clusters dans $LiMoS_2$ est également énergétiquement favorable et proviendrait d'une onde de densité de charge [170].

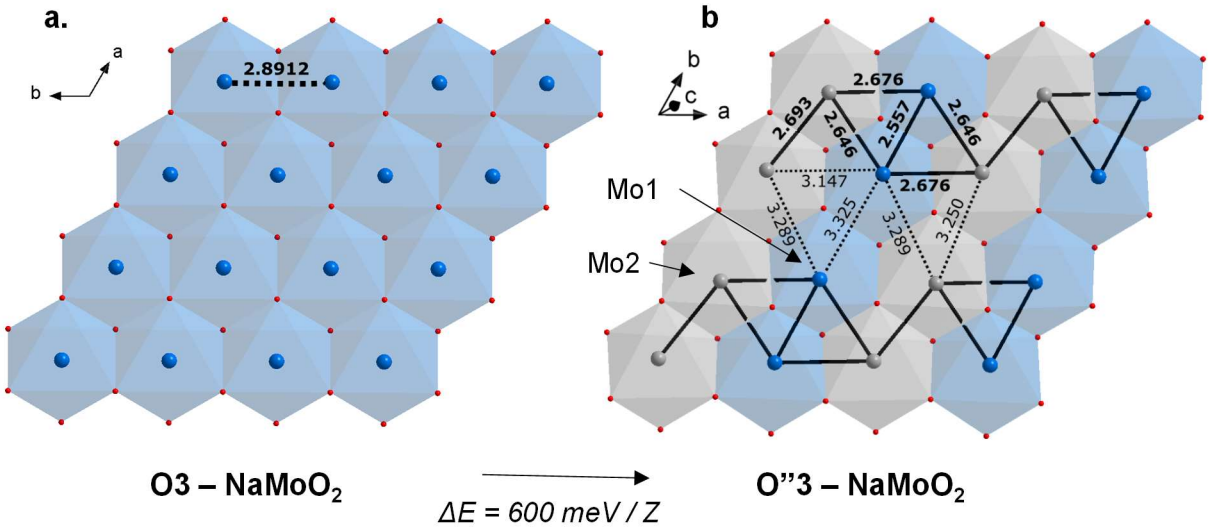

Figure V-11 : Comparaison de l'arrangement des atomes de molybdène des feuillets dans la structure hexagonale O3-$NaMoO_2$ (a) et dans la structure triclinique O''3-$NaMoO_2$ (b). Les distances Mo – Mo optimisées (en Å) sont reportées.

La structure électronique du matériau $NaMoO_2$ a été étudiée à partir des densités d'états électroniques tracées **Figure V-12**.

Pour le calcul des densités d'états électroniques (DOS) partielles autour des ions de molybdène, une sphère de rayon de 0.6 Å a été utilisée. Elle permet de mieux décrire le volume d'intégration pour le calcul des charges partielles.

Bien que les calculs aient été faits en considérant les spins polarisés avec des moments magnétiques sur chaque site de Mo, les calculs ont convergé vers un matériau diamagnétique en raison de la formation des liaisons Mo-Mo. Ainsi les densités d'états bas spin sont équivalentes à celles en haut spin. Les densités d'états totales et partielles pour chaque atome de molybdène sont représentées **Figure V-12**.

Enfin un gap de 1.1 eV a été calculé par GGA entre les orbitales t_{2g} entièrement remplies et e_g* vides. Ce matériau est donc prédit semi-conducteur.

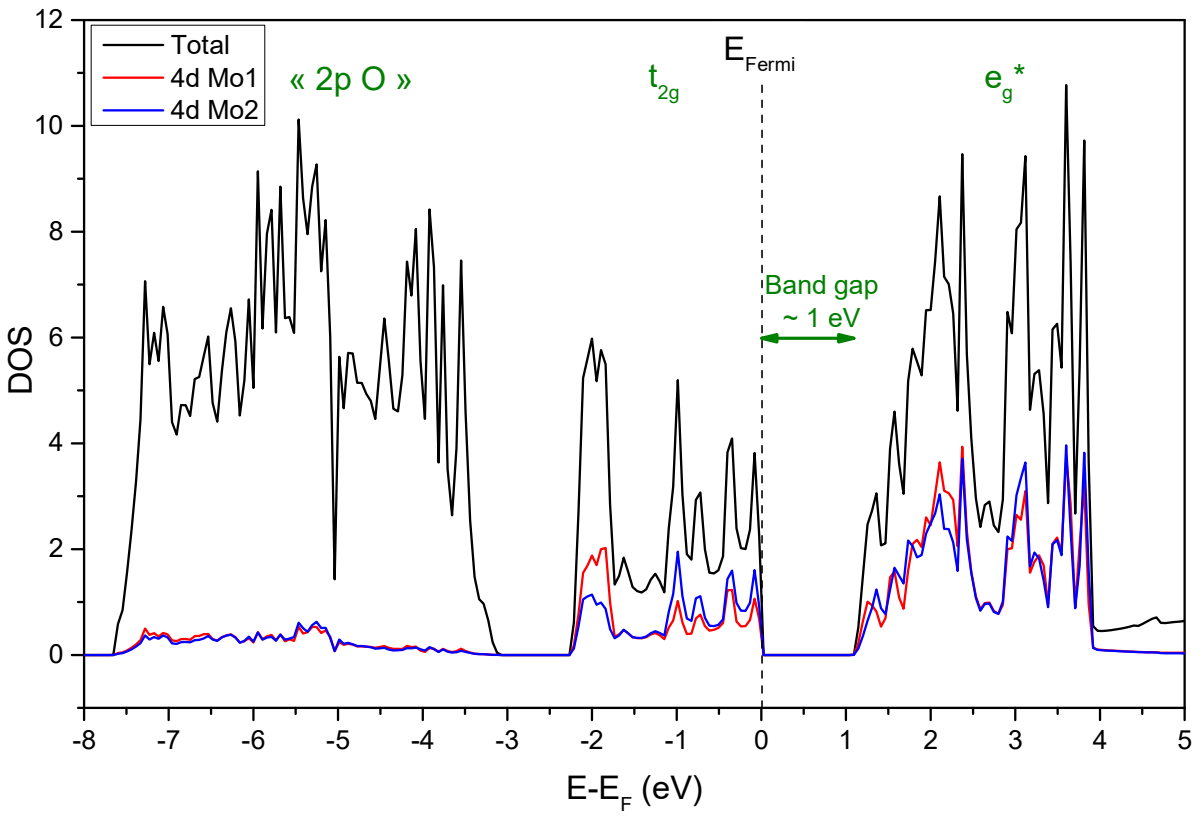

Figure V-12 : Densités d'états (DOS) totales et partielles calculées pour la phase $NaMoO_2$. Le trait en pointillé vertical indique la position du niveau de Fermi.

V.2.4 Caractérisation électrochimique

La phase $NaMoO_2$ bien cristallisée a été étudiée en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium : Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $NaMoO_2$ + noir de carbone + Teflon (88 : 10 : 2 ratio en masse).

La courbe galvanostatique du premier cycle entre 1 V et 2.5 V est représentée en bleu **Figure V-13**. Le potentiel initial $E_0 \approx 1$ V est situé sur le plateau de potentiel entre $Na_{0.82}MoO_2$ et $NaMoO_2$ à cause de la réaction du matériau réducteur avec l'électrolyte. La longueur du plateau initial dépend de la batterie.

Contrairement à la courbe galvanostatique lisse de la batterie faite à partir de $NaMoO_2$ mal cristallisé à l'électrode positive (**Figure V-5**), celle-ci présente de nombreuses transitions et notamment des sauts de potentiels. Ces derniers sont identiques à ceux observés sur la courbe galvanostatique de la batterie faite à partir de la phase $Na_{0.63}MoO_2$ représentée en pointillé **Figure V-13**.

L'allure de la courbe de la batterie faite à partir de $NaMoO_2$ confirme que la réaction de synthèse consiste en l'intercalation du sodium dans la structure lamellaire existante de $Na_{0.63}MoO_2$ sans créer de défauts d'empilements. Les réarrangements structuraux conduisant à plusieurs phases Na_xMoO_2 particulières, qui ont été détaillés Chapitre III, peuvent donc se produire.

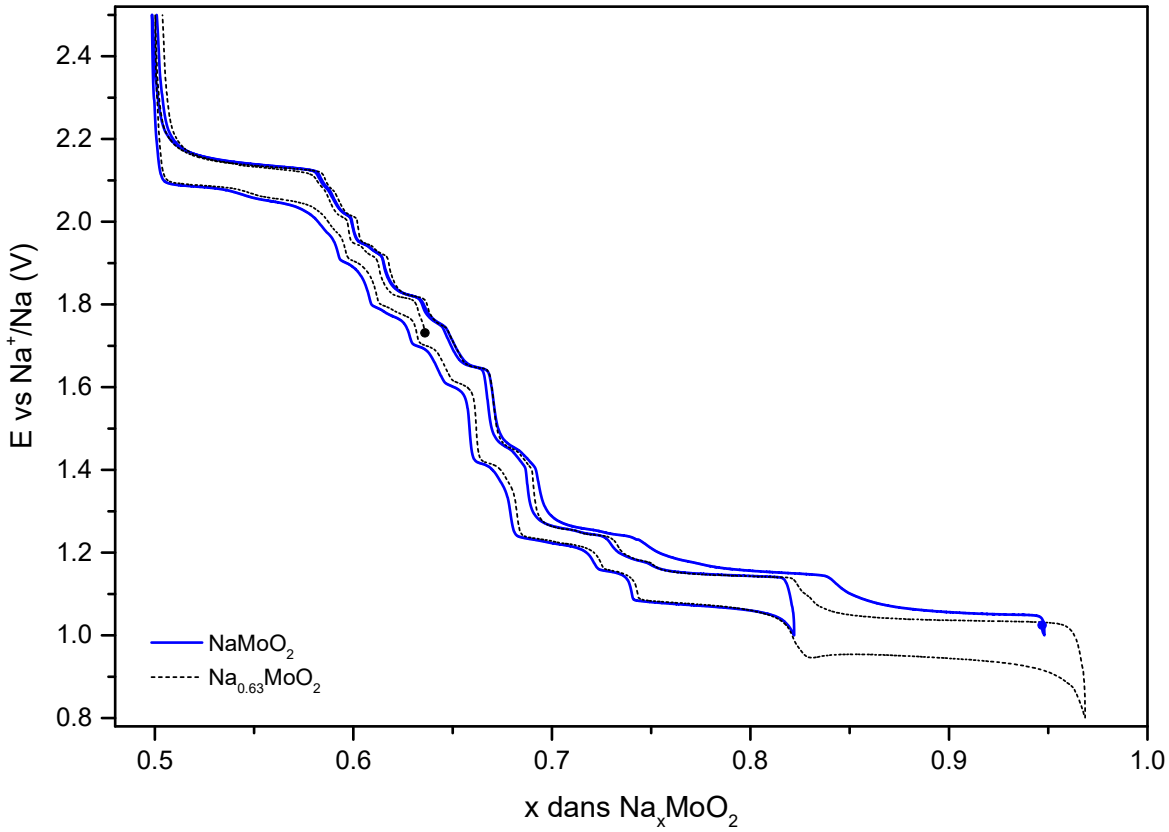

Figure V-13 : Cyclage galvanostatique de la batterie faite à partir de $NaMoO_2$ (traits pleins bleus) et Na0.63MoO2 (pointillés noir) entre 2.5 V et 1 V et 0.8 V respectivement. Les potentiels initiaux sont indiqués par un cercle.

Il a été montré précédemment que la phase $NaMoO_2$ bien cristallisée possède une structure de type O''3. Les transitions observées au cours du cyclage de la batterie étant topotactiques, ce résultat confirme que les phases Na_xMoO_2 étudiées chapitre III et IV possèdent une structure O'3/O''3 ou P'3/P''3.

V.2.5 Propriétés physiques de la phase O''3 – $NaMoO_2$

La présence de liaisons Mo-Mo dans le feuillet pourrait être à l'origine de propriétés particulières. Des mesures de conductivité et de magnétisme ont été effectuées sur ce matériau afin de mettre en évidence l'influence de ces chaînes de clusters « losange » sur les propriétés physiques du matériau.

V.2.5.1 Mesures électriques

La résistivité de la phase $NaMoO_2$ est mesurée par la méthode des quatre pointes* (voir Chapitre II) entre 104 K et 317 K (**Figure V-14**). Malheureusement l'étanchéité de la cellule utilisée pour les mesures à hautes températures n'est pas suffisante pour étudier la phase $NaMoO_2$ qui réagit au cours de la mesure.

La résistivité du matériau diminue lorsque la température augmente, passant de ~ 2.10^5 Ω.cm à 104 K à ~ 235 Ω.cm à 317 K. A température ambiante, la résistivité mesurée est de 290 Ω.cm. Cette évolution de la résistivité avec la température est significative d'un comportement semi-conducteur pour le matériau $NaMoO_2$. Ce résultat était attendu suite aux calculs DFT montrant la formation d'un band gap (**Figure V-12**). L'évolution de la conductivité en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius (**Équation V-1**), comme il est attendu pour les semi-conducteurs.

Équation V-1 : Evolution de la conductivité avec la température T d'un semi-conducteur selon la loi d'Arrhenius, tel que E_A l'énergie d'activation, K_B la constante de Boltzmann ($1.381.10^{-23}$ $J.K^{-1}$) et σ_0 une constante.

$$\sigma = \sigma_0 . e^{-\frac{Ea}{K_B T}}$$

Une transition autour de 175 K est visible sur la courbe ρ = f(T) et log σ = 1000/T. Elle se traduit par un grand changement d'énergie d'activation. Entre 286 K et 204 K, la régression linéaire selon la loi d'Arrhenius donne Ea = 0.035 eV et σ_0 = 0.013 $S.cm^{-1}$, alors qu'entre 162 K et 104 K, ces valeurs sont Ea = 0.123 eV et σ_0 = 4.125 $S.cm^{-1}$. Cette différence d'énergie d'activation dans ces deux domaines de températures pourrait s'expliquer par l'activation d'une onde de densité de charge à 175 K [178].

Le comportement semi-conducteur et ses faibles valeurs d'énergie d'activation sont cohérents avec la présence de liaisons Mo-Mo dans la structure. De telles observations ont également été faites pour les composés ReS_2 et $ReSe_2$ (Ea = 0.2 eV entre 110 et 300 K) [160] ainsi que MMo_2S_4 (M = Co, Fe) (Ea = 0.11 eV entre 80 et 500 K) [179].

* En collaboration avec Rodolphe Decourt (ICMCB)

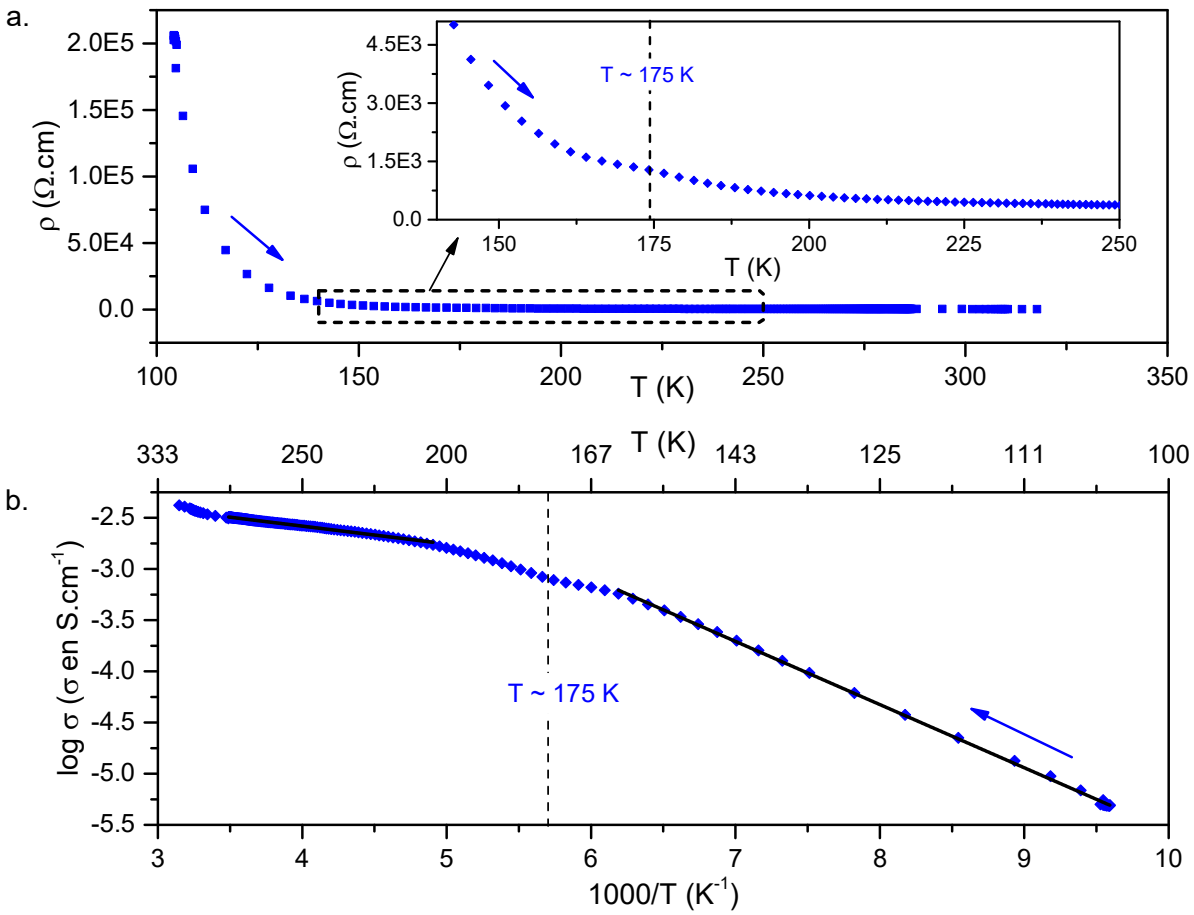

Figure V-14 : (a) Résistivité de $NaMoO_2$ à basse température (100 K – 318 K). En encart un zoom montre une transition autour de 175 K. (b) Régression linéaire de log σ = 1000/T selon la loi d'Arrhenius entre 286 K et 204 K (R^2 = 0.997) et 162 K et 104 K (R^2 = 0.999). Une transition est visible autour de 175 K.

V.2.5.2 Mesures magnétiques

L'évolution de la susceptibilité magnétique du matériau $NaMoO_2$ mesurée sous un champ de 10 KOe ne montre aucune transition entre 5 K et 100 K et est parfaitement réversible (**Figure V-15**). La légère différence entre les courbes mesurées en mode Field Cooled (FC) et Zero Field Cooled (ZFC) entre 45 K et 60 K est due à la présence de traces d'oxygène dans le SQUID.

L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température suit un comportement paramagnétique car la susceptibilité inverse varie linéairement avec la température. Un changement de pente est observé autour de 53 K.

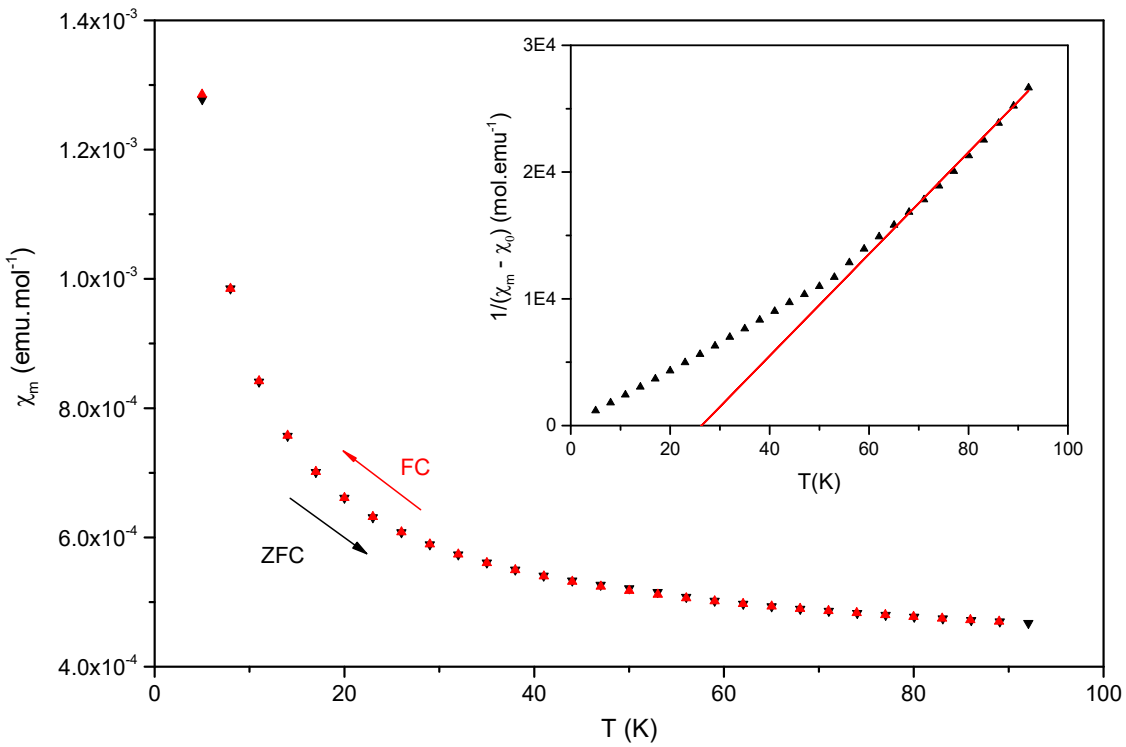

Figure V-15 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. L'encart montre l'évolution de la susceptibilité inverse.

Un affinement est effectué entre 60 K et 100 K en considérant un paramagnétisme de Curie-Weiss, d'après la relation **Équation V-2**, avec χ_0 = 4.31.10^{-4} uem.mol^{-1}, θ = 26.31 K et C = 2.49.10^{-3} K.uem/mol (R^2 = 0.997).

Équation V-2 : Variation thermique de la susceptibilité pour le paramagnétisme de Curie-Weiss. Θ étant la température de Curie-Weiss, C constante de curie et χ_0 la somme des contributions des susceptibilités de Pauli et diamagnétiques.

$$\chi_{exp} = \frac{C}{T-\theta} + \chi_0$$

La constante de Curie théorique calculée pour un régime parfaitement paramagnétique, en ne considérant que la contribution des spins Mo^{3+} est de 1.875 K.uem/mol.

La valeur de la constante de curie mesurée très nettement inférieure à la valeur théorique, est cohérente avec la structure de $NaMoO_2$ qui présente des chaînes de clusters dans les feuillets [MoO_2]. En effet chaque molybdène Mo^{3+} (configuration $4d^3$) forme trois liaisons avec ses voisins. Chacun de ses électrons participe donc à une liaison. Les composés ReS_2 et $ReSe_2$ présentant les mêmes arrangements sont d'ailleurs diamagnétiques [160]. De plus les calculs ab inito détaillés paragraphe V.2.3 convergent également vers un composé diamagnétique à 0 K.

V.3 Conclusion concernant $NaMoO_2$

La phase $NaMoO_2$ obtenue par réaction du sodium métallique sur le précurseur MoO_2 est nanocristalline et possède une structure lamellaire désordonnée. Les défauts d'empilement empêchent les réarrangements structuraux conduisant à l'existence de phases Na_xMoO_2 particulières au cours de l'intercalation et désintercalation électrochimique du sodium. Cette phase se décomposant à 475 °C, l'amélioration de la cristallinité par recuit n'est pas possible, d'où l'exploration d'une autre synthèse à partir de $Na_{0.63}MoO_2$.

La phase $Na_{0.63}MoO_2$ possédant déjà une structure lamellaire, la réaction du sodium métallique sur ce précurseur, n'est en fait qu'une simple réaction d'intercalation du sodium entre les feuillets [MoO_2]. La phase obtenue est alors bien cristallisée. Sa structure triclinique est caractérisée par l'arrangement des ions molybdène Mo^{3+} ($4d^3$) en chaînes de clusters en forme de losange dans les feuillets [MoO_2], dont la stabilité a été confirmée par calculs ab inito. Il s'agit de la première mise en évidence d'un tel arrangement dans un oxyde. Il confère au matériau un comportement semi-conducteur et un faible paramagnétisme. L'intercalation et désintercalation électrochimique à partir de cette phase $NaMoO_2$ ordonnée conduit à la formation des mêmes phases Na_xMoO_2 particulières que celles observés à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ en tant qu'électrode positive dans la batterie au sodium, en raison du caractère topotactique des transitions mises en jeu.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont permis d'établir le diagramme de phase détaillé du système Na_xMoO_2 pour des taux de sodium $1/4 < x \leq 1$.

Il a dans un premier temps été montré que l'intercalation/désintercalation électrochimique du sodium dans la phase initiale $Na_{0.63}MoO_2$ est réversible entre $0.28 \leq x \leq 1/2$ et $1/2 \leq x \leq 0.97$. L'aspect très accidenté des courbes galvanostatiques suggère de multiples transitions structurales au cours du cyclage de la batterie, en particulier dans le domaine de composition $1/2 \leq x \leq 3/4$. Notamment de nombreux sauts de potentiel sont visibles et sont associés à la présence de phases particulières Na_xMoO_2 pour lesquelles des mises en ordre peuvent se produire dans la structure.

Les transitions structurales se produisant au cours du cyclage ont été identifiées par diffraction des rayons X *in situ.* Quatorze phases Na_xMoO_2 ont ainsi été repérées entre $1/4 < x < 1$ pour les compositions suivantes : x = 1/3*, 0.37, 1/2*, 0.55, 0.60*, 0.615*, 0.635*, 0.65*, 2/3**, 0.684*, 0.72*, 3/4*, 0.82*, ~0.9. Parmi elles, douze présentent des pics de surstructure (*) ou de modulation (**) provenant de mises en ordre dans la structure. La tendance à la formation de liaisons Mo-Mo est observée principalement pour les ions Mo^{3+} ($4d^3$). En effet, le plus grand nombre de phases particulières est observées pour le domaine de composition $½ < x < ¾$, dont les limites sont ½ Mo^{3+} + ½ Mo^{4+} et ¾ Mo^{3+} ¼ Mo^{4+}. On peut penser que ce sont ces rapports $Mo^{3+/}Mo^{4+}$ qui présentent la plus grande possibilité d'arrangement présentant des liaisons Mo^{3+}-Mo^{3+}. La variation de ce rapport au cours du cyclage serait à l'origine des différentes surtstructures et modulation qui caractérisent les phases particulières Na_xMoO_2.

Une distorsion triclinique de la maille a de plus mise été en évidence dans le domaine de composition $0.57 \leq x < 0.75$. Il s'agit à notre connaissance de la première fois qu'une distorsion triclinique est reportée à température ambiante dans un système Na_xMO_2. Elle a donc été associée à la présence d'atomes de molybdène dans la structure et plus particulièrement à la formation de liaisons Mo-Mo covalentes, comme cela a été reporté dans de nombreuses structures d'oxydes ou sulfures de molybdène (Chapitre I, I.3.4).

Des mises en ordre sodium/lacunes, telles qu'il est couramment observé dans les systèmes Na_xMO_2, ainsi que des arrangements des atomes de molybdène dans le feuillet sont alors attendus dans chacune des phases particulières Na_xMoO_2.

Afin d'identifier les mises en ordres cationiques et leur influence sur leurs propriétés physiques, plusieurs phases particulières Na_xMoO_2 ont été étudiées : « $Na_{1/2}MoO_2$ » et « $Na_{2/3}MoO_2$ » et « Na_1MoO_2 ».

La caractérisation structurale des phases désintercalées, « $Na_{1/2}MoO_2$ » et « $Na_{2/3}MoO_2$ », obtenues par synthèse potentiostatique, n'a pas pu conduire à la détermination d'un modèle structural mais a permis mettre en évidence la complexité de leur structure.

En effet, pour « $Na_{1/2}MoO_2$ », la présence de deux phases au sein du matériau ne permet pas de déterminer sa structure mais nos données expérimentales de diffraction des rayons X et analyse par fonction de distribution de paires ne correspondent pas au modèle de chaînes en zig-zag infinies de liaisons Mo-Mo reporté dans littérature. Elles suggèrent un arrangement des atomes de molybdène dans le feuillet différent dont la recherche est en cours.

Concernant la phase « $Na_{2/3}MoO_2$ », la caractérisation par diffraction des électrons confirme la structure modulée du matériau caractérisée par un vecteur de modulation selon les trois directions a, b et c. Ce dernier ne permet cependant pas d'indexer le diagramme de diffraction des rayons X haute-résolution suite vraisemblablement à la réactivité du matériau lors de l'analyse par microscopie. Aucun modèle structural n'a pu être déterminé pour le moment mais la présence de liaisons Mo-Mo dans les feuillets serait cohérente avec le caractère semi-conducteur du composé et les faibles valeurs de magnétisme mesurées.

Le composé $NaMoO_2$ obtenu par réaction de la vapeur de sodium sur MoO_2, tel que reporté dans la littérature [30], est constitué de grains nanométriques de structure désordonnée. En revanche, l'intercalation chimique du sodium entre les feuillets de la phase lamellaire $Na_{0.63}MoO_2$ conduit à un matériau de structure ordonnée triclinique de type O''3. La formation de liaisons Mo-Mo s'arrangeant en chaînes de clusters Mo_4 en forme de losange dans les feuillets [MoO_2] a été déterminée par affinement par la méthode de Rietveld de données de diffraction des rayons X synchrotron. Il s'agit de la première fois qu'un tel arrangement est mis en évidence dans un oxyde et sa stabilité a été confirmé par calculs DFT. Il confère au matériau un caractère semi-conducteur et très peu magnétique. Aucune transition dans les propriétés physiques n'est observée dans le domaine de température étudié. Cette phase Na_1MoO_2 donne un exemple de la complexité des arrangements structuraux pouvant se produire dans les phases particulières Na_xMoO_2 formées au cours du cyclage de la batterie.

Cette étude sera ensuite étendue à d'autres compositions particulières Na_xMoO_2 afin de découvrir de nouveaux matériaux et de contribuer à la compréhension de la relation existant dans les oxydes lamellaires entre la composition, la structure et les propriétés physiques.

Références bibliographiques

(1) Parant, J.-P.; Olazcuaga, R.; Devalette, M.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1971**, *3* (1), 1–11.
(2) Delmas, C.; Braconnier, J.-J.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *Solid State Ion.* **1981**, *3/4*, 165–169.
(3) Abraham, K. M. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (4), 1189.
(4) Braconnier, J.-J.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 993–1000.
(5) Molenda, J.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *Solid State Ion.* **1983**, *9*, 431–435.
(6) Maazaz, A.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1* (1), 45–51.
(7) Kikkawa, S.; Miyazaki, S.; Koizumi, M. *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 373–377.
(8) Mendiboure, A.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 323–331.
(9) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (8), 947–958.
(10) Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K. B.; Carretero-González, J.; Rojo, T. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (3), 5884.
(11) Palomares, V.; Casas-Cabanas, M.; Castillo-Martínez, E.; Han, M. H.; Rojo, T. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2312.
(12) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11636–11682.
(13) Kubota, K.; Komaba, S. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2538–A2550.
(14) Han, M. H.; Gonzalo, E.; Singh, G.; Rojo, T. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (1), 81–102.
(15) Sawicki, M.; Shaw, L. L. *RSC Adv* **2015**, *5* (65), 53129–53154.
(16) Kundu, D.; Talaie, E.; Duffort, V.; Nazar, L. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3431–3448.
(17) Xiang, X.; Zhang, K.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (36), 5343–5364.
(18) Wang, L. P.; Yu, L.; Wang, X.; Srinivasan, M.; Xu, Z. J. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (18), 9353–9378.
(19) Terasaki, I.; Sasago, Y.; Uchinokura, K. *Phys. Rev. B* **1997**, *56* (20), 685–687.
(20) Takada, K.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Izumi, F.; Dilanian, R. A.; Sasaki, T. *Nature* **2003**, *422* (6927), 53657.
(21) Berthelot, R.; Carlier, D.; Delmas, C. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (1), 74–80.
(22) Didier, C.; Guignard, M.; Denage, C.; Szajwaj, O.; Ito, S.; Saadoune, I.; Darriet, J.; Delmas, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14* (5), A75–A78.
(23) Didier, C.; Guignard, M.; Darriet, J.; Delmas, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (20), 11007–11016.
(24) Guignard, M.; Didier, C.; Darriet, J.; Bordet, P.; Elkaïm, E.; Delmas, C. *Nat. Mater.* **2012**, *12* (1), 74–80.
(25) Hubert, P.-H. *Compte Rendus Académie Sci. Paris Sér. C* **1966**, No. 262, 1189.
(26) Reau, J.-M.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *Bull. Société Chim. Fr.* **1970**, *11* (619), 3827–3829.
(27) Hirano, S.; Kozima, M.; Naka, S. *Toyota Kenkyu Hokoku* **1984**, *37*, 32–38.
(28) Tarascon, J. M.; Hull, G. W. *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 85–96.
(29) McCarley, R. E.; Lii, K.-H.; Edwards, P. A.; Brough, L. F. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 17–24.

(30) Ringenbach, C.; Kessler, H.; Hattener, A. *Compte Rendus Séances Académie Sci. Sér. C* **1969**, *269*, 1394.
(31) Goldsztaub, M. S. *Compte Rendus Académie Sci. Paris* **1933**, *196*, 280–282.
(32) Takeda, Y.; Nakahara, K.; Nishijima, M.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takano, M. *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29* (6), 659–666.
(33) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *Physica* **1980**, *99B*, 81–85.
(34) Jansen, M.; Hoppe, R. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *399* (2), 163–169.
(35) Velikokhatnyi, O. I.; Chang, C.-C.; Kumta, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (9), A1262.
(36) Ouyang, Z. W.; Xia, N. M.; Sheng, S. S.; Chen, J.; Xia, Z. C.; Rao, G. H.; Zheng, X. H. *Phys. Rev. B* **2011**, *83* (9).
(37) Chappel, E.; Núñez-Regueiro, M. D.; Chouteau, G.; Isnard, O.; Darie, C. *Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst.* **2000**, *17* (4), 615–622.
(38) Han, M. H.; Gonzalo, E.; Casas-Cabanas, M.; Rojo, T. *J. Power Sources* **2014**, *258*, 266–271.
(39) Fouassier, C.; Matejka, G.; Reau, J.-M.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 532–537.
(40) Viciu, L.; Bos, J. W. G.; Zandbergen, H. W.; Huang, Q.; Foo, M. L.; Ishiwata, S.; Ramirez, A. P.; Lee, M.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (17).
(41) Komaba, S.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Shimizu, T.; Takei, C.; Takada, S.; Hokura, A.; Nakai, I. ECS, 2009; pp 43–55.
(42) Chen, C.-Y.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R.; Fukunaga, A.; Sakai, S.; Nitta, K.; Inazawa, S. *J. Power Sources* **2013**, *237*, 52–57.
(43) Zhou, Y.-N.; Ding, J.-J.; Nam, K.-W.; Yu, X.; Bak, S.-M.; Hu, E.; Liu, J.; Bai, J.; Li, H.; Fu, Z.-W.; Yang, X.-Q. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (37), 11130.
(44) Robert D., S.; Ronald C., R. *Nature* **1964**, *202*, 1000–1001.
(45) Shimono, T.; Tanabe, D.; Kobayashi, W.; Moritomo, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, *82* (8), 83601.
(46) Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J.; Sánchez, L.; Santos Peña, J.; Aranda, M. A. G. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (4), 1142–1147.
(47) Yabuuchi, N.; Yoshida, H.; Komaba, S. *Electrochemistry* **2012**, *80* (10), 716–719.
(48) Lee, E.; Brown, D. E.; Alp, E. E.; Ren, Y.; Lu, J.; Woo, J.-J.; Johnson, C. S. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6755–6764.
(49) Kim, S.; Ma, X.; Ong, S. P.; Ceder, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (44), 15571.
(50) Szajwaj, O.; Gaudin, E.; Weill, F.; Darriet, J.; Delmas, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (19), 9147–9154.
(51) Didier, C.; Guignard, M.; Suchomel, M. R.; Carlier, D.; Darriet, J.; Delmas, C. *Chem. Mater.* **2016**.
(52) Foo, M. L.; Wang, Y.; Watauchi, S.; Zandbergen, H. W.; He, T.; Cava, R. J.; Ong, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24).
(53) Alloul, H.; Mukhamedshin, I. R.; Collin, G.; Blanchard, N. *EPL Europhys. Lett.* **2008**, *82* (1), 17002.
(54) Lee, K.-W.; Pickett, W. E. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (9).
(55) Zandbergen, H. W.; Foo, M.; Xu, Q.; Kumar, V.; Cava, R. J. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (2).
(56) Shu, G. J.; Prodi, A.; Chu, S. Y.; Lee, Y. S.; Sheu, H. S.; Chou, F. C. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (18).
(57) Shu, G. J.; Chou, F. C. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (5).

(58) Pai, W. W.; Huang, S. H.; Meng, Y. S.; Chao, Y. C.; Lin, C. H.; Liu, H. L.; Chou, F. C. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (20).
(59) Onoda, M.; Ikeda, T. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19* (18), 186213.
(60) Mukhamedshin, I. R.; Alloul, H. *Phys. B Condens. Matter* **2015**, *460*, 58–63.
(61) Igarashi, D.; Miyazaki, Y.; Kajitani, T.; Yubuta, K. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (18).
(62) Platova, T. A.; Mukhamedshin, I. R.; Alloul, H.; Dooglav, A. V.; Collin, G. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (22).
(63) Chou, F. C.; Chu, M.-W.; Shu, G. J.; Huang, F.-T.; Pai, W. W.; Sheu, H. S.; Lee, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (12).
(64) Huang, F.-T.; Gloter, A.; Chu, M.-W.; Chou, F. C.; Shu, G. J.; Liu, L.-K.; Chen, C. H.; Colliex, C. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (12).
(65) Huang, Q.; Foo, M. L.; Pascal, R. A.; Lynn, J. W.; Toby, B. H.; He, T.; Zandbergen, H. W.; Cava, R. J. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (18).
(66) Roger, M.; Morris, D. J. P.; Tennant, D. A.; Gutmann, M. J.; Goff, J. P.; Hoffmann, J.-U.; Feyerherm, R.; Dudzik, E.; Prabhakaran, D.; Boothroyd, A. T.; Shannon, N.; Lake, B.; Deen, P. P. *Nature* **2007**, *445* (7128), 631–634.
(67) Huang, F.-T.; Shu, G. J.; Chu, M.-W.; Kuo, Y. K.; Lee, W. L.; Sheu, H. S.; Chou, F. C. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (14).
(68) Shu, G. J.; Huang, F.-T.; Chu, M.-W.; Lin, J.-Y.; Lee, P. A.; Chou, F. C. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (1).
(69) Feyerherm, R.; Dudzik, E.; Valencia, S.; Wolter, A. U. B.; Milne, C. J.; Landsgesell, S.; Alber, D.; Argyriou, D. N. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (2).
(70) Wu, D.; Li, X.; Xu, B.; Twu, N.; Liu, L.; Ceder, G. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (1), 195–202.
(71) Toumar, A. J.; Ong, S. P.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Ceder, G. *Phys. Rev. Appl.* **2015**, *4* (6).
(72) Zhang, P.; Capaz, R. B.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (15).
(73) Meng, Y. S.; Hinuma, Y.; Ceder, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (10), 104708.
(74) Huang, F.-T.; Chu, M.-W.; Shu, G. J.; Sheu, H. S.; Chen, C. H.; Liu, L.-K.; Lee, P. A.; Chou, F. C. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (1).
(75) 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. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (6), 586–592.
(76) Shu, G. J.; Lee, W. L.; Huang, F.-T.; Chu, M.-W.; Lee, P. A.; Chou, F. C. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (5).
(77) Choy, T.-P.; Galanakis, D.; Phillips, P. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (7).
(78) Gašparović, G.; Ott, R. A.; Cho, J.-H.; Chou, F. C.; Chu, Y.; Lynn, J. W.; Lee, Y. S. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (4).
(79) Ning, F. L.; Golin, S. M.; Ahilan, K.; Imai, T.; Shu, G. J.; Chou, F. C. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (8).
(80) Yang, H. X.; Xiao, R. J.; Ma, C.; Tian, H. T.; Wu, D.; Li, J. Q. *Solid State Commun.* **2007**, *142* (12), 718–722.
(81) Bobroff, J.; Lang, G.; Alloul, H.; Blanchard, N.; Collin, G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (10).
(82) Julien, M.-H.; de Vaulx, C.; Mayaffre, H.; Berthier, C.; Horvatić, M.; Simonet, V.; Wooldridge, J.; Balakrishnan, G.; Lees, M. R.; Chen, D. P.; Lin, C. T.; Lejay, P. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (9).
(83) Meng, Y. S.; Van der Ven, A.; Chan, M. K. Y.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (17).
(84) Alloul, H.; Mukhamedshin, I. R.; Platova, T. A.; Dooglav, A. V. *EPL Europhys. Lett.* **2009**, *85* (4), 47006.

(85) Guignard, M.; Carlier, D.; Didier, C.; Suchomel, M. R.; Elkaïm, E.; Bordet, P.; Decourt, R.; Darriet, J.; Delmas, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1538–1548.
(86) Onoda, M. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (14), 145205.
(87) Zhao, J.; Zhao, L.; Dimov, N.; Okada, S.; Nishida, T. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (5), A3077–A3081.
(88) Kubota, K.; Ikeuchi, I.; Nakayama, T.; Takei, C.; Yabuuchi, N.; Shiiba, H.; Nakayama, M.; Komaba, S. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (1), 166–175.
(89) Komaba, S.; Takei, C.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Yabuuchi, N. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (3), 355–358.
(90) Ding, J.-J.; Zhou, Y.-N.; Sun, Q.; Fu, Z.-W. *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 85–88.
(91) Xia, X.; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15* (1), A1–A4.
(92) Nohira, T.; Ishibashi, T.; Hagiwara, R. *J. Power Sources* **2012**, *205*, 506–509.
(93) Bucher, N.; Hartung, S.; Nagasubramanian, A.; Cheah, Y. L.; Hoster, H. E.; Madhavi, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (11), 8059–8065.
(94) Ma, X.; Chen, H.; Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (12), A1307–A1312.
(95) Kikkawa, S.; Miyazaki, S.; Koizumi, M. *J. Power Sources* **1985**, *14* (1), 231–234.
(96) Rai, A. K.; Anh, L. T.; Gim, J.; Mathew, V.; Kim, J. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (1), 2411–2417.
(97) Baster, D.; Maziarz, W.; Świerczek, K.; Stokłosa, A.; Molenda, J. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19* (12), 3605–3612.
(98) Hamani, D.; Ati, M.; Tarascon, J.-M.; Rozier, P. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (9), 938–941.
(99) Molenda, J.; Stokłosa, A. *Solid State Ion.* **1990**, *38*, 1–4.
(100) Vassilaras, P.; Ma, X.; Li, X.; Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *160* (2), A207–A211.
(101) Carlier, D.; Cheng, J. H.; Berthelot, R.; Guignard, M.; Yoncheva, M.; Stoyanova, R.; Hwang, B. J.; Delmas, C. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (36), 9306.
(102) Chou, F. C.; Abel, E. T.; Cho, J. H.; Lee, Y. S. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66* (1), 155–160.
(103) Colson, S.; Szu, S.; Klein, L.; Tarason, J. *Solid State Ion.* **1991**, *46* (3–4), 283–289.
(104) Colson, S. *Solid State Ion.* **1992**, *58* (1–2), 163–172.
(105) Aleandri, L. E., Synthesis and Characterization of reduced ternary alkali metal molybdenum oxides, Iowa State University, **1987**.
(106) Burdett, J. K.; Hughbanks, T. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (12), 1741–1750.
(107) Lamfers, H. J.; Meetsma, A.; Wiegers, G. A.; de Boer, J. L. *J. Alloys Compd.* **1996**, *241*, 34–39.
(108) Ben-Kamel, K.; Amdouni, N.; Groult, H.; Mauger, A.; Zaghib, K.; Julien, C. M. *J. Power Sources* **2012**, *202*, 314–321.
(109) Kim, D. S.; Ozawa, T. C.; Fukuda, K.; Ohshima, S.; Nakai, I.; Sasaki, T. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (11), 2700–2702.
(110) Tkachenko, E. A.; Fedorov, P. P. *Inorg. Mater.* **2003**, *39* (1), S25–S52.
(111) Simon, A. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1915), 1285–1299.
(112) Sokolov, M. N.; Naumov, N. G.; Samoylov, P. P.; Fedin, V. P. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 271–310.
(113) Peña, O. *Phys. C Supercond. Its Appl.* **2015**, *514*, 95–112.
(114) Torardi, C. C. , Some reduced ternary and quaternary oxides of molybdenum containing strong metal-metal bonds, Iowa State University, **1981**.
(115) Lii, K.-H., Synthesis and Characterization of somme reduced ternary and quaternary molybdenum oxides phases with strong metal-metal bonds, Iowa State University, **1985**.

(116) Torardi, C. C.; McCarley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (14), 3963–3964.
(117) Lii, K.-H.; McCarley, R. E.; Kim, S.; Jacobson, R. A. *J. Solid State Chem.* **1986**, *64* (3), 347–358.
(118) Torardi, C. C.; Calabrese, J. C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (21), 3281–3284.
(119) Torardi, C. C.; McCarley, R. E. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37* (3), 393–397.
(120) Tortelier, J.; McCarroll, W. H.; Gougeon, P. *J. Solid State Chem.* **1998**, *136* (1), 87–92.
(121) Barrier, N.; Tortelier, J.; Gougeon, P. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2001**, *57* (1), i3–i5.
(122) Honders, A.; Derkinderen, J.; Vanheeren, A.; Dewit, J.; Broers, G. *Solid State Ion.* **1985**, *15* (4), 265–276.
(123) Saadoune, I.; Maazaz, A.; Ménétrier, M.; Delmas, C. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122* (1), 111–117.
(124) Use of the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357
(125) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5).
(126) Von Dreele, R. B.; Suchomel, M. R.; Toby, B. H. Compute X-ray absorption http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php (accessed Sep 22, 2016).
(127) Bérar, J.-F.; Baldinozzi, G. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26* (1), 128–129.
(128) Stephens, P. W. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (2), 281–289.
(129) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40* (4), 786–790.
(130) Bérar, J.-F.; Lelann, P. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24* (1), 1–5.
(131) Toby, B. H. *Powder Diffr.* **2006**, *21* (1), 67–70.
(132) McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (1), 36–50.
(133) Egami, T.; Billinge, S. J. L. *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*; 2012.
(134) Juhás, P.; Davis, T.; Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (2), 560–566.
(135) Swartzendruber, L. J. *Solid-State Electron.* **1964**, *7* (6), 413–422.
(136) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532.
(137) Lee, D. H.; Xu, J.; Meng, Y. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (9), 3304.
(138) Giot, M.; Chapon, L. C.; Androulakis, J.; Green, M. A.; Radaelli, P. G.; Lappas, A. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (24).
(139) Zorko, A.; El Shawish, S.; Arčon, D.; Jagličić, Z.; Lappas, A.; van Tol, H.; Brunel, L. C. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (2).
(140) Stock, C.; Chapon, L. C.; Adamopoulos, O.; Lappas, A.; Giot, M.; Taylor, J. W.; Green, M. A.; Brown, C. M.; Radaelli, P. G. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (7).
(141) Jia, T.; Zhang, G.; Zhang, X.; Guo, Y.; Zeng, Z.; Lin, H. Q. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109* (7), 07E102.
(142) Lang, G.; Bobroff, J.; Alloul, H.; Collin, G.; Blanchard, N. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (15).
(143) Torardi, C. C.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (4), 476–481.
(144) Lii, K. H.; Wang, C. C.; Wang, S. L. *J. Solid State Chem.* **1988**, *77* (2), 407–411.
(145) Delmas, C.; Maazaz, A.; Fouassier, C.; Réau, J.-M.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14* (3), 329–335.
(146) Mortemard de Boisse, B.; Carlier, D.; Guignard, M.; Bourgeois, L.; Delmas, C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 11197–11205.

(147) Mortemard de Boisse, B.; Cheng, J.-H.; Carlier, D.; Guignard, M.; Pan, C.-J.; Bordère, S.; Filimonov, D.; Drathen, C.; Suard, E.; Hwang, B.-J.; Wattiaux, A.; Delmas, C. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (20), 10976–10989.
(148) Lu, Z.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (7), A710.
(149) Croguennec, L.; Pouillerie, C.; Mansour, A. N.; Delmas, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (1), 131–141.
(150) Seguin, L.; Amatucci, G.; Anne, M.; Chabre, Y.; Strobel, P.; Tarascon, J. M.; Vaughan, G. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 604–606.
(151) Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (3), 1114–1123.
(152) Louchet-Pouillerie, C. Contribution a l'etude des phases LixNiO2 utilisees comme materiaux d'electrode positive pour batteries lithium-ion : Effet de la substitution du magnesium au nickel., Université Bordeaux 1, 2000.
(153) Mikhailova, D.; Bramnik, N. N.; Bramnik, K. G.; Reichel, P.; Oswald, S.; Senyshyn, A.; Trots, D. M.; Ehrenberg, H. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (15), 3429–3441.
(154) Hibble, S. J.; Fawcett, I. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (2), 500–508.
(155) Blangero, M.; Carlier, D.; Pollet, M.; Darriet, J.; Delmas, C.; Doumerc, J.-P. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (18).
(156) Mott, N. F. *Philos. Mag.* **1969**, *19* (160), 835–852.
(157) Yu, D.; Wang, C.; Wehrenberg, B. L.; Guyot-Sionnest, P. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (21).
(158) Tian, W.; Chisholm, M. F.; Khalifah, P. G.; Jin, R.; Sales, B. C.; Nagler, S. E.; Mandrus, D. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39* (9), 1319–1328.
(159) N.W. Alcock; Kjekshus, A. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19* (1), 79–94.
(160) Wildervanck, J. C.; Jellinek, F. *J. -Common Met.* **1971**, *24*, 73–81.
(161) Murray, H. H.; Kelty, S. P.; Chianelli, R. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (19), 4418–4420.
(162) Friemelt, K.; Akari, S.; Lux-Steiner, M.-C.; Schill, T.; Bucher, E.; Dransfeld, K. *Ann. Phys.* **1992**, *504* (4), 248–253.
(163) Guillevic, J.; Le Marouille, J.-Y.; Grandjean, D. *Acta Crystallogr. B* **1974**, *B* (30), 111.
(164) Canadell, E.; LeBeuze, A.; El Khalifa, M. A.; Chevrel, R.; Whangbo, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (11), 3778–3782.
(165) Deblieck, R.; Van Landuyt, J.; Van Dyck, D.; Van Tendeloo, G.; Amelinckx, S. *J. Solid State Chem.* **1987**, *70* (1), 108–120.
(166) Dungey, K. E.; Curtis, M. D.; Penner-Hahn, J. E. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (8), 2152–2161.
(167) Petkov, V.; Billinge, S. J. L.; Larson, P.; Mahanti, S. D.; Vogt, T.; Rangan, K. K.; Kanatzidis, M. G. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (9).
(168) Kertesz, M.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3453–3460.
(169) Fang, C. M.; Wiegers, G. A.; Haas, C.; De Groot, R. A. *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9* (21), 4411.
(170) Roquefelte, X.; Boucher, F.; Gressier, P.; Ouvrard, G. *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (4), 2397–2400.
(171) Hibble, S. J.; Fawcett, I. D.; Hannon, A. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (9), 1749–1753.
(172) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
(173) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
(174) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
(175) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (9), 5397.
(176) Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276.

(177) Peierls, R. *Quantum theory of solids*; Oxford classic texts in the physical sciences; Oxford Univ. Press: Oxford, 2001.
(178) Hodeau, J. L.; Marezio, M.; Roucau, C.; Ayroles, R.; Meerschaut, A.; Rouxel, J.; Monceau, P. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1978**, *11* (20), 4117–4134.
(179) Chevrel, R.; Sergent, M.; Meury, J. L.; Quan, D. T.; Colin, Y. *J. Solid State Chem.* **1974**, *10* (3), 260–269.

Table des Figures et Tableaux

Table des Figures

Figure I-1 : Distorsion du réseau cubique selon la direction [111] 15
Figure I-2 : Structure lamellaire de type α-$NaFeO_2$ 16
Figure I-3 : Représentation des structures type O3, P3 et P2 généralement rencontrées dans les oxydes lamellaires 17
Figure I-4 : Mailles équivalentes rhomboédrique (vert), hexagonale (bleue) et monoclinique (rouge) et leurs équations de passage. 18
Figure I-5 : Passage d'un empilement O3 à P3 par glissements de feuillets 19
Figure I-6 : Principaux types de mises en ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet dans les systèmes P2 et O3 : 21
Figure I-7 : Exemple de mise en ordre sodium/lacune tridimensionnelle, mise en évidence dans $Na_{0.71}CoO_2$, qui est décrite comme des trimères de sodium (rouge) s'arrangeant en hélice le long de l'axe c. (Figure issue de la référence[74]) 21
Figure I-8 : Principe de fonctionnement d'une batterie sodium en charge et en décharge 23
Figure I-9 : Informations sur le diagramme de phase pouvant être déduites de la courbe galvanostatique 25
Figure I-10 : Courbe obtenue par le cyclage galvanostatique de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | Na_xMoO_2 entre 3.5 V et 0.4 V. Les numéros indiquent les potentiels auxquels ont été faites les acquisitions de diffraction des rayons X, et les zones en noires (A, α, R, b et C) au-dessus de l'axe des abscisses délimitent les domaines monophasés. (Figure issue de la référence[28]). 29
Figure I-11 : Représentation des liaisons Mo-Mo en chaînes zig-zag infinies dans les feuillets [MoO_2] du composé $Na_{1/2}MoO_2$. (D'après les données structurales reportées dans la référence [105]) 30
Figure I-12 : Représentation de différentes structures d'oxydes de molybdène contenant des clusters. **(a)** Chaînes de clusters Mo_6 reliés par leurs faces dans $NaMo_4O_6$ [114] **(b)** Chaînes de clusters Mo_6 reliés par leurs arrêtes dans $LiMo_8O_{10}$ [115] **(c)** Clusters Mo_4 dans $Ba_{1.14}MoO_2$ [114] **(d)** Chaînes de clusters Mo_3 dans $NdMo_6O_{12}$ [120] 31
Figure II-1 : Schéma d'une batterie au sodium en montage (a) type « swagelock » et (b) pile bouton 35

Figure II-2 : Principe du cyclage en mode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)..... 37
Figure II-3 : Principe du cyclage en mode PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)..... 38
Figure II-4 : Principe de synthèse potentiostatique. L'évolution du potentiel (V) et du courant (µA) en fonction du temps est schématisée respectivement en bleu et en rouge..... 39
Figure II-5 : Cellule électrochimique utilisée pour les expériences de diffraction X *in situ* sur le diffractomètre (source $CuK_{\alpha 1}$) du laboratoire 45
Figure II-6 : Cellule étanche à l'air pour les mesures de conductivité électrique à basse température par la méthode des quatre pointes. 48
Figure III-1 : Illustration de la distorsion triclinique dans la structure de $Na_{0.63}MoO_2$. Le diagramme de diffraction des rayons X expérimental en rouge (exp) est comparé aux profils calculés par affinement par la méthode de Lebail à l'aide de différentes mailles (**Tableau III-1**). L'indexation des réflexions de Bragg est indiquée en bleu, celle en vert est issue du dédoublement des pics justifiant la distorsion triclinique. L'impureté Na_2MoO_4 est indiquée par « * ». 53
Figure III-2 : Schéma de la distorsion triclinique, en rouge, de la maille monoclinique (groupe d'espace P2/m), en noir..... 54
Figure III-3 : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé $Na_{0.63}MoO_2$ (en rouge) auquel est superposé le profil calculé (en noir) de l'affinement par la méthode de Lebail utilisant la maille triclinique P-1 (**Tableau III-1**). La différence est tracée en bleu et les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * ». En encart est présenté un zoom montrant la présence de pics satellites de faible intensité non indexés, synonymes de surstructure. Les facteurs de confiance sont $\chi^2 = 2.43$, Rp = 9.01 et Rwp =12.79. 55
Figure III-4 : 1er cycle galvanostatique de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.97}MoO_2$. Les dérivées dE/dx (en bas) et –dx/dE (à droite) mettent en évidence la présence de phases particulières Na_xMoO_2 dont la composition est indiquée en rouge. 57
Figure III-5 : 1ère décharge en mode GITT de la batterie Na | $NaClO_4$ dans PC (1M) | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1}MoO_2$. En encart est représentée l'évolution du potentiel en fonction du temps pour trois cycles décharge-relaxation à différents taux de sodium..... 59

Figure III-6 : **(a)** Décharges galvanostatiques à régime C/100 entre 2.5 V et 0.8 V d'une batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive à différentes températures : -20 °C (bleu), 25 °C (noir), 40 °C (rouge) **(b)** Les dérivées dE/dx montrant l'évolution de la stabilité des phases particulières à ces températures..... 60
Figure III-7 : Expérience de diffraction des rayons X *in situ* pendant le cyclage de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive. **(a)** Courbe de décharge galvanostatique. Les périodes d'acquisition DRX sont grisées. **(b)** Ensemble des diffractogrammes obtenus entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim1}MoO_2$. Les indexations des pics de diffraction de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ dans la maille unitaire monoclinique sont indiquées en noir. La raie « § » correspond à la diffraction de l'inox de la cellule *in situ*. 63
Figure III-8 : Zoom sur trois zones des diffractogrammes permettant de suivre l'évolution de la structure du matériau et de mettre en évidence l'apparition de pics satellites à bas 2θ. Les indexations des pics de diffraction dans la maille initiale sont indiquées en noir (monoclinique) et en vert (triclinique). Le premier diagramme de phase établi à partir de ces données est présenté à droite de la figure..... 64
Figure III-9 : Réarrangement structural entre la phase $Na_{1/2}MoO_2$ monoclinique et $Na_{0.59}MoO_2$ triclinique mis en évidence par un déplacement important des raies de diffraction indiqué par des flèches. 65
Figure III-10 : Zoom sur l'évolution des raies de diffraction (001) et (002) lors de la décharge de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive pour $x \geq 0.82$, mettant en évidence l'apparition successive des phases $Na_{\sim0.9}MoO_2$ et Na_1MoO_2. Les taux de sodium déterminés électrochimiquement en fin d'intercalation sont un peu approximatifs en raison de la décomposition de l'électrolyte..... 68
Figure III-11 : Décharge en mode GITT de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive. Les conditions de l'expérience *in situ* sont résumées en encart présentant un zoom de deux cycles décharge - relaxation..... 69
Figure III-12 : Zoom sur trois zones des diffractogrammes obtenus lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ* entre $Na_{\sim0.57}MoO_2$ et $Na_{\sim0.77}MoO_2$, permettant de suivre l'évolution de la structure du matériau et de mettre en évidence l'apparition de pics satellites à bas 2θ. Un zoom montre les pics de modulation autour de la phase $Na_{2/3}MoO_2$. Le diagramme de phase établi à partir de ces données est présenté à droite de la figure..... 71
Figure III-13 : Evolution **(a)** des angles α et γ **(b)** du volume de la maille unitaire et **(c)** de la distance interfeuillet dans les phases Na_xMoO_2 lors de l'intercalation du sodium. Ces valeurs ont été déduites des affinements par la méthode de Lebail des données de diffraction des

rayons X provenant des deux expériences *Operando* (x = 1/2, x > 0.75) et *in situ* (0.57 ≤ x ≤ 0.75)..... 74
Figure III-14 : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour des structures hexagonales (O3 et P3), puis monocliniques (O'3 et P'3) et tricliniques (O''3 et P''3) 76
Figure III-15 : Diffractogrammes expérimentaux de plusieurs phases particulières Na_xMoO_2 obtenus lors de l'expérience *in situ Operando*. Les indexations des raies de diffraction dont l'intensité est attendue forte pour un empilement de type O3 / O'3 / O''3 sont en rouge et en vert pour un empilement de type P3 / P'3 / P''3. 78
Figure III-16 : 1er cycle galvanostatique de la batterie Na | $NaPF_6$ dans PC (1M) + 2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 en masse) ainsi que les dérivées dE/dx (en bas) et – dx/dE (à droite). Les compositions de phases particulières sont indiquées en rouge. Un zoom de la courbe dérivée dE/dx met en évidence la présence de phases particulières à haut potentiel. 79
Figure III-17 : 1 cycle en mode GITT de la batterie Na | $NaPF_6$ dans PC (1M)+2% FEC | $Na_{0.63}MoO_2$ + noir de carbone + PTFE (88 : 10 : 2 ratio en masse) entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 0.28}MoO_2$ (a) en fonction du taux de sodium x et (b) en fonction du temps. Les plateaux de potentiels sont signalés par des flèches rouges, les pseudo-plateaux ou solutions solides par des flèches orange et le saut de potentiel autour de x = 1/3 par une flèche violette. 81
Figure III-18 : Expérience de diffraction des rayons X *in situ* pendant le cyclage de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1/4}MoO_2$ en charge puis en décharge. La courbe électrochimique est représentée à droite. Les indexations de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ (en bleu) dans la maille initiale monoclinique sont reportées. Les raies de diffraction provenant de la cellule *in situ* sont indiquées par « § » et celle du graphite par « c ». 83
Figure III-19 : Zoom sur trois zones des diagrammes de diffractions X obtenus lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ* entre $Na_{1/2}MoO_2$ et $Na_{\sim 1/4}MoO_2$ **(a)** en charge et **(b)** en décharge, permettant d'établir le diagramme de phase présenté. La courbe électrochimique est représentée à droite. 84
Figure III-20 : Zoom sur les raies de diffractions (001)m de la phase $Na_{1/3}MoO_2$ et $(001)^d$ de la phase $Na_{x\approx 0}MoO_2$ au cours de la désintercalation du sodium. Le fond continu du diffractogramme est repéré par le trait rouge horizontal. 86
Figure III-21 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des composés Na_xMoO_2 obtenus à haut potentiel in situ (noir) et ex-situ (rouge). Les réflexions de Bragg dans la maille monoclinique pour la phase $Na_{1/3}MoO_2$ sont représentées en vert et leur

indexation en noir. L'indexation de la phase $Na_{x\approx0}MoO_2$ est indiquée en vert. La raie de graphite est signalée par « c » et les raies de diffraction provenant de la cellule in situ par « § ». Des zoom sur les raies $(001)_m$ et $(001)_d$ ainsi que $(110)_m$ et $(-201)_m$ sont présentés en encart. 87

Figure III-22 : Diffractogrammes expérimentaux de plusieurs phases particulières Na_xMoO_2 obtenus pendant la charge lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ*. Les indexations des raies de diffraction dont l'intensité est attendue forte pour un empilement de type O3 / O'3 sont en rouge et en vert pour un empilement de type P3 / P'3. « § » indique une raie de diffraction provenant de la cellule *in situ*. 89

Figure III-23 : Récapitulatif du diagramme de phase de Na_xMoO_2 établi par diffraction des rayons X *in situ* pour **(a)** $x \geq 1/2$ et **(b)** $x \leq 1/2$. Les compositions particulières Na_xMoO_2 sont indiquées en bleu et les surstructures et modulations sont écrites en rouge. Le type de structure et d'empilements sont précisés. Le point de départ du cyclage est indiqué par un cercle noir. 91

Figure IV-1 : Evolution **(a)** du potentiel et **(b)** de l'intensité en fonction du temps de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive en fonction du temps lors de la synthèse potentiostatique de $Na_{1/2}MoO_2$ à 2.5 V. 94

Figure IV-2 : Représentation de la maille initiale ② en bleu et de la surstructure ① en rouge. La matrice de passage entre ces deux mailles est rappelée à droite. Les sphères représentent des nœuds de la maille, qui ne correspondent pas forcément à la position d'un atome. 95

Figure IV-3 : Affinements par la méthode de Lebail du diffractogramme du matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » à l'aide **(a)** de la maille initiale ② **(b)** et de la surstructure ①. Un zoom sur plusieurs domaines angulaires met en évidence des épaulements autour des raies (h11). Le profil calculé en noir est superposé au profil expérimental en rouge, la différence est représentée en bleu et les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». 96

Figure IV-4 : Affinements des données de diffraction des rayons X du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ » prenant en compte la présence de deux phases monoclinique (réflexions de Bragg et indexation en vert) et triclinique (réflexions de Bragg et indexation en violet). Le profil calculé (en noir) est superposé au profil expérimental (en rouge) et la différence est en bleu. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». Le zoom (colonne de droite) met en évidence la validité du modèle étudié, prenant en compte les épaulements autour de $(111)_m$. 98

Figure IV-5 : Schéma de la distorsion triclinique de la phase monoclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$. **(a)** La maille monoclinique C2/m est représentée en noir et la maille triclinique C-1 ainsi que les nouvelles valeurs des angles sont en bleu. (Pas à l'échelle) **(b)** Représentation de la maille non conventionnelle C-1 en bleu et de la maille conventionnelle correspondante P-1 en violet dont les angles sont indiqués. 99

Figure IV-6 : Mise en évidence de pics de surstructures (indiqués par des flèches) non indexés dans les mailles monoclinique (réflexions de Bragg en vert) et triclinique (réflexions de Bragg en violet). Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». 100

Figure IV-7 : **(a)** Structure de la phase monoclinique d'après le modèle proposé dans la littérature [105] et **(b)** Structure O'3 idéale. 102

Figure IV-8 : Représentation de l'empilement O'3 adopté par la structure de la phase $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monoclinique sans tenir compte des ions sodium. 103

Figure IV-9 : Zoom sur les deux types de sites occupés par les ions sodium dans la structure de la phase $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ monoclinique **(a)** Octaèdre $Na(1)O_6$ partagent uniquement les arrêtes **(b)** Octaèdre $Na(2)O_6$ partageant uniquement les faces. La présence d'octaèdres partageant des faces résulte de la forte déformation des feuillets MoO_2 104

Figure IV-10 : **(a)** Représentation des chaînes zig-zag formées par les liaisons Mo-Mo courtes dans les feuillets [MoO_2] **(b)** Schéma des trois distances Mo – Mo caractéristiques autour d'un atome de molybdène (rouge) dans ces chaînes zig – zag. 104

Figure IV-11 : Superposition du profil calculé (en noir) de l'affinement par la méthode de Rietveld utilisant les modèles structuraux des phases monoclinique (**Tableau IV-3**) et triclinique (Annexe 2 : **Tableau 0-2**) au diffractogramme expérimental du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ » (en rouge), la différence étant tracée en bleu. Les réflexions de Bragg pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». 105

Figure IV-12 : Fonction de distribution de paires réduite expérimentale en noir et calculée à partir des données structurales reportées dans la littérature [105], en rouge. 106

Figure IV-13 : Arrangement de liaisons Mo-Mo en chaînes zig-zag dans un feuillet [MoO_2] d'après le modèle proposé pour $LiMoO_2$ (Figure issue de la rférence [154]) 107

Figure IV-14 : **(a)** Zoom sur le saut de potentiel autour de la composition $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ lors du cyclage galvanostatique de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive à régime C/100 **(b)** La dérivée dE/dx en fonction du taux de sodium pour $0.45 \leq x \leq 0.55$ **(c)**

Evolution du potentiel en fonction de la dérivée –dx/dE entre 1.9 V et 3.2 V **(d)** Zoom sur les transitions supplémentaires (flèches rouges) autour du saut de potentiel. 109
Figure IV-15 : **(a)** Représentation de 3 cycles de voltamétrie cyclique entre 2.0 V et 3.1 V correspondant au saut de potentiel autour de $Na_{1/2}MoO_2$ **(b)** Le zoom montre l'existence de plusieurs transitions avant et après le domaine d'homogénéité de la phase (i ≈ 0). 110
Figure IV-16 : Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* enregistrés tous les 0.02 V entre 2.1 V et 3.0 V au cours de l'expérience de PITT autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet..... 111
Figure IV-17 : Zoom sur les diffractogrammes autour de la composition $Na_{1/2}MoO_2$ obtenus pendant une expérience de diffraction des rayons X *in situ* à un potentiel de 2.5 V avant (noir) et après (rouge) une charge à 3.2 V. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. 112
Figure IV-18 : Evolution du potentiel **(a)** et de l'intensité **(b)** de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive en fonction du temps lors de la synthèse potentiostatique de « $Na_{1/2}MoO_2$ » à 2.5 V après une première charge à haut potentiel. 113
Figure IV-19 : **(a)** Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X haute résolution des composés $Na_{1/2}MoO_2$ obtenus par synthèse potentiostatique à 2.5 V avant (noir) et après (rouge) charge à 3.2 V. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». **(b)** Zoom sur les raies de diffraction mettant en évidence la présence de la phase triclinique. **(c)** Zoom sur les pics de surstructure indiqués par des flèches..... 114
Figure IV-20 : **(a)** Diagrammes de diffraction des rayons X haute résolution (capillaire) du matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ », à différentes températures indiquées à droite. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c » **(b)** Zoom sur les raies de diffraction permettant de suivre l'évolution du ratio phase monoclinique/triclinique **(c)** Zoom sur les pics de surstructure indiqués par des flèches. 116
Figure IV-21 : **(a)** Diagrammes de diffraction des rayons X (capillaire) du matériau « $Na_{1/2}MoO_2$ » enregistrés à différentes températures. Les réflexions de Bragg et indexations pour les phases monoclinique (C2/m) et triclinique (C-1) sont indiquées respectivement en

vert et en violet. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c » **(b)** Zoom sur les raies de diffraction permettant de suivre l'évolution du ratio phase monoclinique/triclinique 118

Figure IV-22 : Evolution du potentiel **(a)** et de l'intensité **(b)** de la batterie faite à partir de $Na_{0.63}MoO_2$ à l'électrode positive en fonction du temps lors de la synthèse potentiostatique de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ à 1.54 V. 120

Figure IV-23 : Diagramme expérimental de diffraction X haute-résolution de la phase $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ (en rouge). Le profil calculé obtenu par l'affinement par la méthode de Lebail à partir de la maille triclinique (**Tableau IV-4**) est représenté en noir et la différence entre ces deux profils en bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite (ajouté à la phase pour le cyclage en batterie) par « c ». En encart, les pics satellites de modulation sont mis en évidence par des flèches. 121

Figure IV-24 : Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X du composé obtenu *ex situ* par synthèse potentiostatique en rouge et des diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* (bleu) (voir Chapitre III) autour de la composition $Na_{2/3}MoO_2$ (en violet)..... 122

Figure IV-25 : Clichés de diffraction électronique de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ **(a)** Une surstructure (doublement paramètre b et c) ainsi qu'une modulation (q* = 0.48(6) a* + 0.31(6) (b*-c*) sont mises en évidence dans l'axe de zone [011] **(b)** Aucune modulation ou surstructure visible selon l'axe de zone [001] (plan (a,b)). 124

Figure IV-26 : **(a)** Résistivité de $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ à basses (112 K – 290 K), en bleu, et hautes (295 K – 577 K) températures, en rouge **(b)** Régression linéaire de log σ = 1000/T selon la loi d'Arrhenius (R^2 = 0.995 (BT) et R^2 = 0.997 (HT)) **(c)** Régression linéaire de ln σ = f($T^{-1/4}$) à basse température selon le modèle de Variable Range Hopping (R^2 = 0.999). 126

Figure IV-27 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. L'encart montre l'évolution de la susceptibilité inverse. 128

Figure V-1 : Superposition du profil calculé (en noir) par l'affinement par la méthode de Lebail utilisant la maille hexagonale (h) (R -3m, a = 2.950(2) Å, c = 16.95(2) Å) au diffractogramme expérimental du composé $NaMoO_2$ (en rouge), la différence étant tracée en bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les facteurs de confiance sont χ^2 = 2.62, Rp = 1.59, Rwp = 2.34 132

Figure V-2 : Observation de la morphologie des grains des composés **(a)** MoO_2 et **(b)** $NaMoO_2$ 133

Figure V-3 : **(a)** Observation d'un grain $NaMoO_2$ par microscopie électronique en transmission en champ sombre **(b)** Cliché de diffraction électronique de $NaMoO_2$..... 134
Figure V-4 : **(a)** Fonction de distribution de paires réduite expérimentale en noir pour la composition $NaMoO_2$ **(b)** Superposition de la fonction de distribution de paires réduite calculée en bleu pour une structure O3 idéale dans la maille hexagonale déterminée par diffraction des rayons X 135
Figure V-5 : Courbes de cyclage galvanostatique de la batterie faite à partir de la phase $NaMoO_2$ entre 1 V et 2.5 V, 3.2 V et 3.4 V. Les cercles indiquent le potentiel initial de la batterie. En encart sont représentés les 10 premiers cycles entre 1 V et 3.2 V, le premier cycle est en gras. 137
Figure V-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux des phases $NaMoO_2$ synthétisées à partir de MoO_2 (noir) et $Na_{0.63}MoO_2$ (bleu). Les réflexions de Bragg dans la maille hexagonale (R-3m) et triclinique (P-1) sont signalées respectivement en noir et vert. La raie d'impureté de molybdène métallique Mo est indiquée par « ° ». 138
Figure V-7 : Détermination des paramètres de maille de la phase $NaMoO_2$. Le profil calculé par la méthode de Lebail à l'aide des différentes mailles est superposé au profil expérimental en rouge, et la différence en bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies du molybdène Mo sont indiquées par « ° ». Pour chaque maille un zoom est fait sur les pics de surstructure, mis en avant par des flèches et dont les indexations sont indiquées par *. Les paramètres de mailles ainsi que les matrices de passage de l'une à l'autre sont précisés à droite de chaque zoom. Ces différentes mailles sont représentées en encart (a)..... 140
Figure V-8 : Superposition du profil calculé par la méthode de Rietveld à partir des paramètres structuraux **Tableau V-1** au profil expérimental en rouge. La différence est tracée en bleu et les réflexions de Bragg en vert. Les raies de diffraction du molybdène Mo sont repérées par « ° ». En encart est représentée la structure de la phase O''3 – $NaMoO_2$. 141
Figure V-9 : **(a)** Mise en évidence du décentrage des atomes de molybdène dans les octaèdres MoO_6. Les distances Mo-O sont reportées pour chaque octaèdre **(b)** Représentation des chaînes de clusters formées par les liaisons Mo-Mo courtes, dont les distances sont précisées **(c)** Les octaèdres NaO_6 sont également légèrement distordus, d'après les distances Na – O **(d)** Distances Na-Na courtes et longues formant le même arrangement que les atomes de molybdène (b). 143
Figure V-10 : Cartes 3D de fonction de localisation des électrons selon différentes valeurs de surface isotropique précisées sous chaque carte. 147

Figure V-11 : Comparaison de l'arrangement des atomes de molybdène des feuillets dans la structure hexagonale O3-$NaMoO_2$ (a) et dans la structure triclinique O''3-$NaMoO_2$ (b). Les distances Mo – Mo optimisées (en Å) sont reportées. 148
Figure V-12 : Densités d'états (DOS) totales et partielles calculées pour la phase $NaMoO_2$. Le trait en pointillé vertical indique la position du niveau de Fermi. 149
Figure V-13 : Cyclage galvanostatique de la batterie faite à partir de $NaMoO_2$ (traits pleins bleus) et Na0.63MoO2 (pointillés noir) entre 2.5 V et 1 V et 0.8 V respectivement. Les potentiels initiaux sont indiqués par un cercle. 150
Figure V-14 : (a) Résistivité de $NaMoO_2$ à basse température (100 K – 318 K). En encart un zoom montre une transition autour de 175 K. (b) Régression linéaire de log σ = 1000/T selon la loi d'Arrhenius entre 286 K et 204 K (R^2 = 0.997) et 162 K et 104 K (R^2 = 0.999). Une transition est visible autour de 175 K. 152
Figure V-15 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. L'encart montre l'évolution de la susceptibilité inverse. 153
Figure 0-1 : Affinements par la méthode de Lebail du diffractogramme de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ à l'aide des différentes mailles indiquées. Le profil calculé en noir est superposé au profil expérimental en rouge, la différence est représentée en bleu et les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ». 180
Figure 0-2 : **(a)** Représentation de la structure très distordue de la phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ **(b)** Arrangement des liaisons Mo-Mo courtes en chaînes zig-zag dans les feuillets [MoO_2] 181

Table des Tableaux

Tableau III-1 : Paramètres de mailles utilisés pour indexer le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Na_{0.63}MoO_2$ (**Figure III-1**) 52

Tableau III-2 : Paramètres de maille des phases Na_xMoO_2 particulières obtenus par affinement par la méthode de Lebail des données de diffraction des rayons X *in situ* en mode *operando*[a] et en mode *in situ*[b] 73

Tableau III-3 : Paramètres de maille des principales phases Na_xMoO_2 observées pour x ≤ 1/2. 89

Tableau IV-1 : Paramètres de maille affinés par la méthode de Lebail à partir des données de diffraction de rayons X du composé $Na_{1/2}MoO_2$. ① Maille issue de la littérature [28,29,105], ② Maille initiale permettant d'indexer l'ensemble des diffractogrammes *in situ* des phases Na_xMoO_2 (voir Chapitre III) 95

Tableau IV-2 : Paramètres de maille des phases monoclinique (Mon.) et triclinique (Tri.) utilisées pour indexer le diffractogramme du composé « $Na_{1/2}MoO_2$ ». Les facteurs de confiance de l'affinement par la méthode de Lebail sont également indiqués. 97

Tableau IV-3 : Paramètres structuraux de la phase monoclinique $Na_{1/2}MoO_2$ d'après le modèle reporté dans la littérature pour des monocristaux [105] 102

Tableau IV-4 : Paramètres de mailles utilisées pour indexer le diffractogramme du composé $Na_{\sim 2/3}MoO_2$ 120

Tableau IV-5 : Comparaison des paramètres de mailles du matériau de composition proche de $Na_{2/3}MoO_2$ déterminés par affinement des données de diffraction des rayons X (DRX) et à partir des clichés de diffraction électronique (MET). 124

Tableau V-1 : Paramètres structuraux de la phase O''3 – $NaMoO_2$ affinés par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X synchrotron 144

Tableau V-2 : Distances interatomiques mesurées dans la structure de O''3 – $NaMoO_2$. Les distances longues interchaînes sont écrites en gris. 144

Tableau V-3 : Paramètres structuraux optimisés par calculs ab initio de la phase O''3 – $NaMoO_2$ 146

Tableau V-4 : Distances interatomiques mesurées dans la structure optimisée de O''3 – $NaMoO_2$. Les distances longues interchaînes sont écrites en gris. 146

Tableau 0-1 : Différents paramètres de maille affinés possibles permettant l'indexation du diffractogramme du composé $Na_{1/2}MoO_2$.* Maille issue de la littérature[28,29,105], ** Maille initiale permettant d'indexer l'ensemble des diffractogrammes *in situ* des phases Na_xMoO_2

(voir Chapitre III), ***Supermaille nécessaire pour l'indexation de pics de surtstructure de $Na_{1/2}MoO_2$ 179
Tableau 0-2 : Paramètres structuraux de la phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ à partir du modèle publié dans la littérature [105] pour des monocristaux 181

ANNEXES

ANNEXE 1

Détermination de la surstructure de $Na_{1/2}MoO_2$ à partir de la maille initiale

Il a été montré Chapitre IV, que la maille monoclinique C2/m reportée dans la littérature pour l'indexation du diagramme de diffraction des rayons X du composé $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ est une surstructure. Notre démarche pour la retrouver à partir de la maille initiale, qui ne prends pas en compte les pics satellites de diffraction des rayons X, est détaillée dans cette annexe. L'ensemble des paramètres de mailles sont regroupés **Tableau 0-1**.

Tableau 0-1 : Différents paramètres de maille affinés possibles permettant l'indexation du diffractogramme du composé $Na_{1/2}MoO_2$.* Maille issue de la littérature[28,29,105], ** Maille initiale permettant d'indexer l'ensemble des diffractogrammes *in situ* des phases Na_xMoO_2 (voir Chapitre III), ***Supermaille nécessaire pour l'indexation de pics de surtstructure de $Na_{1/2}MoO_2$

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)
1*	C2/m	12.454(1)	2.8861(2)	4.9332(3)	103.969(6)	172.07(2)
2**	C2/m	4.9338(7)	2.8859(4)	6.119(1)	99.05(1)	86.05(2)
3***	P 2_1/n	4.9332(3)	2.8862(1)	12.2388(8)	99.054(5)	172.09(2)
4***	P 2_1/c (ou A2/m)	4.9332(3)	2.8861(1)	12.455(1)	103.972(5)	172.08(2)

L'affinement par la méthode de Lebail dans la maille unitaire est présentée **Figure 0-1a** et met en évidence plusieurs raies de diffraction non indexées, notamment à 4.95° 2θ et 5.53° 2θ. Leur indexation requière une surstructure (a x b x 2c). Les extinctions systématiques des réflexions de Bragg générées correspondent au groupe d'espace monoclinique non standard P2_1/n (**Figure 0-1b**). Cependant plusieurs réflexions de Bragg calculées ne correspondent à aucune intensité expérimentale, confirmant qu'il existe un groupe d'espace plus symétrique. Le passage au groupe d'espace standard P2_1/c s'effectue par la matrice (-1 0 0 | 0 -1 0 | 1 0 1), qui conserve les paramètres de maille a, b et c en changeant l'angle β de 99° à 104°. Le diagramme de diffraction des rayons X peut également être indexé dans le groupe d'espace A2/m en conservant ces paramètres de maille. L'affinement à partir de cette maille n'est pas représenté. Afin de rester dans le groupe d'espace conventionnel C2/m, communément utilisé pour les oxydes lamellaires au sodium, les axes a et c sont inversés, en appliquant la matrice de passage

(0 0 1 | 0 -1 0 | 1 0 0). La maille monoclinique en C2/m semblable à celle reportée dans la littérature [28,29,105] est alors retrouvée (**Figure 0-1c**). Le groupe d'espace C2/m étant plus symétrique que P21/n (ou P21/c), les réflexions de Bragg sans intensité expérimentale disparaissent. Ceci valide le groupe d'espace C2/m ainsi que les paramètres de mailles ①, qui a donc été conservé dans le manuscrit.

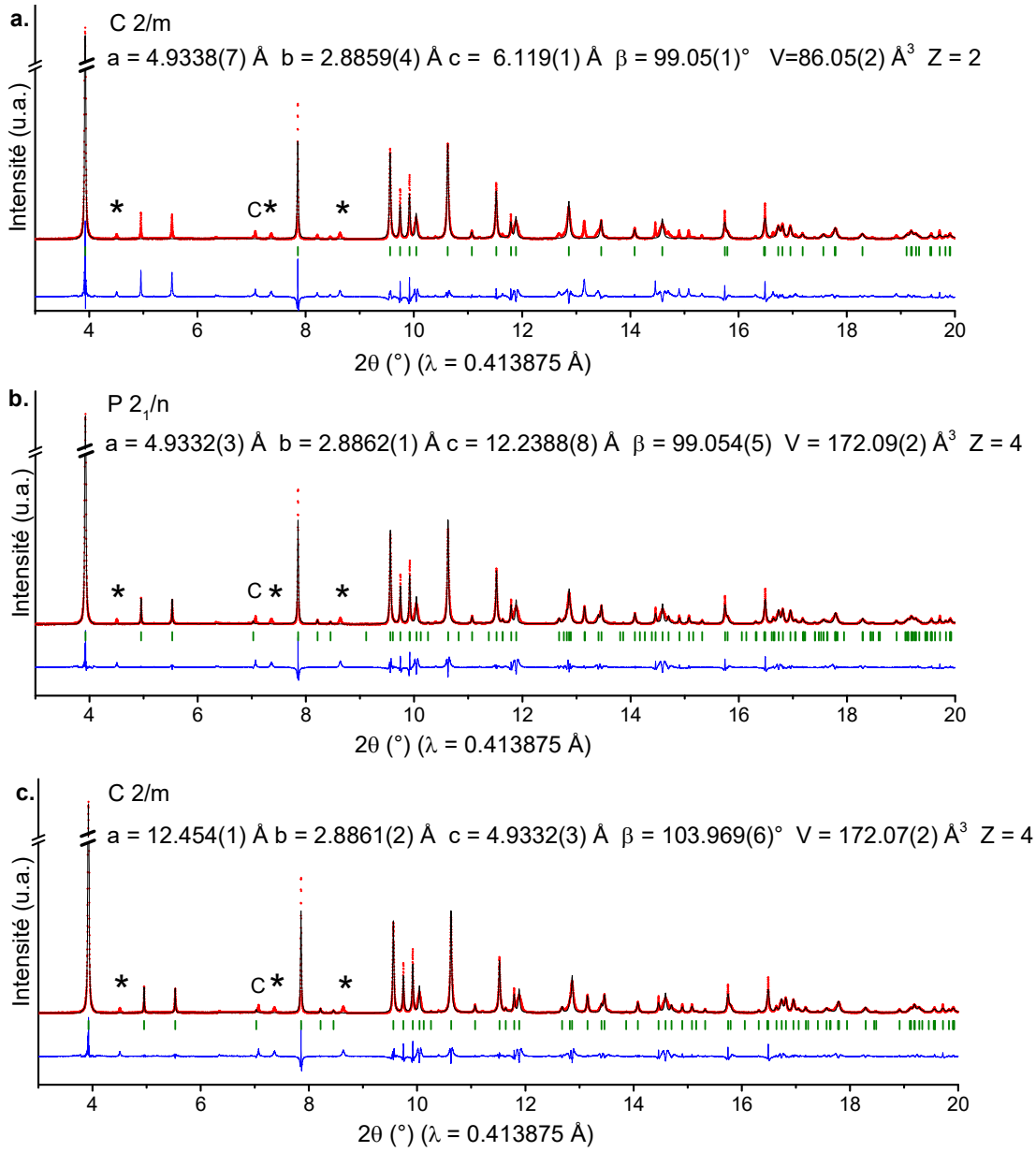

Figure 0-1 : Affinements par la méthode de Lebail du diffractogramme de la phase $Na_{1/2}MoO_2$ à l'aide des différentes mailles indiquées. Le profil calculé en noir est superposé au profil expérimental en rouge, la différence est représentée en bleu et les réflexions de Bragg sont indiquées en vert. Les raies de diffraction de l'impureté Na_2MoO_4 sont indiquées par « * » et celles du graphite par « c ».

ANNEXE 2

Paramètres structuraux de la phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$

Tableau 0-2 : Paramètres structuraux de la phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ à partir du modèle publié dans la littérature [105] pour des monocristaux

Groupe d'espace C-1 a = 12.4546(1) Å, b = 2.8854(3) Å, c = 4.9335(5) Å α = 89.90(1)° β = 103.961(8)° γ = 89.78(1)° V = 172.06(1) Å^3, Z = 2						
Atome	**Wyckoff**	**Occ.**	**x**	**y**	**z**	**Biso (Å²)**
Mo1	2i	1	0.2547(7)	0.004(5)	0.213(2)	0.7
Na1	2i	0.25	0	0.5	0	1
Na2	2i	0.25	0	0.5	0.5	1
O1	2i	1	0.124(3)	0.00(3)	0.835(9)	0.8
O2	2i	1	0.346(3)	-0.01(3)	0.639(8)	0.8
R_{Bragg} = 5.97 ; Rp = 14.12 ; Rwp = 18.14 ; χ^2 = 6.86						

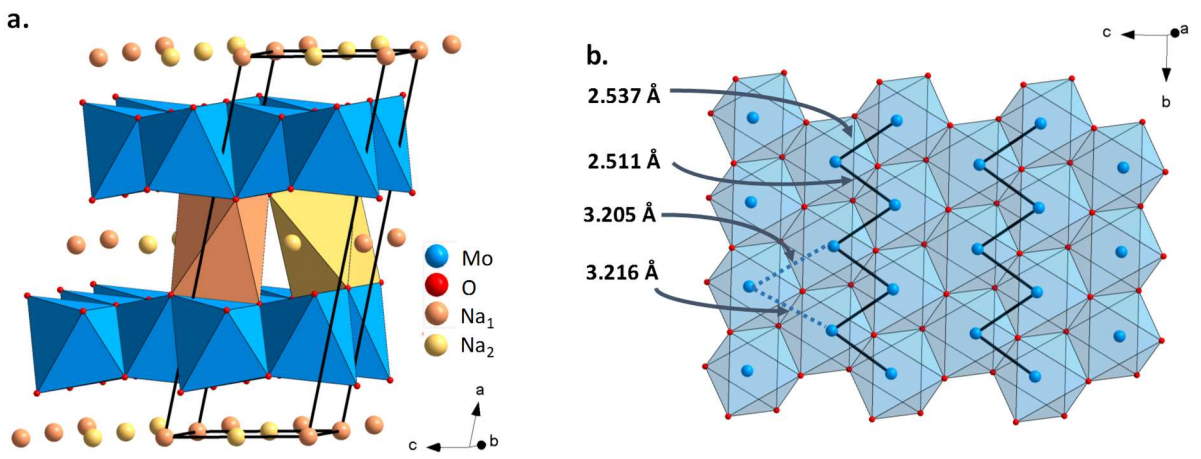

Figure 0-2 : **(a)** Représentation de la structure très distordue de la phase triclinique $Na_{\sim 1/2}MoO_2$ **(b)** Arrangement des liaisons Mo-Mo courtes en chaînes zig-zag dans les feuillets [MoO_2]