



HAL
open science

Nouveaux matériaux d'électrodes à haute densité d'énergie pour batteries Na-ion

Evan Adamczyk

► **To cite this version:**

Evan Adamczyk. Nouveaux matériaux d'électrodes à haute densité d'énergie pour batteries Na-ion. Matériaux. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC286 . tel-02292229

HAL Id: tel-02292229

<https://theses.hal.science/tel-02292229>

Submitted on 19 Sep 2019

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Nouveaux matériaux d'électrodes à haute densité d'énergie pour batteries Na-ion

**Présentée et soutenue par
Evan ADAMCZYK**

**Thèse soutenue publiquement le 26/11/2018
devant le jury composé de**

Mme SOPHIE CASSAIGNON	Professeur des universités, Laboratoire Chimie de la Matière Paris	Rapporteur du jury
Mme MARIE GUIGNARD	Chargé de recherche au CNRS, Institut Chimie de la Matière Condensée	Rapporteur du jury
M. CHRISTIAN JORDY	Ingénieur de recherche, SAFT	Membre du jury
Mme SYLVIE MALO	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Membre du jury
M. JEAN-MARIE TARASCON	Professeur des universités, Laboratoire Chimie du Solide et Energie	Président du jury
Mme VALERIE PRALONG	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par VALERIE PRALONG, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



*« Je vous dirai, en outre, que les piles au sodium doivent être considérées comme les plus énergiques » - Capitaine Nemo
Jules Verne, *Vingt mille lieues sous les mers*, 1869*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT) de Caen et en collaboration avec la société SAFT. Je remercie tout d'abord Antoine Maignan, directeur de recherche au CNRS ainsi que Wilfrid Prellier, directeur de recherche au CNRS, directeurs successifs du laboratoire CRISMAT, de m'y avoir accueilli. Je remercie également Patrick Bernard, directeur de la division Recherche et Christian Jordy, responsable du département Recherche Prospectives à SAFT pour m'avoir accordé leur confiance dans le cadre de cette collaboration.

Je tiens ensuite à remercier Madame Sophie Cassaignon, Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) et Madame Marie Guignard, Chargé de Recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je suis très honoré que Monsieur Jean-Marie Tarascon, Professeur au Collège de France à la chaire « Chimie du solide et énergie », ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également Mme Sylvie Malo, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen (ENSICAEN) au laboratoire CRISMAT d'avoir participé à mon jury.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, Valérie Pralong et Christian Jordy pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions qui soient. Merci Valérie de m'avoir encadré au CRISMAT pendant ces trois années, de m'avoir tant appris, de m'avoir toujours encouragé dans mes recherches, même dans les moments difficiles. Merci de ton dynamisme et de ton enthousiasme communicatif qui m'ont toujours donné envie d'aller plus loin. Merci Christian d'avoir été à l'écoute et de m'avoir soutenu, avant même d'avoir commencé ma thèse. Merci pour tous tes conseils avisés et de tout l'intérêt que tu as pu porter à ce travail. Merci à vous deux pour toutes ces réunions enrichissantes et constructives (qui pouvaient rapidement s'éloigner du sujet initial...) où vous avez toujours tenu compte de mes interrogations et de mes remarques. J'ai eu beaucoup de chances d'avoir pu travailler avec vous et je vous suis reconnaissant de m'avoir transmis votre passion pour la Recherche !

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse, Sylvie Malo et Oleg Lebedev pour la microscopie électronique, Antoine Maignan et Fabien Veillon pour les mesures de magnétisme, Stéphanie Gascoin pour les mesures de diffraction des rayons X (merci d'avoir été aussi réactive pour installer les configurations dont j'avais besoin), Christine Martin pour la diffraction neutronique, Sylvie Collin pour les analyses d'absorption atomique et Jérôme Lecourt pour les mesures ATG/DSC.

Merci également à l'équipe du laboratoire ABTE à Caen, pour les mesures d'ICP et tout particulièrement à Mélanie Lemoine.

Je remercie la société SAFT et toutes les personnes travaillant au sein du département Recherche et Développement de Bordeaux que j'ai eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai travaillé pendant mon stage de fin d'études de 6 mois et durant ces trois années de doctorat. Merci à Emmanuelle, Céline, Stéphane, Thierry, Olivier, Nadège, Chantal et sans oublier Estelle, Marlène, Mika.

Ces trois années passées au laboratoire n'aurait pas pu se dérouler ainsi sans toutes les personnes du CRISMAT. Je tiens donc à dire un grand merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser au laboratoire et qui m'ont aidé aux niveaux scientifique et administratif. Merci à Marion, Véro, Benoît, Marie, Sandrine, Nathalie, Elisabeth pour avoir simplifier toutes mes démarches administratives. La vie dans les laboratoires ne serait pas la même sans l'ensemble de l'équipe technique, je remercie donc également Stéphanie, Sophie, Sylvie, Laurence, Muriel, Fabien, Jérôme, Guillaume, Xavier, Richard, Eric, Georges. Evidemment, je n'oublie pas Jennifer et Stan de la Team Battery pour tout le travail qu'elles ont fait pour m'aider dans mes manips. Merci beaucoup à toutes les deux !

Merci à tous les chercheurs et enseignants-chercheurs du laboratoire, dont certains que je connais depuis la licence et qui m'ont permis de me familiariser avec le monde de la Science des Matériaux : Sylvie, Sylvain, Yohann, Vincent, Jean-Michel, Franck, Eric, Adrian, Anne, Christelle, Raymond, Anne-Claire, Sophie. Je tiens également à remercier Yohann Bréard, Adrian David, Aurélie Vicente et Karine Thomas pour m'avoir fait confiance en me permettant de donner des enseignements pendant 2 ans. J'en profite pour remercier les préparateurs qui m'ont apporté leur aide pendant les TP, Mélanie, Paulo, Dimitri, Cyril et Vanessa.

Je remercie tout particulièrement les post-doctorants, doctorants et stagiaires avec qui j'ai eu la chance de partager des moments pendant ces trois ans au labo mais aussi en dehors. Merci à Robin, Clarisse, Manu et Mélanie (de la Team MPT !), Rodolphe, Bruno, Laurine, Jonas, Clément & Clément, Julie, Florent, Charlie, Nami, Clémence, Alexandre, Yassine, Stefan, Félicien, Antoine, Christophe, Victor, Sara, Fabien, Tristan, Chantal, Lucia, Elen, Tathamay, J-B, Cédric, Raphaël, Aïmane, Florent, Maxime, Nahed, Deepak, Maria, Mudit, ...

Je remercie aussi tous mes amis qui continueront encore longtemps de me voir comme un scientifique un peu fou qui a fait des études vraiment trop longues ! Romain (FFF), Damien (MultiProd), Chouky, Pierre, Dadou, Thib's, Kik, Seb, Nico, Romain, Flo, Max, Lucas, Bastouf et (toutes) les filles : Léa, Marion, Malo, Maureen, Pauline, Marine, Fanny, Cassie.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille pour leur soutien pendant ces trois dernières années mais aussi toutes celles avant ça. Merci à mes parents de m'avoir épaulé dans les moments difficiles, merci d'avoir tout fait pour que je puisse suivre la voie que je voulais. Si j'en suis là c'est principalement grâce à vous. Merci à mes deux grands-frères Geoffrey et Stephen pour m'avoir supporté pendant toutes ces années. J'espère que vous êtes fiers de moi, où que vous soyez. Merci aussi à mes belles-sœurs Vanessa et Sandrine pour tous ces moments passés ensemble et surtout merci de m'avoir permis de devenir tonton trois fois. Même s'ils pensent toujours que je vais à l'école comme eux, merci à Yanis, Calie et Ezio.

Je finis ces remerciements par Romy sans qui rien de tout ça ne serait arrivé. Merci de ton soutien sans faille depuis toutes ces années, merci d'être comme tu es. Tu as toujours compris et soutenu mes choix, même quand je t'ai annoncé que je repartais pour 3 ans de thèse. Tu as su être présente et à l'écoute à chaque fois que j'en avais besoin. Même avec 900 km entre nous tu as toujours trouvé les mots pour m'encourager ou pour me faire décrocher de mes batteries quand il le fallait. Cette distance touche bientôt à sa fin !

Merci à tous !

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---



Chapitre I : État de l'art	5
---	----------

A. La technologie Sodium-ion	9
---	----------

A.1. Généralités	9
------------------------	---

A.1.a. Pourquoi la batterie Na-ion ?	9
--	---

A.1.b. Principe de fonctionnement	12
---	----

A.2. Matériaux d'électrodes positives	13
---	----

B. Oxydes de métaux de transition	14
--	-----------

B.1. Classification des structures lamellaires	15
--	----

B.2. Oxydes mono-métalliques Na_xMO_2 , avec M = Co, Cr, Ni, Fe, Ti ou V	16
--	----

B.2.a. Na_xCoO_2	16
--	----

B.2.b. Na_xCrO_2	18
--	----

B.2.c. Na_xNiO_2	19
--	----

B.2.d. Na_xFeO_2	21
--	----

B.2.e. Na_xTiO_2 et autres composés lamellaires de titane	22
---	----

B.2.f. Na_xVO_2 et $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$	24
--	----

B.3. Cas de la famille Na_xMnO_2	26
--	----

B.3.a. NaMnO_2 ($x = 1$)	26
---	----

B.3.b. $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$ ($0,5 < x < 0,7$)	29
---	----

B.3.c. Na_xMnO_2 ($x \leq 0,44$)	31
--	----

B.4. Oxydes multi-métalliques	35
-------------------------------------	----

B.4.a. Composés de type O3	35
----------------------------------	----

B.4.b. Composés de type P2	36
----------------------------------	----

C. Activité anionique de l'oxygène dans les batteries Na-ion	39
---	-----------

C.1. Composés riches en Mn^{4+}	39
--	----

C.2. Autres composés modèles de type Na_2MO_3	42
---	----

D. Conclusion	44
----------------------------	-----------



Chapitre II : Méthodes expérimentales.....45

A. Synthèses.....	49
A.1. Synthèse état solide	51
A.2. Mécano-synthèse.....	52
A.3. Synthèses par Chimie Douce	53
A.3.a. Synthèse hydrothermale.....	53
A.3.b. Synthèse par co-précipitation	54
A.4. Chimie redox.....	54
B. Caractérisations structurales.....	55
B.1. Diffraction des rayons X.....	55
B.2. Microscopie électronique.....	57
B.2.a. Microscopie électronique à balayage	57
B.2.b. Microscopie électronique à transmission	58
C. Caractérisations physico-chimiques.....	58
C.1. Analyses élémentaires	58
C.1.a. Absorption atomique.....	58
C.1.b. ICP.....	59
C.2. Détermination du degré d'oxydation du manganèse.....	60
C.3. ATG/DSC.....	61
C.4. Magnétisme.....	61
D. Caractérisations électrochimiques	64
D.1. Tests en batteries Swagelok	64
D.2. GCPL, PITT et GITT.....	65
D.2.a. Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL)	65
D.2.b. Technique de titration intermittente potentiostatique (PITT)	66
D.2.c. Technique de titration intermittente galvanostatique (GITT)	67
D.2.d. Voltampérométrie cyclique et dérivés des courbes GCPL.....	68
D.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	68



Stratégie de Recherche.....71



Chapitre III : Étude de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$77

A. $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ microstructuré (noté micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$)	81
A.1. Synthèse.....	82
A.2. Caractérisations physico-chimiques	84
A.2.a. Magnétisme	84
A.2.b. Analyses thermiques.....	85
A.3. Caractérisations électrochimiques de la phase microstructurée	87
B. $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ nanostructuré	88
B.1. Nanostructuration de la phase cristallisée.....	88
B.2. Mécano-synthèse de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (noté nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$)	90
B.2.a. Synthèse et caractérisations structurales.....	90
B.2.b. Caractérisations électrochimiques.....	92
B.2.c. Cas de la phase « nano- NaMnO_2 »	93
C. Composés nanostructurés de type $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 1, 2, 3$).....	94
C.1. Passage d'une rock-salt ordonnée à une rock-salt désordonnée ?	94
C.2. Caractérisations électrochimiques	96
C.3. Le cas particulier de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ de type rock-salt désordonnée	97
D. Discussion	99
E. Conclusion et Perspectives	100



Chapitre IV : Étude de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$101

A. Synthèses et caractérisations structurales	105
B. Caractérisations physico-chimiques.....	107
B.1. Microscopie électronique	107
B.2. Magnétisme.....	109
B.3. Analyses thermogravimétriques.....	110
B.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique en température	112
C. Caractérisations électrochimiques	113
C.1. Réduction électrochimique depuis l'état initial jusqu'à 1,5 V.....	114
C.1.a. Cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,0 V	114
C.1.b. Techniques PITT et GITT en réduction.....	116
C.1.c. Diffraction des rayons X ex situ	117
C.1.d. Spectroscopie d'impédance électrochimique in situ	118

C.2. Réduction jusqu'au potentiel de 0,0 V.....	119
C.2.a. Réduction électrochimique.....	119
C.2.b. Simulation par réduction chimique.....	119
C.3. Oxydation électrochimique depuis l'état initial	121
C.3.a. Cyclage galvanostatique jusqu'à 4,7 V.....	121
C.3.b. Etude du plateau à 4,25 V par PITT et spectroscopie d'impédance.....	123
C.3.c. Simulation par oxydation chimique.....	124
D. Discussion	125
E. Conclusion et Perspectives	131



Chapitre V : Étude de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ 133

A. Synthèse et caractérisations structurales	137
B. Oxydation électrochimique	139
B.1. Oxydation de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$	139
B.1.a. Cyclage galvanostatique	139
B.1.b. Techniques PITT et GITT.....	141
B.1.c. Caractérisations de la phase oxydée	143
B.2. Exemple d'un vanadate (V) de sodium.....	144
C. Réduction électrochimique	146
C.1. Réduction de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$	146
C.2. Insertion électrochimique et chimique de sodium dans V_2O_5	147
D. Discussion & Conclusion.....	149



Conclusion générale 153

Liste des Figures et des Tableaux

Liste des Figures

Figure 1. (a) Abondance dans la croûte terrestre et (b) dans la mer pour les éléments les plus abondants. Données tirées du Handbook ¹¹	9
Figure 2. Comparaison des courbes de charge/décharge de LiCoO ₂ et NaCoO ₂ ¹⁵	10
Figure 3. (a) Evolution du nombre de publications traitant du sodium dans le stockage de l'énergie (contenant le mot clé « sodium ion battery » d'après le site Web of Science et inspiré de la ref ¹⁵) et (b) comparaison des coûts de fabrication de batteries Li-ion et Na-ion ²⁸	12
Figure 4. Illustration du fonctionnement d'une batterie Sodium-ion.....	13
Figure 5. Comparaison de différents matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion.....	14
Figure 6. Représentation des structures O3, P3, O2 et P2 ⁵²	16
Figure 7. (a) Comparaison des courbes de charge/décharge de trois polymorphes de Na _x CoO ₂ : O3, P2 et P'3 ¹⁵ et (b) courbes dérivés associées ⁶⁰	17
Figure 8. Courbes de première charge/décharge de Na _{1-x} CrO ₂ pour 0,0 ≤ x ≤ 0,5, 0,0 ≤ x ≤ 0,7 et 0,0 ≤ x ≤ 0,94. ⁷¹	19
Figure 9. Profils de charge/décharge de NaNiO ₂ lors du 1er cycle entre 3,75 et 2,0 V (trait plein) et entre 4,5 et 2,2 V (trait en pointillés). ⁷³	20
Figure 10. (a) Profils de charge/décharge de NaFeO ₂ dans les fenêtres de potentiel 2,5-4,0 V, 2,5-3,5 V et 2,5-3,4 V et (b) évolution des capacités de décharge des 30 premiers cycles selon ces potentiels ²⁶ . (c) Mécanisme de migration des ions du Fe pendant l'extraction du sodium ⁸²	22
Figure 11. Représentations structurales de Na ₂ Ti ₃ O ₇ et Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	23
Figure 12. (a) Comparaison des profils de charge/décharge des composés O3-NaVO ₂ et P2-Na _{0,7} VO ₂ , respectivement en trait plein bleu et pointillés verts dans la fenêtre de potentiel 1,2-2,5 V ⁹⁶ . (b) Courbe galvanostatique de P2-Na _x VO ₂ pour 0,5 ≤ x ≤ 0,92 ⁹⁸ présentant les quatre domaines biphasiques et les trois domaines monophasiques.....	25
Figure 13. Structure de la phase monoclinique α-NaMnO ₂ selon l'axe b. La maille élémentaire est indiquée en ligne noire et l'octaèdre de sodium en ligne jaune.....	26
Figure 14. Profils de tension de α-NaMnO ₂ (a) obtenus par PITT du 1 ^{er} cycle et (b) pour les 10 premiers cycles. L'étude est réalisée entre 3,8 et 2,0 V à un régime de C/30 ¹¹⁷	27
Figure 15. Structure de la phase monoclinique β-NaMnO ₂ selon l'axe b. La maille élémentaire est indiquée en ligne noire et l'octaèdre de sodium en ligne jaune.....	28
Figure 16. Courbes de charge et décharge de β-NaMnO ₂ entre 2,0 et 4,2 V à C/20. Les 1 ^{er} , 2 ^{ème} , 5 ^{ème} et 10 ^{ème} cycles sont respectivement indiqués en noir, rouge, bleu et vert ¹¹⁸	28
Figure 17. Structure de P2-Na _{0,7} MnO ₂ selon l'axe a, avec les sodiums en gris dans cette représentation ¹²²	29
Figure 18. (a) Courbes différentielles de capacité pour les huit premiers cycles de Na _{0,6} MnO ₂ et (b) évolution de la capacité en fonction du cyclage selon deux fenêtres de potentiel ¹²¹	30
Figure 19. Chemins de diffusion dans les matériaux lamellaires de type O3, O2, P3 et P2 ¹⁵	30
Figure 20. Images (a) MEB et (b) MET des nanofeuillets de Na _{0,7} MnO ₂ ¹²²	31
Figure 21. Structures de (a) la psilomélane (Ba, H ₂ O) ₂ Mn ₅ O ₁₀ selon l'axe b et (b) Na _{0,44} MnO ₂ selon l'axe c avec ses trois sites sodium notés Na1, Na2 et Na3.....	32
Figure 22. Images (a) MEB et (b) (c) MET des nanofils de Na ₄ Mn ₉ O ₁₈ calcinés à 750°C ¹²⁷	33
Figure 23. Performances en cyclage de Na ₄ Mn ₉ O ₁₈ à différentes températures de calcination (600, 750 et 900°C) ¹²⁷	33
Figure 24. Structures de deux polymorphes de MnO ₂ selon l'axe c, mettant en évidence les tunnels 2 x 2 et 1 x 1 de α-MnO ₂ et les tunnels 1 x 1 de β-MnO ₂	34
Figure 25. Comparaison des courbes de charge/décharge de quelques matériaux lamellaires Na _x [MM'M'']O ₂ (M, M' et M'' = Mn, Fe, Co, Ni, Ti). La morphologie des particules de chaque exemple est également comparée ¹⁵	38
Figure 26. Gammes de stabilité des phases P2, P2' et OP4 pour Na _x Mn _{1-y} Mg _y O ₂ (y = 0,0 ; 0,05 ; 0,1) lors de l'extraction/réinsertion de Na. La phase P2 hexagonale idéale est représentée en bleu, la phase OP4 en rouge et les phases P2' déformées sont représentées en vert (distorsion monoclinique) et en orange (distorsion orthorhombique). Deux carrés pour une même valeur de x indique la coexistence de deux phases. ¹⁶¹	39
Figure 27. Illustration de la structure de Li ₂ MnO ₃ présentant sa structure lamellaire constituée de couches de Lithium et de couches mixte Li _{1/3} Mn _{2/3} O ₂ . Ces couches mixtes sont également présentées selon le plan [001].....	41
Figure 28. (a) Courbes de charge/décharge de Na _{5/6} [Li _{1/4} Mn _{3/4}]O ₂ pour les cycles 1, 5, 10 et 15 à un courant de 10 mA/g dans la fenêtre de potentiel 1,5-4,4 V. (b) Courbes de charge/décharge de Na _{2/3} [Mn _{0,72} Mg _{0,28}]O ₂ pour les 5 premiers cycles selon le même courant et dans la même fenêtre de potentiel. (c) Capacité de décharge et efficacité coulombique sur 30 cycles de Na _{2/3} [Mn _{0,72} Mg _{0,28}]O ₂	41
Figure 29. (a) Structures ordonnée et désordonnée de Na ₂ RuO ₃ . (b) Comparaison des capacités spécifiques pour les deux polymorphes lors des 50 premiers cycles. (c) Courbes galvanostatiques de Na ₂ RuO ₃ entre 1,5 et 4,0 V à un régime de 30 mA/g. Les figures en insert montrent les environnements de coordination du Na à x = 1 ¹⁹⁴	43

Liste des Figures

Figure 30. Potentiels approximatifs par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) des agents oxydants et réducteurs en milieux aqueux et non aqueux. La plupart des potentiels d'oxydoréduction est issue du Handbook ¹¹ , à l'exception de I_3^-/I^- ²⁰³ , NO^+/NO ²⁰⁴ et NO_2^+/NO_2 ²⁰⁵	51
Figure 31. Photographie d'un réacteur de synthèse hydrothermale et schéma en coupe transversale.....	53
Figure 32. Représentation graphique de la loi de Bragg avec le réseau cristallin en point rouge et les rayons X en ligne bleu.....	55
Figure 33. (a) Support d'échantillon sur Si avec film de Kapton. (b) Chambre Anton-Paar TTK 450 pour mesures hors de l'ambiante.....	56
Figure 34. Schéma d'interaction des électrons avec la matière.....	57
Figure 35. Vue éclatée d'une batterie Swagelok et schéma de l'intérieur de la batterie comprenant le sodium métallique collé sur la plaque en inox, les deux séparateurs et l'électrode positive.....	64
Figure 36. Courbe galvanostatique de décharge/charge réalisée à un régime de C/20. A ce régime, la décharge et la charge durent toutes les deux 20 heures.....	66
Figure 37. Représentation d'une courbe PITT (a) pour un phénomène de solution solide et (b) lors d'un processus biphasique. L'évolution de l'aire de l'interface entre les deux phases du domaine biphasique est schématisée par les particules verte/orange.....	67
Figure 38. Représentation d'une courbe GITT lors d'une décharge ($I < 0$) avec le potentiel qui retourne à un état d'équilibre thermodynamique pendant la période de relaxation.....	67
Figure 39. (a) Voltamogramme cyclique typique avec un seul phénomène redox lors de deux cycles et (b) courbe dérivé d'un cycle galvanostatique. Ces deux courbes sont données en exemple et ne sont pas issues du même matériau.....	68
Figure 40. Compositions rock-salt possibles avec A, le métal alcalin et M le(s) métal(aux) de transition. Le dégradé de couleur bleue est proportionnel à l'état de valence de M.....	73
Figure 41. Capacités spécifiques théoriques obtenues pour différentes composition rock-salt dans le système Na-Mn-O. Le calcul de la capacité se limite à l'oxydation du manganèse en Mn^{4+}	74
Figure 42. Diagramme ternaire Na_2O - MnO - MnO_2 présentant les phases reportées du système Na-Mn-O ^{115,119-122,208,212-222} . La famille $Na_xMn_2O_5$ est représentée en orange, $Na_4Mn_2O_5$ en bleu et $Na_2Mn_3O_7$ en violet.....	75
Figure 43. (a) Structure de $Na_4Mn_2O_5$ selon l'axe a. (b) Réseau Kagome des polyèdres de Mn^{3+} dans le plan (ab).....	82
Figure 44. Affinement Rietveld de la phase micro- $Na_4Mn_2O_5$. Diagramme expérimental en points rouges, simulé en ligne noire et différence des deux en ligne bleue. Les traits correspondent aux positions de Bragg de $Na_4Mn_2O_5$ et $NaMnO_2$, respectivement en turquoise et marron. Les pics non identifiés sont indiqués par une étoile grise.....	83
Figure 45. Diffraction électronique de micro- $Na_4Mn_2O_5$ selon le plan [hk0].....	84
Figure 46. (a) Susceptibilité magnétique vs température sous champ de 0,1 T entre 5 et 400 K du composé micro- $Na_4Mn_2O_5$. (b) Inverse de la susceptibilité magnétique de la courbe FCW permettant une régression linéaire dans le domaine paramagnétique de 250 à 350 K.....	84
Figure 47. ATG/DSC de $Na_4Mn_2O_5$ sous O_2 jusqu'à 600°C.....	85
Figure 48. Thermo-diffraction des rayons X sous flux d'oxygène entre 30 et 300°C. Les flèches noires indiquent la présence de la phase de structure Na_3VO_4	86
Figure 49. Profils de tension des cycles 1 à 20 à un régime de C/40 entre 4,0 et 1,5 V et courbes dérivées correspondantes en insert.....	88
Figure 50. Comparaison des diagrammes de DRX des composés as-prepared et broyé 2h, respectivement en bleu et vert.....	89
Figure 51. Courbe de charge/décharge de $Na_4Mn_2O_5$ broyé, entre 4,0 et 1,5 V à C/40 et courbes dérivées correspondantes pour les cycles 1 et 2.....	89
Figure 52. Formation de la phase $Na_4Mn_2O_5$ nanostructurée par étape de 5 heures de broyage. Les pics de diffraction du précurseur Mn_2O_3 sont indiqués par des cercles gris.....	90
Figure 53. (a) Comparaison des DRX des matériaux nano- $Na_4Mn_2O_5$ (rouge) et micro- $Na_4Mn_2O_5$ (bleu). (b) Images MEB de la poudre après 20h de mécano-synthèse.....	91
Figure 54. Comparaison des profils de tension des phases micro- et nano- $Na_4Mn_2O_5$ (a,c) des deux premiers cycles à un régime de C/40 et (b,d) courbes dérivées correspondantes. La phase micro- est représentée en courbes bleues et la phase nano- en courbes rouges.....	92
Figure 55. Courbes galvanostatiques de nano- $NaMnO_2$ réalisées entre 4,0 et 1,5 V à des régimes de (a) C/10 et (b) C.93	
Figure 56. Comparaison des diffractogrammes de rayons X des composés $Na_{4-x}Li_xMn_2O_5$ (avec $x = 0, 1, 2, 3$). Les positions de Bragg des groupes d'espace Pmmn et Fm-3m sont respectivement indiquées en rouge et violet.....	95
Figure 57. Images MEB du composé $Na_2Li_2Mn_2O_5$. La morphologie consiste en nanoparticules rondes agglomérées entre elles pour former des agrégats de quelques dizaines de μm	95

Figure 58. Comparaison des courbes galvanostatiques des phases nano- $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, réalisées entre 4,0 et 1,5 V à un régime de (a,c,d) C/20 et (b) C/4.	96
Figure 59. Diagrammes des rayons X du composé $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ après l'étape de synthèse en tubes scellés et après la mécano-synthèse. Les pics caractéristiques des phases $\alpha\text{-NaMnO}_2$ et Li_2O sont indiqués par des étoiles bleues et des cercles verts, respectivement. Le diffractogramme expérimental de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ après mécano-synthèse est présenté en points rouges, le diffractogramme simulé en ligne rouge foncé et la différence des deux en ligne bleue. Les traits rouges correspondent aux positions de Bragg de la structure Fm-3m.....	98
Figure 60. Cyclage galvanostatique de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ de structure RS désordonnée, réalisé dans la fenêtre de potentiel 4,0-1,5 V à un régime de C/20.	98
Figure 61. Structure possible du composé $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ nanostructuré, de type Li_2MnO_3 , selon les axes b et c.....	99
Figure 62. (a) Structure de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ représentée selon la direction [110] avec les polyèdres de sodium NaO_5 et NaO_6 représentés en orange. (b) Réseau nid d'abeille des polyèdres de Mn^{4+} formant des feuillets $[\text{Mn}_3\text{O}_7]^{2-}$	106
Figure 63. Diagramme DRX avec affinement Le Bail du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$	107
Figure 64. Images MEB (a) en contraste de morphologie et (b) en contraste de composition.....	108
Figure 65. (a) Image MET mettant en évidence les feuillets d'octaèdres de Mn et (b) la diffraction électronique associée. (c, d) Diagramme de diffraction électronique permettant de mettre en avant la surstructure du réseau nid d'abeille.....	109
Figure 66. (a) Susceptibilité magnétique vs température et (b) courbe $\chi^{-1}(T)$ permettant une régression linéaire de 300 à 380 K. La courbe M(H) en insert permet de confirmer le domaine paramagnétique à 300 K.....	110
Figure 67. TGA/DSC de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ sous différentes atmosphères : (a) Ar, (b) Ar/ H_2 5% et (c) O_2	111
Figure 68. Evolution de la conductivité en fonction de la température (a) sous air et (b) sous Ar. (c) Evolution de la conductivité de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ sous Ar. (d) Diagramme de Nyquist à 500 K.....	113
Figure 69. Profil de tension du matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ entre 1,5 et 3,0 V à un régime de C/20 et courbes dérivées.	114
Figure 70. Evolution de la capacité en fonction du régime.	115
Figure 71. (a) Comparaison des diagrammes de DRX des composés as-prepared, broyé 2h et broyé 4h, respectivement en rouge, bleu et vert. (b) Premier cycle de décharge/charge pour le matériau broyé 4h au ball-milling entre 1,5 et 3,0 V à un régime de C/100.....	115
Figure 72. (a) Mesure de GITT à un régime de C/40 pendant 1h avec un temps de relaxation de 3h et (b) mesure de PITT par pas de potentiel de 5,0 mV pendant 1h avec une limitation de courant équivalente à un courant galvanique $I_{\text{lim}} = I_{\text{C}/100}$	116
Figure 73. Diffraction des rayons X du matériau as-prepared ($\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$), de la phase réduite à 1,5 V ($\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$) et du matériau réoxydé à 3,5 V ($\text{Na}_{2,5}\text{Mn}_3\text{O}_7$) respectivement en vert, orange et bleu et la courbe de décharge/charge associée.....	117
Figure 74. Spectres d'impédance de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ as-prepared (vert) et réduit (orange) effectués entre 10 kHz et 10 mHz en cellules électrochimiques Swagelok. Les points expérimentaux sont indiqués par des cercles et les spectres calculés, correspondants au circuit électrique équivalent, en pointillés.....	118
Figure 75. (a) Courbe galvanostatique de décharge jusqu'à 0,0 V (en rouge) et de cyclage entre 3,5 et 0,5 V (en bleu) et (b) courbes dérivées associées.....	119
Figure 76. (a) Courbe Potentiel vs composition pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ dans la fenêtre 3,0-0,3 V à un régime de C/60 avec les diagrammes de DRX correspondants pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ et « $\text{Na}_8\text{Mn}_3\text{O}_7$ » en insert. (b) Affinement Rietveld du composé réduit chimiquement pendant deux jours.....	120
Figure 77. (a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge à un régime de C/40 entre 4,7 et 1,5 V et (b) courbes dérivées.....	122
Figure 78. (a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge à un régime de C/40 entre 4,5 et 3,0 V et (b) courbes dérivées.....	122
Figure 79. Courbe de potentiel vs composition en mode PITT centrée autour du plateau à 4,25 V.....	123
Figure 80. Spectres d'impédance de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ as-prepared (turquoise) oxydé à 4,3 V (orange) et après un cycle de charge/décharge à 3,0 V (rouge) à un régime de C/10. Les mesures ont été effectuées entre 10 kHz et 10 mHz en cellules électrochimiques Swagelok. Les points expérimentaux sont indiqués par des cercles et les spectres calculés, correspondant au circuit électrique équivalent, en pointillés.	124
Figure 81. (a) Profil de tension et (b) courbe dérivée de la capacité pour les 30 premiers cycles ²²⁵	126
Figure 82. (a) Courbe électrochimique de charge/décharge de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vs Na et (b) représentation de l'insertion d'alcalins dans les structures $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ permettant la formation de structures rock-salt ^{36,88} . (c) Structure de Na_2IrO_3 et (d) vue dans le plan mixte NaIr_2 ¹⁹²	127
Figure 83. (a) Superposition des courbes électrochimiques expérimentale (rouge) et théorique (bleue) de l'oxydation de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. (b) Vue latérale et du dessus de la structure de $\text{Na}_4\text{Mn}_6\text{O}_{14}$ avec les quatres sodiums en jaune notés Na1, Na2, Na3 et Na_4 ²³⁵	128

Liste des Figures

Figure 84. (a) Courbe de potentiel vs composition de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ en oxydation (rouge) et en réduction (noir). (b, c) Courbes galvanostatiques de charge/décharge et (d, e) évolution de la capacité dans les gammes de potentiel 1,5-4,7 (b, d) et 3,0-4,7 V (c, e) à un régime de $C/20^{227}$.	130
Figure 85. Structure cristalline de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ mettant en avant les deux sites oxygène différents O1 et O2, avec O1, l'oxygène adjacent à la lacune de manganèse. Les densités d'états calculées de O et Mn pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et NaMn_3O_7 sont indiquées en cadre jaune et bleu, respectivement ²²⁷ .	131
Figure 86. Courbes potentiel vs composition obtenues en oxydation (rouge) et réduction (bleue).	132
Figure 87. Diffractogramme de diffraction des rayons X et affinement de type Rietveld réalisé sur $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Les réflexions de Bragg de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et de la phase secondaire $\text{Na}_{1,286}\text{V}_2\text{O}_5$ sont respectivement en turquoise et orange.	138
Figure 88. Structure de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ observée (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe a. Les pyramides VO_5 sont présentées en violet et les polyèdres de sodium en lignes orange. (c, d) Images MEB du matériau as-prepared exposant la morphologie en micro-tiges.	139
Figure 89. Courbes potentiel-composition entre 4,5 et 2,0 V à un régime de $C/20$ et courbes dérivées correspondantes en insert. Les cycles 1, 2, 5 et 10 sont respectivement en turquoise, orange, bleu et rouge.	140
Figure 90. Capacités de charge obtenues dans la fenêtre de potentiel 4,5-2,0 V (a) à différents régimes (de $C/100$ à $5C$) et (b) à $C/5$ pour 90 cycles.	141
Figure 91. Courbes galvanostatiques d'un cycle et demi dans la fenêtre de potentiel 4,5-2,0 V (a,c) obtenues en mode PITT en appliquant des marches de potentiel de 10 mV pendant 1h avec une limitation de courant équivalente à un courant galvanostatique $I_{\text{lim}} = I_{C/20}$. (b,d) Courbes GITT à un régime de $C/20$ pendant 1h avec 3h de relaxation. Zoom de (c) PITT et (d) GITT sur le domaine du pseudo-plateau autour de 2,86 V.	142
Figure 92. DRX des phases as-prepared (turquoise), oxydée à 4,5 V (orange) et après un cycle de charge/décharge entre 4,5 et 2,0 V (bleu). La courbe galvanostatique à $C/20$ entre 4,5 et 2,0 V est également donnée afin de mettre en évidence les trois phases étudiées.	143
Figure 93. Diffraction des rayons X de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ oxydée chimiquement. Les réflexions de Bragg de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ sont respectivement en turquoise et orange.	144
Figure 94. (a) Diffractogramme des rayons X et affinement de type Le Bail réalisé sur $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et (b) structure de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ selon les axes b et a. Les réflexions de Bragg de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et NaVO_3 sont présentées en violet et vert, respectivement.	145
Figure 95. (a) Courbes de potentiel vs composition de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ effectuées entre 4,5 et 2,0 V à un régime de $C/20$ et (b) courbes dérivées correspondantes.	146
Figure 96. (a) Courbe de décharge/charge d'un cycle et demi dans la fenêtre de potentiel 1,0-3,0 V à un régime de $C/20$. (b) Courbes galvanostatiques en mode GITT à un régime de $C/20$ pendant 1h avec 3h de relaxation entre 0,7 et 3,5 V et (c) en mode PITT en appliquant des marches de potentiel de 10 mV pendant 1h avec une limitation de courant équivalente à $I_{\text{lim}} = I_{C/20}$. Les étoiles et flèches jaunes permettent d'aider à suivre l'évolution du potentiel.	147
Figure 97. (a) Courbe potentiel vs composition de V_2O_5 à un régime de $C/150$ (1 Na^+ en 50h) entre 0,7 et 3,5 V avec la courbe dérivée de la première décharge en insert. (b) Comparaison des DRX du matériau V_2O_5 as-prepared (turquoise) et du matériau réduit à 0,7 V, de composition $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$.	149
Figure 98. DRX des phases $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ (turquoise), $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (rouge) et V_2O_5 (vert) as-prepared et réduites chimiquement. Les positions de Bragg des différentes phases sont indiquées par des tirets.	151
Figure 99. Représentation du réseau anionique dans les mailles unitaires de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et V_2O_5 . Les différents plans d'atomes d'oxygène sont représentés en rouge et bleu par soucis de clarté.	151

Liste des Tableaux

Tableau 1. Comparaison de propriétés physiques du lithium et du sodium ¹⁴	10
Tableau 2. Gammes de concentrations utilisées en Absorption Atomique.	59
Tableau 3. Longueurs d'ondes utilisées en analyses ICP pour les éléments Na, Li, Mn et V.	60
Tableau 4. Tableau résumé des μ_s calculés pour différents degrés d'oxydation du manganèse.....	63
Tableau 5. Distance Na-O et Mn-O pour cinq composés du système Na-Mn-O.....	105
Tableau 6. Transfert moyen des charges électroniques des éléments O, Na et Mn dans $\text{Na}_x\text{Mn}_3\text{O}_7$. Les pourcentages entre parenthèse représentent la différence par rapport à l'état initial $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Les valeurs de charges positive et négative caractérisent la perte et le gain d'électrons, respectivement ²³⁵	129
Tableau 7. Comparaison des compositions et états de valence de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$	138

Introduction générale

L'Énergie est l'une des préoccupations majeures du 21^{ème} siècle. La population mondiale, qui était de 6,9 milliards d'habitants en 2010, passera en 2050, à 9,7 milliards d'après les estimations moyennes¹. Dans le même temps, la consommation énergétique qui était de 16 TW passera à 28 TW². L'anticipation de cette forte demande énergétique doit également prendre en compte la raréfaction des ressources fossiles et leur impact nocif sur l'environnement. La production de cette énergie doit donc passer par l'utilisation d'énergies renouvelables (éolien, solaire, marémotrice ...). Plus respectueuses de l'environnement, ces énergies alternatives montrent un caractère intermittent qui nécessite la mise en place de moyens de conversion, de transport et de stockage. Le stockage peut être fait sous forme d'énergie mécanique, thermique, magnétique ou chimique. La mise en œuvre des énergies renouvelables pour la production d'électricité nécessitera ainsi une croissance de la production de systèmes de stockage d'énergie peu coûteux et efficaces.

L'utilisation des batteries, qui est aujourd'hui le mode le plus courant de stockage d'électricité sous forme chimique, va donc fortement augmenter à mesure que la production d'énergies renouvelables deviendra plus courante et pleinement intégrée dans le réseau électrique³.

De plus, le stockage de l'énergie électrique du réseau peut s'avérer très utile pour :

- « lisser » la charge (report de la production d'énergie des périodes de faible demande vers les périodes de forte demande),
- limiter les défaillances du réseau (en cas de perte d'installation de production ou de rupture d'une ligne) et
- améliorer la qualité de l'alimentation.

La technologie Lithium-ion, au vu de sa forte densité d'énergie et sa longue durée de vie⁴, apparaît aujourd'hui comme une solution de choix pour le stockage d'énergie de réseau^{3,5}. D'abord introduites dans le commerce en 1991, les batteries Li-ion occupent désormais une place prépondérante et leur marché ne cesse de croître. Le marché mondial pour le secteur automobile passera, par exemple, de 7,8 milliards de dollars en 2015 à près de 30,6 milliards en 2024⁶. Cependant, à mesure que l'utilisation des batteries au lithium grand format se généralise, la demande croissante de lithium, combinée à des réserves de minerais géographiquement limitées (l'Amérique du Sud détient environ 70% des ressources mondiales⁷) fait grimper les prix. Le prix d'une tonne de lithium est notamment passé de 3 870 \$ en 2011 à près de 9 100 \$ en 2017. En 2018, le prix devrait atteindre environ 16 500 \$ la tonne⁸. De plus, les réserves de lithium ne sont pas illimitées et dans les scénarios les plus pessimistes, il est estimé que les réserves s'épuiseront dans un avenir relativement proche⁹. Pour éviter cela, des infrastructures de recyclage des batteries Li-ion sont actuellement mises en place.

Raisonnablement, le développement d'une seule technologie de batterie n'est ni avantageuse ni souhaitable. Pour cette raison, il est logique de promouvoir davantage le développement de technologies de stockage alternatives comme la technologie sodium-ion.

Les batteries Na-ion ont, en effet, montré un regain d'intérêt ces dernières années et l'étude de nouveaux matériaux d'électrodes positives et négatives est au cœur de nombreux sujets de recherche. Nous développerons les avantages et inconvénients de cette technologie par la suite. Dans ce contexte, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batteries Na-ion. Le système Na-Mn-O a particulièrement attiré notre attention pour les avantages que procure le manganèse en termes

Introduction générale

de non toxicité, de faible coût et d'abondance. Ce manuscrit, qui a été construit en 5 chapitres, a pour but de présenter les synthèses, caractérisations structurales, propriétés physico-chimiques et les performances électrochimiques de trois principaux matériaux : le $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, le $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et le $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre d'un partenariat entre le laboratoire CRISMAT et la société SAFT. Cette collaboration s'est notamment concrétisée par le dépôt d'un brevet dont les résultats ne pourront être exposés ici pour des raisons de confidentialité.

Le premier chapitre de ce manuscrit exposera les avantages et inconvénients et un rapide historique de la technologie Na-ion. Ce chapitre sera suivi d'un état de l'art relatif aux oxydes de métaux de transition étudiés comme matériaux d'électrodes positives. Le système Na-Mn-O, qui est au cœur du sujet de cette thèse, sera détaillé. Nous montrerons également l'intérêt de l'utilisation des oxydes multi-métalliques et des études récentes concernant l'activité redox de l'oxygène.

Le deuxième chapitre exposera les méthodes expérimentales utilisées. Les différentes voies de synthèse seront introduites ainsi que les techniques et appareils utilisés pour toutes les caractérisations structurales, physico-chimiques et électrochimiques.

Ce chapitre sera suivi d'un rapide préambule qui permettra de cadrer la stratégie de recherche suivie. L'intérêt de l'étude des composés de type rock-salt lacunaires en anions ou en cations sera notamment exposé.

Le troisième chapitre sera consacré au premier matériau étudié, le $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Ce sont les fortes performances électrochimiques de l'analogue lithié nanostructuré $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ ¹⁰ qui ont incité l'étude de cette phase. Le composé $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sera synthétisé sous deux formes, la phase cristallisée et la phase nanostructurée. Les structures et performances électrochimiques seront alors comparées. La deuxième partie de ce chapitre concernera la substitution du Na par du Li dans les phases nanostructurées $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

L'étude de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ sera introduite dans le quatrième chapitre. Ce composé lamellaire et lacunaire en Mn est intéressant d'un point de vue électrochimique puisqu'il peut être réduit, pour obtenir la phase réduite de type rock-salt $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ et oxydé, en faisant intervenir de manière réversible l'activité redox de l'oxygène. Cette caractérisation électrochimique sera précédée d'une étude structurale et physico-chimique détaillée.

Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse ouvrira l'étude à d'autres oxydes de métaux de transition dans le système Na-V-O. La phase $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$, de structure particulière en nanotubes de VO_5 , sera notamment caractérisée électrochimiquement. Les observations faites sur ce composé s'appuieront sur deux autres phases de ce système, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

Enfin, une conclusion générale permettra de résumer les principaux résultats présentés dans ce manuscrit.

Chapitre I :

État de l'art

Table des matières

A. La technologie Sodium-ion	9
A.1. Généralités	9
A.1.a. Pourquoi la batterie Na-ion ?.....	9
A.1.b. Principe de fonctionnement.....	12
A.2. Matériaux d'électrodes positives.....	13
B. Oxydes de métaux de transition	14
B.1. Classification des structures lamellaires	15
B.2. Oxydes mono-métalliques Na_xMO_2 , avec M = Co, Cr, Ni, Fe, Ti ou V	16
B.2.a. Na_xCoO_2	16
B.2.b. Na_xCrO_2	18
B.2.c. Na_xNiO_2	19
B.2.d. Na_xFeO_2	21
B.2.e. Na_xTiO_2 et autres composés lamellaires de titane.....	22
B.2.f. Na_xVO_2 et $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$	24
B.3. Cas de la famille Na_xMnO_2	26
B.3.a. NaMnO_2 ($x = 1$).....	26
B.3.b. P2- Na_xMnO_2 ($0,5 < x < 0,7$)	29
B.3.c. Na_xMnO_2 ($x \leq 0,44$).....	31
B.4. Oxydes multi-métalliques	35
B.4.a. Composés de type O3	35
B.4.b. Composés de type P2	36
C. Activité anionique de l'oxygène dans les batteries Na-ion	39
C.1. Composés riches en Mn^{4+}	39
C.2. Autres composés modèles de type Na_2MO_3	42
D. Conclusion	44

A. La technologie Sodium-ion

A.1. Généralités

A.1.a. Pourquoi la batterie Na-ion ?

Les ions Na^+ sont intéressants en tant que porteurs de charge pour les batteries rechargeables en raison de la forte abondance du sodium et de son prix attractif. En effet, le sodium, le deuxième métal alcalin le plus léger après le lithium, est mille fois plus abondant que ce dernier dans la croûte terrestre. Par ailleurs, il est géographiquement mieux réparti, la principale source de Na est le sel de mer où il y est 60 000 fois plus abondant que le lithium (Figure 1)¹¹. Il est d'ailleurs à noter que le volume approximatif de l'eau sur Terre est de 1,36 milliards de km^3 et que 97,2% de cette eau se trouve dans les océans. Plus des deux tiers de l'eau douce se trouve, quant à elle, dans les glaciers et les calottes glaciaires¹². Une très grande majorité de l'eau présente sur Terre n'est donc pas consommable en l'état et une population toujours plus importante est confrontée à des pénuries d'eau potable. L'UNESCO et le Programme mondial pour l'évaluation des ressources en eau (WWAP) des Nations Unies estiment que 14% de la population mondiale va rencontrer de graves problèmes de pénurie d'eau d'ici à 2025¹³. La désalinisation de l'eau de mer, qui permet aujourd'hui à environ 1% de la population de satisfaire ses besoins en eau, est donc une technologie qui est amenée à se développer. Il pourrait donc être intéressant de valoriser le sodium extrait de l'eau de mer en l'utilisant dans la technologie Na-ion.

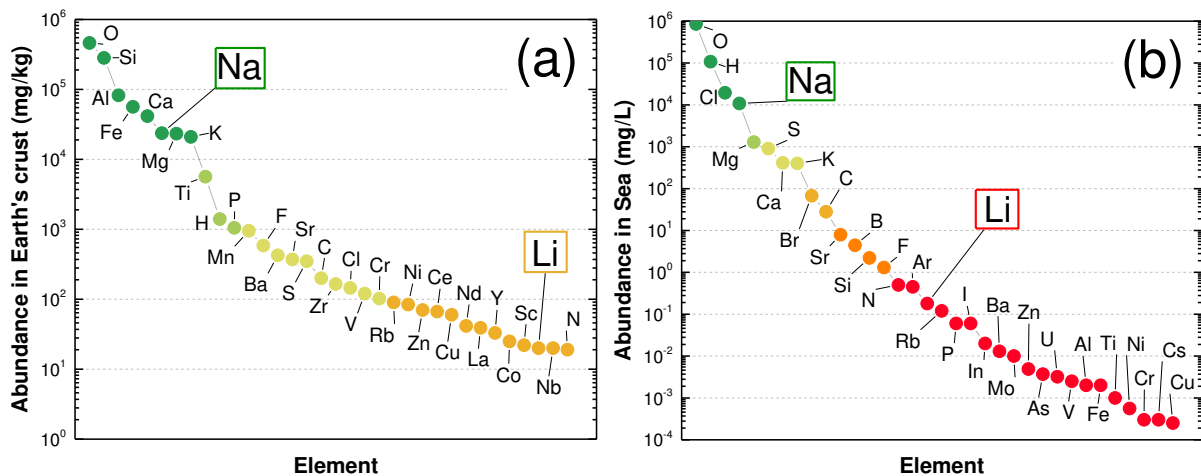


Figure 1. (a) Abondance dans la croûte terrestre et (b) dans la mer pour les éléments les plus abondants. Données tirées du Handbook¹¹.

Néanmoins, il existe plusieurs inconvénients à l'utilisation de Na^+ au lieu de Li^+ :

Le sodium (22,99 g/mol) est trois fois plus lourd que le lithium (6,94 g/mol). La différence de capacité théorique est cependant plus faible lorsque l'on compare les matériaux d'électrodes tels que ACoO_2 ($A = \text{Li}, \text{Na}$). En supposant l'extraction et l'insertion du métal alcalin, on obtient une capacité théorique de 274 et de 235 mAh/g pour LiCoO_2 et NaCoO_2 , respectivement. La capacité réversible est donc réduite de seulement 14%. Le rayon ionique du sodium est également plus important ($r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+} = 1,06 \text{ \AA}$). La capacité volumique du lithium est plus importante en raison de la grande différence de volume molaire des métaux Li et Na (respectivement $20,6 \text{ \AA}^3$ et $39,3 \text{ \AA}^3$). La différence de $18,7 \text{ \AA}^3$ devient, là encore, beaucoup

plus faible lorsque l'on compare les deux matériaux d'électrodes positives LiCoO_2 et NaCoO_2 . Leurs volumes molaires sont de $32,7 \text{ \AA}^3$ et $38,9 \text{ \AA}^3$, respectivement, soit une différence de $6,2 \text{ \AA}^3$. Enfin, le troisième inconvénient est le potentiel électrochimique standard qui est légèrement plus haut, $-2,71 \text{ V}$ pour le sodium contre $-3,04 \text{ V}$ pour le lithium¹⁴. Cette différence de potentiel est visible sur la Figure 2. En conséquence, la densité d'énergie théorique pour un même matériau ACoO_2 est donc abaissée de 230 Wh/kg (680 et 450 Wh/kg pour LiCoO_2 et NaCoO_2 , respectivement). Il est donc impératif de trouver des matériaux qui montrent de fortes capacités spécifiques. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce manuscrit.

	Li^+	Na^+
Masse atomique (g/mol)	6,94	22,99
Capacité théorique du métal (mAh/g)	3861	1166
Capacité théorique de ACoO_2 (mAh/g)	273	235
Rayon ionique (\AA)	0,76	1,02
Volume molaire ACoO_2 (\AA^3)	32,7	38,9
E° vs ESH (V)	-3,04	-2,71
Coût A_2CO_3 (\$/tonne)	5000	100

Tableau 1. Comparaison de propriétés physiques du lithium et du sodium¹⁴.

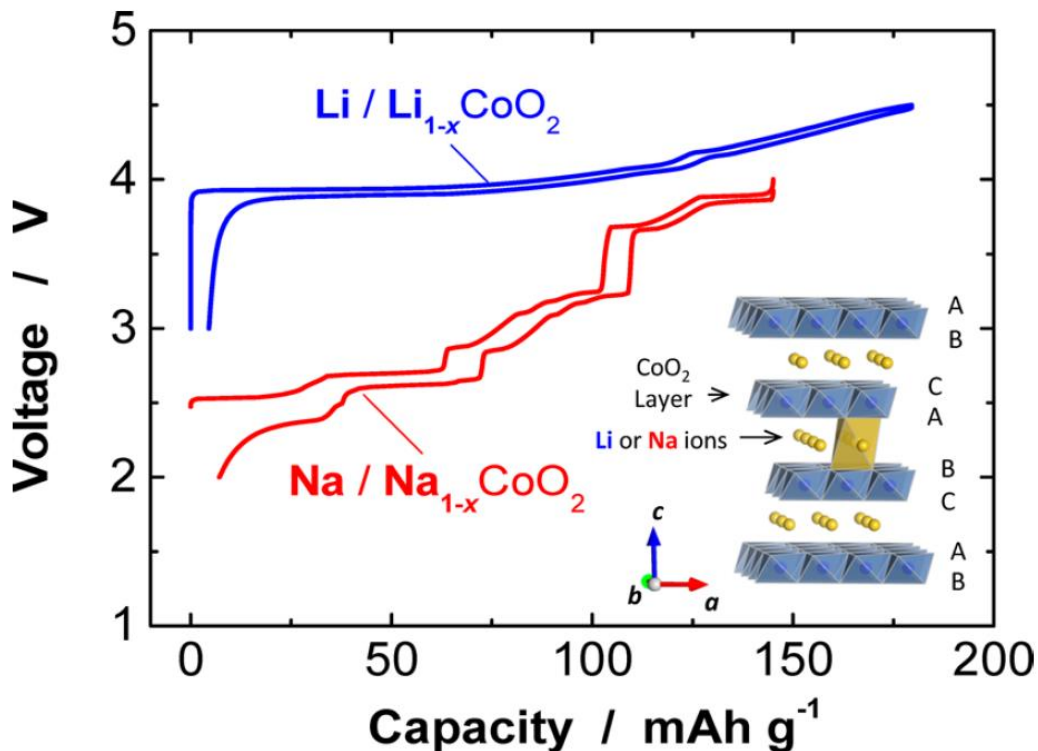


Figure 2. Comparaison des courbes de charge/décharge de LiCoO_2 et NaCoO_2 ¹⁵.

Historiquement, les batteries sodium-ion (NIB pour « Na-ion batteries ») ont été initialement étudiées à la même période que les batteries lithium-ion (LIB pour « Li-ion batteries ») à la fin des années 1970 et dans les années 1980. Les premiers travaux de Whittingham¹⁶ sur l'insertion électrochimique du lithium dans le TiS_2 ont rapidement été suivis

d'études sur l'insertion du sodium dans ce même composé. En 1980, Goodenough et al.¹⁷ étudient l'extraction du Li dans LiCoO_2 et ces travaux mèneront à la commercialisation de la première batterie Li-ion par Sony en 1991. A la même époque, en 1981, Delmas¹⁸ étudie l'intercalation électrochimique de Na dans les oxydes lamellaires Na_xCoO_2 . Les technologies Li-ion et Na-ion sont donc presque des sœurs jumelles. Cependant, au vu de la plus grande densité d'énergie obtenue avec les LIB, la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion a quasiment disparu des paillasses de laboratoire pendant une vingtaine d'années. De plus, la découverte du graphite comme électrode négative¹⁹, avec une capacité théorique de 372 mAh/g et un potentiel de fonctionnement de seulement 0,1-0,2 V vs Li^+/Li , a encore accentué cet « abandon » de la technologie sodium. En effet le graphite ne peut être utilisé comme électrode d'insertion en NIB car les atomes de sodium ne peuvent s'intercaler entre les feuillets de carbone²⁰.

Au début des années 2000, Stevens et Dahn^{21,22} montrent la faisabilité de l'utilisation de « Hard Carbon » comme anode pour les NIB et obtiennent une capacité de l'ordre de 300 mAh/g, relativement proche du graphite du Li-ion. Quelques années plus tard, plusieurs oxydes lamellaires ont été réétudiés et ont montré leur intérêt comme matériaux de cathodes. Ces travaux ont notamment été menés par l'équipe de Yabuuchi et Komaba dès le début des années 2010 avec des matériaux comme NaCrO_2 ²³, $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ ²⁴, $\text{Na}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ ²⁵, NaFeO_2 ²⁶ ou $\text{NaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ ²⁷ et ont permis à la communauté scientifique de s'intéresser de nouveau à l'étude des NIB.

Ainsi, dans un contexte de prise de conscience collective de la nécessité de protection de l'environnement, associé à un accroissement du prix du lithium, les accumulateurs Na-ion sont particulièrement prometteurs pour des applications de stockage à grande échelle²⁰ et les études sur ce sujet ont fortement augmenté ces dernières années (Figure 3a). Les capacités massiques et volumiques plus faibles pourraient être compensées par une baisse du prix des batteries. Kim et al.²⁸ estimaient notamment en 2014 que le prix de fabrication des batteries pourrait diminuer d'environ 10% en passant à la technologie Na-ion (Figure 3b). Cette baisse serait due à l'utilisation de matériaux d'électrodes positives et d'électrolytes moins onéreux mais également grâce au remplacement du collecteur de courant de l'électrode négative en cuivre par de l'aluminium. A la différence du lithium, le sodium ne crée pas d'alliage avec Al. De plus, les technologies Na-ion et Li-ion étant très semblables, toute la connaissance acquise durant plus de trente ans pour les batteries au lithium pourra être utilisée pour le développement de futures batteries Na-ion. Des prototypes sont d'ailleurs déjà en développement. Le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) et le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) ont notamment présenté un premier prototype, en format 18650 en novembre 2015²⁹.

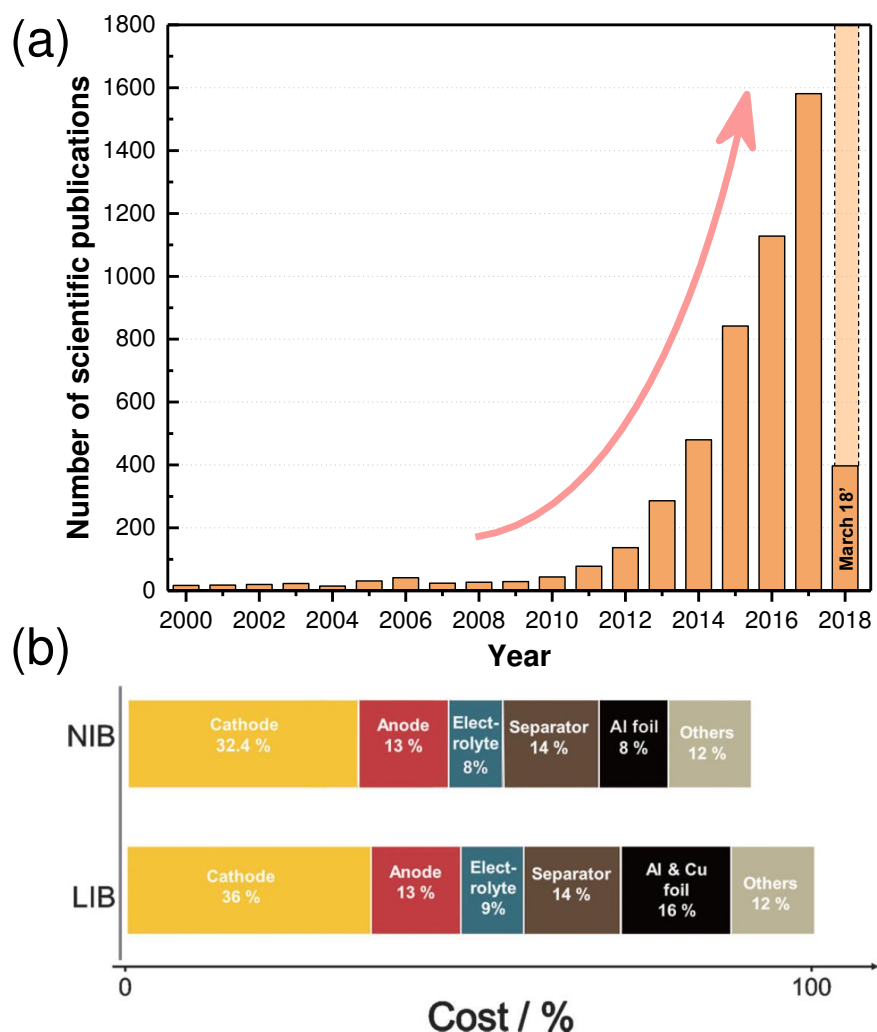


Figure 3. (a) Evolution du nombre de publications traitant du sodium dans le stockage de l'énergie (contenant le mot clé « sodium ion battery » d'après le site Web of Science et inspiré de la ref¹⁵) et (b) comparaison des coûts de fabrication de batteries Li-ion et Na-ion²⁸.

A.1.b. Principe de fonctionnement

Comme tous les systèmes de batteries, les accumulateurs sodium-ion sont composés d'une électrode négative, d'une électrode positive et d'un électrolyte qui va permettre le transfert des ions mobiles (ions Na^+) d'une électrode à l'autre (Figure 4). Ces batteries sont donc constituées d'électrodes contenant une matière active dans laquelle les ions Na^+ peuvent être insérés/désinsérés. Les matériaux d'électrodes positives (ou cathodes) actuellement étudiés sont principalement des oxydes de métaux de transition^{30,31} (ex : Na_xMO_2 avec M = métal de transition), des composés polyanioniques³²⁻³⁴ et des dérivés du bleu de Prusse (ou hexacyanométalates)³⁵. Les électrodes négatives (ou anodes) sont généralement constituées de dérivés carbonés tel que le « hard carbon »¹⁴ mais peuvent également être des matériaux d'alliages²⁸ (Sn, Sb, Ge ...) ou des oxydes de métaux de transition avec des potentiels très bas comme le titane (ex : $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ³⁶). L'électrolyte est quant à lui, le plus souvent, un solvant ou un mélange de solvants organiques à base de carbonate (carbonates de propylène, d'éthylène, de diméthyle ...) dans lequel se trouve un sel de sodium (le plus souvent NaClO_4 ou NaPF_6)³⁷. Ces accumulateurs sont régis par deux demi-réactions électrochimiques :

Demi-réaction à l'électrode positive en charge (dans le cas d'un oxyde de métal de transition) :



Demi-réaction à l'électrode négative en charge (dans le cas du hard carbon) :

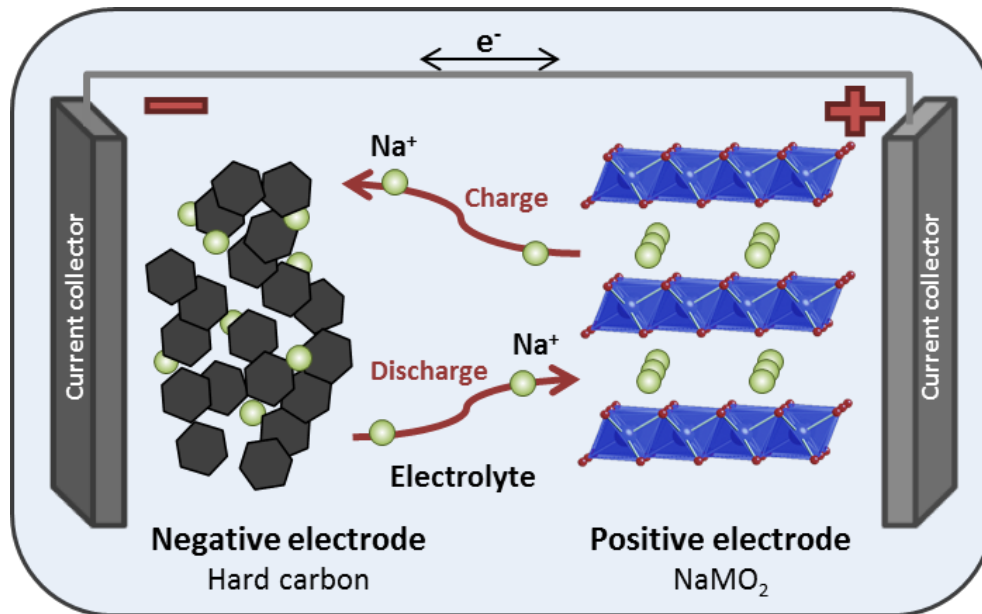
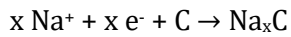


Figure 4. Illustration du fonctionnement d'une batterie Sodium-ion.

Les ions Na^+ sont ainsi transférés de l'électrode positive à l'électrode négative lors de l'étape de charge. Et inversement, lors de la décharge, les ions sont extraits de l'électrode négative et insérés dans l'électrode positive. Lors de cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'étude des propriétés électrochimiques de matériaux (nouveaux ou existants) d'électrodes positives.

Dans la suite de cette étude et sauf cas contraire, tous les potentiels seront exprimés par rapport au potentiel Na^+/Na .

A.2. Matériaux d'électrodes positives

Un matériau cathodique doit être composé d'un matériau actif avec un haut potentiel (couple oxydant/réducteur de potentiel redox élevé) et une grande capacité spécifique (matériau riche en sodium et de faible masse molaire) afin d'obtenir une énergie spécifique la plus importante possible. Sa cyclabilité et sa durée de vie sont également des paramètres importants et celles-ci sont régies par la stabilité structurale du composé. Enfin, la puissance délivrée par le matériau va, quant à elle, être due à des phénomènes cinétiques comme la diffusivité ionique. En plus de toutes ces caractéristiques électrochimiques importantes, le matériau choisi devra également être obtenu à faible coût, être peu ou pas toxique et être stable chimiquement. Le choix des éléments du tableau périodique est donc particulièrement restreint.

Parmi tous les matériaux étudiés, deux grandes familles se distinguent : les matériaux polyanioniques et les oxydes de métaux de transition, respectivement en vert et en rouge sur la

Figure 5. Cette distinction existe également pour la technologie LIB avec d'un côté le LiFePO_4 (noté LFP) et d'un autre les dérivés du LiCoO_2 (LCO) avec $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ (NMC), $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ (NCA), ...

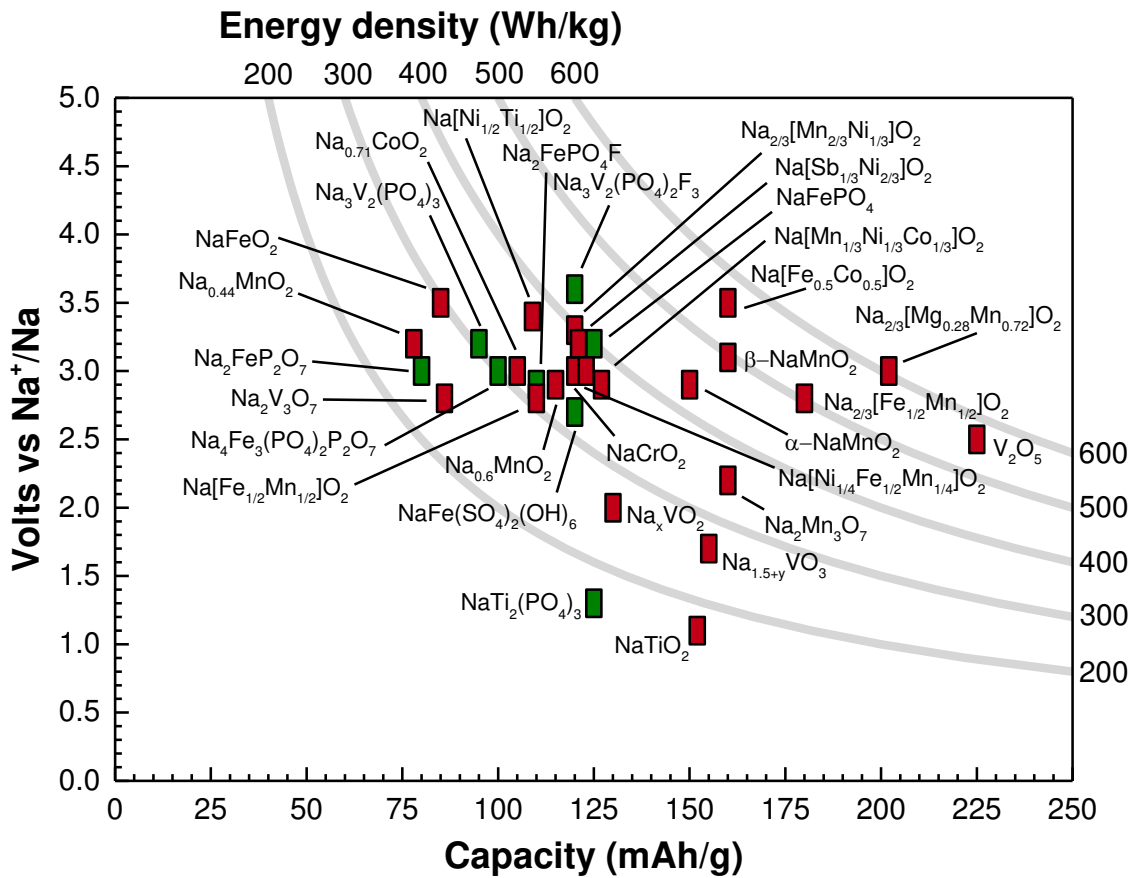


Figure 5. Comparaison de différents matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion.

Notre étude porte sur l'insertion/extraction de sodium dans des oxydes de métaux de transition. C'est la raison pour laquelle nous nous concentrerons, dans le premier chapitre de ce manuscrit, sur des oxydes déjà reportés dans la littérature. Pour des raisons de clarté, nous n'aborderons pas ici les polyanioniques. Des articles de revue détaillés sont consacrés à cette famille de matériaux^{15,32,34,38-42}.

B. Oxydes de métaux de transition

Parmi les nombreux candidats de matériaux cathodiques, les oxydes en couches Na_xMO_2 (avec $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou un mélange de 2 éléments ou plus) offrent de nombreux avantages en raison de leurs structures bidimensionnelles, de leurs grandes capacités théoriques et de leur facilité de synthèse.

A partir des années 1970, une équipe composée de Claude Fouassier, Claude Delmas et Paul Hagenmuller a mené une étude structure/propriétés des phases de type A_xMO_2 ($A = \text{Na}, \text{K}$; $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$)⁴³. Il a ainsi été démontré que ces composés pouvaient posséder des structures de type 3D (en tunnels) quand $x < 0,5$ et 2D (lamellaires) quand $x > 0,5$. Ces premières

investigations ont abouti à des faibles capacités spécifiques et des mauvaises cyclabilités. Ces mauvais résultats se sont révélés plus tard être dus aux mauvaises conditions d'électrolytes et d'équipements de l'époque.

B.1. Classification des structures lamellaires

Les matériaux lamellaires sont des hôtes d'intercalation intéressants car ils possèdent généralement des interactions inter-couches faibles et un espace vide entre ces couches, ce qui permet une diffusion facilitée des ions. Parmi eux, les composés de structures lamellaires de type AMO_2 sont constitués de plans d'octaèdres MO_6 joints par les arêtes et les ions alcalins se trouvent entre ces « feuillets » MO_6 . Delmas et al.¹⁸ ont mis au point une nomenclature pour décrire les arrangements d'empilements des ions alcalins entre les couches. Chaque structure est désignée par Xn , où X désigne la coordination du métal alcalin et n le nombre de couches d'octaèdres MO_6 qui composent la maille élémentaire (prenant les valeurs 2 ou 3). Le métal alcalin peut être en coordination octaédrique (O) prismatique trigonale (P) ou tétraédrique (T). Il est important de noter que le lithium, du fait de sa petite taille, ne peut occuper un site prismatique dans les composés AMO_2 . Le sodium, plus gros, peut se trouver dans les deux types de configurations O ou P. Enfin, une apostrophe indique une distorsion d'un polyèdre idéal, ainsi O'3 et P'2 représentent les distorsions monocliniques des phases O3 et P2, respectivement (Figure 6).

En suivant cette notation, les oxydes lamellaires sodiés les plus répandus peuvent être classés selon deux catégories : les types O3 et les types P2. Les O3 (généralement obtenues pour $0,7 \leq x \leq 1$) sont donc uniquement composés de couches alternées d'octaèdres NaO_6 et MO_6 joints par les arêtes et sont donc considérés comme des matériaux de structure « rock-salt » ordonnés. Pour ces matériaux, la transition de phase $O3 \rightarrow O'3 \rightarrow P'3 \rightarrow P3$ se produit facilement puisqu'elle ne nécessite qu'un glissement des plans MO_2 mais ainsi, de nombreuses phases intermédiaires sont formées. Les phases de type P2 ($x \approx 0,7$) ont plutôt tendance à maintenir leur structure lors de l'extraction et l'insertion électrochimique car une transition de phase à partir d'une structure P2 vers une structure P3 ou O3 requiert de briser et de reformer des liaisons M-O et nécessite donc une plus haute température. Les polytypes P2 et P3 (ou O3) diffèrent non seulement par des décalages des couches MO_2 , mais également par une rotation de 60° de tous les octaèdres MO_6 ³¹. Des limitations existent cependant pour les matériaux P2 à plus haut potentiel. Par exemple, dans le cas du matériau $P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ ⁴⁴, une transition $P2 \rightarrow O2$ apparaît lorsque $Na < 1/3$ et celle-ci limite la cyclabilité du matériau. La capacité de rétention est largement augmentée (95%) lorsque cette transition de phase est exclue⁴⁵.

Les phases O3 sont généralement considérées comme étant moins stables car elles peuvent subir une série de glissement des couches de MO_6 pendant les processus électrochimiques. De plus, la diffusion des ions Na^+ étant meilleure dans les sites prismatiques, les performances à régime élevé sont meilleures dans le cas des matériaux P2⁴⁶. Cependant, les phases de type O3 ont des capacités de première charge plus importantes du fait d'une quantité de sodium plus importante^{30,47}. Des études sont donc menées pour limiter les transformations structurales néfastes des phases O3 ou pour augmenter les capacités des phases P2. Ces études passent par l'utilisation de substituants dans des phases O3⁴⁷⁻⁵⁰ ou par la synthèse de matériaux

« hybrides » P2/O3^{46,51}. Plusieurs exemples de matériaux mono et multi-métalliques sont reportés ci-après avec une attention plus particulière sur les matériaux à base de manganèse.

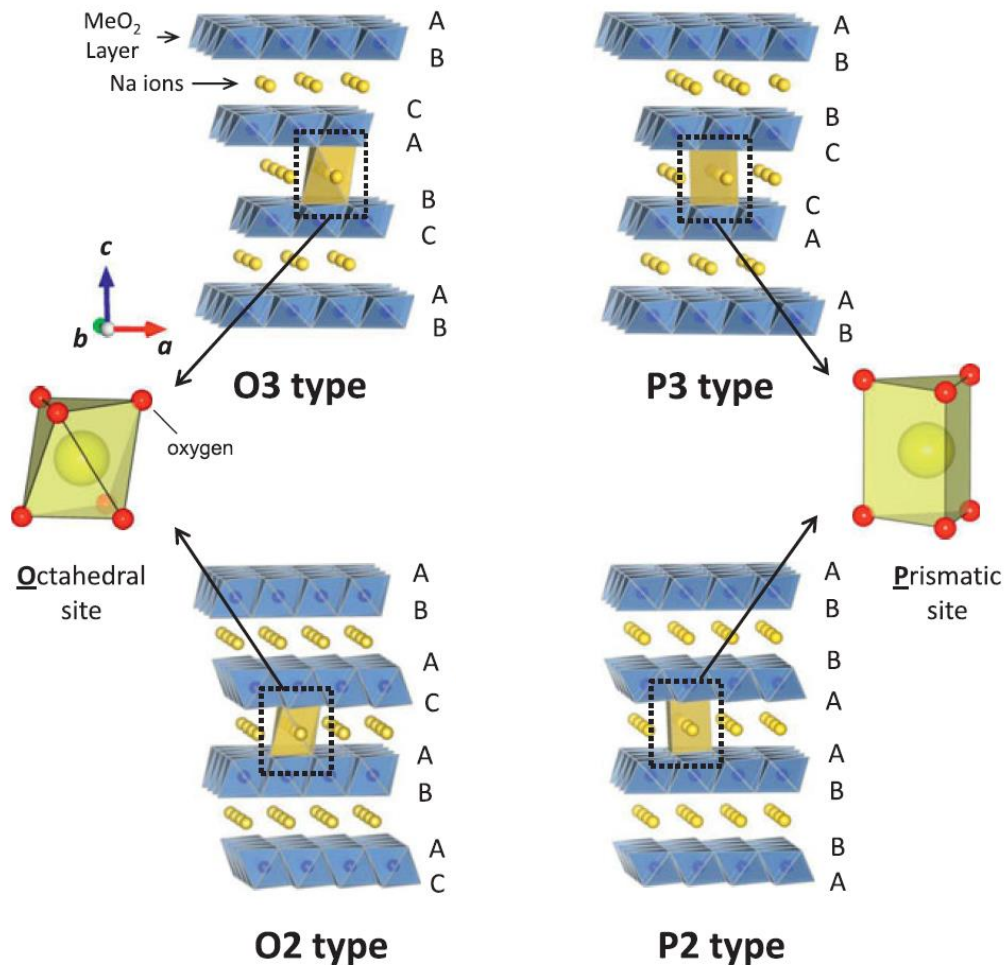


Figure 6. Représentation des structures O3, P3, O2 et P2⁵².

B.2. Oxydes mono-métalliques Na_xMO₂, avec M = Co, Cr, Ni, Fe, Ti ou V

B.2.a. Na_xCoO₂

Le matériau Na_xCoO₂ a été l'un des premiers oxydes à être réétudié pour l'insertion électrochimique de sodium. Au vu des résultats de l'analogue lithié LiCoO₂¹⁷, NaCoO₂ pouvait sembler prometteur. Cependant, les courbes électrochimiques de LiCoO₂ et NaCoO₂ sont très différentes (Figure 2). Comme montré dès les années 80 par Delmas et al.¹⁸, la phase initiale O3-NaCoO₂ subit une succession de transition de phases O3-O'3-P'3 au fur et à mesure que la quantité de sodium décroît dans le composé. Ces plateaux dans les courbes électrochimiques sont également visibles pour deux autres phases P2-Na_xCoO₂ et P'3-Na_xCoO₂ (Figure 7). Les phénomènes électrochimiques sont donc très semblables, excepté à fort taux de sodium. Plus récemment, l'équipe de Delmas⁵³ a pu isoler jusqu'à neuf phases issues de P2-Na_xCoO₂ pour

$0,50 \leq x \leq 1,00$ à température ambiante et Ceder et al.⁵⁴ ont pu identifier quatre domaines monophasés et quatre domaines biphasiques entre 450 et 750°C pour $0,60 \leq x \leq 1,05$. Ainsi, même si le matériau P2 semble avoir le domaine de stabilité le plus large (la phase est stable pour $0,68 \leq x \leq 0,76$), la formation de toutes ces phases intermédiaires est néfaste pour les performances électrochimiques à long terme. La cyclabilité des matériaux Na_xCoO_2 est donc moins bonne que celle de LiCoO_2 . Le composé P2- $\text{Na}_{0,74}\text{CoO}_2$ a ainsi une capacité de 107 mAh/g dans la fenêtre de potentiel 2,0-3,8 V mais souffre d'une baisse de sa capacité d'environ 0,1% pour chaque cycle jusqu'à 40 cycles et d'une augmentation de sa polarisation⁵⁵. Il a également été montré qu'à forte charge et en température, la stabilité thermique des phases P2 est fortement réduite⁵⁶. Ainsi, à cause de la taille du sodium et de la formation de nombreuses phases intermédiaires, les résultats de Na_xCoO_2 sont assez décevants. De plus, l'utilisation importante de cobalt dans les batteries LIB fait augmenter son prix sur le marché et son emploi à grande échelle en NIB n'est donc pas en accord avec une diminution des coûts³⁸.

Il est cependant à noter quelques points encourageants pour Na_xCoO_2 . En effet, la diffusion ionique est plus importante dans Na_xCoO_2 ($0,5-1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) que dans Li_xCoO_2 ($<1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)⁵⁷. Willis et al.⁵⁸ expliquent notamment cette forte conductivité ionique par l'existence de « clusters » de lacunes interconnectées dans le matériau. De plus, à l'aide d'une morphologie particulière de microsphères, Fang et al.⁵⁹ sont parvenus à une capacité de 125 mAh/g avec une rétention de capacité de 86% après 300 cycles pour la phase P2- $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$. Son utilisation en faible quantité, associé à d'autres métaux de transition (comme c'est le cas pour les matériaux NMC et NCA des LIB) pourrait donc être envisagée. Ce cas de figure est détaillé dans la partie B.4 sur les oxydes multi-métalliques.

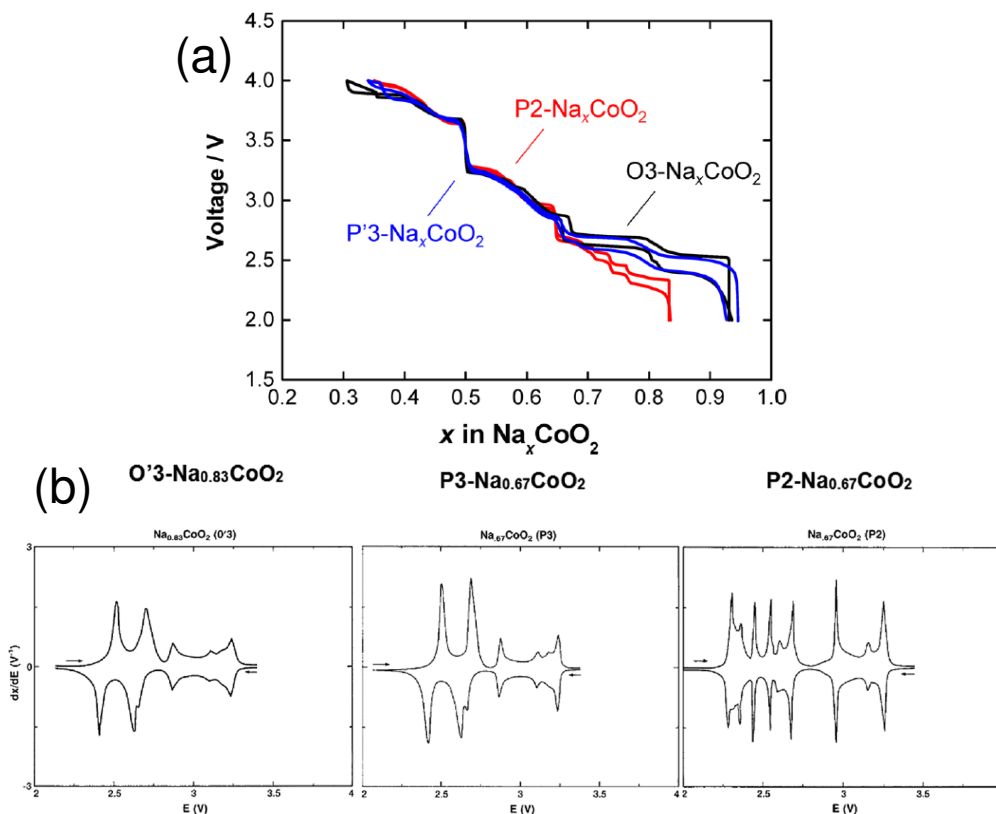


Figure 7. (a) Comparaison des courbes de charge/décharge de trois polymorphes de Na_xCoO_2 : O3, P2 et P'3¹⁵ et (b) courbes dérivées associées⁶⁰.

B.2.b. Na_xCrO_2

L'électrochimie de Na_xCrO_2 a été étudiée dès 1982 où seulement 0,15 Na pouvaient être réversiblement réinsérés dans le matériau⁶¹. L'analogie lithié LiCrO_2 , quant à lui, est électrochimiquement inactif, excepté pour la 1^{ère} charge avec une capacité de 55 mAh/g. En effet, dans LiCrO_2 , des ions Cr^{6+} formés en 1^{ère} charge se déplacent vers les sites tétraédriques laissés vacants par l'extraction du lithium. Le lithium ne peut donc pas être réintroduit dans le matériau⁶². Au début des années 2010, Komaba et al.^{23,63} reprirent l'étude de Na_xCrO_2 et réussirent à obtenir une capacité réversible intéressante d'environ 120 mAh/g, (~0,5 Na) dans la gamme de potentiel 3,6-2,0 V avec une densité de courant de 25 mA/g et selon un profil de tension relativement plat à 3,0 V. Cette extraction de 0,5 Na correspond aux résultats de Miyazaki⁶⁴ par oxydation chimique. Avec la désintercalation des ions Na^+ , Na_xCrO_2 ($1 \leq x \leq 0,5$) subit une évolution structurale de la phase rhomboédrique O3 à la phase monoclinique P'3 en passant par la phase monoclinique O'3⁶⁵. La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) a permis de démontrer que le Cr^{3+} initialement présent était oxydé en Cr^{4+} lors de cette transition de phases. Le Cr(IV), plus gros que le Cr(VI) reste ainsi dans la couche du métal de transition après l'extraction de sodium^{65,66}. Il a également été montré que NaCrO_2 et la phase oxydée $\text{Na}_{0,5}\text{CrO}_2$ étaient thermiquement stables dans les électrolytes non-aqueux jusqu'à 350°C⁶⁷. Cependant, au cours du cyclage, NaCrO_2 perd en capacité²³.

Ainsi, dans le but de réduire cette perte de capacité, Ding et al.⁶⁶ ont réalisé un revêtement de carbone à la surface du matériau à partir d'acide citrique. Ce « coating » a permis d'obtenir une meilleure cyclabilité, une réduction de la polarisation et une capacité spécifique accrue (135 mAh/g contre 125 mAh/g sans coating). Il est suggéré que ces performances électrochimiques améliorées sont liées à la suppression des réactions secondaires, au ralentissement de la formation de la SEI (interface solide-électrolyte) et à la conductivité électronique accrue. En 2015, Yu et al.⁶⁸ ont synthétisé NaCrO_2 par une voie « emulsion-drying » et les particules ont été enduites de carbone à partir de poix. Ce matériau coaté révèle une forte conductivité électronique de l'ordre de 10^{-1} S/cm (8.10^{-5} S/cm pour le matériau non coaté) et une excellente cyclabilité jusqu'à un régime de 150C (décharge complète en 27 secondes). Cette couche de carbone sert également de couche de protection pour éviter la formation de NaOH et Na_2CO_3 en surface du matériau au contact de l'air.

La caractérisation électrochimique de NaCrO_2 a également été réalisée dans le liquide ionique NaFSA-KFSA (avec FSA = bis(fluorosulfonyl)amide) à 363 K⁶⁹. A cette température, les transitions de phases sont facilitées et permettent d'atteindre des meilleures performances électrochimiques comme une capacité de 63 mAh/g à une densité de courant élevée de 2000 mA/g. Ces travaux, ainsi que d'autres plus récents⁷⁰ sont des preuves supplémentaires de la très bonne stabilité du matériau en température.

Afin d'étudier les mécanismes d'extraction à plus forte charge, l'équipe de Komaba⁷¹ réétudia NaCrO_2 jusqu'au potentiel de 4,5 V, correspondant à l'extraction de 0,94 Na et une capacité de première charge 235 mAh/g. Cette extraction supplémentaire des ions Na^+ conduit à une dégradation de la performance du matériau à cause de transitions de phase irréversibles et donne ainsi une capacité de première décharge de seulement 9 mAh/g⁷¹. Par étude combinée *in situ/ex situ* de diffraction des rayons X, microscopie électronique, électrochimie et étude *ab initio*, Ceder et al.⁷² ont pu mettre en évidence la transformation de la phase P'3 $\text{Na}_{0,4}\text{CrO}_2$ en phase rock-salt CrO_2 et ainsi expliquer les transformations irréversibles pour $0,5 \leq x \leq 0$.

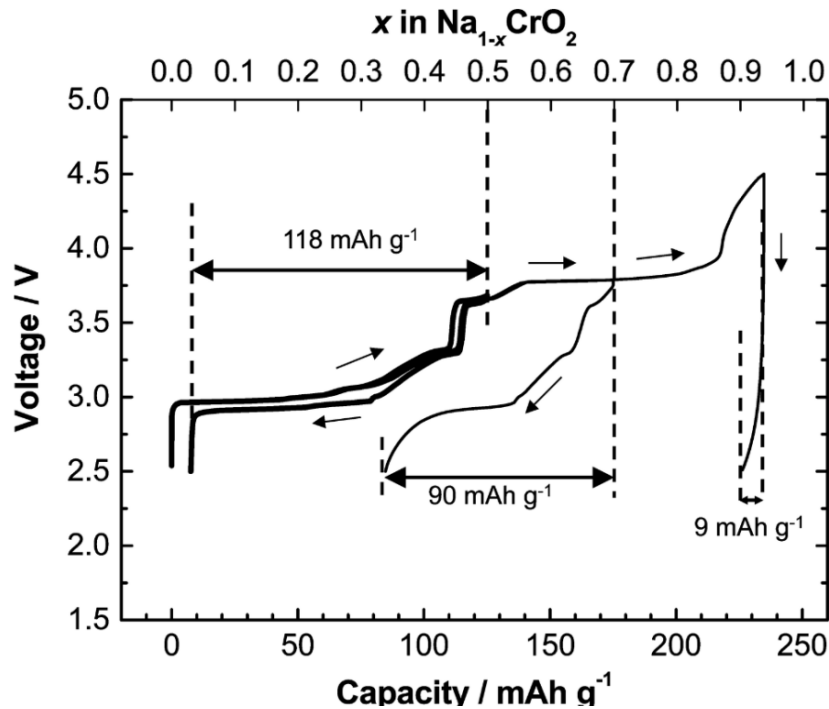


Figure 8. Courbes de première charge/décharge de $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ pour $0,0 \leq x \leq 0,5$, $0,0 \leq x \leq 0,7$ et $0,0 \leq x \leq 0,94$.⁷¹

Ainsi, en se limitant à l'extraction de 0,5 Na, NaCrO_2 est un matériau de cathode intéressant avec un potentiel de fonctionnement autour de 3,0 V, une capacité réversible de 120 mAh/g et une bonne cyclabilité. La stabilité thermique des phases initiale et réduite est également un point positif pour certaines applications à plus hautes températures.

B.2.c. Na_xNiO_2

NaNiO_2 est stable sous deux formes polymorphes, la phase rhomboédrique haute température ($> 220^\circ\text{C}$), et la phase monoclinique distordue $\text{O}'3\text{-NaNiO}_2$. La phase basse température est constituée de couches d'octaèdres NiO_6 joints par les sommets. Avec la présence des ions Ni^{3+} et de l'effet Jahn-Teller, ces octaèdres sont de forme allongée. Comme c'est toujours le cas pour les matériaux Na_xMO_2 , les ions Na^+ se trouvent entre ces couches de nickel. Au-dessus de 220°C , l'agitation thermique l'emporte sur l'effet Jahn-Teller et la forme haute température adopte donc la même structure que LiNiO_2 ⁷³. A l'instar de Na_xCrO_2 , les premières courbes électrochimiques de Na_xNiO_2 sont issues des travaux de Delmas et al.⁶¹ et la première extraction de sodium de NaNiO_2 par utilisation d'une solution de diiode vient de l'étude de Miyazaki et al.⁶⁴. Ici encore, les quantités extraites de sodium diffèrent. L'électrochimie ne permet d'extraire que 0,20 Na (~ 50 mAh/g) quand la chimie permet d'en extraire 0,5. Ces premières études ont permis d'observer la transition multiphasique $\text{O}'3 \rightarrow \text{P}'3 \rightarrow \text{P}''3 \rightarrow \text{O}''3$ du couple redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$. La notation " permet de différencier les phases distordues. En 2012, l'étude électrochimique de la forme monoclinique $\text{O}'3\text{-NaNiO}_2$ a permis d'obtenir une capacité de première charge de 199 mAh/g (0,85 Na extraits) et une capacité de première décharge de 147 mAh/g (0,62 Na réinsérés) dans la gamme de tension 2,2-4,5 V⁷³. Cependant la cyclabilité était relativement faible à cause de la formation de phase(s) inactive(s) au-dessus de 3,75 V. En se limitant à la fenêtre 2,0-3,75 V à C/10, 0,63 (147 mAh/g) et 0,52 Na (123 mAh/g) sont extraits et insérés,

respectivement, avec une meilleure rétention de capacité (94% de la capacité initiale) après 20 cycles. Ces deux profils de charge/décharge sont présentés Figure 9.

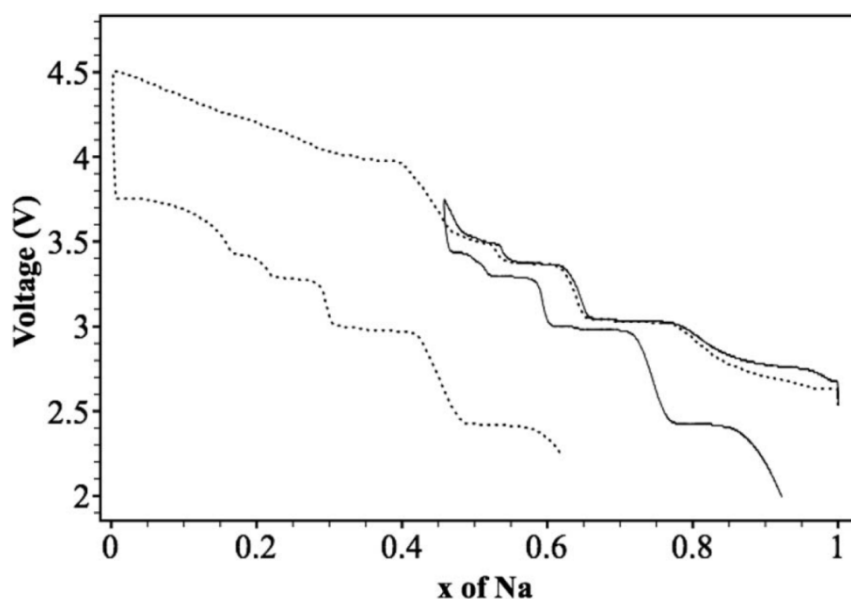


Figure 9. Profils de charge/décharge de NaNiO_2 lors du 1er cycle entre 3,75 et 2,0 V (trait plein) et entre 4,5 et 2,2 V (trait en pointillés).⁷³

Par analyse de diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ*, Han et al.⁷⁴ ont pu détailler les transitions de phases dans la gamme de potentiel 4,0-1,5 V et ainsi observer l'existence de sept phases Na_xNiO_2 pour $0,37 \leq x \leq 1$. De plus, ils expliquent que la perte de capacité au cours du premier cycle de charge/décharge est due à l'impossibilité de retrouver une phase entièrement sodiée après la première décharge. Cette phase nouvellement formée $\text{Na}_{0,83}\text{NiO}_2$ est nommée $\text{O}'''3$. La quantité de sodium de cette dernière a été tirée des courbes électrochimiques et confirmée par analyse ICP. Plus récemment, Wang et al.⁷⁵ ont pu observer, par microscopie des rayons X en transmission *operando*, l'évolution des mécanismes électrochimiques dans NaNiO_2 à l'échelle d'une particule. Ils ont démontré que les transformations de phases se font de manière hétérogène au sein d'une même particule, selon un mécanisme de réaction de type « core-shell ». Ils ont également observé la formation d'une phase électrochimiquement inactive à partir de 3,2 V : $\text{Na}_{0,19}\text{NiO}_2$. La formation de cette phase serait la cause de la capacité irréversible observée lors des fortes charges.

L'analogie lithié LiNiO_2 est lui aussi largement étudié comme cathode pour les LIB. Cependant la synthèse de la phase LiNiO_2 stœchiométrique n'a jamais été réalisée et une phase $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ est obtenue avec des impuretés de Ni^{2+} dans les sites de lithium. La diffusion des ions lithium est ainsi réduite et les performances électrochimiques sont faibles⁷⁶⁻⁷⁸. Ainsi, à la différence de LiNiO_2 , la phase stœchiométrique NaNiO_2 peut être synthétisée à l'état solide et environ 0,5 Na peuvent être réversiblement extraits du matériau. A plus forte charge, d'après les observations *in situ* et *operando*, il semblerait que la formation d'une phase oxydée inactive $\text{Na}_{0,19}\text{NiO}_2$ ne permette pas de retrouver la phase initiale, mais uniquement un autre composé de formule $\text{Na}_{0,83}\text{NiO}_2$. En se limitant donc au potentiel de 3,7 V, ce matériau donne une capacité spécifique réversible de 140 mAh/g, des performances électrochimiques similaires à NaCrO_2 .

B.2.d. Na_xFeO_2

La phase NaFeO_2 existe selon plusieurs polymorphes et parmi elles, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (de groupe d'espace R-3m) est un exemple typique de structure lamellaire de type O3. Celle-ci s'obtient facilement par synthèse à l'état solide⁷⁹ et a montré son activité électrochimique dès les premières études dans les années 90⁸⁰. Au contraire, puisque les rayons ioniques de Li^+ et Fe^{3+} sont similaires, il est très difficile de synthétiser la phase O3- LiFeO_2 . A la place, une structure de type rock-salt désordonnée, faiblement active, est facilement obtenue. Ainsi, seules des études récentes prouvent l'activité électrochimique de ce composé en LIB en passant par la nanostructuration ou le coating du matériau actif³⁰. Il est à noter que les premières extractions chimiques et électrochimiques de sodium à partir de NaFeO_2 donnaient des résultats très différents. En effet, Kikkawa et al. ont pu extraire seulement 0,1 Na en utilisant Br_2 comme oxydant chimique alors que Takeda et al. purent extraire électrochimiquement 0,5 Na (120 mAh/g) en utilisant une anode de lithium métal. Une étude plus approfondie en utilisant la spectroscopie Mössbauer a indiqué que la réaction redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ était responsable de cette capacité spécifique.

Les premières études électrochimiques réalisées dans des cellules Na/NaFeO_2 sont issues des travaux de Zhao et al.⁸¹ et de Yabuuchi et Komaba^{26,82}. Ils ont reporté que la réversibilité des processus d'insertion/extraction est fortement influencée par les fenêtres de potentiels choisies. En augmentant le potentiel de fin de charge, la capacité spécifique de 1^{ère} oxydation est plus importante mais les capacités de décharge sont réduites, notamment au-delà de 3,5 V. Les capacités de première charge/décharge sont de 140/65 mAh/g et 95/80 mAh/g dans les gammes de potentiel 4,0-2,5 V et 3,4-2,5 V, respectivement (Figure 10a,b). Ainsi, en se limitant au potentiel maximal de 3,4 V, environ 0,3 Na sont extraits et réinsérés de manière réversible de NaFeO_2 selon un processus électrochimique en forme de plateau avec une polarisation faible et ceci permet d'obtenir en oxydation la phase $\text{Na}_{0,7}\text{FeO}_2$. La transition de phase irréversible donnant le composé Na_xFeO_2 (avec $x < 0,7$) a été confirmée par DRX *ex situ*²⁶ et SAX⁸² et le mécanisme de migration des ions Fe^{3+} associé à cette irréversibilité est proposé Figure 10c. Lorsque les ions sodium sont extraits de leurs sites octaédriques, des lacunes cationiques sont créées au niveau des sites tétraédriques partagés avec les octaèdres FeO_6 . Les ions Fe^{3+} migrent facilement vers ces sites parce qu'ils y sont stabilisés énergétiquement. Ce phénomène apparaît également dans $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ ⁸³. La réinsertion des ions sodium est donc perturbée par le fer en sites tétraédriques et ceci conduit à une dégradation importante des propriétés électrochimiques. Un autre inconvénient majeur de NaFeO_2 est l'échange cationique Na^+/H^+ qui apparaît lorsque le matériau est en contact avec de l'eau⁸⁴. NaFeO_2 se dégrade ainsi en FeOOH et NaOH . Un tel échange d'ions est généralement observé dans les phases O3- NaMO_2 .

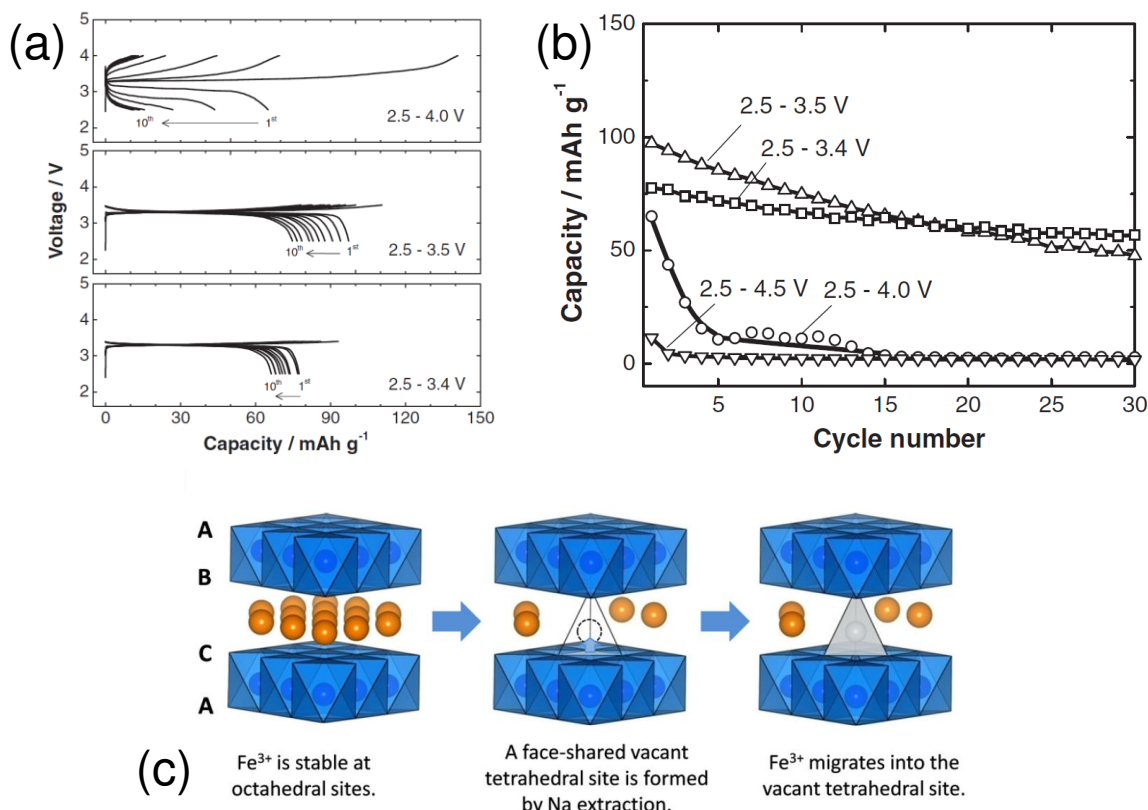


Figure 10. (a) Profils de charge/décharge de NaFeO₂ dans les fenêtres de potentiel 2,5-4,0 V, 2,5-3,5 V et 2,5-3,4 V et (b) évolution des capacités de décharge des 30 premiers cycles selon ces potentiels²⁶. (c) Mécanisme de migration des ions du Fe pendant l'extraction du sodium⁸².

B.2.e. Na_xTiO₂ et autres composés lamellaires de titane

L'objectif des premières études sur l'activité électrochimique dans NaTiO₂ était de réduire la fenêtre de potentiel électrochimique de fonctionnement en raison de l'oxydation possible du carbonate de propylène par les propriétés hautement oxydantes des métaux de transition tels que Cr, Co ou Ni. En se limitant au potentiel maximal de 1,9 V, Maazaz et al.⁸⁵ purent extraire environ 0,3 Na de NaTiO₂ (~75 mAh/g). La phase initiale O3 se transforme en phase O'3 lors de l'extraction du sodium avec une tension de fonctionnement faible (0,8-1,6 V) correspondant au couple redox Ti⁴⁺/Ti³⁺. Cependant, en raison des propriétés réductrices de NaTiO₂, une réduction lente de l'électrolyte (NaClO₄ dans le carbonate de propylène) a été observée et ne permet pas de retrouver la phase initiale en fin de décharge. De plus, si le matériau Na_xTiO₂ est chargé à plus forte tension (pour x ≤ 0,67), une transition de phase irréversible a été observée et celle-ci n'est pas due à l'oxydation de l'électrolyte. Il a été supposé que des ions titane migrent de leurs couches TiO₂ vers l'espace inter-couches laissé libre par l'extraction de sodium. Ceci conduit à une augmentation de la polarisation car un tel processus nécessite une énergie élevée. Avec une capacité de seulement 75 mAh/g de première charge, l'intérêt de l'utilisation du matériau Na_xTiO₂ est très limité. Cependant d'autres composés lamellaires existent dans le système Na-Ti-O et ont, au contraire, des capacités appropriées.

Les métaux alcalins forment une série de compositions d'oxydes ternaires avec le dioxyde de titane, A₂O.nTiO₂ (1 ≤ n ≤ 6). Les composés avec n = 1, 2 et 3 (Na₂TiO₃, Na₂Ti₂O₅ et

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, respectivement) ont été étudiés dès les années 40⁸⁶. La structure de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a été résolue par Andersson en 1961⁸⁷ et celle-ci consiste en couches lamellaires de $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ constituées d'octaèdres TiO_6 reliés par les arêtes, de manière à former des rubans en zigzag $3 \times 2 \times \infty$ (Figure 11)⁸⁸. Rouse et al.^{36,88} ont étudié $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ comme matériau d'électrode de NIB. Deux sodiums ont été insérés réversiblement dans ce composé, soit 0,67 Na par Ti (200 mAh/g), correspondant à la réduction de 2/3 du Ti^{4+} en Ti^{3+} au potentiel de 0,3 V. Ce potentiel est le plus bas jamais reporté pour une réaction d'insertion topotactique dans un oxyde. La structure de la forme réduite $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ a pu être décrite comme une rock-salt ordonnée. Nous reviendrons plus en détail sur l'étude de ce composé dans le Chapitre IV de ce manuscrit. Par nanostructuration $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ montre une capacité de l'ordre de 188 mAh/g à un régime de C/10⁸⁹ et Rudola et al.⁹⁰ ont pu montrer sa bonne stabilité en cyclage à un régime de 3C.

L'insertion de sodium a également été rapportée dans un autre composé de cette série : $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($n = 6$)^{91,92}. Les deux échantillons sont composés de la même unité $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$. La chaîne de $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ est isolée dans $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, formant une structure en couches bidimensionnelles alors que dans $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ces couches partagent chaque coin du triplet d'octaèdres TiO_6 , formant une structure de type tunnel (Figure 11). A un régime de C/50 et dans la fenêtre de potentiel 0,1-3,0 V, Trinh et al.⁹¹ ont reporté l'insertion de 1,6 Na dans $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (80 mAh/g) en 1^{ère} décharge, selon deux plateaux à 0,8 V et 0,7-0,5 V. En charge, 0,5 Na sont ré-extraits (22 mAh/g), correspondant à une efficacité coulombique de seulement 27%. Cette forte chute de capacité entre la charge et la décharge serait due à la formation d'une couche de type SEI à la surface du matériau. Des matériaux composites constitués de nano-tiges de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et d'additifs de carbone ont également permis d'obtenir une capacité d'environ 20 mAh/g pendant 5000 cycles à un régime de 20C⁹².

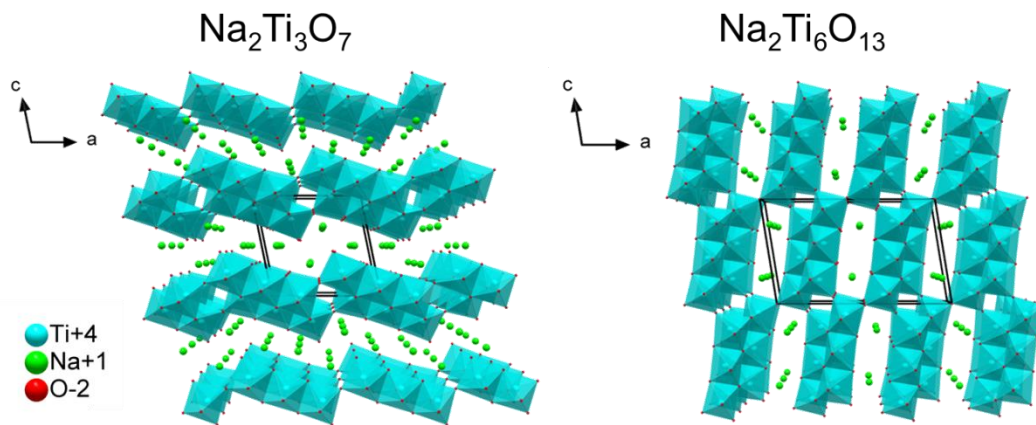


Figure 11. Représentations structurales de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

La forme déshydratée d'un autre matériau lamellaire, le $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ permet de stocker de manière réversible environ 1,3 Na/u.f. (~ 120 mAh/g) dans la gamme de tension 0,1-1,5 V et selon un processus de type solution solide.

Avec des potentiels de travail bas, notamment associé au couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, les oxydes du système Na-Ti-O sont donc intéressants pour une utilisation en électrode négative. Dans le cas des LIB, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, est notamment très étudié. Bien qu'il ait une capacité spécifique inférieure aux matériaux carbonés, cet oxyde montre des avantages en termes de sécurité, de durée de vie

et peut être utilisé à des régimes très élevés⁹³. En batteries Na-ion, le matériau $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ donne une capacité limitée à 50 mAh/g attribuée à une cinétique très faible⁹⁴.

B.2.f. Na_xVO_2 et $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Les composés NaVO_2 et $\text{Na}_{0,7}\text{VO}_2$ ont tous deux été étudiés électrochimiquement en batteries Na-ion. La phase O3- NaVO_2 est de structure monoclinique distordue alors que la phase P2- $\text{Na}_{0,7}\text{VO}_2$ cristallise dans une maille hexagonale de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ⁹⁵. Les courbes de charge/décharge de ces deux composés sont similaires avec de nombreux plateaux $0,5 < x < 1$ (Figure 12)^{96,97}. La phase P2 a cependant une polarisation moins importante que la phase O3 dans la fenêtre de potentiel 2,4-1,2 V et les courbes dérivées sont radicalement différentes. Cette différence de polarisation peut s'expliquer par des mécanismes de diffusions ioniques n'empruntant pas les mêmes chemins. Dans la phase O3, les ions Na^+ diffusent par les sites tétraédriques, ce qui demande beaucoup d'énergie en raison de leur volume, alors que dans le cas de la phase P2, ces ions semblent diffuser selon une voie moins énergétique. Ceci indique donc des comportements électrochimiques différents. La capacité spécifique de première charge est de l'ordre de 120 et 100 mAh/g pour NaVO_2 et $\text{Na}_{0,7}\text{VO}_2$, respectivement. La différence de capacité s'explique par une quantité de sodium moins importante dans cette dernière. La désodiation de O3- NaVO_2 est accompagnée d'une distorsion monoclinique pour donner la phase O'3⁹⁷. Au-delà de 0,5 sodiums extraits, le matériau subit une transformation irréversible due à la migration des ions vanadium vers les sites lacunaires de sodium. Dans le cas de $\text{Na}_{0,7}\text{VO}_2$, quatre domaines biphasiques et trois monophasiques ont pu être observés par DRX *in situ* pour $0,5 \leq x \leq 0,9$ avec des phases ordonnées pour $x = 1/2, 5/8$ et $2/3$ ⁹⁸. Finalement, le potentiel moyen de fonctionnement inférieur à 2,0 V est trop faible pour une utilisation en cathode et trop élevé en anode. L'utilisation de Na_xVO_2 en batteries Na-ion ne semble donc pas envisageable.

D'autres oxydes de vanadium ont également été largement étudiés en batteries Li-ion et Na-ion. Dès les années 1980, West et al. rapportaient l'insertion de sodium dans les matériaux lamellaires $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ et dans la structure en tunnels de $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ⁹⁹. La structure de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ consiste en couches de pyramides à base carrée VO_5 jointes par les arêtes et les sommets. L'insertion électrochimique et chimique d'alcalins ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) et alcalino-terreux ($\text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) a déjà largement été étudiée dans ce matériau¹⁰⁰ et quel que soit l'élément choisi, de bonnes capacités de décharge sont obtenues. Tepavcevic et al.¹⁰¹ ont réétudié ce matériau en 2012 en synthétisant du pentoxide de vanadium bi-lamellaire nanostructuré dont la distance inter-feuillets était d'environ 13,5 Å, bien plus grande que celle du $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ orthorhombique traditionnellement à 4,4 Å. La synthèse consistait en un dépôt électrochimique de sulfate de vanadyl aqueux sur un substrat de Ni, suivi d'un traitement thermique à 120°C sous vide pour éliminer l'eau intercalée entre les feuillets. Ce matériau donne une importante capacité réversible de 250 mAh/g de 1,5 à 3,8 V, à une densité de courant de 20 mA/g. La rétention de capacité est de 85% après 350 cycles. La capacité est alors proche de la capacité théorique attendue pour la formation de $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$, correspondant au couple redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, de 295 mAh/g. L'insertion de sodium dans le $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ orthorhombique, qui s'accompagne de la formation d'une nouvelle structure⁹⁹, ne permet d'obtenir qu'une capacité de l'ordre de 150 mAh/g et celle-ci décroît rapidement lors du cyclage à cause d'une faible réversibilité et d'une perte de cristallinité. Ces travaux ont été confirmés par la suite lors d'études similaires¹⁰²⁻¹⁰⁴. Su et al.¹⁰⁵ ont pu améliorer les performances électrochimiques de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ orthorhombique à l'aide d'une

morphologie en nanosphères creuses. Les capacités de deuxième cycle étaient de 159, 153, 151, 132 et 112 mAh/g à des régimes de 40, 80, 160, 320 et 640 mA/g. Après 100 cycles, la rétention de capacité est de 95%. Plus récemment, d'autres études ont été menées sur l'optimisation du matériau par nanostructuration, coatings ou pré-réductions chimiques¹⁰⁶⁻¹¹². Le matériau lamellaire $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ a quant à lui été réétudié sous forme de nano-tiges et celui-ci permet d'obtenir des capacités de 173 mAh/g et 90 mAh/g lors du 1^{er} et du 190^{ème} cycle à 50 mA/g entre 1,5 et 3,8 V¹¹³. L'insertion électrochimique et/ou chimique de sodium dans d'autres oxydes du système Na-V-O a également été étudiée. C'est le cas du matériau amorphe $\text{Na}_{1,5+x}\text{VO}_3$ qui a une capacité réversible de 150 mAh/g au potentiel moyen de 1,8 V¹¹⁴.

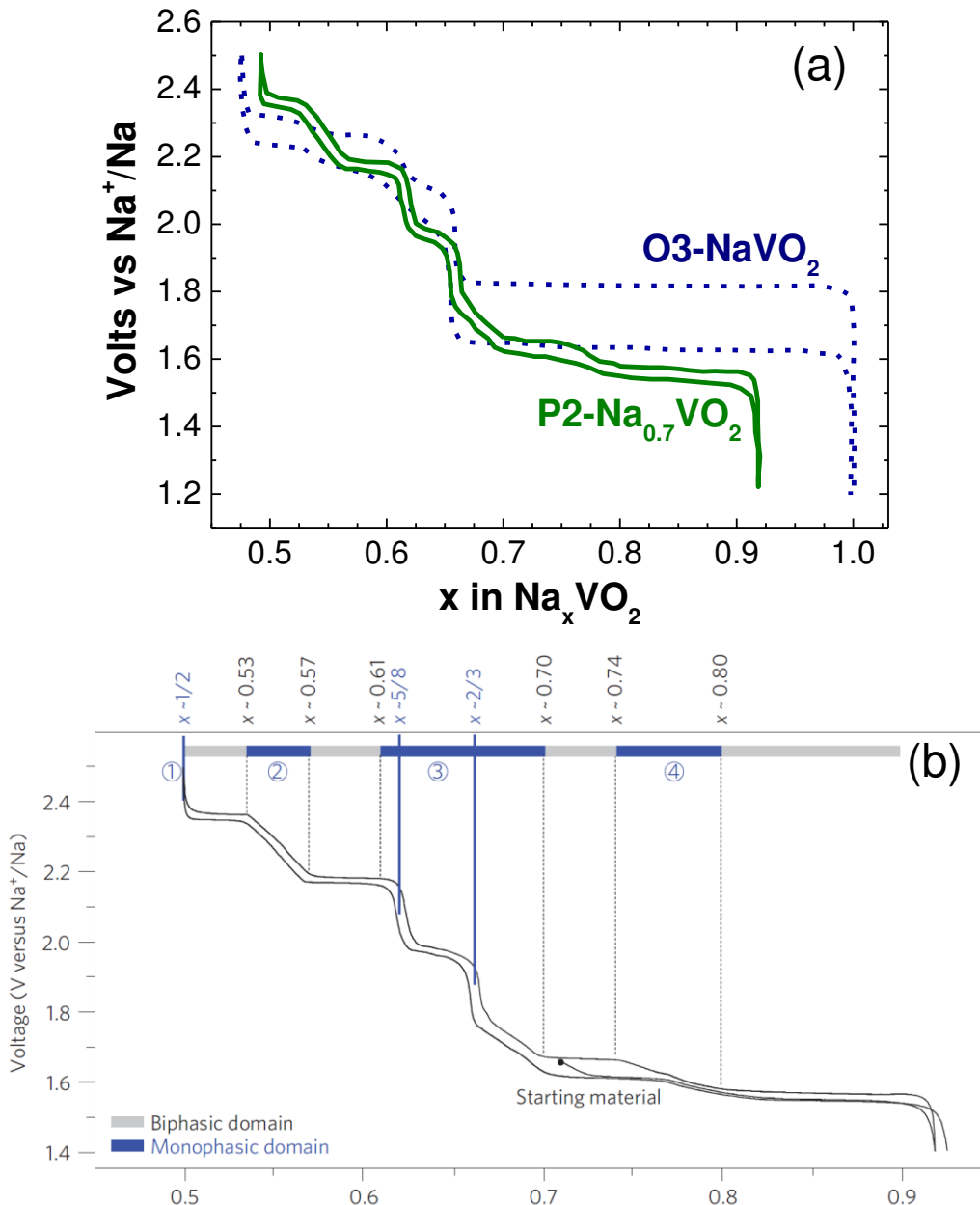


Figure 12. (a) Comparaison des profils de charge/décharge des composés O3-NaVO_2 et $\text{P2-Na}_{0.7}\text{VO}_2$, respectivement en trait plein bleu et pointillés verts dans la fenêtre de potentiel 1,2-2,5 V⁹⁶. (b) Courbe galvanostatique de $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ pour $0,5 \leq x \leq 0,92$ ⁹⁸ présentant les quatre domaines biphasiques et les trois domaines monophasiques.

B.3. Cas de la famille Na_xMnO_2

Parmi les composés Na_xMO_2 , la famille Na_xMnO_2 fait partie des oxydes les plus caractérisés¹¹⁵, notamment comme matériaux d'insertion électrochimique¹¹⁶. Par le caractère non toxique et peu cher du manganèse, le système Na-Mn-O représente un enjeu majeur pour le développement des accumulateurs Na-ion pour des applications à grande échelle. L'utilisation d'oxydes Na_xMnO_2 comme électrodes positives pour les batteries Na-ion a d'ailleurs déjà été largement étudiée¹¹⁷⁻¹²². Les structures de ces matériaux sont tridimensionnelles à des valeurs de x plus faibles ($x < 0,5$) et bidimensionnelles à des valeurs plus élevées ($x > 0,5$).

B.3.a. NaMnO_2 ($x = 1$)

NaMnO_2 existe en deux formes polymorphes. La phase basse température monoclinique de structure de type O3 $\alpha\text{-NaMnO}_2$, présentée Figure 13, et la phase haute température orthorhombique $\beta\text{-NaMnO}_2$. Dans les deux cas le sodium occupe un site octaédrique. L'extraction électrochimique de sodium dans ces deux polymorphes a été étudiée pour la première fois par Mendiboure et al. en 1985¹¹⁶. Leurs résultats ont montré que seulement 0,22 et 0,15 Na pouvaient être réversiblement extraits et réinsérés dans $\alpha\text{-NaMnO}_2$ et $\beta\text{-NaMnO}_2$, respectivement.

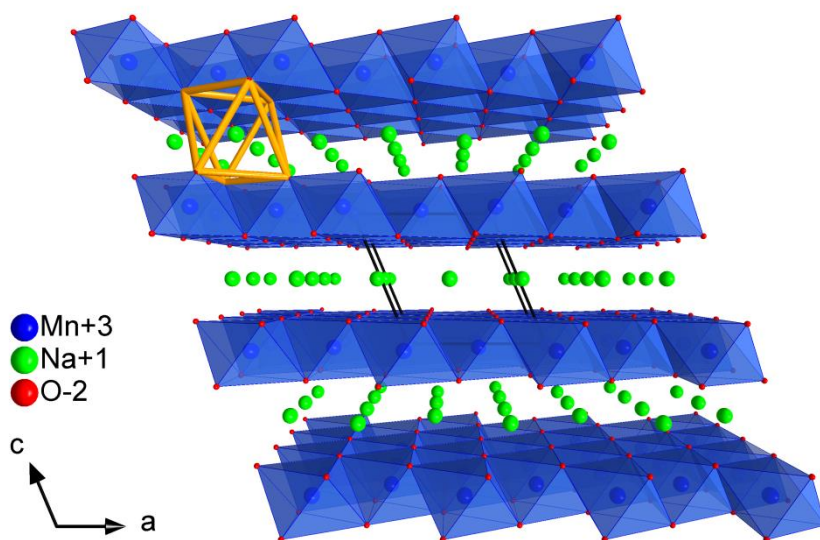


Figure 13. Structure de la phase monoclinique $\alpha\text{-NaMnO}_2$ selon l'axe b . La maille élémentaire est indiquée en ligne noire et l'octaèdre de sodium en ligne jaune.

Plus récemment, en 2011, Ma et al.¹¹⁷ ont repris l'étude de $\alpha\text{-NaMnO}_2$ et ils ont obtenu une réversibilité supérieure en parvenant à extraire 0,85 Na et à en réinsérer 0,8, pour des capacités de première charge et décharge de 210 mAh/g et 197 mAh/g, dans la fenêtre de potentiel 2-3,8 V à C/30. La quantité plus importante de sodium réversiblement extraite par rapport aux travaux de Mendiboure et al. est expliquée par une différence d'électrolyte utilisé. Cependant, on peut également supposer que les moyens pour réaliser le cyclage d'une batterie étaient plus performants en 2011 qu'en 1985. Les réactions de charge et de décharge de ce composé n'empruntent pas les mêmes chemins réactionnels. En effet, comme indiqué par le profil de tension issu du PITT, les courbes de charge et de décharge montrent respectivement huit et cinq plateaux. Le long plateau à 2,63 V est associé à la réaction biphasique (transition du

1^{er} ordre) entre $\text{Na}_{0,93}\text{MnO}_2$ et $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ (Figure 14a). La phase $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ ne correspond cependant pas à la phase P2- $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$. La perte de capacité observée sur ce matériau (rétention de 74% après 10 cycles) ne peut pas être expliquée par la dégradation de la structure. En effet, les structures des matériaux initial et après 20 cycles sont très similaires. $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ne semble pas particulièrement affecté par les transitions de phases. Dans les matériaux cathodiques contenant du Mn^{3+} , la dégradation de la capacité peut aussi être due à la dissolution de manganèse, ce qui entraîne une dismutation en Mn^{2+} et Mn^{4+} ¹²³. Une analyse élémentaire par ICP, réalisée sur l'électrolyte après 20 cycles, a indiqué qu'une très faible quantité de Mn (< 0,2 ppm) peut être détectée. Cette faible dissolution n'est donc pas susceptible d'affecter les performances électrochimiques. La perte de capacité est expliquée par une augmentation de l'impédance à l'interface sodium/électrolyte. Cette perte serait uniquement « apparente » à cause de l'augmentation de la surtension qui conduirait à une coupure prématurée de la charge.

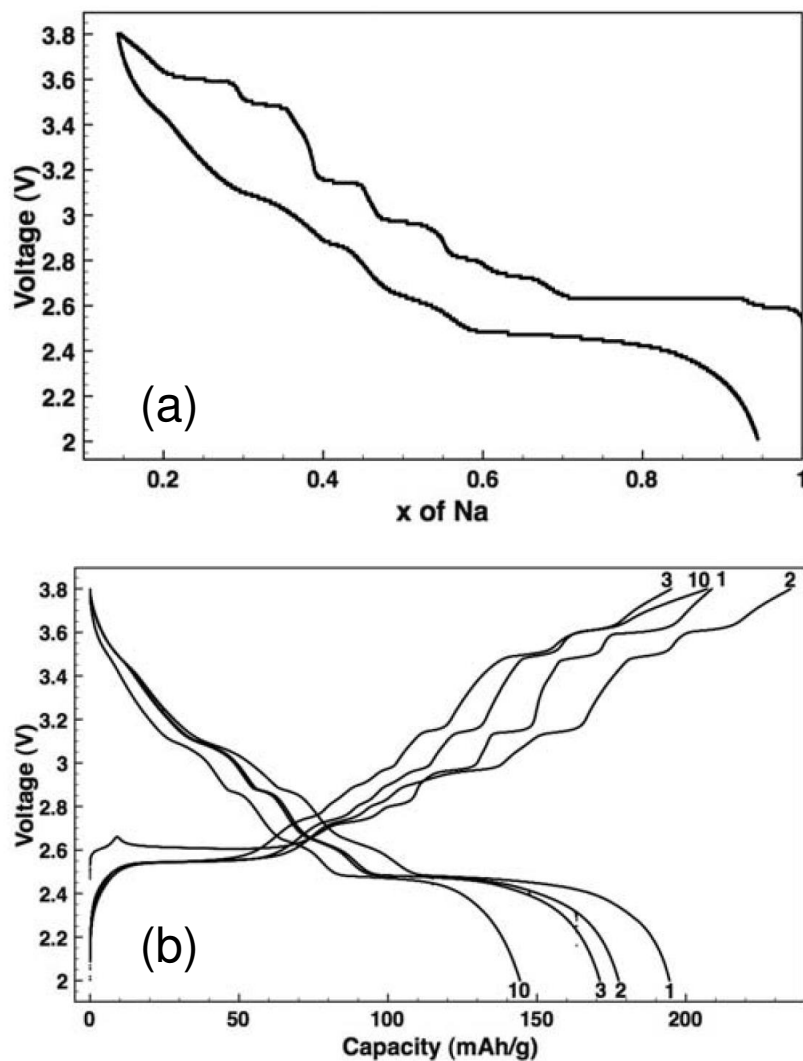


Figure 14. Profils de tension de $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (a) obtenus par PITT du 1^{er} cycle et (b) pour les 10 premiers cycles. L'étude est réalisée entre 3,8 et 2,0 V à un régime de $C/30$ ¹¹⁷.

La phase $\beta\text{-NaMnO}_2$ (Figure 15) a été réétudiée comme cathode en 2014 par Billaud et al.¹¹⁸ Comme pour la phase α , ces travaux ont permis d'obtenir des capacités supérieures aux travaux de Mendiboure et peuvent également s'expliquer par une différence d'électrolyte et par

des moyens plus performants. La première décharge du matériau de 190 mAh/g, correspond à la réinsertion de 0,82 Na dans le matériau (Figure 16). De plus, cette capacité est de 130 mAh/g après 100 cycles. Au niveau structural, β -NaMnO₂ possède une structure lamellaire différente de celle classiquement adoptée par les structures de type NaMO₂. Au lieu de couches planes d'octaèdres MnO₆, β -NaMnO₂ est composé de couches en zigzag entre lesquelles les ions Na⁺ sont en sites octaédriques. Dans ces travaux, une étude par RMN du solide ex-situ du ²³Na a permis d'observer que des défauts d'empilement augmentent lors de l'extraction du sodium, ceci étant accompagné d'une perte de cristallinité. Lors de la réinsertion des ions sodium, la structure est retrouvée avec un désordre accru. Compte tenu de ces transformations structurales importantes, la bonne réversibilité et les capacités sont assez remarquables. Ceci est en opposition avec l'idée commune qu'une bonne réversibilité nécessite de faibles changements structuraux.

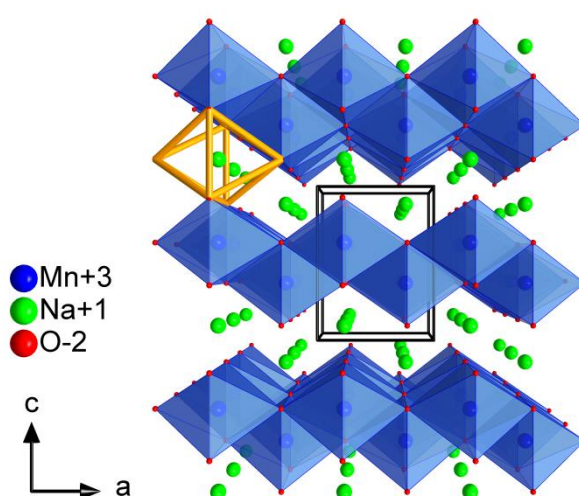


Figure 15. Structure de la phase monoclinique β -NaMnO₂ selon l'axe b. La maille élémentaire est indiquée en ligne noire et l'octaèdre de sodium en ligne jaune.

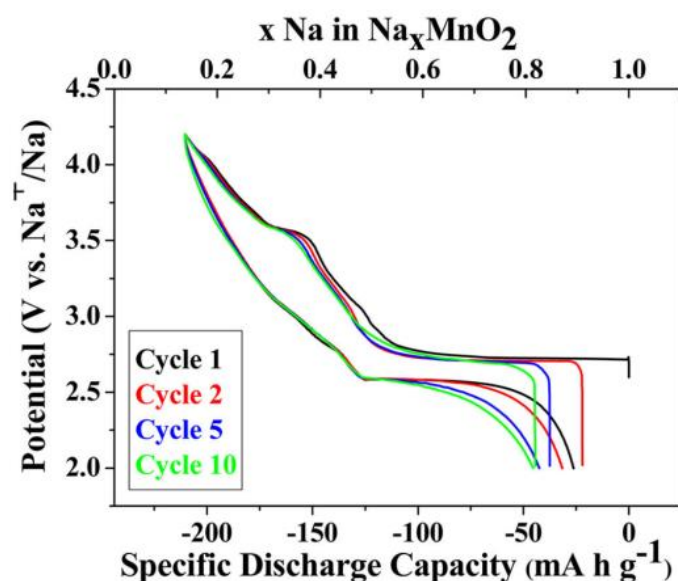


Figure 16. Courbes de charge et décharge de β -NaMnO₂ entre 2,0 et 4,2 V à C/20. Les 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème} et 10^{ème} cycles sont respectivement indiqués en noir, rouge, bleu et vert¹¹⁸.

Il est à noter qu'une transformation vers la phase spinelle apparait dans le cas de LiMnO_2 , avec le Mn qui peut migrer dans les sites Li tétraédriques. Cette migration des Mn est accentuée par la migration des Li, également en sites tétraédriques, pour former des dimères Li-Mn en configuration « dumbbell » (en forme d'haltères)¹¹⁷. Cette transition de phase n'est pas énergétiquement favorable dans le cas de NaMnO_2 , les ions Na^+ , plus volumineux, n'étant pas stables en sites tétraédriques.

B.3.b. $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$ ($0,5 < x < 0,7$)

Comme expliqué précédemment, les phases Na_xMnO_2 sont de structures lamellaires lorsque $x > 0,5$. Parmi elles, la phase $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$ montre des performances électrochimiques intéressantes (Figure 17).

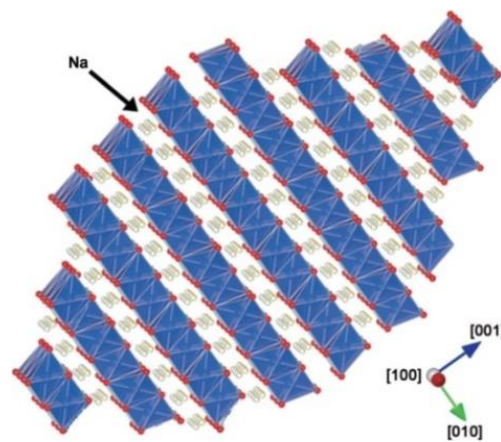


Figure 17. Structure de $\text{P2-Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ selon l'axe a, avec les sodiums en gris dans cette représentation¹²².

Caballero et al.¹²¹ ont synthétisé le composé $\text{P2-Na}_{0,6}\text{MnO}_2$ par voie sol-gel à partir d'acétylacétonate de manganèse (III) et de carbonate de sodium en proportion 1,5:1. Dans ce composé, les sodiums occupent les sites prismatiques entre les couches d'octaèdres MnO_6 avec les oxygènes respectant une séquence d'empilement de type ABBA. Utilisé comme matériau de cathode, $\text{Na}_{0,6}\text{MnO}_2$ donne une capacité de première charge de 150 mAh/g quand il est oxydé de 2,0 à 3,8 V. Cette capacité diminue rapidement au cours du cyclage pour atteindre environ 50 mAh/g au 10^{ème} cycle (Figure 18b). Dans le même temps, l'intensité des pics d'oxydation et de réduction, présentée sur la courbe différentielle de la capacité spécifique (Figure 18a), diminue également. Après seulement quelques cycles de charge/décharge, les pics principaux entre 2,0 et 2,5 V ne sont presque plus visibles. La déformation de la structure, résultant de l'insertion et de l'extraction des ions Na^+ , provoque une diminution progressive de la cristallinité en raison de sa flexibilité limitée. Ainsi, une phase quasi-amorphe est obtenue au huitième cycle.

Les performances électrochimiques ont été ensuite améliorées par Yabuuchi et al. en utilisant un électrolyte de meilleure qualité pour obtenir une capacité de 190 mAh/g ($0,8 \text{ Na}$)¹²⁴. Cette phase P2 a une conductivité ionique plus importante que la phase O3- NaMnO_2 . En effet, dans les composés O3, le saut direct d'un site octaédrique à un autre site adjacent nécessite une énergie d'activation très élevée, les ions Na migrent donc à travers les sites tétraédriques interstitiels partagés par deux sites octaédriques. Au contraire, dans les type P2, un chemin de

diffusion est ouvert entre les sites prismatiques voisins et une barrière de diffusion inférieure est attendue^{15,125}.

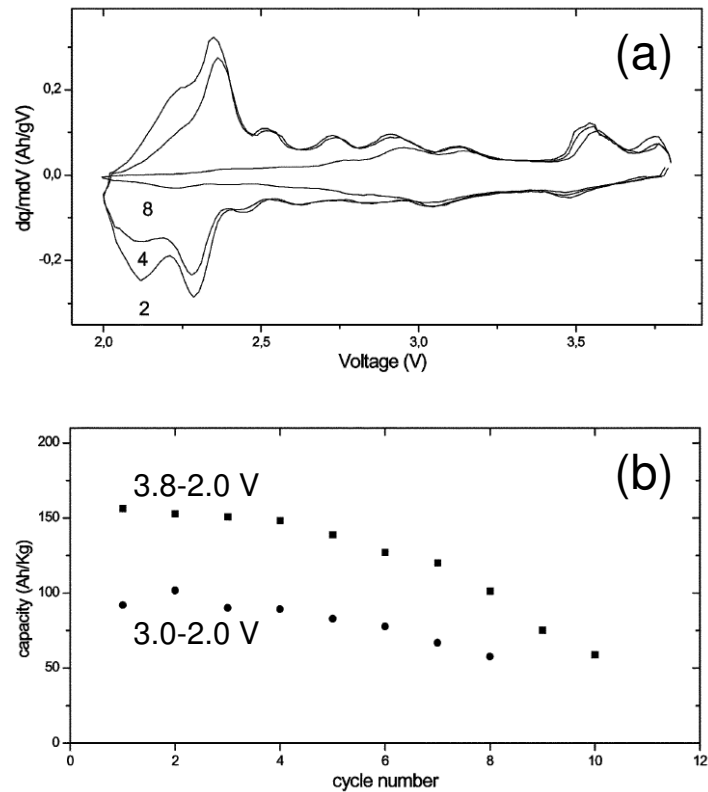


Figure 18. (a) Courbes différentielles de capacité pour les huit premiers cycles de $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ et (b) évolution de la capacité en fonction du cyclage selon deux fenêtres de potentiel¹²¹.

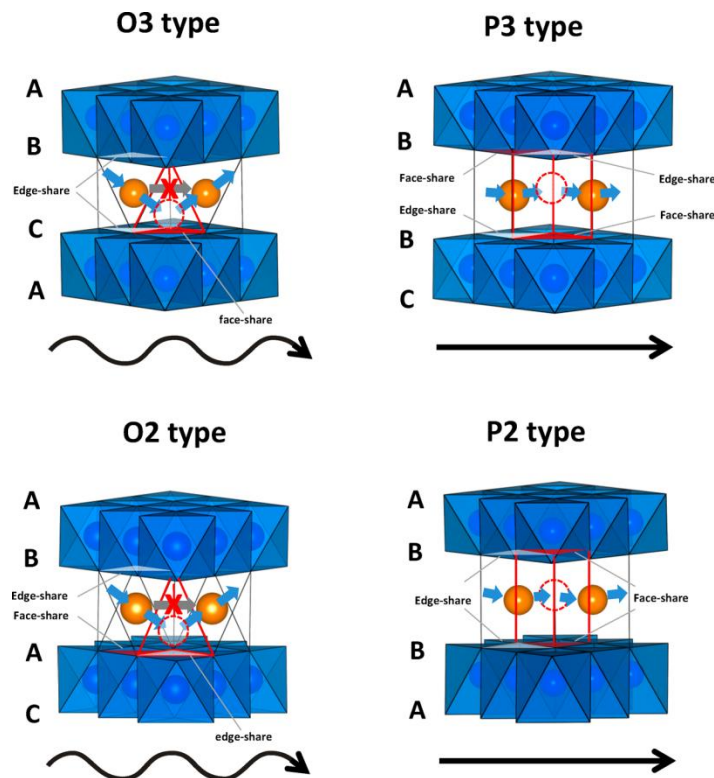


Figure 19. Chemins de diffusion dans les matériaux lamellaires de type O3, O2, P3 et P2¹⁵.

La perte de capacité importante dans ce matériau a pu être limitée par l'utilisation de matériaux nanostructurés. Su et al.¹²² ont étudié le comportement électrochimique de nanofeuillets de monocristaux de composition $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$. L'utilisation de nanostructure permet d'obtenir des performances en termes de rétention de capacité plus importante. P2- $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ montre ainsi une capacité de 163 mAh/g dans la gamme de potentiel 2,0-4,5 V avec une capacité de rétention d'environ 67% après 50 cycles. Cette nanostructuration et la présence de plans cristallins dominants (100) permettent également un transport ionique facilité pour l'insertion et l'extraction du Na^+ (Figure 20).

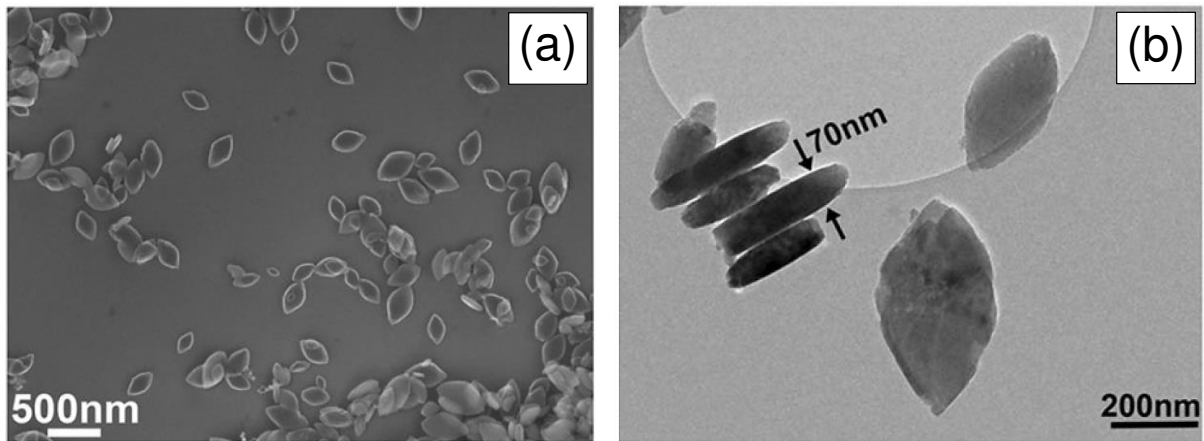


Figure 20. Images (a) MEB et (b) MET des nanofeuillets de $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ ¹²².

La diffraction des rayons X *ex situ* a permis d'identifier qu'il n'y avait pas de transition de phase à l'état complètement chargé. Quand tous les Na ont été extraits du matériau, la structure de la phase oxydée MnO_2 cristallise dans le même type de maille orthorhombique, de même groupe d'espace Cmca. Seuls les paramètres de maille sont modifiés, avec notamment une contraction de l'espace inter-feuillets. Plus récemment, Li et al.¹²⁶ ont obtenu une capacité de 135 mAh/g à un régime de C/10 dans la gamme de potentiel 2,0-4,3 V avec le matériau P2- $\text{Na}_{0,53}\text{MnO}_2$, synthétisé par une réaction de co-précipitation suivie de recuits à 350 et 600°C sous air.

B.3.c. Na_xMnO_2 ($x \leq 0,44$)

Parmi les matériaux de structure 3D, les phases $\text{Na}_{0,4}\text{MnO}_2$ et $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ ont toutes les deux des structures en tunnels (Figure 21). $\text{Na}_{0,4}\text{MnO}_2$ a une structure proche de la psilomélane $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ est iso-structurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

La phase $\text{Na}_{0,4}\text{MnO}_2$ a été utilisée comme précurseur pour obtenir les phases lithiées $\text{Na}_{0,17}\text{Li}_{0,16}\text{MnO}_2$ et $\text{Li}_{0,4}\text{MnO}_2$ ¹¹⁹ afin d'étudier le potentiel électrochimique de ces matériaux en batteries Li-ion mais n'a jamais été étudiée pour les batteries Na-ion. Pour ces deux composés, la structure du précurseur $\text{Na}_{0,4}\text{MnO}_2$ est conservée, avec une diminution des paramètres de maille à mesure que le taux de lithium augmente. En termes de performances électrochimiques, le matériau partiellement sodié $\text{Na}_{0,17}\text{Li}_{0,16}\text{MnO}_2$ donne une capacité de décharge plus importante que le $\text{Li}_{0,4}\text{MnO}_2$ mais la présence d'ions Na^+ mobiles rend difficile l'interprétation des résultats.

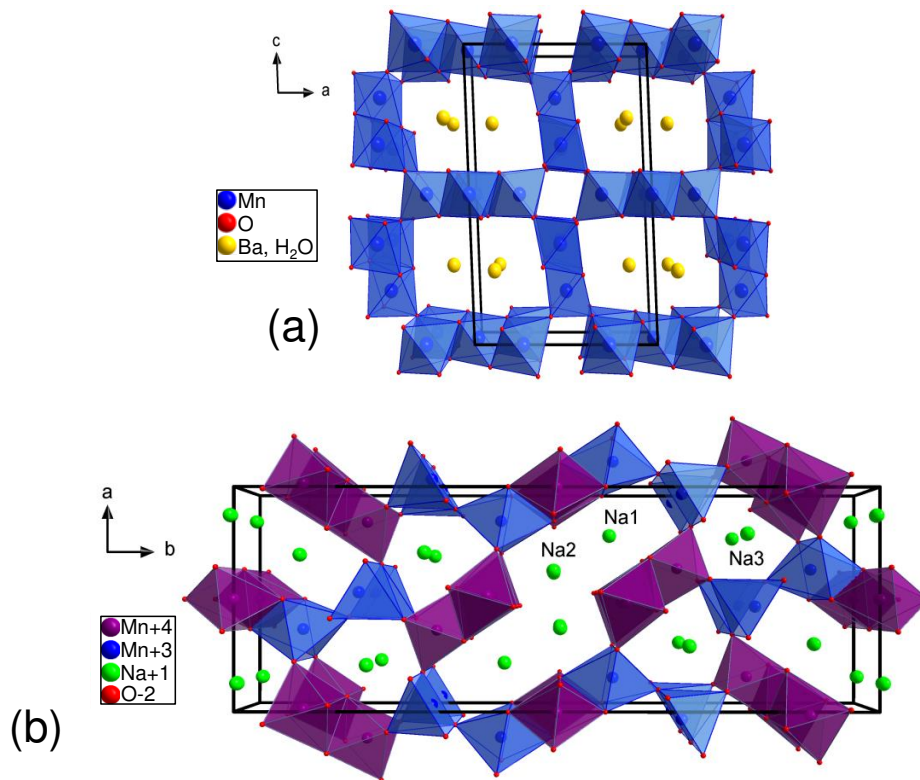


Figure 21. Structures de (a) la psilomélane $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ selon l'axe b et (b) $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ selon l'axe c avec ses trois sites sodium notés Na1, Na2 et Na3.

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (également écrit $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$) a, du fait de sa bonne stabilité structurale, été largement étudié comme matériau positif de NIB^{120,127-133}. Dans ce matériau, les ions manganèse sont situés dans deux sites différents : tous les ions Mn^{4+} et la moitié des Mn^{3+} sont dans des sites octaédriques (MnO_6), tandis que les autres ions Mn^{3+} sont dans des sites pyramidaux à base carrée (MnO_5). L'organisation de ces polyèdres mène à l'existence de deux types de tunnels : le premier en forme de S avec deux sites de Na (Na1 en coordination 6 prismatique et Na2 en coordination 3) et le second, plus petit avec un seul site de Na (Na3 en coordination 3). Les ions manganèse trivalents en sites pyramidaux ne peuvent pas être oxydés à l'état tétravalent, ainsi, 20% d'ions sodium ne peuvent pas être extraits de cette structure.

Sauvage et al.¹²⁰ ont testé électrochimiquement $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ entre 2 et 3,8 V pour une composition variant de $x = 0,18$ à $0,64$ (Na_xMnO_2) et ont obtenu une capacité de 140 mAh/g à un régime lent de C/200. La capacité diminue assez rapidement et seulement la moitié de la capacité initiale est conservée après 50 cycles. Ils ont supposé que les sites Na1 et Na2 étaient très accessibles tandis que les ions situés dans le site Na3 n'étaient généralement pas extraits. Au vu de la structure, c'est la direction c qui permet la diffusion des ions Na^+ et leur extraction/insertion. Ce matériau a également montré sa bonne stabilité en présence de l'électrolyte aqueux Na_2SO_4 ¹³⁰ et dans le système $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ¹³⁴, la cellule était capable de fonctionner pendant plus de 1000 cycles à un régime de 100C. En 2011, dans le but d'améliorer la durée de vie du composé, Cao et al.¹²⁷ ont utilisé une structure particulière en nanofils de monocristaux de $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$. En effet, comme il a déjà été démontré pour les batteries Li-ion¹³⁵⁻¹⁴⁰, la nanostructuration permet généralement d'améliorer les performances des matériaux. Des nanomatériaux, tels que les nanoparticules, les nanofils ou les nanofeuillets permettent des régimes d'intercalation/désintercalation plus élevés en raison des chemins de

diffusion plus courts. La durée de vie est également plus grande du fait des modifications structurales moins importantes qui s'appliquent sur des volumes plus petits.

Les nanofils de $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ sont issus de la pyrolyse de co-polymères polyacrylates de Na et Mn (Figure 22). Les précurseurs co-polymères sont tout d'abord préparés à partir de NaNO_3 et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans une solution d'acide acrylique et sont ensuite calcinés à 600, 750 ou 900°C pendant 24h sous air. La calcination à 750°C a donné les meilleurs résultats.

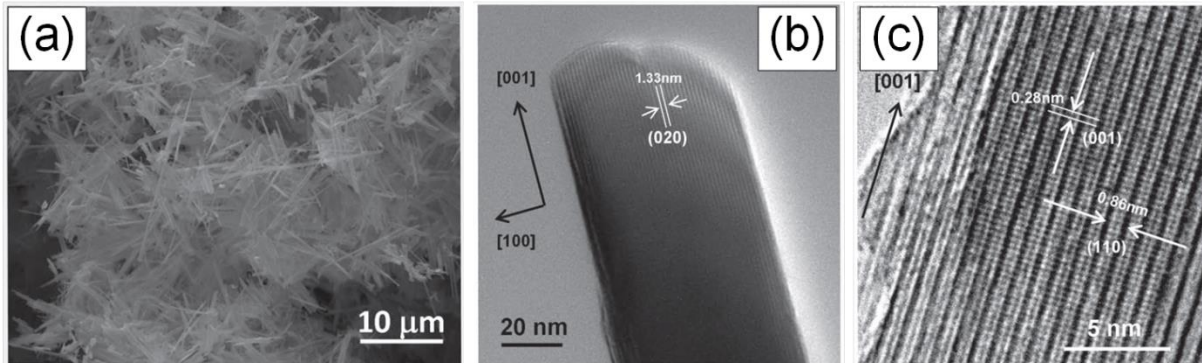


Figure 22. Images (a) MEB et (b) (c) MET des nanofils de $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ calcinés à 750°C¹²⁷.

La capacité de première décharge est d'environ 130 mAh/g et la rétention de capacité est de 77% après 1000 cycles (Figure 23), avec une capacité de 84 mAh/g à un régime de C/2. Ces résultats sont donc bien supérieurs à ceux du matériau « bulk ».

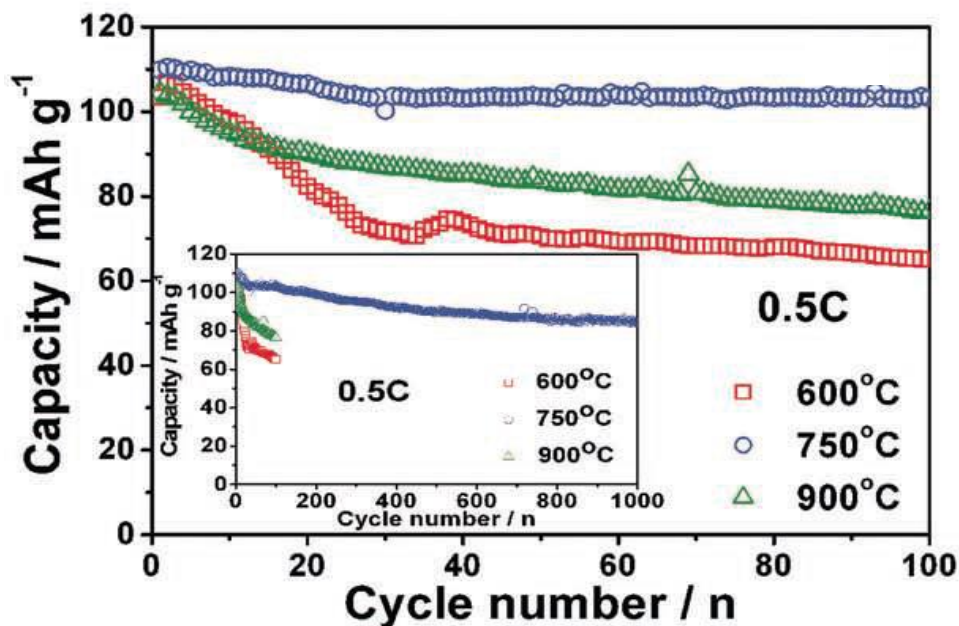


Figure 23. Performances en cyclage de $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ à différentes températures de calcination (600, 750 et 900°C)¹²⁷.

D'autres études plus récentes ont été poursuivies dans le but d'optimiser la synthèse du matériau afin d'en contrôler la morphologie et de réduire les coûts de fabrication^{131,132,141-143}. Liu et al.¹³³ ont ainsi obtenu des capacités remarquables de 73 mAh/g avec une rétention de 99,6% sur 2000 cycles et à un régime de 8,3 C.

Dans les oxydes de manganèse en forme de tunnels, il est également intéressant de présenter le cas de MnO_2 . Ce matériau possède au moins 9 polymorphes, avec de nombreuses structures différentes en tunnels et en couches¹⁴⁴. En raison de la taille relativement grande de leurs tunnels, les phases α - et β - MnO_2 ont notamment déjà été étudiées pour l'insertion de sodium (Figure 24). La phase α - MnO_2 (de type cryptomelane) peut être vue comme une hollandite sans le cation Ba^{2+} . Celle-ci est donc composée de doubles chaînes d'octaèdres MnO_6 joints par les côtés, reliées entre elles par les sommets des octaèdres pour former une structure en tunnels 2×2 et 1×1 (Figure 24). La morphologie peut être contrôlée afin d'obtenir des surfaces spécifiques plus importantes. Cassaignon et al.¹⁴⁵ ont notamment pu synthétiser des nanofils 1D de α - MnO_2 par *chimie douce* en milieu aqueux avec une surface spécifique de plus de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Avec une morphologie adéquate et grâce à l'existence de ces grands tunnels 2×2 , l'insertion de Na^+ a déjà été réalisée dans α - MnO_2 ^{146,147}. Su et al.¹⁴⁶ ont obtenu de fortes capacités de premières décharge et charge de 278 et 407 mAh/g , respectivement, dans du α - MnO_2 sous forme de nanotiges. Cette capacité décroît rapidement après ce premier cycle et au bout de 100 cycles, la capacité de décharge est de 75 mAh/g . β - MnO_2 , également appelé pyrolusite, a uniquement des tunnels 1×1 formés par des chaînes d'octaèdres liés par les arêtes (Figure 24). Ces chaînes sont elles aussi reliées par les sommets. Au vu de la taille plus réduite des tunnels, l'insertion de sodium pourrait sembler plus difficile dans β - MnO_2 . Cependant les capacités de rétention sont supérieures à α - MnO_2 ¹⁴⁶. La capacité de décharge, initialement de 298 mAh/g est maintenue à 145 mAh/g au 100^{ème} cycle.

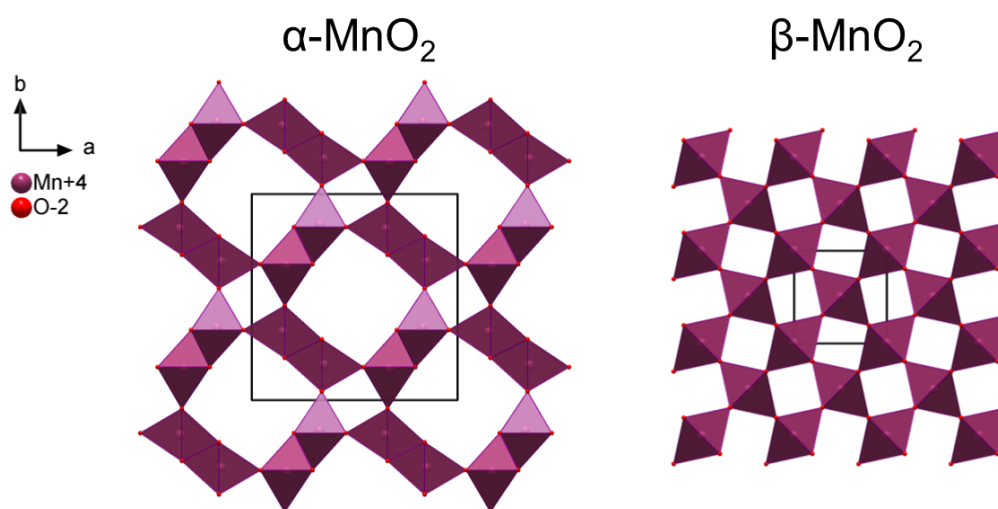


Figure 24. Structures de deux polymorphes de MnO_2 selon l'axe c , mettant en évidence les tunnels 2×2 et 1×1 de α - MnO_2 et les tunnels 1×1 de β - MnO_2 .

Ainsi, bien que les matériaux Na_xMnO_2 structurés en couches ou en tunnels offrent des capacités réversibles élevées, ils subissent une faible stabilité cyclique, notamment en raison de l'effondrement structural et de l'effet Jahn-Teller important dans le Mn trivalent¹⁴⁸. La stabilisation de la structure de Na_xMnO_2 et l'amélioration des performances en cyclage sont essentielles pour ses applications pratiques et ceci peut être apporté par des substitutions¹⁴⁹.

B.4. Oxydes multi-métalliques

Comme présenté dans les parties B.2 et B.3, les oxydes mono-métalliques montrent des avantages certains, tels que la bonne diffusivité ionique de Na_xCoO_2 , la capacité spécifique théorique élevée de Na_xMnO_2 et le fort potentiel redox de Na_xFeO_2 ou Na_xNiO_2 . Cependant, leurs performances électrochimiques globales respectives sont relativement limitées. La substitution par des éléments électrochimiquement actifs ou inactifs s'est donc révélée être une approche intéressante pour répondre aux préoccupations concernant la faible rétention de capacité, la tension de fonctionnement trop basse et/ou l'instabilité structurale³². L'incorporation d'éléments actifs permet d'ajuster la réaction redox à une tension cible afin d'obtenir un profil de charge/décharge plus lisse et une tension de fonctionnement plus élevée. L'utilisation d'éléments inactifs permet de stabiliser les couches d'oxydes, notamment après désodiation, ce qui se traduit par une meilleure cyclabilité à long terme. Cependant, cette substitution d'éléments inactifs réduit la quantité de sodiums insérés/désinsérés et réduit donc la capacité spécifique du matériau.

D'un point de vue applicatif, trois des éléments les plus intéressants pour une utilisation en matériaux de cathodes pour les NIB sont le fer, le nickel et le manganèse. Le Fe présente les avantages d'être très abondant, non néfaste pour l'environnement avec une forte tension de fonctionnement. Le Ni montre des performances électrochimiques élevées en raison de la réaction redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ qui a une tension de fonctionnement importante. Le Mn a la particularité de donner de fortes capacités spécifiques mais à un potentiel moyen plus faible. Un couplage de ces éléments avec du Co, Ti, Li ou du Mg permet d'obtenir des capacités spécifiques et des tensions de fonctionnement supérieures tout en maintenant une bonne stabilité structurale. Quelques exemple d'oxydes lamellaires $\text{Na}_x[\text{MM}'\text{M}'']\text{O}_2$ (avec M, M' et M'' = Ni, Fe, Mn, Ti ...) sont reportés ici.

B.4.a. Composés de type O3

Yoshida et al.²⁷ ont formé la phase O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}]\text{O}_2$ et ont obtenu des résultats intéressants en termes de rétention de capacité. La diminution de la capacité irréversible, par rapport à O3- NaFeO_2 est attribuée à la suppression de la migration du fer due à l'occupation des sites de métaux de transition par le cobalt. En effet, comme décrit dans la partie B.2.d, l'extraction de sodium de O3- NaFeO_2 est limitée à environ 0,3/0,4 Na^+ . Au-delà de cette limite, des atomes de fer migrent vers les sites des couches de sodium laissés vacants lors de la charge. Cette migration bloque alors la réinsertion de Na. Au contraire, dans les matériaux de type $\text{Na}[\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$, tels que O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}]\text{O}_2$ la migration du fer est peu probable. Ainsi, plus de sodium peut être extrait et réinséré et les capacités spécifiques sont plus importantes. En outre, la présence de Co a permis une augmentation de la conductivité électrique, de sorte que l'électrode était active jusqu'à des régimes de 30C pour une capacité de 102 mAh/g (Figure 25). Ces performances pour des régimes très élevés sont obtenues grâce à la transition de phase O3-P3, comme expliqué dans la partie B.3.b. Un second composé qui ne contient pas de cobalt, le O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}]\text{O}_2$ ¹⁵⁰, montre également la transition de phase O3-P3, de bonnes performances et une faible polarisation (Figure 25). Les capacités à plus fort régime sont cependant inférieures au composé $\text{Na}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}]\text{O}_2$ et ceci peut être expliqué par la forte conductivité des oxydes lamellaires au Co.

Oh et al.⁴⁸ ont comparé deux oxydes lamellaire O3 riches en manganèse, $\text{Na}[\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}]\text{O}_2$ et $\text{Na}[\text{Li}_{0,05}(\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,5})_{0,95}]\text{O}_2$. Ils ont ainsi pu observer que l'ajout de Li dans les couches de métaux de transition « retarde » la transition O3-P3 en charge et permet d'obtenir des capacités spécifiques plus importantes. La liaison Li-O étant plus forte que les liaisons Mn-O ou Ni-O, la phase substituée au Lithium va être plus stable. La transition de phase apparaît donc pour une quantité de sodium extraite plus importante. Les matériaux substitués et non-substitués au Li donnent des capacités de 1^{ère} charge de 160 et 120 mAh/g, respectivement, à 0,5C entre 4,4 et 1,3 V. Grâce à l'activité du couple $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ et de la transition de phase O3-P3, $\text{Na}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}]\text{O}_2$ ^{24,63} fournit également une grande capacité réversible (~185 mAh/g). En charge jusqu'à 4,5 V, presque tout le sodium est extrait sans changement structural irréversible. Une bonne rétention de la capacité est atteinte lorsque la fenêtre de potentiel est limitée à 3,8 V (Figure 25).

Il est également à noter l'étude du Na-NMC, de formule $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ¹⁵¹. Ce composé permet l'extraction réversible de 0,5 Na pour une capacité de 120 mAh/g dans la fenêtre de potentiel 2,0-3,75 V. Dans ce cas, les transitions de phases suivent la séquence O3-O1-P3-P1 avec un accroissement du paramètre c. Enfin, la substitution de Ni par le Ti dans $\text{Na}[\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}]\text{O}_2$ permet l'obtention d'une très bonne stabilité en cyclage avec une rétention de capacité de 93,2% après 100 cycles à 0,2 C¹⁵².

B.4.b. Composés de type P2

Dès 1999, Paulsen et Dahn¹⁵³ ont étudié les propriétés structurales et la stabilité de bronzes à base de $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ de type P2 et ont montré que la substitution de Mn par Li, Ni ou Co réduisait les distorsions Jahn-Teller présentes dans la structure initiale et élargissait ainsi la plage de stabilité de la phase P2. Cette étude a été poursuivie par Lu et Dahn⁴⁴ sur le matériau P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. La majeure partie des ions Na^+ est extraite de manière réversible de ce matériau, ce qui correspond à une capacité de charge de 161 mAh/g (173 mAh/g en capacité théorique). Sur la base de l'oxydo-réduction $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$, un plateau apparaît à une tension élevée de 4,2 V pour $x < 1/3$ ($\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) et deux phases semblent coexister : P2- $\text{Na}_{1/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ (avec des défauts d'empilement de type O_2) et $[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. Un changement de volume important (plus de 20%) dans la région $0 < x < 1/3$, associé à la transition de phase O2, réduit de manière très importante la cyclabilité de l'électrode. La cyclabilité est fortement augmentée quand l'extraction de Na est limitée à la zone $2/3 < x < 1/3$, sans la transition de phase O2⁴⁵. Plus récemment, Liu et al.¹⁵⁴ ont caractérisé P2- $\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ qui possède de bonnes performances électrochimiques, notamment à plus haute température (55°C) avec des capacités de décharge de 92,0 et 85,3 mAh/g, respectivement à C/10 et C dans la gamme de potentiel 2,0-4,0 V. La substitution d'une partie du Mn par du Ti, non électrochimiquement actif, permet d'augmenter la stabilité par la suppression de la transition de phase P2-O2. $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ délivre ainsi 127 mAh/g de capacité réversible au potentiel moyen de 3,7 V¹⁵⁵. Un lissage de la courbe électrochimique peut également être observé (Figure 25).

Carlier et al.¹⁵⁶ ont reporté la bonne réversibilité du processus d'extraction/insertion de Na^+ dans la phase P2- $\text{Na}_x[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ (avec $x = 2/3$). Ce processus électrochimique se déroule principalement par solution solide, excepté pour $x = 0,5$ où la formation d'une phase ordonnée

$P2\text{-Na}_{0,5}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ est envisagée. En changeant les ratios stœchiométriques des précurseurs de Mn et Co, plusieurs composés $P2\text{-Na}_{2/3}[\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}]\text{O}_2$ (avec $y = 0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6$ et 1) ont été comparés d'un point de vue électrochimique. Plus la quantité de cobalt est importante plus le potentiel redox associé à l'extraction du Na^+ est élevé. De plus la stabilité en cyclage est augmentée. La substitution du Mn par du Co diminue cependant la capacité spécifique du composé.

L'utilisation du couple redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ dans le matériau $P2\text{-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ donne une capacité de 190 mAh/g à une tension moyenne de 2,75 V²⁵. La densité d'énergie est estimée à 520 Wh/kg, ce qui est comparable à LiFePO_4 (~530 Wh/kg) et légèrement supérieur à LiMn_2O_4 (~450 Wh/kg), deux matériaux à base de Fe et de Mn très utilisés dans les LIB. L'étude de $P2\text{-Na}_{0,62}[\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}]\text{O}_2$ ¹⁵⁷ a également montré que les meilleures capacités spécifiques étaient obtenues entre 1,5 et 4,0 V et qu'une oxydation jusqu'à 4,3 V provoquait l'apparition d'une nouvelle structure (notée Z) induisant des changements structuraux irréversibles, néfastes pour le cyclage. Les phases $P2\text{-Na}_x[\text{Mn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ et $P2\text{-Na}_x[\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}]\text{O}_2$ présentent des capacités réversibles de 150 et 145 mAh/g entre 1,5 et 3,8 V¹⁵⁸. Les performances électrochimiques de deux phases du système $P2\text{-Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,65}\text{Fe}_{0,35-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, avec $x = 0$ et $0,15$, synthétisées par méthode sol-gel, ont été comparées par Yuan et al.¹⁵⁹ Ils obtiennent des capacités initiales similaires de 204 et 208 mAh/g pour les phases non-substituée et substituée. La phase non-substituée a cependant une rétention de capacité faible. La substitution par du Ni permet de maintenir 71% de la capacité initiale après 50 cycles et ceci serait dû à l'atténuation de la distorsion de Jahn-Teller du Mn trivalent.

Le matériau lamellaire de pur Mn $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ a également été substitué par un élément électrochimiquement non actif, le magnésium. Le Mg dans $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ permet de diminuer la distorsion orthorhombique de la structure hexagonale P2 idéale (de groupe d'espace $P6_3/mcm$) en augmentant la quantité de Mn^{4+} au sein du composé. Un refroidissement lent lors de la synthèse permet également de réduire la distorsion en favorisant l'apparition de lacunes de Mn et ainsi d'augmenter la concentration en Mn^{4+} . En maîtrisant les paramètres de synthèse et avec une substitution de seulement 5% de Mg, une phase P2 non distordue est stabilisée¹⁶⁰. Les courbes de charge/décharge des matériaux substitués sont également lissées par rapport aux matériaux purs Mn et le cyclage est amélioré. L'ajout de Mg résulte en une diminution des capacités spécifiques de premiers cycles, mais au bout de 50 cycles la capacité est augmentée d'environ 30% (110 mAh/g pour la phase non dopée contre 140 mAh/g pour la dopée)¹⁶¹. En outre, le plus grand nombre d'ions Na^+ en fin de charge, lorsque Mn est substitué par Mg, augmente la plage de tension sur laquelle la phase P2 est stable et retarde l'apparition de glissements de couches d'oxygène conduisant à la formation d'une phase de type OP4 (Figure 26). En co-dopant par Ni et Mg, la structure lamellaire $\text{Na}_{0,67}[\text{Mn}_{0,80}\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}]\text{O}_2$ est stabilisée et permet d'obtenir une capacité de 110 mAh/g à un régime élevé de 2C. De la même manière que dans le matériau dopé uniquement par du Mg^{2+} , l'ajout de Ni^{2+} va favoriser la formation de Mn^{4+} , cependant dans le cas du co-dopage, le Ni est actif électrochimiquement et limite donc la perte de capacité¹⁶². Wang et al.¹⁶³ ont également pu supprimer totalement la transition de phase P2-O2 avec le matériau $\text{Na}_{0,67}[\text{Mn}_{0,67}\text{Ni}_{0,23}\text{Mg}_{0,10}]\text{O}_2$. Ce matériau a une capacité de rétention de 92% après 100 cycles pour une capacité d'environ 100 mAh/g au potentiel moyen de 3,7 V et à un régime de C/10. En travaillant dans une fenêtre de potentiel plus haute (1,5-4,4 V), Yabuuchi et al.¹⁶⁴ ont obtenu une capacité réversible anormalement élevée supérieure à 200 mAh/g dans le composé fortement dopé $P2\text{-Na}_{2/3}[\text{Mn}_{0,72}\text{Mg}_{0,28}]\text{O}_2$. Cette capacité est supérieure à la capacité

théorique basée sur le couple Mn^{4+}/Mn^{3+} et provient donc certainement d'une contribution anionique. Ce cas de figure particulier de la participation des ions oxygène dans l'activité redox est détaillé dans la partie suivante.

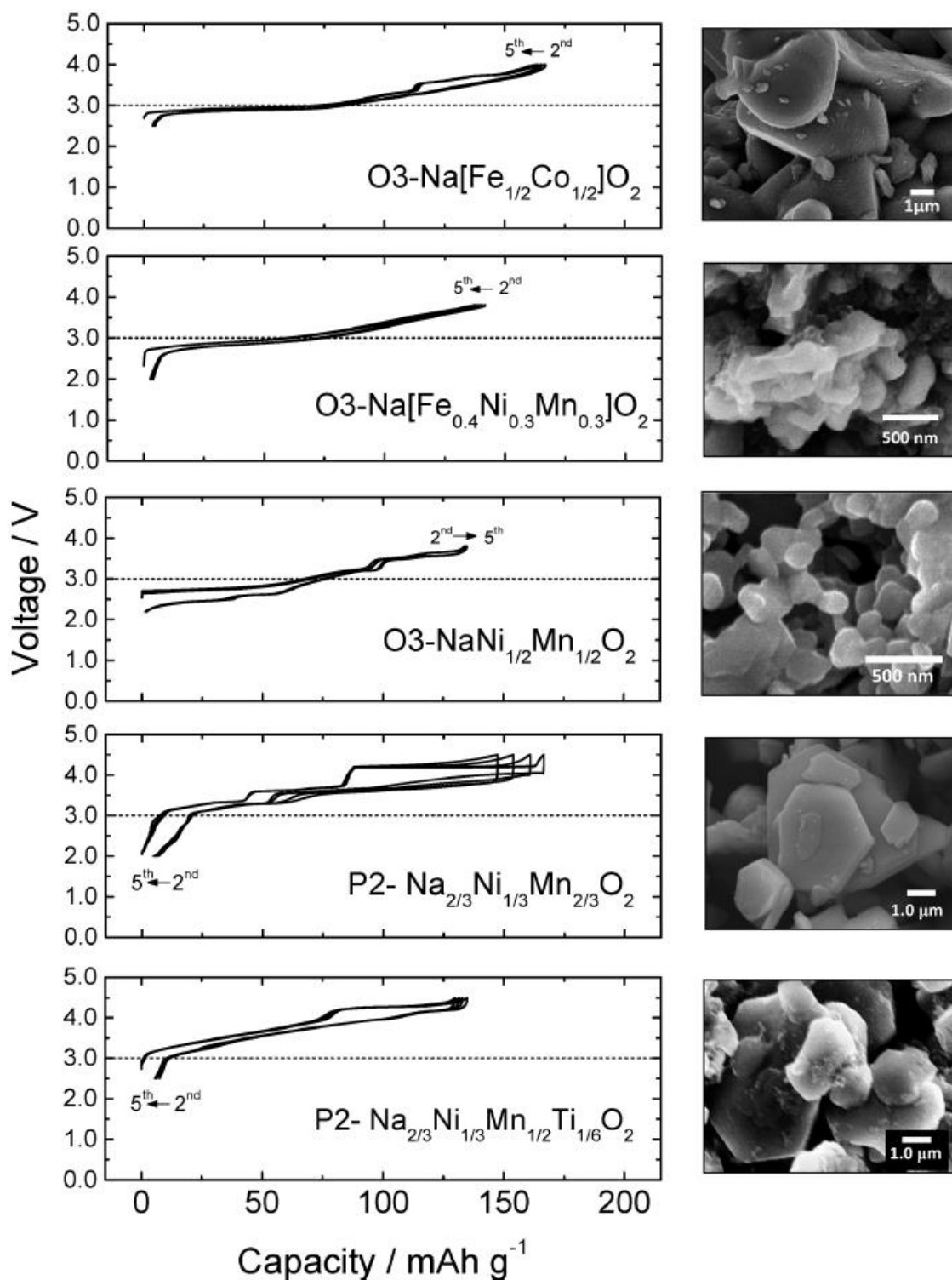
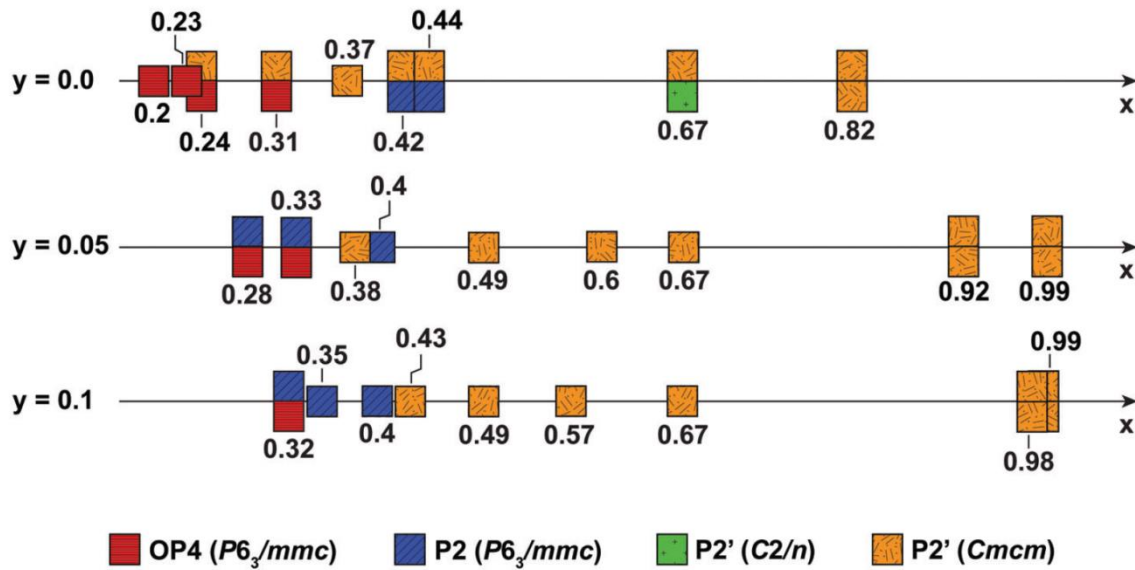


Figure 25. Comparaison des courbes de charge/décharge de quelques matériaux lamellaires $Na_x[MM'M'']O_2$ (M , M' et $M'' = Mn, Fe, Co, Ni, Ti$). La morphologie des particules de chaque exemple est également comparée¹⁵.



C. Activité anionique de l'oxygène dans les batteries Na-ion

C.1. Composés riches en Mn^{4+}

Comme présenté jusqu'ici, les oxydes de métaux de transition, étudiés comme électrodes d'intercalation, sont basés sur des réactions redox qui ont lieu dans les métaux de transition. Cependant, si les réactions redox se produisent également sur les anions oxygène, il est en principe possible que la capacité des accumulateurs soit considérablement améliorée. L'utilisation du couple redox de l'oxygène dans les oxydes est donc une stratégie importante pour augmenter encore la capacité réversible. Ceci permet également de diminuer le coût des matériaux d'électrodes positives car elles ne sont pas limitées par l'absence de métaux de transition oxydables en tant que centre redox. Ainsi, les ions d'oxyde chargés négativement peuvent potentiellement donner des électrons à la place du ou des métaux de transition et ce concept a déjà été réalisé dans les batteries lithium-ion¹⁶⁵⁻¹⁶⁹. En pratique, lors de l'extraction d'ions alcalins, les métaux de transition sont oxydés jusqu'à leur degré d'oxydation maximal sur la gamme de tension étudiée et une extra-capacité, caractérisée par un plateau de potentiel, est alors observée à plus haute tension. Ce plateau indique une oxydation des ions oxydes O^{2-} avec la libération possible d'oxygène gazeux.

Dans le cas des matériaux de métaux de transition lamellaires, cette perte d'oxygène peut s'expliquer par deux mécanismes¹⁷⁰ :

- L'oxygène est perdu à la surface et il y a migration de l'oxygène du cœur vers la surface du matériau. Les lacunes d'oxygène ainsi formées sont distribuées dans tout le matériau. Dans ce cas, les lacunes de Na ou Li restent dans leurs feuillets d'alcalins initiaux et sont susceptibles d'être réoccupées lors de la décharge suivante.

- La perte d'O₂ intervient à la surface avec, cette fois-ci, la migration des ions de métaux de transition de la surface vers le cœur du matériau. Les ions de métaux de transition en surface devraient, en effet, être instables en milieu MO₅ et migreraient donc dans les sites laissés vacants par les ions alcalins désintercalés. Ce mécanisme induirait une diminution du volume de la maille, ainsi qu'une diminution du nombre de sites pouvant être occupés lors de la décharge suivante. Cette seconde hypothèse est la plus probable au vu des résultats de la diffraction des rayons X qui mettent en évidence une réorganisation irréversible du réseau cationique et une densification de la structure.

Cette activité électrochimique de l'oxygène est au cœur de nombreuses études et plus particulièrement dans le cas d'un oxyde lamellaire à base de manganèse riche en lithium, le Li₂MnO₃ (ou Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂) dont la structure est présentée Figure 27. Ce composé contient des ions Mn⁴⁺ qui ne sont pas oxydés lors de la charge¹⁷¹⁻¹⁷⁵. La courbe électrochimique de Li₂MnO₃ est d'ailleurs facilement reconnaissable avec l'existence d'un plateau en charge au potentiel de 4,5 V vs Li⁺/Li. Des lacunes d'oxygène sont créées en oxydant le matériau à un potentiel supérieur à 4,5 V vs Li⁺/Li et ceci active le matériau. On note cependant une forte diminution du volume de la maille avec cette grande quantité de lacunes d'oxygène, ce qui provoque une perte de stabilité structurale. Le recours à la nanostructuration permet l'amélioration des performances en cyclage avec une capacité de l'ordre de 250 à 300 mAh/g^{140,176,177}. En associant le matériau Li₂MnO₃ à d'autres matériaux lamellaires LiMO₂ (avec M = Mn, Co, Ni), les systèmes composites xLi₂Mn⁴⁺O₃ + (1-x)LiMO₂ permettent d'obtenir des capacités réversibles du même ordre de grandeur^{170,178}. En étudiant le matériau Li[Ni_xLi_(1-2x)Mn_{(2-x)/3}]O₂, à l'aide de DRX *in situ* et de dosages chimiques, Lu et Dahn¹⁷⁹ ont été les premiers à démontrer la perte de Li₂O, associé à l'extraction simultanée de Li⁺ et O²⁻. La spectrométrie de masse *operando* a permis à l'équipe de Bruce¹⁸⁰ d'établir que de l'O₂ se dégageait du matériau Li_{1,2}[Ni_{0,13}Co_{0,13}Mn_{0,54}]O₂ lors du plateau à 4,5 V vs Li⁺/Li. Avant ce plateau, l'activité électrochimique est uniquement due aux couples redox Ni⁴⁺/Ni²⁺ et Co⁴⁺/Co³⁺, permettant d'obtenir une capacité de 120 mAh/g, très proche de la capacité théorique attendue de 122 mAh/g. L'oxydation de l'oxygène permet d'obtenir une extra-capacité de 100 mAh/g en première charge, soit une capacité totale de 220 mAh/g. Par spectroscopie SXAS, RIXS et XANES, il a été montré que l'extraction de Li au plateau à 4,5 V était compensée par la formation de lacunes électroniques sur les atomes d'oxygène entourés de Mn⁴⁺ et Li⁺. La nécessité d'avoir un environnement particulier autour de l'oxygène pour activer son activité redox a également été prouvée par une étude théorique de Ceder et al.¹⁸¹ Nous reviendrons plus en détail sur cette étude dans le Chapitre IV, partie D. En s'inspirant une fois encore de la technologie LIB, la participation anionique concerne aujourd'hui les NIB, même s'il existe encore assez peu d'études à ce sujet^{38,182,183}.

La phase sodiée Na₂MnO₃, notée Na[Na_{1/3}Mn_{2/3}]O₂, isostructurale à Li₂MnO₃ n'a jamais été stabilisée. En effet, l'écart de taille trop important entre les ions Na⁺ et Mn⁴⁺ bloque l'obtention de couches [Na_{1/3}Mn_{2/3}]O₂. Komaba et al.¹²⁴ ont donc voulu synthétiser la phase Na[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ dans laquelle des couches d'octaèdres de sodium seraient entourées de couches d'octaèdres de lithium et manganèse. L'organisation de cette couche mixte donnerait alors le réseau de type « nid d'abeille » de Li₂MnO₃ (Figure 27). A la place de Na[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂, Komaba et al. ont ainsi synthétisé Na_{5/6}[Li_{1/4}Mn_{3/4}]O₂. Le Mn se trouve à la valence moyenne 3,89+ dans ce composé et possède ainsi une forte concentration en Mn⁴⁺ inactifs. Na_{5/6}[Li_{1/4}Mn_{3/4}]O₂ offre tout de même une forte capacité réversible de 200 mAh/g. De la même manière que pour Li₂MnO₃, un plateau bien défini est observé au potentiel de 4,2 V vs Na⁺/Na, équivalent à 4,5 V vs Li⁺/Li (Figure 28a).

La disparition du plateau à la deuxième charge est attribuée à une libération partielle d'oxygène gazeux. Ce même plateau à 4,2 V a également été rapporté dans le cas de l'oxydation de la phase $P3\text{-Na}_{0,6}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}]\text{O}_2$ ¹⁸⁴.

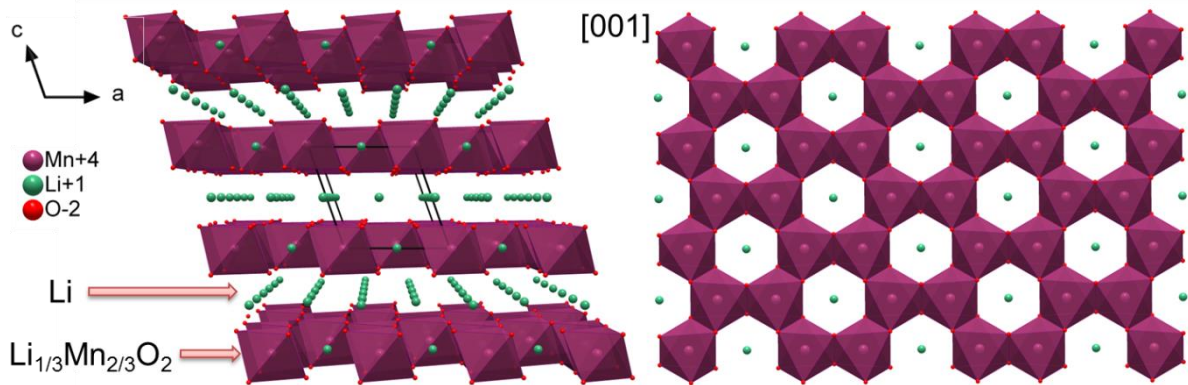


Figure 27. Illustration de la structure de Li_2MnO_3 présentant sa structure lamellaire constituée de couches de Lithium et de couches mixte $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$. Ces couches mixtes sont également présentées selon le plan [001].

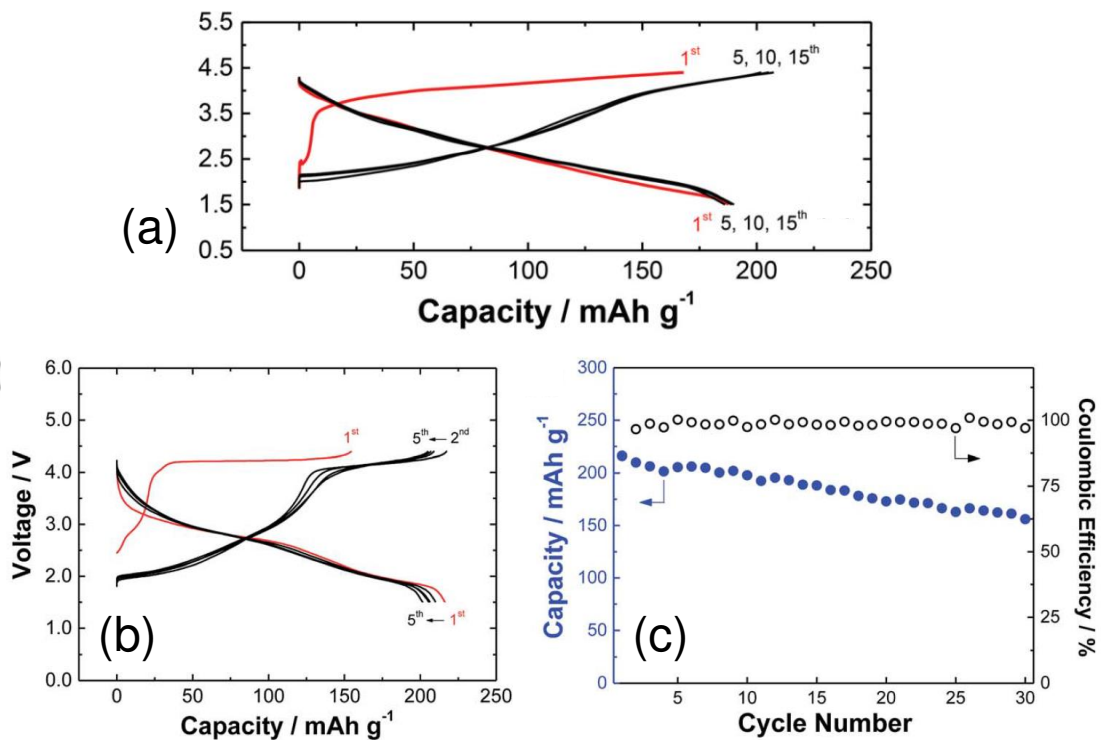


Figure 28. (a) Courbes de charge/décharge de $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ pour les cycles 1, 5, 10 et 15 à un courant de 10 mA/g dans la fenêtre de potentiel 1,5-4,4 V. (b) Courbes de charge/décharge de $\text{Na}_{2/3}[\text{Mn}_{0,72}\text{Mg}_{0,28}]\text{O}_2$ pour les 5 premiers cycles selon le même courant et dans la même fenêtre de potentiel. (c) Capacité de décharge et efficacité coulombique sur 30 cycles de $\text{Na}_{2/3}[\text{Mn}_{0,72}\text{Mg}_{0,28}]\text{O}_2$.

Avec $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$, l'équipe de Komaba et Yabuuchi ont donc été parmi les premiers à traiter le phénomène d'oxydation de l'oxygène en NIB. Ils ont par la suite réalisé le même genre d'étude sur le matériau précédent : $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Mn}_{0,72}\text{Mg}_{0,28}]\text{O}_2$ ¹⁶⁴. Dans ce cas, le plateau au potentiel de 4,2 V est visible sur les cycles suivants la première charge mais la capacité décroît progressivement de 210 mAh/g à environ 150 mAh/g au 30^{ème} cycle (Figure 28c). Très récemment, Peter Bruce et al.¹⁸⁵ ont repris l'étude du même composé afin de le comparer aux systèmes riches en ions alcalins tels que le Li_2MnO_3 . Une analyse de spectrométrie de masse *operando* a permis d'analyser l'évolution de gaz pendant la charge et la décharge. Celle-

ci a permis d'affirmer qu'il n'y avait pas de perte d'O₂ dans P2-Na_{2/3}[Mn_{0,72}Mg_{0,28}]O₂. La présence du Mg²⁺ au sein des couches de métaux de transition suffit pour observer une activité redox de l'oxygène et elle permet également de supprimer la perte d'oxygène lors de l'activité anionique à 4,2 V. L'utilisation de plusieurs techniques spectroscopiques comme la spectroscopie d'absorption des rayons X mous (SXAS), la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) ou la diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) confirment que le Mn IV n'est pas actif sur le plateau de charge à 4,2 V et que la capacité est uniquement due à l'oxygène. Bien qu'il ne subisse pas de perte d'oxygène, ce matériau montre une cyclabilité relativement faible et celle-ci serait due à des changements structuraux irréversibles lors de la transition de phase P2-O2. Le matériau P2-Na_{0,78}[Ni²⁺_{0,23}Mn⁴⁺_{0,69}]O₂ offre une capacité réversible de 138 mAh/g au potentiel moyen de 3,25 V avec une très bonne cyclabilité grâce à la suppression de la transition P2-O2¹⁸⁶. Là encore le Mn⁴⁺ est inactif en oxydation et la capacité est donc due au couple redox Ni⁴⁺/Ni²⁺. Par spectroscopie EELS (Spectroscopie des pertes d'énergie électroniques) et SXAS, Ma et al. ont pu étudier une réaction irréversible à un plateau à 4,2 V lors de la première charge donnant un excès de 60 mAh/g par rapport à la capacité théorique. Ce plateau est issu d'une activité anionique et résulte en l'apparition de lacunes d'oxygène à la surface du composé.

C.2. Autres composés modèles de type Na₂MO₃

Li₂MnO₃ n'est pas le seul matériau lamellaire riche en lithium à avoir été étudié pour son activité électrochimique, d'autres composés « modèles » ont notamment permis de mieux appréhender les phénomènes redox de l'oxygène. Les premières études remontent aux années 1990 avec notamment le travail de Kobayashi sur Li₂RuO₃¹⁸⁷ ou Li₂IrO₃¹⁸⁸. Le groupe de Tarascon a également largement contribué à ces études^{165,166,169,189,190} et c'est naturellement qu'ils ont continué plus récemment sur le système Na₂MO₃^{191,192}. Leurs études ont notamment permis de mettre en évidence la formation de dimères (O₂)ⁿ⁻ dans les phases Li₂Ru_{1-y}M_yO₃ (M = Ru, Sn, Ti)^{165,189}. Ces groupements peroxy/superoxy, qui constituent jusqu'à près d'un quart des atomes d'oxygène, sont suffisamment stables pour ne pas être extraits du matériau sous forme d'O₂. Ces composés modèles sont ainsi très stables en cyclage, à la différence des composites xLi₂Mn⁴⁺O₃ + (1-x)LiMO₂.

Tamaru et al.¹⁹³ ont été les premiers à étudier les propriétés électrochimiques d'un matériau de type Na₂MO₃ : le Na₂RuO₃. Cette phase cristallise dans une structure lamellaire de type α-NaFeO₂ consistant en couches de Na et Na_{1/3}Ru_{2/3} avec une conduction de type métallique qui permet une diffusion rapide des ions Na⁺. Une capacité de 147 mAh/g, supérieure à la capacité théorique pour un sodium extrait (137 mAh/g correspondant au couple Ru⁴⁺/Ru⁵⁺), semblerait provenir en partie de l'activité de l'oxygène. A un régime de 5C, 53% de la capacité maximale de décharge est maintenue. Rozier et al.¹⁹¹ ont ensuite étudié la substitution de Ru⁴⁺ par du Sn⁴⁺ non électrochimiquement actif dans la solution solide Na₂Ru_{1-x}Sn_xO₃. Par analyse XPS (Spectroscopie photoélectronique par rayons X), ils ont pu montrer que « l'extra-capacité » dans Na₂Ru_{0,75}Sn_{0,25}O₃ résultait d'une combinaison de processus redox cationique (Ru⁴⁺ → Ru⁵⁺) et anionique (O²⁻ → O₂ⁿ⁻). A la différence de l'analogue au lithium Li₂Ru_{1-x}Sn_xO₃¹⁶⁵, une perte irréversible d'O₂ apparaît dans le cas de Na₂Ru_{1-x}Sn_xO₃ pour les composés les plus riches en Sn. Les différences de polarité et de taille de Na⁺ et de Li⁺ seraient à l'origine de cette perte d'O₂. Ces deux premières études ont été réalisées sur des échantillons avec des couches Na_{1/3}(Ru_{1-x}Sn_x)_{2/3}

dités désordonnés, dans lesquelles les octaèdres NaO_6 et MO_6 sont répartis de manière aléatoire. De Boisse et al.¹⁹⁴ ont ensuite comparé Na_2RuO_3 désordonnée avec la phase ordonnée en réseau nid d'abeille (Figure 29a). Avec cette dernière, l'activité redox de l'oxygène a pu être activée et la capacité spécifique est passée de 130 mAh/g (~ 1 Na) à 180 mAh/g, soit 1,3 Na extraits (Figure 29b). La stabilisation de la phase intermédiaire O1- NaRuO_3 est à l'origine de cette activation. Ce processus nécessite un réarrangement des oxygènes et donne des octaèdres RuO_6 distordus dont les distances O-O les plus courtes (2,580 Å) augmentent le niveau d'énergie de l'orbitale σ^* anti-liante de la liaison O-O au niveau de Fermi. La réaction redox de l'oxygène est ainsi activée. La Figure 29c compare les comportements des courbes de charge/décharge pour les phases Na_2RuO_3 ordonnée et désordonnée. Il a également été estimé par calculs DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) que le ruthénium contribue à 34,7% de la compensation de charge pour $1 < x < 2$ et à 19,6% pour $0,5 < x < 1$ dans Na_xRuO_3 . La courbe de potentiel calculée correspond à la courbe expérimentale de De Boisse et al.¹⁹⁴ avec un premier plateau à 2,4 V pour $1 < x < 2$ et un second à 3,6 V pour $0,5 < x < 1$ ¹⁹⁵. L'oxydation anionique dans Na_2RuO_3 peut donc être activée par la substitution ou la mise en ordre des couches de $\text{Na}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}$.

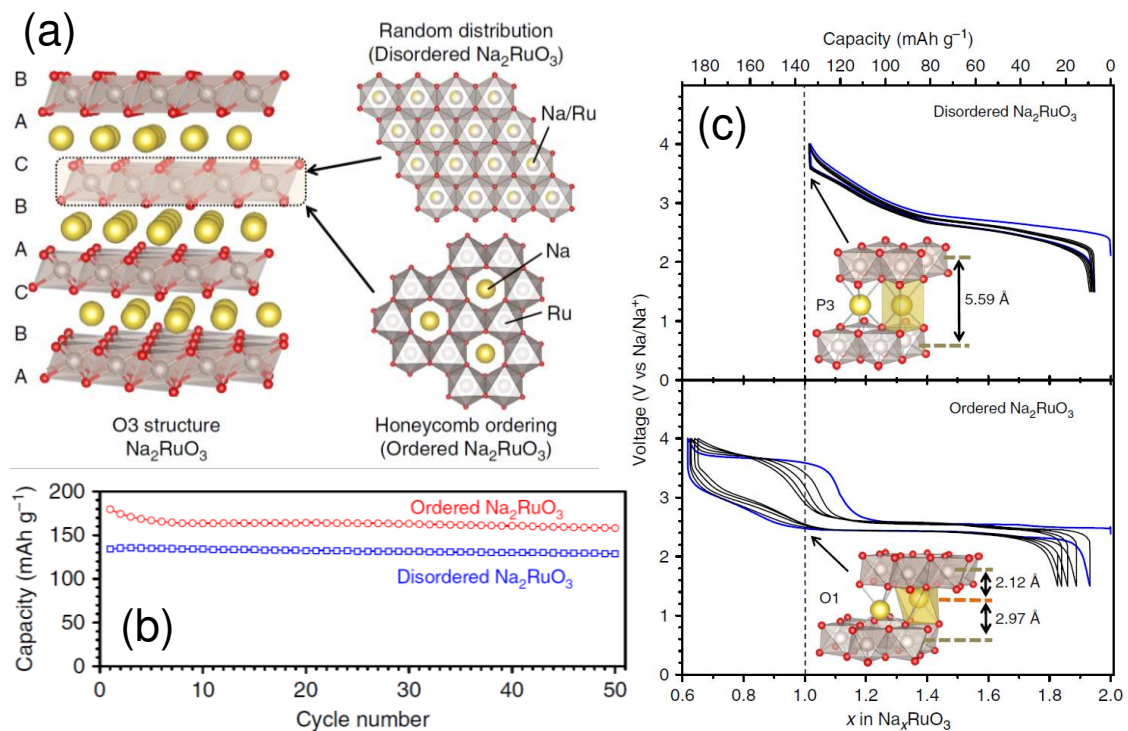


Figure 29. (a) Structures ordonnée et désordonnée de Na_2RuO_3 . (b) Comparaison des capacités spécifiques pour les deux polymorphes lors des 50 premiers cycles. (c) Courbes galvanostatiques de Na_2RuO_3 entre 1,5 et 4,0 V à un régime de 30 mA/g. Les figures en insert montrent les environnements de coordination du Na à $x = 1.94$.

D'autres composés de type Na_2MO_3 ont également été étudiés. Le matériau lamellaire Na_2ZrO_3 dopé à l'yttrium offre, par exemple, une capacité réversible de 120 mAh/g à C/20 avec une faible diminution de capacité d'environ 0,023% par cycle¹⁹⁶. A une densité de courant plus élevée de C/2, le matériau révèle une bonne cyclabilité jusqu'à 1500 cycles pour une capacité d'environ 60 mAh/g. Les lacunes anioniques issues du dopage à l'yttrium semblent activer le processus redox de l'oxygène et permettent ainsi d'atteindre une capacité de 1^{ère} charge élevée de près de 400 mAh/g entre 1,5 et 4,5 V. Le dopage dans Na_2MO_3 est également la démarche suivie lors de l'étude des performances électrochimiques de Na_2TiO_3 ¹⁹⁷. En substituant une

partie du Ti par du Cr pour créer des lacunes d'oxygène, Song et al. ont synthétisé le composé $\text{Na}_2\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_{2,97}$. Ce dernier présente des capacités initiales de décharge d'environ 340 et 130 mAh/g à des densités de courant de 18,9 et 378 mA/g entre 1,5 et 4,2 V. Au bout de 1000 cycles à 378 mA/g, la capacité est de 100 mAh/g, correspondant à une rétention de capacité de 74%. L'un des principaux inconvénients de ce matériau est sa faible conductivité qui pourrait certainement être améliorée par un enrobage de carbone.

Enfin, l'étude du matériau Na_2IrO_3 a montré une courbe électrochimique très semblable à celle de Na_2RuO_3 ordonnée¹⁹². Celui-ci a l'avantage de se prémunir des migrations cationiques et de la libération d' O_2 qui peut apparaître dans les matériaux riches en Na. Il constitue donc un bon composé modèle car l'intégrité des couches de métaux de transition est préservée lors du cyclage et ceci conduit à une très bonne réversibilité du processus redox de l'oxygène. Deux principales limites de l'utilisation d'oxydes riches en alcalins ont donc pu être établies. Tout d'abord, le matériau Na_2IrO_3 subit en charge des transitions de phases du type $\text{O3} \rightarrow \text{O1}' \rightarrow \text{O1}$, ce qui limite l'extraction du sodium jusqu'à la formation de la phase $\text{O1-Na}_{0,5}\text{IrO}_3$. Perez et al.¹⁹² considèrent que la deuxième limitation est liée à la haute réactivité de ce type de matériaux avec l'électrolyte et que le choix d'un bon électrolyte est primordial.

D. Conclusion

Comme il a été évoqué dans ce premier chapitre de thèse consacré à l'Etat de l'art, l'étude d'oxydes de métaux de transition comme matériaux d'électrodes de batteries Na-ion est un sujet qui occupe fortement la communauté scientifique depuis ces 5 dernières années. La maîtrise de la synthèse et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques sont des moteurs essentiels à l'obtention de matériaux avec des performances élevées. De plus, des stratégies telles que la substitution et la modification de la morphologie des composés permettent parfois d'augmenter de manière significative les performances des matériaux d'électrodes. Il est alors possible de combiner les avantages de certains éléments comme la forte conductivité du Co, le potentiel redox élevé du couple $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ et la grande capacité spécifique du Mn.

Une autre méthode permettant un gain de capacité lors de l'utilisation d'oxydes de métaux de transition est la contribution des ions oxygène à la réaction redox. Cette oxydation peut cependant engendrer une perte partielle d'oxygène qui conduirait finalement à des changements structuraux irréversibles et à une forte diminution de la capacité spécifique au fur et à mesure des cycles. Les mécanismes liés à l'activité redox anionique sont toujours sujets à controverse et la compréhension de ces phénomènes passe par l'utilisation de techniques de caractérisations sophistiquées et de composés modèles. Afin d'améliorer la stabilité du cyclage pour répondre aux exigences d'une industrialisation, ces processus électrochimiques complexes devront donc être mieux maîtrisés. Ainsi, de nouveaux matériaux à haute densité d'énergie pourraient voir le jour.

Chapitre II :

Méthodes expérimentales

Table des matières

A. Synthèses.....	49
A.1. Synthèse état solide	51
A.2. Mécano-synthèse.....	52
A.3. Synthèses par Chimie Douce	53
A.3.a. Synthèse hydrothermale.....	53
A.3.b. Synthèse par co-précipitation	54
A.4. Chimie redox.....	54
B. Caractérisations structurales.....	55
B.1. Diffraction des rayons X.....	55
B.2. Microscopie électronique.....	57
B.2.a. Microscopie électronique à balayage	57
B.2.b. Microscopie électronique à transmission	58
C. Caractérisations physico-chimiques.....	58
C.1. Analyses élémentaires	58
C.1.a. Absorption atomique.....	58
C.1.b. ICP.....	59
C.2. Détermination du degré d'oxydation du manganèse.....	60
C.3. ATG/DSC.....	61
C.4. Magnétisme.....	61
D. Caractérisations électrochimiques	64
D.1. Tests en batteries Swagelok	64
D.2. GCPL, PITT et GITT.....	65
D.2.a. Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL)	65
D.2.b. Technique de titration intermittente potentiostatique (PITT)	66
D.2.c. Technique de titration intermittente galvanostatique (GITT)	67
D.2.d. Voltampérométrie cyclique et dérivés des courbes GCPL.....	68
D.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	68

A. Synthèses

Les synthèses des différents matériaux étudiés durant ce travail de thèse ont été réalisées selon plusieurs procédés. La méthode de synthèse la plus ancienne et la plus simple, mais qui reste encore aujourd'hui la plus utilisée, est la synthèse à l'état solide, également appelée « Shake & Bake » (qui pourrait être traduit par « Mélanger et Faire cuire »). Cette méthode, facile à mettre en œuvre se résume à 2 ou 3 étapes. La première est le mélange des poudres de précurseurs, celle-ci peut s'accompagner d'un broyage manuel ou mécanique afin d'obtenir une taille de particules et un mélange homogènes. La deuxième étape, facultative, consiste à presser ce mélange de précurseurs selon une forme particulière (pastilles, barreaux ...). Enfin, la troisième et dernière étape est le chauffage (ou recuit) de ce mélange dans un four selon un cycle thermique défini. De manière traditionnelle, la synthèse d'oxydes de métaux de transition est réalisée selon des synthèses à l'état solide.

Ce type de synthèse peut cependant être limité par différents facteurs :

- Si tous les précurseurs sont très stables (en d'autres termes, peu réactifs) ou s'ils diffusent difficilement les uns dans les autres,
- Si un ou plusieurs précurseurs sont perdus par sublimation ou évaporation (c'est le cas des oxydes alcalins),
- Si un ou plusieurs précurseurs réagissent avec le creuset ou diffusent dans celui-ci (par exemple, le sodium diffuse facilement dans l'alumine).

Il est donc très important de prendre en compte des paramètres tels que le choix des précurseurs et des creusets, la méthode de broyage/mélangeage et les conditions de chauffage. Ces facteurs limitant ne permettent pas de stabiliser tous les composés par cette méthode de synthèse simple. De plus, celle-ci nécessite le plus souvent des températures élevées et consomme donc une grande quantité d'énergie. D'autres méthodes de synthèse peuvent alors être utilisées afin de stabiliser des phases métastables, pour contrôler certains paramètres comme la morphologie des particules ou pour limiter les coûts de production. Les autres synthèses étudiées pendant cette thèse peuvent être classées selon trois catégories : la mécano-synthèse, la synthèse par chimie douce et la chimie redox.

La mécano-synthèse (mechanical alloying) est un procédé de synthèse par broyage de mélanges de poudres dans un broyeur à haute densité d'énergie¹⁹⁸. Par ce biais, des phases stables ou métastables peuvent être obtenues et les produits de réaction peuvent différer de ceux synthétisés à l'état solide. Dans le cas d'une mécano-synthèse, il y a nécessairement transfert de matière pour permettre la formation de nouvelles phases homogènes nanostructurées et le principal problème rencontré est la possible contamination des composés par l'abrasion du milieu de broyage. Le mécanisme réactionnel est relativement méconnu, cependant l'interdiffusion des précurseurs semble être due à la grande concentration de défauts cristallins induits par les chocs de grande énergie. Il n'y a pas d'apport extérieur de chaleur dans le milieu réactionnel mais une élévation de température peut être générée localement par l'énergie des chocs. Notons que ce procédé peut être seulement utilisé pour réduire la taille (jusqu'à une taille nanométrique) des particules de précurseurs ou d'une phase déjà synthétisée. On parle alors uniquement de broyage. Lors d'un broyage ou d'une mécano-synthèse, un désordre important est induit au sein de la structure du matériau, ce qui complexifie les caractérisations structurales, notamment pour déterminer la structure cristallographique par diffraction des rayons X sur poudre. Ces structures cristallographiques peuvent cependant être

Chapitre II : Méthodes expérimentales

déterminées par d'autres méthodes, comme la microscopie électronique à transmission. En effet, les matériaux nanocristallins, à la différence des composés amorphes, sont des composés cristallisés de taille nanométrique. Finalement, la mécano-synthèse est une méthode qui permet d'obtenir des nanomatériaux ou des nanocomposites de manière assez facile et peu coûteuse en énergie.

Le concept de *Chimie Douce* (Soft Chemistry en anglais) est apparu dans les années 1960-1970 dans certains laboratoires français de chimie minérale^{199,200}. Par ces méthodes, il est possible d'abaisser fortement les températures de synthèse et d'éviter les contaminations issues du milieu réactionnel ou de broyage. En outre, les réactions se font à l'échelle atomique et permettent d'obtenir des puretés et des homogénéités chimiques plus importantes. Notons toutefois que certaines synthèses nécessitent une étape finale de recuit à haute température. La Chimie Douce permet également de mieux contrôler la morphologie des particules et permet généralement d'obtenir une granulométrie plus fine qu'en synthèse conventionnelle. Un autre intérêt est l'obtention de phases thermodynamiquement métastables. Parmi la grande famille de la Chimie Douce, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de deux méthodes : la synthèse par co-précipitation et la synthèse hydrothermale.

La méthode de co-précipitation est une voie douce très utilisée dans la synthèse de matériaux à oxydes mixtes, notamment pour la synthèse de $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ²⁰¹. Celle-ci consiste à dissoudre les précurseurs de départ dans un solvant commun puis à ajouter un agent de précipitation de manière à former un solide inorganique homogène et monophasé²⁰². Le précipité peut ensuite être décomposé à haute température pour produire le matériau d'oxyde mixte désiré. Les matières premières sont généralement de simples sels métalliques qui peuvent être facilement dissous dans l'eau ou d'autres solvants appropriés.

La synthèse hydrothermale consiste à chauffer des réactifs dans un réacteur (ou bombe) sous haute pression dans un solvant aqueux. L'eau, sous l'effet de la température, va se vaporiser et faire ainsi augmenter la pression à l'intérieur de l'enceinte du réacteur fermé. La bombe hydrothermale est constituée d'une autoclave (généralement en acier inoxydable) et d'un insert, (en Teflon la plupart du temps) que l'on va placer dans un four pour y appliquer un cycle thermique donné. Dans ce type de synthèse, la solubilité des réactifs dépend de la température et de la pression. Le volume de solvant, le volume de l'insert, la masse de précurseurs initiaux et la température font partie des paramètres les plus importants à prendre en compte et peuvent avoir une influence sur la morphologie des particules. Lorsque que le solvant utilisé est différent de l'eau, on parle alors de synthèse solvothermale. Cette première étape au sein de la bombe hydrothermale peut être suivie d'une étape de séchage ou de décomposition de précurseurs à plus haute température.

En plus de ces synthèses, des réductions ou oxydations chimiques ont été réalisées dans le but de simuler les réactions électrochimiques se déroulant au sein de nos matériaux d'électrodes pendant les processus de charge ou de décharge. La quantité de matière oxydée ou réduite est alors plus importante que dans le cas de tests en batteries et permet de faciliter les analyses physico-chimiques *ex situ*. L'utilisation de certains couples oxydo-réducteur permet de contrôler le potentiel de la réaction chimique. La Figure 30 expose certains des couples redox qui peuvent être utilisés au laboratoire.

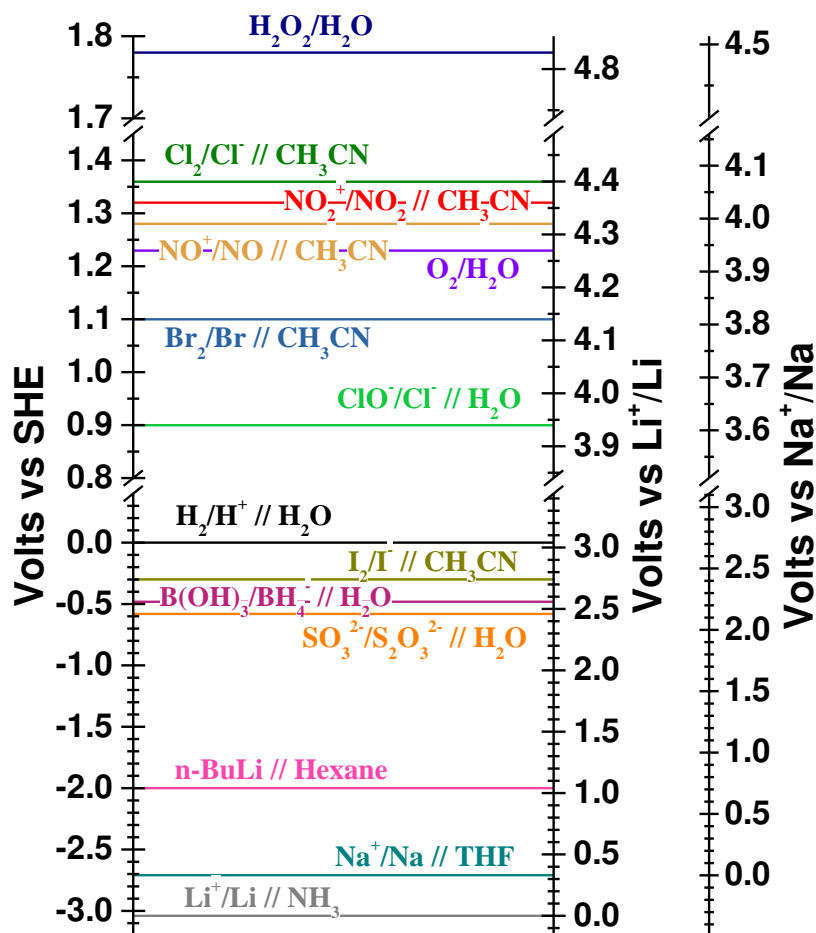


Figure 30. Potentiels approximatifs par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) des agents oxydants et réducteurs en milieu aqueux et non aqueux. La plupart des potentiels d'oxydoréduction est issue du Handbook¹¹, à l'exception de I₃⁻/I⁻²⁰³, NO⁺/NO²⁰⁴ et NO₂⁺/NO₂²⁰⁵.

A.1. Synthèse état solide

Les synthèses à l'état solide nous ont permis d'obtenir nos composés de manière conventionnelle. Nous avons eu recours à cette méthode de synthèse de nombreuses fois et ceci pour la plupart des matériaux présentés dans la suite de ce manuscrit dans les Chapitres III, IV et V.

Les synthèses à l'état solide ont été réalisées dans des fours tubulaires sous flux ou en tubes scellés. Dans les deux cas, les précurseurs sont d'abord pesés en proportions stœchiométriques et intimement broyés et mélangés dans un mortier en agate. Cette étape préliminaire peut être réalisée en boîte à gants sous argon pour éviter toute contamination des précurseurs à l'air. Certains précurseurs, tel que le Na₂O sont, en effet, très sensibles à l'humidité, l'oxygène ou le dioxyde de carbone de l'air. Toutes les opérations effectuées sous atmosphère inerte ont été faites dans deux boîtes à gants : une MBRAUN UNILab Pro eco et une JACOMEX BS531. Le gaz inerte utilisé est de l'Argon ARCAL 1.

Dans le cas d'une synthèse sous flux, la poudre de précurseurs broyés est ensuite placée dans un creuset en alumine (Al₂O₃) et introduit dans un four tubulaire. Ce four est fermé à ses deux

extrémités et deux briques réfractaires de chaque côté du creuset en alumine permettent de maintenir la température cible au cœur du four. Un flux de gaz (O_2 , Ar, N_2 ou Ar/ H_2) peut également être mis en place. Pour une synthèse dite en tubes scellés, les précurseurs sont placés dans un doigt en alumine et installé dans un tube en quartz fermé à une extrémité. Ce tube est ensuite scellé sous vide sous une flamme oxygène/gaz naturel. Le tube scellé est finalement introduit dans un four à moufle. La principale différence entre ces deux méthodes de synthèse réside dans le contact ou non avec le milieu extérieur. L'intérêt de travailler sous flux est d'apporter un gaz, qui peut être oxydant (O_2), réducteur (Ar/ H_2) ou neutre, au milieu réactionnel. Au contraire, dans le cas d'un tube scellé, aucun contact avec le milieu extérieur n'est possible, la stœchiométrie reste donc identique tout au long de la synthèse.

Après avoir subi le traitement thermique désiré, le composé est broyé dans un mortier en agate et est ainsi obtenu sous forme de poudre homogène. Une ou plusieurs autres étapes de recuits peuvent être nécessaires.

A.2. Mécano-synthèse

Nous avons principalement utilisé la mécano-synthèse dans l'étude des matériaux $(Na, Li)_4Mn_2O_5$. Cette étude fait suite aux travaux de Mélanie Freire sur le nanomatériau $Li_4Mn_2O_5$ ^{135,206} et est présentée dans le Chapitre V de cette thèse.

Une mécano-synthèse commence par la pesée et le mélange des poudres de précurseurs dans les bonnes proportions stœchiométriques. Ce mélange est ensuite placé dans les jarres de broyage avec les billes de broyage. L'intérieur des jarres et les billes doivent être constitués du même matériau de très grande résistance mécanique. Dans notre cas, les jarres, qui peuvent être fermées hermétiquement, ont un volume de 20 mL et le matériau choisi est du carbure de tungstène (WC). Les billes, également en WC sont de diamètre 10 mm et au nombre de 4. Le broyeur utilisé est le broyeur planétaire Pulverisette 7 Premium Line de FRITSCH. Un broyage de type planétaire est caractérisé par un mouvement du même nom dans lequel la jarre, contenant les poudres à broyer, tourne autour de son propre axe sur un plateau tournant dans le sens inverse. À partir d'une certaine vitesse de rotation, la force centrifuge appliquée aux billes va les éjecter et des chocs de haute énergie apparaissent. Ces chocs peuvent avoir lieu entre les billes et la paroi, entre les billes et la poudre ou les deux combinés (bille/poudre/paroi). Localement, ces collisions entraînent une élévation de température qui peut atteindre jusqu'à 700°C.

Ce type de synthèse est régi par de nombreux paramètres tels que la masse de réactifs dans le bol, la vitesse et le temps de broyage ou le ratio massique billes/réactifs. Afin de limiter l'impact de ces paramètres, ils ont été choisis identiques pour toutes les synthèses et ont été tirés de l'étude du $Li_4Mn_2O_5$ par Mélanie Freire²⁰⁷. Les poudres de précurseurs ainsi que les billes de broyage sont introduites dans les jarres sous atmosphère inerte, en boîte à gants. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement avant d'être installées dans le broyeur planétaire et les paramètres choisis sont les suivants :

- 10 cycles de 30 minutes de broyage et 5 minutes de pause, soit 5 heures de broyage, en mode « reverse » (qui permet de changer la rotation entre chaque cycle de broyage).

- retour des jarres en boîte à gants pour permettre de gratter la poudre et la décoller des parois et des billes.
- nouvelle étape de broyage avec les mêmes paramètres.

L'opération broyage/ouverture en boîte à gants est réalisée 4 fois, pour un total de 20 heures de broyage.

A.3. Synthèses par Chimie Douce

La Chimie Douce a été choisie dans le but d'obtenir le matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ selon différentes voies de synthèse. Ce composé n'a cependant pas été stabilisé par cette méthode mais celle-ci nous a permis d'obtenir d'autres phases du système Na-Mn-O.

A.3.a. Synthèse hydrothermale

$\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ a été mentionné pour la première fois par Jansen et Chang²⁰⁸ et a été obtenu par synthèse hydrothermale sous haute pression de 2 kbar d' O_2 et à 600°C pendant 7 jours. Nous avons donc voulu reproduire cette synthèse de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ mais dans des conditions plus douces, à 170°C pendant 7 jours dans un réacteur constitué d'un autoclave en acier inoxydable Model 4749 de Parr Instrument Company et d'un insert en polytétrafluoroéthylène (PTFE, ou Teflon) d'un volume maximal de 23 mL (Figure 31).

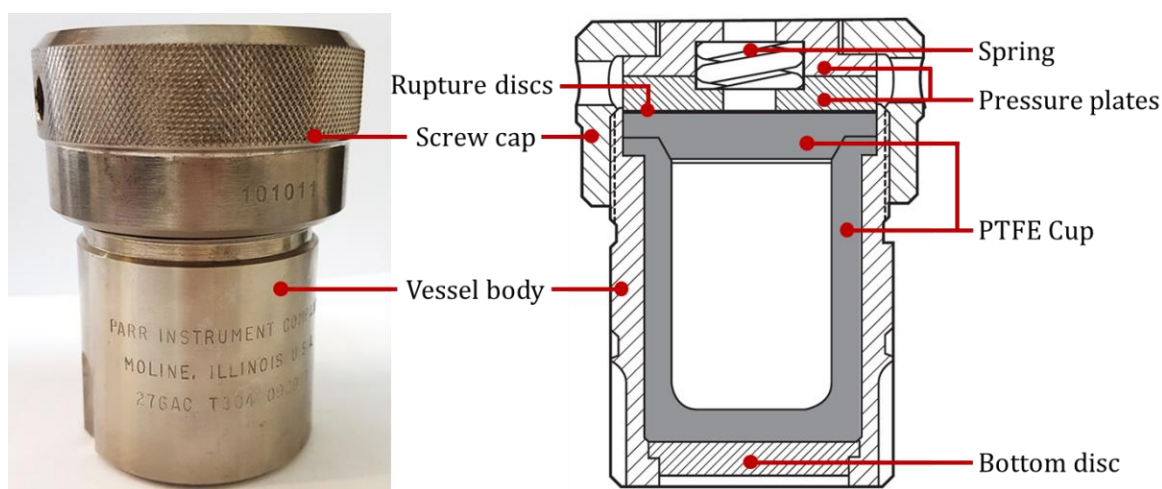


Figure 31. Photographie d'un réacteur de synthèse hydrothermale et schéma en coupe transversale.

Dans un premier temps, les précurseurs utilisés ont été les mêmes que ceux mentionnés par Jansen et Chang, soit du MnO_2 dans une solution de NaOH , 4N. Les synthèses ont également été testées avec du Mn_2O_3 et des solutions de NaNO_3 , NaBr ou Na_2CO_3 à 4 mol/L comme précurseurs. Celles-ci n'ont pas permis d'obtenir de cristaux de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ mais l'utilisation de Mn_2O_3 et de la solution de NaOH , 4N ont donné des cristaux de birnessite, de composition $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4, 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

A.3.b. Synthèse par co-précipitation

Comme indiqué précédemment, la synthèse par co-précipitation est une voie peu coûteuse qui se développe de plus en plus pour la synthèse de matériaux de batteries. Nous avons donc testé cette méthode dans le but d'obtenir $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

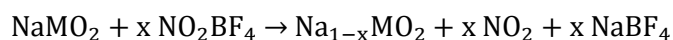
On place 100 mL d'une solution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 1M dans un ballon tricol de 500 mL (pH de la solution $\approx 4-5$) que l'on laisse sous agitation et bullage d' O_2 pendant 2h. On ajoute alors 67 mL d'une solution de NaOH , 1M (stœchiométrie 2 Na pour 3 Mn) au goutte à goutte sous agitation et bullage d' O_2 . Le mélange est laissé sous agitation pendant 7 jours. Le bullage d' O_2 permet l'oxydation de la solution.

Un précipité marron est extrait de la solution aqueuse par centrifugation et séché dans une étuve à 60°C pendant une nuit. La poudre obtenue est un mélange de NaNO_3 et $\text{MnO}(\text{OH})$. Cette poudre est alors broyée et placée dans un four tubulaire, sous flux d' O_2 pour suivre le même cycle thermique utilisé pour la synthèse de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ en poudre (Chapitre IV). Nous obtenons un mélange d'oxydes de manganèse MnO_2 et Mn_2O_3 ainsi que des composés de la famille Na_xMnO_2 ($\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$).

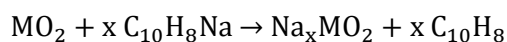
A.4. Chimie redox

De la même manière que pour les synthèses à l'état solide, la chimie redox a été utilisée pour tous les composés présentés dans la suite de cette thèse.

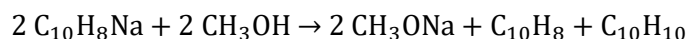
Lors de cette étude, nous avons étudié l'extraction du sodium par l'utilisation de tétrafluoroborate de nitronium (NO_2BF_4) ou de tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF_4) dont les potentiels sont approximativement de 4,03 et 3,99 V vs Na^+/Na . En pratique, environ 100 mg du composé sont placés dans un erlenmeyer de 50 mL en boîte à gants, sous atmosphère inerte. On ajoute un excès de NO_2BF_4 (~ 350 mg) et 20 mL d'acétonitrile (CH_3CN). On laisse sous agitation 7 jours à température ambiante. La poudre est alors récupérée par centrifugation et lavée plusieurs fois à l'acétonitrile avant d'être séchée sous vide. Un exemple de réaction chimique est donné ci-après :



L'insertion chimique de sodium a également été réalisée par l'utilisation du naphthaléniure de sodium (naphthalène-sodium, de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}$). Cette réaction a elle aussi été effectuée en boîte à gants. 100 mg du composé sont placés dans un erlenmeyer de 50 mL, auxquels sont ajoutés un excès de sodium métallique (~ 250 mg de Na°), de naphthalène cristallisé (~ 450 mg) et 20 mL de tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). La solution verte sombre obtenue est laissée sous agitation pendant 7 jours à température ambiante. Le composé réduit est alors lavé plusieurs fois au THF, centrifugé et séché sous vide. La réaction s'écrit alors :



La solution de lavage est finalement neutralisée par l'ajout de 10 mL de méthanol, suivant :



B. Caractérisations structurales

B.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), qui est une technique très répandue au laboratoire, permet d'obtenir rapidement et facilement des informations sur la composition de phase ou la structure d'échantillons en poudre. Cette méthode analytique polyvalente et non destructive est basée sur l'interaction des rayons X avec les électrons des atomes de l'échantillon cristallisé. En effet, dans un cristal les atomes sont arrangés de manière ordonnée dans un réseau cristallin périodique tridimensionnel. Les rayons X, qui sont des ondes de rayonnement électromagnétique vont être principalement dispersés par ce réseau d'atome à travers les électrons des atomes. En frappant un électron, un rayon X va produire des ondes sphériques secondaires et ce phénomène est connu sous le nom de diffusion élastique. Bien que ces ondes s'annulent mutuellement dans la plupart des directions par l'interférence destructive, elles s'ajoutent, de manière constructive, dans quelques directions spécifiques déterminées par la loi de Bragg (Figure 32) :

$$2d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda$$

dans laquelle,

d_{hkl} = distance interréticulaire : distance entre deux plans cristallographiques (Å)

θ = demi-angle de déviation : moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur (°)

n = ordre de réflexion

λ = longueur d'onde des rayons X (Å)

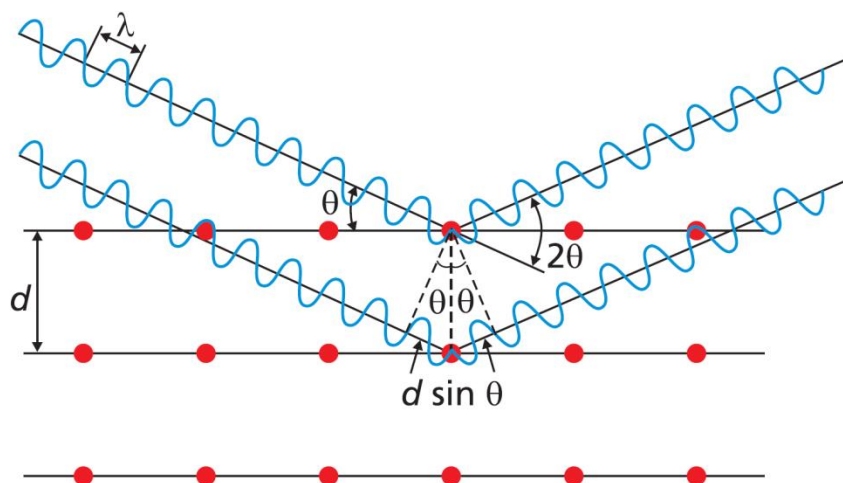


Figure 32. Représentation graphique de la loi de Bragg avec le réseau cristallin en point rouge et les rayons X en ligne bleu.

L'identification des phases d'un échantillon donné est réalisée sur le logiciel X'Pert HighScore Plus en comparant son motif de DRX avec les motifs d'une base de données COD (« Crystallography Open Database »).

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Au cours de cette étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec différents diffractomètres en géométrie Bragg-Brentano et Debye-Scherrer. Les mesures de « routine » ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert 2. La radiation utilisée est le doublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ du cuivre (avec respectivement $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54059 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,54441 \text{ \AA}$); la fluorescence de l'échantillon est éliminée par discrimination en énergie grâce à un détecteur à scintillation. D'autres analyses de DRX nécessitant des conditions spécifiques ont été réalisées sur deux autres appareils. D'une part, un diffractomètre Brucker D8 Advanced en montage (θ , 2θ) avec un porte-échantillon mobile, comportant une anticathode de cuivre $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$) et un monochromateur Johannson (Ge 111) permettant d'éliminer les radiations $K_{\alpha 2}$ et K_{β} . D'autre part, un diffractomètre Philips X'Pert 1, comportant un tube en cobalt, $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,789 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,79289 \text{ \AA}$) et contenant un filtre au fer pour limiter la fluorescence de certains éléments (Cr, Mn, Fe et O).

Certains des composés de notre étude sont sensibles à l'air et doivent donc être analysés dans des conditions particulières pour éviter tout contact avec l' O_2 , l'humidité ou le CO_2 . Deux méthodes ont été utilisées :

- l'emploi de porte-échantillons permettant l'utilisation d'un film de Kapton sur un support en silicium (Figure 33a). Ce système peut être adapté à tous les diffractomètres mais présente le défaut d'avoir un signal très intense lors de la diffraction des rayons X à bas angles (jusqu'à $\theta = 28^\circ$).
- la mise en place d'une chambre « hors de l'ambiante » Anton-Paar TTK 450 installée sur le diffractomètre Philips X'Pert1 qui permet de réaliser des mesures en température et sous différentes atmosphères, notamment sous vide (Figure 33b).

Si l'une de ces deux méthodes est utilisée, l'échantillon est alors préparé en boîte à gants et la mesure de DRX est réalisée rapidement pour limiter au maximum toute contamination à l'air.

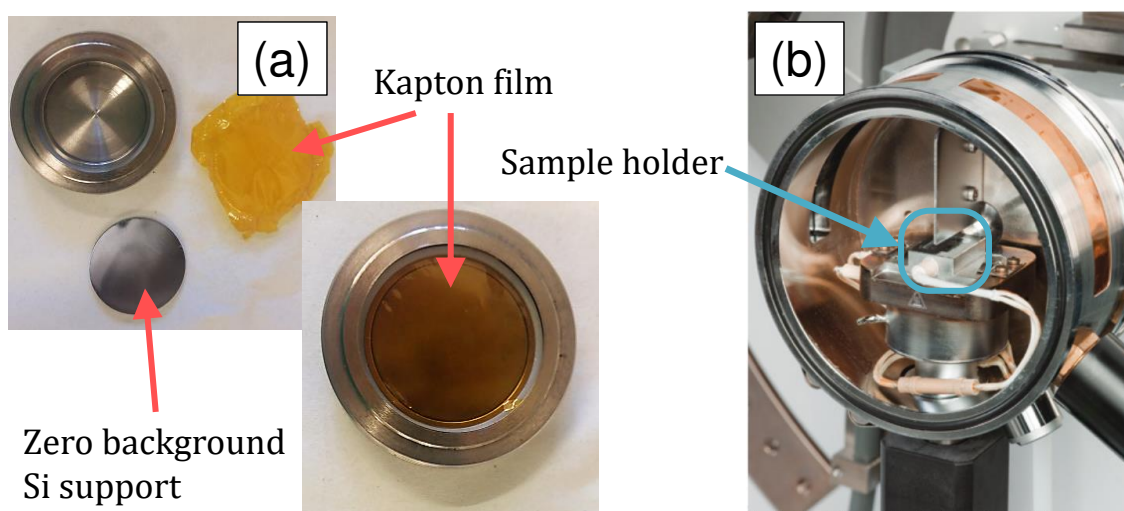


Figure 33. (a) Support d'échantillon sur Si avec film de Kapton. (b) Chambre Anton-Paar TTK 450 pour mesures hors de l'ambiante.

B.2. Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique de microscopie qui utilise un faisceau d'électrons accélérés comme source d'éclairage et qui permet d'observer un échantillon grâce à l'interaction électrons-matière (Figure 34). Comme la longueur d'onde d'un électron peut être jusqu'à 100 000 fois plus courte que celle des photons de la lumière visible, les microscopes électroniques ont un pouvoir de résolution plus élevé que les microscopes optiques et peuvent révéler la structure d'objets plus petits, jusqu'à une résolution atomique.

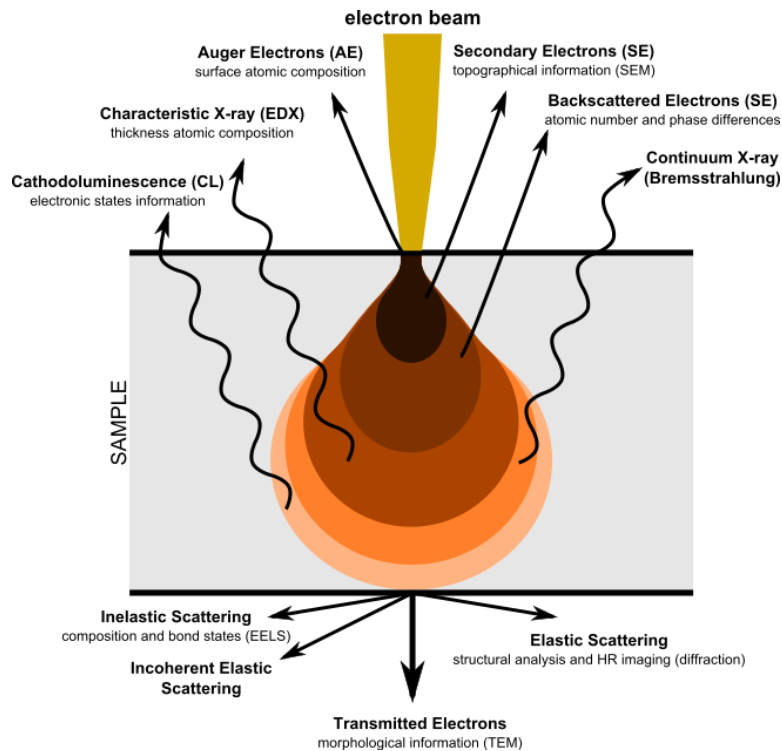


Figure 34. Schéma d'interaction des électrons avec la matière.

B.2.a. Microscopie électronique à balayage

Dans le cadre de notre étude, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) nous a permis d'observer la morphologie de la poudre et son homogénéité en composition. En effet, les électrons secondaires, qui sont issus de la collision entre un électron primaire du faisceau et les atomes du composé, proviennent des couches superficielles de l'échantillon et sont donc très sensibles aux variations de surface. On parle alors de contraste de morphologie. Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ces électrons sont donc sensibles au numéro atomique car plus un atome sera lourd et plus il émettra d'électrons rétrodiffusés. C'est le contraste de composition. Un microscope électronique à balayage à effet de champ (FEG pour « Field Emission Gun ») Carl Zeiss supra 55 a été utilisé. Le détecteur utilisé pour les électrons secondaires est de type In-Lens SE1 (intégré à la colonne) et de type AsB (« Angle-sensitive Backscatter » ou électrons rétrodiffusés à sélectivité angulaire) pour le contraste de composition.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Les échantillons étudiés par MEB sont isolants dans certains cas et ont donc été préalablement recouvert d'or par pulvérisation cathodique dans une machine de « sputtering » de la marque ADDON (désormais RIBER) sous une pression d'Ar de $8,6 \cdot 10^{-2}$ bar, à un courant de 12 mA et pendant 20 secondes.

B.2.b. Microscopie électronique à transmission

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) donne accès à la structure des échantillons. A la différence du MEB, la technique MET permet d'étudier le comportement des électrons, beaucoup plus énergétiques, lorsqu'ils sont transmis à travers un matériau. Quand il traverse l'échantillon, le faisceau d'électrons transporte des informations sur sa structure à l'échelle atomique. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) donne notamment des images avec une résolution inférieure à $0,5 \text{ \AA}$ et des grossissements supérieurs à 50 millions de fois. De plus, le mode diffraction électronique permet l'étude de la structure cristallographique de cristallites de taille nanométrique. Les études ont été réalisées sur deux microscopes, un JEOL JEM-2010 fonctionnant à 200 kV et un FEI Tecnai fonctionnant à 300 kV.

La préparation des échantillons à analyser se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La poudre du composé est broyée dans du méthanol et quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Après la sortie de la boîte à gants et pour limiter l'exposition à l'air, la grille est introduite rapidement dans la chambre du microscope.

C. Caractérisations physico-chimiques

C.1. Analyses élémentaires

L'analyse chimique élémentaire consiste à déterminer les proportions atomiques de chaque élément chimique dans un composé. Dans le cadre de notre étude, deux techniques ont été utilisées, la spectroscopie d'absorption atomique (AAS pour « Atomic Absorption Spectroscopy ») et la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES pour « Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer »). Les mesures par ICP ont été réalisées au sein du laboratoire de l'unité de recherche ABTE de l'Université de Caen.

C.1.a. Absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique d'analyse élémentaire servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Le principe de cette technique est d'établir une relation entre l'absorbance mesurée d'une solution et la concentration de l'élément à doser dans cette solution et repose donc sur la loi de Beer-Lambert.

En pratique, l'échantillon à analyser est préalablement dissous dans une solution aqueuse acide contenant 5% d'eau oxygénée et 5% d'acide nitrique. Si les composés ne sont pas assez dissous, une autre solution d'eau régale (mélange de HCl 37% : HNO₃ 65%, en proportion volumique 0,67 : 0,33) peut être utilisée. La solution est ensuite introduite dans un nébuliseur qui va disperser le liquide en fines gouttelettes vers une flamme air-acétylène (2 000-2 500°C) où la solution est transformée en vapeurs atomiques. On envoie alors sur ces atomes une radiation caractéristique de l'élément à doser. Cette radiation est produite par une lampe à cathode creuse contenant l'élément à doser. On doit donc changer de cathode creuse pour chaque élément. Lors du passage de cette radiation, une certaine quantité d'atomes passe dans un état excité pendant une courte période en absorbant une quantité d'énergie définie.

Le flux de rayonnement avec et sans échantillon est mesuré en utilisant un détecteur et le rapport entre les deux valeurs (l'absorbance A) est converti en concentration (C) de l'élément en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = k * C$$

avec k une constante de proportionnalité pour une température et une longueur d'onde donnée.

Pour obtenir la concentration atomique dans notre solution, on passe par la préparation d'une gamme d'étalonnage de l'élément à doser. Les bornes de concentration des gammes d'étalonnage, données dans le Tableau 2, dépendent de l'élément à doser. Ces gammes sont préparées à partir de Na₂CO₃, LiCl et Mn métal pour le Na, Li et Mn, respectivement. Afin de limiter les interférences pendant l'ionisation lorsque le matériau à analyser est facilement ionisable (tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé), un ajout de KCl est nécessaire. Ce dernier permet de diminuer l'ionisation de l'espèce à analyser (effet tampon) et donc d'augmenter l'absorbance. Cet ajout de KCl est nécessaire dans le cas des dosages de Na et Li.

Élément à doser	Na	Li	Mn
Gamme (µg/L)	0,5 - 2,0	1,0 - 4,0	1,0 - 4,0

Tableau 2. Gammes de concentrations utilisées en Absorption Atomique.

L'appareil utilisé est un spectromètre Agilent Technologies 200 Serie AA ; le logiciel utilisé pour traiter les données des analyses est SpectrAA.

C.1.b. ICP

La spectrométrie ICP est une méthode de dosage multi-élémentaire dans laquelle les seuls éléments ne pouvant pas être dosés sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et la famille des halogènes. Cette technique de spectroscopie d'émission utilise le plasma couplé par induction pour exciter des atomes et des ions qui émettent un rayonnement électromagnétique à des longueurs d'onde caractéristiques d'un élément particulier. À l'intérieur de l'appareil, un plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique. Les particules chargées sont accélérées par le champ électromagnétique ce qui engendre des collisions entre ces particules chargées et conduit à une

production plus importante d'électrons et d'ions argon, qui seront eux-mêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gaz soit fortement ionisé. La température de la flamme est ici comprise entre 6 000 et 10 000 K. La solution de l'élément à doser est introduite dans une chambre de vaporisation et transformée en un aérosol qui est envoyé dans le plasma d'argon. L'échantillon entre immédiatement en collision avec les électrons et les ions chargés dans le plasma et est lui-même décomposé en ions chargés. La désexcitation spontanée des électrons de ces éléments se fait avec l'émission de photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. L'intensité de cette émission est alors directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Les échantillons à analyser ont été préparés par dissolution des composés dans l'eau régale pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la solution devienne limpide. La solution dissoute a ensuite été diluée avec de l'eau ultra pure et filtrée avec des filtres en nylon de 0,45 µm. Les gammes d'étalonnage pour Na, Li, Mn et V étaient de 10-120, 1-70, 10-120 et 10-100 µg/mL, respectivement. Les mesures ont été réalisées sur un appareil ICP-OES, Agilent 5100. Les longueurs d'onde choisies pour les différents éléments sont données dans le Tableau 3 :

Elément à doser	Na	Li	Mn	V
Longueur d'onde (nm)	589,59	259,37	610,37	311,84

Tableau 3. Longueurs d'ondes utilisées en analyses ICP pour les éléments Na, Li, Mn et V.

C.2. Détermination du degré d'oxydation du manganèse

Le dosage du degré d'oxydation du manganèse de nos échantillons par le permanganate est un moyen rapide et facile d'obtenir l'état de valence moyen de notre métal de transition. Les échantillons à analyser (50 mg de poudre) sont dissous dans une solution de 100 mL d'acide sulfurique à 10% en volume à laquelle on ajoute 0,5 g de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. La solution est laissée sous agitation et bullage d'Ar à température ambiante pendant environ 2h30 jusqu'à dissolution complète du composé. Dans le même temps, une solution blanche, sans échantillon, est préparée dans les mêmes conditions. Le dosage des deux solutions (avec et sans échantillon) est réalisé par le permanganate de potassium KMnO_4 à 1 eq/L (0,2 mol/L). Le volume équivalent est déterminé à l'apparition d'une couleur rose/violette persistante.

Le degré d'oxydation moyen du manganèse est ensuite tiré de la formule suivante :

$$\text{DO}(\text{Mn}^{n+}) = 2 + \frac{(V_0 - V) * M}{1000 * m * y_{\text{Mn}}}$$

V_0 = volume équivalent blanc (mL)

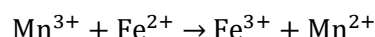
V = volume équivalent (mL)

M = masse molaire de l'échantillon (g/mol)

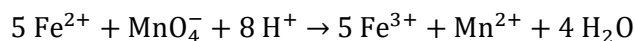
m = masse de l'échantillon(g)

y_{Mn} = nombre de Mn dans le composé

Le volume V_0 correspond à la quantité de Fe^{2+} contenue dans la solution de départ, le volume V correspond, quant à lui, à la quantité de Fe^{2+} contenue dans la solution après réaction avec le Mn^{3+} de l'échantillon d'après la réaction suivante :



Le dosage du Fe^{2+} restant par le MnO_4^- est le suivant :



Le H_2SO_4 permet d'acidifier le milieu réactionnel et n'intervient qu'en tant qu'oxydant et ne peut donc être oxydé par MnO_4^- . D'autre part, il n'est pas capable d'oxyder le Fe(II) .

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :

$$E_0 (\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,54 \text{ V (à pH=0)}$$

$$E_0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V (à pH=0)}$$

$$E_0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V (à pH=0)}$$

C.3. ATG/DSC

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG ou TGA en anglais pour « ThermoGravimetric Analysis ») est une technique d'analyse thermique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est mesurée en fonction d'une température ou d'un profil de température donné²⁰⁹. Cette mesure fournit des informations sur les phénomènes physiques tels que les transitions de phase, l'absorption et la désorption ainsi que des phénomènes chimiques comme la chimisorption ou la décomposition thermique. Cette variation de masse peut également être suivie sous un certain flux de gaz. La technique ATG peut être couplée à une calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») pour différencier les événements endothermiques et exothermiques qui n'impliquent pas de pertes de poids (températures de fusion, de cristallisation...). Dans une analyse DSC, ce sont les différences d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence qui sont mesurées.

Ces mesures ont été effectuées sur l'analyseur thermique NETZSCH STA 449 F3 Jupiter et nous ont permis d'obtenir des informations concernant la décomposition de nos matériaux sous atmosphères contrôlées. Une analyse structurale par diffraction des rayons X est réalisée de manière systématique après chaque analyse thermique dans le but d'identifier le composé obtenu. Le profil de température choisi est le suivant :

Montée en température en $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 1h de palier à la température cible, descente en température en $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

C.4. Magnétisme

Les mesures magnétiques réalisées pendant cette thèse nous ont permis de déterminer le degré d'oxydation moyen du métal de transition manganèse dans nos composés. Une masse de

Chapitre II : Méthodes expérimentales

poudre de l'ordre de 40 mg a tout d'abord été pesée en boîte à gants puis placée et tassée dans une gélule pharmaceutique. Cette gélule est ensuite installée et scotchée dans une paille en plastique de 6 mm de diamètre. Tous ces éléments sont non magnétiques pour éviter toute perturbation du magnétisme de nos échantillons. Toutes les mesures ont été effectuées dans deux magnétomètres MPMS (pour « Magnetic Properties Measurement Systems ») à SQUID (« Superconducting Quantum Interference Device ») modèles MPMS XL et MPMS 5S de la marque Quantum Design.

Des mesures de susceptibilité magnétique $\chi = f(T)$ ont été réalisées dans la gamme de température 5-400 K suivant un programme de type ZFC-FCW sous un champ de 10 000 Oe. L'échantillon est tout d'abord refroidit de la température ambiante jusqu'à 5 K sous un champ nul et l'aimantation de l'échantillon est mesurée lors de la montée en température jusqu'à 400 K sous un champ constant de 10 kOe, c'est la ZFC (« Zero Field Cooled»). L'étape suivante de FCW (Field Cooled Warming) consiste en la redescente en température jusqu'à 5 K mais en gardant le champ constant de 10 kOe. La mesure de l'aimantation est de nouveau réalisée entre 5 K et 400 K sous ce même champ. Cette dernière peut être suivie d'une mesure à une température constante et selon le champ magnétique, entre - 50 kOe et + 50 kOe. C'est la courbe $M = f(H)$.

La susceptibilité est définie comme la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. On exprime donc l'aimantation comme étant égale à :

$$\vec{M} = \chi * \vec{H}$$

avec, dans le système international

\vec{M} = aimantation (A/m)

χ = susceptibilité magnétique (sans dimension)

\vec{H} = excitation magnétique (A/m)

Dans le cas où cette valeur de susceptibilité magnétique est positive, le matériau est paramagnétique. Au contraire, lorsque χ est négative, le matériau est diamagnétique.

En se plaçant dans le système cgs, χ peut également être exprimée par :

$$\chi = \frac{N_A * \mu_B^2 * \mu_{\text{eff}}^2}{3kT}$$

avec,

N_A = Constante d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

μ_B = Magnéton de Bohr = $9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg/G}$

k = Constante de Boltzmann = $1,381 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$

μ_{eff} = Moment magnétique effectif

Le moment magnétique effectif (μ_{eff}) est défini comme étant le nombre de magnéton de Bohr (moment magnétique atomique fondamental) par atome. En comparant cette valeur à la valeur théorique du moment de spin μ_s , on est en mesure de déterminer le degré d'oxydation de notre métal de transition magnétique, le manganèse.

Pour se faire, on se place dans le domaine paramagnétique, au-dessus d'une certaine température, dans lequel tous les spins deviennent désordonnés. Dans ce domaine, l'aimantation

du matériau est directement proportionnelle au champ magnétique appliqué, on peut donc utiliser la relation de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C_{\text{Curie}}}{T + \theta}$$

$$C_{\text{Curie}} = \frac{N_A * \mu_B^2 * \mu_{\text{eff}}^2}{3k}$$

Cette température θ est la température à partir de laquelle le matériau est paramagnétique. Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques, celle-ci est négative et nommée température de Néel (T_N). Dans les composés ferromagnétiques, il est question de la température de Curie (T_C), qui est positive.

Ainsi, le tracé de $\chi^{-1} = f(T)$ sera marqué par une pente linéaire de type $y = ax + b$ dans le domaine paramagnétique. Ceci permet de déterminer les paramètres μ_{eff}^2 et θ :

$$a = \frac{3k}{N_A * \mu_B^2 * \mu_{\text{eff}}^2} = \frac{1}{\mu_{\text{eff}}^2} * \frac{3k}{N_A * \mu_B^2} \approx \frac{8}{\mu_{\text{eff}}^2} \Leftrightarrow \mu_{\text{eff}}^2 = \frac{8}{a}$$

$$\theta = -\frac{b}{a}$$

Cette valeur de μ_{eff}^2 doit ensuite être pondérée par le nombre d'éléments magnétiques dans la formule du composé (dans notre cas le manganèse),

$$\mu_{\text{eff,moyen}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{eff}}^2}{\text{Nbr}_{\text{Mn}}}}$$

Finalement, cette valeur est comparée aux valeurs théoriques μ_s de moments magnétiques des ions Mn^{n+} , d'après la formule,

$$\mu_s = g * \sqrt{S(S + 1)}$$

où S est la somme des spins des électrons non appariés et g , appelé facteur de Landé, est égal à 2 dans le cas d'une contribution de spin. Le nombre de spin étant égal à $1/2$, on en détermine ainsi les valeurs théoriques de μ_s pour le Mn. Dans Mn^{5+} (configuration électronique d^2), il y a deux électrons non appariés, soit $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ et $\mu_s = 2 * \sqrt{1(1 + 1)} = 2\sqrt{2} \approx 2,83$. Les valeurs de μ_s sont obtenues de la même manière pour Mn^{4+} , Mn^{3+} et Mn^{2+} . Un résumé des résultats est reporté dans le Tableau 4.

Mn^{n+}	Configuration électronique	Somme des spins S	μ_s
Mn^{5+}	d^2	1	2,83
Mn^{4+}	d^3	$3/2$	3,87
Mn^{3+}	d^4	2	4,90
Mn^{2+}	d^5	$5/2$	5,92

Tableau 4. Tableau résumé des μ_s calculés pour différents degrés d'oxydation du manganèse.

D. Caractérisations électrochimiques

D.1. Tests en batteries Swagelok

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans des batteries de type Swagelok à deux électrodes. Celles-ci sont constituées de deux plongeurs en acier inoxydable 316 de diamètre 12 mm entre lesquels sont installés l'électrode positive, deux séparateurs en fibre de verre borosilicaté Whatman (diamètre 12 mm), l'électrode négative, une plaque en inox 316 de 1 mm d'épaisseur ($\varphi = 12$ mm) et un ressort également en inox 316 (diamètre 10 mm, hauteur 10 mm). Le tout est installé dans une union double Swagelok en inox (diamètre 12 mm) et deux bagues en Teflon assurent l'étanchéité sur chacun des plongeurs. Un film plastique de 100 μm d'épaisseur entoure l'intérieur de la batterie afin de l'isoler électriquement de l'union double. Les bagues en Teflon participent également à l'isolation électrique du système. Des trous à chaque extrémité extérieure des plongeurs permettent une connexion électrique au potentiostat (Figure 35).

Ce type de batterie est dit « deux électrodes » car l'électrode négative, qui est constituée d'un morceau de sodium métallique (en excès par rapport au matériau actif de l'électrode positive) collé sur la plaque en inox, sert de contre-électrode et d'électrode de référence tout en assurant une source de Na^+ . L'électrode de travail, qui est l'électrode positive, est constituée du matériau actif et de 30 à 50% en masse de Carbone Black Acétylène. Le carbone permet d'améliorer la conductivité électronique au sein de l'électrode.

Pour permettre une caractérisation *ex situ* des matériaux d'électrodes, certaines batteries peuvent être stoppées, retournées en boîte à gants et ouvertes pour récupérer l'électrode positive. Le mélange matériau actif/carbone est lavé plusieurs fois à l'acétonitrile pour éliminer les restes d'électrolyte. Il est ensuite centrifugé pour le séparer du solvant et séché sous vide.

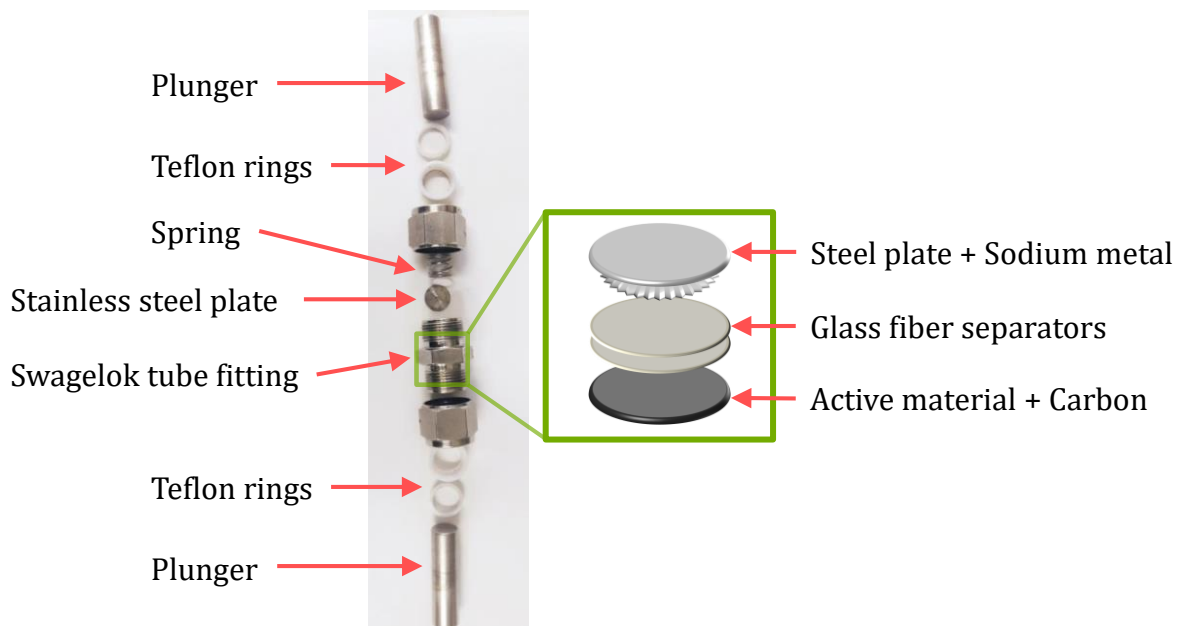


Figure 35. Vue éclatée d'une batterie Swagelok et schéma de l'intérieur de la batterie comprenant le sodium métallique collé sur la plaque en inox, les deux séparateurs et l'électrode positive.

Les mesures ont été effectuées sur des potentiostats de la marque Biologic, modèles VMP2, VMP et BCS-805. Le logiciel EC-Lab de Biologic a été utilisé afin de réaliser les programmes d'électrochimie et de traiter les données extraites de ces potentiostats.

D.2. GCPL, PITT et GITT

D.2.a. Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL)

De manière classique, les caractérisations électrochimiques de nos composés ont été réalisées en mode galvanostatique dans lequel on applique un courant constant et on mesure l'évolution en potentiel. Si le courant imposé est positif, le matériau d'électrode est oxydé (extraction du sodium), il s'agit de la charge ; inversement lorsque le courant imposé est négatif, le matériau d'électrode est réduit (insertion de sodium), on parle alors de décharge. Plusieurs paramètres tels que la capacité ou le régime sont à prendre en compte dans ce type de mesure.

La capacité spécifique (en Ah/g), notée Q (ou C), est calculée selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{I * t}{m}$$

avec,

I = courant appliqué (en A)

t = temps (en h)

m = masse de matière active (en g)

Cette capacité est mesurée grâce au nombre d'électrons Δx qui sont transférés dans le système électrochimique. Il est à noter que dans le cas de Na^+ , qui est un ion monochargé, Δx est aussi égal au nombre de mole d'ions sodium. Ainsi,

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

avec,

M = masse molaire (en g/mol)

F = constante de Faraday (96 485 \approx 96 500 sA/mol)

On peut simplifier le calcul suivant l'expression :

$$Q = \frac{26800 * \Delta x}{M}$$

avec Q qui s'exprime ici en mAh/g.

Le régime peut être défini comme la vitesse à laquelle le sodium va être intercalé et désintercalé du composé et il dépend directement du courant imposé au système. En effet, au regard de l'équation $Q = \frac{I * t}{m}$, on voit que la capacité est directement proportionnelle au courant et au temps. Si on veut obtenir une même capacité dans un temps plus court, le courant doit alors augmenter. Usuellement, un régime est exprimé par C/n, ce qui correspond à l'obtention de la capacité totale du matériau en n heures. Les programmes de cyclage peuvent être facilement

diversifiés. Les composés peuvent, par exemple, subir plusieurs cycles de charge/décharge ou décharge/charge à des régimes différents afin d'évaluer leurs performances électrochimiques. Un premier cyclage à un régime de C/20 lors des 10 premiers cycles peut être suivi d'une augmentation du régime tous les 10 cycles. Ceci permet de suivre l'évolution de la capacité spécifique et de la polarisation (différence de potentiel pour un même processus en oxydation et en réduction). La Figure 36 présente une courbe obtenue en mesure GCPL.

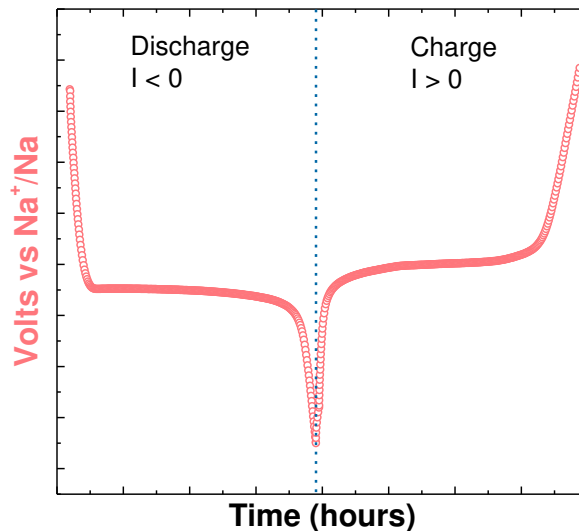


Figure 36. Courbe galvanostatique de décharge/charge réalisée à un régime de C/20. A ce régime, la décharge et la charge durent toutes les deux 20 heures.

D.2.b. Technique de titration intermittente potentiostatique (PITT)

La technique de titration intermittente potentiostatique permet l'étude des propriétés thermodynamiques de transport ionique dans les procédés électrochimiques²¹⁰. Elle consiste en l'enregistrement de la réponse en courant d'un système soumis à des incréments de potentiel. Cet incrément ΔV est généralement de 5 ou 10 mV. En mesurant l'évolution du courant en fonction du temps, on peut étudier la nature des réactions électrochimiques et déterminer le coefficient de diffusion D des ions sodium au sein de notre matériau. En effet, la diffusion ionique engendre un courant qui tend vers 0 lorsque l'équilibre thermodynamique de l'électrode est atteint. Le potentiel est incrémenté à chaque fois que l'intensité du courant devient inférieure à une valeur limite I_{lim} choisie, généralement équivalente à l'intensité du courant lors d'un cyclage galvanostatique de régime C/200 (valeur pour laquelle on considère que le système est à l'équilibre thermodynamique).

Deux principaux phénomènes électrochimiques peuvent ainsi être caractérisés, le processus de solution solide (Figure 37a) et le processus biphasique (Figure 37b). Dans le cas des solutions solides, la cinétique d'intercalation est limitée par la diffusion du sodium dans le matériau d'électrode. Le courant suit alors une décroissance exponentielle de type $I(t) = A \cdot \exp(-Bt)$. Dans un processus biphasique, la cinétique est limitée par la progression de l'aire de l'interface entre les deux phases en présence. L'aire est en général faible au début de l'intercalation, atteint un maximum vers le milieu de celle-ci puis décroît jusqu'à la fin de la transition structurale. Le courant suit donc un profil de « bell-shape », en forme de cloche.

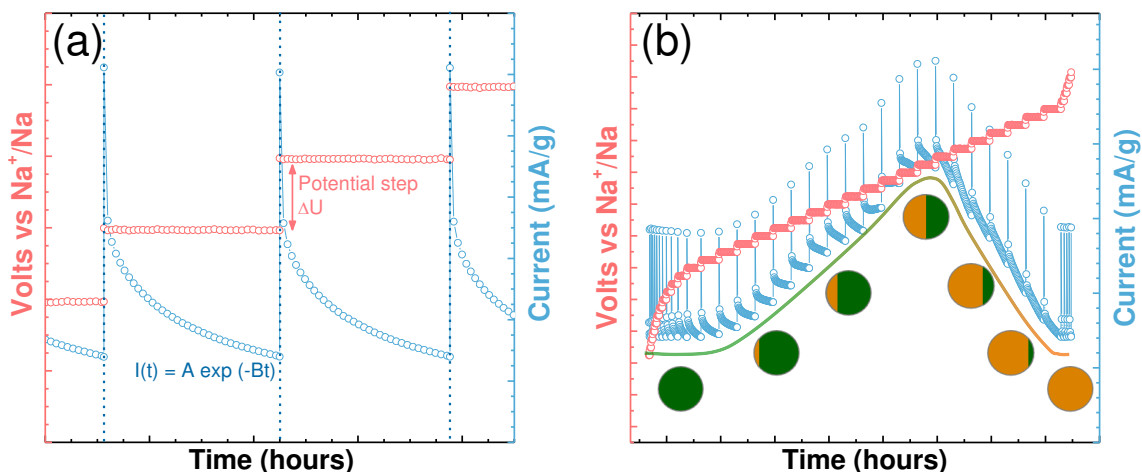


Figure 37. Représentation d'une courbe PITT (a) pour un phénomène de solution solide et (b) lors d'un processus biphasique. L'évolution de l'aire de l'interface entre les deux phases du domaine biphasique est schématisée par les particules verte/orange.

D.2.c. Technique de titration intermittente galvanostatique (GITT)

La technique de titration intermittente galvanostatique est une méthode relativement proche d'un cyclage GCPL. Cependant, lors d'un GITT, le courant est imposé par impulsion et il est suivi d'une période de relaxation²¹¹. De manière classique, le courant, choisi pour correspondre à un régime de C/n (de charge ou de décharge) est appliqué pendant 1 heure, suivi de 3 heures de relaxation. Lors de ces périodes de repos, le système électrochimique se relaxe jusqu'à atteindre un état proche de l'équilibre thermodynamique, indiqué par une double flèche bleue sur la Figure 38. On étudie alors l'évolution du potentiel pendant les périodes de courant imposé et de relaxe. Ces périodes de relaxations intermittentes permettent notamment d'étudier la polarisation et le potentiel d'équilibre correspondant aux phénomènes électrochimiques. A noter que ce dernier dépend fortement de la cinétique de transport ionique et électronique et nécessite donc un temps de relaxation suffisamment long.

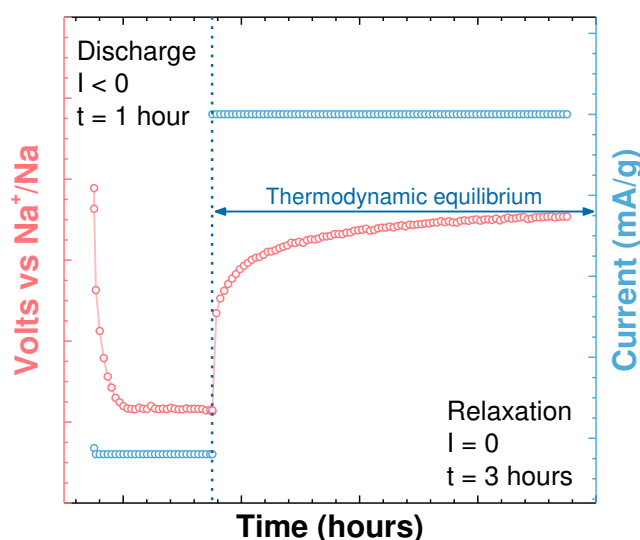


Figure 38. Représentation d'une courbe GITT lors d'une décharge ($I < 0$) avec le potentiel qui retourne à un état d'équilibre thermodynamique pendant la période de relaxation.

D.2.d. Voltampérométrie cyclique et dérivés des courbes GCPL

En voltampérométrie cyclique (également désignée voltamétrie cyclique ou CV pour « Cyclic Voltammetry »), le potentiel de l'électrode de travail est augmenté linéairement en fonction du temps et on mesure l'évolution du courant. Le tracé du courant à l'électrode de travail en fonction de la tension appliquée donne alors un voltammogramme cyclique (Figure 39a). Cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes d'oxydoréduction dans un matériau, leur polarisation ainsi que leur réversibilité. Plus un phénomène redox est réversible, plus le pic d'oxydation (courant positif) sera similaire au pic de réduction (courant négatif).

Les potentiels redox des phénomènes électrochimiques peuvent également être obtenus d'après la dérivée de la courbe GCPL. Le logiciel EC-Lab de Biologic, avec sa fonction DCS (pour « Differential Capacity Spectroscopy ») permet en effet de révéler les transitions de phases dans les électrodes lors d'un cyclage. Cette fonction est basée sur la dérivation de la capacité par rapport au potentiel :

$$\frac{|dQ_t|}{dE_t} = \frac{|Q_{t+1} - Q_{t-1}|}{E_{t+1} - E_{t-1}}$$

Ce programme compte le nombre de points de données contenus dans un intervalle dE choisi. Comme chaque point est séparé par une valeur constante dt, chacun de ces points correspond à une certaine quantité de différence de charge dQ. Ainsi, à partir du nombre de points dans un intervalle dE, le changement de capacité dQ dans cet intervalle dE peut être déduit (Figure 39b).

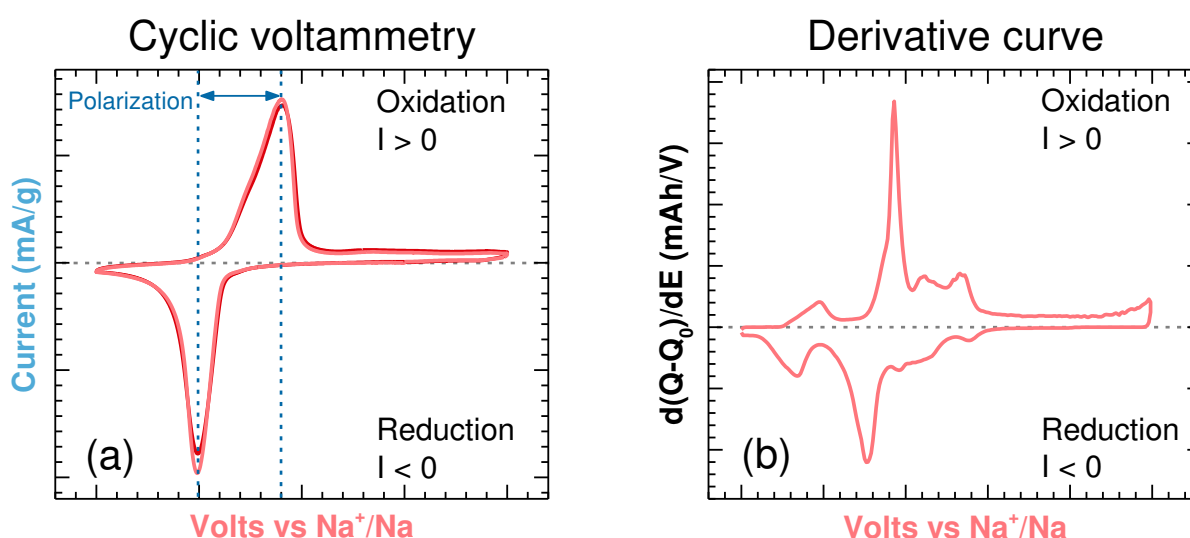


Figure 39. (a) Voltammogramme cyclique typique avec un seul phénomène redox lors de deux cycles et (b) courbe dérivée d'un cycle galvanostatique. Ces deux courbes sont données en exemple et ne sont pas issues du même matériau.

D.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) sert à étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques. Cette fonction est le rapport des transformées de Laplace des fonctions d'entrée et de sortie, dans notre cas, la tension d'entrée appliquée et le

courant mesuré en sortie. Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste «quasi stable» sur toute la durée de la mesure et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I=f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé.

En pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale ($E \sin(\omega t)$) en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre (E_0) du système. On obtient ainsi un signal de la forme :

$$\Delta E(\omega) = E_0 + E \sin(\omega t)$$

avec, $\omega = 2 * \pi * f$ et f la fréquence.

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage (φ) dépendant des éléments électriques du système :

$$\Delta I(\omega) = I_0 + I \sin(\omega t + \varphi)$$

L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Egalement exprimé sous la forme complexe :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi} = |Z(\omega)| * (\cos \varphi + j \sin \varphi) = (|Z(\omega)| * \cos \varphi) + j(|Z(\omega)| * \sin \varphi) = Z' + j.Z''$$

avec,

$|Z(\omega)|$ = module de l'impédance

Z' = partie réelle

Z'' = partie imaginaire

En reportant $-Z'' = f(Z')$ il est possible de représenter le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.

Cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être répétée sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points constitue ainsi le diagramme d'impédance électrochimique. La partie réelle à $Z'' = 0$ permet d'obtenir la résistance R (en Ω) du système.

La conductivité σ (en S/m) est ensuite obtenue par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{e}{S}$$

Avec e , l'épaisseur de l'échantillon (en m) et S la surface (en m^2).

La conductivité est ainsi calculée pour différentes températures et d'après la loi d'Arrhenius, on détermine l'énergie d'activation E_a en calculant, par régression linéaire, la pente de la droite $\log(\sigma) = f(1/T)$.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-E_a/kT)$$

$$\ln(\sigma \cdot T) = -E_a/kT + \ln \sigma_0$$

Avec σ_0 le terme pré-exponentiel.

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur les matériaux initiaux, en température, sur un appareil Solartron et *in situ* sur les électrodes, à température ambiante, grâce au potentiostat BCS-805 de Biologic.

L'analyseur d'impédance/gain et phase SI 1260A de Solartron est combiné à un Multimeter 2000 de la marque KEITHKEY. La gamme de fréquence utilisée est 1 MHz-1 mHz. Le système est relié à un porte-échantillon ProboStat de NorECs dans lequel une pastille de l'échantillon est placée entre deux électrodes de Pt et installée dans un four tubulaire en alumine. L'ensemble peut-être mis sous air ou sous flux d'Ar. Un four tubulaire de la marque ELITE permet d'avoir une gamme de température de l'ambiante jusqu'à 1 000°C. Le logiciel SMaRT sert à paramétrer les mesures d'impédance.

Le cycleur de batterie BCS-805 de Biologic permet des mesures d'impédance de nos électrodes *in situ* à différentes étapes du cyclage galvanostatique. Ces mesures, comme le cyclage des batteries de manière générale, sont effectuées à température ambiante. L'acquisition peut être faite dans une gamme de fréquence plus réduite que le Solartron, de 10 kHz à 10 mHz. Le logiciel EC-Lab sert, là encore, à paramétrer les mesures mais également à traiter les résultats d'impédance et simuler les circuits RLC en résultant.

Stratégie de Recherche

Afin d'étudier de nouveaux matériaux d'électrodes positives, nous nous sommes tout d'abord penchés sur le choix du matériau. Dans les oxydes de métaux de transition, l'état de l'art a montré que la majorité des matériaux utilisés sont de structure et de composition de type rock-salt. Nous avons donc, dans un premier temps, répertorié toutes les compositions de type rock-salt possibles. La Figure 40 donne les compositions rock-salt qui peuvent être obtenues avec A (métal alcalin) et M (métal de transition) compris entre 1 et 10. Les cases gris clair sont uniquement des multiples de formules déjà répertoriées ($A_2M_2O_4$ et $A_3M_3O_6$ peuvent être simplifiées en AMO_2 , par exemple). A mesure que le rapport $\frac{\text{Nbr. A}}{\text{Nbr. M}}$ augmente, le degré d'oxydation moyen de M va lui aussi augmenter. Aucun élément de transition n'a d'état de valence supérieur à 6+ en coordination octaédrique, nous avons donc limité les compositions à cet état d'oxydation (cases de couleur gris foncé). Dans cette représentation, le dégradé de couleur bleue est proportionnel à l'état d'oxydation moyen du métal de transition ; plus la couleur est proche du blanc, plus le degré d'oxydation est petit. Notons par ailleurs que les compositions situées sous la diagonale grisée (correspondant aux formules AMO_2) ont toutes une oxydation de M supérieure à 3+ et les compositions au-dessus sont toutes inférieures à 3+.

$A_xM_yO_{x+y}$		Metal content (y)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alkaline content (x)	1	AMO_2	AM_2O_3	AM_3O_4	AM_4O_5	AM_5O_6	AM_6O_7	AM_7O_8	AM_8O_9	AM_9O_{10}	$AM_{10}O_{11}$
	2	A_2MO_3		$A_2M_3O_5$		$A_2M_5O_7$		$A_2M_7O_9$		$A_2M_9O_{11}$	
	3	A_3MO_4	$A_3M_2O_5$		$A_3M_4O_7$	$A_3M_5O_8$		$A_3M_7O_{10}$	$A_3M_8O_{11}$		$A_3M_{10}O_{13}$
	4	A_4MO_5		$A_4M_3O_7$		$A_4M_5O_9$		$A_4M_7O_{11}$		$A_4M_9O_{13}$	
	5		$A_5M_2O_7$	$A_5M_3O_8$	$A_5M_4O_9$		$A_5M_6O_{11}$	$A_5M_7O_{12}$	$A_5M_8O_{13}$	$A_5M_9O_{14}$	
	6					$A_6M_5O_{11}$		$A_6M_7O_{13}$		$A_6M_9O_{15}$	
	7		$A_7M_2O_9$	$A_7M_3O_{10}$	$A_7M_4O_{11}$	$A_7M_5O_{12}$	$A_7M_6O_{13}$		$A_7M_8O_{15}$	$A_7M_9O_{16}$	$A_7M_{10}O_{17}$
	8			$A_8M_3O_{11}$		$A_8M_5O_{13}$		$A_8M_7O_{15}$		$A_8M_9O_{17}$	
	9				$A_9M_4O_{13}$	$A_9M_5O_{14}$	$A_9M_6O_{15}$	$A_9M_7O_{16}$	$A_9M_8O_{17}$		$A_9M_{10}O_{19}$
	10			$A_{10}M_3O_{13}$				$A_{10}M_7O_{17}$		$A_{10}M_9O_{19}$	

Oxidation state	II
	III
	IV
	V
	VI

Figure 40. Compositions rock-salt possibles avec A, le métal alcalin et M le(s) métal(aux) de transition. Le dégradé de couleur bleue est proportionnel à l'état de valence de M.

Le matériau d'électrode « idéal » doit également présenter un plus grand nombre de métaux alcalins par rapport au nombre de métaux de transition. Le calcul de la capacité spécifique est, en effet, directement proportionnel au nombre de lithium/sodium pouvant être échangés et inversement proportionnel à la masse molaire du composé. A même nombre de cations donnés, la capacité spécifique sera plus importante pour une formule possédant plus de métaux alcalins. En prenant l'exemple de deux formules rock-salt hypothétiques $Na_7Mn_4O_{11}$ et $Na_4Mn_7O_{11}$, on obtient des capacités spécifiques théoriques de 337 et 164 mAh/g, respectivement. Le respect de cette règle implique que le métal de transition est à un état d'oxydation plus élevé. Or, dans le cas des électrodes positives, les matériaux sont pris à l'état déchargé, les alcalins seront donc extraits du composé lors de la charge et le métal de transition sera oxydé. Un état d'oxydation élevé n'est donc pas souhaitable car M ne pourra être oxydé à un état d'oxydation plus élevé. En reprenant l'exemple précédent, le Mn serait aux états d'oxydation 3,75+ et 2,57+ dans $Na_7Mn_4O_{11}$ et $Na_4Mn_7O_{11}$, respectivement. L'extraction de sodium serait

donc limitée jusqu'à l'obtention du Mn^{4+} (degré d'oxydation maximal en coordination octaédrique pour le manganèse) et les capacités spécifiques théoriques seraient alors de 48 et 164 mAh/g. La Figure 41 montre ainsi l'évolution de la capacité théorique obtenue lors de l'oxydation d'un matériau de composition rock-salt du système Na-Mn-O. L'oxydation du métal de transition a été limitée au Mn^{4+} . Plus la capacité est grande, plus la couleur de la case tend vers le vert. Le composé $NaMnO_2$ donne la capacité théorique maximale de 244 mAh/g et les phases avec un degré d'oxydation supérieur ou égal à 4 ne sont, en théorie, pas actives électrochimiquement.

$Na_xMn_yO_{x+y}$		Manganese content (y)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sodium content (x)	1	$NaMnO_2$	$NaMn_2O_3$	$NaMn_3O_4$	$NaMn_4O_5$	$NaMn_5O_6$	$NaMn_6O_7$	$NaMn_7O_8$	$NaMn_8O_9$	$NaMn_9O_{10}$	$NaMn_{10}O_{11}$
	2	Na_2MnO_3		$Na_2Mn_3O_5$		$Na_2Mn_5O_7$		$Na_2Mn_7O_9$		$Na_2Mn_9O_{11}$	
	3	Na_3MnO_4	$Na_3Mn_2O_5$		$Na_3Mn_4O_7$	$Na_3Mn_5O_8$		$Na_3Mn_7O_{10}$	$Na_3Mn_8O_{11}$		$Na_3Mn_{10}O_{13}$
	4	Na_4MnO_5		$Na_4Mn_3O_7$		$Na_4Mn_5O_9$		$Na_4Mn_7O_{11}$		$Na_4Mn_9O_{13}$	
	5		$Na_5Mn_2O_7$	$Na_5Mn_3O_8$	$Na_5Mn_4O_9$		$Na_5Mn_6O_{11}$	$Na_5Mn_7O_{12}$	$Na_5Mn_8O_{13}$	$Na_5Mn_9O_{14}$	
	6					$Na_6Mn_5O_{11}$		$Na_6Mn_7O_{13}$		$Na_6Mn_9O_{15}$	
	7		$Na_7Mn_2O_9$	$Na_7Mn_3O_{10}$	$Na_7Mn_4O_{11}$	$Na_7Mn_5O_{12}$	$Na_7Mn_6O_{13}$		$Na_7Mn_8O_{15}$	$Na_7Mn_9O_{16}$	$Na_7Mn_{10}O_{17}$
	8			$Na_8Mn_3O_{11}$		$Na_8Mn_5O_{13}$		$Na_8Mn_7O_{15}$		$Na_8Mn_9O_{17}$	
	9				$Na_9Mn_4O_{13}$	$Na_9Mn_5O_{14}$	$Na_9Mn_6O_{15}$	$Na_9Mn_7O_{16}$	$Na_9Mn_8O_{17}$		$Na_9Mn_{10}O_{19}$
	10			$Na_{10}Mn_3O_{13}$				$Na_{10}Mn_7O_{17}$		$Na_{10}Mn_9O_{19}$	

Capacity (mAh/g)	0
	63
	125
	188
	250

Figure 41. Capacités spécifiques théoriques obtenues pour différentes composition rock-salt dans le système Na-Mn-O. Le calcul de la capacité se limite à l'oxydation du manganèse en Mn^{4+} .

Pour ne plus être limité par le degré d'oxydation du métal de transition, la solution peut alors être l'utilisation de l'activité anionique. Comme exposé dans l'état de l'art, l'oxygène comme siège de l'activité redox à plus haut potentiel est un sujet qui concerne la communauté scientifique. L'oxygène peut être activé par la présence de lacunes (cationiques ou anioniques) ou de défauts au sein du matériau. En ajoutant une lacune d'oxygène dans la phase $Na_7Mn_4O_{11}$, on obtiendrait par exemple la formule $Na_7Mn_4O_{10}\square$. En supposant alors une participation anionique permettant l'extraction d'un Na supplémentaire (4 Na^+ au lieu de 3 pour atteindre le Mn^{4+}), la capacité spécifique serait de 198 mAh/g. Cette dernière pourrait atteindre 347 mAh/g avec l'extraction des 7 Na^+ .

Les exemples sont proposés ici avec du manganèse comme métal de transition. En effet, parmi les éléments intéressants du tableau périodique, le manganèse tient une place de choix. Celui-ci est peu cher, abondant, léger et non toxique. De plus, sa grande diversité d'état de valence permet d'obtenir des capacités spécifiques élevées. Le système Na-Mn-O s'intègre donc parfaitement dans la nécessité d'obtenir des matériaux moins chers et plus respectueux de l'environnement pour des applications de la technologie Na-ion à grande échelle. Cependant, l'étude de ce système se limite principalement à la famille des matériaux Na_xMnO_2 (avec $0 \leq x \leq 1$). A la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes, nous avons répertorié les phases déjà connues dans ce système dans le diagramme ternaire Na_2O - MnO - MnO_2 (Figure 42). Ce diagramme référence uniquement les phases avec un degré d'oxydation du Mn compris entre 2+ et 4+. En partant de Mn initialement di-, tri- ou quadrivalent, il est en théorie possible de pouvoir

oxyder ou réduire le matériau selon plusieurs états d'oxydation. La configuration électronique du Mn lui permet, en effet, la possibilité de valences allant de 2+ à 7+. Notons que dans ce diagramme ternaire, la famille Na_xMnO_2 (illustrée en orange Figure 42) ne concerne qu'une petite partie des composés existants. De nombreuses autres phases reportées n'ont jamais été étudiées en batteries Na-ion. Ainsi, deux phases ont particulièrement attiré notre attention : $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Elles ont toutes les deux une structure lamellaire qui permettrait une extraction/insertion facilitée des ions Na^+ . De plus, la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ est de composition rock-salt lacunaire en oxygène $\text{Na}_4\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ est lacunaire en cation manganèse et peut s'écrire sous la forme $\text{Na}_{4/7}[\text{Mn}_{6/7}^{4+}\square_{1/7}]\text{O}_2$. Une activité redox de l'oxygène est donc envisagée pour ces deux phases.

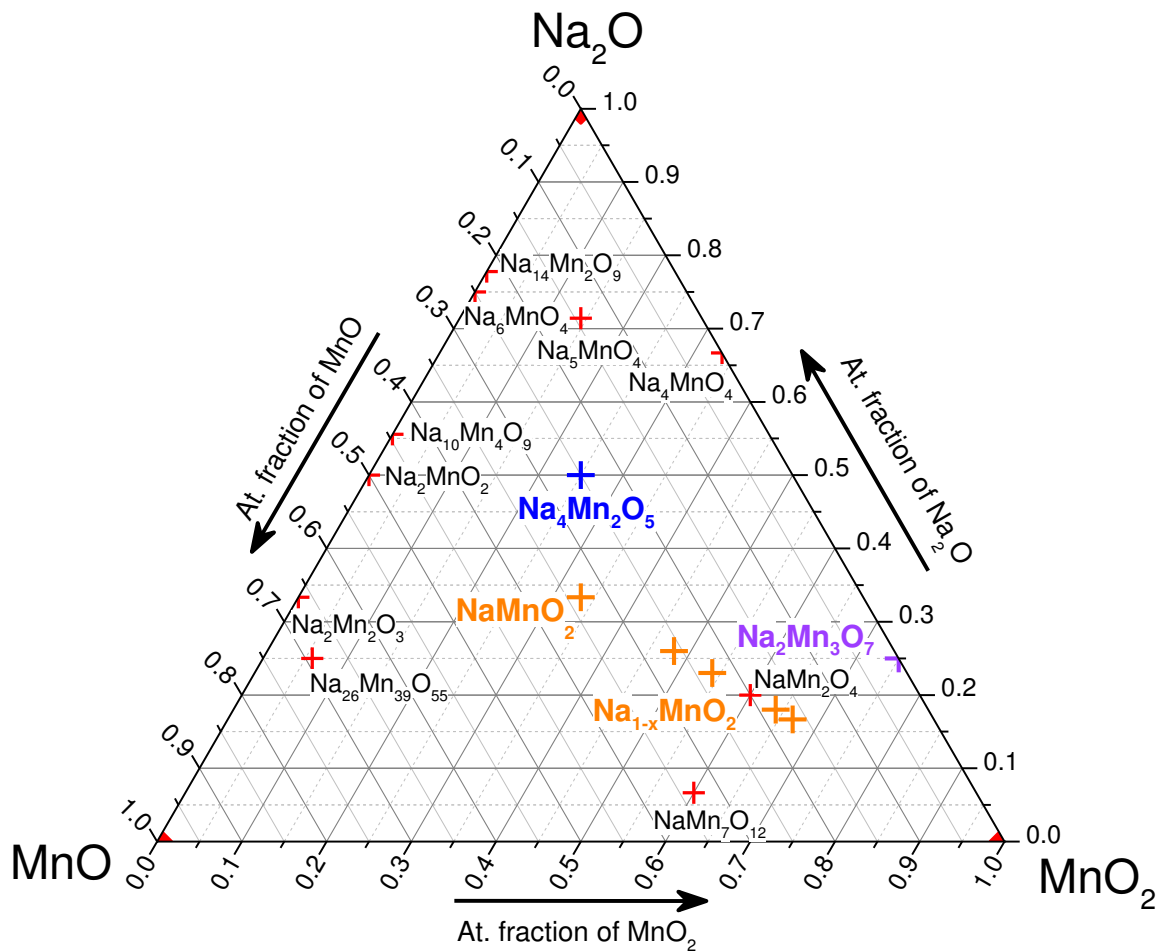


Figure 42. Diagramme ternaire Na_2O - MnO - MnO_2 présentant les phases reportées du système Na-Mn-O ^{115,119-122,208,212-222}. La famille Na_xMnO_2 est représentée en orange, $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ en bleu et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ en violet.

Chapitre III :

Étude de

$\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

Table des matières

A. $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ microstructuré (noté micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$)	81
A.1. Synthèse	82
A.2. Caractérisations physico-chimiques	84
A.2.a. Magnétisme	84
A.2.b. Analyses thermiques	85
A.3. Caractérisations électrochimiques de la phase microstructurée	87
B. $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ nanostructuré	88
B.1. Nanostructuration de la phase cristallisée	88
B.2. Mécano-synthèse de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (noté nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$)	90
B.2.a. Synthèse et caractérisations structurales	90
B.2.b. Caractérisations électrochimiques	92
B.2.c. Cas de la phase « nano- NaMnO_2 »	93
C. Composés nanostructurés de type $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 1, 2, 3$)	94
C.1. Passage d'une rock-salt ordonnée à une rock-salt désordonnée ?	94
C.2. Caractérisations électrochimiques	96
C.3. Le cas particulier de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ de type rock-salt désordonnée	97
D. Discussion	99
E. Conclusion et Perspectives	100

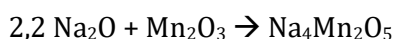
La phase lithiée Li₄Mn₂O₅, dont nous nous sommes inspirés pour ce travail de thèse, a des performances très intéressantes comme cathode pour les batteries Li-ion^{135,206,223}. Cette phase, nanostructurée et métastable, a été largement étudiée par Mélanie Freire dans le cadre de sa thèse²⁰⁷. Li₄Mn₂O₅ est obtenue par mécano-synthèse et présente une structure de type rock-salt désordonnée (type NaCl) avec 16% de lacunes d'oxygène, de groupe d'espace Fm-3m et de paramètre $a = 4,1732(9)$ Å. Dans cette structure tous les cations et les anions sont en coordination octaédrique et les atomes de lithium et de manganèse sont répartis de manière aléatoire. En batteries Li-ion, ce matériau donne une capacité réversible de 355 mAh/g (2,88 Li⁺/u.f.), supérieure à la capacité théorique attendue pour l'oxydation du Mn³⁺ en Mn⁴⁺ (245 mAh/g pour obtenir la phase oxydée Li₂Mn₂O₅). Cette capacité est la plus élevée jamais reportée pour un pur oxyde de manganèse lithié. Une étude approfondie par neutrons, synchrotron, PDF et microscopie électronique a permis d'identifier le caractère composite de cette phase de composition 0,93 Li_{3,6}Mn_{2,4}O_{5,4} - 0,7 Li₂O²⁰⁶ et a montré que l'activité redox, au-delà de 4,0 V vs Li⁺/Li, est issue de l'oxydation de l'oxygène. Ce nanomatériau, avec de nombreux défauts et lacunes aussi bien cationiques qu'anioniques, donne ainsi une forte capacité en charge grâce à l'activité combinée du manganèse et de l'oxygène.

Dans le système Na-Mn-O, la phase de composition Na₄Mn₂O₅ existe sous forme cristallisée mais n'a jamais été étudiée dans les batteries Na-ion. La synthèse et la caractérisation structurale, suivies des caractérisations chimiques et électrochimiques, sont présentées ci-dessous.

A. Na₄Mn₂O₅ microstructuré (noté micro-Na₄Mn₂O₅)

La seule publication traitant de Na₄Mn₂O₅ date de 1980 avec les travaux de Hoppe et al.²¹⁵. Cette phase a été synthétisée dans le but d'obtenir l'analogie manganèse au composé Na₄Fe₂O₅ et d'étudier la présence ou non de l'effet Jahn-Teller du Mn³⁺ sur ce composé. Na₄Mn₂O₅ cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Fddd avec les paramètres de maille suivants : $a = 5,721$ Å, $b = 9,425$ Å, $c = 19,696$ Å, de volume $V = 1062,02$ Å³. Le matériau a une structure lamellaire constituée de couches de pyramides à base carrée MnO₅ liées par les arêtes des bases carrés et par les sommets des pyramides (Figure 43). En les observant selon la direction c , ces plans forment des étoiles à six branches. Les atomes de sodium forment des couches en zigzag de polyèdres NaO₅ liés par les arêtes. Ces couches de sodium, séparées par les plans de MnO₅, sont reliées entre elles par les sommets des polyèdres. Les distances Na-O, comprises entre 2,27 et 2,41 Å, sont du même ordre de grandeur que les autres composés du système Na-Mn-O.

Dans la publication de Hoppe, Na₄Mn₂O₅ a été synthétisé à l'état solide dans des bombes en Ni (à 640°C pendant 6 jours) ou en Ag (à 570°C pendant 6 jours). Ces bombes ont elles-mêmes été scellées dans des tubes de quartz. La réaction associée est la suivante :



L'oxyde de manganèse utilisé comme précurseur est dit « activé ». Il est obtenu par réduction de MnO₂ sous flux d'oxygène à 600°C pendant 6h. L'intérêt d'un excès de Na₂O n'est pas expliqué dans l'article et peut paraître incohérent avec l'utilisation d'un tube scellé. En effet, les précurseurs n'ayant aucun contact avec l'extérieur du tube pendant la synthèse, une perte en

sodium paraît peu probable. L'un des intérêts d'une synthèse en tube scellé est notamment le maintien de la stœchiométrie tout le temps de la réaction. Cependant, ce léger excès pourrait avoir pour but de compenser une sublimation du précurseur Na_2O qui viendrait alors se déposer sur la surface du tube de quartz. Bien que la température de sublimation (1275°C) soit très supérieure à la température de synthèse, le vide utilisé dans les tubes scellés pourrait provoquer une sublimation du précurseur à plus basse température.

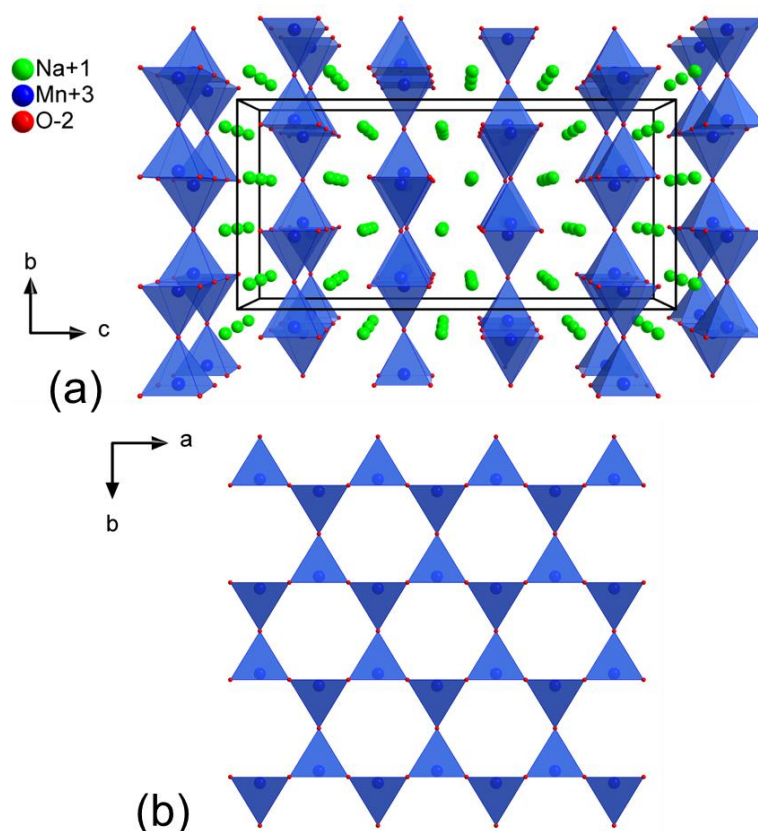
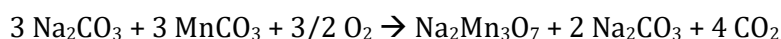


Figure 43. (a) Structure de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ selon l'axe a. (b) Réseau Kagome des polyèdres de Mn^{3+} dans le plan (ab).

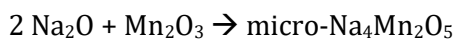
A.1. Synthèse

Dans un premier temps, nous avons voulu reproduire une synthèse similaire en partant de précurseurs moins coûteux et pouvant être manipulés hors de l'atmosphère inerte de la boîte à gants. Nous avons donc utilisé des carbonates de sodium et de manganèse et avons réalisé la synthèse à 600°C , pendant 8h sous flux d'oxygène. Cette dernière ne nous a pas permis d'obtenir $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ mais un autre composé lamellaire du système Na-Mn-O : $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.



L'étude réalisée sur ce composé est présentée dans le chapitre suivant de ce manuscrit.

Une seconde série de synthèse, dont les conditions se rapprochaient de celle de Hoppe et al., a ensuite été réalisée. Les précurseurs Na_2O et Mn_2O_3 activé, en proportions stœchiométriques, ont été placés dans un doigt en alumine et scellés sous vide dans des tubes en quartz. La synthèse a été réalisée à 600°C pendant 6h et a été suivie d'une trempe à l'air.



En utilisant ces conditions, nous obtenons un mélange de phases $\beta\text{-NaMnO}_2$ et $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ en quantités similaires. L'analyse par ICP a donné une légère sous-stœchiométrie en sodium, avec un rapport $\text{Na}/\text{Mn} = 1,83$. La synthèse a donc été optimisée en termes d'excès de Na_2O pour combler ce manque de sodium. Les meilleurs paramètres obtenus sont les suivants : 2h à 600°C avec une montée en 4h et une trempe à l'air, avec comme précurseurs 2 Na_2O (+37,5%_m excès) pour 1 Mn_2O_3 . Il est cependant à noter que la synthèse de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ est assez peu reproductible. La proportion $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5/\text{impuretés}$ a évolué pour chaque synthèse alors que les conditions étaient identiques. Il semble difficile de se prémunir de la formation de la phase thermodynamiquement stable NaMnO_2 et la meilleure synthèse a donc été obtenue avec ce large excès de Na_2O . L'affinement Rietveld (Figure 44) et la majeure partie des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques présentés ci-après ont, par conséquent, été réalisés sur le même échantillon.

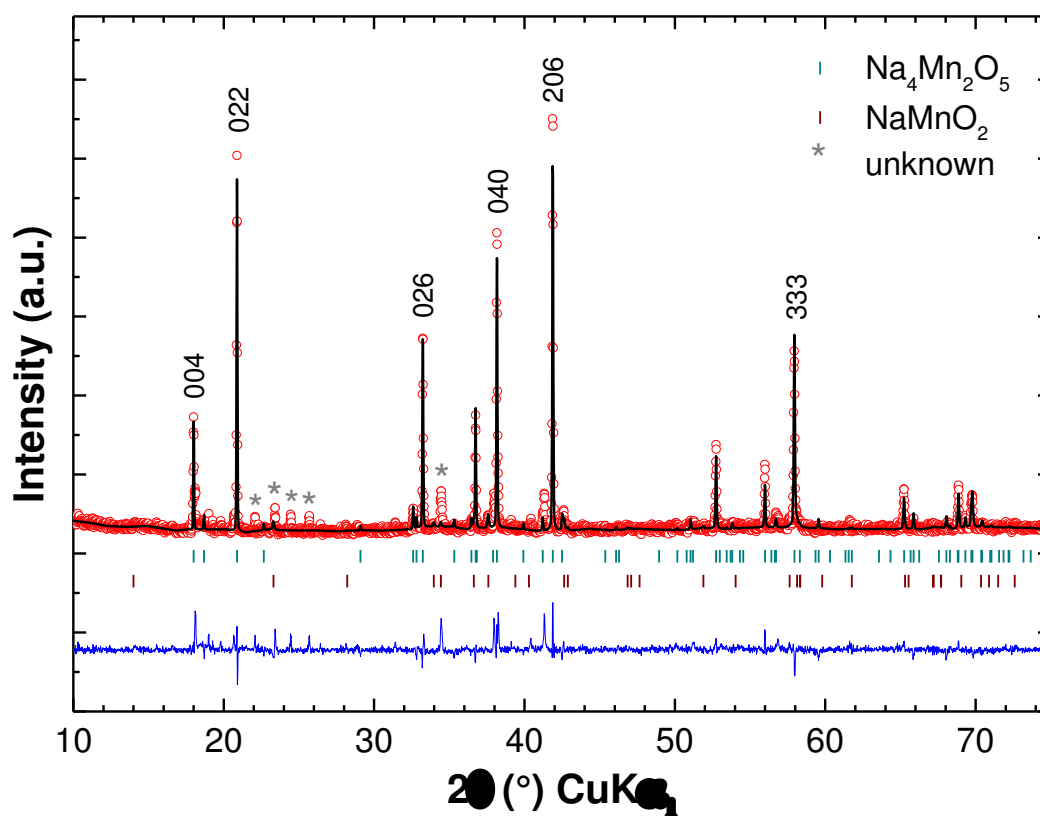


Figure 44. Affinement Rietveld de la phase $\text{micro-Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Diagramme expérimental en points rouges, simulé en ligne noire et différence des deux en ligne bleue. Les traits correspondent aux positions de Bragg de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et NaMnO_2 , respectivement en turquoise et marron. Les pics non identifiés sont indiqués par une étoile grise.

D'après la diffraction des rayons X (réalisée sous vide pour éviter la carbonatation et/ou la décomposition), le composé est majoritairement $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (91%) avec des impuretés de $\beta\text{-NaMnO}_2$ (9%) et d'un autre composé qui n'a pas été identifié (*). Le composé $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ cristallise ainsi dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Fddd$ avec les paramètres suivants : $a = 5,716 \text{ \AA}$, $b = 9,423 \text{ \AA}$ et $c = 19,691 \text{ \AA}$. La diffraction électronique a permis de confirmer le groupe d'espace $Fddd$ (Figure 45). Les tâches de diffraction intenses correspondent

à la maille de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et on constate également la présence de tâches peu intenses provenant certainement de la surstructure formée par le réseau Kagome dans les plans de manganèse.

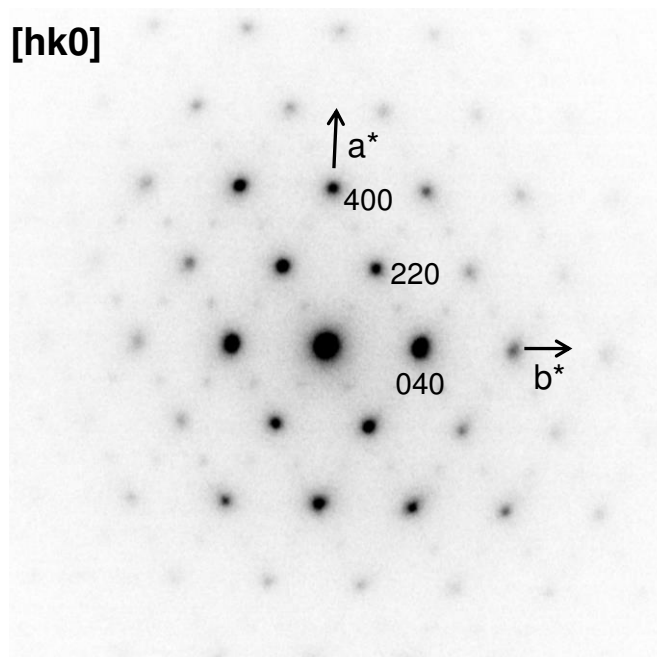


Figure 45. Diffraction électronique de micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ selon le plan $[hk0]$.

A.2. Caractérisations physico-chimiques

A.2.a. Magnétisme

Le comportement paramagnétique du composé à partir de 250 K permet de réaliser un affinement de type Curie-Weiss (Figure 46). Le moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 4,88 \mu_B/\text{Mn}$ correspond à un degré d'oxydation du manganèse de 2,98+. La température $\theta_p = -916$ K indique un comportement antiferromagnétique à basse température.

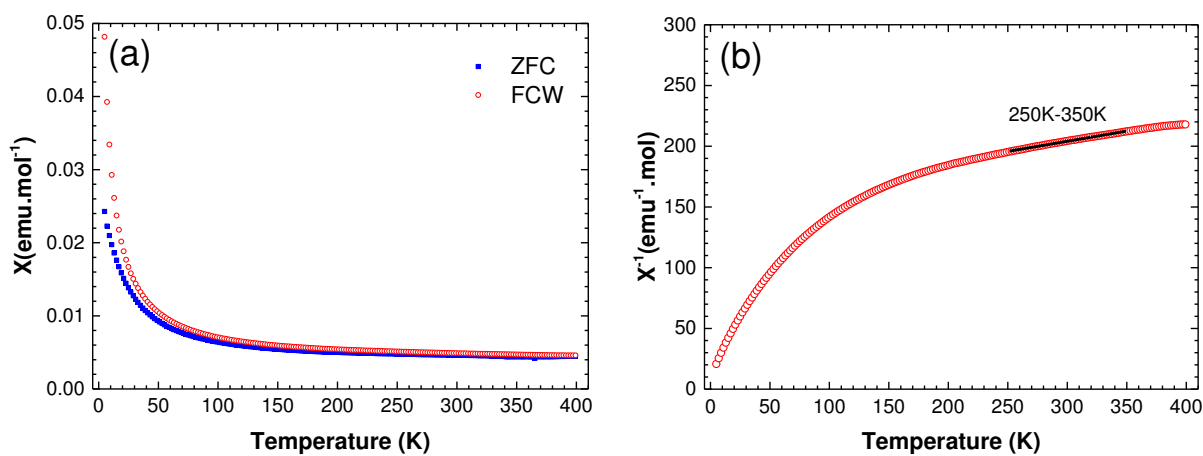


Figure 46. (a) Susceptibilité magnétique vs température sous un champ de 0,1 T entre 5 et 400 K du composé micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. (b) Inverse de la susceptibilité magnétique de la courbe FCW permettant une régression linéaire dans le domaine paramagnétique de 250 à 350 K.

A.2.b. Analyses thermiques

ATG/DSC sous flux d' O_2

Afin d'étudier la stabilité de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sous oxygène, une analyse thermogravimétrique couplée DSC (Figure 47) a été réalisée jusqu'à 600°C. Un gain de masse de 4,6%, associé à plusieurs pics endothermiques et exothermiques, est marqué par trois étapes (notées I, II et III). Jusqu'à 240°C, la masse (courbe vert olive) augmente faiblement et de manière constante jusqu'à atteindre un gain de 1,2% (I). Un brusque changement de pente, marqué par trois pics endothermiques à 255, 282 et 286°C, est accompagné d'un second gain en masse de 3,4% (II). Lors de la troisième et dernière étape, l'évolution de la masse est relativement stable entre 320 et 600°C (III). Cette stabilité est accompagnée d'un phénomène exothermique marqué par deux pics à 478 et 502°C.

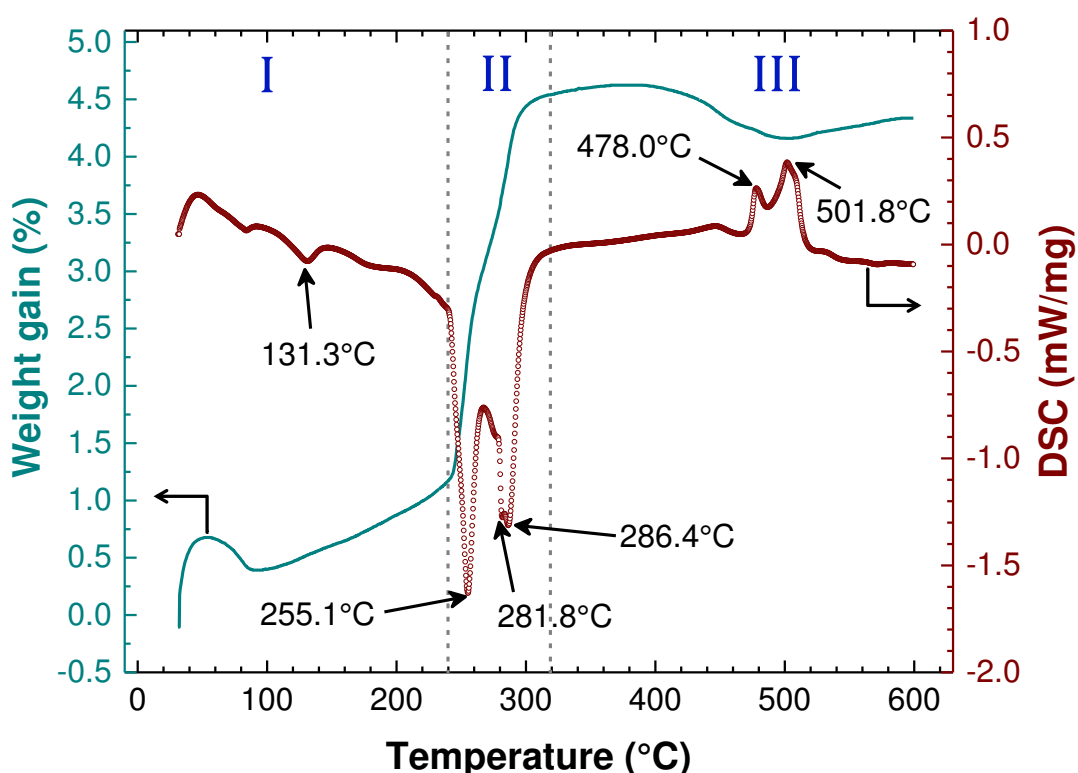


Figure 47. ATG/DSC de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sous O_2 jusqu'à 600°C.

Thermo-diffraction des rayons X sous O_2

La thermo-diffraction des rayons X de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ réalisée sous flux d' O_2 est reportée Figure 48. Celle-ci suit la même rampe de température que l'ATG jusqu'à 300°C et permet de suivre l'évolution de la structure du composé pendant son oxydation. Au vu de la diminution en intensité des pics de diffraction, on constate que la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ se décompose progressivement jusqu'à 240°C (I). A partir de 270°C, la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ n'est plus identifiable et de nouveaux pics de diffraction apparaissent, représentés par les flèches noires. Ces pics ont pu être associés à une structure de type Na_3VO_4 ²²⁴. Une augmentation de l'intensité des pics de diffraction de NaMnO_2 est également observée. Les deux phénomènes endothermiques (II) seraient donc dus à la formation de cette nouvelle phase de structure type- Na_3VO_4 et de la phase NaMnO_2 . Notons que ce mélange de phases est extrêmement instable et devient déliquescant

sous air. La phase Na_3VO_4 existe sous plusieurs formes polymorphes²²⁴, nous pouvons alors supposer que le phénomène exothermique de l'étape III est dû à la formation d'une autre forme polymorphe de Na_3MnO_4 . La phase Na_3MnO_4 , isostructurale à Na_3VO_4 , n'a jamais été reportée dans la littérature.

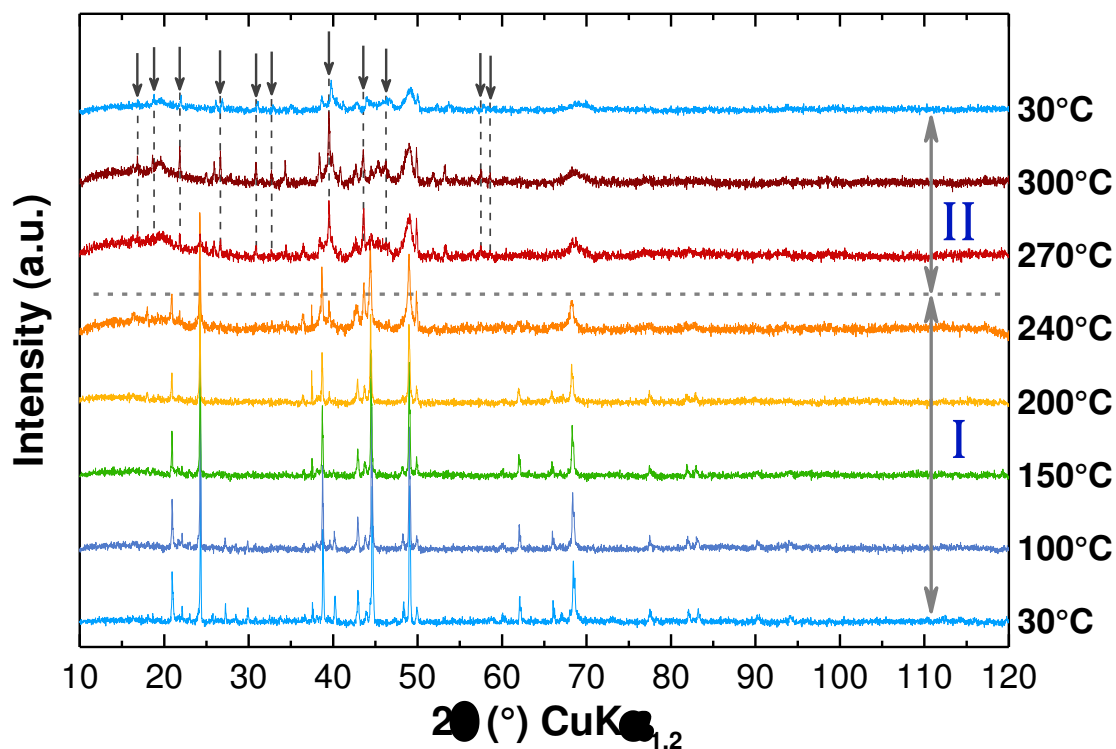
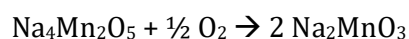


Figure 48. Thermo-diffraction des rayons X sous flux d'oxygène entre 30 et 300°C. Les flèches noires indiquent la présence de la phase de structure Na_3VO_4 .

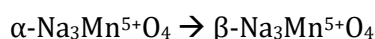
Afin d'expliquer ce gain d'oxygène, il est intéressant de revenir sur la structure du composé. En effet, les polyèdres de coordination 5 des manganèses peuvent être décrits comme des octaèdres incomplets. L'ajout d'un atome d'oxygène au centre des étoiles à six branches formées par les pyramides de Mn permettrait de « compléter les octaèdres ». La formule associée à un tel composé serait $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_6$ (ou Na_2MnO_3). Comme expliqué dans le Chapitre I, partie C.1, la phase Na_2MnO_3 (ou $\text{Na}[\text{Na}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) n'a jamais été stabilisée à cause de l'écart de taille trop important entre les ions Na^+ et Mn^{4+} , ce qui bloque l'obtention de couches $[\text{Na}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. La réaction associée à l'oxydation de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ donnerait en théorie :



Le gain en masse de 4,6%, correspond à un gain de 0,8 O/u.f. La formule brute du composé après oxydation sous flux d'oxygène est donc $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5,8}$ (ou $\text{Na}_2\text{MnO}_{2,9}$). Cependant, après oxydation, nous obtenons un mélange des deux phases NaMnO_2 et Na_3MnO_4 (notée α). La phase Na_2MnO_3 semble ainsi se dismuter selon la réaction suivante (étape II) :



avec des octaèdres de MnO_6 et des tétraèdres de MnO_4 dans NaMnO_2 et Na_3MnO_4 , respectivement. L'étape III correspondrait à la formation d'une autre forme polymorphe de Na_3MnO_4 (notée β) :



A.3. Caractérisations électrochimiques de la phase microstructurée

La caractérisation électrochimique de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ a été effectuée en batterie Swagelok, avec 50% en masse de Carbone (dû au caractère isolant électronique du matériau) mélangé au ball-milling (1h30 à 250 rpm). Du sodium métallique est utilisé comme électrode négative et les deux électrodes sont séparées par deux séparateurs en fibre de verre imbibés d'électrolyte. L'électrolyte utilisé est du NaClO_4 à 1 mol/L dans le carbonate de propylène.

Les courbes galvanostatiques de charge/décharge de ce composé sont effectuées à C/40 (1 Na^+ en 10 heures) dans la fenêtre de potentiel 4,0-1,5 V vs Na^+/Na (Figure 49). En 1^{ère} charge, environ 4 $\text{Na}/\text{u.f.}$ sont extraits selon un processus de type solution solide. Ceci permet d'obtenir une capacité de 380 mAh/g. La courbe dérivée $d(Q-Q_0)/dE$ pour cette 1^{ère} charge est caractérisée par un pic principal large à 2,86 V. La 1^{ère} décharge permet de réinsérer environ 1,2 Na, correspondant à une capacité de 110 mAh/g. La capacité irréversible est donc de 270 mAh/g. Lors de la 2^{ème} charge, seulement 1,4 sodiums sont extraits et ce nombre décroît au fur et à mesure pour atteindre 1,0 sodium extrait au 10^{ème} cycle. On note également la disparition du pic d'oxydation à 2,86 V et l'apparition d'un second pic à 2,46 V qui s'intensifie au fur et à mesure du cyclage. Un plateau semble en effet apparaître au potentiel de 2,46 V en charge. Le phénomène de réduction reste identique pour les 20 premiers cycles mais la capacité de décharge diminue légèrement au cours du cyclage. La première oxydation de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ permet donc d'extraire 4 sodiums mais la réversibilité s'effectue uniquement sur environ un Na.

En prenant uniquement en considération l'oxydation du manganèse, l'extraction de 4 sodiums de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ donnerait le composé Mn(V) de formule « Mn_2O_5 ». Des matériaux d'électrodes ont donc été récupérés après une première charge jusqu'à 4,0 V pour être analysés par DRX *ex situ*. La poudre du matériau oxydé est peu cristallisée, ce qui rend difficile l'identification des composés. Le matériau d'électrode oxydé semble être un mélange de $\text{MnO}(\text{OH})$, MnO_2 et NaMnO_2 en faible quantité. La présence d'hydroxydes indique certainement une contamination du composé oxydé. $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ a aussi été oxydé chimiquement en présence de NO_2BF_4 dans l'acétonitrile afin de simuler l'oxydation électrochimique. Malheureusement, le matériau se dissout rapidement dans le solvant et ne peut pas être recristallisé par la suite.

En oxydation jusqu'à 4,0 V, le matériau subit donc une transformation irréversible, ce qui conduit à une capacité spécifique pour les cycles suivants d'environ 120 mAh/g. Dans le but d'améliorer la réversibilité, un broyage par ball-milling à 500 rpm pendant 2h a ensuite été effectué afin de diminuer la taille des particules.

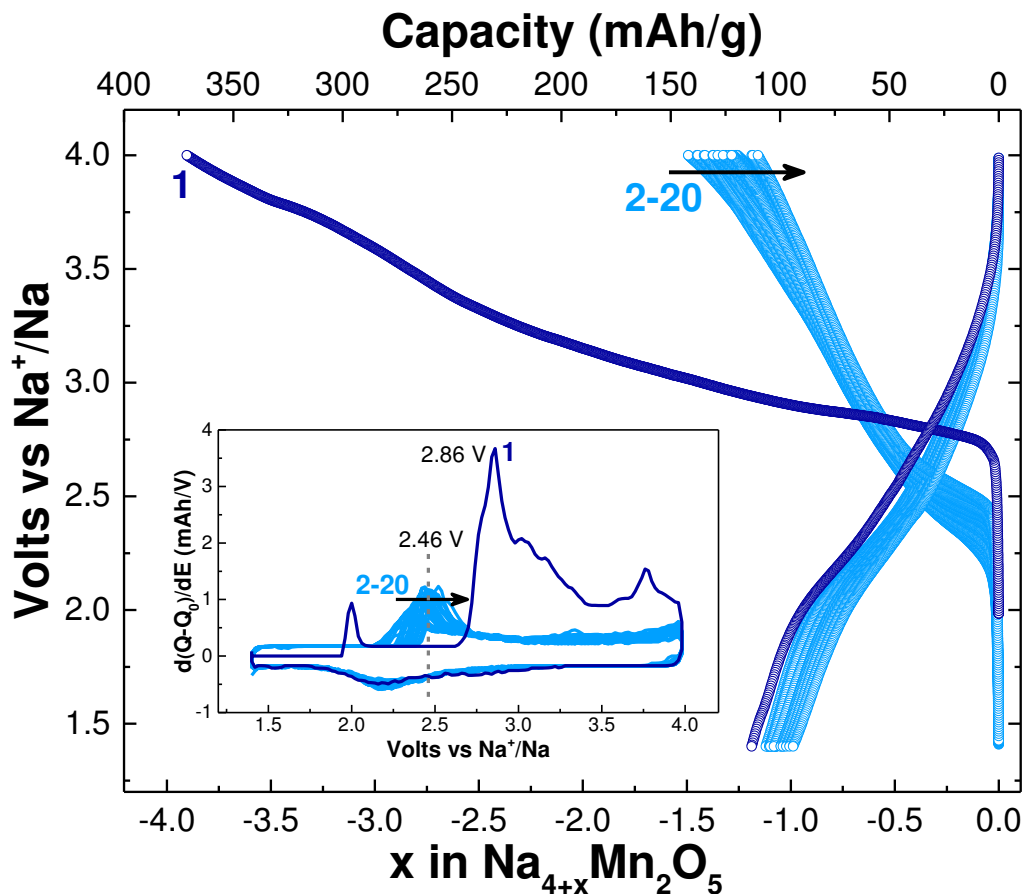


Figure 49. Profils de tension des cycles 1 à 20 à un régime de C/40 entre 4,0 et 1,5 V et courbes dérivées correspondantes en insert.

B. $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ nanostructuré

B.1. Nanostructuration de la phase cristallisée

La diffraction des rayons X du composé broyé donne des pics élargis, caractéristiques d'une diminution de la taille des particules (Figure 50). Le composé qui a été broyé présentait 29% d'impureté de NaMnO_2 , une quantité plus importante que l'échantillon précédent. L'impureté de NaMnO_2 est indiquée par les croix grises sur la Figure 50.

Le cyclage galvanostatique a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment, entre 4,0 et 1,5 V, à un régime de C/40. Le matériau nanostructuré donne une capacité pour la première charge de 170 mAh/g, soit environ 1,5 Na extraits de la composition initiale $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ selon un processus électrochimique de type solution solide (Figure 51). Environ 1,0 Na est ensuite réinséré dans le matériau. La forme de la courbe galvanostatique est légèrement différente et révèle deux pics d'oxydation à 2,91 et 3,33 V. Le premier potentiel redox correspond au potentiel précédemment observé pour le matériau non-broyé. Le second pic, plus fin, semble être propre au matériau broyé. Lors des cycles suivants, 1,0 Na est réversiblement extrait et inséré. La capacité spécifique est donc plus faible dans le cas du matériau broyé. La diminution de la taille des particules ne permet donc pas d'obtenir de meilleures performances

électrochimiques du matériau, ceci pourrait s'expliquer par des chemins de diffusion des ions sodium obstrués par une trop forte concentration de défauts au sein du composé.

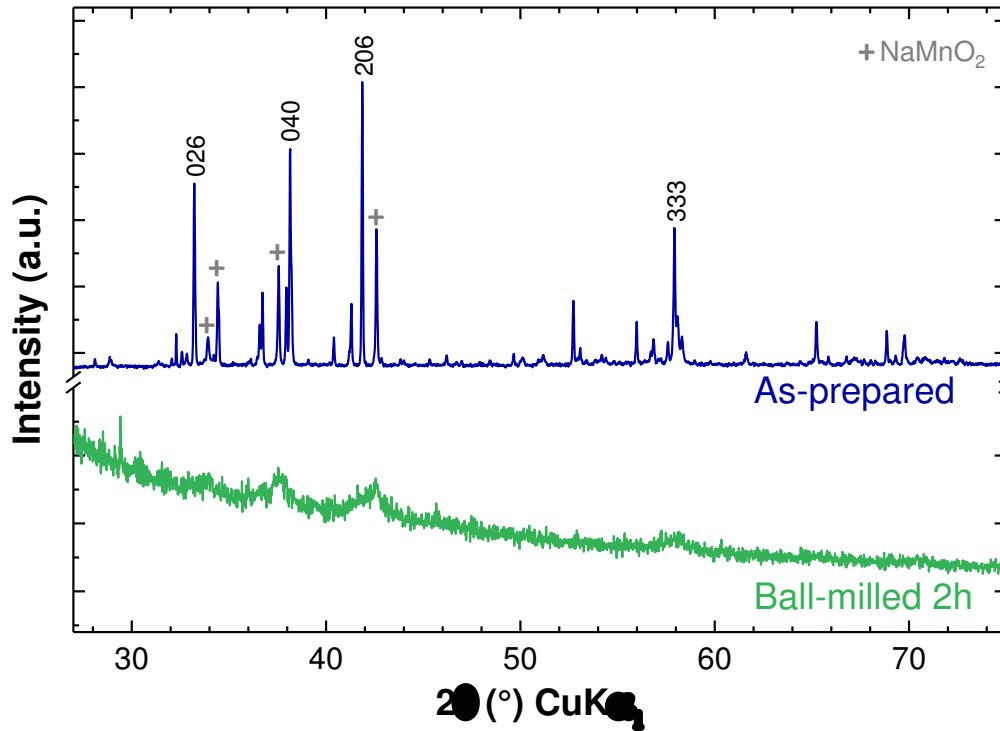


Figure 50. Comparaison des diagrammes de DRX des composés as-prepared et broyé 2h, respectivement en bleu et vert.

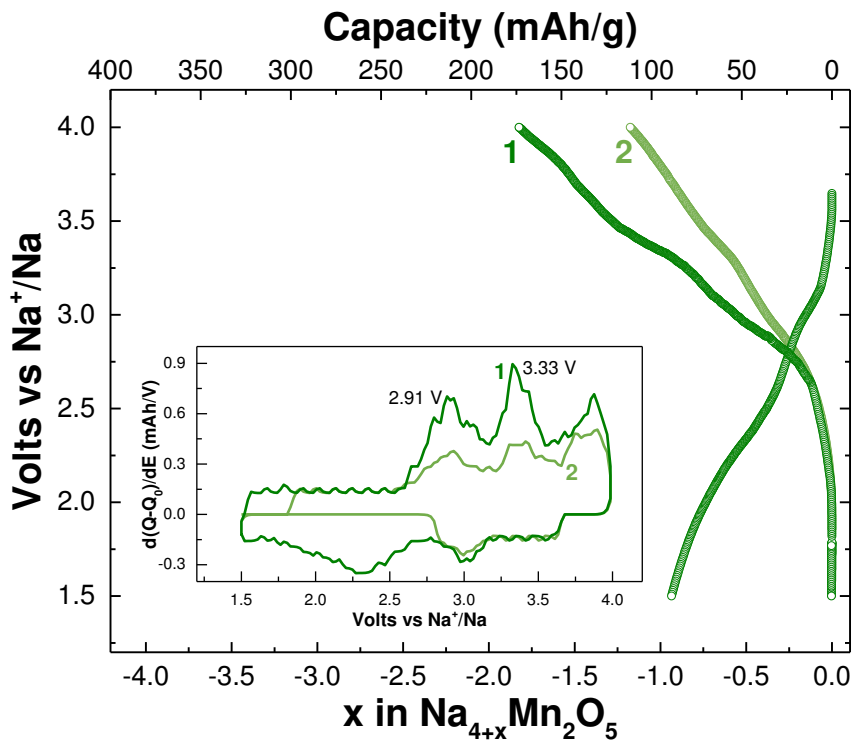
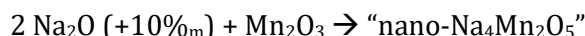


Figure 51. Courbe de charge/décharge de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ broyé, entre 4,0 et 1,5 V à C/40 et courbes dérivées correspondantes pour les cycles 1 et 2.

B.2. Mécano-synthèse de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (noté nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$)

B.2.a. Synthèse et caractérisations structurales

Finalement, en s'inspirant de la synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, nous avons préparé cette phase par mécano-synthèse en bol de broyage en carbure de tungstène, sous atmosphère d'Ar, à partir des précurseurs Na_2O et Mn_2O_3 activé. Des analyses ICP ont permis d'identifier une sous-stœchiométrie en sodium lors de l'utilisation des précurseurs en quantités stœchiométriques ($\text{Na}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2:1$). Le ratio Na/Mn était alors de 1,77. La mécano-synthèse a donc été réalisée avec un excès de 10% massique en Na_2O selon l'équation suivante :



Nous avons suivi le protocole de broyage suivant : 20 heures (4*5h) à une vitesse de 700 rpm. Après chaque étape de 5 heures, le bol de broyage a été rentré en boîte à gants afin de décoller la poudre qui s'agglomérait sur ses parois et une analyse par DRX en chambre sous vide a permis de suivre l'évolution de la synthèse (Figure 52). Les pics de diffraction larges et peu intenses confirment le caractère nanométrique de la poudre. Après seulement 5h de mécano-synthèse, la phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ commence à se former mais une forte quantité de précurseur Mn_2O_3 n'a pas encore réagi. Les pics du précurseur ne sont presque plus visibles après 10h de ball-milling.

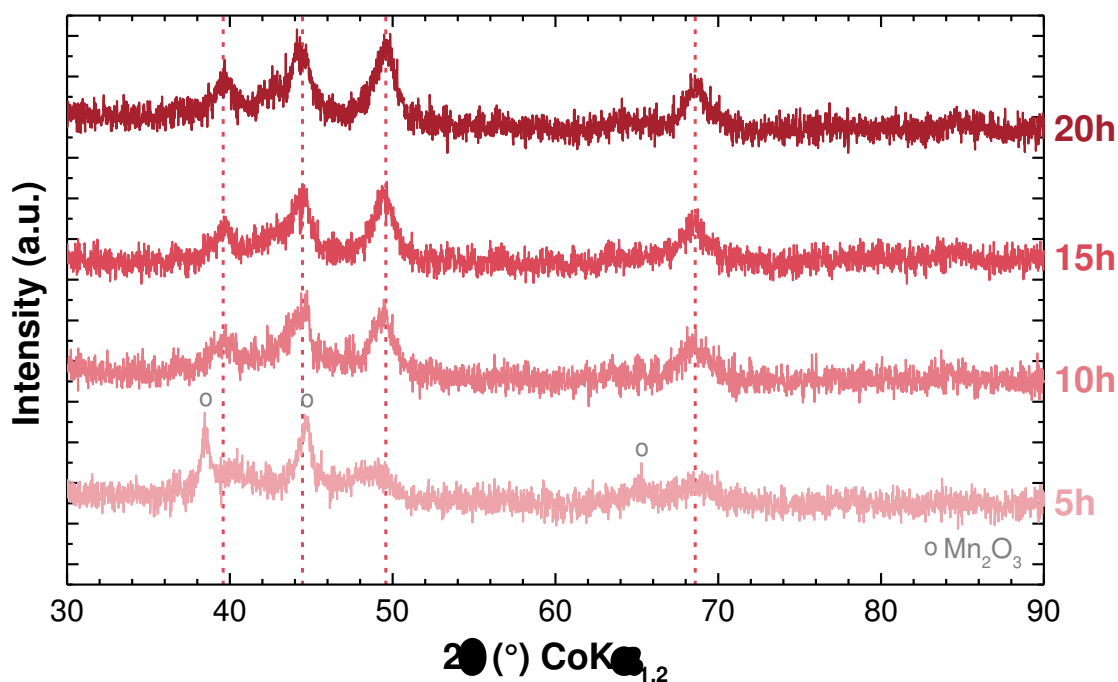


Figure 52. Formation de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ nanostructurée par étape de 5 heures de broyage. Les pics de diffraction du précurseur Mn_2O_3 sont indiqués par des cercles gris.

Après 20 heures de broyage, la poudre brune se présente sous forme de particules rondes de taille nanométrique (Figure 53b). La composition $\text{Na}_{3,9(2)}\text{Mn}_2\text{O}_5$ a été confirmée par analyse ICP. Le composé issu de la mécano-synthèse (noté nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$), faiblement cristallisé, peut être affiné dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pmmn de $\beta\text{-NaMnO}_2$, avec comme paramètres $a = 4,768 \text{ \AA}$, $b = 2,888 \text{ \AA}$ et $c = 6,380 \text{ \AA}$ (Figure 53a). De moins bons résultats d'affinement ont été obtenus en utilisant le groupe d'espace de la phase $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (C2/m). A cause des positions de Bragg similaires entre les deux groupes d'espace Fddd

et Pmmn (respectivement pour les phases micro- et nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$) et du caractère nanométrique du composé mécano-synthétisé, la différenciation de structure est relativement complexe. La principale différence réside dans la présence ou non d'un pic intense à environ 21° , correspondant à la raie 022 du groupe d'espace Fddd. La structure de la phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ semble donc correspondre à celle du composé $\beta\text{-NaMnO}_2$.

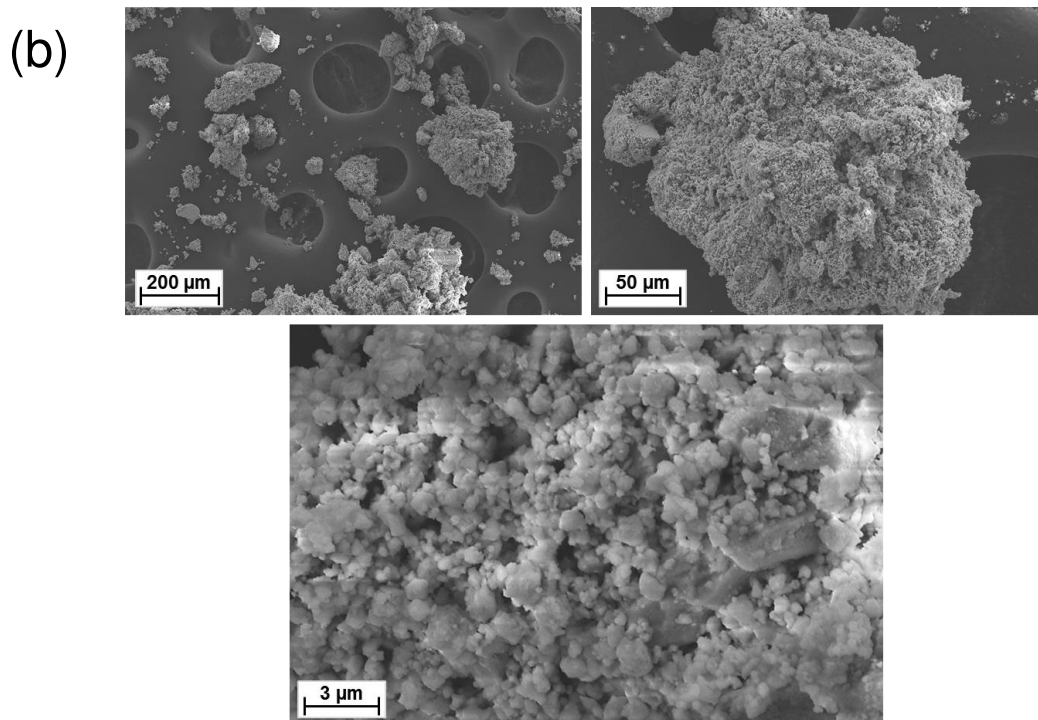
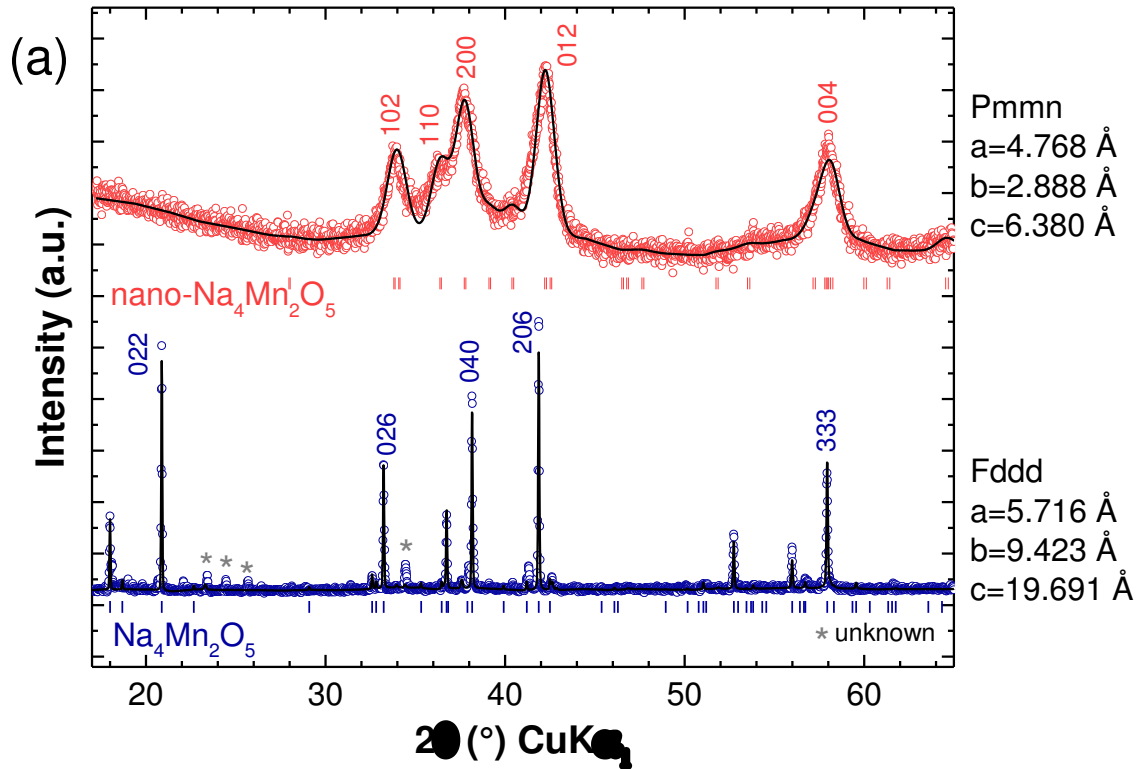


Figure 53. (a) Comparaison des DRX des matériaux nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (rouge) et micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (bleu). (b) Images MEB de la poudre après 20h de mécano-synthèse.

B.2.b. Caractérisations électrochimiques

La caractérisation électrochimique de la phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ a été réalisée à un régime de C/40 (1 Na^+ en 10 heures), dans les mêmes conditions que précédemment. La tension à circuit ouvert étant inférieure à 1,5 V, la fenêtre de potentiel a cependant été élargie à 4,0-1,0 V (Figure 54). Lors de la première charge jusqu'à 4,0 V, environ 4,5 Na (420 mAh/g) sont extraits selon un processus de solution solide. L'extraction de 4,5 Na/u.f. n'est pas en accord avec la formule $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Une dégradation de l'électrolyte participe probablement à la capacité. Environ 2,2 Na sont réinsérés en décharge à 2,36 V (largeur à mi-hauteur de 340 mV). Les mêmes processus en réduction sont visibles aux cycles suivants et sont accompagnés de l'apparition d'un pic principal en oxydation à 2,54 V dont la largeur à mi-hauteur est de 290 mV. Environ 3,2 Na (300 mAh/g) sont extraits lors de cette 2^{ème} charge. Les capacités de charge et décharge suivantes sont d'environ 200 mAh/g et décroissent progressivement.

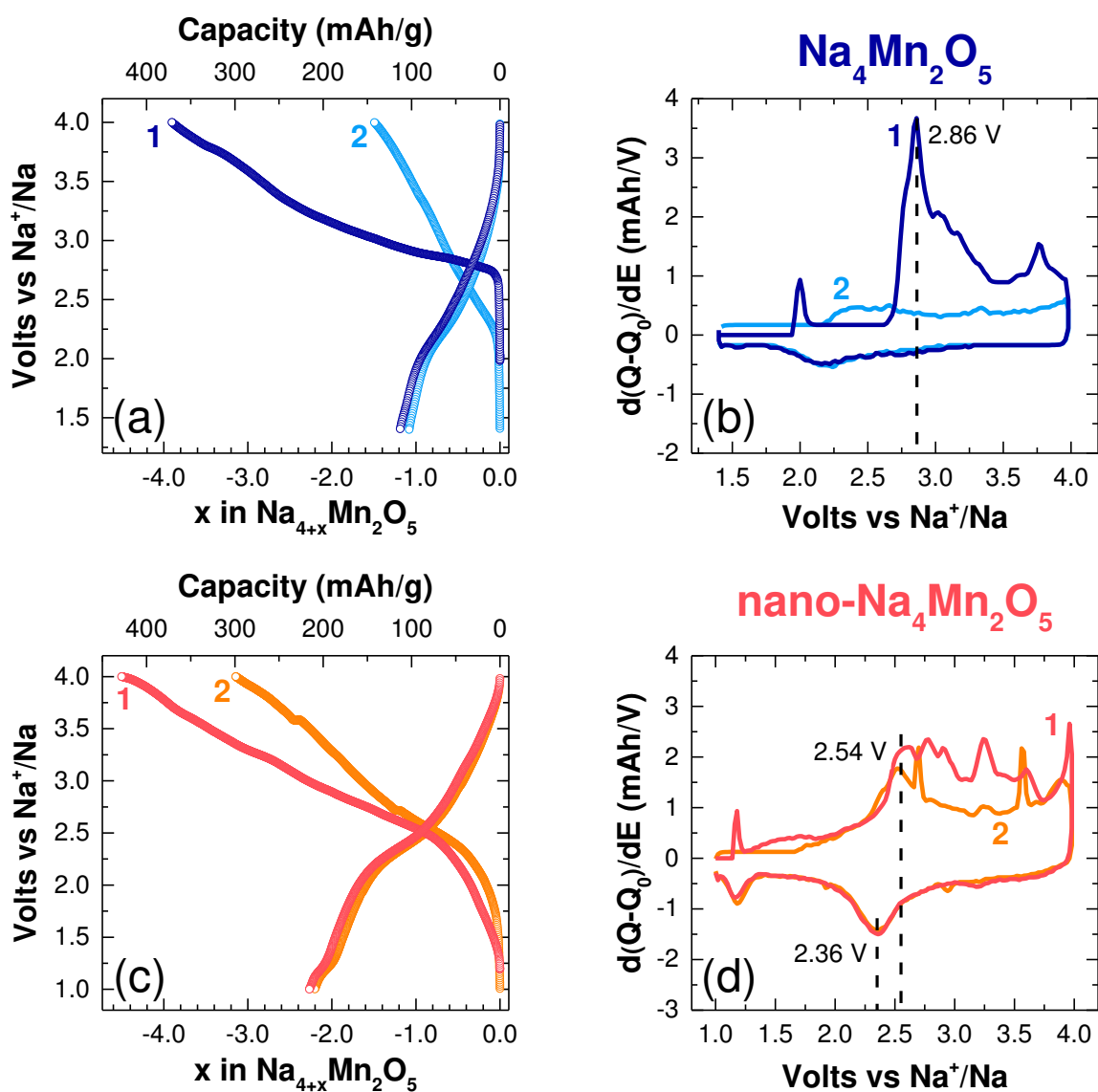
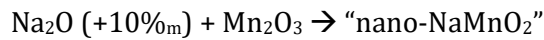


Figure 54. Comparaison des profils de tension des phases micro- et nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (a,c) des deux premiers cycles à un régime de C/40 et (b,d) courbes dérivées correspondantes. La phase micro- est représentée en courbes bleues et la phase nano- en courbes rouges.

Les deux matériaux micro- et nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ cyclent selon un processus de type solution solide avec une forte capacité irréversible après la première charge. Notons que cette irréversibilité n'est pas diminuée en limitant la charge au potentiel maximal de 3,5 V. Dans le cas du matériau cristallisé, la forme de la courbe de première charge est cependant très différente des cycles suivants, ce qui n'est pas le cas de nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. De plus, les phénomènes redox ne sont pas observés aux mêmes potentiels. Ces deux composés sont donc bien différents.

B.2.c. Cas de la phase « nano- NaMnO_2 »

Par soucis de comparaison, nous avons ensuite synthétisé la phase « nano- NaMnO_2 » dans les mêmes conditions de mécano-synthèse en partant des précurseurs en quantités stœchiométriques et avec un excès de 10% massique de Na_2O :



Par DRX, aucune différence n'a pu être observée entre les phases nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et nano- NaMnO_2 .

Le cyclage galvanostatique de cette phase a été menée dans la fenêtre de potentiel 4,0-1,5 V à des régimes de C/10 et C. Le régime de C/10 (extraction/insertion du sodium de NaMnO_2 en 10 heures) correspond à la même durée qu'un régime C/40 pour $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Le processus redox suit un caractère de type solution solide et 0,6 Na sont extraits en 1^{ère} charge, soit 145 mAh/g. Seulement 0,3 Na sont réversiblement insérés et extraits dans les cycles suivants (73 mAh/g). La capacité réversible d'environ 70 mAh/g est très inférieure aux résultats de la phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Au régime de C (1 Na^+ en 1 heure), la polarisation augmente fortement et la capacité spécifique est seulement de 25 mAh/g.

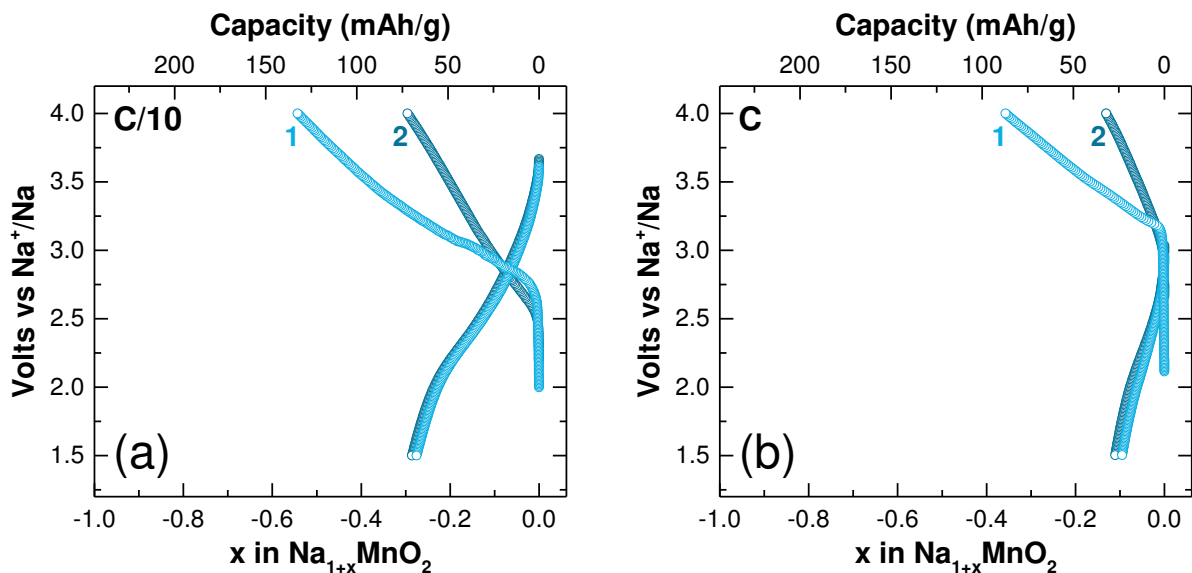


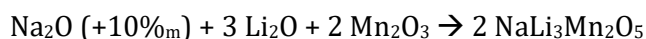
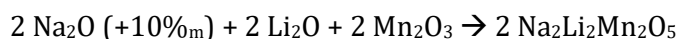
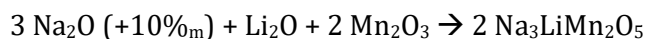
Figure 55. Courbes galvanostatiques de nano- NaMnO_2 réalisées entre 4,0 et 1,5 V à des régimes de (a) C/10 et (b) C.

Bien qu'une forte irréversibilité apparaisse lors de la première charge, le composé nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ donne les meilleures performances électrochimiques, avec une capacité de

200 mAh/g à un régime de C/40 entre 4,0 et 1,5 V selon un processus de type solution solide. Ainsi, environ 2,2 Na sont réversiblement extraits/insérés de nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et bien que ce matériau ne soit pas de même structure que $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (rock-salt désordonnée de groupe d'espace Fm-3m), ses performances électrochimiques sont comparables. En effet, environ 2,5 Li^+ /u.f. sont réversiblement extraits/insérés du composé lithié en cyclage.

C. Composés nanostructurés de type $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Les phases $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ étant synthétisées dans les mêmes conditions, nous avons préparé 3 phases intermédiaires en faisant varier la quantité de précurseurs Na_2O et Li_2O pour obtenir les composés de type $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ (avec $x = 0, 1, 2$ et 3). Par analyses ICP, à la différence de Na_2O , nous avons constaté qu'un excès du précurseur Li_2O n'était pas nécessaire pour assurer la bonne stœchiométrie finale. Les phases intermédiaires ont donc été synthétisées comme suit :



C.1. Passage d'une rock-salt ordonnée à une rock-salt désordonnée ?

La substitution du sodium de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ par du lithium a un impact important sur la structure du composé. Comme indiqué précédemment, la structure du matériau nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ correspond à la phase rock-salt ordonnée $\beta\text{-NaMnO}_2$. Il y a donc une certaine mise en ordre au sein des cations Na et Mn. Ceci est dû aux rayons ioniques de Mn^{3+} et Na^+ (0,65 et 1,02 Å, respectivement) qui sont très différents et qui sont donc peu susceptibles d'être répartis de manière aléatoire dans la structure. Au contraire, dans la phase lithiée, les rayons ioniques de Mn^{3+} et Li^+ (0,65 et 0,76 Å) sont proches et permettent une répartition aléatoire des cations. $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ donne donc une structure de type NaCl.

La faible cristallinité des matériaux rend leur interprétation en DRX limitée, cependant il semble qu'il y ait une transition structurale entre les 4 composés (Figure 56). En partant d'un composé de structure rock-salt ordonnée Pmmn, la substitution de Li permet la formation d'une structure de type rock-salt désordonnée de paramètre $a = 4,3$ Å. Les principaux pics de diffraction, correspondants au groupe d'espace Pmmn, sont progressivement remplacés par ceux du groupe d'espace Fm-3m, caractérisant une rock-salt désordonnée. Le composé $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, qui possède autant de Na que de Li dans sa formule, montre des pics de diffraction encore plus élargis que les autres composés. Ce dernier pourrait donc être un mélange des deux phases ordonnée et désordonnée.

Par microscopie électronique à balayage, il n'a pas été observé de différences majeures au niveau de la morphologie et de la taille des particules par rapport au composé nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (Figure 57).

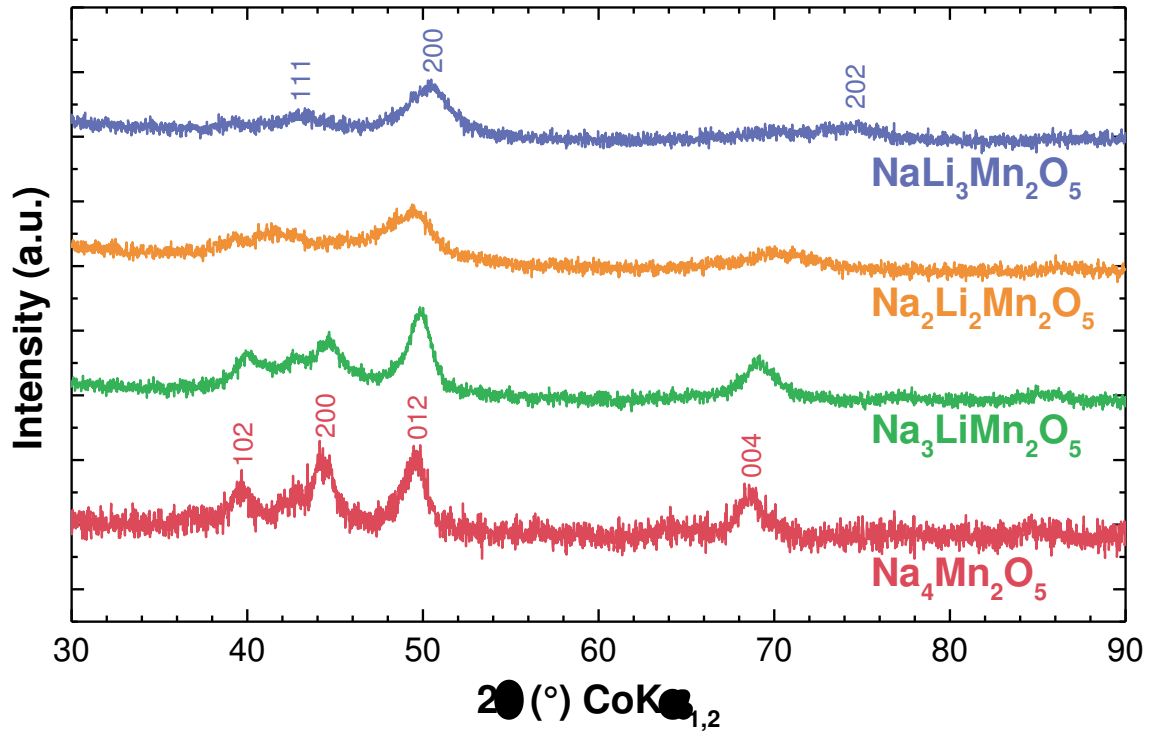


Figure 56. Comparaison des diffractogrammes de rayons X des composés $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ (avec $x = 0, 1, 2, 3$). Les positions de Bragg des groupes d'espace Pmmn et $\text{Fm-}3\text{m}$ sont respectivement indiquées en rouge et violet.

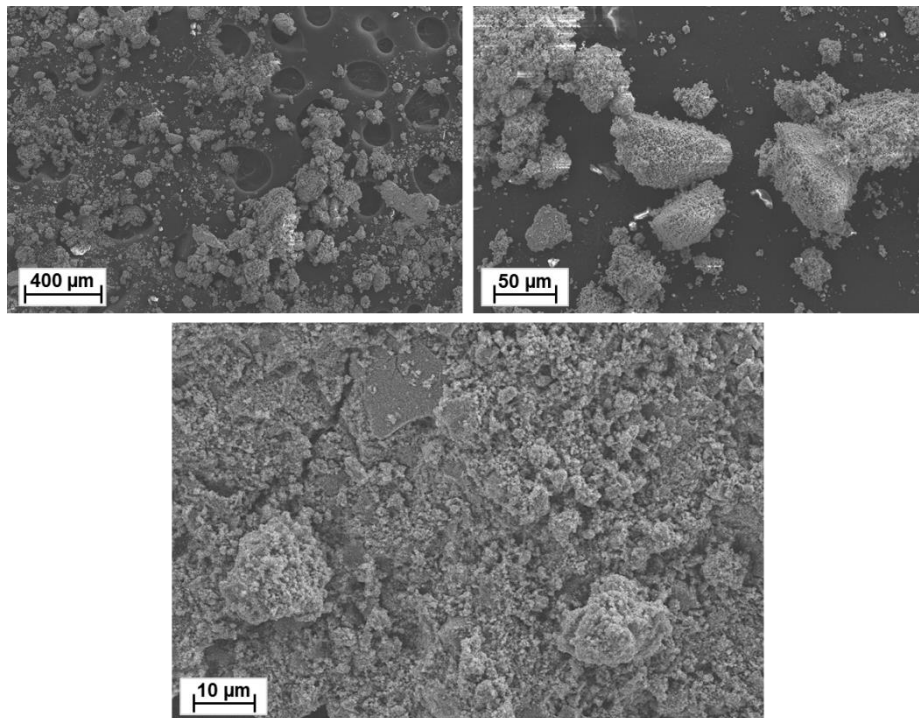


Figure 57. Images MEB du composé $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. La morphologie consiste en nanoparticules rondes agglomérées entre elles pour former des agrégats de quelques dizaines de μm .

C.2. Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques ont permis de comparer l'impact de la substitution de Li (Figure 58). Les cyclages galvanostatiques ont été effectués dans la fenêtre de potentiel 4,0-1,5 V, en considérant l'extraction d'un sodium en 5 heures (C/20). Le matériau $\text{Na}_3\text{LiMn}_2\text{O}_5$, qui donnait les meilleures performances électrochimiques, a également été cyclé à un régime plus rapide de C/4 (1 Na^+ en 1 heure).

Les profils de charge/décharge de ces trois composés sont similaires aux résultats de nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Une première charge jusqu'à 4,0 V permet l'extraction de 3, 2 et 2 Na^+ pour $\text{Na}_3\text{LiMn}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ et $\text{NaLi}_3\text{Mn}_2\text{O}_5$, respectivement, soit 300, 215 et 230 mAh/g. Cette première charge est suivie d'une importante capacité irréversible et la première décharge ne permet de réinsérer que 1,5, 0,6 et 0,8 Na^+ . Les 5 cycles de charge/décharge suivants permettent d'extraire et de réinsérer la même quantité de sodium. $\text{Na}_3\text{LiMn}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ et $\text{NaLi}_3\text{Mn}_2\text{O}_5$ donnent ainsi des capacités réversibles de 151, 64 et 92 mAh/g à C/20. A un régime de C/4, 2 Na^+ sont extraits de $\text{Na}_3\text{LiMn}_2\text{O}_5$ en 1^{ère} charge et la réversibilité s'effectue sur 1 sodium. La capacité réversible est donc de 100 mAh/g à la 5^{ème} charge.

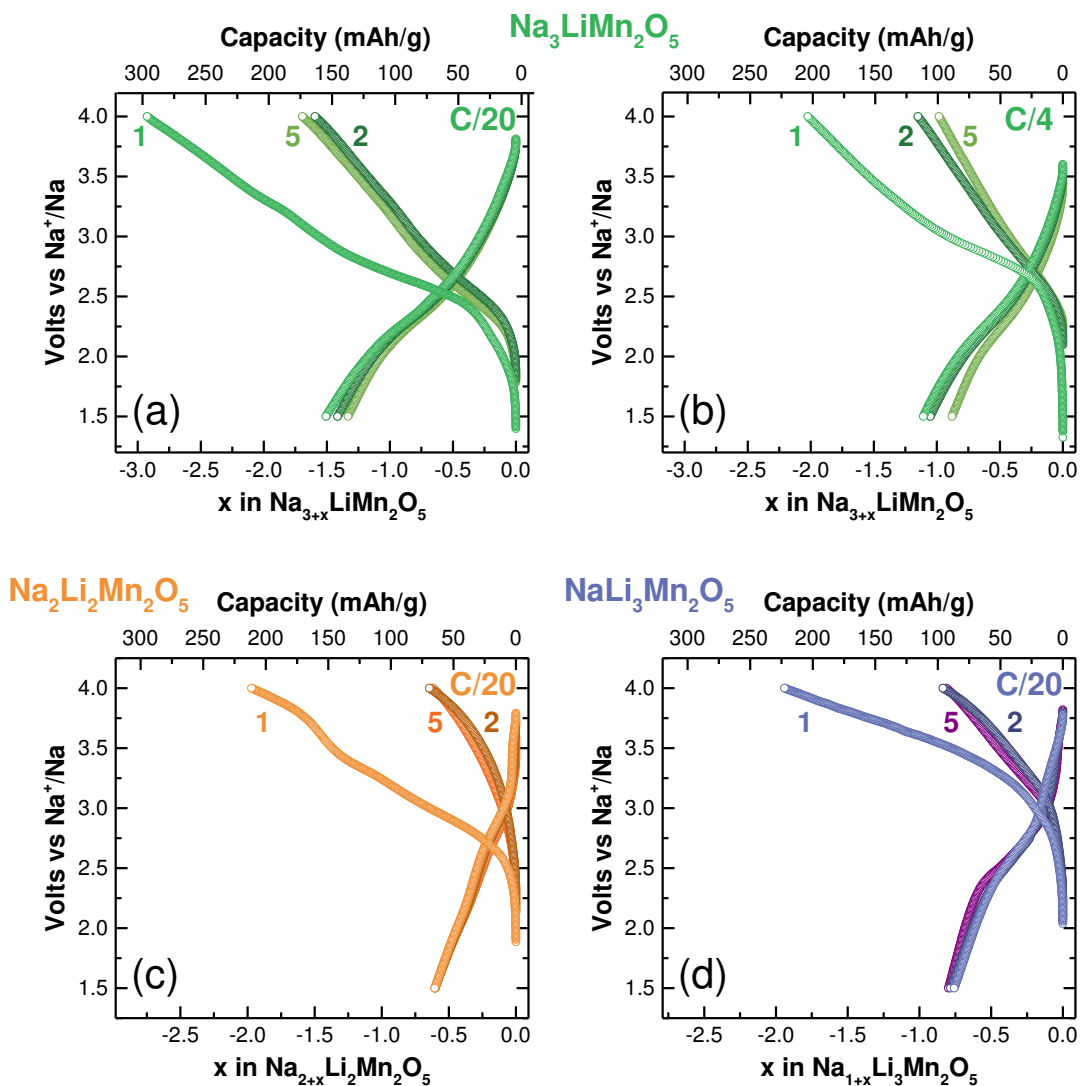


Figure 58. Comparaison des courbes galvanostatiques des phases nano- $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, réalisées entre 4,0 et 1,5 V à un régime de (a,c,d) C/20 et (b) C/4.

Notons que la présence mixte de lithium et de sodium au sein des composés rend les caractérisations électrochimiques relativement délicates. Lors de la première oxydation électrochimique, le lithium et le sodium pourraient, en effet, être extraits de manière indifférenciée. C'est notamment le cas pour le composé riche en lithium NaLi₃Mn₂O₅ dans lequel 2 e⁻/u.f. sont issus de la première charge. Or, ce composé ne contenant qu'un seul Na/u.f., un seul électron devrait être obtenu si l'on considère uniquement la participation du sodium. Les deux éléments alcalins sont donc susceptibles d'être extraits lors de la première oxydation électrochimique. Cependant, l'électrolyte et la contre-électrode sont uniquement constitués de sodium. La quantité de sodium en solution est donc très supérieure à la quantité de lithium. Nous pouvons alors supposer que lors de la 1^{ère} décharge et des cycles de charge/décharge suivants, le sodium est seul responsable de la capacité spécifique.

C.3. Le cas particulier de Na₂Li₂Mn₂O₅ de type rock-salt désordonnée

Comme nous l'avons vu précédemment, la phase Na₂Li₂Mn₂O₅ obtenue par mécano-synthèse possède une structure intermédiaire entre les structures rock-salt ordonnée et désordonnée. Nous avons donc repris l'étude de ce composé en réalisant, au préalable de la mécano-synthèse, une étape de synthèse en tube scellé à partir des mêmes précurseurs :



La synthèse a été effectuée à 600°C pendant 12 heures et a été suivie d'une trempe à l'air. La poudre est un mélange de α-NaMnO₂ et de Li₂O avec des traces de LiMn₂O₄ (Figure 59). Après cette première étape, on réalise une mécano-synthèse dans les mêmes conditions que précédemment, en bol de WC à 700 rpm pendant 20h. La phase Na₂Li₂Mn₂O₅ peut alors être affinée dans le groupe d'espace Fm-3m, caractéristique d'une rock-salt désordonnée, de paramètre a = 4,28 Å (Figure 59). La pré-étape de synthèse à l'état solide en tube scellé permet donc de favoriser la formation d'une structure de type désordonné dans le cas du composé Na₂Li₂Mn₂O₅.

Les performances électrochimiques ont alors été étudiées et comparées aux résultats précédents. Le cyclage galvanostatique a été réalisé dans les mêmes conditions (Figure 60), entre 4,0 et 1,5 V à un régime de C/20 (1 Na⁺ en 5 heures). A la différence des résultats précédents, ce matériau ne montre pas une forte capacité irréversible après la première charge. Les capacités de 1^{ère}, 2^{ème} et 5^{ème} charge sont de 88, 70 et 76 mAh/g, respectivement. Le cyclage, sur environ 0,7 Na⁺, suit un processus de solution solide. Cette capacité est comparable au matériau ayant uniquement été synthétisé par mécano-synthèse (courbe orange, Figure 58).

Les synthèses des autres compositions (Na₄, Na₃Li, et NaLi₃) avec les mêmes conditions, n'ont pas pu être faites pour le moment à cause d'une contamination de boîte à gants. Celles-ci seront réalisées prochainement pour voir l'effet de cette activation thermique préalable sur les structures et caractérisations électrochimiques.

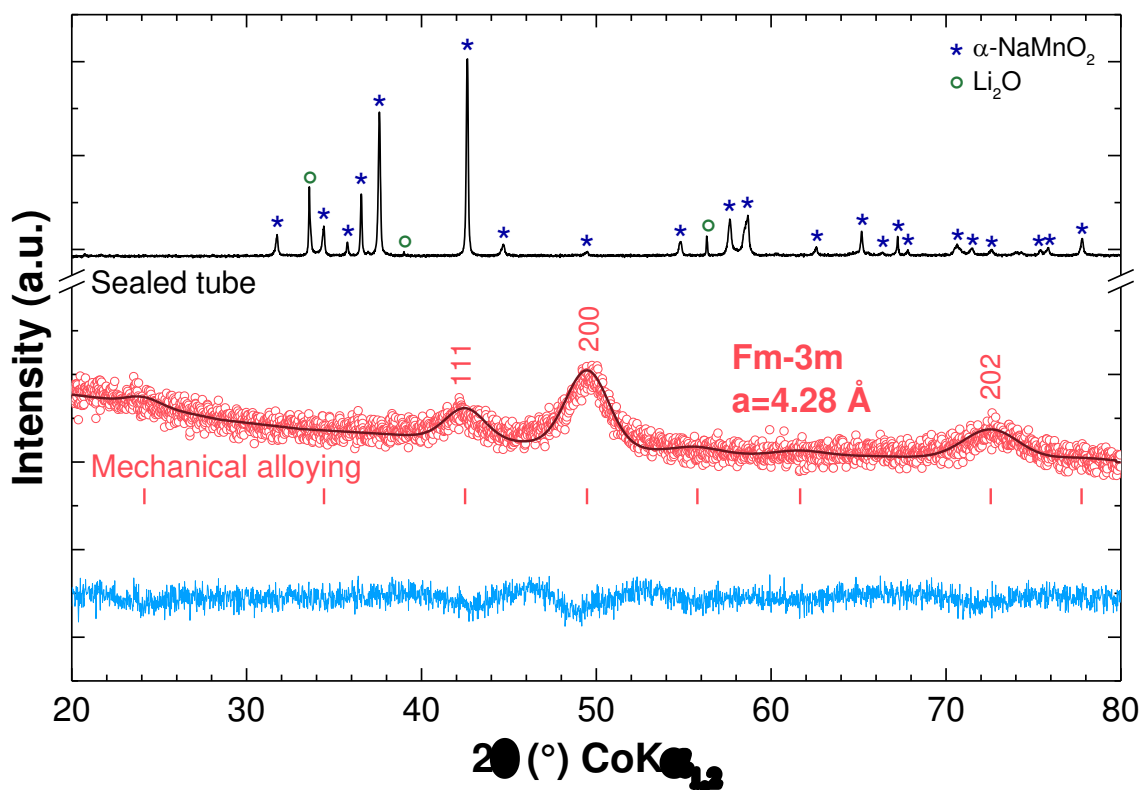


Figure 59. Diagrammes des rayons X du composé $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ après l'étape de synthèse en tubes scellés et après la mécano-synthèse. Les pics caractéristiques des phases $\alpha\text{-NaMnO}_2$ et Li_2O sont indiqués par des étoiles bleues et des cercles verts, respectivement. Le diffractogramme expérimental de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ après mécano-synthèse est présenté en points rouges, le diffractogramme simulé en ligne rouge foncé et la différence des deux en ligne bleue. Les traits rouges correspondent aux positions de Bragg de la structure Fm-3m .

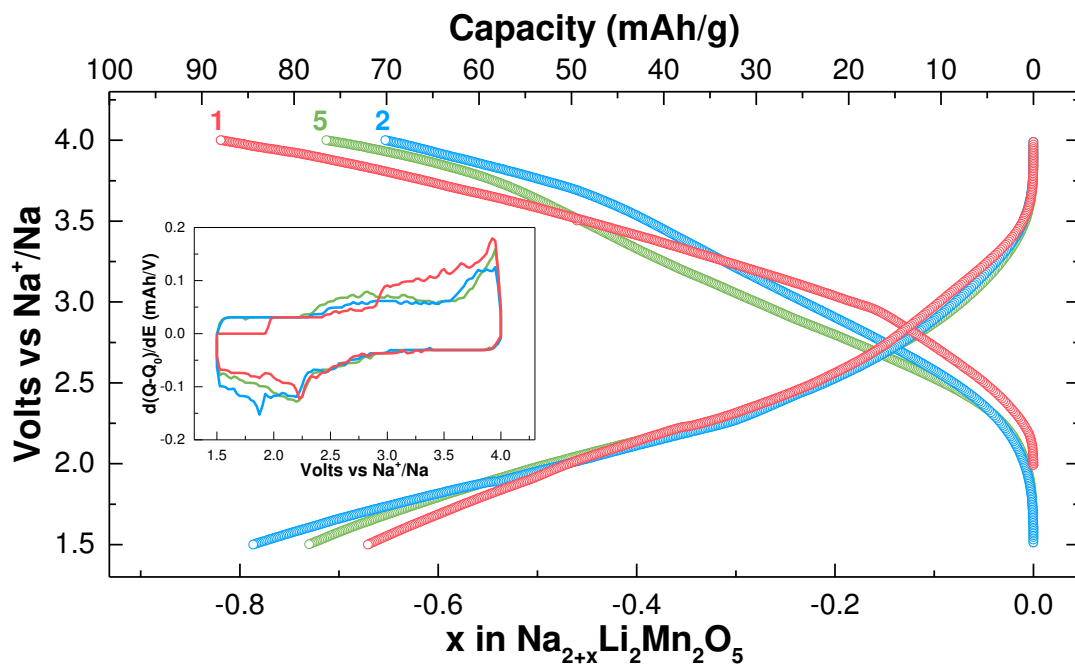


Figure 60. Cyclage galvanostatique de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ de structure RS désordonnée, réalisé dans la fenêtre de potentiel 4,0-1,5 V à un régime de C/20.

D. Discussion

Le choix de la méthode de synthèse permet d'obtenir deux phases de structures différentes mais de même composition $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Le matériau cristallisé de groupe d'espace $Fddd$ n'est pas de type rock-salt. En effet, les cations Mn et Na ne sont pas en coordination octaédrique. La phase micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ a une grande capacité irréversible qui pourrait correspondre à une activation du matériau lors de la première charge. Le matériau subirait de fortes transformations structurales, ce qui mènerait à la formation d'un nouveau composé permettant d'obtenir une capacité de 120 mAh/g. Le composé nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtenu par mécano-synthèse montre, quant à lui, des pics de diffraction des rayons X proches de la phase β - NaMnO_2 et cristallise donc dans le groupe d'espace $Pmmn$. Ce composé peut donc être décrit par une structure rock-salt ordonnée lacunaire en oxygène, dont la formule pourrait s'écrire $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5 \square$ ou $\text{Na}_2\text{MnO}_{3-\delta}$. Dans cette deuxième formulation, le δ correspond à 16% de lacunes d'oxygène. nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ pourrait alors correspondre à une structure de type Li_2MnO_3 , composée de couches d'octaèdres de sodium et de couches mixtes $[\text{Na}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ (Figure 61). Comme expliqué précédemment, la phase Na_2MnO_3 ne peut être stabilisée à cause des rayons cationiques r_{Na^+} et $r_{\text{Mn}^{4+}}$ très différents. La nanostructuration permettrait alors de stabiliser les lacunes d'oxygène et la structure rock-salt ordonnée.

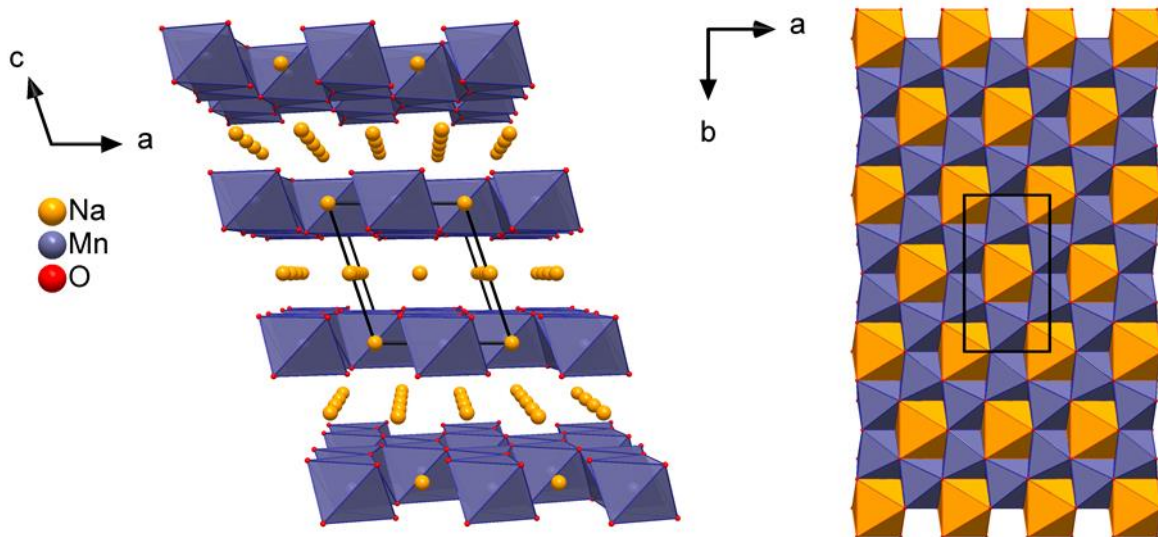


Figure 61. Structure possible du composé $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ nanostructuré, de type Li_2MnO_3 , selon les axes b et c.

Par électrochimie, les performances de nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sont améliorées par rapport à la phase microstructurée et permettent d'obtenir une capacité de l'ordre de 200 mAh/g en cyclage. Cette capacité est similaire à celle obtenue par Billaud et al. pour la phase lamellaire cristallisée β - NaMnO_2 de groupe d'espace $Pmmn$, dont les résultats ont été rapportés en détail dans la partie B.3.a du Chapitre I (page 26). Cependant, les formes des courbes électrochimiques sont très différentes. La phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ est marquée par un processus de type solution solide sur toute la fenêtre de potentiel alors que la phase cristallisée β - NaMnO_2 est caractérisée par un plateau à 2,7 V suivi d'un phénomène de solution solide avec deux autres plateaux intermédiaires, moins marqués, à 3,1 et 3,6 V. Il est également à noter que la stabilité en cyclage de β - NaMnO_2 semble meilleure. Ainsi, les phases nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et β - NaMnO_2 , malgré leur structure similaire, sont très différentes en électrochimie.

Puisque les diffractogrammes des rayons X des phases nano- NaMnO_2 et nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sont très similaires, nous pouvons supposer qu'une partie du précurseur Na_2O est présent sous forme amorphe et ne serait alors pas visible par DRX. Le Na_2O serait oxydé uniquement lors de la 1^{ère} charge et ne serait pas reformé dans les cycles suivants. Ceci pourrait expliquer la grande capacité irréversible. Cependant, l'existence du même type de capacité irréversible pour le composé nano- NaMnO_2 n'est pas en adéquation avec cette hypothèse, la nanostructuration seule n'explique pas totalement les performances électrochimiques. Une étude structurale plus approfondie est actuellement en cours pour comprendre les différences entre les composés nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et NaMnO_2 cristallisé. Une étude par diffraction des neutrons nous permettrait, par exemple, d'attester de la présence ou non de Na_2O nano.

Notons enfin que la capacité irréversible observée sur tous les composés de la famille $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ pourrait être vue comme une activation du matériau, avec la formation *in situ* d'un nouveau composé qui serait ensuite réduit et oxydé lors des cycles suivants. La phase $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ayant subi une pré-étape de synthèse en tubes scellés, serait, quant à elle, déjà activée. Sa capacité irréversible est donc beaucoup plus faible.

E. Conclusion et Perspectives

Le matériau $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ a donc été synthétisé par deux méthodes différentes. La synthèse classique, à l'état solide, permet d'obtenir la phase cristallisée de groupe d'espace Fddd et par mécano-synthèse, une structure de type rock-salt ordonnée Pmmn est obtenue pour la phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. En électrochimie, ces deux matériaux montrent des capacités importantes de 1^{ère} charge correspondant à l'extraction de tous les sodiums du composé (~ 380 mAh/g). Lors des cycles suivants, les capacités spécifiques sont de 120 et 200 mAh/g pour micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, respectivement.

Dans la phase micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, les atomes de Mn ne sont pas en coordination octaédrique mais en pyramide à base carrée MnO_5 . L'extraction de 4 Na/u.f. peut donc faire intervenir les couples redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Mn}^{5+}/\text{Mn}^{4+}$. Cependant, dans la phase nanostructurée et en considérant que ce matériau cristallise dans une structure de type rock-salt ordonnée, les atomes de Mn sont alors en coordination octaédrique. Dans cette configuration, le Mn^{5+} est très peu susceptible d'être stabilisé. Les 4 Na/u.f. extraits seraient alors issus de l'oxydation conjointe du Mn^{3+} en Mn^{4+} et d'une partie des atomes d'oxygène. Cette activité anionique pourrait alors être rendue possible par la présence des lacunes d'oxygène au sein du matériau. L'étude de la phase nano- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et des matériaux substitués par du Li est toujours en cours. Des caractérisations structurales plus approfondies sont en effet nécessaires pour mieux appréhender les mécanismes électrochimiques.

Finalement, l'étude de la phase cristallisée micro- $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ a permis de constater que les lacunes anioniques ordonnées, qui donnent le réseau Kagome, ne permettent pas de stabiliser l'activité redox de l'oxygène. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude d'un autre composé du système Na-Mn-O, le $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, qui possède des lacunes cationiques ordonnées.

Chapitre IV :

Étude de

$\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$

Table des matières

A. Synthèses et caractérisations structurales	105
B. Caractérisations physico-chimiques.....	107
B.1. Microscopie électronique	107
B.2. Magnétisme.....	109
B.3. Analyses thermogravimétriques.....	110
B.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique en température	112
C. Caractérisations électrochimiques	113
C.1. Réduction électrochimique depuis l'état initial jusqu'à 1,5 V.....	114
C.1.a. Cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,0 V	114
C.1.b. Techniques PITT et GITT en réduction.....	116
C.1.c. Diffraction des rayons X ex situ	117
C.1.d. Spectroscopie d'impédance électrochimique in situ	118
C.2. Réduction jusqu'au potentiel de 0,0 V.....	119
C.2.a. Réduction électrochimique.....	119
C.2.b. Simulation par réduction chimique	119
C.3. Oxydation électrochimique depuis l'état initial	121
C.3.a. Cyclage galvanostatique jusqu'à 4,7 V.....	121
C.3.b. Etude du plateau à 4,25 V par PITT et spectroscopie d'impédance.....	123
C.3.c. Simulation par oxydation chimique	124
D. Discussion	125
E. Conclusion et Perspectives	131

La phase Na₂Mn₃O₇ n'a jamais été étudiée comme cathode pour les batteries Na-ion contrairement à la phase Li₂Mn₃O₇ qui présente une capacité de 140 mAh/g au potentiel redox moyen de 3,2 V vs Li⁺/Li²²⁵. Une étude complète de la phase Na₂Mn₃O₇ est donc décrite ci-dessous.

A. Synthèses et caractérisations structurales

La phase Na₂Mn₃O₇, décrite pour la première fois par Jansen et Chang en 1985²⁰⁸, a été obtenue sous forme de monocristaux par synthèse hydrothermale dans une solution d'hydroxyde de sodium, à 595°C et sous 2 kbar de pression d'oxygène. Ce composé cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace P-1 avec les paramètres : a = 6,6191(1) Å, b = 6,8396(1) Å, c = 7,5282(4) Å, α = 105,7735(2)°, β = 106,8409(3)°, γ = 111,6316(1)° et un volume V = 274,40(2) Å³. Cette phase lamellaire est constituée de couches d'anions [Mn₃O₇]^{2-∞}, formées par des octaèdres de MnO₆ liés entre eux par les arêtes. Ces octaèdres sont cependant très distordus, avec des distances Mn-O comprises entre 1,83 et 2,01 Å. Les couches de [Mn₃O₇]^{2-∞} sont séparées par des cations Na⁺ (Figure 62a) et un site de manganèse sur sept est lacunaire de manière ordonnée, ce qui forme un réseau en nid d'abeille (Figure 62b). La première moitié des atomes de sodium sont en coordinance NaO₅ avec des distances Na-O comprises entre 2,24 et 2,66 Å. La seconde moitié forme des polyèdres NaO₆ dont les distances sont de 2,22 à 2,90 Å. En comparant ces distances à d'autres composés du système Na-Mn-O (Tableau 5), on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur mais selon une gamme plus élargie. Dans Na₂Mn₃O₇, les polyèdres de sodium ou de manganèse ne sont pas réguliers.

Formule	Na ₂ Mn ₂ O ₃	Na ₁₄ Mn ₂ O ₉	α-NaMnO ₂	β-NaMnO ₂	NaMn ₈ O ₁₆
Oxydation Mn	+2	+2	+3	+3	+3.88
Distances Na-O (Å)	2,33-2,45	2,32-2,47	2,31-2,47	2,13-2,39	2,47
Distances Mn-O (Å)	2,00-2,14	2,08-2,09	1,96-2,30	2,13-2,39	1,84-2,02

Tableau 5. Distance Na-O et Mn-O pour cinq composés du système Na-Mn-O.

Afin d'obtenir Na₂Mn₃O₇, différentes synthèses ont été testées. Dans un premier temps, nous avons réalisé une synthèse à l'état solide sous flux d'O₂ à 600°C pendant 4h avec différents précurseurs. Pour le sodium, nous avons choisi Na₂CO₃, NaNO₃ et Na₂SO₄ et pour le manganèse, MnCO₃ et MnO₂. A l'exception de Na₂SO₄, tous les précurseurs ont permis d'obtenir Na₂Mn₃O₇. Cependant, avec NaNO₃ et MnCO₃, le composé semblait mieux cristallisé. Cette cristallinité plus importante pourrait s'expliquer par la structure similaire de ces précurseurs qui permettrait une meilleure réactivité. En effet, NaNO₃ et MnCO₃ cristallisent tous les deux dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace R-3c. L'effet de recuits supplémentaires a ensuite été étudié sur cette phase. Par étapes successives à 600°C pendant 4h sous flux d'O₂ et également sous pression d'oxygène de 100 bar à 600°C pendant 24h. Aucun changement n'a été observé sur le diagramme des rayons X avant et après recuits.

Dans un deuxième temps, et pour se rapprocher des conditions de synthèse utilisées par Jansen et Chang²⁰⁸, nous avons réalisé une série de synthèses hydrothermales et par co-précipitation. Celles-ci n'ont cependant pas permis l'obtention de Na₂Mn₃O₇. Une explication détaillée de ces synthèses est donnée dans le Chapitre II de cette thèse.

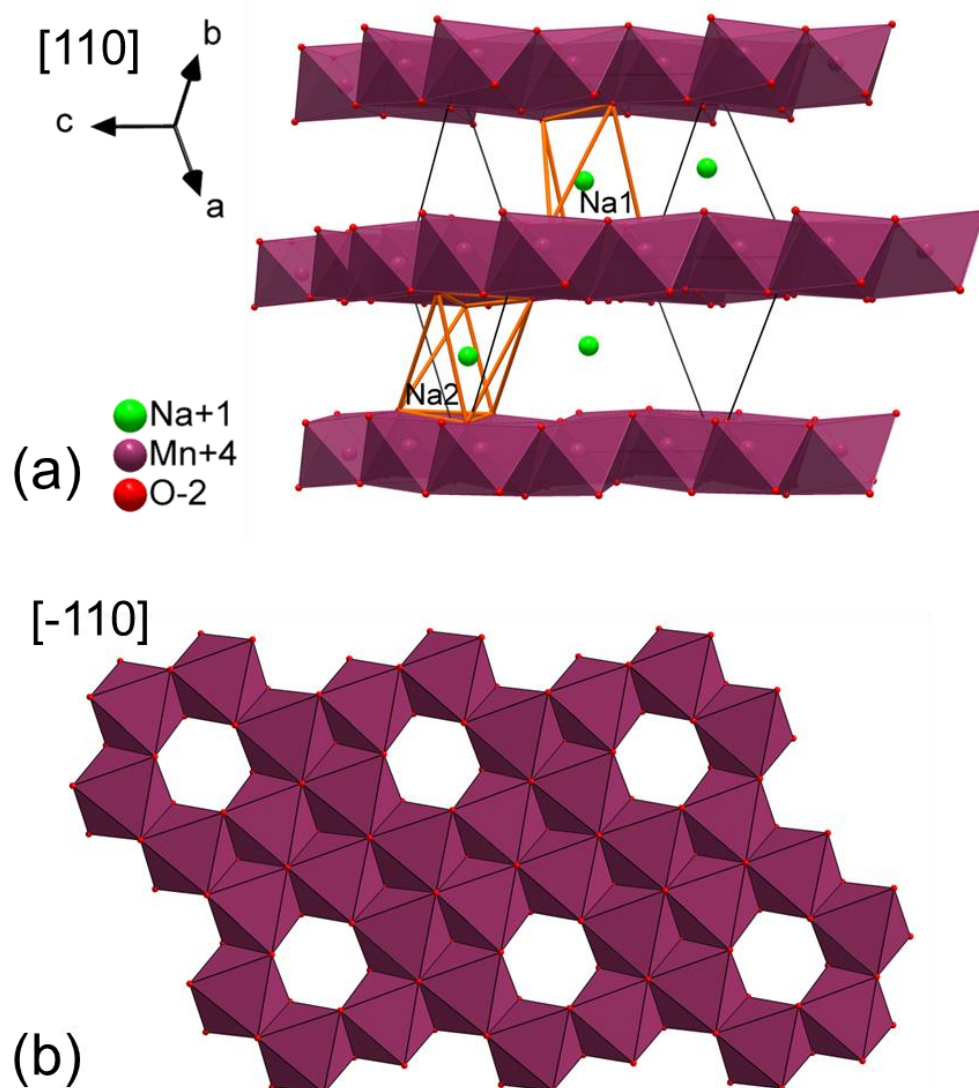
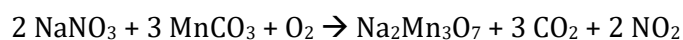


Figure 62. (a) Structure de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ représentée selon la direction $[110]$ avec les polyèdres de sodium NaO_5 et NaO_6 représentés en orange. (b) Réseau nid d'abeille des polyèdres de Mn^{4+} formant des feuillets $[\text{Mn}_3\text{O}_7]^{2-}$.

Pour obtenir la phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, nous avons donc suivi une synthèse conventionnelle, à l'état solide, sous flux d' O_2 à 600°C pendant 4h à partir des précurseurs suivants :



Le composé obtenu sous forme de poudre brune est peu cristallisé et révèle une orientation préférentielle selon la direction $[1-10]$ comme nous pouvons l'observer sur le diagramme de DRX (Figure 63).

Le pic de diffraction principal, correspondant à la distance inter-réticulaire, pourrait également être indexé dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$, correspondant à une phase hexagonale de type P2. Le matériau $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$, dont la composition est proche de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, cristallise notamment dans ce groupe d'espace²²⁶. Pour faciliter la comparaison, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ peut également s'écrire sous la forme $\text{Na}_{4/7}[\text{Mn}_{6/7}\square_{1/7}]\text{O}_2$ (ou $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_{2.33}$). Cette formulation permet de mettre en avant le caractère lacunaire de ce composé. Cependant, les affinements de type Le Bail et Rietveld réalisés avec ce groupe d'espace ont donné des résultats moins en

adéquation avec le diagramme expérimental. Des résultats similaires ont également été obtenus avec le groupe d'espace $R3m$ de $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ ²²⁵. Ainsi, malgré le caractère peu cristallisé du composé, le groupe d'espace P-1 est le seul permettant l'indexation du diagramme de diffraction des rayons X.

De plus, des caractérisations physico-chimiques ont permis de confirmer la composition et la structure du matériau.

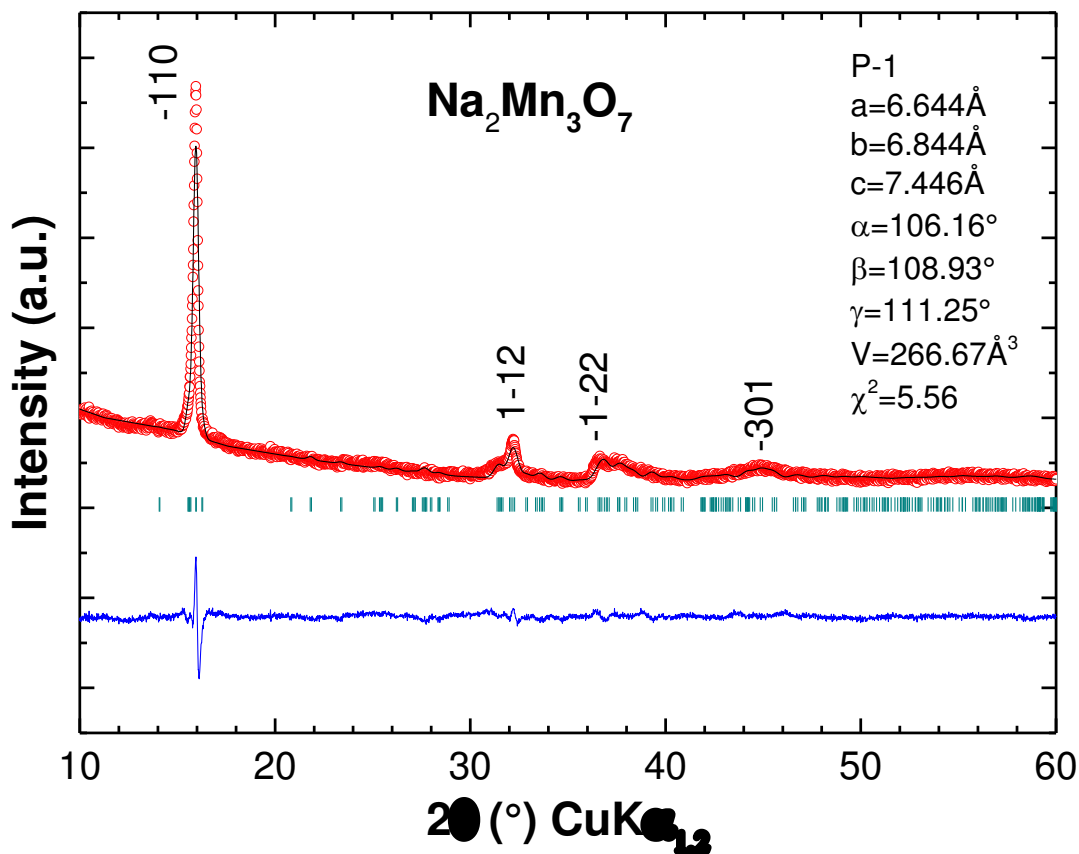


Figure 63. Diagramme DRX avec affinement Le Bail du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

B. Caractérisations physico-chimiques

Le degré d'oxydation de ce matériau mesuré par analyse iodométrique a confirmé un état d'oxydation du manganèse de $+3,98(0,05)$. Par analyse ICP, un ratio atomique Na/Mn de 0,66808 est obtenu. La formule brute de ce composé est donc $\text{Na}_{2,00(2)}\text{Mn}_3\text{O}_7$. Dans la suite de l'étude, la composition $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, de masse molaire 322,79 g/mol, est considérée.

B.1. Microscopie électronique

Plusieurs morphologies différentes (Figure 64a) ont été observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour le matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$:

- des particules rondes d'une taille comprise entre 100 et 500 nm, qui forment des agrégats de 1 à 3 μm ,
- des plaquettes d'une longueur de 0,5-1,5 μm et d'une épaisseur de 100 à 200 nm,
- des aiguilles de 0,5 à 1,0 μm de longueur.

Cependant, d'après le contraste de composition (analyse EDX, Figure 64b), l'échantillon est très homogène quelle que soit la morphologie.

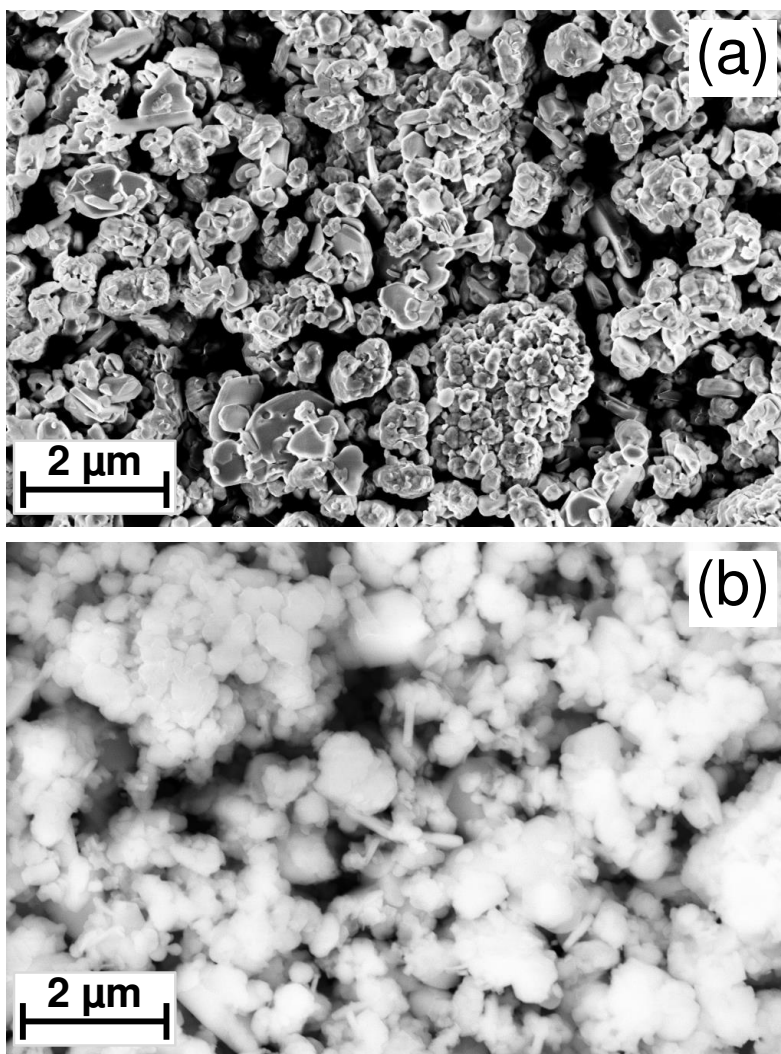


Figure 64. Images MEB (a) en contraste de morphologie et (b) en contraste de composition.

La Figure 65a met en évidence les feuillets de $[\text{Mn}_3\text{O}_7]^{2-\infty}$ observés par microscopie électronique à transmission. La distance mesurée entre ces couches de 5,59 Å correspond à la direction [1-10] de la structure (5,56 Å, Figure 65b). Sur le diagramme de diffraction électronique du plan 001 (Figure 65c), on distingue des tâches intenses (losange bleu) correspondant au réseau des plans $[\text{Mn}_3\text{O}_7]^{2-\infty}$ et des tâches moins intenses (losange orange) concordant avec la surstructure issue des lacunes ordonnées de Mn. Ces deux structures dans le réseau réel²²⁷ sont reportées Figure 65d.

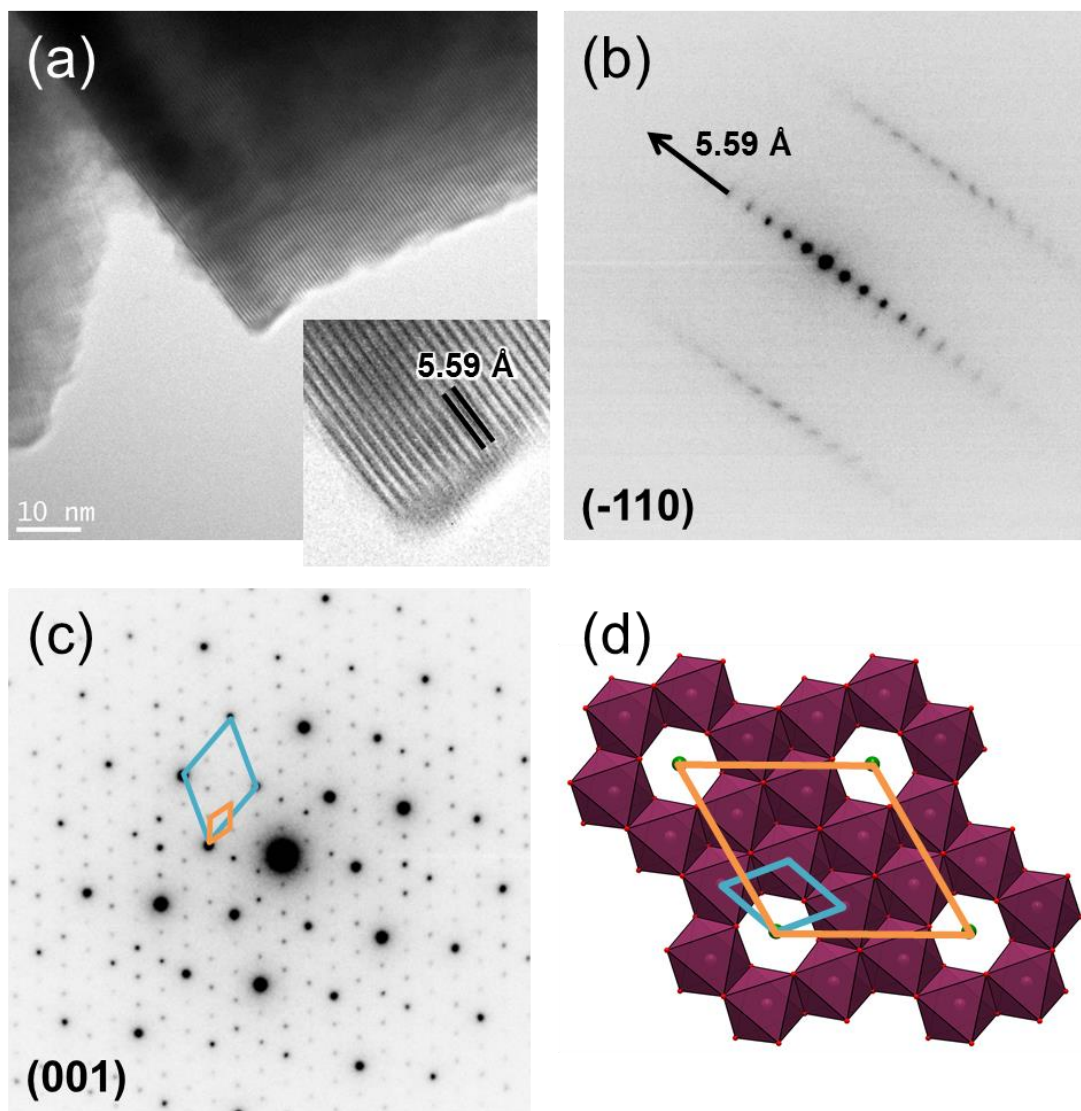


Figure 65. (a) Image MET mettant en évidence les feuillets d'octaèdres de Mn et (b) la diffraction électronique associée. (c, d) Diagramme de diffraction électronique permettant de mettre en avant la surstructure du réseau nid d'abeille.

B.2. Magnétisme

La mesure de susceptibilité magnétique réalisée sous un champ de 1 T entre 5 et 400 K permet d'observer deux transitions (Figure 66a). La première à une température de 20 K et la seconde, plus large, à une température de 100 K.

Un affinement de type Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique entre 300 et 380 K (Figure 66b) permet d'obtenir le moment effectif du manganèse dans notre composé que l'on compare avec le moment effectif théorique du Mn^{4+} . Le comportement paramagnétique du composé est confirmé par la courbe $M(H)$ présentée en insert Figure 66b.

On obtient ainsi :

$$\mu_{\text{eff,exp}} = 3,86 \mu_{\text{B}}/\text{ion Mn}$$

$$\mu_{\text{eff,theo}} = 3,87 \mu_{\text{B}}/\text{ion Mn}^{4+}$$

On confirme ainsi le degré d'oxydation 4+ du manganèse dans notre composé $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. De plus, la température de Néel $T_N = -155 \text{ K}$ indique un état antiferromagnétique sous la transition large à 100 K.

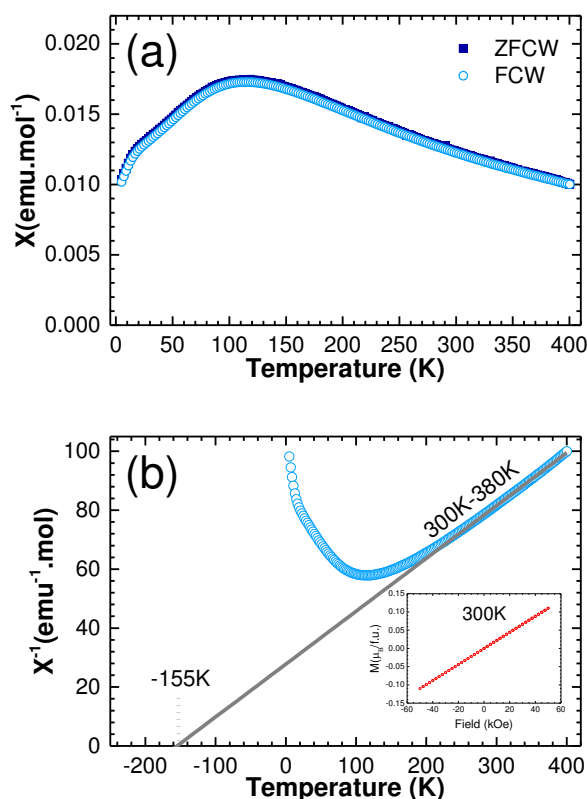


Figure 66. (a) Susceptibilité magnétique vs température et (b) courbe $\chi^{-1}(T)$ permettant une régression linéaire de 300 à 380 K. La courbe $M(H)$ en insert permet de confirmer le domaine paramagnétique à 300 K.

B.3. Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques (TGA pour *ThermoGravimetric Analysis*), couplées à de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) sous différentes atmosphères, ont permis d'évaluer la stabilité de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ en fonction de la température.

Sous Argon (Figure 67a), la phase se décompose à partir de 480°C , avec le sommet d'un pic exothermique à 553°C . La perte de masse associée, de 4,60%, correspond à la perte d'un oxygène avec la formation de $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ et de MnO_2 selon la réaction suivante :



Sous atmosphère réductrice ($\text{Ar} + 5\% \text{ H}_2$) (Figure 67b), le Mn^{4+} se réduit en Mn^{3+} et Mn^{2+} avec la formation de NaMnO_2 et MnO . La décomposition du composé débute à 260°C et s'accompagne d'une réaction endothermique dont le maxima du pic est à 384°C . Ici, la perte de masse de 9,20% correspond à la perte de 2 oxygènes :



Enfin, lorsque l'on se place sous O₂ (Figure 67c), la décomposition débute à 630°C. Celle-ci est associée à deux pics exothermiques fins et très proches dont les maxima se trouvent à 643 et 653°C. Dans ce cas, la perte de masse est de 3,91%, correspondant à la perte de 0,86 oxygènes, d'après la réaction suivante :

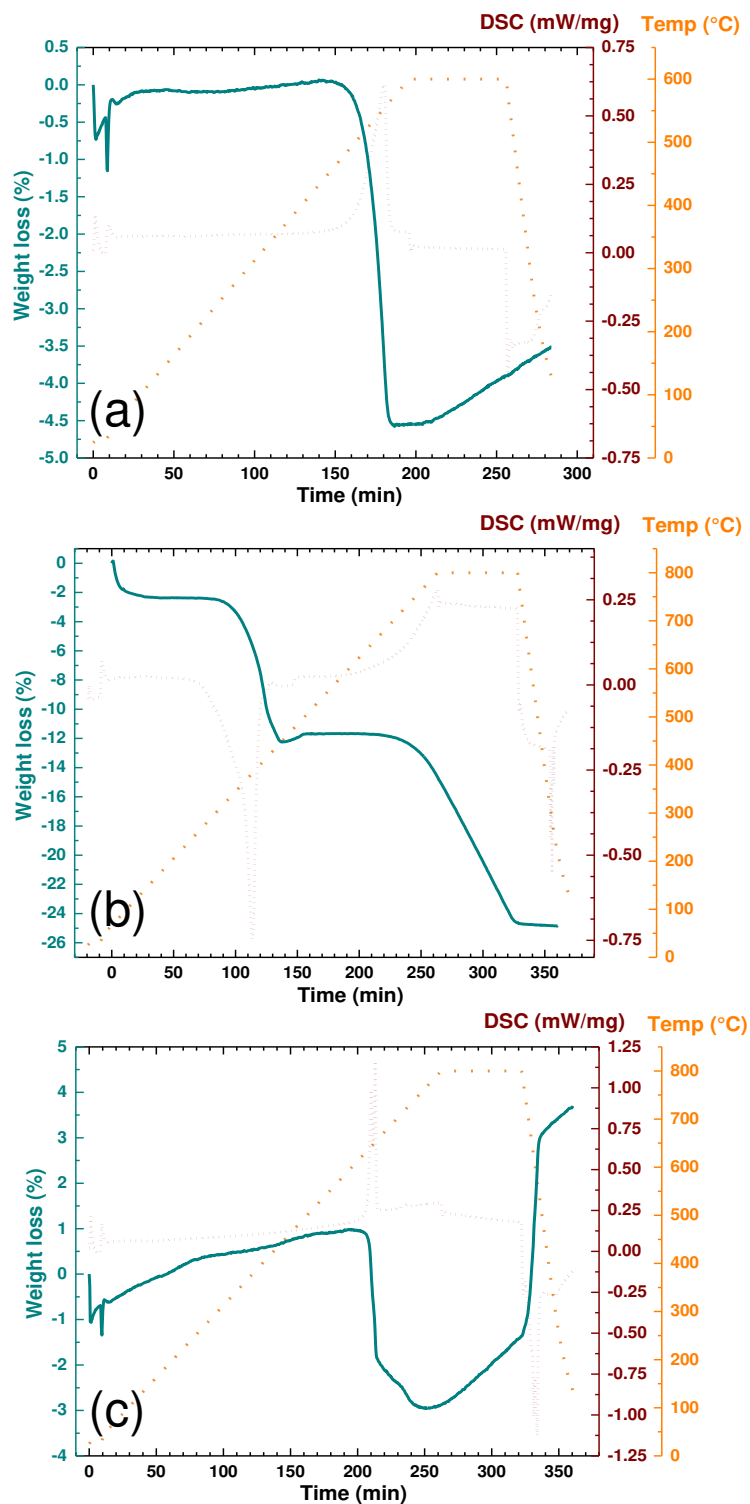
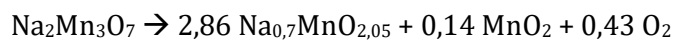


Figure 67. TGA/DSC de Na₂Mn₃O₇ sous différentes atmosphères : (a) Ar, (b) Ar/H₂ 5% et (c) O₂.

B.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique en température

Le $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ étant stable à l'air, des mesures d'impédances ont été effectuées sous air (Figure 68a) et sous argon (Figure 68b) de 300 à 600 K, par pas de 20 K.

Sous air, le matériau subit une perte de conductivité lors de l'augmentation de la température. A 300 K, la conductivité est de $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et diminue progressivement jusqu'à $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 360 K (Figure 68a). Entre 360 et 400 K, celle-ci augmente lentement pour atteindre $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. A partir de 400 K, elle augmente avec l'élévation de la température jusqu'à atteindre $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600 K. L'évolution de la conductivité suit une loi d'Arrhénius entre 400 et 600 K, caractérisée par une énergie d'activation $E_a = 0,274 \text{ eV}$. La perte de conductivité entre 300 et 360 K est issue de la perte d'humidité en surface qui générerait une conduction protonique. Celle observée à partir de 400 K, supérieure à la température d'évaporation de l'eau de surface, relève quant à elle, uniquement de la conductivité intrinsèque de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

Sous Ar, il n'y a pas de présence d'eau qui pourrait s'adsorber à la surface du matériau. De ce fait, la conductivité, initialement de $5,1 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300 K, augmente avec la température jusqu'à $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600 K (Figure 68b). L'énergie d'activation est ici $E_a = 0,262 \text{ eV}$. La conductivité du matériau est donc sensiblement la même sous atmosphère d'argon ou sous air. La seule différence de conductivité, entre 300 et 400 K, provient de la présence d'eau en surface. La conductivité ionique de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ est confirmée par la présence d'une diffusion de Warburg aux basses fréquences (Figure 68d). Notons que des mesures en courant continu ont été réalisées par la technique des 4 pointes (pour limiter les erreurs sur les résistances de contact) et les valeurs de résistivité étaient supérieures à la limite de détection de l'appareil ($>10^6 \Omega$). La contribution électronique à la conductivité totale peut donc être considérée comme négligeable.

En observant l'évolution de la conductivité sous Ar, la régression linéaire peut être affinée en deux régressions distinctes. La première entre 300 et 500 K et la deuxième entre 500 et 600 K. Nous obtenons ainsi deux énergies d'activation : 0,236 eV pour la zone 300-500 K et 0,371 eV pour la zone 500-600 K (Figure 68c). Il convient de noter qu'aucune différence n'a été observée au niveau de la structure du composé à 500 K. La faible cristallisation du composé rend cependant l'observation d'une telle différence difficile en DRX. Ces deux énergies d'activation différentes pourraient être dues à un chemin de conduction légèrement différent avant et après 500 K.

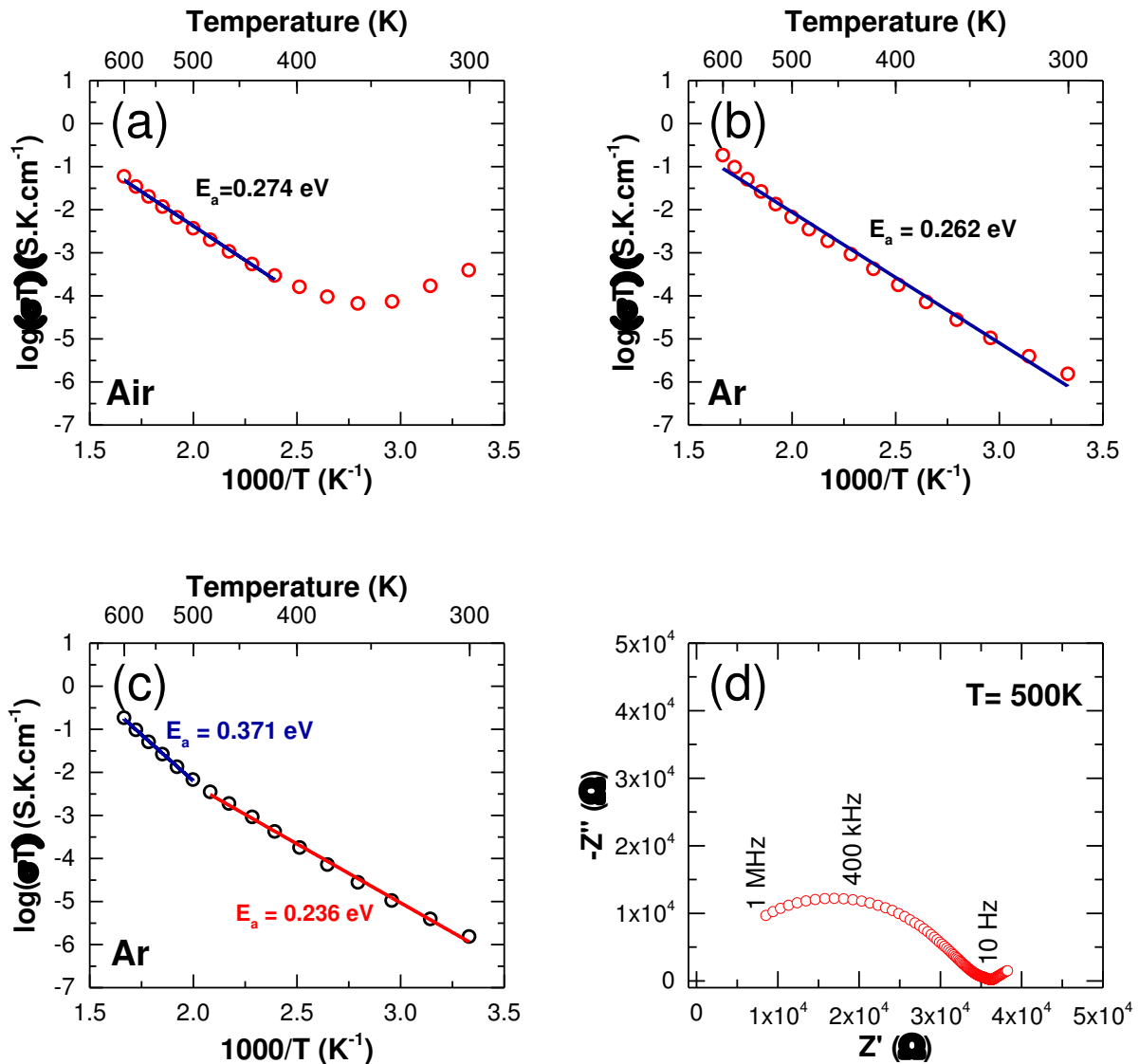


Figure 68. Evolution de la conductivité en fonction de la température (a) sous air et (b) sous Ar. (c) Evolution de la conductivité de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ sous Ar. (d) Diagramme de Nyquist à 500 K.

C. Caractérisations électrochimiques

La caractérisation électrochimique de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ a été effectuée en cellule Swagelok. Le matériau a été mélangé à 50% en masse de Carbone au ball-milling pendant 1h30 à une vitesse de 250 rpm afin de permettre une bonne conduction électronique. Du sodium métallique a été utilisé comme électrode négative. Enfin, ces deux électrodes sont séparées par deux séparateurs en fibre de verre imbibés d'électrolyte. L'électrolyte utilisé est du NaClO_4 à 1 mol/L dans le carbonate de propylène (PC).

C.1. Réduction électrochimique depuis l'état initial jusqu'à 1,5 V

C.1.a. Cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,0 V

Les profils de décharge/charge de ce composé ont été effectués par un cyclage galvanostatique à C/20 (1 Na^+ en 10 heures) dans la fenêtre de potentiel 1,5-3,0 V vs Na^+/Na . À partir de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, 2 $\text{Na}/\text{u.f.}$ (160 mAh/g) sont réversiblement extraits et insérés (Figure 69). Cette capacité est similaire à celle des composés NaMnO_2 dans la fenêtre de potentiel 2,0-3,0 V. Le profil de décharge/charge est marqué par la présence d'un plateau à 2,1 V en décharge et à 2,2 V en charge avec des largeurs à mi-hauteur fines de 15 mV et 22 mV, respectivement (Figure 69). Le potentiel du phénomène d'oxydation augmente au fur et à mesure du cyclage, ce qui se traduit par une légère augmentation de la polarisation. Cette dernière est de 100 mV au premier cycle et de 120 mV au cinquième. Les potentiels redox sont en accord avec le couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Nous pouvons également noter que dans le cas de $\beta\text{-NaMnO}_2$, un plateau à 2,7 V (avec une polarisation de 150 mV) est associé à une transition de phase entre deux structures similaires dont une correspond à une structure déformée de Jahn-Teller et la seconde à une structure non-déformée. Au vu des courbes galvanostatiques, nous n'avons pas l'apparition de ce phénomène dans $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

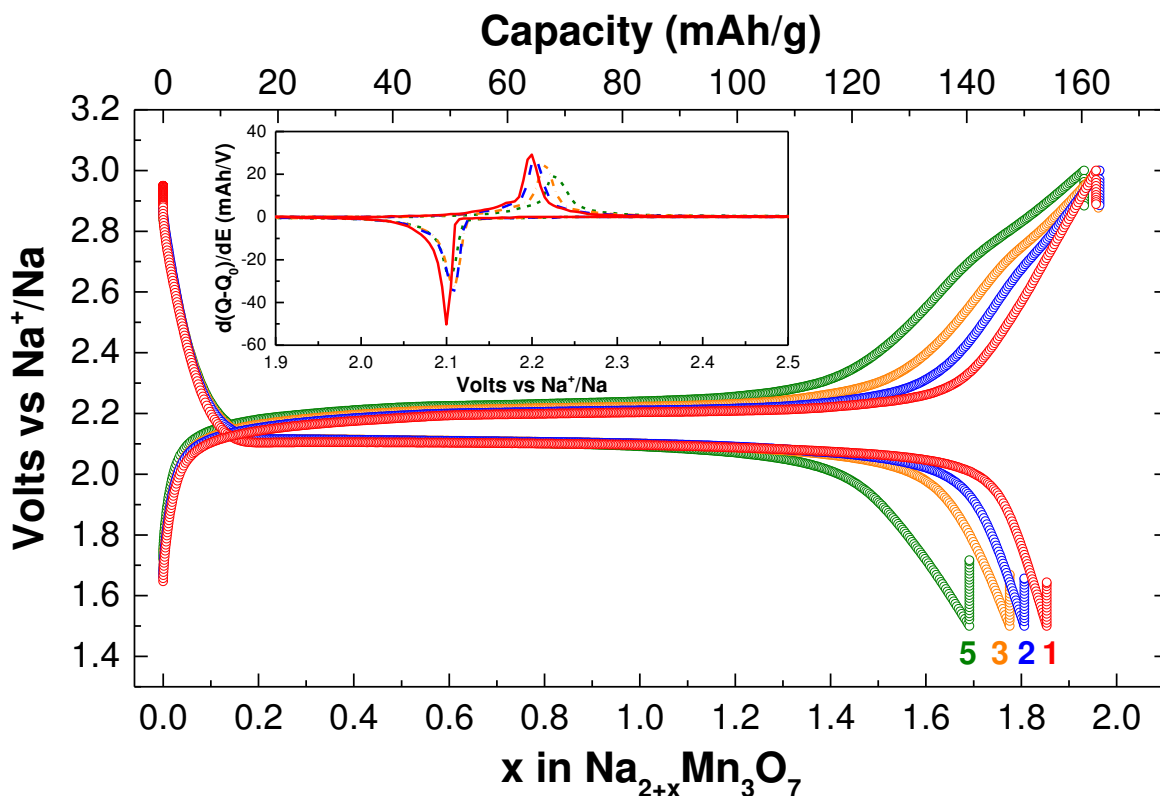


Figure 69. Profil de tension du matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ entre 1,5 et 3,0 V à un régime de C/20 et courbes dérivées.

Le tracé de la capacité de décharge par rapport au nombre de cycles indique une légère diminution de la capacité réversible atteignant 130 mAh/g après 10 cycles pour un régime de C/20 (Figure 70). Une diminution de celle-ci est également observée à des régimes plus élevés, 110 mAh/g à C/10, 80 mAh/g à C/4 et 40 mAh/g à C/2 avec des polarisations de 200 mV, 500 mV et 700 mV, respectivement.

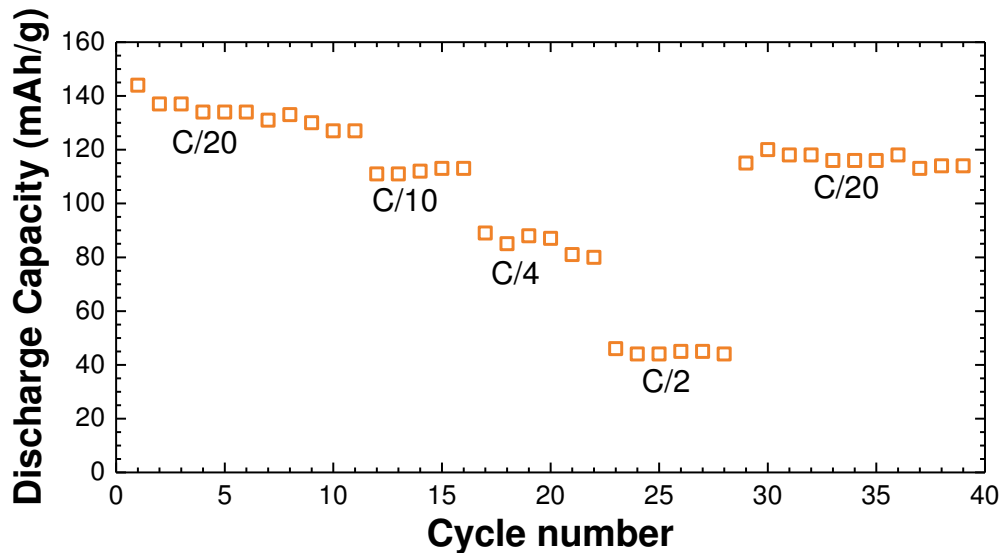


Figure 70. Evolution de la capacité en fonction du régime.

Dans le but d'optimiser les performances électrochimiques et de limiter cette perte de capacité à des régimes plus élevés, une réduction de la taille des particules a été réalisée. En effet, des particules plus petites permettent une plus grande surface spécifique et un chemin de diffusion du sodium plus court, ce qui pourrait accroître les capacités. Le matériau a donc subi un traitement mécanique de ball-milling à 500 rpm pendant 4 heures. Un élargissement des pics de diffraction est observé, caractéristique d'une diminution de taille de particules (Figure 71a). Le premier cycle du matériau broyé est présenté Figure 71b. Celui-ci ne donne plus de plateau à 2,1 V mais au contraire un caractère de type solution solide. De plus, 0,5 Na sont insérés, soit une capacité de décharge de 40 mAh/g à un régime de C/100. Le matériau broyé donne donc une capacité inférieure au matériau initial. Le broyage mécanique diminue la taille des cristallites et génère également des défauts dans le matériau et ceci semble être néfaste pour les propriétés électrochimiques de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Ce phénomène pourrait être dû au blocage de chemins de diffusion.

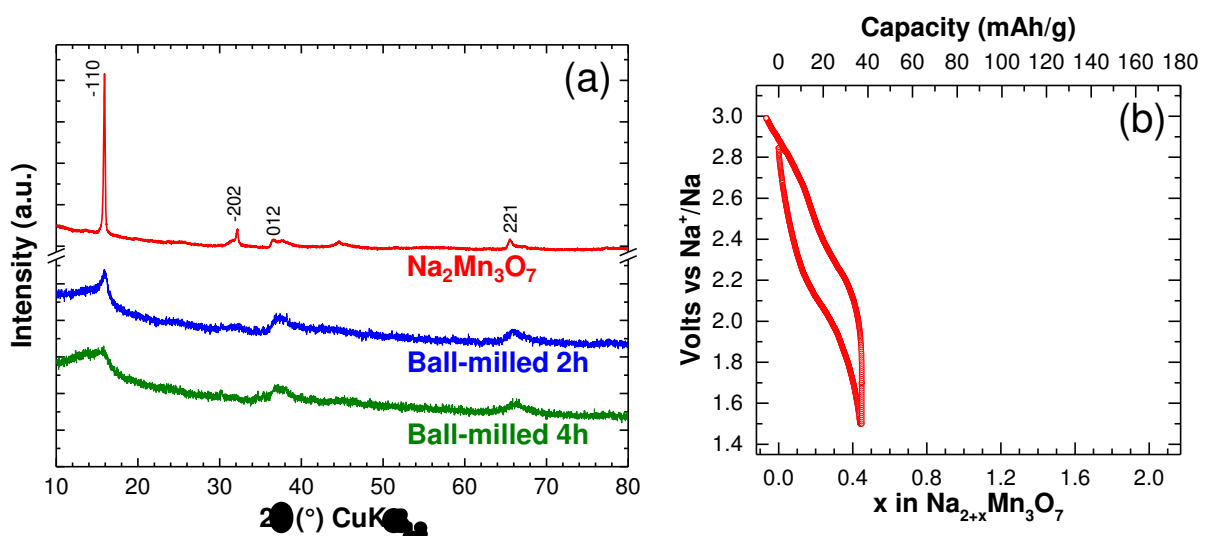


Figure 71. (a) Comparaison des diagrammes de DRX des composés as-prepared, broyé 2h et broyé 4h, respectivement en rouge, bleu et vert. (b) Premier cycle de décharge/charge pour le matériau broyé 4h au ball-milling entre 1,5 et 3,0 V à un régime de C/100.

C.1.b. Techniques PITT et GITT en réduction

Les plateaux de décharge et charge, à 2,1 V et 2,2 V respectivement, sont caractéristiques d'un domaine biphasique. Ceux-ci ont été caractérisés plus précisément par techniques de titrage galvanostatique intermittent (GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique) et de titrage potentiostatique intermittent (PITT : Potentiostatic Intermittent Titration Technique). La méthode GITT permet de mettre en valeur le processus biphasique et ainsi d'accéder au potentiel d'équilibre de réduction de 2,15 V (Figure 72a). La faible polarisation de 100 mV est également bien visible avec cette technique. La courbe de PITT révèle, quant à elle, une réponse de type « bell shape » (forme de cloche) du courant pour $0,05 < x < 1,5$ ($\text{Na}_{2+x}\text{Mn}_3\text{O}_7$) à partir du potentiel de 2,15 V (Figure 72b). Ceci indique donc une transition du premier ordre entre le composé initial et un second composé et confirme que le processus réversible d'oxydation/réduction est biphasique. En effet, la réponse chrono-ampérométrique du système pour chaque potentiel imposé donne accès à l'évolution de la cinétique du système. L'évolution actuelle sur la charge et la décharge (« bell shape ») est directement proportionnelle à la zone de l'interface entre les deux phases (processus de croissance d'une phase par rapport à une autre).

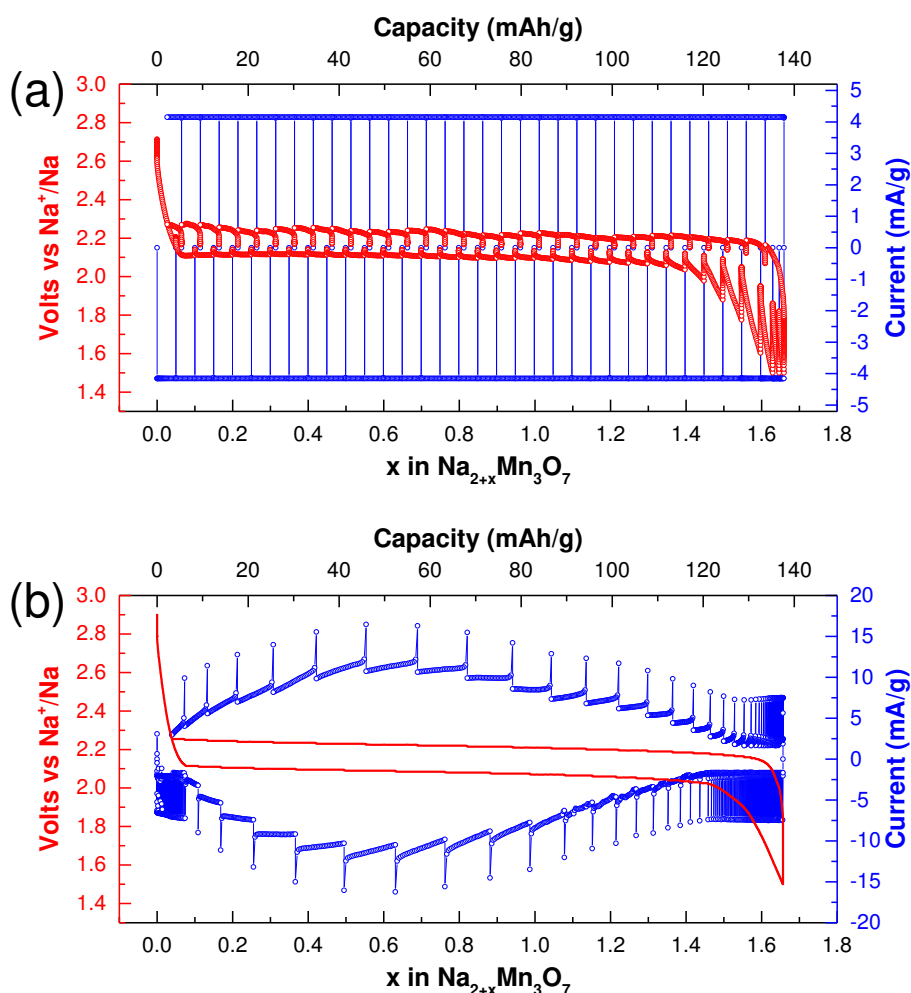


Figure 72. (a) Mesure de GITT à un régime de $C/40$ pendant 1h avec un temps de relaxation de 3h et (b) mesure de PITT par pas de potentiel de 5,0 mV pendant 1h avec une limitation de courant équivalente à un courant galvanique $I_{\text{lim}} = I_c/100$.

Ainsi, deux sodiums peuvent être réversiblement intercalés dans $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et ce processus électrochimique permet d'obtenir une phase (dite réduite) de composition $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$. Cette nouvelle phase, de composition nominale $\text{Na}_{4,2(2)}\text{Mn}_3\text{O}_7$ déterminée par ICP, a donc une valence mixte du manganèse, d'état d'oxydation global 3,33+. Ceci suggère que le nombre de cations pouvant être insérés dans la phase initiale est le paramètre clé pour permettre de stabiliser la structure. Le composé réduit possède ainsi autant de cations que d'anions, ce qui peut laisser supposer à l'apparition d'une structure type « rock-salt ». Notons que dans la phase de départ, les ions manganèse sont localisés en sites octaédriques, comme c'est le cas pour les cations et les anions dans la structure rock-salt. Pour satisfaire à cette structure, les couches d'octaèdres de Mn seraient donc maintenues et une réorganisation de la structure permettrait l'obtention d'octaèdres de sodium en remplacement des polyèdres NaO_5 .

C.1.c. Diffraction des rayons X ex situ

Afin de déterminer électrochimiquement la structure et la composition de la phase réduite, le cyclage de certaines batteries a été stoppé au potentiel de 1,5 V lors de la première décharge et le matériau a été récupéré. Pour ce faire, la batterie est ouverte en BAG sous atmosphère d'Ar et le matériau est lavé à l'acétonitrile plusieurs fois. Une diffraction des rayons X est ensuite réalisée sous vide pour éviter toute décomposition du matériau. De fortes variations d'intensité pour quelques réflexions sont observées pour ce composé réduit et indiquent la formation d'une nouvelle phase. La structure de cette phase réduite n'a cependant pas été résolue à cause de la faible cristallinité du composé.

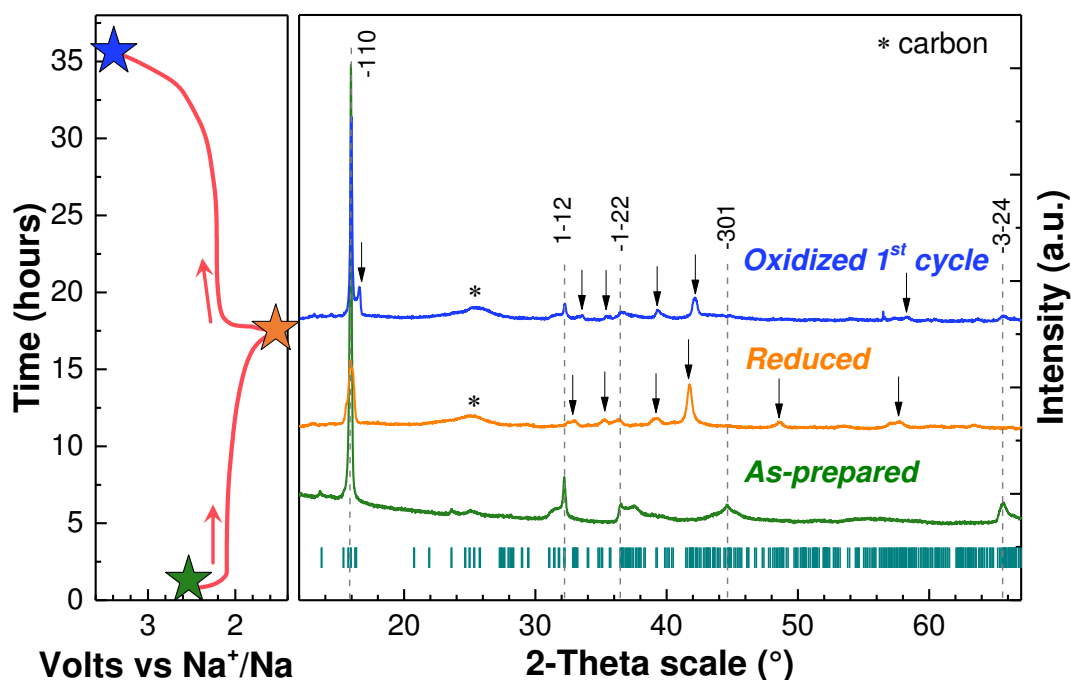


Figure 73. Diffraction des rayons X du matériau as-prepared ($\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$), de la phase réduite à 1,5 V ($\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$) et du matériau réoxydé à 3,5 V ($\text{Na}_{2,5}\text{Mn}_3\text{O}_7$) respectivement en vert, orange et bleu et la courbe de décharge/charge associée.

Le matériau a également été récupéré après le premier cycle de charge/décharge d'une batterie. Il a donc été réduit jusqu'à 1,5 V puis oxydé jusqu'à 3,5 V. Le diagramme de diffraction des

rayons X de ce composé est très semblable au matériau as-prepared avec notamment les quatre pics indexés (-110), (1-12), (-1-22) et (-301) (Figure 73). Les pics de diffraction correspondants au matériau réduit sont également présents. Après un cycle de décharge/charge, on semblerait donc être en présence d'un mélange des phases as-prepared et réduite (ce qui confirme d'ailleurs la réaction biphasique).

C.1.d. Spectroscopie d'impédance électrochimique *in situ*

Des mesures d'impédance ont été effectuées *in situ* sur le matériau d'électrode as-prepared et après la réduction à 1,5 V à un régime de C/10. Le comportement de ces échantillons peut être simulé par le circuit modèle donné dans la Figure 74. Celui-ci est composé d'une résistance R_1 reliée en série à deux composants, constitués chacun d'une résistance (R_2 , R_3) et d'un élément de phase constante (Q_1 , Q_2) en parallèles, et à un élément de Warburg (W_1). Les deux éléments de phase constante peuvent également être exprimés sous forme de pseudo-capacitance, notées C_1 et C_2 . En utilisant ce circuit équivalent, la forme de la courbe de Nyquist mesurée est donc simulée par deux demi-cercles à haute/moyenne fréquence et moyenne/basse fréquence et une droite à basse fréquence, correspondant à la réponse de Warburg du système²²⁸. La résistance R_1 correspond à la résistance du système de mesure et de l'électrolyte, ainsi $R_1 \ll R_2, R_3$. Les deux éléments en parallèle, R_2 et Q_1 , simulent l'impédance de contact et les éléments R_3 et Q_2 , quant à eux, l'impédance de transfert de charge²²⁹. L'utilisation d'un liant dans la formulation de l'électrode, qui permet de favoriser la cohésion entre matériau actif et carbone, pourrait peut-être limiter cette forte résistance de contact. Finalement, ces mesures de spectroscopie d'impédance permettent de constater que les conductivités des matériaux as-prepared et réduit sont très similaires.

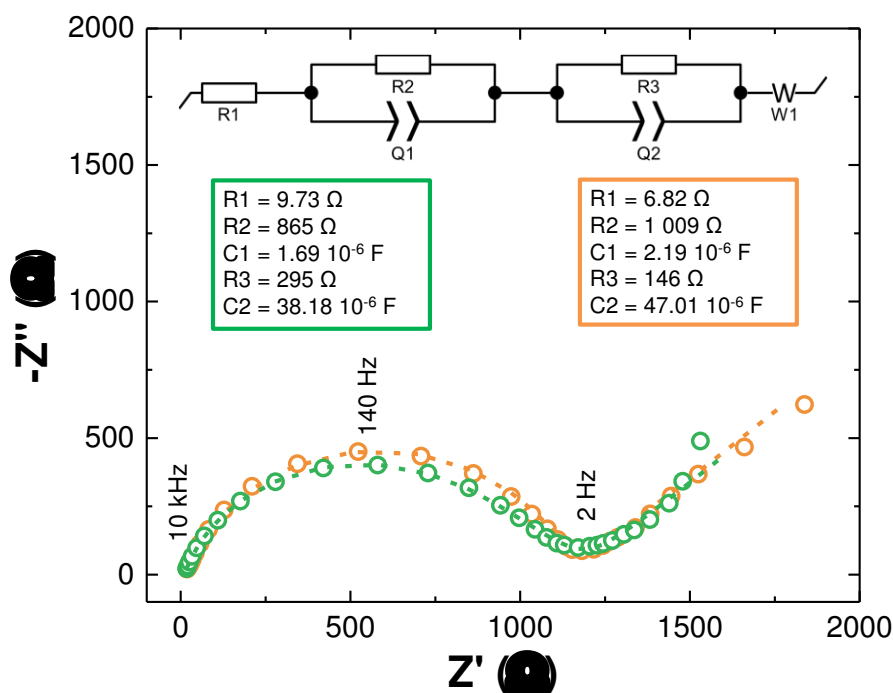


Figure 74. Spectres d'impédance de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ as-prepared (vert) et réduit (orange) effectués entre 10 kHz et 10 mHz en cellules électrochimiques Swagelok. Les points expérimentaux sont indiqués par des cercles et les spectres calculés, correspondants au circuit électrique équivalent, en pointillés.

C.2. Réduction jusqu'au potentiel de 0,0 V

C.2.a. Réduction électrochimique

L'insertion de sodium a été poursuivie à un potentiel plus bas. Lorsque le matériau est déchargé jusqu'au potentiel de 0,0 V, un second plateau apparaît à 0,6 V, correspondant à l'insertion de 4 Na supplémentaires (Figure 75a). Une fois ces 6 sodiums insérés dans Na₂Mn₃O₇, on observe l'amorce d'un dernier plateau à 0,0 V pour aboutir à une composition proche de Na₁₀Mn₃O₇. Au potentiel de 0,0 V vs Na⁺/Na, l'« electro-plating » du sodium se produit comme il a déjà été reporté ailleurs²³⁰. Lors de la première charge, jusqu'à 3,5 V, ces deux phénomènes (0,6 V et 0,0 V) ne sont pas réversibles et seulement 3 Na⁺ sont extraits. En effet, il n'y a pas de plateau d'oxydation correspondant au plateau de réduction à 0,6 V et le plateau d'oxydation habituellement présent à 2,2 V tend à disparaître au profit d'un comportement de type solution solide (Figure 75b). Les deux plateaux correspondants aux compositions « Na₈Mn₃²⁺O₇ » et « Na₁₀Mn₃^{1,33+}O₇ » n'étant pas réversibles, ils sembleraient correspondre à des plateaux de conversion et/ou décomposition.

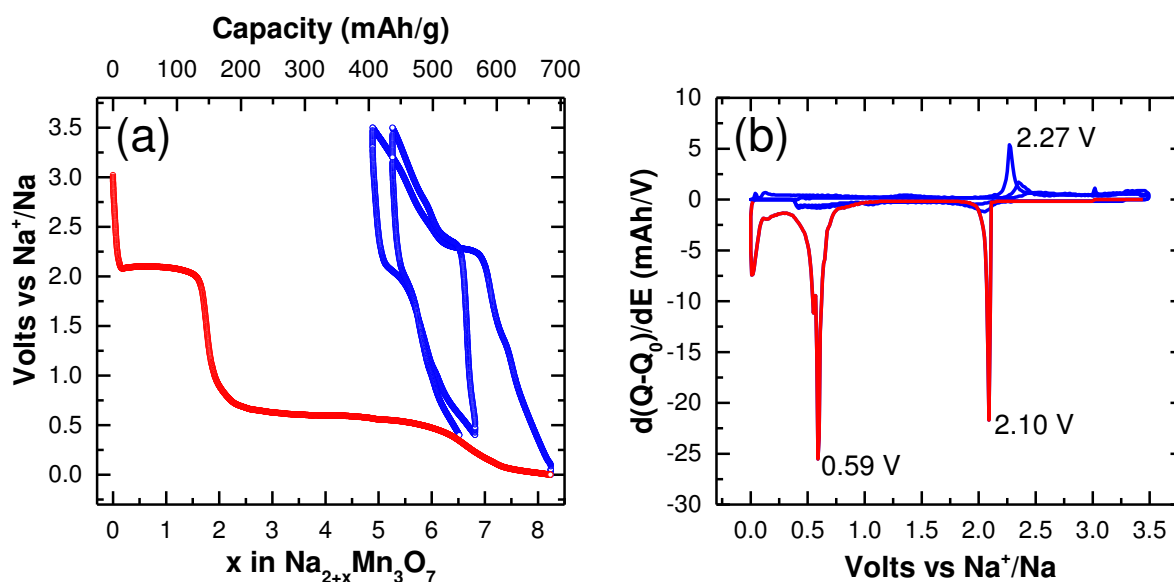


Figure 75. (a) Courbe galvanostatique de décharge jusqu'à 0,0 V (en rouge) et de cyclage entre 3,5 et 0,5 V (en bleu) et (b) courbes dérivées associées.

C.2.b. Simulation par réduction chimique

Le matériau a ensuite été réduit chimiquement au moyen de sodium métallique avec du naphthalène dans du THF pendant 6 jours. Le potentiel équivalent associé à cette réaction est d'environ 0,0 V vs Na⁺/Na et suit la réaction suivante :



Le diagramme de rayons X après l'insertion chimique de sodium montre de nouveaux pics de diffraction (Figure 76a) peu cristallisés, caractéristiques de particules de taille nanométrique. Ce diagramme est différent de la phase réduite jusqu'à 1,5 V. L'identification de phases donne un mélange de NaMnO₂, NaOH et MnO. Une seconde réduction chimique a été réalisée dans un

temps plus court (2 jours) pour observer la formation d'éventuelles phases intermédiaires. Par affinement Rietveld (Figure 76b), il a ainsi été possible de mettre en évidence la présence de 3 phases : $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (70%_{at}), $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (13%_{at}) et MnO (17%_{at}).

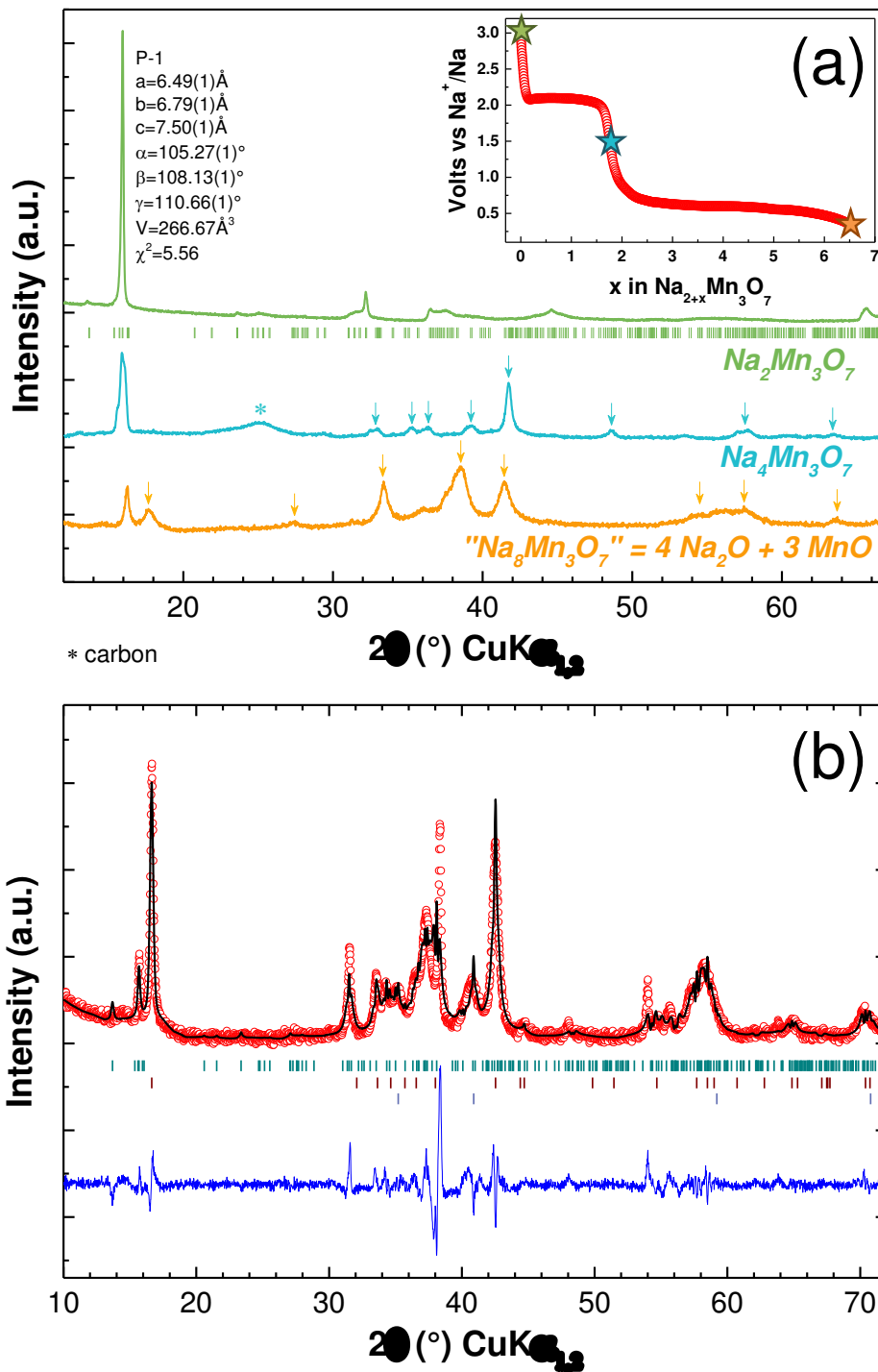
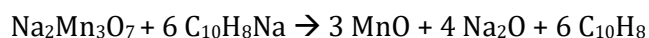


Figure 76. (a) Courbe Potentiel vs composition pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ dans la fenêtre 3,0-0,3 V à un régime de C/60 avec les diagrammes de DRX correspondants pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ et « $\text{Na}_8\text{Mn}_3\text{O}_7$ » en insert. (b) Affinement Rietveld du composé réduit chimiquement pendant deux jours.

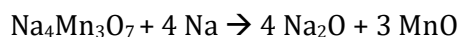
En prenant en compte ces observations, le composé réduit chimiquement pendant 6 jours semble donc être un mélange de nanoparticules de Na_2O et MnO . Cependant, le Na_2O , très réactif sous cette forme, s'hydrolyse en NaOH et ce même dans l'atmosphère de la boîte à gants. De plus,

le solvant utilisé pour la réduction chimique, le Tétrahydrofurane, capte très facilement toute trace d'eau et pourrait faciliter la formation de NaOH.

Quand il est réduit chimiquement, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ se décompose donc selon l'équation suivante :



Comme montré précédemment, deux ions sodium peuvent être insérés dans la structure de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ pour former le composé $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ contenant autant d'anions que de cations, caractéristique d'une composition de type rock-salt. Cependant, l'insertion de plus de deux sodiums va donner un ratio cations/anions supérieur à 1 et va ainsi entraîner la décomposition du matériau et la formation de Na_2O . En électrochimie, le plateau à 0,6 V serait donc un plateau de conversion et correspondrait à la réaction suivante :



Dans les composés reportés dans la littérature avec un ratio cations/anions supérieur à 1, comme par exemple la phase $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$, les cations ne sont pas en sites octaédriques.

Le composé réduit chimiquement, $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$, ne peut donc s'obtenir par la réduction de Na/Naphtalène. Il faudrait travailler à un potentiel d'oxydation chimique compris entre 1,5 et 2,0 V vs Na^+/Na . Cela permettrait d'éviter la décomposition de notre matériau. Cependant, aucun des réducteurs classiquement utilisés au laboratoire n'ont cette gamme de potentiel. Par exemple, l'utilisation de NaI dans l'acétonitrile simule un potentiel trop élevé (2,3 V) pour permettre l'insertion chimique dans notre composé.

Une synthèse « directe » de $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ à partir de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et de sodium métallique Na° a également été tentée. Les précurseurs en proportions stœchiométriques ont été placés dans un doigt en or, insérés dans un tube en quartz scellé sous vide et chauffés à 300°C pendant 48h. La poudre a été identifiée comme étant principalement un mélange de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et de NaMnO_2 . Des pics supplémentaires, moins intenses, n'ont pas été identifiés. Cependant, ces derniers ne correspondent pas aux pics de diffraction de la phase réduite électrochimiquement $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$. La phase réduite $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ n'a donc pas été stabilisée par cette méthode de synthèse.

C.3. Oxydation électrochimique depuis l'état initial

La phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ contient deux sodiums par unité formulaire et le manganèse est à l'état d'oxydation 4+. En considérant une activité possible du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ et/ou une participation anionique, nous nous sommes intéressés à l'oxydation électrochimique du composé.

C.3.a. Cyclage galvanostatique jusqu'à 4,7 V

Les électrolytes liquides organiques utilisés en batteries Na-ion permettent d'atteindre des potentiels d'environ 4,7 V vs Na^+/Na , au-delà, les électrolytes se décomposent. Nous nous sommes donc limités à ce potentiel en oxydation électrochimique et ainsi 1,5 Na^+ ont pu être extraits de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (Figure 77). Cette extraction se traduit par deux plateaux à 4,25 et 4,55 V.

En décharge jusqu'à 1,5 V, deux plateaux de réduction sont également présents à 4,44 V et 4,16 V, soit une polarisation de 100 mV (Figure 77b). Il est également important de noter qu'après une 1^{ère} charge au potentiel de 4,7 V, le plateau de réduction à 2,1 V n'est plus aussi marqué qu'avant. En cyclant dans la fenêtre de potentiel 4,7-1,5 V, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ fournit une capacité de deuxième charge de 210 mAh/g (Figure 77a). Celle-ci décroît progressivement pour atteindre une capacité réversible de charge/décharge de 190 mAh/g au 5^{ème} cycle, soit 2,3 Na extraits et insérés. Après avoir extrait jusqu'à 1,5 Na⁺ lors de la première charge, nous aurions pu espérer pouvoir en insérer environ 3,5 en décharge jusqu'à 1,5 V avec l'obtention de $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$. La capacité théorique d'un tel processus serait de 280 mAh/g au potentiel moyen de 3,1 V. La grande différence entre la capacité théorique et expérimentale pourrait s'expliquer par une transition de phase partiellement réversible se produisant au niveau du plateau de 4,25 V. Après cette première charge, le matériau ne reviendrait pas à son état initial et limiterait ainsi l'insertion de sodium à plus bas potentiel.

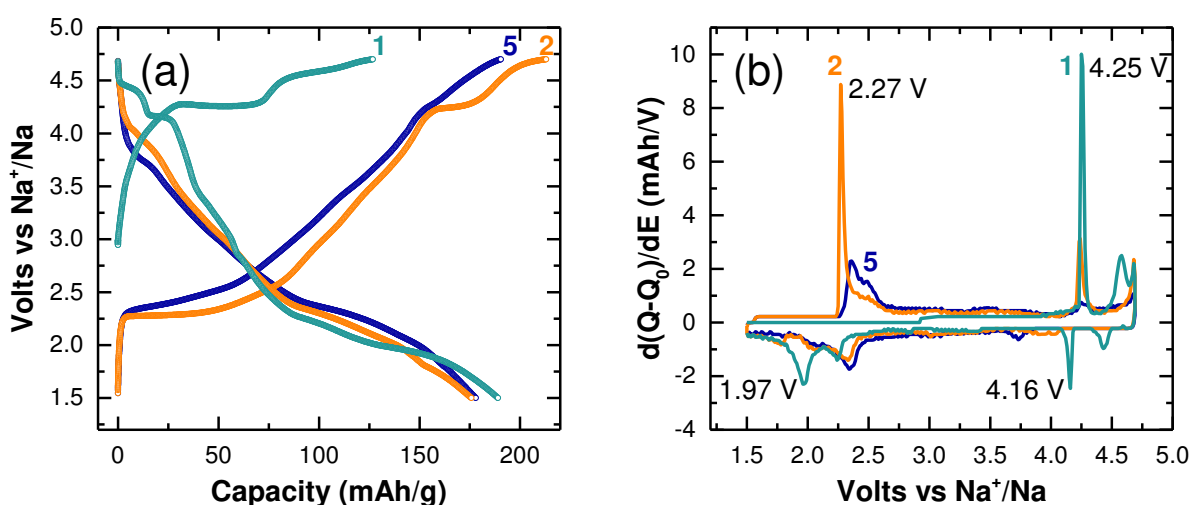


Figure 77. (a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge à un régime de C/40 entre 4,7 et 1,5 V et (b) courbes dérivées.

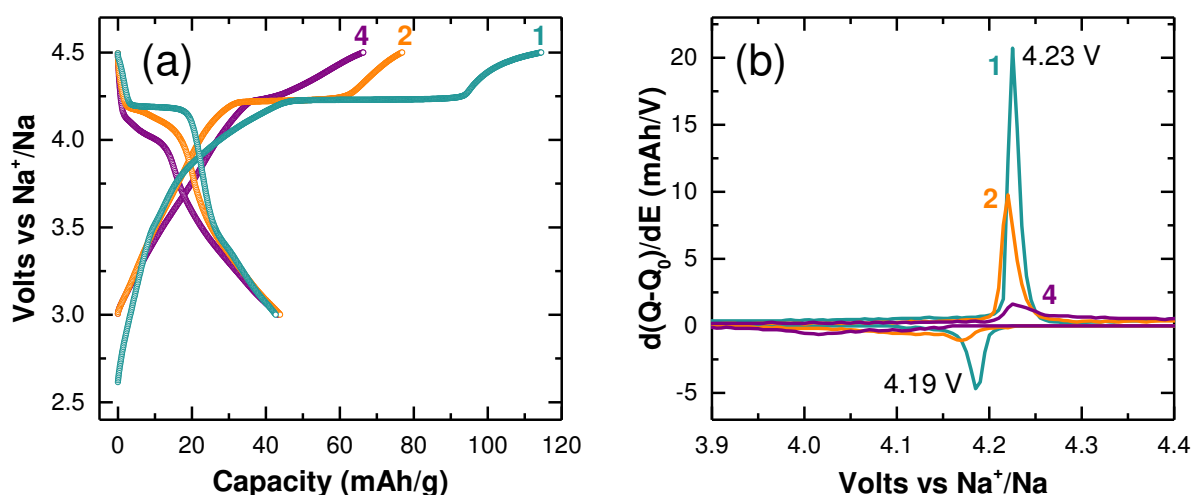


Figure 78. (a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge à un régime de C/40 entre 4,5 et 3,0 V et (b) courbes dérivées.

Nous nous sommes donc limités à une fenêtre de potentiel 4,5-3,0 V (Figure 78). Dans cette gamme de tension, le plateau à 4,25 V n'est presque plus visible au bout du 4^{ème} cycle. De plus, la

capacité diminue fortement au cours des cycles. Après une première charge jusqu'à 4,5 V et l'extraction d'environ 1,4 Na, nous obtenons une capacité de 115 mAh/g. Cette capacité de charge décroît rapidement pour passer à 75 mAh/g au 2^{ème} cycle et 65 mAh/g au 4^{ème}.

C.3.b. Etude du plateau à 4,25 V par PITT et spectroscopie d'impédance

Le plateau à 4,25 V a ensuite été étudié plus en détail par technique PITT (Figure 79). Celle-ci permet de confirmer la présence d'un phénomène biphasique en première charge au vu de la forme « bell-shape » de la réponse en courant. Cette forme de cloche est cependant moins marquée en décharge et dans les cycles de PITT suivants. Comme lors des cyclages galvanostatiques, ce processus tend à disparaître au profit d'un type solution solide. La première oxydation de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ s'accompagne donc de la formation d'une nouvelle phase et ce phénomène n'est pas totalement réversible.

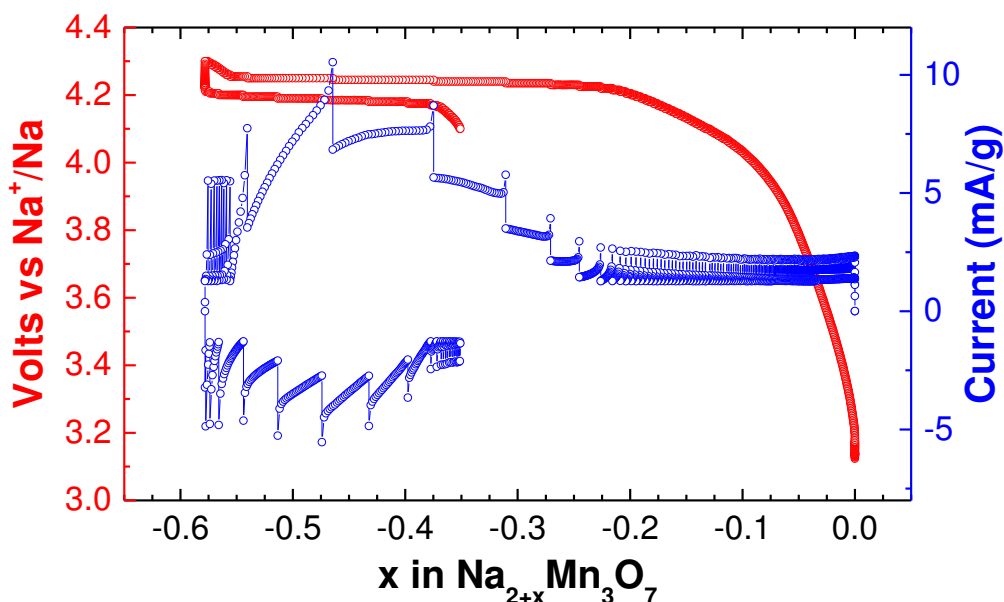


Figure 79. Courbe de potentiel vs composition en mode PITT centrée autour du plateau à 4,25 V.

Des mesures de spectroscopie d'impédance *in situ* ont été réalisées sur le matériau as-prepared après une oxydation jusqu'à 4,3 V et après un cycle de charge/décharge entre 4,3 et 3,0 V à un régime de C/10, après le plateau du domaine biphasique (Figure 80). Nous avons utilisé le même circuit modèle que celui utilisé précédemment. En comparant les impédances de contact et de transfert de charge (R_2 et R_3 , respectivement), on constate que le matériau oxydé (courbe orange) est moins résistif que le matériau initial (courbe turquoise). Après un cycle de charge/décharge, l'impédance globale du matériau d'électrode est plus importante qu'initialement. Le composé subit donc une transformation irréversible en charge après le plateau biphasique à 4,25 V. Ceci est en accord avec les observations précédentes des courbes galvanostatiques.

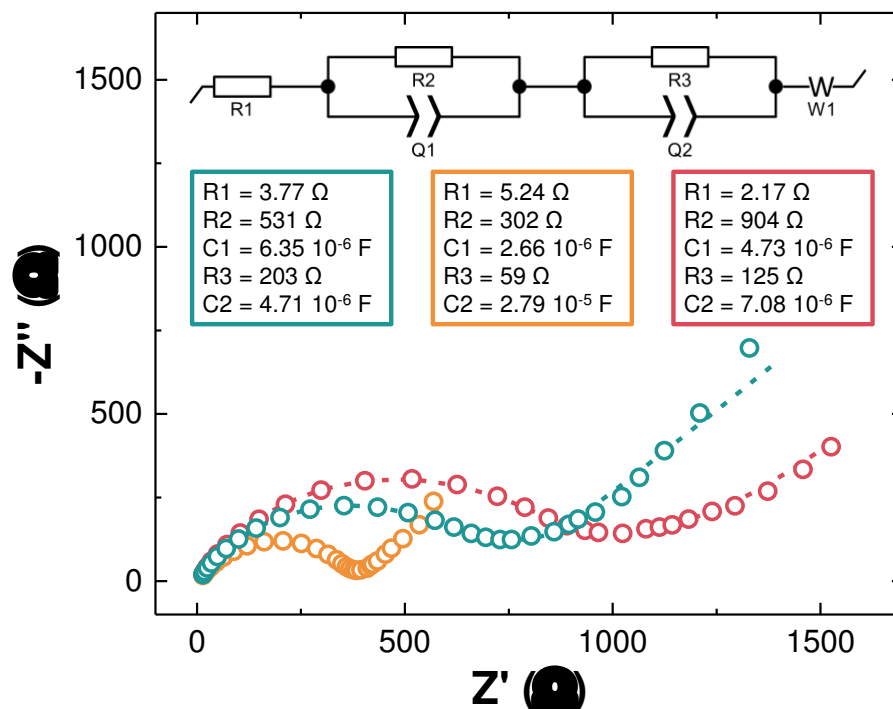
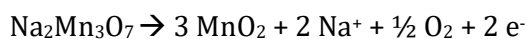


Figure 80. Spectres d'impédance de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ as-prepared (turquoise) oxydé à 4,3 V (orange) et après un cycle de charge/décharge à 3,0 V (rouge) à un régime de C/10. Les mesures ont été effectuées entre 10 kHz et 10 mHz en cellules électrochimiques Swagelok. Les points expérimentaux sont indiqués par des cercles et les spectres calculés, correspondant au circuit électrique équivalent, en pointillés.

C.3.c. Simulation par oxydation chimique

Des batteries ont été stoppées après une première oxydation électrochimique à 4,3 V, juste après le phénomène biphasique. De nouveaux pics de diffraction apparaissent, correspondant à la présence d'une nouvelle phase. Ces pics sont cependant larges et peu intenses, ce qui rend leur identification difficile. Une oxydation chimique a alors été effectuée en présence de NO_2BF_4 dans l'acétonitrile pendant 7 jours sous atmosphère d'Ar. Le potentiel d'une telle oxydation chimique a été estimé à 4,05 V vs $\text{Na}^+/\text{Na}^{205}$ et serait donc plus faible que le plateau. Cependant, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ subit une réaction de conversion dans ce milieu oxydant en donnant uniquement du MnO_2 hexagonal peu cristallisé. Par analyse ICP, nous avons également quantifié que moins de 10% du sodium initialement présent était resté dans le composé oxydé chimiquement. La quasi-totalité du sodium a donc été dissoute dans la solution et éliminée lors du lavage. Le couple redox $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$ semble donc permettre l'oxydation de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, le potentiel réel serait donc plus élevé que le potentiel estimé.

La comparaison des diagrammes de DRX après oxydations électrochimique et chimique révèle la présence de certains pics communs. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ semble donc subir une transformation partiellement irréversible en oxydation à 4,25 V menant à la formation de MnO_2 . La réaction chimique associée à la décomposition totale du matériau mènerait alors à la formation d' O_2 gazeux selon :



La phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ semble donc montrer une oxydation anionique. La disparition du plateau d'oxydation et la perte de capacité rapide pourraient être les signes d'une décomposition du matériau due à cette activité de l'oxygène. Notons alors que le potentiel de 4,25 V vs Na^+/Na correspond au potentiel de 4,5-4,6 V vs Li^+/Li du plateau de l'activation de l'oxygène dans Li_2MnO_3 ²³¹. L'oxydation de Li_2MnO_3 et la présence de Mn^{4+} pourrait servir de modèle à notre étude. La communauté scientifique pensait, à l'origine, que ce matériau était électrochimiquement inactif du fait de la présence de Mn à une valence de 4+ en coordination octaédrique. Ce matériau, de structure rock-salt, était ainsi peu susceptible d'avoir une valence plus élevée. En réalité, Li_2MnO_3 a été prouvé électrochimiquement actif et des études récentes ont établi que dans de nombreux matériaux *Li-rich* (comme le Li_2MnO_3), l'oxydation d' O^{2-} et la génération d' O_2 constituent les mécanismes électrochimiques prédominants à haut potentiel. L'activité redox anionique dans Li_2MnO_3 est détaillée dans le Chapitre I, partie C.1.

D. Discussion

La phase analogue lithiée $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ a été reportée en 2001 par Weller et al.²²⁵. Elle a été synthétisée par échange cationique dans l'éthanol à partir de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. La formule de ce composé est $\text{Li}_{0,48}\text{Mn}_{0,89}\text{O}_2$ ou $\text{Li}_{1,7}\text{Mn}_{3,1}\text{O}_7$ et sa structure lamellaire possède une lacune d'un manganèse sur sept dans les feuillets. Cependant, à la différence de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, il existe un désordre des cations entre et dans les couches de « Mn_3O_7 ». Ces couches ne présentent donc plus de réseau en nid d'abeille régulier. $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ cristallise dans une maille hexagonale de groupe d'espace $R3m$ avec les paramètres $a = 2,83961(11)$ Å, $c = 14,486(5)$ Å et un volume $V = 101,16$ Å³.

Utilisé comme cathode en batteries Li-ion, ce composé donne une capacité réversible de 140 mAh/g, correspondant à 1,5 Li^+ par mole de $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, au potentiel moyen de 3,2 V vs Li^+/Li et à une densité de courant de 0,6 mA/cm² (Figure 81). Des plateaux à 3,0 V en décharge et 3,2 V en charge correspondent respectivement à l'insertion et l'extraction des ions Li^+ . Après quelques cycles, un second plateau apparaît à environ 4 V, attribué à la formation de la phase spinelle LiMn_2O_4 . Ceci est également confirmé par la courbe dérivée de la capacité avec l'apparition d'un second pic d'oxydation à 4,0 V à partir du 5^{ème} cycle. Cependant, au vu des performances électrochimiques atteintes au 30^{ème} cycle, la formation de cette seconde phase ne semble pas avoir d'effet négatif sur la capacité.

Il est intéressant de noter que le plateau de réduction des courbes électrochimiques de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (à 2,1 V vs Na^+/Na en décharge) est inférieur d'environ 600 mV à celui de $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. De plus, le second plateau à environ 4 V vs Li^+/Li n'apparaît pas dans le cas de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Les différences de structures, et notamment le désordre cationique dans $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ pourrait être à l'origine de ces différences.

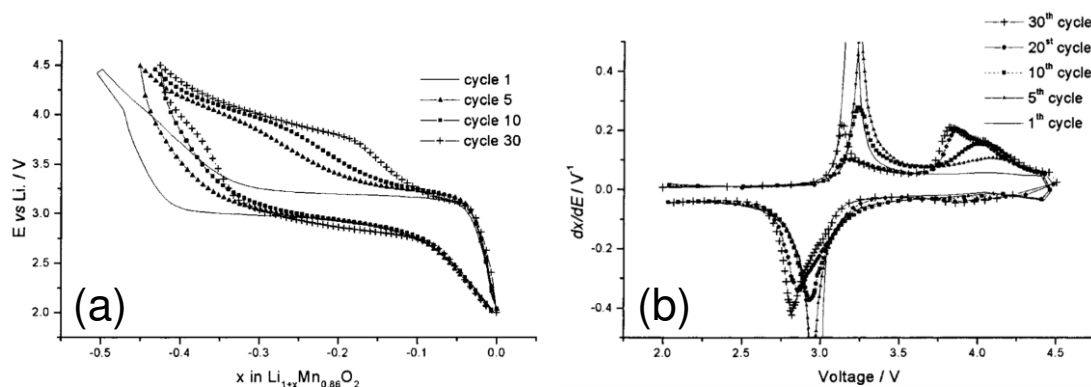


Figure 81. (a) Profil de tension et (b) courbe dérivée de la capacité pour les 30 premiers cycles²²⁵.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de transition de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ vers $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$, nous pouvons prendre comme exemple le matériau $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. En effet, ce dernier, connu depuis longtemps pour des applications comme la catalyse^{232,233} ou l'élimination des déchets toxiques²³⁴, a été synthétisé à l'état solide à 800°C pendant 40h à partir des précurseurs TiO_2 et Na_2CO_3 (10% excès). $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ cristallise dans une maille $\text{P2}_1/\text{m}$ de paramètres $a = 8,5642(3) \text{ \AA}$, $b = 3,8012(1) \text{ \AA}$, $c = 9,1265(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 101,597(2)^\circ$ ($V = 291,05(1) \text{ \AA}^3$). Sa structure consiste en couches d'octaèdres Ti_3O_7 en zigzag avec les sodiums entre les couches. L'analogue lithié $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a été obtenu à partir de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ par échange cationique. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et LiNO_3 en large excès ont été broyés puis maintenus à une température de 260°C pendant 2 jours. Après lavage à l'éthanol et séchage, le composé lithié possédant la même organisation structurale que $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est obtenu. La seule différence notable entre ces deux composés est la position des ions alcalins. En effet, les Li sont en sites tétraédriques alors que les Na sont en coordinations 7 et 9.

G. Rousse et al.³⁶ ont étudié pour la première fois le matériau $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en batteries Na-ion. Deux sodiums peuvent être insérés selon un processus biphasique apparaissant au potentiel de 0,3 V (Figure 82a). Ainsi, la première charge donne une capacité d'environ 220 mAh/g et ce phénomène est totalement réversible. Le titane est initialement à l'état d'oxydation 4+ et avec l'insertion de deux sodiums, 2/3 des titananes vont être réduits en 3+. De même, environ deux Li sont réversiblement insérés dans $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ au potentiel de 1,6 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^{\text{ref}}$. Dans les deux cas, les modèles structuraux des phases $\text{A}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ ont été résolus par calculs DFT et confrontés aux résultats de DRX expérimentaux pour donner des composés cristallisants dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{m}$. Dans $\text{A}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$, lithiums et sodiums sont en sites octaédriques alors que les sites cristallographiques des alcalins étaient initialement différents dans $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ainsi, l'insertion de deux atomes alcalins supplémentaires provoque des réarrangements structuraux pour donner une structure type rock-salt déformée (Figure 82b). Tout ceci étant régi par la nécessité de minimiser les répulsions électrostatiques. Rousse et al. ont ainsi démontré que la flexibilité structurale du composé initial est un paramètre clé pour concevoir un matériau d'électrode de batterie Na-ion optimal. L'insertion du lithium nécessite un réseau ouvert avec des sites interconnectés mais, dans le cas des ions sodium plus volumineux, il devient essentiel d'avoir une structure assez flexible, capable de subir des changements structuraux importants.

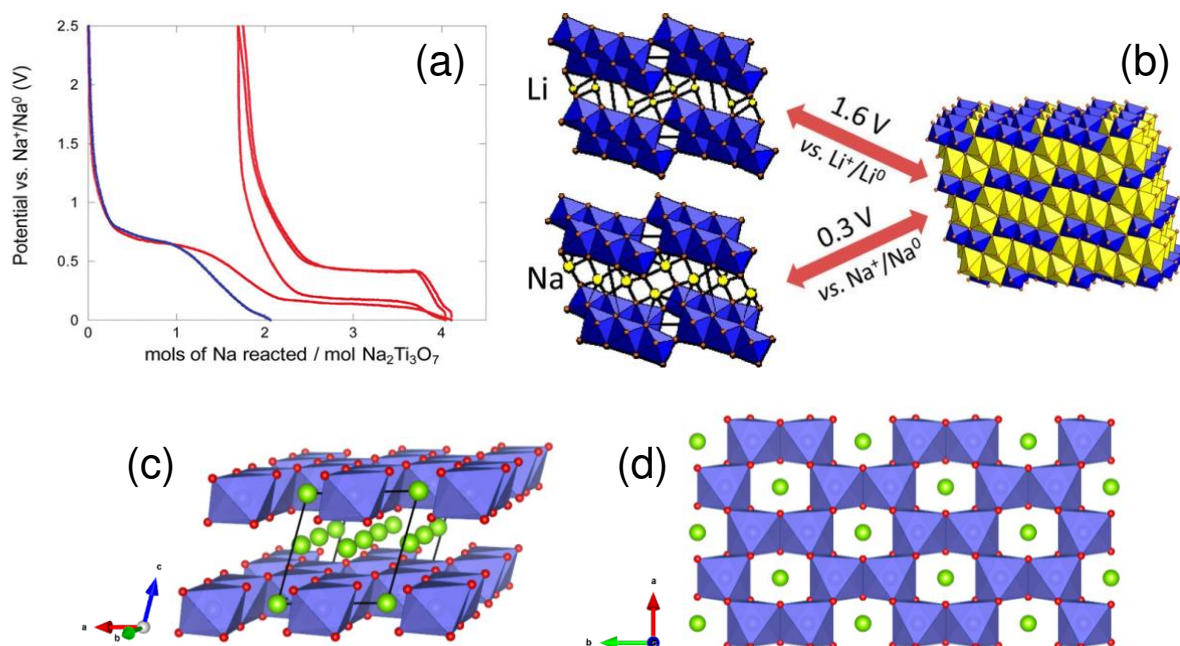


Figure 82. (a) Courbe électrochimique de charge/décharge de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vs Na et (b) représentation de l'insertion d'alcalins dans les structures $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ permettant la formation de structures rock-salt^{36,88}. (c) Structure de Na_2IrO_3 et (d) vue dans le plan mixte NaIr_2 ¹⁹².

Ainsi, au vu de l'exemple de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, il nous semble pertinent de s'attendre à une structure de type rock-salt pour notre composé réduit $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ dans lequel tous les cations et anions, en même proportion, seraient en coordinations octaédriques. Cette phase pourrait alors être décrite comme une structure lamellaire similaire au matériau Na_2IrO_3 . En effet, comme c'est le cas pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, cette phase rock-salt présente un réseau en nid d'abeille dans ses plans mixtes de $[\text{NaIr}_2]$ ¹⁹² (Figure 82). La phase réduite $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ serait alors composée d'une alternance de plans de Na et de $[\text{Na}_{1/7}\text{Mn}_{6/7}]$ et pourrait s'écrire sous la forme $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$ (ou $\text{Na}[\text{Na}_{1/7}\text{Mn}_{6/7}]\text{O}_2$). Toutes les lacunes de Mn seraient ainsi remplies par des atomes de Na.

En plus de cette insertion de deux sodiums/u.f., le matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ est également intéressant du point de vue de l'oxydation. Nous avons en effet montré qu'environ 1,5 Na peuvent être réversiblement extraits de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, permettant l'obtention d'une capacité de 120 mAh/g. Pour appuyer cette étude expérimentale, il est important de noter les calculs théoriques réalisés sur ce matériau par Zhang et al.²³⁵ en 2017. Ils ont ainsi estimé, par calcul DFT (Density Functional Theory), que 1,5 Na^+ pouvaient être réversiblement extraits de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (124 mAh/g). Des calculs de densité d'états (DOS pour Density Of States) ont également permis de suivre l'évolution de la structure électronique du matériau lors de l'extraction de sodium. Une analyse de la charge électronique²³⁶ des atomes Na, Mn et O a permis de déterminer l'activité redox du manganèse et de l'oxygène. Pour réaliser leurs calculs, Zhang et al. ont tout d'abord rapporté la formule du matériau à sa maille élémentaire : $\text{Na}_4\text{Mn}_6\text{O}_{14}$. Par ce biais, les quatre sodiums sont différenciés et l'ordre de leur extraction peut être déterminé. Ainsi, les auteurs ont calculés que l'extraction des trois premiers sodiums de $\text{Na}_4\text{Mn}_6\text{O}_{14}$ mène à une évolution du volume de la maille de 4,85%. L'extraction du dernier sodium conduit, quant à lui, à une modification importante de 20,11%, ce qui se traduirait par une destruction structurale irréversible. La structure du matériau est donc maintenue pour 1,5 Na^+ extraits de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et les calculs prédisent trois plateaux d'oxydation pour le profil de potentiel, correspondant chacun à l'extraction de 0,5 Na^+ , à 4,16 V, 4,33 V et 5,07 V (Figure 83a). Les deux

premiers sodiums extraits (notés Na2 et Na3 sur la Figure 83b) ont des énergies très proches et leur extraction devrait donc se faire de manière aléatoire, selon un potentiel moyen se situant entre 4,33 et 4,16 V. Notons alors que le potentiel que nous avons observé expérimentalement à 4,25 V, pour l'extraction d'environ un Na, correspond à ce potentiel d'oxydation moyen. L'extraction du troisième sodium de $\text{Na}_4\text{Mn}_6\text{O}_{14}$ (noté Na4) serait marqué par le troisième plateau à 5,07 V. Expérimentalement, nous avons un potentiel moyen d'oxydation pour ce dernier plateau de 4,58 V, soit près de 500 mV inférieur aux calculs théoriques. Alors qu'il était initialement semi-conducteur, l'extraction du sodium de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ va également s'accompagner d'une augmentation de la conductivité électronique à mesure que la création de lacunes de sodium va augmenter. $\text{Na}_x\text{Mn}_3\text{O}_7$ aurait ainsi un caractère métallique quand $x \leq 1,5$. Expérimentalement, nous avons d'ailleurs observé une augmentation de la conductivité lors des mesures d'impédance des matériaux initial et oxydé (Figure 80). Cependant, cette conductivité était principalement de nature ionique et la contribution électronique était négligeable. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ ne montre pas de caractère semi-conducteur dans notre cas.

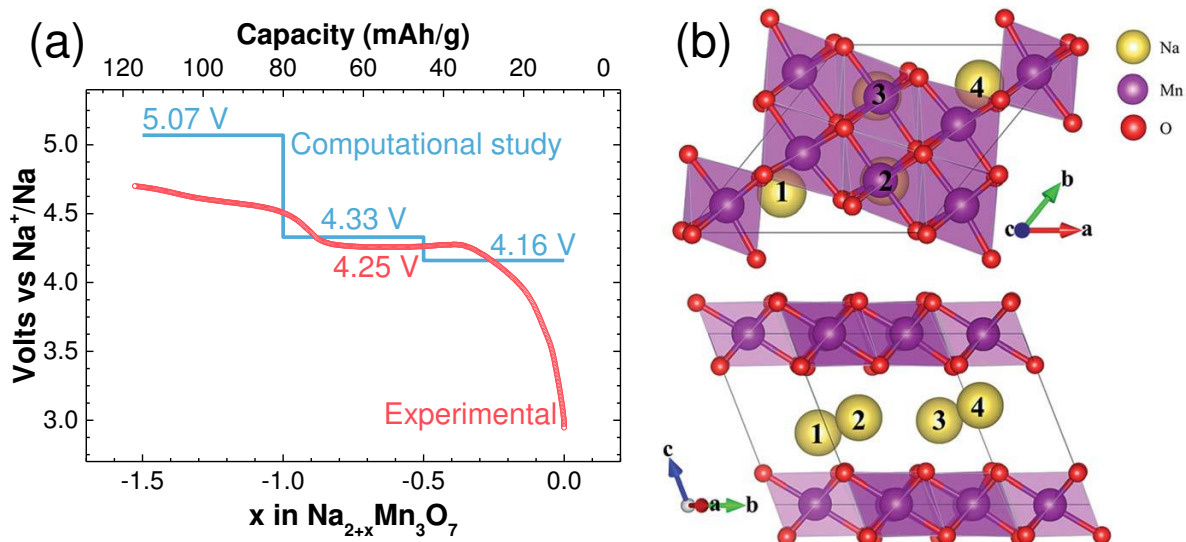


Figure 83. (a) Superposition des courbes électrochimiques expérimentale (rouge) et théorique (bleue) de l'oxydation de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. (b) Vue latérale et du dessus de la structure de $\text{Na}_4\text{Mn}_6\text{O}_{14}$ avec les quatres sodiums en jaune notés Na1, Na2, Na3 et Na4²³⁵.

De plus, l'analyse des charges électroniques révèle que les atomes de Mn et Na ne sont que légèrement modifiés alors que les atomes d'oxygène perdent en moyenne 0,18 e en charge, jusqu'à $\text{Na}_{0,5}\text{Mn}_3\text{O}_7$ (Tableau 6). Ceci implique une activité de l'oxygène et pourrait donner une perte d' O_2 lors de l'oxydation, qui se traduirait par une perte de la stabilité structurale et donc une perte de capacité. Cependant, comme indiqué précédemment, Zhang et al. ont prouvé la stabilité structurale de $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}_3\text{O}_7$ et ceci même en prenant en compte l'activité électrochimique de l'oxygène. En se limitant à l'extraction de 1,5 Na, l'évolution de l'oxygène vers la formation d' O_2 gazeux n'est pas thermodynamiquement favorable.

x in Na _x Mn ₃ O ₇	O	Na	Mn
2,0	1,04	-0,87	-1,85
1,5	0,98 (5,8%)	-0,88 (1,1%)	-1,86 (0,5%)
1,0	0,92 (11,5%)	-0,88 (1,1%)	-1,86 (0,5%)
0,5	0,86 (17,3%)	-0,89 (2,3%)	-1,86 (0,5%)

Tableau 6. Transfert moyen des charges électroniques des éléments O, Na et Mn dans Na_xMn₃O₇. Les pourcentages entre parenthèse représentent la différence par rapport à l'état initial Na₂Mn₃O₇. Les valeurs de charges positive et négative caractérisent la perte et le gain d'électrons, respectivement²³⁵.

Ce premier article sur l'oxydation de Na₂Mn₃O₇ a été suivi d'une seconde étude expérimentale et théorique d'une équipe de l'Université de Tokyo en avril 2018²²⁷. De Boisse et al. ont synthétisé Na₂Mn₃O₇ d'après la même voie de synthèse décrite dans la partie A de ce Chapitre, par voie solide sous flux d'O₂ à 600°C pendant 4 heures et à partir des quantités stœchiométriques de NaNO₃ et MnCO₃. Des analyses par diffraction des rayons X synchrotron et par microscopie électronique leur ont permis de confirmer la structure de l'échantillon. En électrochimie, de Boisse et al. ont reporté des résultats très similaires à ceux présentés dans la partie C.3. La courbe de potentiel de Na₂Mn₃O₇ est en effet caractérisée par, d'une part, une réduction électrochimique menant à la formation de Na₄Mn₃O₇, basée sur le couple redox Mn⁴⁺/Mn³⁺ et d'autre part une oxydation jusqu'à 4,7 V avec l'extraction d'environ 1,0 Na (Figure 84a). En cyclant le matériau entre 4,7 et 1,5 V à un régime de C/20, Na₂Mn₃O₇ délivre une capacité réversible de 200 mAh/g avec une rétention de capacité de 85% au bout de 20 cycles (Figure 84d). La courbe de potentiel est alors marquée par trois plateaux à 2,1, 4,2 et 4,5 V vs Na⁺/Na (Figure 84b). En se limitant à la gamme de potentiel 4,7-3,0 V, les deux plateaux à 4,2 et 4,5 V sont maintenus pour les 20 premiers cycles (Figure 84c,e) avec une rétention de capacité de 76% par rapport à la capacité initiale de 80 mAh/g (~1 sodium extrait).

Cette bonne cyclabilité n'a pas été observée dans notre cas. En se limitant à la gamme de potentiel 4,5-3,0 V, le matériau Na₂Mn₃O₇ nous a donné des capacités de première charge et décharge de 120 et 40 mAh/g, respectivement, soit une capacité irréversible de 80 mAh/g. Cette différence importante pourrait s'expliquer par la méthode de préparation des électrodes. En effet, De Boisse et al. ont réalisé leurs électrodes par induction d'une encre composée du matériau actif, de carbone black et de polyfluorure de vinylidène comme liant, en proportions 80/10/10. L'utilisation de ce liant a ainsi pu favoriser la stabilité du matériau d'électrode et a permis d'obtenir de meilleurs résultats en cyclage. Cette étude des performances électrochimiques a été complétée par de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) et de la diffraction des rayons X *ex situ*. En DRX, les auteurs n'ont pas observé d'évolution du pic de diffraction principal, correspondant à la distance interplan de 5,6 Å. L'extraction réversible d'un sodium de Na₂Mn₃O₇ est donc marquée par un réarrangement des sodiums restants sans modification de la distance entre les couches de [Mn₃O₇]²⁻. Les spectres XAS du manganèse et de l'oxygène ont prouvé l'activité redox de l'oxygène sans contribution du Mn⁴⁺. Ainsi, comme prévu par Zhang et al., l'oxydation de Na₂Mn₃O₇ est uniquement due à l'activité redox de l'oxygène. Cependant, l'étude de l'équipe de l'Université de Tokyo apporte de nouvelles informations pour expliquer cette oxydation de l'oxygène.

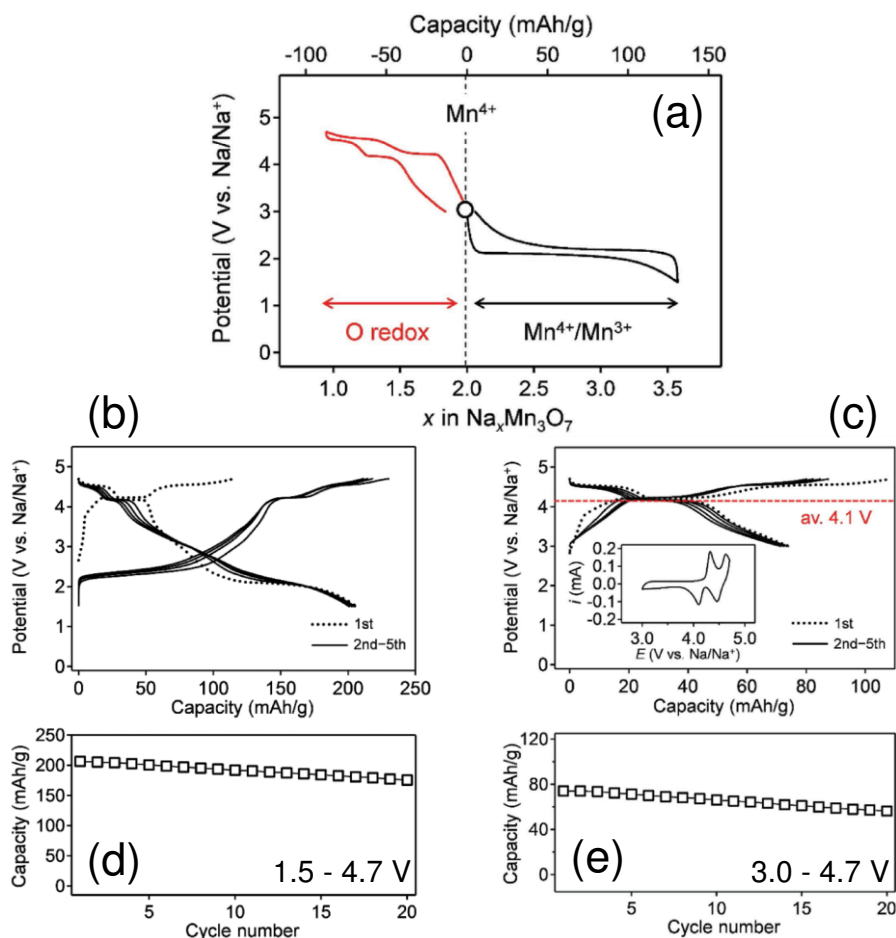


Figure 84. (a) Courbe de potentiel vs composition de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ en oxydation (rouge) et en réduction (noir). (b, c) Courbes galvanostatiques de charge/décharge et (d, e) évolution de la capacité dans les gammes de potentiel 1,5-4,7 (b, d) et 3,0-4,7 V (c, e) à un régime de $C/20$ ²²⁷.

En s'appuyant sur les travaux de Ceder¹⁸¹ concernant l'explication théorique de la réaction redox de l'oxygène, les auteurs ont pu expliquer que celle-ci était due à la structure particulière en nid d'abeille de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Pour mettre en avant la présence de la lacune d'un Mn sur sept, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ peut être exprimé d'après la formule $\text{Na}_{4/7}[\square_{1/7}\text{Mn}_{6/7}]\text{O}_2$, en notation Na_xMO_2 . Cette lacune mène alors à l'existence d'orbitales 2p non-liantes (dites « orphelines ») pour les oxygènes voisins de cette dernière. Or, comme Ceder et al.¹⁸¹ l'ont démontré, ces orbitales existent dans les phases riches en Li ou Na de type $\text{A}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ et sont responsables de l'activité redox de l'oxygène. Dans les matériaux ordonnés de type AMO_2 , tous les oxygènes sont liés à trois métaux de transition et les orbitales 2p des oxygènes participent principalement aux liaisons de type σ M-O qui se trouvent loin du niveau de Fermi. Il faudrait alors enlever un électron liant d'une liaison M-O pour observer l'oxydation de l'oxygène, ce qui est énergétiquement très défavorable. Dans les phases AMO_2 désordonnées ou dans les phases $\text{A}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, il existe des configurations particulières A-O-A dans lesquelles un oxygène est lié à deux atomes alcalins linéairement. Un électron labile, issu d'une orbitale 2p non-liante de cet oxygène particulier, a une énergie proche du niveau de Fermi et peut alors participer à l'activité redox à plus haut potentiel. Cependant, pour faciliter les substitutions dans les matériaux AMO_2 désordonnés et $\text{A}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, A et M doivent avoir des rayons ioniques proches. Ceci favorise également les migrations des métaux de transition lors des étapes de charge/décharge et provoque de fortes modifications structurales qui conduisent à une perte de capacité lors du cyclage. Les matériaux lacunaires en métaux de

transition du type $A_x[\square_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$ génèrent, quant à eux, des orbitales non-liantes le long des axes \square -O-A et \square -O- \square sans subir les effets négatifs de la substitution. Ceci est d'autant plus vrai quand les rayons ioniques de A et M sont très différents, ce qui est le cas avec les oxydes de métaux de transition sodiés où $r_{\text{Na}^+} \gg r_{\text{M}^{n+}}$. Ce cas a déjà été rapporté pour le matériau $\text{Na}_{0,78}[\square_{0,08}\text{Ni}_{0,23}\text{Mn}_{0,69}]\text{O}_2$ ²³⁷ mais la faible part d'orbitales 2p non-liantes de l'oxygène (8%) permet d'obtenir une capacité réversible uniquement due à l'activité de l'oxygène de 40 mAh/g. Le matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ montre une capacité de 80 mAh/g en oxydation, correspondant à l'extraction d'un Na/u.f. Les calculs DFT ont alors permis de confirmer la théorie de Ceder pour ce matériau en démontrant que l'activité redox était principalement issue de l'oxygène noté O1 (Figure 85), voisin de la lacune de Mn. Les calculs de densité d'états réalisés sur $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et NaMn_3O_7 indiquent en effet que la phase oxydée a des états inoccupés dominés par les orbitales 2p de l'oxygène O1 juste au-dessus du niveau de Fermi E_F (cadre bleu de la Figure 85).

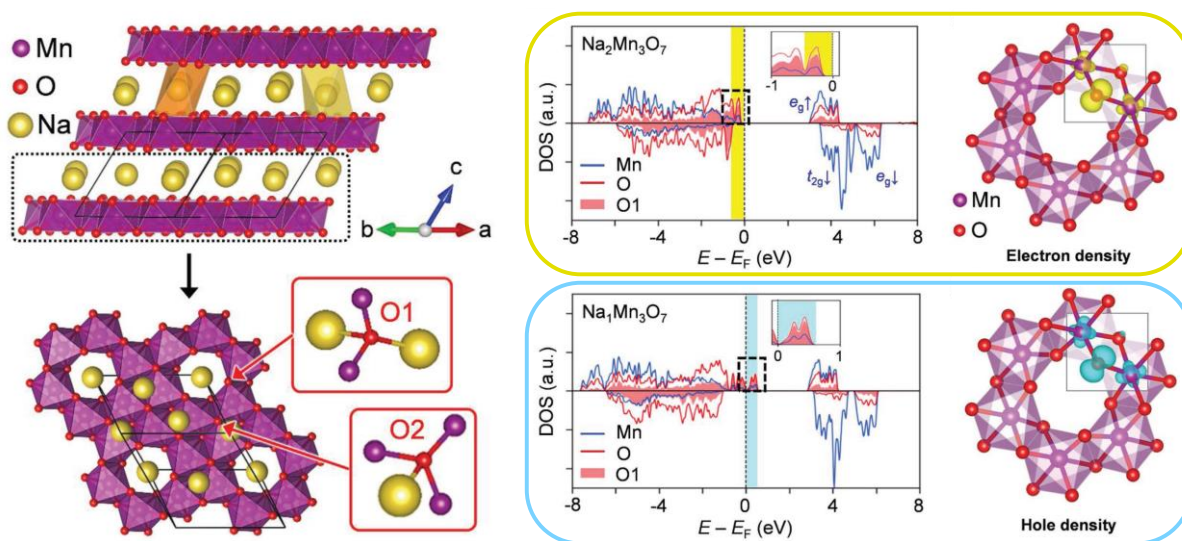


Figure 85. Structure cristalline de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ mettant en avant les deux sites oxygène différents O1 et O2, avec O1, l'oxygène adjacent à la lacune de manganèse. Les densités d'états calculées de O et Mn pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et NaMn_3O_7 sont indiquées en cadre jaune et bleu, respectivement²²⁷.

E. Conclusion et Perspectives

Le composé $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ confirme une fois encore le grand intérêt du système Na-Mn-O comme matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion. La présence des ions Mn^{4+} et sa structure particulière en couches lacunaires en manganèse en fait un composé d'étude intéressant et complet. En effet, celui-ci peut être oxydé et/ou réduit de manière réversible. Les capacités théoriques, associées à l'extraction de 1,5 Na et l'insertion de 2 Na, sont de 120 et 160 mAh/g, respectivement, soit une capacité totale de 280 mAh/g au potentiel moyen de 3,1 V vs Na^+/Na . La Figure 86 permet de résumer l'électrochimie de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

L'activité redox de l'oxygène est un sujet qui préoccupe actuellement une partie de la communauté scientifique et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ semble être un matériau très intéressant d'un point de vue théorique. Comme il a été montré précédemment, la présence des lacunes de manganèse permet l'activité redox réversible de certains oxygènes et confirme ainsi, de manière expérimentale, l'une des théories actuelles concernant cette activité redox. De plus, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$

est synthétisé de manière très classique à partir de précurseurs peu coûteux. Il est stable à l'air ambiant et ne semble pas se dégrader avec le temps. La faible cristallinité du composé, de groupe d'espace triclinique, rend cependant l'étude des phases oxydée et réduite délicate. La structure exacte de $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ n'a, en effet, pas encore été déterminée et celle-ci va nécessiter l'utilisation de techniques de caractérisations plus poussées telles que la diffraction des neutrons et la diffraction des rayons X synchrotron.

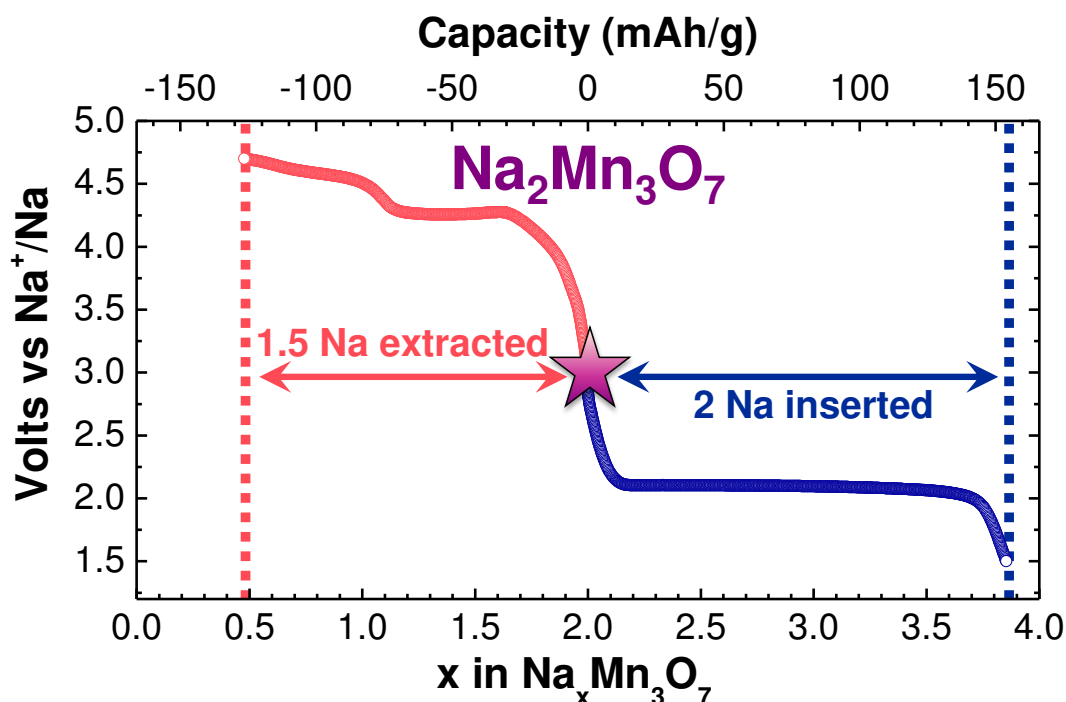


Figure 86. Courbes potentiel vs composition obtenues en oxydation (rouge) et réduction (bleue).

Enfin, nous pourrions également envisager l'utilisation de ce matériau comme anode pour les batteries Na-ion aqueuses. En effet, nous avons réalisé des premiers essais de stabilité dans une solution de NaOH à 1,5 M pendant 7 et 14 jours et le matériau n'a pas été dégradé. D'après la DRX, seul un pic supplémentaire peu intense, pouvant correspondre à la formation de la phase $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ est à noter. Le potentiel de réduction de 2,1 V vs Na^+/Na (-0,6 V vs ESH) est la limite basse de la fenêtre électrochimique des électrolytes aqueux. Ce potentiel a déjà été rencontré pour un matériau d'anode de batteries aqueuses Na-ion : $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ de structure NASICON, d'une capacité de 130 mAh/g²³⁸. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, avec une capacité réversible de 160 mAh/g à 2,1 V vs Na^+/Na semble donc être un bon candidat pour cette technologie de batteries.

Chapitre V :

Étude de

$\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$

Table des matières

A. Synthèse et caractérisations structurales	137
B. Oxydation électrochimique	139
B.1. Oxydation de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$	139
B.1.a. Cyclage galvanostatique	139
B.1.b. Techniques PITT et GITT	141
B.1.c. Caractérisations de la phase oxydée	143
B.2. Exemple d'un vanadate (V) de sodium	144
C. Réduction électrochimique	146
C.1. Réduction de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$	146
C.2. Insertion électrochimique et chimique de sodium dans V_2O_5	147
D. Discussion & Conclusion	149

Comme nous l'avons exposé dans le Chapitre précédent, le matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ montre en oxydation une activité redox de l'oxygène. En configuration octaédrique, le Mn^{4+} est, en effet, peu susceptible d'être oxydé à un état de valence supérieur et sa structure lacunaire en manganèse permet l'oxydation de l'oxygène. Dans notre recherche de nouveaux matériaux d'électrodes positives, nous nous sommes donc intéressés à un autre élément de transition pouvant avoir un état d'oxydation 5+ : le vanadium. Ce dernier est au cœur de nombreuses études concernant son utilisation dans des matériaux de cathode pour batteries Na-ion. Le système Na-V-O a notamment déjà été présenté en détail dans le Chapitre I de ce manuscrit, cependant son utilisation ne se limite pas aux oxydes de métaux de transition. Le vanadium concerne également, de manière intensive, les composés polyanioniques tels que le NASICON $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ²³⁹⁻²⁴² et le très prometteur $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (nommé NVPF)²⁴³⁻²⁴⁶. Notre étude s'est donc portée sur un vanadate de sodium isoformulaire à $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, le $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$.

$\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a été reportée pour la première fois par Millet et al.²⁴⁷ en 1999. Le système Na-V-O était, à cette époque, très étudié pour la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique en raison de la polyvalence de ses structures et de ses phénomènes de spin quantique^{248,249}. $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a alors été le premier exemple de nanotubes d'oxydes de métaux de transition obtenus par une simple synthèse à l'état solide sans utiliser de mécanisme de structuration supramoléculaire. Gavilano et al.²⁵⁰⁻²⁵² l'ont, par la suite, étudié pour ses propriétés magnétiques inhabituelles à basse température et Choi et al.²⁵³ pour ses propriétés électroniques. Aucune étude électrochimique n'a cependant été reportée pour ce matériau.

A. Synthèse et caractérisations structurales

$\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a été synthétisé sous forme de poudre par synthèse à l'état solide dans un tube scellé en quartz à partir de quantités stœchiométriques de Na_2O et VO_2 (rapport molaire 1:3) à 600°C pendant 12 heures, suivi d'un refroidissement lent en 6 heures. Cette phase cristallise dans le groupe d'espace trigonal $P3_1c$ avec les paramètres de maille : $a = 10,87(1) \text{ \AA}$ et $c = 9,54(1) \text{ \AA}$, pour un volume de $977,0 \text{ \AA}^3$. Le diffractogramme de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ montrait des pics de diffraction non indexés. Ceux-ci ont été identifiés comme appartenant à la phase $\eta\text{-Na}_{1,286}\text{V}_2\text{O}_5$ (ou $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$). Des tentatives de recuits successifs n'ont pas permis de se prémunir complètement de cette impureté. Par affinement Rietveld, il a été calculé qu'environ 7% de cette phase secondaire était présente (Figure 87). Le composé $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ est un oxyde mixte de vanadium lamellaire qui a également été étudié pour ses propriétés magnétiques²⁴⁹ et dont la composition est proche de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ (Tableau 7).

Bien que les deux structures des composés soient très différentes, il est difficile d'éviter la formation de traces de $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ lors de la synthèse de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Nous avons alors tenté de réaliser la synthèse de $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ à partir des précurseurs Na_2O , VO_2 et V_2O_5 en proportions stœchiométriques (rapport molaire 0,643 : 1,280 : 0,36) afin de l'étudier par électrochimie et de pouvoir comparer $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$. Malheureusement, aucune de nos tentatives de synthèse n'a abouti à l'obtention d'une phase pure de $\eta\text{-Na}_{1,286}\text{V}_2\text{O}_5$.

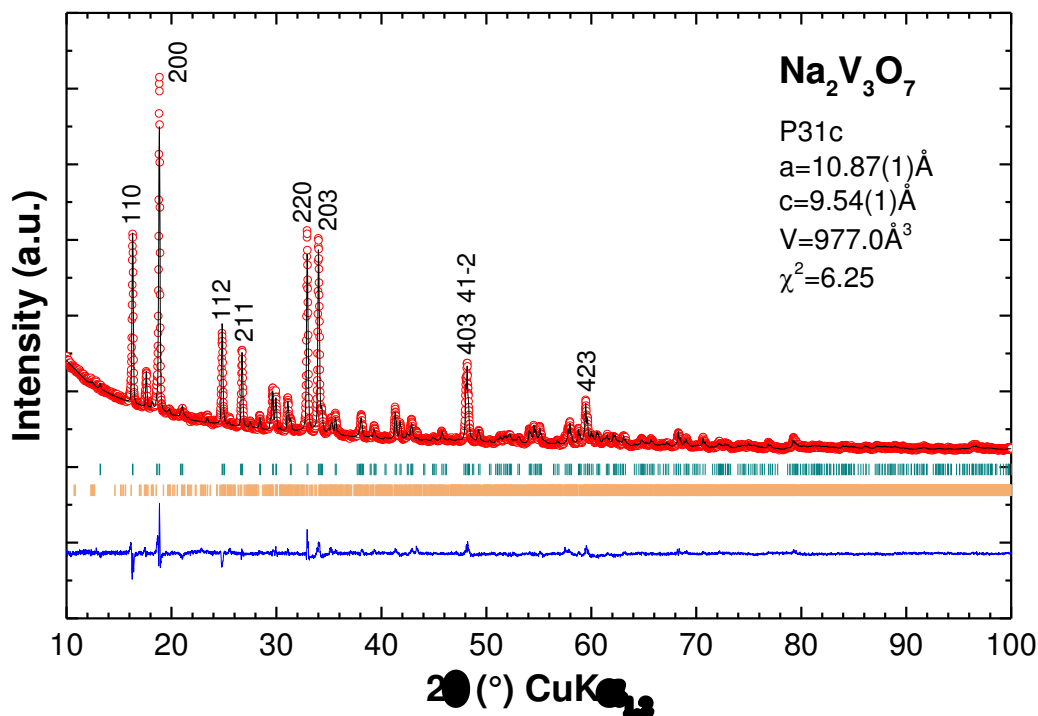


Figure 87. Diffractogramme de diffraction des rayons X et affinement de type Rietveld réalisé sur $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Les réflexions de Bragg de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et de la phase secondaire $\text{Na}_{1,286}\text{V}_2\text{O}_5$ sont respectivement en turquoise et orange.

Composé	Formule rapportée à un V	Valence du vanadium
$\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_{0,67}\text{VO}_{2,33}$	4+
$\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$	$\text{Na}_{0,64}\text{VO}_{2,5}$	4,36+

Tableau 7. Comparaison des compositions et états de valence de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$.

La phase $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ peut être décrite avec une structure en tunnels faite de nanotubes de $[\text{V}_3\text{O}_7]^{2-}$. Ceux-ci sont alignés selon l'axe c et sont formés par des pyramides à base carrées VO_5 liées entre elles par les arêtes et les sommets (Figure 88a,b). Le diamètre intérieur de ces tubes est d'environ 5 Å et un sodium sur six se trouve en coordination octaédrique à l'intérieur (noté Na1, Figure 88a) avec les distances Na-O comprises entre 2,37 et 2,58 Å. La moitié des ions sodium de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ sont situés entre deux nanotubes (noté Na4) avec une plus grande variété de distance Na-O (entre 2,36 et 2,97 Å). Enfin, les sodiums restants (Na2 et Na3) se trouvent à l'intersection de trois nanotubes en formant des polyèdres NaO_6 distordus ($2,31 \leq d_{\text{Na-O}} \leq 2,45$ Å). Cette structure 3D en tunnel se retrouve dans la morphologie de la poudre de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. En effet, les images de microscopie électronique à balayage montrent des micro-tiges d'une longueur comprise entre 5 et 20 μm (Figure 88c,d) et à partir des analyses EDX, nous avons confirmé le rapport Na/Mn = 0,7. Cette structure 3D particulière semble donc intéressante pour l'extraction et l'insertion de sodium.

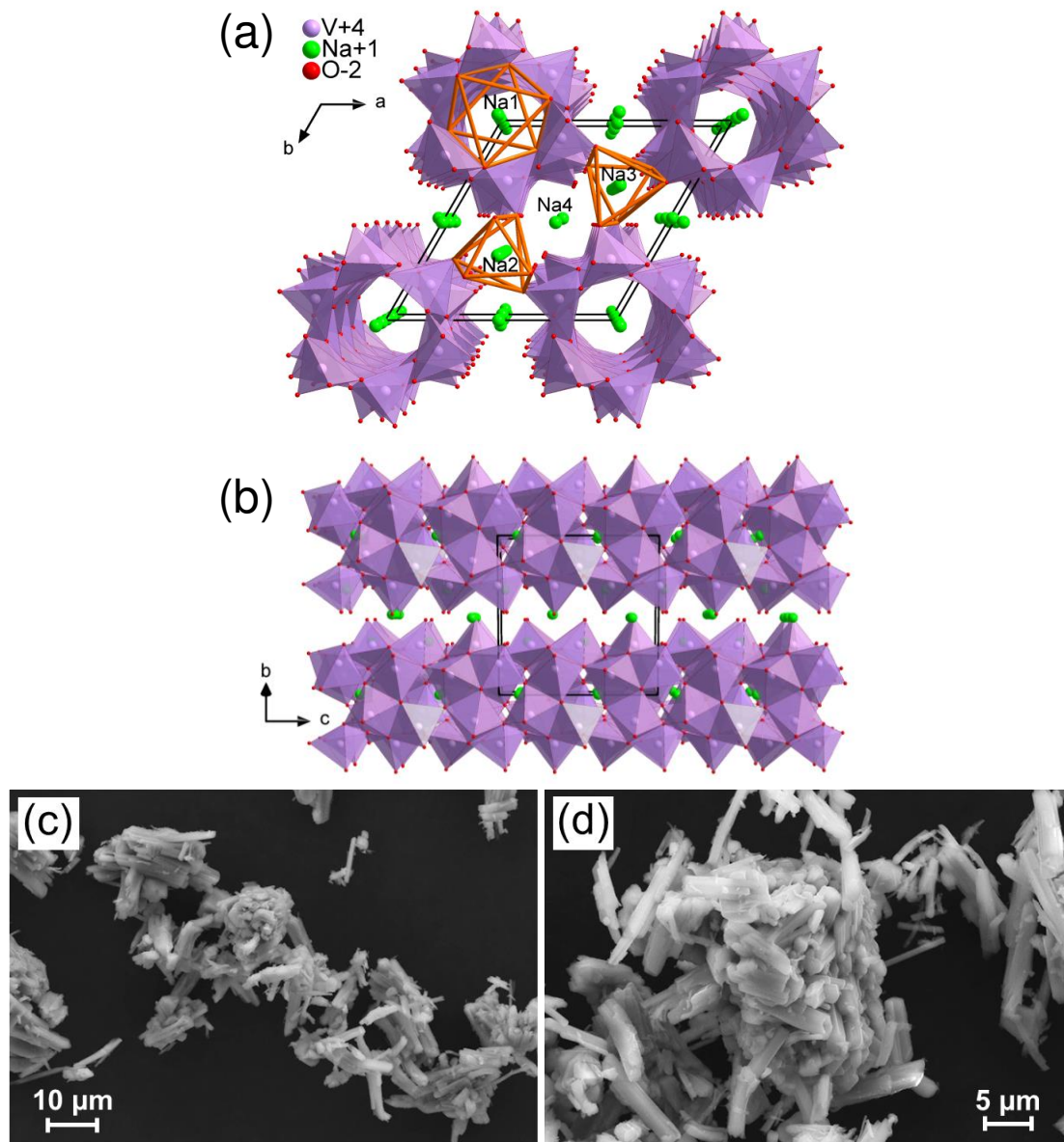


Figure 88. Structure de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ observée (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe a. Les pyramides VO_5 sont présentées en violet et les polyèdres de sodium en lignes orange. (c, d) Images MEB du matériau as-prepared exposant la morphologie en micro-tiges.

B. Oxydation électrochimique

B.1. Oxydation de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$

B.1.a. Cyclage galvanostatique

Les courbes de charge/décharge de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ ont été effectuées à un régime de C/20 (1 Na^+ en 20 heures) entre 4,5 et 2,0 V vs Na^+/Na . En première charge, un sodium est extrait de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ selon un processus électrochimique présentant différents domaines de solution solide et un plateau centré à 2,86 V (Figure 89). Lors de la première décharge jusqu'à 2,0 V, 0,9 Na sont réversiblement réinsérés, soit des capacités de charge et de décharge de 86 et 77 mAh/g, respectivement. Les multiples phénomènes redox sont donnés sur les courbes dérivées (insert

Figure 89). Le principal phénomène redox se produit au potentiel de 2,91 V en oxydation et à 2,78 V en réduction, avec des courbes dérivées présentant des largeurs à mi-hauteur fines de 74 et 77 mV. Ce potentiel est cohérent avec celui du couple redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ ^{103,105,110}. Une faible polarisation de 130 mV est observée pour tous les processus redox. Il est cependant à noter la présence d'un pic supplémentaire en oxydation à 3,89 V pour la première charge. Lors des cycles suivants, les capacités de charge/décharge diminuent progressivement pour atteindre 79/77, 72/70 et 69/67 mAh/g, aux 2^{ème}, 5^{ème} et 10^{ème} cycles, respectivement. La rétention de capacité est donc d'environ 80% au bout de 10 cycles.

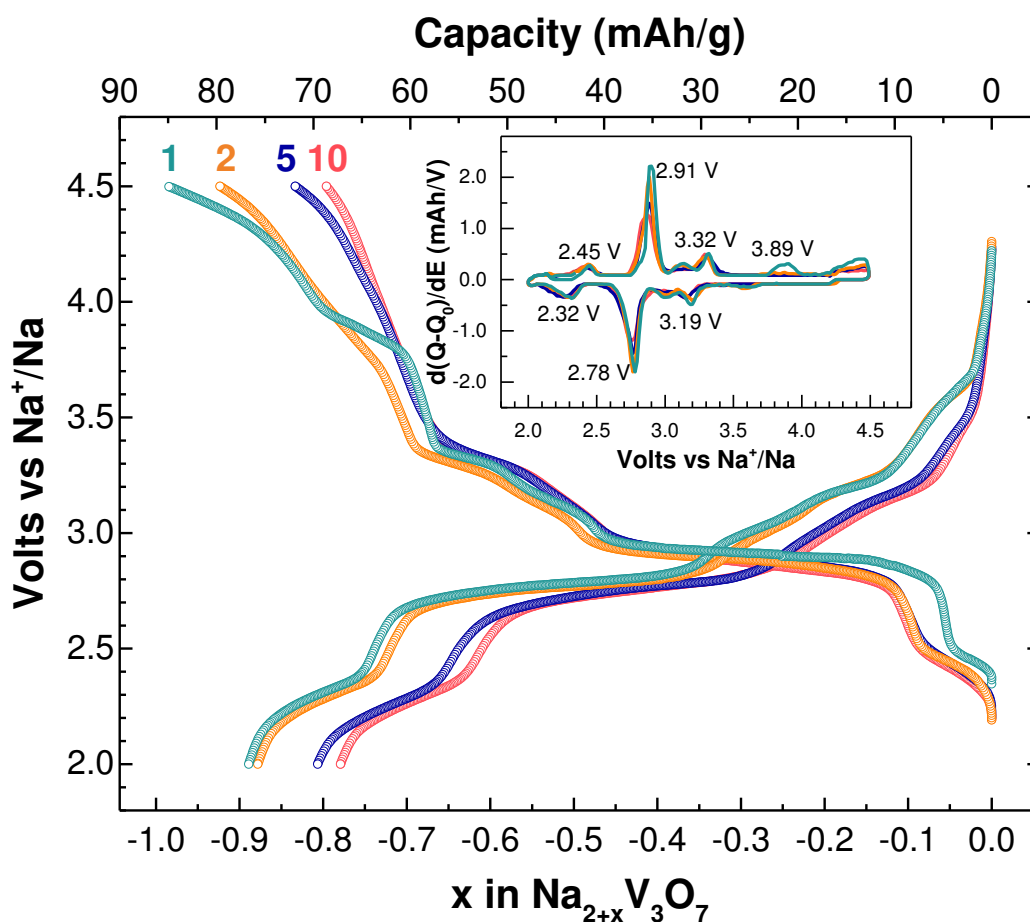


Figure 89. Courbes potentiel-composition entre 4,5 et 2,0 V à un régime de C/20 et courbes dérivées correspondantes en insert. Les cycles 1, 2, 5 et 10 sont respectivement en turquoise, orange, bleu et rouge.

Des régimes plus faibles de C/50 et C/100, donnent les mêmes potentiels redox et les mêmes capacités de charge et décharge. Ainsi, au maximum, un Na peut être extrait lors de la première oxydation de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Ceci correspond à une capacité spécifique théorique de 86 mAh/g. Lorsque le matériau est cyclé à des régimes plus rapides que C/20, la capacité spécifique de première charge diminue. Cette dernière est de 69, 65, 60 et 52 mAh/g à des régimes de C/10, C/5, C/2 et C, respectivement. Lorsque le régime augmente encore, à 2C et 5C (1 Na^+ extrait en 30 et 12 min), la capacité est seulement de 30 et 7 mAh/g. Pour obtenir des capacités plus importantes à ces régimes élevés, la morphologie et la granulométrie de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ devront donc être optimisées. La Figure 90a permet de comparer ces différentes capacités de 1^{ère} charge et met en évidence la capacité maximale de 86 mAh/g à partir d'un régime de C/20.

Avec plus de 75% de la capacité théorique à C/5, des mesures de capacités de charge sur 90 cycles ont ensuite été réalisées à ce régime (Figure 90b). La courbe de potentiel-composition est très similaire à celle à C/20 (Figure 89). Les 4 domaines de solution solide et le pic d'oxydation supplémentaire à 3,89 V en première charge sont présents. La polarisation est cependant augmentée de 130 à 250 mV. A un régime de C/5, la capacité de charge est de 56 mAh/g au 90^{ème} cycle, correspondant à 86% de rétention de capacité.

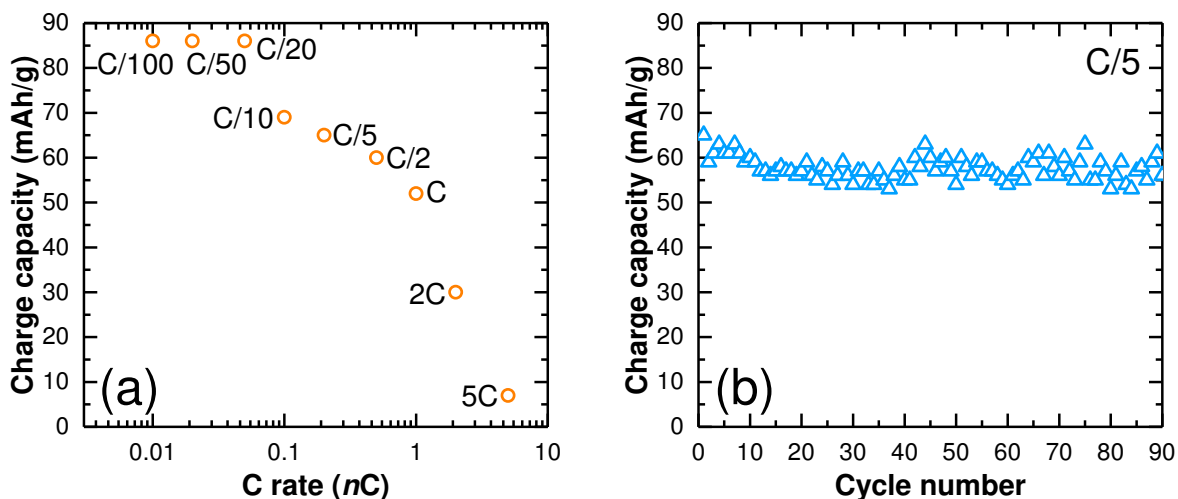


Figure 90. Capacités de charge obtenues dans la fenêtre de potentiel 4,5-2,0 V (a) à différents régimes (de C/100 à 5C) et (b) à C/5 pour 90 cycles.

B.1.b. Techniques PITT et GITT

Comme lors de l'étude de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (Chapitre IV), les techniques PITT et GITT ont permis d'examiner plus en détail les différents phénomènes redox de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ en charge et en décharge (Figure 91). Ainsi, la courbe potentiel-composition peut être divisée en 5 domaines en première charge et 4 domaines en première décharge et lors des cycles suivants de charge/décharge. Ces 4 domaines correspondent aux plages de compositions suivantes : $0,00 \leq x \leq 0,10$, $0,10 \leq x \leq 0,45$, $0,45 \leq x \leq 0,65$ et $0,65 \leq x \leq 1,00$ dans $\text{Na}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_7$. La technique GITT met en évidence les potentiels en circuits ouverts (courbe noire Figure 91b) associés aux potentiels thermodynamiques pour chaque x dans $\text{Na}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_7$. Par PITT (Figure 91a), il est possible de différencier les phénomènes biphasiques et de solution solide pour ces différents domaines. La réponse en courant suit une décroissance exponentielle quel que soit le domaine étudié. La cinétique est donc limitée par la diffusion du sodium dans le matériau. Le pseudo-plateau à 2,86 V, qui pourrait correspondre à un processus biphasique, ne révèle pas de réponse de type bell-shape dans l'évolution du courant. La diffusion y est également limitée par la diffusion des ions sodium et non par l'aire de l'interface entre les deux phases, telle qu'elle est habituellement rencontrée dans un processus biphasique. Les Figure 91c et Figure 91d montrent un zoom des courbes PITT et GITT réalisé autour de ce pseudo-plateau et permettent de confirmer la décroissance exponentielle du courant dans ce domaine.

Notons également que le domaine supplémentaire observé lors de la première charge à 3,89 V est un phénomène redox irréversible. A plus haut potentiel ($> 3,9$ V), le potentiel de relaxe est plus important que pour le reste de la courbe galvanostatique. Il semble donc qu'une réaction

secondaire apparaisse lors de cette première oxydation du matériau. Cette observation a déjà été reportée ailleurs par Delacourt et al.²⁵⁴ lors de l'étude de $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$ et pourrait expliquer la capacité irréversible entre la première charge et la première décharge (~ 9 mAh/g à C/20). Néanmoins, cette réaction secondaire est principalement observée lors de la première charge.

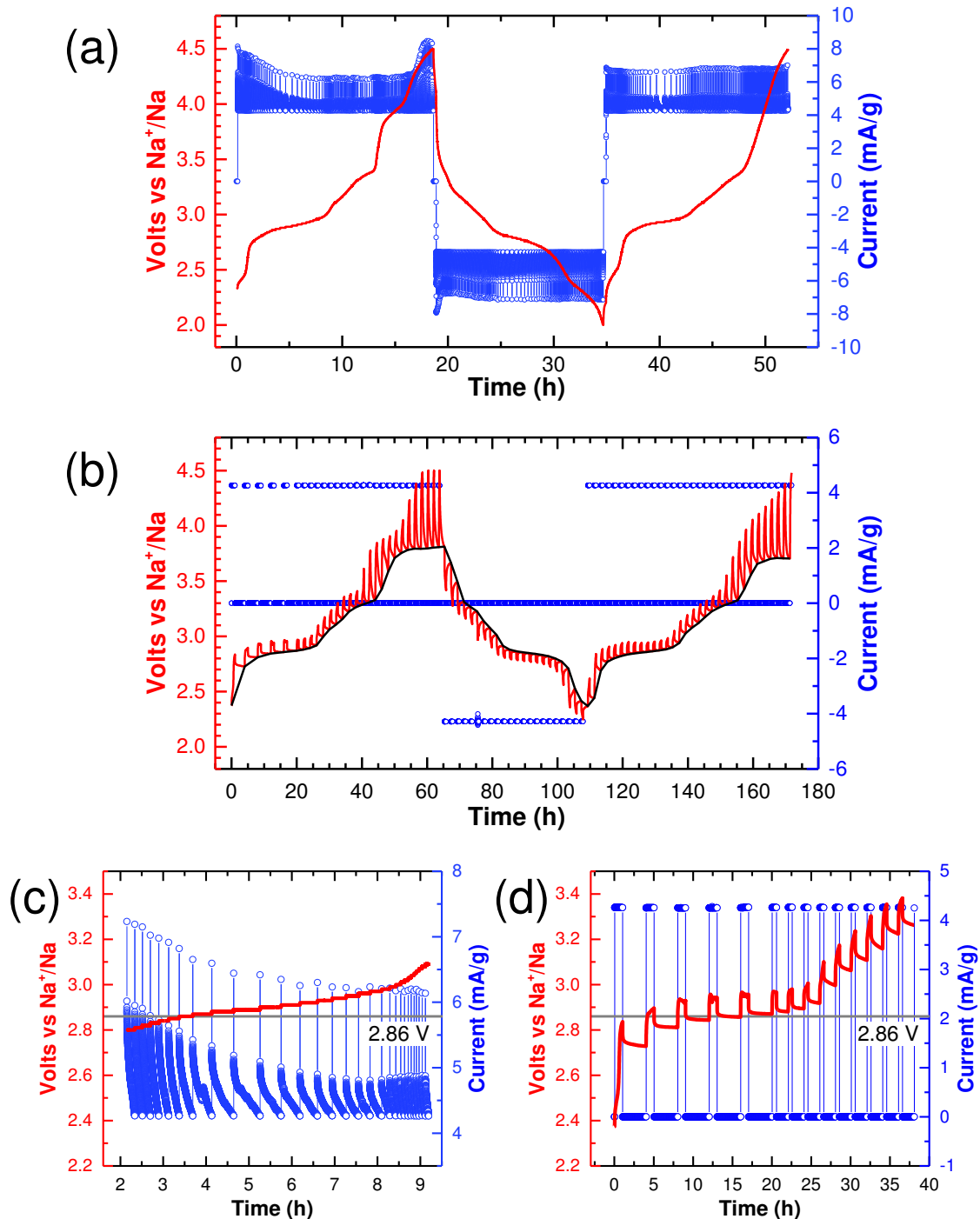


Figure 91. Courbes galvanostatiques d'un cycle et demi dans la fenêtre de potentiel 4,5-2,0 V (a,c) obtenues en mode PITT en appliquant des marches de potentiel de 10 mV pendant 1h avec une limitation de courant équivalente à un courant galvanostatique $I_{\text{lim}} = I_{\text{C}/20}$. (b,d) Courbes GITT à un régime de C/20 pendant 1h avec 3h de relaxation. Zoom de (c) PITT et (d) GITT sur le domaine du pseudo-plateau autour de 2,86 V.

B.1.c. Caractérisations de la phase oxydée

Le cyclage galvanostatique de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et sa bonne réversibilité laisse supposer qu'un sodium peut être extrait réversiblement à un régime de C/20 et donnerait une phase de composition nominale NaV_3O_7 au potentiel de 4,5 V vs Na^+/Na . Une étude par diffraction des rayons X *ex situ*, menée sur le matériau d'électrode après une charge à 4,5 V et après un premier cycle de charge/décharge jusqu'à 2,0 V à un régime de C/20, est reportée sur la Figure 92. Les pics de diffraction sont élargis et peu intenses pour les phases oxydée et réduite. En partant d'un matériau bien cristallisé (diffractogramme turquoise), le matériau d'électrode est alors quasiment amorphe après une première oxydation (diffractogramme orange). Le retour à un état déchargé (diffractogramme bleu) ne permet pas de retrouver la cristallinité du composé initial et le matériau d'électrode garde donc son caractère amorphe. Il est important de noter que la position des principaux pics de diffraction ne varie cependant pas pour les trois phases. Nous pouvons en déduire que les paramètres de maille restent inchangés. Comme observée sur la Figure 89, cette amorphisation du matériau d'électrode s'accompagne d'un léger lissage de la courbe électrochimique et d'un élargissement du pic d'oxydation principal sur la courbe dérivée pour le 10^{ème} cycle. En se limitant à une fenêtre de potentiel entre 3,0 et 2,0 V (dans le domaine du pseudo-plateau) l'amorphisation a également été observée et ne semble donc pas être liée au phénomène redox irréversible à 3,89 V.

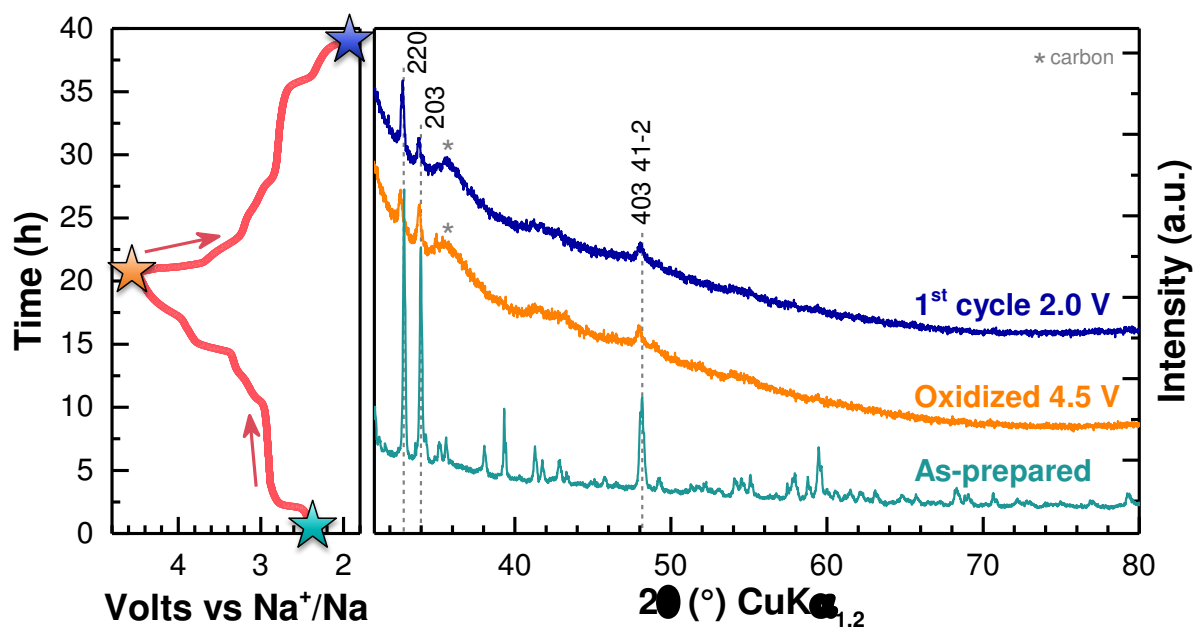


Figure 92. DRX des phases as-prepared (turquoise), oxydée à 4,5 V (orange) et après un cycle de charge/décharge entre 4,5 et 2,0 V (bleu). La courbe galvanostatique à C/20 entre 4,5 et 2,0 V est également donnée afin de mettre en évidence les trois phases étudiées.

Cette caractérisation *ex situ* du matériau oxydé électrochimiquement a été suivie d'une oxydation chimique au moyen de NO_2BF_4 dissous dans l'acétonitrile. Après 7 jours d'oxydation chimique sous atmosphère inerte d'Ar, la poudre a été séchée et caractérisée par DRX sous film de Kapton. Le but de cette oxydation était d'obtenir une phase NaV_3O_7 mieux cristallisée. Le diffractogramme ne correspond cependant pas aux résultats de l'oxydation électrochimique. Le matériau ainsi préparé a, en effet, été partiellement décomposé en un autre composé du système Na-V-O, le $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$. Ce vanadate de sodium était déjà présent sous forme d'impureté dans le matériau as-prepared (Figure 87) et l'oxydation chimique de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ semble donc stabiliser

cette impureté. Initialement à hauteur de 7% atomique dans le matériau as-prepared, la phase secondaire $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ devient majoritaire dans la phase réduite chimiquement avec environ 54% atomique.

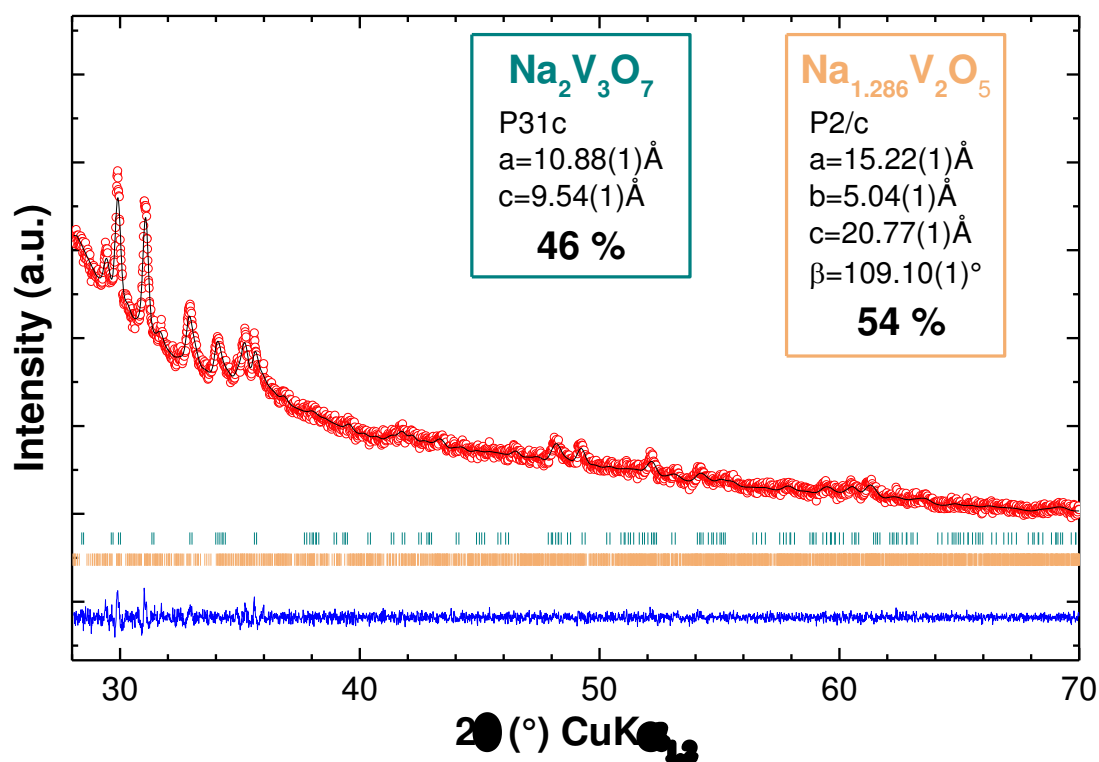


Figure 93. Diffraction des rayons X de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ oxydée chimiquement. Les réflexions de Bragg de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ sont respectivement en turquoise et orange.

B.2. Exemple d'un vanadate (V) de sodium

A l'instar de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, la phase $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ peut donc être oxydée électrochimiquement. Cependant, à la différence de la phase au manganèse, le vanadium peut être oxydé à un état de valence 5+. Afin de déterminer si le couple redox mis en jeu était $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ ou $\text{O}^{\cdot-}/\text{O}^{2-}$, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un autre oxyde de vanadate +V sodié : $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$. Bien que les structures soient différentes, l'étude de l'oxydation de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ peut donner des informations sur l'activité redox de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$.

$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ a été obtenu par une synthèse à l'état solide à 600°C pendant 12 heures sous air à partir des quantités stœchiométriques de Na_2CO_3 et V_2O_5 (rapport molaire 2:1) et cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c avec les paramètres de maille suivants : $a = 15,37(1) \text{ \AA}$, $b = 5,76(1) \text{ \AA}$, $c = 32,56(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 95,08(1)^\circ$ (Figure 94a). Sa structure consiste en unités dimères de $[\text{V}_2\text{O}_7]$ isolées les unes des autres et chaque unité est composée de deux tétraèdres VO_4 joints par un sommet (Figure 94b). La phase $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ est synthétisée sous forme de poudre avec, toutefois, 14% de phase secondaire NaVO_3 .

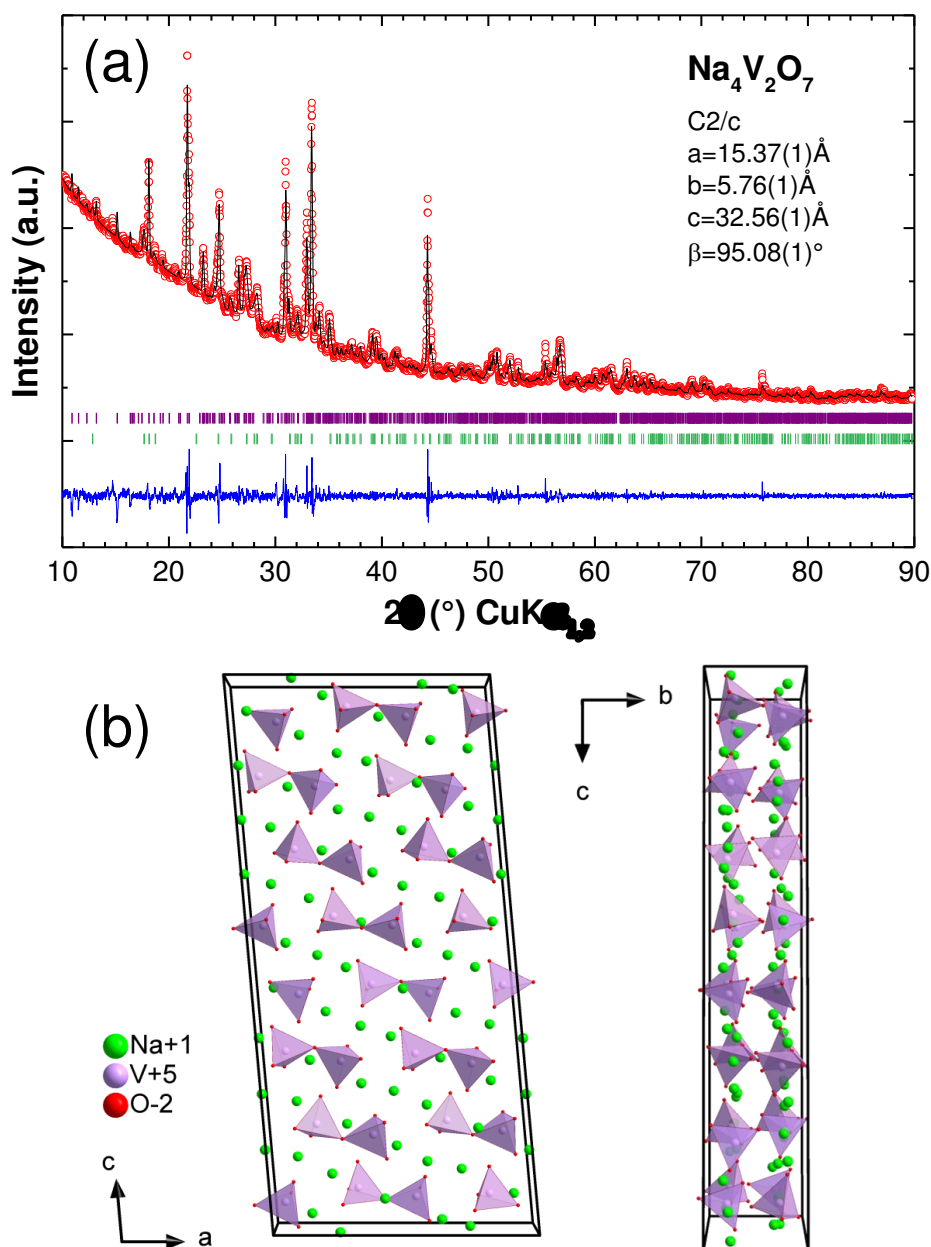


Figure 94. (a) Diffractogramme des rayons X et affinement de type Le Bail réalisé sur $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et (b) structure de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ selon les axes b et a. Les réflexions de Bragg de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et NaVO_3 sont présentées en violet et vert, respectivement.

Le profil des courbes de charge/décharge de ce matériau a été réalisé dans les mêmes conditions que pour $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$, soit une oxydation jusqu'à 4,5 V suivie d'une réduction jusqu'à 2,0 V à un régime de C/20. Presque aucune activité électrochimique n'est observée pour ce matériau (Figure 95). Lors de la première charge, seulement 0,1 Na sont extraits de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et aucun sodium n'est réinséré. Cette petite capacité de charge correspond donc très certainement à une décomposition partielle de l'électrolyte. La configuration électronique du vanadium ($[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$) ne permet pas une oxydation à un état de valence supérieur au V^{5+} , l'activité redox de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ en oxydation serait donc uniquement due à une participation anionique. Il n'y a donc pas de présence d'activité redox de l'oxygène dans $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$. Ainsi, bien que les structures de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ soient différentes, il semble peu probable d'avoir une activité redox de

l'oxygène lors de l'oxydation de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Ce dernier est donc oxydé en une phase de structure amorphe de formule NaV_3O_7 avec une valence mixte du vanadium, $\text{V}^{4,33+}$.

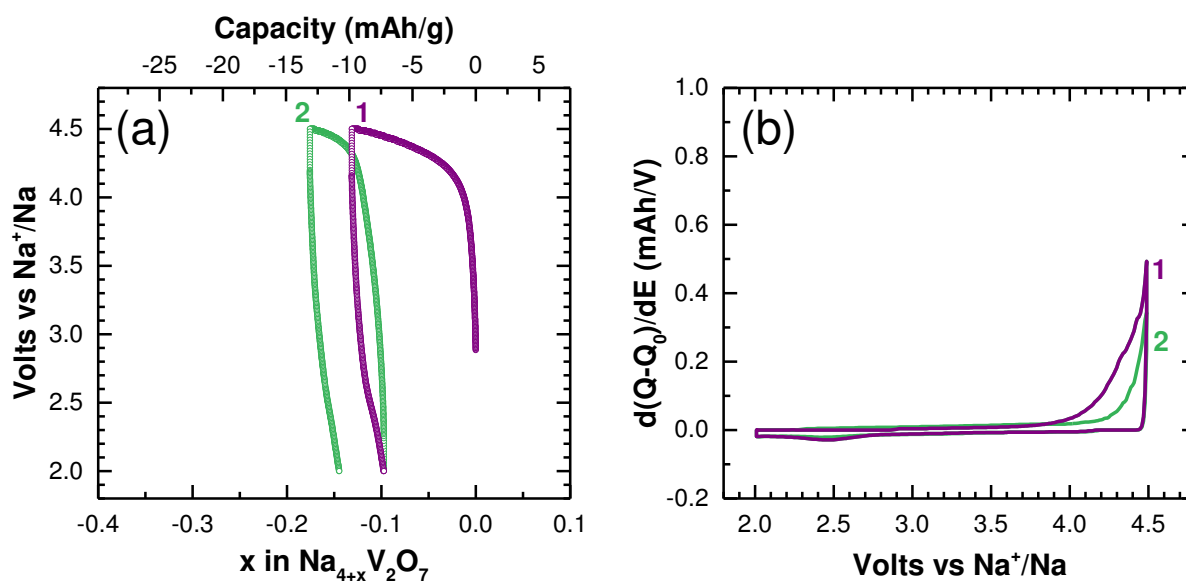


Figure 95. (a) Courbes de potentiel vs composition de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ effectuées entre 4,5 et 2,0 V à un régime de $C/20$ et (b) courbes dérivées correspondantes.

C. Réduction électrochimique

C.1. Réduction de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$

La réduction électrochimique de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a ensuite été menée jusqu'à un potentiel de 1,0 puis 0,7 V. Comme dans le cas de l'oxydation, le but de cette étude était de comparer les processus redox avec la phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, environ 2 Na peuvent être réversiblement insérés dans $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, menant à la formation d'une phase $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$, probablement de structure type rock-salt ordonnée. Cependant, dans la phase au manganèse, le métal de transition se trouve en coordination octaédrique et permet donc la formation de cette structure rock-salt ordonnée alors que dans $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$, le V^{4+} est en coordination VO_5 . Dans cette coordination, le métal de transition pourrait alors ne plus être seulement limité par la formation de cette structure RS mais par la réduction des 3 $\text{V}^{4+}/\text{u.f.}$ en V^{3+} , pour donner un composé de formule $\text{Na}_5\text{V}_3^{3+}\text{O}_7$.

La réduction électrochimique a alors été menée dans la fenêtre de potentiel 1,0-3,0 V. Les études réalisées sur les composés Na_xVO_2 , reportées dans le Chapitre I, partie B.2.f, montrent en effet une activité du couple redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ entre 1,2 et 2,5 V. En décharge jusqu'à 1,0 V, il n'y a pas d'activité électrochimique (Figure 96a). Seulement 0,05 Na parviennent à être insérés dans le composé. En oxydation, jusqu'à 3,0 V, les phénomènes redox observés lors du cyclage entre 4,5 et 2,0 V sont retrouvés et par PITT (Figure 96c), le pseudo plateau à 2,86 V est identique à celui présenté Figure 91c. En agrandissant la fenêtre de potentiel entre 0,7 et 3,3 V, l'insertion de sodium se limite à 0,3 Na lors de la première décharge et le même potentiel d'équilibre de 2,86 V est observé en GITT (Figure 96b). La phase $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ n'est donc pas électrochimiquement active

en réduction jusqu'à 0,7 V. De la même manière, l'insertion électrochimique de sodium n'a pas été possible dans $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

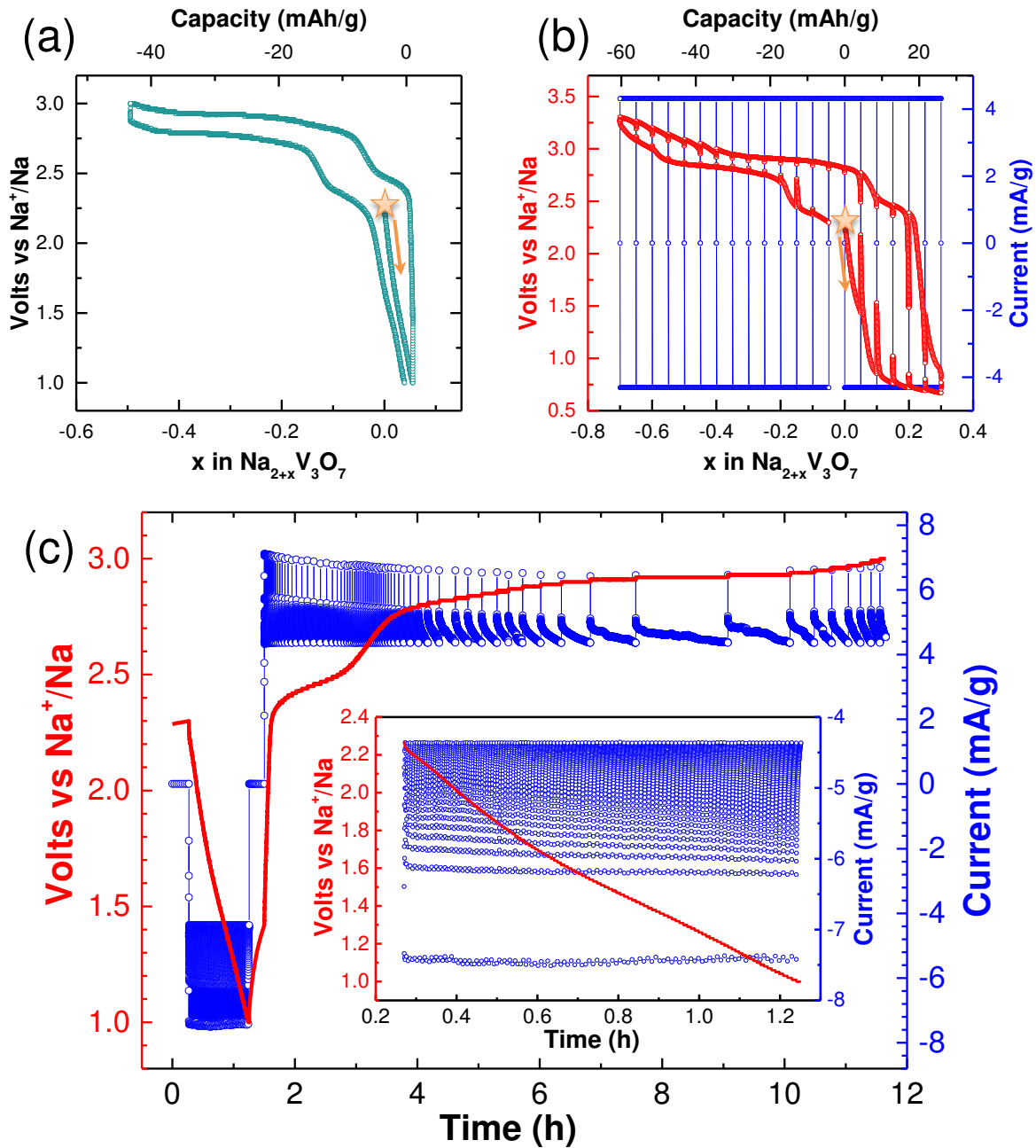


Figure 96. (a) Courbe de décharge/charge d'un cycle et demi dans la fenêtre de potentiel 1,0-3,0 V à un régime de C/20. (b) Courbes galvanostatiques en mode GITT à un régime de C/20 pendant 1h avec 3h de relaxation entre 0,7 et 3,5 V et (c) en mode PITT en appliquant des marches de potentiel de 10 mV pendant 1h avec une limitation de courant équivalente à $I_{\text{lim}} = I_{\text{C}/20}$. Les étoiles et flèches jaunes permettent d'aider à suivre l'évolution du potentiel.

C.2. Insertion électrochimique et chimique de sodium dans V_2O_5

L'insertion électrochimique de sodium a ensuite été réalisée dans un autre oxyde de vanadium ne présentant pas de sodium à l'état chargé, le $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$. L'étude du système $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ a

été présentée en détail dans le Chapitre I, partie B.2.f. En réduisant le V^{5+} en V^{4+} dans le composé lamellaire $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, une capacité théorique de 295 mAh/g est attendue (i.e. insertion de 2 Na^+). Cependant, il a été démontré par Delmas et al.²⁵⁵ que 3 Li^+ pouvaient être insérés électrochimiquement et chimiquement dans du V_2O_5 commercial. Le composé $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ainsi réduit peut être décrit par une structure de type rock-salt désordonnée Fm-3m avec un état de valence mixte du vanadium ($\text{V}^{3,5+}$). Nous avons donc repris cette étude avec l'insertion électrochimique et chimique de sodium dans V_2O_5 .

Le V_2O_5 a été synthétisé à partir de NH_4VO_3 sous flux d' O_2 à 600°C pendant 12h avec un refroidissement en 6h. Afin de faciliter l'insertion du Na^+ , plus volumineux que le Li^+ , le matériau a ensuite subi un broyage en broyeur planétaire à billes à une vitesse de 500 rpm pendant 2h (4 x 30 min) afin de réduire la taille des particules jusqu'à une taille nanométrique. L'insertion chimique de sodium dans ce composé nanostructuré a été réalisée dans un milieu sodium/naphtalène dans le THF.

La Figure 97a montre la présence de 4 plateaux sur la courbe potentiel-composition de $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, réalisée à un régime de C/150 (1 Na^+ en 50h) entre 0,7 et 3,5 V. Les plateaux observés à 2,09 V et 1,39 V, centrés respectivement à $x = 0,5$ et $x = 1,5$, suggèrent la formation de phases intermédiaires telles que NaV_2O_5 et $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$, comme rapporté dans la littérature^{104,107}. Les deux autres plateaux à plus bas potentiel (0,83 et 0,74 V) sont associés à la formation de la phase $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Cette première décharge permet ainsi l'obtention d'une grande capacité spécifique de 440 mAh/g. L'oxydation jusqu'à 3,5 V est marquée par un processus de solution solide qui permet la désinsertion de 2,2 Na, soit une capacité de 320 mAh/g. Le même processus, avec environ 2 Na réversiblement insérés et extraits, est observé lors des cycles de décharge/charge suivants. Le composé V_2O_5 nanostructuré donne ainsi une capacité réversible de près de 300 mAh/g.

Les matériaux d'électrodes étaient difficiles à analyser après réduction en raison du caractère nanométrique des particules de V_2O_5 et du peu de poudre récupérée. La réduction chimique a alors permis de connaître la structure du composé $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Ce dernier peut être affiné dans le groupe d'espace cubique Fm-3m avec un paramètre de maille $a = 4,64 \text{ \AA}$, pour un volume de $100,24 \text{ \AA}^3$. Cette structure, qui a également été confirmée par diffraction électronique (Figure 97b), est typique d'une type rock-salt (NaCl) désordonnée dans laquelle les anions et cations sont tous en coordination octaédrique. A la différence d'une structure dite ordonnée, ici les cations sodium et vanadium sont organisés de manière totalement aléatoire.

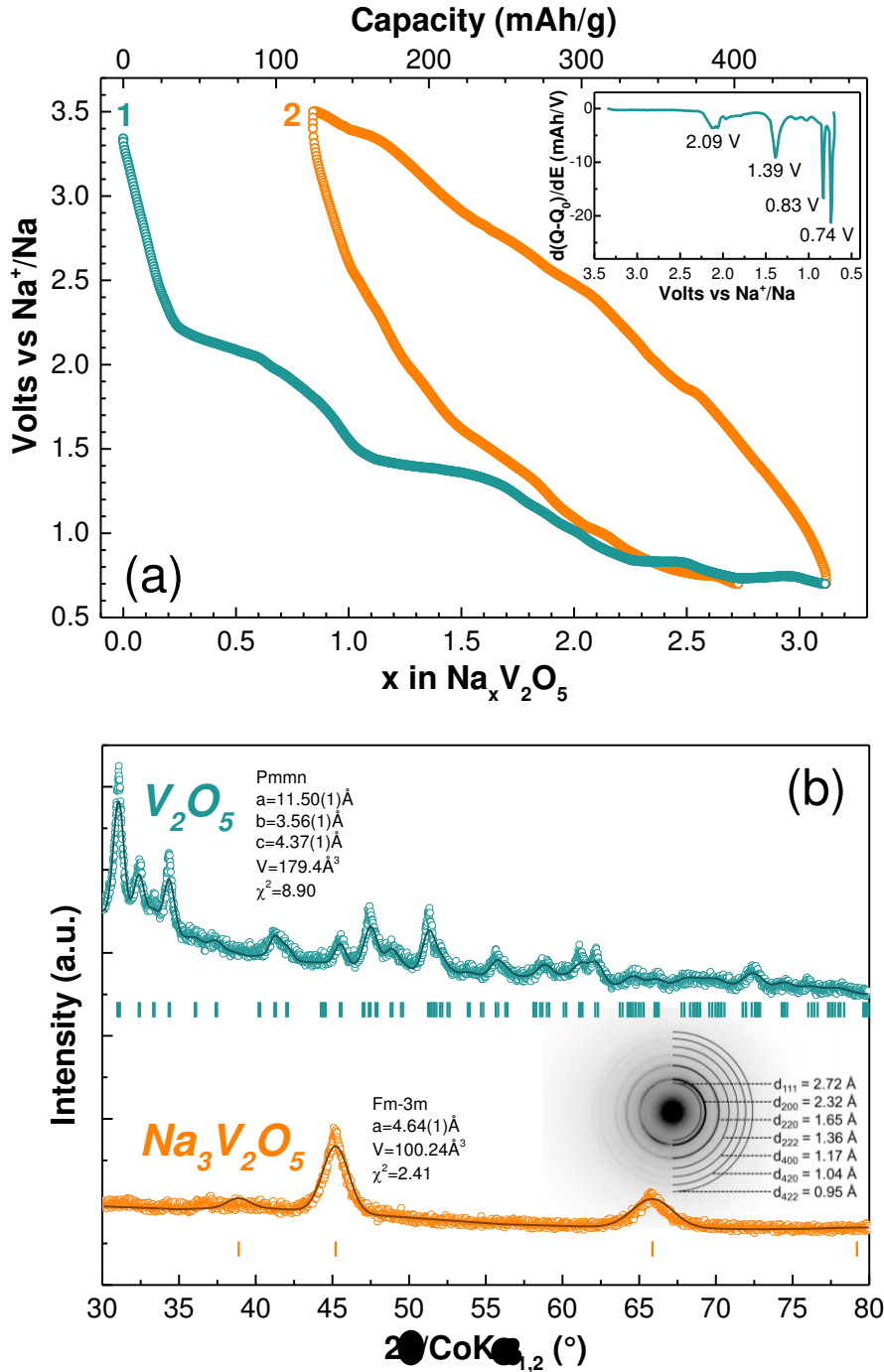


Figure 97. (a) Courbe potentiel vs composition de V_2O_5 à un régime de C/150 (1 Na^+ en 50h) entre 0,7 et 3,5 V avec la courbe dérivée de la première décharge en insert. (b) Comparaison des DRX du matériau V_2O_5 as-prepared (turquoise) et du matériau réduit à 0,7 V, de composition $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

D. Discussion & Conclusion

La phase au vanadium isoformulaire à $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ peut donc être oxydée électrochimiquement avec l'extraction réversible d'un Na^+ à un régime de C/20, ce qui conduit à une capacité spécifique de 86 mAh/g au potentiel moyen de 2,8 V vs Na^+/Na en raison de l'activité redox de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$. La phase oxydée qui en résulte, de composition nominale NaV_3O_7 , a

un caractère amorphe mais ceci ne semble pas affecter ses performances électrochimiques. A un régime de C/5, plus de 80% de la capacité de charge initiale est maintenue au 90^{ème} cycle. En prenant en compte l'extraction d'un seul sodium et au vu des occupations du sodium dans ce matériau (Figure 88a), on peut estimer que ce sodium sera soit extrait de la position Na4 soit des trois autres positions (Na1, Na2 et Na3). Au vu des résultats de DRX *ex situ* (Figure 92), on peut supposer que l'amorphisation s'explique par la perte de l'arrangement entre les nanotubes de $[\text{V}_3\text{O}_7]^{2-}$. En effet, comme indiqué dans la partie B.1.c. de ce Chapitre, les pics de diffraction s'élargissent et perdent en intensité mais ils ne sont pas décalés par rapport au matériau as-prepared. L'extraction du sodium positionné entre deux nanotubes (noté Na4) pourrait correspondre à cette amorphisation. Celle-ci serait marquée par une perte de la cohésion entre les nanotubes mais l'intégrité de ces derniers serait maintenue par la présence du sodium à l'intérieur. Le sodium extrait ne pourrait pas revenir à sa position initiale à cause de l'encombrement stérique des nanotubes et ne permettrait donc pas de revenir à une phase cristallisée. À ce stade, des calculs théoriques, combinés à une caractérisation structurale détaillée, sont nécessaires pour déterminer les sodiums les plus susceptibles d'être réversiblement extraits de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$.

En réduction, $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ ne révèle aucune activité électrochimique jusqu'au potentiel de 0,7 V. Le protocole de réduction chimique à l'aide de sodium et naphthalène a donc été utilisé sur le matériau as-prepared et celui-ci présente les pics de diffraction d'une structure de type rock-salt désordonnée, qui correspondrait à la formation de la phase totalement réduite $\text{Na}_4\text{V}_3\text{O}_7$, de paramètre $a = 4,4 \text{ \AA}$ (Figure 98). Notons cependant la présence d'autres pics de diffraction qui pourraient soit être associés à la présence d'une phase secondaire issue d'une décomposition partielle du composé, soit appartenir à la phase réduite qui ne pourrait alors plus être décrite comme une rock-salt désordonnée. A ce stade, il sera nécessaire de continuer l'étude structurale pour conclure sur cette phase. Cette réduction chimique montre toutefois que la réduction électrochimique a lieu à un potentiel plus faible que 0,7 V vs Na^+/Na . De même, la phase $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ peut être réduite chimiquement pour donner le composé de formule $\text{Na}_5\text{V}_2\text{O}_7$ de structure rock-salt désordonnée de paramètre $a = 4,6 \text{ \AA}$ (Figure 98).

L'utilisation de réactifs chimiques redox est donc une méthode très intéressante qui permet de préparer de nouvelles phases difficiles à obtenir par électrochimie. De cette manière, des phases de type rock-salt ordonnées seront obtenues après l'insertion des ions sodium si l'élément de transition se trouve en coordination octaédrique et si les oxygènes sont en réseau dense (ou « close-pack »). C'est le cas pour la phase réduite $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$, dans laquelle l'insertion de sodium se fait par une réaction topotactique. La phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ possède, en effet, des plans denses d'oxygène (Figure 99). Si ces deux conditions ne sont pas respectées, comme c'est le cas pour $\text{Na}_4\text{V}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$, la structure rock-salt sera désordonnée (de groupe d'espace Fm-3m) et sera formée sans relation structurale entre le matériau initial et le matériau réduit. La Figure 99 met en évidence les plans d'atomes d'oxygène dans V_2O_5 qui ne sont pas organisés en plans denses.

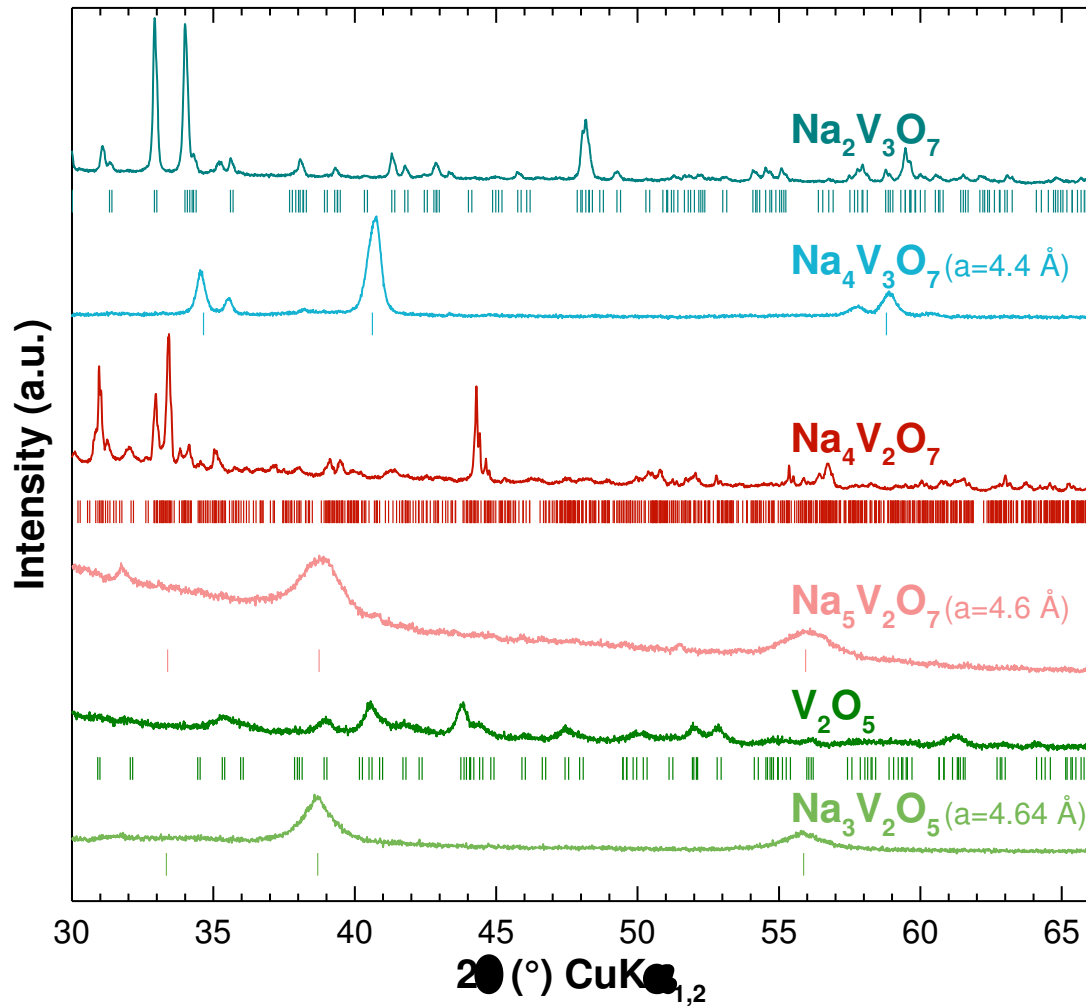


Figure 98. DRX des phases $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ (turquoise), $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (rouge) et V_2O_5 (vert) as-prepared et réduites chimiquement. Les positions de Bragg des différentes phases sont indiquées par des tirets.

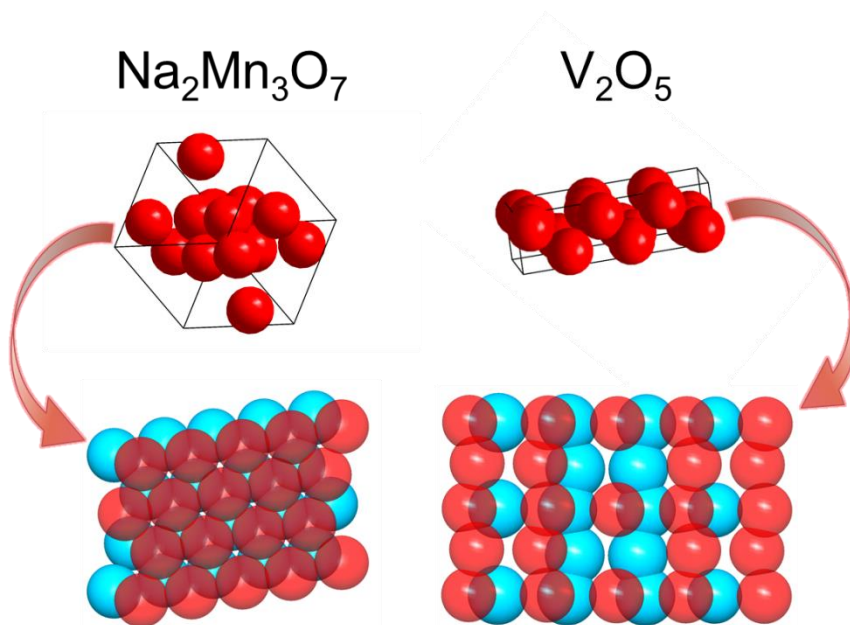


Figure 99. Représentation du réseau anionique dans les mailles unitaires de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et V_2O_5 . Les différents plans d'atomes d'oxygène sont représentés en rouge et bleu par souci de clarté.

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont été consacrés à l'étude d'oxydes de métaux de transition comme matériaux d'électrodes positives pour les batteries Na-ion. L'état de l'art a permis de constater que la majorité des oxydes étudiés dans ce cadre ont une structure de type rock-salt à l'état déchargé, dans laquelle les anions et les cations sont en même proportion et sont tous en coordination octaédrique. L'étude bibliographique a également mis en avant l'intérêt des structures 2D lamellaires ou 3D en tunnels assurant ainsi une conductivité ionique des ions sodium. Enfin, la contribution réversible des anions oxygène à la réaction redox est un sujet qui passionne la communauté scientifique ces dernières années. Par ce biais, la densité d'énergie des accumulateurs pourrait être largement améliorée. Même si l'oxydation de l'oxygène peut provoquer un dégagement d'O₂ qui conduit à des transitions structurales néfastes pour le matériau, l'activité redox anionique peut être réversible. Les mécanismes sont encore méconnus et c'est pourquoi l'étude de nouveaux oxydes de métaux de transition est primordiale. L'étude de ces composés peut, en effet, apporter des éléments de réponse. Le système Na-Mn-O a été au cœur de la plupart des recherches réalisées pendant ces trois ans de doctorat. De par ses avantages en termes de coût, d'abondance, de non toxicité, de potentiel redox élevé et d'une grande diversité d'états d'oxydation qui permet l'obtention de fortes capacités spécifiques, les oxydes de manganèse sont des matériaux de batteries idéaux. L'exploration de ce système a prouvé tout l'intérêt d'explorer des compositions autres que la famille Na_{1-x}MnO₂ (avec 0 ≤ x ≤ 1) puisque par différentes voies, nous avons pu synthétiser les phases Na₄Mn₂O₅ et Na₂Mn₃O₇ et évaluer leurs performances électrochimiques.

Na₄Mn₂O₅ a été synthétisé selon deux voies. Une synthèse conventionnelle à l'état solide en tubes scellés a permis d'obtenir une phase cristallisée de groupe d'espace orthorhombique Fddd. La structure de ce composé consiste en couches de pyramides à base carrée MnO₅ formant un réseau de type Kagome. Bien que la formule brute puisse être assimilée à une composition de type rock-salt lacunaire en oxygène, Na₄Mn₂³⁺O₅□, les cations ne sont pas en coordination octaédrique dans ce composé. Cela se traduit en électrochimie par l'apparition d'une grande capacité irréversible lors de la première charge du matériau d'électrode. Bien que les 4 Na/u.f. soient extraits lors de la première oxydation, seulement 1,2 Na⁺ sont réversiblement réinsérés et extraits lors des cycles suivants, soit une capacité d'environ 120 mAh/g. Par mécano-synthèse, nous avons obtenu la phase nano-Na₄Mn₂O₅ avec une structure de type rock-salt ordonnée (Pmmn). Le caractère nanométrique des particules complique son étude structurale et requière des moyens plus performants, comme une étude par neutrons, synchrotron et PDF, pour déterminer avec certitude sa structure et sa composition. La capacité spécifique réversible est toutefois plus importante dans le cas de cette phase nanostructurée et s'élève à environ 200 mAh/g, soit 2,5 Na⁺/u.f. La substitution du Na par du Li dans cette dernière provoque l'apparition d'un désordre cationique et favorise la formation de matériaux de structure type rock-salt désordonnée Fm-3m où tous les cations sont répartis de manière aléatoire. Notons que dans le cas limite où tous les sodiums ont été substitués par le lithium, la phase Li₄Mn₂O₅ présente notamment cette structure Fm-3m particulière¹³⁵. Toutes les phases Na_{4-x}Li_xMn₂O₅ (avec x = 0, 1, 2 ou 3), issues uniquement de la mécano-synthèse, ont une forte capacité irréversible. Une activation lors de la première charge, qui pourrait être due à l'activité de l'oxygène, semble donc nécessaire. Si la mécano-synthèse est précédée d'une étape de synthèse en tubes scellés, la phase est alors déjà activée et donne ainsi une faible capacité irréversible.

Conclusion générale

La phase cristallisée $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (qui peut s'écrire sous la forme $\text{Na}_{4/7}[\text{Mn}_{6/7}\square_{1/7}]\text{O}_2$) a été obtenue pour la première fois par synthèse à l'état solide sous flux d'oxygène à partir de précurseurs peu coûteux. Cette phase lamellaire est constituée de plans d'octaèdres MnO_6 et des polyèdres de sodium NaO_6 et NaO_5 se trouvent entre ces plans. Un manganèse sur sept est retiré de ces couches pour former un réseau nid d'abeille. Des caractérisations physico-chimiques ont permis de confirmer la structure, la composition et le degré d'oxydation Mn^{4+} . Ce matériau est un conducteur ionique avec une conductivité de l'ordre de 10^{-5} S/cm à 500 K. Au vu de sa composition et de sa structure particulière, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ a pu être réduit et oxydé électrochimiquement. Deux Na^+ /u.f. (capacité réversible de 160 mAh/g à un régime de C/20) peuvent être insérés réversiblement dans $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ selon un processus biphasique au potentiel thermodynamique de 2,15 V avec une faible polarisation de 100 mV²⁵⁶. La phase réduite $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$, dont la structure exacte n'a pas encore été déterminée, pourra être certainement décrite par une structure de type rock-salt ordonnée. Lorsque la réduction est poursuivie à un potentiel plus bas (0,6 V), un plateau de conversion irréversible apparaît pour former un mélange de MnO et Na_2O ²⁵⁷. L'étude à plus haut potentiel a montré que $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ peut également être oxydé électrochimiquement malgré la présence du manganèse au degré d'oxydation 4+ en site octaédrique. En effet, au cours de la première charge jusqu'à 4,7 V, 1,5 Na^+ (120 mAh/g) peuvent être extraits selon deux plateaux à 4,25 et 4,6 V. Des études récentes sur ce matériau ont confirmé nos observations et ont permis d'authentifier l'activité redox de l'oxygène^{227,235}. Les oxygènes situés au niveau des lacunes de manganèse dans les couches de $[\text{Mn}_3\text{O}_7]^{2-}$ peuvent être oxydés et sont ainsi activés lors de l'extraction de sodium de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Des calculs théoriques ont également établi que l'extraction de 1,5 Na^+ /u.f. est possible sans endommager la structure et que les lacunes de manganèse permettent d'éviter un dégagement d' O_2 lors de l'oxydation de l'oxygène. Lorsque l'on cycle le matériau d'électrode entre 4,7 et 1,5 V, on obtient ainsi une capacité réversible d'environ 200 mAh/g en faisant intervenir les couples redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{O}^{n-}/\text{O}^{2-}$. Notons alors que les capacités théoriques, associées à l'extraction de 1,5 Na et l'insertion de 2 Na, sont de 120 et 160 mAh/g, respectivement, soit une capacité totale de 280 mAh/g au potentiel moyen de 3,1 V vs Na^+/Na (densité d'énergie de 868 Wh/kg). En optimisant le matériau d'électrode, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ pourrait alors avoir la plus grande capacité jamais reportée pour un matériau pur Na-Mn-O.

Ce travail de thèse s'est ensuite élargi à une autre famille de matériau de composition Na-V-O. Le vanadium est un métal de transition qui intéresse également la communauté scientifique pour son utilisation en batteries Na-ion. Le matériau polyanionique $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ en est le parfait exemple. Nous avons donc étudié la phase isoformulaire à $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, le $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. A la différence du manganèse, le vanadium peut être facilement oxydé à l'état 5+. Bien que les structures de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ soient différentes, une participation combinée des couples $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ et $\text{O}^{n-}/\text{O}^{2-}$ pouvait être envisagée à haut potentiel dans le cas de l'oxyde de vanadium. La phase $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a une structure constituée de nanotubes $[\text{V}_3\text{O}_7]^{2-\infty}$ avec des polyèdres de sodium entourant ces derniers. Un sodium peut être réversiblement extrait de cette phase en batteries Na-ion au régime de C/20 dans la fenêtre de potentiel 4,5-2,0 V. La capacité spécifique est de 86 mAh/g²⁵⁸. La phase oxydée NaV_3O_7 est amorphe et, par DRX, seuls les pics de diffraction les plus intenses de $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ sont retrouvés même après un cycle de charge/décharge. Cette amorphisation n'affecte cependant pas les performances électrochimiques et une rétention de capacité de plus de 80% est maintenue au 90^{ème} cycle. La perte de cristallinité semble être

imputable à une altération de l'arrangement entre les nanotubes mais une caractérisation structurale détaillée devra être combinée à une étude théorique pour appuyer cette hypothèse. De plus, l'oxyde de vanadium +V $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ n'a montré aucune activité électrochimique en oxydation et laisse supposer que l'oxygène n'est pas actif. Il semble donc que seul le couple redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ soit à l'origine de l'activité électrochimique de la phase $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Par insertion chimique au moyen de sodium métallique et de naphthalène dans le THF, nous avons pu préparer la phase réduite $\text{Na}_4\text{V}_3\text{O}_7$ de structure rock-salt désordonnée. La formation d'une phase de type rock-salt désordonnée a également été observée pour les phases $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ et V_2O_5 ²⁵⁷, dont les phases réduites sont $\text{Na}_5\text{V}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$, respectivement. Des structures rock-salt désordonnées ont été obtenues pour ces trois phases réduites parce que les matériaux initiaux n'avaient pas de réseaux anioniques denses, à la différence de la phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ qui est réduite en une phase de structure rock-salt ordonnée.

Ces trois années de thèse ont donc permis d'étudier des phases du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MnO}_2$ qui n'avaient pas été caractérisées en batteries Na-ion auparavant. Ces matériaux d'électrodes ont des performances intéressantes, comparables à celles des matériaux de la famille $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$, selon des processus électrochimiques variés et ont donc confirmé tout l'intérêt d'aller explorer de nouvelles compositions et de nouvelles structures. La phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ est extrêmement intéressante d'un point de vue fondamental en faisant intervenir, de façon réversible, l'oxydation de l'oxygène. Initialement, il était admis que l'activité anionique était uniquement rendue possible dans le cas des matériaux riches en alcalins, dans lequel le rapport A/M (A = métal alcalin et M = métal-aux- de transition) était supérieur à 1. Dans la phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, ce rapport est de 0,67 mais l'activité redox réversible de l'oxygène y est quand même présente grâce à une structure lacunaire ordonnée en cations manganèse. La phase pure vanadium $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a une structure très différente et les processus électrochimiques en oxydation et en réduction y sont également différents. Nous pourrions d'ailleurs imaginer poursuivre cette étude en substituant partiellement le manganèse par du vanadium ou un autre métal de transition dans $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ ou $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, l'association de plusieurs métaux de transition peut permettre de combiner les avantages de ces différents éléments. De plus, la substitution par un élément non-actif électrochimiquement, comme le magnésium, pourrait permettre de stabiliser la structure et favoriser l'apparition de l'activité redox anionique, comme c'est le cas pour le matériau $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}]\text{O}_2$ ^{164,185}.

L'exploration des phases existantes du diagramme ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MnO}_2$ est loin d'être terminée, de nombreux composés de ce système n'ont pas encore été étudiés comme matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion. De plus, par des voies de synthèse moins conventionnelles comme la mécano-synthèse, qui permet de stabiliser des phases métastables, de nouvelles phases dans le système Na-Mn-O peuvent encore être découvertes. Comme il a été exposé dans cette thèse, les réactions redox chimiques de réduction et d'oxydation sont également des moyens simples et efficaces d'obtenir de nouveaux matériaux. En reprenant notre idée initiale (page 71), nous pourrions tenter la synthèse de nouvelles compositions rock-salt lacunaires. A priori, le ratio atomique Na/Mn doit être proche de 1 pour garantir une plus grande capacité spécifique en prenant uniquement en compte l'oxydation du Mn jusqu'à l'état d'oxydation IV (Figure 41). Or, l'exemple de $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ indique que les lacunes cationiques ordonnées d'un manganèse sur sept, en réseau nid d'abeille, permettent d'activer l'oxydation de l'oxygène. Prenons alors une composition rock-salt riche en sodium, avec 7 Mn/u.f. et un ratio

Conclusion générale

Na/Mn proche de 1 : $\text{Na}_{10}\text{Mn}_7\text{O}_{17}$. En supposant le même ordre lacunaire, la phase $\text{Na}_{10}[\text{Mn}_6^{4+} \square]\text{O}_{17}$ (ou $\text{Na}[\text{Na}_{0,18}\text{Mn}_{0,70}\square_{0,12}]\text{O}_2$) pourrait permettre théoriquement d'obtenir une capacité de 322 mAh/g lors de l'extraction de 10 Na^+ /u.f. en ne faisant intervenir que l'activité de l'oxygène.

Références bibliographiques

- (1) World Population Prospects - Population Division - United Nations <https://esa.un.org/unpd/wpp/>.
- (2) shell-energy-scenarios2050.pdf <http://www.shell.com/content/dam/shell/static/public/downloads/brochures/corporate-pkg/scenarios/shell-energy-scenarios2050.pdf>.
- (3) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334* (6058), 928–935.
- (4) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367.
- (5) Lindley, D. Smart Grids: The Energy Storage Problem. *Nature* **2010**, *463* (7277), 18–20.
- (6) Advanced Energy Storage for Automotive Applications. *Navigant Research*, 2015.
- (7) USGS Mineral Resources Program <https://minerals.usgs.gov/>.
- (8) Lithium Price. *Metalary*.
- (9) Range Assessment of Current Lithium Reserves - The Research Center for Energy Economics <https://www.ffe.de/en/topics-and-methods/resources-and-climate-protection/666-range-assessment-of-current-lithium-reserves>.
- (10) Freire, M.; Kosova, N. V.; Jordy, C.; Chateigner, D.; Lebedev, O. I.; Maignan, A.; Pralong, V. A New Active Li-Mn-O Compound for High Energy Density Li-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 173–177.
- (11) Haynes, W. M. *Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition.; CRC Press, 2012.
- (12) Shiklomanov, I. A.; Rodda, J. World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century. *Press Synd. Univ. Camb.* **2003**, *41* (07), 41–4063–41–4063.
- (13) WWAP. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017: Les eaux usées: une ressource inexploitée; 2017. *UNESCO* **2017**, 203.
- (14) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (8), 947–958.
- (15) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11636–11682.
- (16) Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12* (1), 41–99.
- (17) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783–789.
- (18) Delmas, C.; Braconnier, J.-J.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Electrochemical Intercalation of Sodium in Na_xCoO_2 Bronzes. *Solid State Ion.* **1981**, *3–4*, 165–169.
- (19) Fong, R.; Sacken, U. von; Dahn, J. R. Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (7), 2009–2013.
- (20) Ellis, B. L.; Nazar, L. F. Sodium and Sodium-Ion Energy Storage Batteries. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16* (4), 168–177.
- (21) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (4), 1271.
- (22) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (8), A803.
- (23) Komaba, S.; Takei, C.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Yabuuchi, N. Electrochemical Intercalation Activity of Layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 . *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (3), 355–358.
- (24) Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Ishikawa, T.; Nakai, I. Study on the Reversible Electrode Reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a Rechargeable Sodium-Ion Battery. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (11), 6211–6220.
- (25) Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Iwatate, J.; Nishikawa, H.; Hitomi, S.; Okuyama, R.; Usui, R.; Yamada, Y.; Komaba, S. P2-Type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ Made from Earth-Abundant Elements for Rechargeable Na Batteries. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (6), 512–517.
- (26) Yabuuchi, N.; Yoshida, H.; Komaba, S. Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha- NaFeO_2 for Rechargeable Sodium Batteries. *Electrochemistry* **2012**, *80* (10), 716–719.

Références bibliographiques

- (27) Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Komaba, S. NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ as High Energy and Power Positive Electrode for Na-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 60–63.
- (28) Kim, Y.; Ha, K.-H.; Oh, S. M.; Lee, K. T. High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (38), 11980–11992.
- (29) Un nouveau prototype de batterie plein de promesses - Communiqués et dossiers de presse - CNRS <http://www2.cnrs.fr/presse/communiqué/4325.htm>.
- (30) Han, M. H.; Gonzalo, E.; Singh, G.; Rojo, T. A Comprehensive Review of Sodium Layered Oxides: Powerful Cathodes for Na-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *8* (1), 81–102.
- (31) Clément, R. J.; Bruce, P. G.; Grey, C. P. Review—Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2589–A2604.
- (32) Xiang, X.; Zhang, K.; Chen, J. Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (36), 5343–5364.
- (33) Dugas, R.; Zhang, B.; Rozier, P.; Tarascon, J. M. Optimization of Na-Ion Battery Systems Based on Polyanionic or Layered Positive Electrodes and Carbon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (6), A867–A874.
- (34) Fang, Y.; Zhang, J.; Xiao, L.; Ai, X.; Cao, Y.; Yang, H. Phosphate Framework Electrode Materials for Sodium Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (5), n/a-n/a.
- (35) Ma, F.; Li, Q.; Wang, T.; Zhang, H.; Wu, G. Energy Storage Materials Derived from Prussian Blue Analogues. *Sci. Bull.* **2017**, *62* (5), 358–368.
- (36) Senguttuvan, P.; Rouse, G.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M.; Palacín, M. R. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4109–4111.
- (37) Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *3* (1), 22–42.
- (38) Li, Y.; Lu, Y.; Zhao, C.; Hu, Y.-S.; Titirici, M.-M.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. Recent Advances of Electrode Materials for Low-Cost Sodium-Ion Batteries towards Practical Application for Grid Energy Storage. *Energy Storage Mater.* **2017**, *7* (Supplement C), 130–151.
- (39) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (12), 3529–3614.
- (40) Li, W.-J.; Han, C.; Wang, W.; Gebert, F.; Chou, S.-L.; Liu, H.-K.; Zhang, X.; Dou, S.-X. Commercial Prospects of Existing Cathode Materials for Sodium Ion Storage. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (24), 1700274.
- (41) Ni, Q.; Bai, Y.; Wu, F.; Wu, C. Polyanion-Type Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (3), n/a-n/a.
- (42) Nayak, P. K.; Yang, L.; Brehm, W.; Adelhelm, P. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (1), 102–120.
- (43) Fouassier, C.; Delmas, C.; Hagemüller, P. Evolution Structurale et Propriétés Physiques Des Phases A_xMO₂ (A = Na, K; M = Cr, Mn, Co) (x ≤ 1). *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10* (6), 443–449.
- (44) Lu, Z.; Dahn, J. R. In Situ X-Ray Diffraction Study of P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (11), A1225–A1229.
- (45) Lee, D. H.; Xu, J.; Meng, Y. S. An Advanced Cathode for Na-Ion Batteries with High Rate and Excellent Structural Stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (9), 3304.
- (46) Qi, X.; Liu, L.; Song, N.; Gao, F.; Yang, K.; Lu, Y.; Yang, H.; Hu, Y.-S.; Cheng, Z.-H.; Chen, L. Design and Comparative Study of O3/P2 Hybrid Structures for Room Temperature Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (46), 40215–40223.
- (47) Deng, J.; Luo, W.-B.; Lu, X.; Yao, Q.; Wang, Z.; Liu, H.-K.; Zhou, H.; Dou, S.-X. High Energy Density Sodium-Ion Battery with Industrially Feasible and Air-Stable O3-Type Layered Oxide Cathode. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (5), 1701610.
- (48) Oh, S.-M.; Myung, S.-T.; Hwang, J.-Y.; Scrosati, B.; Amine, K.; Sun, Y.-K. High Capacity O3-Type Na[Li_{0.05}(Ni_{0.25}Fe_{0.25}Mn_{0.5})_{0.95}]O₂ Cathode for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (21), 6165–6171.

- (49) Mu, L.; Xu, S.; Li, Y.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X. Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O3-Layered Metal Oxide Cathode. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (43), 6928–6933.
- (50) Zheng, L.; Obrovac, M. N. Investigation of O3-Type $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0.55-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.55$) as Positive Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *233*, 284–291.
- (51) Bianchini, M.; Gonzalo, E.; Drewett, N. E.; Ortiz-Vitoriano, N.; Amo, J. M. L. del; Bonilla, F. J.; Acebedo, B.; Rojo, T. Layered P2–O3 Sodium-Ion Cathodes Derived from Earth Abundant Elements. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (8), 3552–3559.
- (52) Kubota, K.; Yabuuchi, N.; Yoshida, H.; Dahbi, M.; Komaba, S. Layered Oxides as Positive Electrode Materials for Na-Ion Batteries. *ResearchGate* **2014**, *39* (05), 416–422.
- (53) Berthelot, R.; Carlier, D.; Delmas, C. Electrochemical Investigation of the P2– Na_xCoO_2 Phase Diagram. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (1), 74–80.
- (54) Lei, Y.; Li, X.; Liu, L.; Ceder, G. Synthesis and Stoichiometry of Different Layered Sodium Cobalt Oxides. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (18), 5288–5296.
- (55) Ding, J. J.; Zhou, Y. N.; Sun, Q.; Yu, X. Q.; Yang, X. Q.; Fu, Z. W. Electrochemical Properties of P2-Phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ Compounds as Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *87*, 388–393.
- (56) Hwang, S.; Lee, Y.; Jo, E.; Chung, K. Y.; Choi, W.; Kim, S. M.; Chang, W. Investigation of Thermal Stability of P2– Na_xCoO_2 Cathode Materials for Sodium Ion Batteries Using Real-Time Electron Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (22), 18883–18888.
- (57) Shibata, T.; Fukuzumi, Y.; Kobayashi, W.; Moritomo, Y. Fast Discharge Process of Layered Cobalt Oxides Due to High Na^+ Diffusion. *Sci. Rep.* **2015**, *5*.
- (58) Willis, T. J.; Porter, D. G.; Voneshen, D. J.; Uthayakumar, S.; Demmel, F.; Gutmann, M. J.; Roger, M.; Refson, K.; Goff, J. P. Diffusion Mechanism in the Sodium-Ion Battery Material Sodium Cobaltate. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 3210.
- (59) Fang Yongjin; Yu Xin-Yao; Lou Xiong Wen (David). A Practical High-Energy Cathode for Sodium-Ion Batteries Based on Uniform P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ Microspheres. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (21), 5801–5805.
- (60) Shacklette, L. W. Rechargeable Electrodes from Sodium Cobalt Bronzes. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (11), 2669.
- (61) Braconnier, J. J.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 . *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17* (8), 993–1000.
- (62) Myung, S.-T.; Komaba, S.; Hirosaki, N.; Kumagai, N.; Arai, K.; Kodama, R.; Nakai, I. Structural Investigation of Layered $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ by XANES and In Situ XRD Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (12), A1560.
- (63) Komaba, S.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Shimizu, T.; Takei, C.; Takada, S.; Hokura, A.; Nakai, I. Electrochemically Reversible Sodium Intercalation of Layered $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and NaCrO_2 ; ECS, 2009; pp 43–55.
- (64) Miyazaki, S.; Kikkawa, S.; Koizumi, M. Chemical and Electrochemical Deintercalations of the Layered Compounds LiMO_2 ($M = \text{Cr}, \text{Co}$) and $\text{NaM}'\text{O}_2$ ($M' = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). *Synth. Met.* **1983**, *6*, 211–217.
- (65) 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.; et al. Phase Transition Behavior of NaCrO_2 during Sodium Extraction Studied by Synchrotron-Based X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (37), 11130–11134.
- (66) Ding, J.-J.; Zhou, Y.-N.; Sun, Q.; Fu, Z.-W. Cycle Performance Improvement of NaCrO_2 Cathode by Carbon Coating for Sodium Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 85–88.
- (67) Xia, X.; Dahn, J. R. NaCrO_2 Is a Fundamentally Safe Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries with Liquid Electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15* (1), A1.

Références bibliographiques

- (68) Yu, C.-Y.; Park, J.-S.; Jung, H.-G.; Chung, K.-Y.; Aurbach, D.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T. NaCrO₂ Cathode for High-Rate Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 2019–2026.
- (69) Chen, C.-Y.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R.; Fukunaga, A.; Sakai, S.; Nitta, K.; Inazawa, S. Electrochemical and Structural Investigation of NaCrO₂ as a Positive Electrode for Sodium Secondary Battery Using Inorganic Ionic Liquid NaFSA–KFSA. *J. Power Sources* **2013**, *237*, 52–57.
- (70) Yabuuchi, N.; Ikeuchi, I.; Kubota, K.; Komaba, S. Thermal Stability of Na_xCrO₂ for Rechargeable Sodium Batteries; Studies by High-Temperature Synchrotron X-Ray Diffraction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (47), 32292–32299.
- (71) Kubota, K.; Ikeuchi, I.; Nakayama, T.; Takei, C.; Yabuuchi, N.; Shiiba, H.; Nakayama, M.; Komaba, S. New Insight into Structural Evolution in Layered NaCrO₂ during Electrochemical Sodium Extraction. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (1), 166–175.
- (72) Bo, S.-H.; Li, X.; Toumar, A. J.; Ceder, G. Layered-to-Rock-Salt Transformation in Desodiated Na_xCrO₂ (x 0.4). *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1419–1429.
- (73) Vassilaras, P.; Ma, X.; Li, X.; Ceder, G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO₂. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (2), A207–A211.
- (74) Han, M. H.; Gonzalo, E.; Casas-Cabanas, M.; Rojo, T. Structural Evolution and Electrochemistry of Monoclinic NaNiO₂ upon the First Cycling Process. *J. Power Sources* **2014**, *258*, 266–271.
- (75) Wang, L.; Wang, J.; Zhang, X.; Ren, Y.; Zuo, P.; Yin, G.; Wang, J. Unravelling the Origin of Irreversible Capacity Loss in NaNiO₂ for High Voltage Sodium Ion Batteries. *Nano Energy* **2017**, *34*, 215–223.
- (76) Pralong, V. Lithium Intercalation into Transition Metal Oxides: A Route to Generate New Ordered Rock Salt Type Structure. *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37* (4), 262–277.
- (77) Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C. Optimization of the Composition of the Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 1169–1174.
- (78) Rougier, A.; Delmas, C.; Chadwick, A. V. Non-Cooperative Jahn-Teller Effect in LiNiO₂: An EXAFS Study. *Solid State Commun.* **1995**, *94* (2), 123–127.
- (79) Takeda, Y.; Akagi, J.; Edagawa, A.; Inagaki, M.; Naka, S. A Preparation and Polymorphic Relations of Sodium Iron Oxide (NaFeO₂). *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (8), 1167–1172.
- (80) Takeda, Y.; Nakahara, K.; Nishijima, M.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takano, M.; Kanno, R. Sodium Deintercalation from Sodium Iron Oxide. *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29* (6), 659–666.
- (81) Zhao, J.; Zhao, L.; Dimov, N.; Okada, S.; Nishida, T. Electrochemical and Thermal Properties of NaFeO₂ Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (5), A3077–A3081.
- (82) Yabuuchi, N.; Komaba, S. Recent Research Progress on Iron- and Manganese-Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15* (4), 043501.
- (83) McLaren, V. L.; West, A. R.; Tabuchi, M.; Nakashima, A.; Takahara, H.; Kobayashi, H.; Sakaebe, H.; Kageyama, H.; Hirano, A.; Takeda, Y. Study of the Capacity Fading Mechanism for Fe-Substituted LiCoO₂ Positive Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (5), A672.
- (84) Monyoncho, E.; Bissessur, R. Unique Properties of α-NaFeO₂: De-Intercalation of Sodium via Hydrolysis and the Intercalation of Guest Molecules into the Extract Solution. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48* (7), 2678–2686.
- (85) Maazaz, A.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. A Study of the Na_xTiO₂ System by Electrochemical Deintercalation. *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1* (1), 45–51.
- (86) Naylor, B. F. High-Temperature Heat Contents of Na₂TiO₃, Na₂Ti₂O₅ and Na₂Ti₃O₇. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67* (12), 2120–2122.
- (87) Andersson, S.; Wadsley, A. D. The Crystal Structure of Na₂Ti₃O₇. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14* (12), 1245–1249.

- (88) Rouse, G.; Arroyo-de Dompablo, M. E.; Senguttuvan, P.; Ponrouch, A.; Tarascon, J.-M.; Palacín, M. R. Rationalization of Intercalation Potential and Redox Mechanism for $A_2Ti_3O_7$ ($A = Li, Na$). *Chem. Mater.* **2013**, *25* (24), 4946–4956.
- (89) Pan Huilin; Lu Xia; Yu Xiqian; Hu Yong-Sheng; Li Hong; Yang Xiao-Qing; Chen Liquan. Sodium Storage and Transport Properties in Layered $Na_2Ti_3O_7$ for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (9), 1186–1194.
- (90) Rudola, A.; Saravanan, K.; Mason, C. W.; Balaya, P. $Na_2Ti_3O_7$: An Intercalation Based Anode for Sodium-Ion Battery Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (7), 2653–2662.
- (91) Trinh, N. D.; Crosnier, O.; Schougaard, S. B.; Brousse, T. Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies of Active Materials for Sodium Ion Batteries; 2011; pp 91–98.
- (92) Rudola, A.; Saravanan, K.; Devaraj, S.; Gong, H.; Balaya, P. $Na_2Ti_6O_{13}$: A Potential Anode for Grid-Storage Sodium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (67), 7451–7453.
- (93) Tarascon, J.-M. Key Challenges in Future Li-Battery Research. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1923), 3227–3241.
- (94) Woo, S. H.; Park, Y.; Choi, W. Y.; Choi, N.-S.; Nam, S.; Park, B.; Lee, K. T. Trigonal $Na_4Ti_5O_{12}$ Phase as an Intercalation Host for Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (12), A2016–A2023.
- (95) Onoda, M. Geometrically Frustrated Triangular Lattice System Na_xVO_2 : Superparamagnetism in $x = 1$ and Trimerization in $x \approx 0.7$. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (14), 145205.
- (96) Hamani, D.; Ati, M.; Tarascon, J.-M.; Rozier, P. Na_xVO_2 as Possible Electrode for Na-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (9), 938–941.
- (97) Didier, C.; Guignard, M.; Denage, C.; Szajwaj, O.; Ito, S.; Saadoune, I.; Darriet, J.; Delmas, C. Electrochemical Na-Deintercalation from $NaVO_2$. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14* (5), A75.
- (98) Guignard, M.; Didier, C.; Darriet, J.; Bordet, P.; Elkaïm, E.; Delmas, C. $P2-Na_xVO_2$ System as Electrodes for Batteries and Electron-Correlated Materials. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (1), 74–80.
- (99) West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S. Sodium Insertion in Vanadium Oxides. *Solid State Ion.* **1988**, *28*, 1128–1131.
- (100) Tang, P. E.; Sakamoto, J. S.; Baudrin, E.; Dunn, B. V_2O_5 Aerogel as a Versatile Host for Metal Ions. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 67–72.
- (101) Tepavcevic, S.; Xiong, H.; Stamenkovic, V. R.; Zuo, X.; Balasubramanian, M.; Prakapenka, V. B.; Johnson, C. S.; Rajh, T. Nanostructured Bilayered Vanadium Oxide Electrodes for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *ACS Nano* **2012**, *6* (1), 530–538.
- (102) Li, H.-Y.; Yang, C.-H.; Tseng, C.-M.; Lee, S.-W.; Yang, C.-C.; Wu, T.-Y.; Chang, J.-K. Electrochemically Grown Nanocrystalline V_2O_5 as High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *285*, 418–424.
- (103) Wang, H.; Gao, X.; Feng, J.; Xiong, S. Nanostructured V_2O_5 Arrays on Metal Substrate as Binder Free Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, *182*, 769–774.
- (104) Su, D.; Wang, G. Single-Crystalline Bilayered V_2O_5 Nanobelts for High-Capacity Sodium-Ion Batteries. *ACS Nano* **2013**, *7* (12), 11218–11226.
- (105) Su, D. W.; Dou, S. X.; Wang, G. X. Hierarchical Orthorhombic V_2O_5 Hollow Nanospheres as High Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (29), 11185–11194.
- (106) Mahadi, N. B.; Park, J.-S.; Park, J.-H.; Chung, K. Y.; Yi, S. Y.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T. Vanadium Dioxide – Reduced Graphene Oxide Composite as Cathode Materials for Rechargeable Li and Na Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *326*, 522–532.
- (107) Ali, G.; Lee, J.; Oh, S. H.; Cho, B. W.; Nam, K.-W.; Chung, K. Y. Investigation of the Na Intercalation Mechanism into Nanosized V_2O_5/C Composite Cathode Material for Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (9), 6032–6039.
- (108) Huo, D.; Contreras, A.; Laïk, B.; Bonnet, P.; Guérin, K.; Muller-Bouvet, D.; Cenac-Morthé, C.; Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. Evidence for a Nanosize Effect on the

Références bibliographiques

- Structural and High Performance Electrochemical Properties of V_2O_5 Obtained via Fluorine Chemistry. *Electrochimica Acta* **2017**, *245*, 350–360.
- (109) Huo, D.; Laik, B.; Bonnet, P.; Guérin, K.; Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. Electrochemical Kinetics of Li Insertion in Nanosized High Performance V_2O_5 Obtained via Fluorine Chemistry. *Electrochimica Acta* **2017**, *253*, 472–478.
- (110) Safrany Renard, M.; Emery, N.; Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. γ' - V_2O_5 : A New High Voltage Cathode Material for Sodium-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2017**, *252* (Supplement C), 4–11.
- (111) Clites, M.; Pomerantseva, E. Bilayered Vanadium Oxides by Chemical Pre-Intercalation of Alkali and Alkali-Earth Ions as Battery Electrodes. *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 30–37.
- (112) Yao, J.; Li, Y.; Massé, R. C.; Uchaker, E.; Cao, G. Revitalized Interest in Vanadium Pentoxide as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries and Beyond. *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 205–259.
- (113) Yuan Shuang; Liu Yong-Bing; Xu Dan; Ma De-Long; Wang Sai; Yang Xiao-Hong; Cao Zhan-Yi; Zhang Xin-Bo. Pure Single-Crystalline $Na_{1.1}V_3O_{7.9}$ Nanobelts as Superior Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2015**, *2* (3), 1400018.
- (114) Venkatesh, G.; Pralong, V.; Lebedev, O. I.; Caignaert, V.; Bazin, P.; Raveau, B. Amorphous Sodium Vanadate $Na_{1.5+y}VO_3$, a Promising Matrix for Reversible Sodium Intercalation. *Electrochem. Commun.* **2014**, *40*, 100–102.
- (115) Parant, J.-P.; Olazcuaga, R.; Devalette, M.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Sur Quelques Nouvelles Phases de Formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *J. Solid State Chem.* **1971**, *3* (1), 1–11.
- (116) Mendiboure, A.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. Electrochemical Intercalation and Deintercalation of Na_xMnO_2 Bronzes. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57* (3), 323–331.
- (117) Ma, X.; Chen, H.; Ceder, G. Electrochemical Properties of Monoclinic $NaMnO_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (12), A1307–A1312.
- (118) Billaud, J.; Clément, R. J.; Armstrong, A. R.; Canales-Vázquez, J.; Rozier, P.; Grey, C. P.; Bruce, P. G. β - $NaMnO_2$: A High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (49), 17243–17248.
- (119) Hu, F.; Doeff, M. M. Electrochemical Characterization of Manganese Oxide Cathode Materials Based on $Na_{0.4}MnO_2$. *J. Power Sources* **2004**, *129* (2), 296–302.
- (120) Sauvage, F.; Laffont, L.; Tarascon, J.-M.; Baudrin, E. Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into $Na_{0.44}MnO_2$. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (8), 3289–3294.
- (121) Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J.; Sánchez, L.; Peña, J. S.; Aranda, M. a. G. Synthesis and Characterization of High-Temperature Hexagonal P2- $Na_{0.6}MnO_2$ and Its Electrochemical Behaviour as Cathode in Sodium Cells. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (4), 1142–1147.
- (122) Su, D.; Wang, C.; Ahn, H.; Wang, G. Single Crystalline $Na_{0.7}MnO_2$ Nanoplates as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries with Enhanced Performance. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (33), 10884–10889.
- (123) Terada, Y.; Nishiwaki, Y.; Nakai, I.; Nishikawa, F. Study of Mn Dissolution from $LiMn_2O_4$ Spinel Electrodes Using in Situ Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Fluorescence XAFS Technique. *J. Power Sources* **2001**, *3*.
- (124) Yabuuchi, N.; Hara, R.; Kajiyama, M.; Kubota, K.; Ishigaki, T.; Hoshikawa, A.; Komaba, S. New O2/P2-Type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (13), n/a-n/a.
- (125) Yabuuchi, N.; Komaba, S. Recent Research Progress on Iron- and Manganese-Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15* (4), 043501.
- (126) Li, J.-Y.; Lü, H.-Y.; Zhang, X.-H.; Xing, Y.-M.; Wang, G.; Guan, H.-Y.; Wu, X.-L. P2-Type $Na_{0.53}MnO_2$ Nanorods with Superior Rate Capabilities as Advanced Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *Chem. Eng. J.* **2017**, *316*, 499–505.

- (127) Cao, Y.; Xiao, L.; Wang, W.; Choi, D.; Nie, Z.; Yu, J.; Saraf, L. V.; Yang, Z.; Liu, J. Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (28), 3155–3160.
- (128) Doeff, M. M.; Richardson, T. J.; Hollingsworth, J.; Yuan, C.-W.; Gonzales, M. Synthesis and Characterization of a Copper-Substituted Manganese Oxide with the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Structure. *J. Power Sources* **2002**, *112* (1), 294–297.
- (129) Saint, J. A.; Doeff, M. M.; Wilcox, J. Electrode Materials with the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Structure: Effect of Titanium Substitution on Physical and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (10), 3404–3411.
- (130) Whitacre, J. F.; Tevar, A.; Sharma, S. $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ as a Positive Electrode Material for an Aqueous Electrolyte Sodium-Ion Energy Storage Device. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (3), 463–466.
- (131) Zhou, X.; Guduru, R. K.; Mohanty, P. Synthesis and Characterization of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ from Solution Precursors. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (8), 2757–2761.
- (132) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, PR China; Ma, R. Ultra-Long Nanorods of Single-Crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 7242–7253.
- (133) Liu, Q.; Hu, Z.; Chen, M.; Gu, Q.; Dou, Y.; Sun, Z.; Chou, S.; Dou, S. X. Multiangular Rod-Shaped $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ as Cathode Materials with High Rate and Long Life for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (4), 3644–3652.
- (134) Li Zheng; Young David; Xiang Kai; Carter W. Craig; Chiang Yet-Ming. Towards High Power High Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries: The $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ System. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *3* (3), 290–294.
- (135) Freire, M.; Kosova, N. V.; Jordy, C.; Chateigner, D.; Lebedev, O. I.; Maignan, A.; Pralong, V. A New Active Li-Mn-O Compound for High Energy Density Li-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2015**, advance online publication.
- (136) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; van Schalkwijk, W. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (5), 366–377.
- (137) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (16), 2930–2946.
- (138) Xia, H.; Luo, Z.; Xie, J. Nanostructured LiMn_2O_4 and Their Composites as High-Performance Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2012**, *22* (6), 572–584.
- (139) Kim, M. G.; Jo, M.; Hong, Y.-S.; Cho, J. Template-Free Synthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ nanowires for High Performance Lithium Battery Cathode. *Chem. Commun.* **2009**, No. 2, 218–220.
- (140) Freire, M.; Lebedev, O. I.; Maignan, A.; Jordy, C.; Pralong, V. Nanostructured Li_2MnO_3 : A Disordered Rock Salt Type Structure for High Energy Density Li Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (41), 21898–21902.
- (141) Dall’Asta, V.; Buchholz, D.; Chagas, L. G.; Dou, X.; Ferrara, C.; Quartarone, E.; Tealdi, C.; Passerini, S. Aqueous Processing of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode Material for the Development of Greener Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (40), 34891–34899.
- (142) Yin, F.; Liu, Z.; Zhao, Y.; Feng, Y.; Zhang, Y. Electrochemical Properties of an $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ -Reduced Graphene Oxide Composite Synthesized via Spray Drying for an Aqueous Sodium-Ion Battery. *Nanomaterials* **2017**, *7* (9), 253.
- (143) Zhang, D.; Shi, W.; Yan, Y.; Xu, S.; Chen, L.; Wang, X.; Liu, S. Fast and Scalable Synthesis of Durable $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode Material via an Oxalate Precursor Method for Na-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 1035–1043.
- (144) Christian Julien; Alain Mauger. Nanostructured MnO_2 as Electrode Materials for Energy Storage. *Nanomaterials* **2017**, *7* (11), 396.

Références bibliographiques

- (145) Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. Morphology Control of Cryptomelane Type MnO_2 Nanowires by Soft Chemistry. Growth Mechanisms in Aqueous Medium. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (22), 5410–5417.
- (146) Su, D.; Ahn, H.-J.; Wang, G. Hydrothermal Synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\beta\text{-MnO}_2$ Nanorods as High Capacity Cathode Materials for Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (15), 4845.
- (147) Tompsett, D. A.; Islam, M. S. Electrochemistry of Hollandite $\alpha\text{-MnO}_2$: Li-Ion and Na-Ion Insertion and Li_2O Incorporation. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2515–2526.
- (148) Yamada, A.; Tanaka, M.; Tanaka, K.; Sekai, K. Jahn–Teller Instability in Spinel Li–Mn–O. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 73–78.
- (149) Dollé, Mickaël; Patoux, S.; Doeff, M. M. Layered Manganese Oxide Intergrowth Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. 1. Substitution with Co or Ni. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (5), 1036–1043.
- (150) Yabuuchi, N.; Yano, M.; Yoshida, H.; Kuze, S.; Komaba, S. Synthesis and Electrode Performance of O3-Type $\text{NaFeO}_2\text{-NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (5), A3131–A3137.
- (151) Sathiyaraj, M.; Hemalatha, K.; Ramesha, K.; Tarascon, J.-M.; Prakash, A. S. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (10), 1846–1853.
- (152) Yu, H.; Guo, S.; Zhu, Y.; Ishida, M.; Zhou, H. Novel Titanium-Based O3-Type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2013**, *50* (4), 457–459.
- (153) Paulsen, J. M.; Dahn, J. R. Studies of the Layered Manganese Bronzes, $\text{Na}_{2/3}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ with $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Li , and $\text{Li}_{2/3}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ Prepared by Ion-Exchange. *Solid State Ion.* **1999**, *126* (1), 3–24.
- (154) Liu, G.-Q.; Li, Y.; Du, Y.-L.; Wen, L. Synthesis and Properties of $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ Oxide Used as Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *Rare Met.* **2017**, *36* (12), 977–980.
- (155) Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Ikeuchi, I.; Garsuch, A.; Schulz-Dobrick, M.; Komaba, S. P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ as a New Positive Electrode for Higher Energy Na-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (28), 3677–3680.
- (156) Carlier, D.; Cheng, J. H.; Berthelot, R.; Guignard, M.; Yoncheva, M.; Stoyanova, R.; Hwang, B. J.; Delmas, C. The P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Phase: Structure, Physical Properties and Electrochemical Behavior as Positive Electrode in Sodium Battery. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (36), 9306.
- (157) Mortemard de Boisse, B.; Carlier, D.; Guignard, M.; Bourgeois, L.; Delmas, C. P2- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ Phase Used as Positive Electrode in Na Batteries: Structural Changes Induced by the Electrochemical (De)Intercalation Process. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 11197–11205.
- (158) Mortemard de Boisse, B.; Carlier, D.; Guignard, M.; Delmas, C. Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O3- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (4), A569–A574.
- (159) Yuan, D.; Hu, X.; Qian, J.; Pei, F.; Wu, F.; Mao, R.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode Material with High-Capacity for Sodium-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2014**, *116*, 300–305.
- (160) Billaud, J.; Singh, G.; Armstrong, A. R.; Gonzalo, E.; Roddatis, V.; Armand, M.; Rojo, T.; Bruce, P. G. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): A High Capacity Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1387–1391.
- (161) Clément, R. J.; Billaud, J.; Robert Armstrong, A.; Singh, G.; Rojo, T.; Bruce, P. G.; Grey, C. P. Structurally Stable Mg-Doped P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ Sodium-Ion Battery Cathodes with High Rate Performance: Insights from Electrochemical, NMR and Diffraction Studies. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (10), 3240–3251.
- (162) Li, Z.-Y.; Gao, R.; Zhang, J.; Zhang, X.; Hu, Z.; Liu, X. New Insights into Designing High-Rate Performance Cathode Materials for Sodium Ion Batteries by Enlarging the Slab-Spacing of the Na-Ion Diffusion Layer. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (9), 3453–3461.

- (163) Wang, P.-F.; You, Y.; Yin, Y.-X.; Wang, Y.-S.; Wan, L.-J.; Gu, L.; Guo, Y.-G. Suppressing the P2-O2 Phase Transition of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ by Magnesium Substitution for Improved Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chem.* **2016**, *128* (26), 7571–7575.
- (164) Yabuuchi, N.; Hara, R.; Kubota, K.; Paulsen, J.; Kumakura, S.; Komaba, S. A New Electrode Material for Rechargeable Sodium Batteries: P2-Type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with Anomalously High Reversible Capacity. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (40), 16851–16855.
- (165) Sathiya, M.; Rousse, G.; Ramesha, K.; Laisa, C. P.; Vezin, H.; Sougrati, M. T.; Doublet, M.-L.; Foix, D.; Gonbeau, D.; Walker, W.; et al. Reversible Anionic Redox Chemistry in High-Capacity Layered-Oxide Electrodes. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (9), 827–835.
- (166) McCalla, E.; Abakumov, A. M.; Saubanère, M.; Foix, D.; Berg, E. J.; Rousse, G.; Doublet, M.-L.; Gonbeau, D.; Novák, P.; Tendeloo, G. V.; et al. Visualization of O-O Peroxo-like Dimers in High-Capacity Layered Oxides for Li-Ion Batteries. *Science* **2015**, *350* (6267), 1516–1521.
- (167) Yabuuchi, N.; Takeuchi, M.; Nakayama, M.; Shiiba, H.; Ogawa, M.; Nakayama, K.; Ohta, T.; Endo, D.; Ozaki, T.; Inamasu, T.; et al. High-Capacity Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: Li_3NbO_4 -Based System with Cation-Disordered Rocksalt Structure. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112* (25), 7650–7655.
- (168) Delmas, C. Battery Materials: Operating through Oxygen. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (7), 641–643.
- (169) Grimaud, A.; Hong, W. T.; Shao-Horn, Y.; Tarascon, J.-M. Anionic Redox Processes for Electrochemical Devices. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (2), 121–126.
- (170) Koga, H.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Mannesiez, P.; Weill, F.; Delmas, C. Different Oxygen Redox Participation for Bulk and Surface: A Possible Global Explanation for the Cycling Mechanism of $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$. *J. Power Sources* **2013**, *236*, 250–258.
- (171) Thackeray, M. M.; Kang, S.-H.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Benedek, R.; Hackney, S. A. Li_2MnO_3 -Stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (30), 3112–3125.
- (172) Yabuuchi, N.; Yoshii, K.; Myung, S.-T.; Nakai, I.; Komaba, S. Detailed Studies of a High-Capacity Electrode Material for Rechargeable Batteries, Li_2MnO_3 - $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4404–4419.
- (173) Dong, X.; Xu, Y.; Xiong, L.; Sun, X.; Zhang, Z. Sodium Substitution for Partial Lithium to Significantly Enhance the Cycling Stability of Li_2MnO_3 Cathode Material. *J. Power Sources* **2013**, *243*, 78–87.
- (174) Francis Amalraj, S.; Markovsky, B.; Sharon, D.; Talianker, M.; Zinigrad, E.; Persky, R.; Haik, O.; Grinblat, J.; Lampert, J.; Schulz-Dobrick, M.; et al. Study of the Electrochemical Behavior of the “Inactive” Li_2MnO_3 . *Electrochimica Acta* **2012**, *78*, 32–39.
- (175) Armstrong, A. R.; Robertson, A. D.; Bruce, P. G. Overcharging Manganese Oxides: Extracting Lithium beyond Mn^{4+} . *J. Power Sources* **2005**, *146* (1), 275–280.
- (176) Amalraj, S. F.; Burlaka, L.; Julien, C. M.; Mauger, A.; Kovacheva, D.; Talianker, M.; Markovsky, B.; Aurbach, D. Phase Transitions in Li_2MnO_3 Electrodes at Various States-of-Charge. *Electrochimica Acta* **2014**, *123*, 395–404.
- (177) Lu, Z.; Beaulieu, L. Y.; Donaberger, R. A.; Thomas, C. L.; Dahn, J. R. Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (6), A778.
- (178) Johnson, C. S.; Kim, J.-S.; Lefief, C.; Li, N.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. The Significance of the Li_2MnO_3 Component in ‘Composite’ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6* (10), 1085–1091.
- (179) Lu, Z.; Dahn, J. R. Understanding the Anomalous Capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (7), A815.
- (180) Luo, K.; Roberts, M. R.; Hao, R.; Guerrini, N.; Pickup, D. M.; Liu, Y.-S.; Edström, K.; Guo, J.; Chadwick, A. V.; Duda, L. C.; et al. Charge-Compensation in 3d-Transition-Metal-Oxide Intercalation Cathodes through the Generation of Localized Electron Holes on Oxygen. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (7), 684–691.

Références bibliographiques

- (181) Seo, D.-H.; Lee, J.; Urban, A.; Malik, R.; Kang, S.; Ceder, G. The Structural and Chemical Origin of the Oxygen Redox Activity in Layered and Cation-Disordered Li-Excess Cathode Materials. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (7), 692–697.
- (182) Zhao, C.; Wang, Q.; Lu, Y.; Hu, Y.-S.; Li, B.; Chen, L. Review on Anionic Redox for High-Capacity Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *J. Phys. Appl. Phys.* **2017**, *50* (18), 183001.
- (183) Yabuuchi, N. Solid-State Redox Reaction of Oxide Ions for Rechargeable Batteries. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (4), 412–422.
- (184) Du, K.; Zhu, J.; Hu, G.; Gao, H.; Li, Y.; Goodenough, J. B. Exploring Reversible Oxidation of Oxygen in a Manganese Oxide. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (8), 2575–2577.
- (185) Maitra, U.; House, R. A.; Somerville, J. W.; Tapia-Ruiz, N.; Lozano, J. G.; Guerrini, N.; Hao, R.; Luo, K.; Jin, L.; Pérez-Osorio, M. A.; et al. Oxygen Redox Chemistry without Excess Alkali-Metal Ions in $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$. *Nat. Chem.* **2018**.
- (186) Ma, C.; Alvarado, J.; Xu, J.; Clément, R. J.; Kodur, M.; Tong, W.; Grey, C. P.; Meng, Y. S. Exploring Oxygen Activity in the High Energy P2-Type $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ Cathode Material for Na-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4835–4845.
- (187) Kobayashi, H.; Kanno, R.; Kawamoto, Y.; Tabuchi, M.; Nakamura, O.; Takano, M. Structure and Lithium Deintercalation of $\text{Li}_{2-x}\text{RuO}_3$. *Solid State Ion.* **1995**, *82* (1), 25–31.
- (188) Kobayashi, H.; Tabuchi, M.; Shikano, M.; Kageyama, H.; Kanno, R. Structure, and Magnetic and Electrochemical Properties of Layered Oxides, Li_2IrO_3 . *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (4), 957–962.
- (189) Sathiya, M.; Abakumov, A. M.; Foix, D.; Rouse, G.; Ramesha, K.; Saubanère, M.; Doublet, M. L.; Vezin, H.; Laisa, C. P.; Prakash, A. S.; et al. Origin of Voltage Decay in High-Capacity Layered Oxide Electrodes. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (2), 230–238.
- (190) Sathiya, M.; Ramesha, K.; Rouse, G.; Foix, D.; Gonbeau, D.; Prakash, A. S.; Doublet, M. L.; Hemalatha, K.; Tarascon, J.-M. High Performance $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$) Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries: Their Understanding. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (7), 1121–1131.
- (191) Rozier, P.; Sathiya, M.; Paulraj, A.-R.; Foix, D.; Desautay, T.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Tarascon, J.-M. Anionic Redox Chemistry in Na-Rich $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ Positive Electrode Material for Na-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2015**, *53* (Supplement C), 29–32.
- (192) Perez, A. J.; Batuk, D.; Saubanère, M.; Rouse, G.; Foix, D.; McCalla, E.; Berg, E. J.; Dugas, R.; H. W. van den Bos, K.; Doublet, M.-L.; et al. Strong Oxygen Participation in the Redox Governing the Structural and Electrochemical Properties of Na-Rich Layered Oxide Na_2IrO_3 . *Chem. Mater.* **2016**, *28* (22), 8278–8288.
- (193) Tamaru, M.; Wang, X.; Okubo, M.; Yamada, A. Layered Na_2RuO_3 as a Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, *33*, 23–26.
- (194) Yamada, A.; Bousse, B. M. de; Liu, G.; Kiuchi, H.; Ma, J.; Kikkawa, J.; Okubo, M.; Chung, S.-C.; Nishimura, S.; Harada, Y.; et al. Intermediate Honeycomb Ordering to Trigger Oxygen Redox Chemistry in Layered Battery Electrode. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11397.
- (195) Assadi, M. H. N.; Okubo, M.; Yamada, A.; Tateyama, Y. Oxygen Redox in Hexagonal Layered Na_xTMO_3 (TM = 4d Elements) for High Capacity Na Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**.
- (196) Song, S.; Kotobuki, M.; Zheng, F.; Xu, C.; Hu, N.; Lu, L.; Wang, Y.; Li, W.-D. Y-Doped Na_2ZrO_3 : A Na-Rich Layered Oxide as a High-Capacity Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (6), 4785–4792.
- (197) Xu, C.; Lu, L.; Kotobuki, M.; Hu, N.; Manzhos, S.; Song, S.; Chen, Y. Na-Rich Layered $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x=0, 0.06$): Na-Ion Battery Cathode Materials with High Capacity and Long Cycle Life. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 373.
- (198) Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46* (1), 1–184.
- (199) Rousset, A. Chimie douce et science des matériaux. *Actual. Chim.* **2000**, *234*, 27–34.
- (200) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*, Second Edition, Student Edition.; Wiley: University of Sheffield, UK, 2014.
- (201) Lee, M.-H.; Kang, Y.-J.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Synthetic Optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via Co-Precipitation. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (4), 939–948.

- (202) Babooram, K. 28 - Novel Solution Routes to Ferroelectrics and Relaxors. In *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*; Ye, Z.-G., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2008; pp 852–883.
- (203) Nelson, I. V.; Iwamoto, R. T. Voltammetric Evaluation of the Stability of Trichloride, Tribromide, and Triiodide Ions in Nitromethane, Acetone, and Acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 1959 **1964**, 7 (3), 218–221.
- (204) Lee, K. Y.; Kuchynka, D. J.; Kochi, J. K. Redox Equilibria of the Nitrosonium Cation and of Its Nonbonded Complexes. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (21), 4196–4204.
- (205) Wizansky, A. R.; Rauch, P. E.; Disalvo, F. J. Powerful Oxidizing Agents for the Oxidative Deintercalation of Lithium from Transition-Metal Oxides. *J. Solid State Chem.* **1989**, 81 (2), 203–207.
- (206) Freire, M.; Diaz-Lopez, M.; Bordet, P.; Colin, C. V.; Lebedev, O. I.; Kosova, N. V.; Jordy, C.; Chateigner, D.; Chuvilin, A. L.; Maignan, A.; et al. Investigation of the Exceptional Charge Performance of the $0.93\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5-0.07\text{Li}_2\text{O}$ Composite Cathode for Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (12), 5156–5165.
- (207) Freire, M. Élaborations et Caractérisations Physico-Chimiques et Electrochimiques de Matériaux d'électrodes Dans Le Système Li-Mn-O Pour Batteries Li Ion à Haute Densité d'énergie, Normandie Université: Caen, 2016.
- (208) Chang, F. M.; Jansen, M. Synthesis and Crystal-Structure of $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 531 (12), 177–182.
- (209) Coats, A. W.; Redfern, J. P. Thermogravimetric Analysis. A Review. *Analyst* **1963**, 88 (1053), 906–924.
- (210) JohnWen, C.; Boukamp, B. A.; Huggins, R. A.; Weppner, W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl." **1979**, 9.
- (211) Weppner, W.; Huggins, R. A. Electrochemical Investigation of the Chemical Diffusion, Partial Ionic Conductivities, and Other Kinetic Parameters in Li_3Sb and Li_3Bi . *J. Solid State Chem.* **1977**, 22 (3), 297–308.
- (212) Marezio, M.; Dernier, P. D.; Chenavas, J.; Joubert, J. C. High Pressure Synthesis and Crystal Structure of $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.* **1973**, 6 (1), 16–20.
- (213) Olazcuaga, R.; Reau, J.-M.; Devalette, M.; Le Flem, G.; Hagenmuller, P. Les Phases Na_4XO_4 (X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) et K_4XO_4 (X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb). *J. Solid State Chem.* **1975**, 13 (4), 275–282.
- (214) Brachtel, G.; Hoppe, R. Das Erste Oxomanganat(II): $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9 = \text{Na}_{14}[\text{MnO}_4]_2\text{O}$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438 (1), 97–104.
- (215) Brachtel, G.; Hoppe, R. Die Koordinationszahl 5 Bei MnIII: $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ [1,2]. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468 (1), 130–136.
- (216) Brachtel, G.; Bukovec, N.; Hoppe, R. Das Erste Oxomanganat(III) Mit Inselstruktur: Zur Kenntnis von $\text{Na}_5[\text{MnO}_4]$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515 (8), 101–113.
- (217) Möller, A.; Amann, P.; Kataev, V.; Schittner, N. Das Erste Oxidische T5-Supertetraeder: $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630 (6), 890–894.
- (218) Akimoto, J.; Awaka, J.; Kijima, N.; Takahashi, Y.; Maruta, Y.; Tokiwa, K.; Watanabe, T. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure Analysis of NaMn_2O_4 with the Calcium Ferrite-Type Structure. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (1), 169–174.
- (219) Amann, P.; Sobotka, B. M.; Fastje, O.; Möller, A. Zur Synthese Und Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{M}_3\text{O}_6][\text{MO}_3]$ (M = Fe, Mn) Mit Einer Bemerkung Zu Den Magnetischen Eigenschaften. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633 (15), 2579–2586.
- (220) Pfeiffer, S.; Jansen, M. Synthesis, Crystal Structure and Properties of Na_2MnO_2 . *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635 (2), 211–215.
- (221) Pfeiffer, S.; Jansen, M. Crystal Structure of Disodium Dimanganate(II), $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$. *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* **2014**, 224 (2), 163–164.
- (222) Pfeiffer, S.; Jansen, M. High-Pressure – High-Temperature Synthesis of Na_6MnO_4 . *Z. Für Naturforschung B* **2014**, 64 (5), 487–490.

Références bibliographiques

- (223) Diaz-Lopez, M.; Freire, M.; Joly, Y.; Colin, C. V.; Fischer, H. E.; Blanc, N.; Boudet, N.; Pralong, V.; Bordet, P. Local Structure and Lithium Diffusion Pathways in $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ High Capacity Cathode Probed by Total Scattering and XANES. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (9), 3060–3070.
- (224) Barker, M. G.; Hooper, A. J. Preparation and X-Ray Powder Diffraction Patterns of the Sodium Vanadates NaVO_3 , $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, and Na_3VO_4 . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, No. 15, 1513–1517.
- (225) Raekelboom, E. A.; Hector, A. L.; Owen, J.; Vitins, G.; Weller, M. T. Syntheses, Structures, and Preliminary Electrochemistry of the Layered Lithium and Sodium Manganese(IV) Oxides, $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (12), 4618–4623.
- (226) Stoyanova, R.; Carlier, D.; Sendova-Vassileva, M.; Yoncheva, M.; Zhecheva, E.; Nihtianova, D.; Delmas, C. Stabilization of Over-Stoichiometric Mn^{4+} in Layered $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183* (6), 1372–1379.
- (227) Boisse, B. M. de; Nishimura, S.; Watanabe, E.; Lander, L.; Tsuchimoto, A.; Kikkawa, J.; Kobayashi, E.; Asakura, D.; Okubo, M.; Yamada, A. Highly Reversible Oxygen-Redox Chemistry at 4.1 V in $\text{Na}_{4/7-x}[\square_{1/7}\text{Mn}_{6/7}]\text{O}_2$ (\square : Mn Vacancy). *Adv. Energy Mater.* **2018**, *0* (0), 1800409.
- (228) Ben Yahia, H.; Essehli, R.; Amin, R.; Boulahya, K.; Okumura, T.; Belharouak, I. Sodium Intercalation in the Phosphosulfate Cathode $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$. *J. Power Sources* **2018**, *382*, 144–151.
- (229) Zhu, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Luo, C.; Wang, C. Comparison of Electrochemical Performances of Olivine NaFePO_4 in Sodium-Ion Batteries and Olivine LiFePO_4 in Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale* **2012**, *5* (2), 780–787.
- (230) Cohn, A. P.; Muralidharan, N.; Carter, R.; Share, K.; Pint, C. L. Anode-Free Sodium Battery through in Situ Plating of Sodium Metal. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 1296–1301.
- (231) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Aoki, Y.; Komaba, S. Understanding Particle-Size-Dependent Electrochemical Properties of Li_2MnO_3 -Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (2), 875–885.
- (232) Klerke, A.; Klitgaard, S. K.; Fehrmann, R. Catalytic Ammonia Decomposition Over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates. *Catal. Lett.* **2009**, *130* (3–4), 541–546.
- (233) Song, H.; Jiang, H.; Liu, T.; Liu, X.; Meng, G. Preparation and Photocatalytic Activity of Alkali Titanate Nano Materials $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (A=Li, Na and K). *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42* (2), 334–344.
- (234) Yang, D.; Zheng, Z.; Liu, H.; Zhu, H.; Ke, X.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. Layered Titanate Nanofibers as Efficient Adsorbents for Removal of Toxic Radioactive and Heavy Metal Ions from Water. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (42), 16275–16280.
- (235) Zhang, Z.; Wu, D.; Zhang, X.; Zhao, X.; Zhang, H.; Ding, F.; Xie, Z.; Zhou, Z. First-Principles Computational Studies on Layered $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ as a High-Rate Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**.
- (236) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36* (3), 354–360.
- (237) Ma, C.; Alvarado, J.; Xu, J.; Clément, R. J.; Kodur, M.; Tong, W.; Grey, C. P.; Meng, Y. S. Exploring Oxygen Activity in the High Energy P2-Type $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ Cathode Material for Na-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4835–4845.
- (238) Park, S. I.; Gocheva, I.; Okada, S.; Yamaki, J. Electrochemical Properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (10), A1067–A1070.
- (239) Jian, Z.; Zhao, L.; Pan, H.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Chen, W.; Chen, L. Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as Novel Electrode Material for Sodium Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, *14* (1), 86–89.
- (240) Li, S.; Dong, Y.; Xu, L.; Xu, X.; He, L.; Mai, L. Effect of Carbon Matrix Dimensions on the Electrochemical Properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanograins for High-Performance Symmetric Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (21), 3545–3553.

- (241) Mao, J.; Luo, C.; Gao, T.; Fan, X.; Wang, C. Scalable Synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Porous Hollow Spheres as a Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (19), 10378–10385.
- (242) Zhang, J.; Fang, Y.; Xiao, L.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. Graphene-Scaffolded $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Microsphere Cathode with High Rate Capability and Cycling Stability for Sodium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (8), 7177–7184.
- (243) Shakoor, R. A.; Seo, D.-H.; Kim, H.; Park, Y.-U.; Kim, J.; Kim, S.-W.; Gwon, H.; Lee, S.; Kang, K. A Combined First Principles and Experimental Study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for Rechargeable Na Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (38), 20535–20541.
- (244) Ponrouch, A.; Dedryvère, R.; Monti, D.; Demet, A. E.; Mba, J. M. A.; Croguennec, L.; Masquelier, C.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Towards High Energy Density Sodium Ion Batteries through Electrolyte Optimization. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2361–2369.
- (245) Bianchini, M.; Brisset, N.; Fauth, F.; Weill, F.; Elkaim, E.; Suard, E.; Masquelier, C.; Croguennec, L. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Revisited: A High-Resolution Diffraction Study. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (14), 4238–4247.
- (246) Yan, G.; Dugas, R.; Tarascon, J.-M. The $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{Carbon}$ Na-Ion Battery: Its Performance Understanding as Deduced from Differential Voltage Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (2), A220–A227.
- (247) Millet, P.; Henry, J. Y.; Mila, F.; Galy, J. Vanadium(IV)–Oxide Nanotubes: Crystal Structure of the Low-Dimensional Quantum Magnet $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.* **1999**, *147* (2), 676–678.
- (248) Isobe, M.; Ueda, Y. Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound α' - NaV_2O_5 –Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K–. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65* (5), 1178–1181.
- (249) Isobe, M.; Ueda, Y.; Oka, Y.; Yao, T. Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$: Sodium–Vanadium Bronze $\eta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145* (1), 361–365.
- (250) Gavilano, J. L.; Rau, D.; Mushkolaj, S.; Ott, H. R.; Millet, P.; Mila, F. Low-Dimensional Spin $S=1/2$ System at the Quantum Critical Limit: $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (16), 167202.
- (251) Gavilano, J. L.; Felder, E.; Rau, D.; Ott, H. R.; Millet, P.; Mila, F.; Cichorek, T.; Mota, A. C. Unusual Magnetic Properties of the Low-Dimensional Quantum Magnet $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (6), 064431.
- (252) Gavilano, J. L.; Felder, E.; Rau, D.; Ott, H. R.; Millet, P.; Mila, F.; Cichorek, T.; Mota, A. C. $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$: An Unusual Low-Dimensional Quantum Magnet. *Phys. B Condens. Matter* **2006**, *378–380*, 123–124.
- (253) Choi, J.; Musfeldt, J. L.; Wang, Y. J.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Galy, J.; Millet, P. Optical Investigation of $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ Nanotubes. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (2), 924–930.
- (254) Delacourt, C.; Ati, M.; Tarascon, J. M. Measurement of Lithium Diffusion Coefficient in $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (6), A741.
- (255) Delmas, C.; Brèthes, S.; Ménétrier, M. $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ — a New Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1991**, *34* (2), 113–118.
- (256) Adamczyk, E.; Pralong, V. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$: A Suitable Electrode Material for Na-Ion Batteries? *Chem. Mater.* **2017**, *29* (11), 4645–4648.
- (257) Adamczyk, E.; Anger, E.; Freire, M.; Pralong, V. A Chemical Redox Reaction to Generate Rock Salt-Type Materials: The Case of $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$. *Dalton Trans.* **2017**.
- (258) Adamczyk, E.; Gnanavel, M.; Pralong, V. Redox Activity of Sodium Vanadium Oxides towards Oxidation in Na Ion Batteries. **2018**, 8.

Nouveaux matériaux d'électrodes à haute densité d'énergie pour batteries Na-ion

Dans les années à venir, la production d'Énergie devra passer par l'utilisation de moyens plus respectueux de l'environnement tels que les énergies renouvelables. Leur caractère intermittent nécessite cependant la mise en place d'un stockage à grande échelle. Parmi les différentes technologies à disposition, les batteries Na-ion apparaissent comme une solution de choix grâce aux ressources de sodium illimitées. Dans ce contexte, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batteries Na-ion. Les oxydes de métaux de transition et plus particulièrement le système Na-Mn-O a attiré notre attention pour les avantages que procure le manganèse en termes de non toxicité, de faible coût et d'abondance. Les phases $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, lacunaire en oxygène, et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, lacunaire en cation manganèse, montrent des capacités spécifiques intéressantes par l'action de différents phénomènes redox. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ peut notamment être réduite, pour former la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ et oxydée, par l'action de l'activité redox de l'oxygène, donnant des capacités de 160 et 120 mAh/g, respectivement. Dans le but d'élargir l'étude à un métal de transition pouvant être oxydé à un état de valence +V, la phase isoformulaire $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ a également été étudiée et un Na^+ peut être réversiblement extrait de cette dernière.

Mots clés : Electrochimie, Batteries Na-ion, Matériaux de cathode, Oxydes de manganèse, Oxydes de vanadium, Redox anionique

Novel high-energy density electrode materials for Na-ion batteries

In the coming years, the production of Energy will have to go through the use of more environmentally friendly means such as renewable energies. However, their intermittent nature requires the establishment of a large-scale storage. Among the various technologies available, Na-ion batteries appear as a solution of choice thanks to unlimited sodium resources. In this context, we are interested in the synthesis and characterization of new positive electrode materials for Na-ion batteries. The transition metal oxides, and more particularly the Na-Mn-O system, have drawn our attention to the benefits of manganese in terms of non-toxicity, low cost and abundance. The phase $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (with oxygen vacancies) and $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (with manganese vacancies) show interesting specific capacities by the action of various redox phenomena. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ may be reduced, to form the phase $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ and oxidized, by the action of the oxygen redox activity, giving capacities of 160 and 120 mAh/g, respectively. In order to extend the study to a transition metal that can be oxidized to a +V valence state, $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ has also been studied and one Na^+ can be reversibly extracted from it.

Key words: Electrochemistry, Na-ion batteries, Cathode materials, Manganese oxides, Vanadium oxides, Anionic redox