



HAL
open science

Nouveaux composés NaM_2O_4 riches en fer de structure de type CaFe_2O_4 comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au sodium

Louise Benincasa

► To cite this version:

Louise Benincasa. Nouveaux composés NaM_2O_4 riches en fer de structure de type CaFe_2O_4 comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au sodium. Matériaux. Université de Bordeaux, 2023. Français. ⟨NNT : 2023BORD0272⟩. ⟨tel-04860555⟩

HAL Id: tel-04860555

<https://theses.hal.science/tel-04860555v1>

Submitted on 1 Jan 2025

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.



HAL Authorization

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Louise BENINCASA

Nouveaux composés NaM_2O_4 riches en fer de structure de type CaFe_2O_4 comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au sodium

Sous la direction de : Marie GUIGNARD
Co-directeur : Matthew SUCHOMEL

Soutenue le 24 Octobre 2023

Membres du jury :

M ^{me} GUIGNARD Marie	Chargée de recherche, CNRS-ICMCB	Directrice
M. SUCHOMEL Matthew	Chargé de recherche, CNRS-ICMCB	Co-directeur
M. HERNANDEZ Olivier	Professeur des universités, Université de Nantes-IMN	Rapporteur
M ^{me} LAVERSENNE Laëtitia	Chargée de recherche, CNRS-Institut Néel	Rapporteuse
M ^{me} CROGUENNEC Laurence	Directrice de recherche, CNRS-ICMCB	Examinatrice
M ^{me} PRALONG Valérie	Directrice de recherche, CNRS-CRISMAT	Examinatrice

Membre invité :

M ^{me} GOUJON Céline	Ingénieure de recherche, CNRS-Institut Néel	Invitée
-------------------------------	---	---------

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le Groupe 2 « Énergie : Matériaux & Batteries » dans le cadre d'un contrat CNRS 80 prime. Je tiens à remercier Cyril Aymonier, directeur de l'ICMCB, m'ayant donné l'opportunité de réaliser ma thèse dans un laboratoire de renom, dans lequel j'ai adoré travailler, dû à une excellente qualité de vie au travail.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Laurence Croguennec, directrice-adjointe de l'ICMCB et ancienne responsable du groupe 2, pour avoir pris le rôle d'examinatrice et de présidente du jury. Son expertise dans le domaine des batteries et sa bienveillance ont été plus qu'appréciées tout au long de ces trois années de thèse, ainsi que lors de ma soutenance. Je tenais à remercier Laetitia Laversenne et Olivier Hernandez, pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Leur intérêt et engouement pour mon sujet m'ont fait énormément plaisir et cela a donné de beaux échanges scientifiques lors de ma soutenance. Je voulais ensuite remercier Valérie Pralong d'avoir accepté d'être examinatrice lors de ma soutenance, au cours de laquelle nous avons pu avoir une discussion très riche.

Je tenais à remercier Céline Goujon, de l'Institut Néel, Grenoble, avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de ma thèse. Je suis très reconnaissante qu'elle ait accepté de faire partie des membres de mon jury de thèse en tant que membre invitée. J'ai pu réaliser une grande partie de ma thèse grâce à Céline et à Murielle Legendre, concernant les synthèses sous hautes pressions et hautes températures qui ont été effectuées dans le service où elles travaillent. Leur expertise et leur pédagogie m'ont permis d'apprendre et de devenir rapidement autonome vis-à-vis de ces synthèses. Je les remercie de m'avoir toujours bien accueillie lors de mes visites à l'Institut Néel. Je voulais aussi les remercier d'être venues au Synchrotron Soleil, à passer des nuits blanches, pour le bon déroulement des manip in situ sur la ligne de lumière Psiché.

Je souhaitais remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse Marie Guignard et Matthew Suchomel. Nous avons tout de suite instauré une confiance réciproque dès le début de ma thèse. Marie et Matthew m'ont beaucoup apporté en terme de rigueur lors des expériences et aussi en terme de savoir scientifique, chacun dans leur domaine respectif. Marie a toujours été là, que ce soit pour des échanges scientifiques, mais aussi pour le soutien moral lorsque les expériences ne donnaient pas forcément de bons résultats... Merci d'avoir toujours cru en moi ! Je voulais aussi la remercier de m'avoir poussée à rendre un manuscrit de qualité, j'en suis très fière ! Matthew m'a toujours rassurée lors des moments de doutes, pour les interprétations des résultats, avant une prise de parole lors de conférence, pendant la rédaction... Merci infiniment pour sa pédagogie et sa patience avec moi. Je tenais aussi à les remercier de m'avoir permis de participer à des conférences afin de pouvoir partager mes résultats à la communauté scientifique, qui est une expérience très gratifiante.

Je voulais remercier ensuite Nicolas Guignot du synchrotron Soleil, de nous avoir attribué des shifts pendant cinq jours sur la ligne de lumière Psiché, afin d'effectuer les manip DRX in situ lors des synthèses hautes pressions et hautes températures sur la presse Paris-Edimbourg.

J'aimerais également remercier Philippe De Parseval pour m'avoir permis de me rendre dans le centre de microcaractérisation Raimond Castaing, afin d'effectuer les analyses par microsonde qui ont énormément apporté à ma thèse.

Je tenais également à remercier tous les permanents de l'ICMCB et de Placamat, avec qui j'ai pu collaborer au cours de ma thèse, principalement Alain Largeteau et Mythili Prakasam pour l'introduction aux synthèses sous pression d'oxygène. Mais aussi pour toutes les méthodes de

caractérisations notamment Christine Labrugère pour les mesures XPS, Mathieu Duttine pour les analyses par spectroscopie Mössbauer, Philippe Legros et Sonia Buffière pour les images MEB, Rodolphe Decourt pour les mesures 4 pointes et Stanislav Pechev pour avoir effectué les acquisitions DRX au synchrotron Soleil sur la ligne de lumière Cristal. Je voulais aussi remercier Anthony Chiron, Eric Lebraud et Nicolas Penin pour leur aide et leur disponibilité tout au long de ma thèse. Enfin je voulais remercier Fabien Palencia pour m'avoir initiée à Latex et au codage Lyx, avec lequel j'ai rédigé mon manuscrit.

J'adresse aussi mes remerciements à Gabriel Chasan, qui a effectué son stage pendant 3 mois et qui a fortement contribué aux résultats obtenus pour le système Fe/Ti. J'ai beaucoup aimé l'encadrer, il était toujours à l'écoute et très motivé et toujours dans la bonne humeur !

Je souhaitais remercier tout le groupe 2 avec qui ça a été un plaisir de travailler. J'ai eu beaucoup de chance d'avoir atterri dans cette belle famille, très soudée et avec une super ambiance de travail. Le côté international du groupe m'a aussi beaucoup apporté d'un point de vue personnel, les échanges de cultures toujours très enrichissants. Un grand merci à Abbey Pope, Adrien Soloy, Anastasia Grebenschikova, Annie-Kim Landry, Catherine Denage, Charlotte Morau, Chloé Pablos, Claude Delmas, Dany Carlier, Edgar Bautista, Emmanuel Petit, Enmanuel Duarteanaya, Eva Deronzier, Fatima El Rami, François Weill, Frédéric Le Cras, Guanlan Zhao, Gwenaëlle Courbaron, Illia Tertov, Insaf Gaalich, Ivone Marselina, Jacob Olchowka, Jade Laurier, Jazer Togonon, Jérôme Kalisky, Jon Guisasola, Jon Serrano, Liliane Demourgues, Louise Molinie, Luka Ramassamy, Makenzie Parimuha, Neil Hayagan, Olivier Doat, Philippe Vinatier, Quentin Rouyer, Rafael Bianchini, Raphaël Nowy, Romain Wernert, Ronan Invernizzi, Sunkyu Park, Swagata Dutta, Théo Bultel, Tom Brezout, Vadim Krovrugin, Valentin Damour, Valentine Destarkeet et Yohan Biecher.

Mention spéciale aux Loutins de Marie : Gillou, Quentou et Valou, le quatuor de choc, merci à eux d'avoir embelli mes journées pendant trois ans. Merci à ma Gozde, qui m'a beaucoup apporté pendant ma thèse, son soutien a été d'une aide extrême. Et merci à mes bretons préférés Gaël et Will pour leur bonne humeur et m'avoir toujours donné le sourire.

Je voulais aussi remercier les non-permanents du labo avec qui les pauses cafés et les sorties au Central ont été un plaisir : Alexandre, Andela, Antoine, Arnaud, Dorian, Elen, Etienne, Florian, Fouad, Hassan, Romain, Rosa et Thinh. Merci énormément à mes amis Laurie, Laurent, Elise et Oliv, je suis extrêmement contente de vous avoir rencontré !

Merci à mes amis : Alex, Flo, Ludo, Marc, Mathis (kk), Titien, Jenny, Yohan, Matthieu, Antoine et Marie. Merci à mon Camilo d'avoir toujours été là depuis 7 ans ! Mention spéciale aux Bebs : Astrid, Yaehl et Yoni, le trio gagnant ! Merci à Marie, mon admv, merci infiniment pour tout ce que tu fais pour moi chaque jour.

Enfin un grand merci à ma famille. Tout particulièrement, un grand merci à mon frère et mon beaufrère, Vic et Mathou. Enfin, je tenais à remercier mes parents, Berny et Véro, sans qui rien n'aurait été possible, ils m'ont toujours soutenue, que ce soit dans ma thèse ou dans ma vie de tous les jours. Merci à eux d'avoir toujours cru en moi et merci à tout ce qu'ils m'ont apporté depuis mon enfance !

Table des matières

Introduction générale	4
1 État de l'art	6
1.1 Introduction générale sur les batteries au sodium	6
1.2 Matériaux d'électrode positive pour les batteries au sodium	9
1.2.1 Oxydes lamellaires	9
1.2.2 Composés polyanioniques	11
1.2.3 Analogues au bleu de Prusse	13
1.2.4 Conclusion	13
1.3 Nouveaux matériaux d'électrode positive de structure de type post-spinelle de type CaFe_2O_4 pour les batteries au sodium	14
1.3.1 Introduction générale sur les structures de type post-spinelle	14
1.3.2 Mécanismes de transformation de la phase spinelle à post-spinelle CF	17
1.3.3 Obtention et stabilité des composés de formule $\text{Na}M^{3+}M^{4+}\text{O}_4$ de structure de type CF	19
1.3.4 Diffusion des ions sodium dans les composés $\text{Na}M^{3+}M^{4+}\text{O}_4$	23
1.3.5 Performances électrochimiques des composés $\text{Na}M^{3+}M^{4+}\text{O}_4$	24
1.3.6 Conclusions et objectifs de la thèse	25
2 Étude du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	27
2.1 Introduction	27
2.2 Étude du diagramme de phase du mélange NaMn_2O_4 par diffraction des rayons X <i>in situ</i>	29
2.2.1 Préparation des échantillons	30

2.2.2	Synthèses <i>in situ</i> : Principe de fonctionnement de la ligne de lumière PSICHÉ	30
2.2.3	Résultats	33
2.3	Étude des diagrammes de phase des mélanges $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X <i>in situ</i>	44
2.3.1	Préparation des échantillons	44
2.3.2	Résultats	45
2.4	Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X	56
2.4.1	Méthode de synthèse	56
2.4.2	Analyse de la pureté des phases $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF	58
2.4.3	Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	60
2.5	Étude des propriétés électrochimiques des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF	70
2.5.1	Étude de la diffusion des ions sodium dans la structure de type CF .	76
2.6	Conclusions et perspectives	78
3	Étude des systèmes $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$	79
3.1	Introduction	79
3.2	Étude du système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	79
3.2.1	Méthodes de synthèse	79
3.2.2	Analyse de la pureté des phases $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF	82
3.2.3	Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X	83
3.2.4	Étude du degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer . . .	87
3.2.5	Conclusion et perspectives	89
3.3	Étude du système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$	91
3.3.1	Méthodes de synthèse	91
3.3.2	Analyse de la composition des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF	93
3.3.3	Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X	97

3.3.4	Étude du degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe	104
3.3.5	Synthèses à hautes pressions et hautes températures avec KClO_4	109
3.3.6	Étude des propriétés électrochimiques des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF	118
3.3.7	Désintercalation chimique	121
3.3.8	Étude des propriétés de transport	123
3.3.9	Étude de la diffusion des ions sodium dans la structure de type CF	126
3.4	Conclusions et perspectives	127
	Conclusion générale	130
	Annexes	133
	Bibliographie	141

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, la recherche sur les batteries au sodium a connu une forte accélération. Les batteries au sodium sont considérées comme une alternative viable aux batteries au lithium en raison de l'abondance et du faible coût du sodium. De plus, le fait que la masse molaire du sodium soit supérieure à celle du lithium ne pose pas de problème pour leur utilisation dans les applications stationnaires. La majorité des batteries au sodium étudiées actuellement utilisent des mécanismes électrochimiques qui impliquent l'intercalation des ions sodium à l'électrode positive. Les matériaux d'électrode positive les plus étudiés aujourd'hui sont les oxydes lamellaires, les composés polyanioniques et les analogues au bleu de Prusse. Les oxydes lamellaires ont été largement étudiés en raison de leurs bonnes capacités spécifiques. Cependant, ils présentent des limites : leur structure se dégrade au cours des cycles de charge et décharge, ce qui conduit à une mauvaise cyclabilité. Les composés polyanioniques et les analogues au bleu de Prusse sont, quant à eux, des matériaux d'électrodes prometteurs qui offrent une bonne tenue aux cyclages. Toutefois, même s'ils permettent d'augmenter le potentiel de travail grâce à l'effet inductif, l'introduction de groupements phosphates ou cyano $C\equiv N$ entraîne une augmentation de la masse molaire de ces composés, ce qui réduit les capacités spécifiques et les densités d'énergie par rapport aux oxydes. C'est dans ce contexte, que de nouveaux composés tout oxyde, de structure tridimensionnelle, ont été envisagés comme alternatives à ces trois familles. Il s'agit des composés de formule NaM_2O_4 de structure de type $CaFe_2O_4$. Ces composés sont intéressants en tant que matériaux d'électrode pour batterie au sodium. En effet, leur structure tridimensionnelle à tunnels offre de large chemins de diffusion, menant à une bonne diffusion des ions sodium dans la structure. De plus, la structure resterait stable au cours des cyclages, impliquant une bonne cyclabilité de la batterie. Certains composés possédant

cette structure ont déjà été testés en batterie et montrent des propriétés électrochimiques intéressantes.

Dans cette thèse, nous avons exploré des nouveaux composés de structure de type CaFe_2O_4 , riches en fer. Nous avons voulu mettre en relation les propriétés physiques et électrochimiques de ces composés avec leur composition et leur structure.

Le **Chapitre 1** présente une brève introduction des matériaux d'électrode positive les plus majoritairement étudiés dans la littérature, regroupant les trois familles, citées précédemment. Le reste du chapitre est consacré à un état de l'art des recherches menées sur les composés de formule NaM_2O_4 de structure de type CaFe_2O_4 .

Le **Chapitre 2** est porté sur l'étude du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, où les composés ont été obtenus sous hautes pressions. L'étude des mécanismes de formation de ces phases a été réalisée par diffraction des rayons X *in situ* sous hautes pressions. Des caractérisations électrochimiques ont aussi été mises en œuvre pour tester ces matériaux en tant qu'électrode positive.

Le **Chapitre 3** est consacré aux phases $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, pour lesquelles nous avons étudié différentes voies de synthèses, afin d'incorporer le fer au sein de la structure. La structure cristalline de ces différents composés a été étudiée par diffraction des rayons X. Une analyse par microsonde a été effectuée pour confirmer la composition des composés. De plus, la spectroscopie Mössbauer a fourni des informations sur les états d'oxydation des cations. Enfin, les performances électrochimiques, ainsi que l'étude de la diffusion des ions sodium dans la structure ont aussi été abordées.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Introduction générale sur les batteries au sodium

Initialement, les batteries sodium-ion (Na-ion) ont commencé à être étudiées dans les années 1970-1980, mais sont devenues moins attractives dû au grand succès des batteries lithium-ion (Li-ion) et leur écrasante part sur le marché [1]. Pourtant les batteries Na-ion présentent de nombreux avantages comparativement aux batteries Li-ion en terme de ressources, d'écologie, de coût et de sécurité dans l'application du stockage électrochimique de l'énergie à grande échelle. En effet, le sodium est le 6^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, uniformément réparti sur la planète, étant pour ainsi dire une ressource infinie. Tandis que le lithium est le 33^{ème} élément le plus abondant et est concentré principalement dans quatre pays : le Chili, l'Argentine, l'Australie et la Chine. Le sodium est relativement plus facile à extraire et à raffiner que le lithium, dont l'extraction est un processus très énergivore et demandant l'utilisation de grande quantité d'eau et de produits chimiques. De plus, les collecteurs de courant en cuivre, présents au niveau de l'électrode négative dans les batteries Li-ion, peuvent être remplacés par des collecteur en aluminium dans les batteries Na-ion car le sodium ne réagit pas avec ce dernier, contrairement au lithium qui risque de créer un alliage avec l'aluminium. Au début de l'année 2023, le prix de l'aluminium était de 2,30 €/kg comparativement à celui du cuivre de 8,57 €/kg [2]. De ce fait, les batteries Na-ion présentent un coût nettement inférieur à celui des batteries Li-ion. Pour toutes ces raisons, les recherches et le nombre de publications sur les batteries Na-ion ont considérablement augmenté ces 10 dernières années [1]. Aussi, de nombreuses

entreprises dans le monde se consacrent au développement des batteries Na-ion, dans les applications mobiles et stationnaires. Nous pouvons citer les exemples de l'entreprise chinoise CATL, de l'entreprise britannique Faradion, ou encore de l'entreprise française Tiamat, qui commercialisent des batteries présentant de bonnes performances électrochimiques, avec des temps de charge rapides et des longues durées de vie [3, 4, 5]. C'est dans ce contexte que nous avons porté notre attention sur la recherche dans les batteries Na-ion qu'il semble nécessaire de développer au vu des enjeux majeurs actuels.

Dans un premier temps il est important de rappeler le principe de fonctionnement d'une batterie Na-ion. Une batterie Na-ion est constituée d'une électrode positive, une électrode négative, d'un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique et d'un séparateur perméable aux ions. Les schémas d'une batterie Na-ion au cours des charge/décharge sont représentés en **Figure 1.1**. Au cours de la charge, on impose un courant au système. Du côté de l'électrode positive, une réaction d'oxydation a lieu, libérant les ions sodium, qui vont diffuser à travers l'électrolyte, de l'électrode positive vers l'électrode négative. Simultanément, les électrons circulent de l'électrode positive vers l'électrode négative à travers un circuit externe. Du côté de l'électrode négative, va donc s'opérer une réaction de réduction. Au cours de la décharge, les électrons sont libérés spontanément de l'électrode négative et migrent vers l'électrode positive, fournissant ainsi de l'électricité.

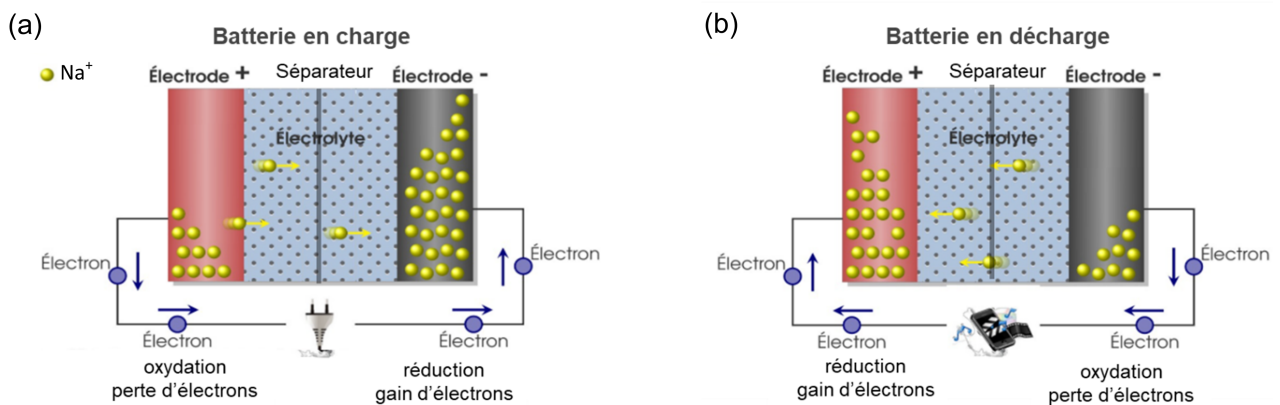


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement d'une batterie Na-ion au cours de (a) la charge et (b) la décharge. Schéma inspiré du site l'Mtech [6].

Les performances électrochimiques d'un système peuvent être définies par plusieurs grandeurs :

- La capacité spécifique C (mA.h/g) : quantité d'électricité générée par les réactions électrochimiques d'un système (capacité rapportée à la masse du matériau actif), exprimée par la formule suivante :

$$C = \frac{F \cdot \Delta x}{3,6 \cdot M} \quad (1.1)$$

avec F (C) : constante de Faraday (= 96485 C); Δx : nombre de moles d'ions sodium échangés (équivalant au nombre d'électrons échangés) dans le matériau d'électrode; M (g/mol) : masse molaire du matériau actif.

- La densité d'énergie massique E (W.h/kg) : quantité d'énergie pouvant être stockée dans une masse donnée d'un système, exprimée par la formule suivante :

$$E = \int_{t_0}^{t_1} \frac{C \cdot \Delta V}{t} dt \quad (1.2)$$

avec ΔV (V) : différence de potentiel entre l'électrode positive et l'électrode négative; $(t_1 - t_0)$: intervalle de temps, correspondant à la durée théorique nécessaire pour charger ou décharger complètement la batterie.

Il est important de préciser que la capacité spécifique et la densité d'énergie massique seront toujours plus faibles pour un matériau d'électrode au sodium que pour un matériau d'électrode au lithium, possédant la même structure, avec une formule chimique équivalente et pour un même nombre de moles d'ions échangés. Ceci s'explique par le fait que la masse atomique du sodium (22,99 g/mol) étant supérieure à celle du lithium (6,94 g/mol), la masse molaire du matériau d'électrode au sodium sera plus importante que celle du matériau au lithium. De plus, la différence de potentiel de travail est généralement plus faible pour une batterie au sodium que pour une batterie au lithium.

Un des enjeux principaux dans le développement des batteries Na-ion est la faculté des ions sodium à diffuser dans les matériaux d'électrode. Le désavantage est que l'ion Na^+ a un rayon ionique relativement important (1,02 Å contre 0,76 Å pour le Li^+ , en coordination 6), ce qui rend difficile de trouver des matériaux d'électrodes dans lesquels l'ion Na^+ peut facilement s'intercaler/désintercaler. C'est pour cela qu'il est nécessaire de développer des matériaux d'électrode possédant des sites interstitiels suffisamment grands

dans leur structure permettant d'accueillir les ions sodium, afin d'obtenir des performances électrochimiques satisfaisantes.

1.2 Matériaux d'électrode positive pour les batteries au sodium

Concernant les matériaux d'électrode positive pour les batteries Na-ion, trois familles de composés ont été principalement étudiées. Chacune possède une structure appropriée, constituée d'espaces et de canaux de diffusion suffisamment grands, permettant l'intercalation et la diffusion des ions sodium. Cet état de l'art, présenté dans le cadre de cette thèse, est non exhaustif et se focalise principalement sur les composés à base de fer.

1.2.1 Oxydes lamellaires

Les oxydes lamellaires, de formule Na_xMO_2 (avec M = métal de transition et $0 \leq x \leq 1$), possèdent une structure composée d'une succession de feuillets $(\text{MO}_2)_n$, constitués d'octaèdres MO_6 [7]. Dans les années 1980, C. Delmas a introduit la nomenclature utilisée actuellement pour décrire les différents types d'empilement des oxydes lamellaires. L'environnement cristallographique des ions sodium, situés dans l'espace interfeuille, est décrit par une lettre majuscule : O pour octaédrique, ou P pour prismatique. Le nombre de feuillets $(\text{MO}_2)_n$, nécessaires pour décrire la structure, est représenté par un chiffre, placé derrière cette lettre. Ces composés adoptent principalement trois types d'empilement selon le taux x de sodium et les conditions de synthèse (principalement en température) : O3, P2 et P3. Pour une valeur empirique de $0,85 \leq x \leq 1$, la structure est de type O3 et cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Pour une valeur empirique de $0,6 < x < 0,7$, les structures de type P2 et P3 sont favorisées à hautes ($T > 750$ °C) et basses (500 °C $< T < 600$ °C) températures de synthèse, respectivement [8]. Les structures de type P2 et P3 cristallisent dans les groupes d'espace $P6_3/mmc$ et $R\bar{3}m$, respectivement. Les structures de type O3 et P2 sont les plus fréquemment rencontrées dans les oxydes lamellaires utilisés comme matériaux d'électrode positive et elles sont représentées en **Figure 1.2**.

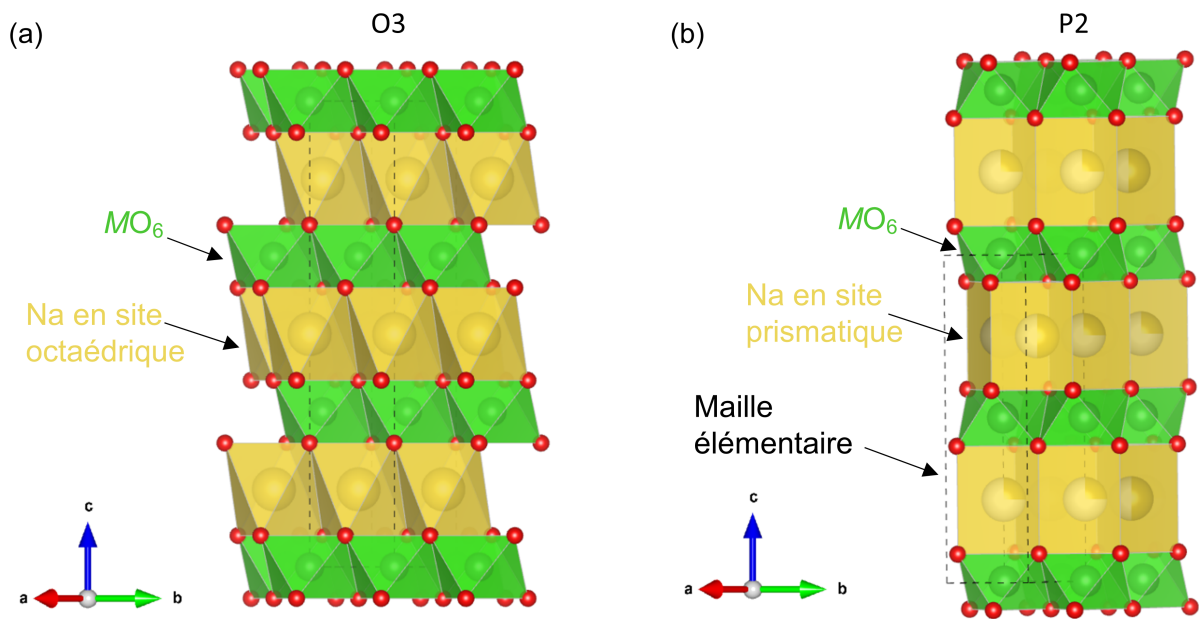


FIGURE 1.2 – Représentation d'oxydes lamellaires d'empilement (a) O3 et (b) P2. Les mailles élémentaires sont représentées en pointillé.

Les oxydes lamellaires sont largement étudiés du fait de leur haut potentiel et leur haute densité d'énergie [1]. Le cobalt et le nickel sont souvent utilisés dans les oxydes lamellaires, permettant de travailler à haut potentiel. Cependant, ces métaux sont coûteux et toxiques, et leur extraction peut avoir un impact sur l'environnement, notamment la pollution de l'eau. Des composés permettant de minimiser l'impact environnemental, à base de fer et de manganèse par exemple, ont été développés en tant que matériaux d'électrode positive. Les performances électrochimiques de certains de ces composés sont regroupées dans le **Tableau 1.1**. Ces composés montrent des capacités élevées, dues au fort taux de désintercalation électrochimique du sodium, sur une large gamme de potentiel. Cependant, ils révèlent une structure instable qui subit d'importants réarrangements structuraux, notamment pour de faibles teneurs en sodium. Ces modifications sont liées aux glissements des plans d'oxygène, durant l'insertion et la désinsertion des ions sodium, lors des cyclages à haut potentiel, réduisant la durée de vie de la batterie.

Matériau	Capacité (mA.h/g)	Gamme de potentiel (V)	Référence
O3-NaFeO ₂	80	2,5 – 3,4	[9]
O3-NaMnO ₂	185	2 – 3,8	[10]
P2-Na _x MnO ₂	190	2 – 3,8	[11]
O3-NaFe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	110	1,5 – 4,2	[12]
P2-Na _{2/3} Fe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	190	1,5 – 4,2	[12]

TABLE 1.1 – Capacités spécifiques (mA.h/g), et gammes de potentiel associées, obtenues pour des oxydes lamellaires utilisés comme matériaux d'électrode positive dans des batteries au sodium.

1.2.2 Composés polyanioniques

Le composé LiFePO₄ est l'un des composés polyanioniques le plus largement étudié en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion, en raison de son haut potentiel, dû au fort effet inductif du groupement (PO₄)³⁻ qui stabilisent l'énergie du couple redox Fe³⁺/Fe²⁺ [13]. Son homologue au sodium, NaFePO₄, est également étudié comme matériau d'électrode pour les batteries Na-ion. Sa structure qui cristallise dans le groupe d'espace *Pnma* est représentée en **Figure 1.3(a)**. Elle est composée de tétraèdres PO₄ qui partagent une arête et quatre sommets avec les octaèdres FeO₆. Les octaèdres FeO₆ sont eux même connectés par les sommets. Les ions sodium sont situés dans des sites octaédriques distordus et sont connectés entre eux par l'arête, formant une chaîne de diffusion 1D. Ce composé possède une haute capacité théorique de 154 mA.h/g. Cependant, il ne peut pas être obtenu par synthèse directe. Moreau *et al.* [14] ont préparé cette phase par un procédé en deux étapes : - l'oxydation chimique de LiFePO₄ en utilisant des forts oxydants (NO₂BF₄ dans de l'acétonitrile), qui implique la désintercalation du lithium ; - l'insertion électrochimique de sodium en utilisant FePO₄ comme électrode positive et du sodium métallique comme électrode négative. Le composé NaFePO₄ ainsi obtenu a démontré une insertion et une extraction réversibles des ions sodium et atteint une capacité spécifique de décharge initiale de 147 mA.h/g [1]. D'autres alternatives, pour lesquelles les composés ont été obtenus par synthèse directe, ont été étudiées. Le composé Na₂FeP₂O₇, par exemple, présente une capacité théorique de 97 mA.h/g et montre une capacité réversible de 90 mA.h/g et une bonne cyclabilité [15].

Les composés de formule Na_xMM'(PO₄)₃ de type NASICON, ont aussi été très largement étudiés, en raison de la stabilité de la structure, de la conduction rapide des ions sodium et

des multiples applications en fonction du potentiel de travail, pouvant être modulé selon les métaux de transition utilisés. La structure NASICON existe avec de nombreux métaux de transition, M et M' : di- (Mn^{2+} , Ni^{2+}), tri- (V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), ou tétravalents (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+}). Le nombre d'ions sodium par unité formulaire peut aussi être ajusté selon la nature et l'état d'oxydation des métaux de transition. Nous pouvons citer l'exemple du composé $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, dont la structure, cristallisant dans le groupe d'espace $C2/c$, est constituée d'octaèdres FeO_6 partageant tous leurs sommets avec les tétraèdres PO_4 . Cette structure 3D offre un large espace interstitiel permettant une bonne insertion et diffusion des ions sodium. Ce composé atteint une capacité spécifique de décharge initiale de 61 mA.h/g, correspondant au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Il montre une excellente cyclabilité en maintenant la capacité spécifique à 57 mA.h/g après 500 cycles.

Enfin, nous pouvons citer la famille des fluorophosphates de formule $\text{Na}_x\text{M}(\text{PO}_4)\text{F}$. $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)\text{F}$ a été étudié comme matériau d'électrode positive. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $Pbcn$ et est constitué de couches composées d'octaèdres FeO_4F_2 et de tétraèdres PO_4 . Les ions sodium sont situés dans l'espace interfeuillet et ont un espace de diffusion 2D. Sa structure est représentée en **Figure 1.3(b)**. Pour ce composé enrobé au carbone, une capacité réversible de 110 mA.h/g a été atteinte, impliquant le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [16].

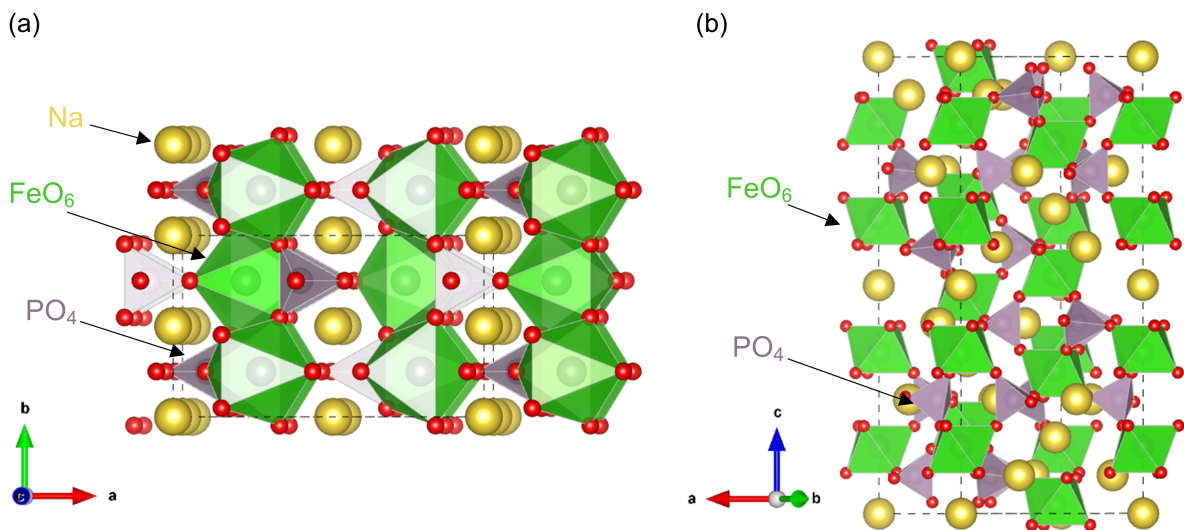


FIGURE 1.3 – Représentation des composés (a) NaFePO_4 et (b) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)\text{F}$.

1.2.3 Analogues au bleu de Prusse

Les composés analogues au bleu de Prusse de formule $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Cu}$; $0 \leq x \leq 2$ et $y < 1$) sont prometteurs pour l'application d'électrode positive pour les batteries au sodium à bas coût [17, 1], n'utilisant pas de métaux de transitions rares et toxiques. Ils possèdent une structure qui cristallise dans le groupe d'espace $Fm-3m$. Les métaux de transition se situent aux sommets d'un cube et occupent des sites octaédriques reliés entre eux par les sommets via une liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. La structure offre de larges sites interstitiels en forme de cubes, permettant une bonne insertion et une diffusion rapide des ions sodium [18]. Elle est représentée en **Figure 1.4**. En synthétisant $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ avec une haute cristallinité et une faible quantité d'eau et de lacunes, You *et al.* a montré que le matériau a une grande capacité spécifique de 170 mA.h/g, et une cyclabilité relativement stable, avec une capacité de 120 mA.h/g au 150^{ème} cycle [19]. Une autre étude basée sur le composé $\text{Na}_{1.72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a révélé des propriétés électrochimiques très prometteuses avec une capacité de décharge initiale de 134 mA.h/g [17].

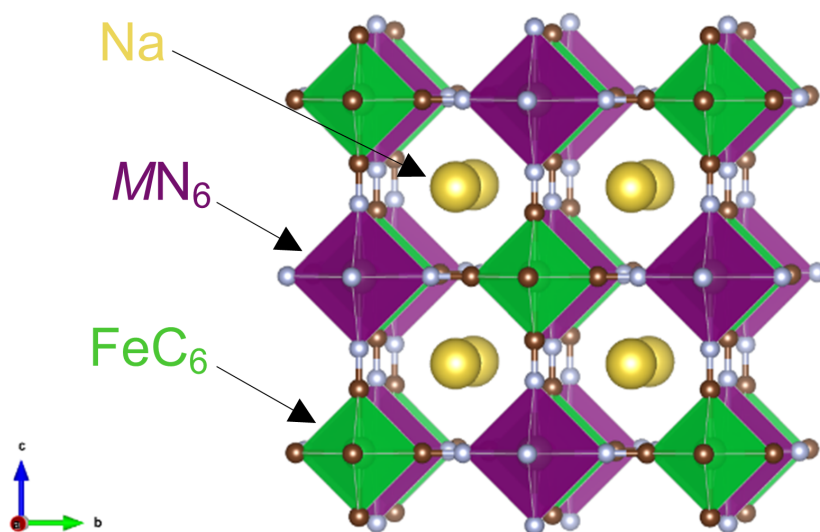


FIGURE 1.4 – Représentation d'un composé bleu de Prusse analogue de formule $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$.

1.2.4 Conclusion

En résumé, les oxydes lamellaires ont très largement été étudiés car ils présentent de bonnes capacités spécifiques. Cependant, la dégradation de la structure au cours des cycles de charges et décharges peut avoir un impact sur la cyclabilité de la batterie. Les

composés polyanioniques et les analogues au bleu de Prusse sont des matériaux d'électrodes prometteurs qui présentent, quant à eux, une bonne tenue aux cyclages. Bien que le potentiel de travail augmente grâce à l'effet inductif, l'introduction de groupements phosphates ou bien cyano $\text{C}\equiv\text{N}$ induit toutefois l'augmentation de la masse molaire de ces composés et donc des densités d'énergie et des capacités spécifiques moins importantes que pour les oxydes. Notre intérêt s'est ainsi porté sur l'exploration de nouveaux composés tout oxyde, de structure tridimensionnelle, dont la structure et la composition permettraient l'obtention de bonnes propriétés électrochimiques. La famille de composés de formule chimique $\text{Na}M_2\text{O}_4$ (avec $M =$ métal de transition), de structure dite de type post-spinelle, très peu étudiée jusqu'à présent, répond parfaitement à ces critères. En effet, sa structure tridimensionnelle à tunnels est stable et offre de large chemins de diffusion, ce qui impliquerait une bonne cyclabilité, ainsi qu'une bonne diffusion des ions sodium dans la structure.

1.3 Nouveaux matériaux d'électrode positive de structure de type post-spinelle de type CaFe_2O_4 pour les batteries au sodium

1.3.1 Introduction générale sur les structures de type post-spinelle

Les structures de type post-spinelle sont connues pour être obtenues via une transition de phase de la phase spinelle à post-spinelle qui a lieu dans le manteau terrestre au niveau de la zone de transition entre le manteau supérieur et inférieur. Cette zone de transition se situe entre 600 et 700 km de profondeur où les températures sont d'environ 1000 °C et les pressions avoisinent les 30 GPa. Dans ces conditions, d'importantes modifications de structure s'opèrent entre les deux phases, entraînant une augmentation de la densité de 6 à 10 % [20, 21, 22, 23, 24]. L'analyse de ces structures de type post-spinelle et de leur obtention ont été et sont encore très largement étudiées par les géologues car elles apportent des informations sur les compositions des minéraux présents dans le manteau terrestre, permettant d'avoir une meilleure compréhension sur la minéralogie, la pétrologie et les discontinuités sismologiques [25, 24]. La transition de phase de la phase spinelle à

post-spinelle a donc retenu l'attention des chercheurs pour ces différentes raisons. L'exemple le plus connu dans la littérature est la réaction de la phase spinelle $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ avec Al_2O_3 , formant la phase post-spinelle MgAl_2O_4 , suivant l'équation [20] :

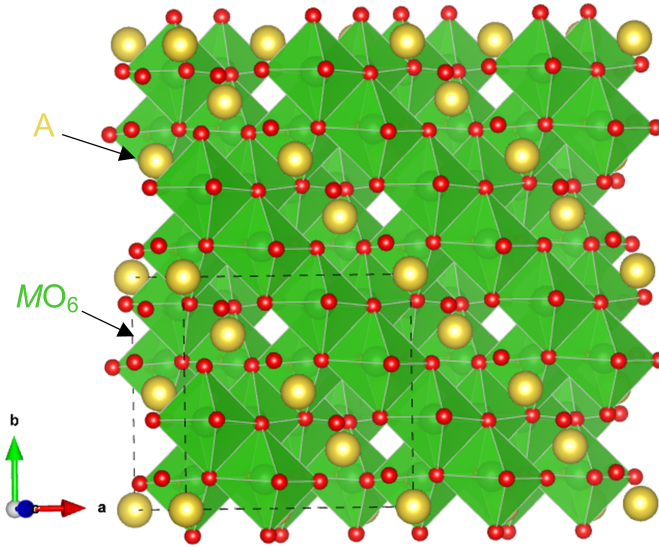
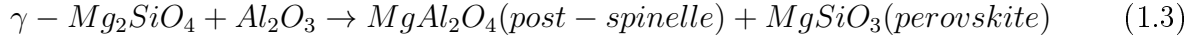


FIGURE 1.5 – Représentation de la structure de type spinelle AM_2O_4 .

Les composés de structure de type spinelle ($Fd-3m$) de formule AM_2O_4 (avec A = cation A^+ ou A^{2+} et M = métal de transition) (représentée en **Figure 1.5**) peuvent se transformer en trois différents types de structures de type post-spinelle : CaTi_2O_4 (CT), CaMn_2O_4 (CM) et CaFe_2O_4 (CF), qui cristallisent dans un système orthorhombique, appartenant respectivement aux groupes d'espace $Cmcm$ (n° 63), $Pbcm$ (n° 57) et $Pnma$ (n°62). Les trois structures de type post-spinelle sont représentées en **Figure 1.6**. Ces structures sont composées d'octaèdres MO_6 reliés par deux par l'arête, formant ce que l'on appelle des chaînes double-rutile (voir représentation dans la **Figure 1.6**). Les cations A sont situés dans les tunnels formés par la structure et ont une coordinence de 8 avec les atomes d'oxygènes. Dans les structures CT et CM il n'y a qu'un seul site cristallographique pour l'atome M et chaque chaîne double-rutile est reliée à deux autres chaînes en partageant les arêtes (A) et deux autres en partageant les sommets (S). La structure CF, quant à elle, possède deux sites

octaédriques distincts, que nous nommerons M1 et M2 dans la suite du manuscrit, et chaque chaîne double-rutile est reliée aux quatre autres chaînes par les sommets (S) seulement.

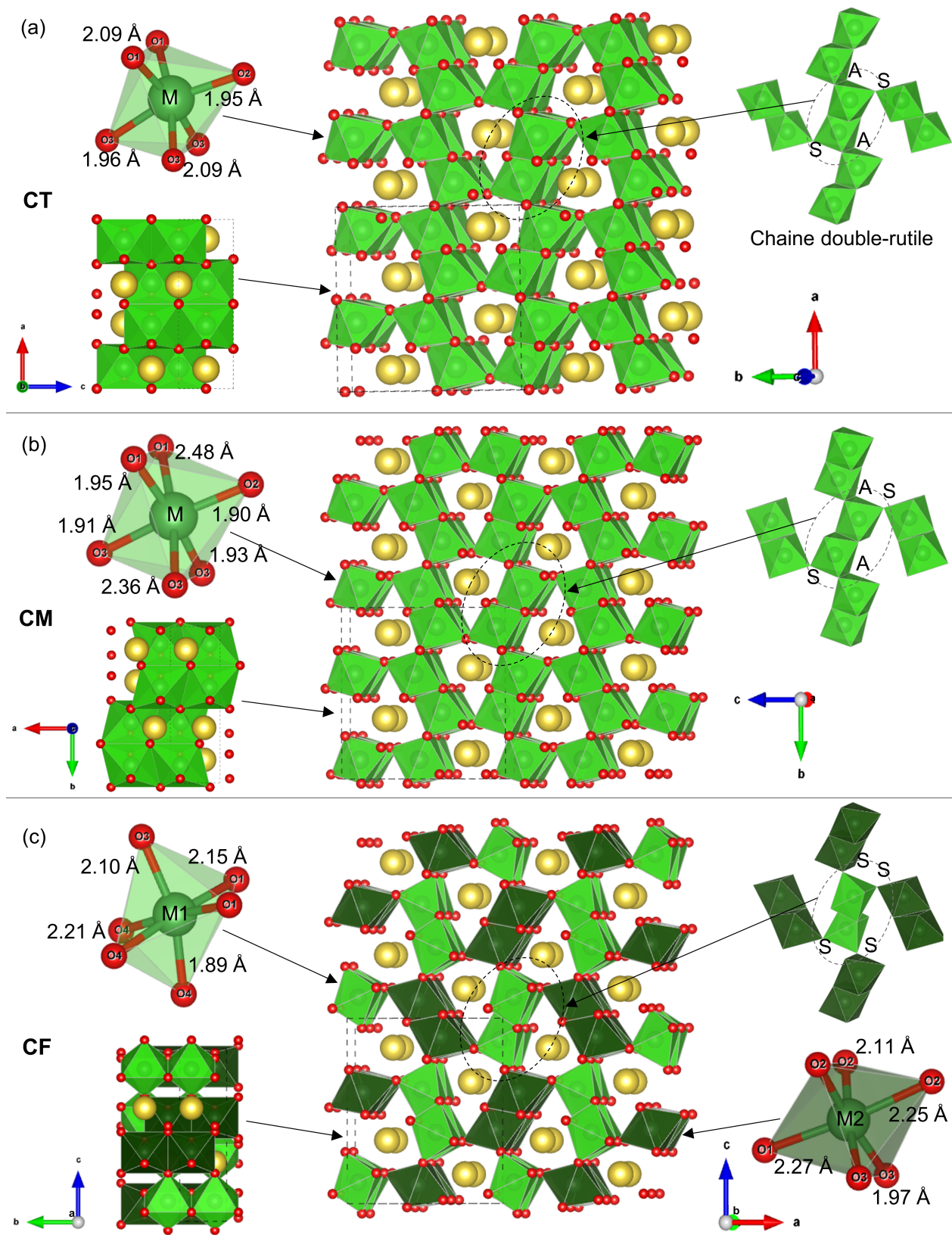


FIGURE 1.6 – Représentation des structures de type post-spinelle (a) CT, (b) CM et (c) CF.

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 1.6**, les structures de type CT ($\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{3+}_2\text{O}_4$) et CM ($\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$) sont très similaires. Cependant, la structure de type CM présente des octaèdres MO_6 très distordus du fait de la présence d'ions Mn^{3+} , possédant un fort effet Jahn-Teller ($t_{2g}^3e_g^1$). Cela implique une plus faible symétrie pour la structure de type CM, où les atomes sont situés hors des plans miroir, contrairement à la structure de type CT (voir **Figure 1.6**). La structure de type CM ne s'obtient qu'avec Mn^{3+} [26]. À notre connaissance, la structure de type CM a été obtenue uniquement pour les composés de formule Mn_3O_4 et MgMn_2O_4 , nécessitant des hautes pressions de 7,2 GPa [23] et 14,5 GPa [27], respectivement. Les structures CF et CT peuvent, quant à elles, accueillir une vaste variété d'éléments de transition. La structure de type CF demande des pressions bien moins importantes que celle de type CT pour être obtenue [28]. Par exemple, le composé MgAl_2O_4 s'obtient avec une structure de type CF à 25 GPa, contre 40 GPa pour celle de type CT [29, 30]. Nous pouvons également citer le composé FeCr_2O_4 qui s'obtient avec une structure de type CF à 12,5 GPa contre 20 GPa pour celle de type CT [21]. Ceci peut s'expliquer par le fait que la phase de structure de type CT est plus dense que la phase de structure de type CF [21, 31], nécessitant donc de plus hautes pressions pour être formée. Ces phases, obtenues à hautes pressions, restent stables après une trempe en température et un relâchement de la pression.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement aux composés de structure de type CF. Nous présenterons, dans la suite de cette partie, les différents mécanismes impliqués dans la transformation de la phase spinelle à post-spinelle CF, ainsi que les multiples compositions ayant été rapportées dans la littérature jouant sur la diversité des métaux de transition M .

1.3.2 Mécanismes de transformation de la phase spinelle à post-spinelle CF

Comme vu précédemment, la transformation de phase de la phase spinelle à post-spinelle s'opère à hautes pressions et hautes températures. Les mécanismes impliqués lors de cette transformation sont encore discutés et très peu reportés jusqu'à présent. Arévalo-López *et al.* ont proposé un mécanisme possible pouvant décrire cette transformation [28], représenté en **Figure 1.7**.

Nous rappelons que la structure spinelle de formule AM_2O_4 est décrite par le groupe d'espace $Fd-3m$. Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées, 1/2 des sites octaédriques sont occupés par les métaux de transition M et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par les cations A (voir **Figure 1.6**). Par souci de visibilité, les cations A ne sont pas représentés en **Figure 1.7**. La première étape implique la migration de la moitié des ions M d'un site octaédrique occupé à un site octaédrique inoccupé par un déplacement de $(1/4, 1/4, 0)$ selon la direction $[110]$. La deuxième étape est un second déplacement similaire au premier de $(-1/4, 1/4, 0)$ selon la direction $[-110]$, impliquant la formation de feuillets. La dernière étape consiste en une rotation des octaèdres afin de partager leur sommet et former la structure à tunnels de type CF. Cette étape de rotation, contrairement aux simples étapes de migration des ions M , demande une grande énergie d'activation. Du fait de la barrière énergétique élevée lors du réarrangement des ions M dans la structure, la transformation de phase est cinétiquement limitée à conditions ambiantes. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de travailler à hautes pressions et hautes températures afin de forcer la structure de type spinelle, très stable, à se réarranger, entraînant ainsi l'obtention de la structure de type CF [32].

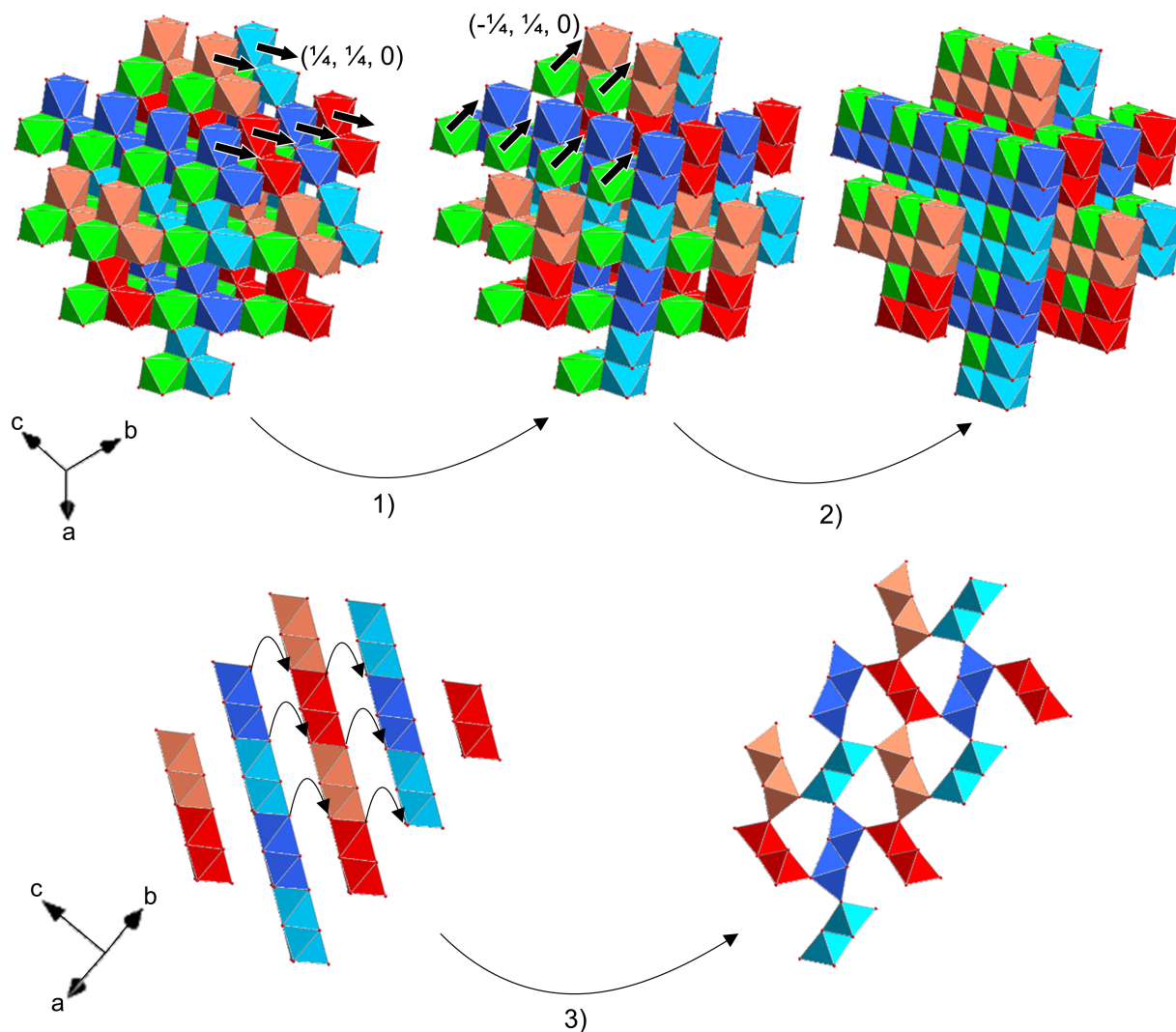


FIGURE 1.7 – Mécanismes de transformation de phase de la phase spinelle à post-spinelle à hautes pressions et hautes températures [28]. Par souci de visibilité, les cations A ne sont pas représentés. Les couleurs des octaèdres n'ont pas de signification, elles servent simplement à mieux suivre leurs déplacements.

1.3.3 Obtention et stabilité des composés de formule $\text{Na}M^{3+}M'^{4+}\text{O}_4$ de structure de type CF

Les composés de formule $AMM'\text{O}_4$ (avec M et $M' =$ métaux de transition) de structure de type CF peuvent être synthétisés avec différents ions alcalins et alcalino-terreux A : Li, Na, Mg, Ca, Sr et Ba [33, 22, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. À notre connaissance, les composés de structure de type CF contenant du potassium n'ont jamais encore été synthétisés, sans doute car la taille de l'ion K^+ est trop importante pour rentrer dans la structure (voir **Figure 1.8**).

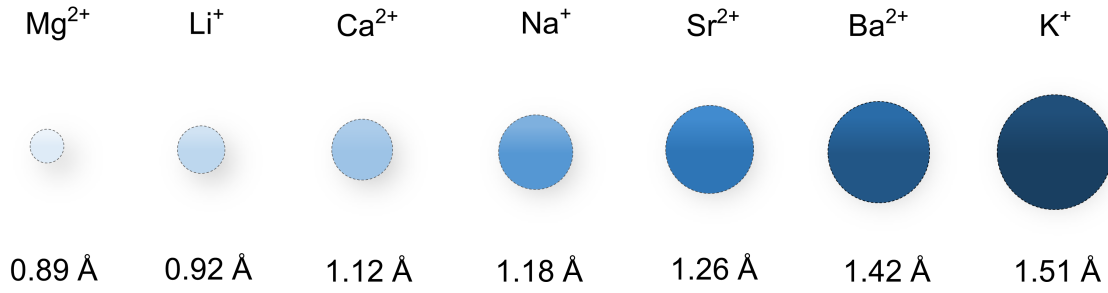


FIGURE 1.8 – Classement des rayons ioniques des ions alcalins et alcalino-terreux en coordination 8, par ordre croissant [40].

Lors de cette thèse nous nous sommes intéressés aux composés au sodium de structure de type CF de formule $\text{NaMM}'\text{O}_4$ pour l'application des batteries au sodium. Il existe de nombreux composés de formule $\text{NaMM}'\text{O}_4$ avec de multiples combinaisons de métaux de transition, où l'électroneutralité impose un degré d'oxydation moyen des métaux de transition égal à $+3,5$. Hancock *et al.* ont regroupé dans leur revue, publiée en 2021, toutes les combinaisons qui ont été rapportées dans la littérature : $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$, $\text{NaM}_{0,5}^{2+}\text{M}'_{1,5}{}^{4+}\text{O}_4$, $\text{NaM}_{1,5}{}^{3+}\text{M}'_{0,5}{}^{5+}\text{O}_4$ et $\text{NaM}^{2+}\text{M}^{5+}\text{O}_4$ [41].

Les composés de formule $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ ont été plus largement étudiés que les autres combinaisons, offrant ainsi une large palette de connaissances sur les composés de structure de type CF. Il existe dans la structure de type CF $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ deux sites octaédriques distincts, M1 et M2. Les ions M^{3+} et M^{4+} occupent de manière aléatoire les sites octaédriques. Cela signifie que la moitié des sites M1 est occupée par les ions M^{3+} et l'autre par les ions M^{4+} , de même pour le site M2, comme représenté en **Figure 1.9**.

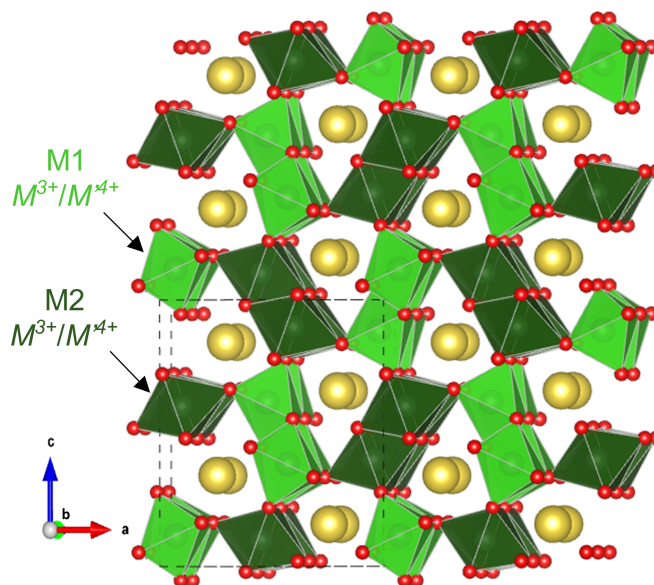


FIGURE 1.9 – Représentation de la structure $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de type CF.

Nous avons vu dans la **Partie 1.3.1**, que les composés de structure de type CF se formaient sous hautes pressions et hautes températures. Cependant, de nombreux composés de structure de type CF ont été synthétisés à pression ambiante et hautes températures. Le **Tableau 1.2**, inspiré du travail de Hancock *et al.*, rassemble les divers composés $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$, rapportés dans la littérature, ainsi que les conditions de synthèse dans lesquelles ils ont été obtenus. Les cations M^{3+} et M^{4+} sont classés par ordre de rayons ioniques (en coordination 6) croissant. Les cases oranges et vertes représentent les composés obtenus par synthèses sous hautes pressions et ceux obtenus à pression ambiante, respectivement. Les composés qui n'ont pas pu être obtenus à pression ambiante sont représentés par des croix. Les composés NaMn_2O_4 , NaCr_2O_4 , NaV_2O_4 et NaRh_2O_4 , synthétisés sous hautes pressions, ont été obtenus quasiment purs [42, 43, 44, 45, 46, 47]. L'obtention du composé NaRh_2O_4 a nécessité, en plus des hautes pressions, l'utilisation de KClO_4 (fort agent oxydant) comme précurseur, afin de stabiliser l'ion Rh^{4+} qui est peu stable. Beaucoup de composés, synthétisés à pression ambiante, ont été obtenus purs, notamment des composés à base de titane (Ti) et d'étain (Sn). Le composé à base de vanadium (V) et de titane a pu être obtenu pur, avec la stœchiométrie $\text{NaV}_{1,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ (contenant du V^{3+} , V^{4+} et Ti^{4+}) [48, 49].

Hancock *et al.* ont essayé de comprendre pourquoi certaines phases ont pu être synthétisées à pression ambiante et d'autres non, et pourquoi certaines nécessitent des hautes pressions pour être obtenues. Il est clair que nous pouvons établir une corrélation

entre la taille des rayons ioniques des métaux de transitions et les conditions de synthèse permettant l'obtention de phases de structure de type CF. Les composés possédant des cations tétravalents avec un rayon ionique inférieur à 0,6 Å nécessitent des hautes pressions pour être synthétisés. Cependant, l'obtention de phases de structure de type CF est possible à pression ambiante pour des composés possédant de plus gros cations tétravalents (rayon ionique supérieur à 0,6 Å), comme par exemple les ions Ti^{4+} , Ru^{4+} , ou Sn^{4+} . La pression chimique, exercée par ces cations, permettrait le réarrangement des octaèdres MO_6 au sein de la structure [50].

		0.4	0.53	0.53	0.55	0.58	0.6	0.61	0.62	0.69	0.71	0.72
		Si^{4+}	Mn^{4+}	Ge^{4+}	Cr^{4+}	V^{4+}	Rh^{4+}	Ti^{4+}	Ru^{4+}	Sn^{4+}	Hf^{4+}	Zr^{4+}
0.54	Al^{3+}							X		X		
0.62	Cr^{3+}											
0.62	Ga^{3+}									X		
0.64	V^{3+}											
0.65	Mn^{3+}							X	X			
0.65	Fe^{3+}											X
0.67	Ti^{3+}											
0.67	Rh^{3+}								X	X		
0.68	Ru^{3+}											
0.75	Sc^{3+}								X			
0.8	In^{3+}							X				X
0.9	Y^{3+}							X		X		X

■ Phase obtained at high pressure
■ Phase obtained at ambient pressure
 X Not obtained at ambient pressure

TABLE 1.2 – Composés $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de structure de type CF, obtenus sous hautes pressions (orange) ou à pression ambiante (vert) [41]. Les cations de métaux de transition sont classés par ordre de rayons ioniques (en Å) croissant [40]. Les croix représentent les composés qui n'ont pas pu être obtenus avec une structure de type CF, après une synthèse à pression ambiante.

1.3.4 Diffusion des ions sodium dans les composés $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$

La structure de type CF offre un large espace de diffusion pour les ions A le long des tunnels, comme illustré dans la **Figure 1.9**. Ainsi, cette propriété structurale permettrait une diffusion des cations favorisée dans la structure de type CF [31].

Le mécanisme de diffusion des ions A dans la structure de type CF est décrit par Ling *et. al.*, suggérant une diffusion 1D le long des tunnels [31]. Le chemin de diffusion est illustré en **Figure 1.10**. Dans un premier temps, l'ion $A(1)$ va se déplacer vers la lacune, entraînant le rapprochement de $A(1)$ et $A(2)$, créant ainsi une force répulsive de Coulomb importante entre ces deux ions. $A(2)$ va donc être repoussé dans la même direction que le déplacement de $A(1)$. En même temps, $A(3)$ va être attiré par la lacune créée entre $A(1)$ et $A(3)$, entraînant son déplacement dans la même direction que $A(1)$ et $A(2)$. Contrairement à une migration individuelle des cations ou dans plusieurs directions, que l'on peut trouver dans d'autres types de structures, ce schéma illustre bien une migration coopérative de proche en proche dans une seule direction pour les structures de type post-spinelle. Du fait que la distance de migration soit plus courte, ceci serait donc énergétiquement favorable pour la diffusion des cations [7].

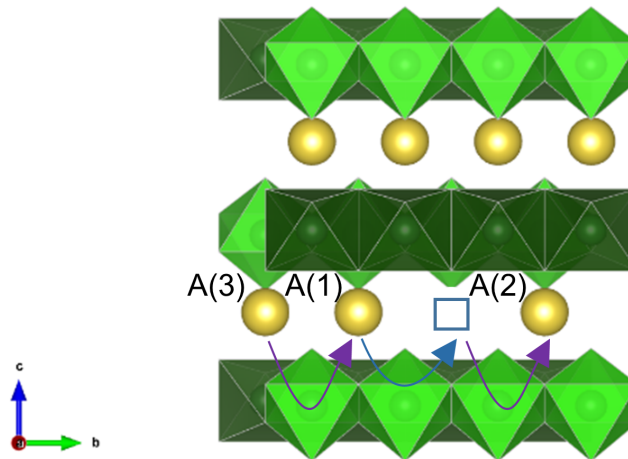


FIGURE 1.10 – Schéma décrivant la migration coopérative à une dimension le long des tunnels, des ions $A(1)$ (flèche bleue) et de ses voisins $A(2)$ et $A(3)$ (flèches violettes) dans la structure post-spinelle.

Les calculs de barrière d'activation d'énergie de migration (E_a) des ions sodium dans la structure de type CF ont peu été rapportés dans la littérature. On trouve comme exemples

les composés NaMn_2O_4 et NaTi_2O_4 ayant pour énergie d'activation de migration des ions sodium, d'un site à l'autre, 0,34 eV et 0,56 eV respectivement [31, 51]. À titre de comparaison, les énergies d'activation de migration des ions sodium pour d'autres composés (évoqués dans la **Partie 1.2**) sont données dans le **Tableau 1.3**. Elles ont été calculées par différentes méthodes de calculs : Density Functional Theory (DFT) Ab Initio et Nudged Elastic Band (NEB) [52]. La méthode NEB est une méthode efficace pour trouver le chemin réactionnel optimal entre un état initial et un état final d'une transition. Elle utilise un algorithme qui optimise les positions atomiques, afin de minimiser l'énergie du système le long du chemin réactionnel. Elle est souvent utilisée avec des méthodes Ab Initio pour calculer les énergies nécessaires à chaque étape du chemin réactionnel. Les composés $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de structure de type CF, reportés ici, ont des énergies d'activation proches de celles de composés utilisés comme matériaux d'électrode pour les batteries Na-ions, faisant d'eux de bons candidats pour cette application.

Composé	E_a (eV)	Méthode de calculs	Référence
P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	0,17	NEB	[53]
P2- $\text{Na}_{0,69}\text{CoO}_2$	0,20	NEB	[54]
O3- $\text{Na}_{0,67}\text{CoO}_2$	0,24	NEB	[54]
CF- NaMn_2O_4	0,34	DFT Ab Initio	[31]
$\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$	0,44	NEB	[55]
$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	0,48	DFT Ab Initio	[15]
CF- NaTi_2O_4	0,56	NEB	[51]

TABLE 1.3 – Énergies d'activation de migration (E_a) des ions sodium, classées par ordre croissant, dans les composés d'intercalation au sodium.

1.3.5 Performances électrochimiques des composés $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$

Quelques composés de formule $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de structure de type CF ont été étudiés comme matériaux d'électrode dans des batteries au sodium. Nous avons regroupé dans le **Tableau 1.4** les capacités spécifiques obtenues par tests de cyclage galvanostatique pour ces différents composés. Les capacités sont relativement élevées, signifiant que les ions sodium peuvent s'intercaler et se désintercaler facilement et de façon réversible dans la structure.

Composé	Capacité (mA.h/g)	Gamme potentiel (V)	1 ^{ère} étape de cyclage	Référence
NaFeTiO_4	180	0,01 – 2,5	Intercalation	[56]
NaFeTiO_4	53	0,01 – 3	Intercalation	[57]
$\text{Na}_{0.56}\text{Ti}_{1.72}\text{Fe}_{0.28}\text{O}_4$	210	0,01 – 3	Intercalation	[58]
NaFeSnO_4	200	0,01 – 2,5	Intercalation	[59]
NaVSnO_4	160	0,15 – 2,5	Intercalation	[60]
$\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$	100	0,01 – 2,5	Intercalation	[49]
$\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$	80	2 – 4	Désintercalation	[48]
NaMn_2O_4	95	2 – 4,5	Désintercalation	[61]
NaMn_2O_4	83	2 – 4	Désintercalation	[62]
NaMnSnO_4	30	2 – 4,5	Désintercalation	[50]

TABLE 1.4 – Capacités spécifiques (mA.h/g), classées par ordre croissant, et gammes de potentiel associées, obtenues pour les différents composés $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de structure de type CF.

Les composés de structure de type CF sont intéressants du fait de leur structure tridimensionnelle (3D) compacte qui ne devrait pas subir de changement structural majeur au cours des cycles d'intercalation/désintercalation, permettant ainsi une excellente tenue en cyclage [62, 60]. En effet, la stabilité de la structure des matériaux d'électrode peut avoir un impact important sur les performances électrochimiques des batteries. Une dégradation de la structure, comme évoqué pour les oxydes lamellaires par exemple, limite l'intercalation et la désintercalation des cations, entraînant ainsi une forte diminution de la capacité. Dans le cas des matériaux de structure de type CF, des rétentions de capacité proches de 90 % sont observées pour certains composés après de longs cyclages (supérieurs à 100 cycles) [62, 58, 56, 60, 49]. Cependant, les mécanismes redox impliqués lors des cyclages et les changements structuraux sont souvent peu, voire pas, étudiés.

1.3.6 Conclusions et objectifs de la thèse

Ce premier chapitre nous a montré l'intérêt de développer la technologie Na-ion. Notamment, des efforts de recherche doivent encore être menés afin de proposer des matériaux d'électrode positive plus performants. Cette thèse s'axe donc autour de la recherche exploratoire de nouveaux composés pouvant intercaler et désintercaler les ions sodium. Plus particulièrement, notre intérêt s'est porté sur les composés de formule $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de

structure de type CaFe_2O_4 , du fait de l'excellente stabilité de la structure et de la bonne insertion/désinsertion des ions sodium lors des cyclages, impliquant de bonnes propriétés électrochimiques. Jusqu'à présent, très peu de composés de structure de type CF ont été synthétisés et étudiés en tant que matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion.

Ma thèse s'inscrit dans un projet de recherche fondamentale qui a pour but d'explorer de nouveaux systèmes de composition $\text{NaMM}'_2\text{O}_4$ de structure de type CF. L'objectif est d'étudier les mécanismes de formation et la stabilité de ces phases, permettant d'acquérir une meilleure compréhension globale sur celles-ci. De plus, nous voulons mieux comprendre les relations qui existent entre les compositions, les structures et les propriétés électrochimiques de ces composés lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux d'électrode positive dans des batteries au sodium.

Lors de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux composés contenant du fer. L'utilisation du fer dans ces composés répond aux critères de stratégies de matériaux durables pour le système de stockage d'énergie électrique. En effet, le fer est le 4^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, non toxique et à faible impact environnemental. De plus, d'un point de vue performances électrochimiques, le couple redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ possède un potentiel électrochimique important pouvant dépasser 3,4 V *vs.* Na^+/Na [9], et par conséquent son utilisation dans un matériau d'électrode pour batterie au sodium conduirait à une densité d'énergie spécifique élevée. À titre d'exemple, le composé NaFe_2O_4 de structure de type CF, dont l'existence n'a encore jamais été rapportée dans la littérature, aurait une capacité théorique d'environ 270 mA.h/g, en considérant la possibilité d'insérer et de désinsérer réversiblement 2 moles de sodium par unité formulaire, entre Fe_2O_4 et $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Cela en fait un composé très compétitif pour être utilisé comme matériau d'électrode positive pour les batteries Na-ion.

Au cours de cette thèse, différentes conditions de synthèse ont été étudiées afin d'obtenir ces nouveaux composés de formule $\text{NaFe}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_4$. La plupart des synthèses ont été réalisées à hautes températures et pression ambiante à l'ICMCB. D'autres synthèses, nécessitant l'utilisation de hautes pressions, ont été réalisées à l'Institut Néel, à Grenoble. Les composés ont ensuite été étudiés comme matériaux d'électrode positive dans des batteries au sodium afin d'évaluer leurs performances électrochimiques.

Chapitre 2

Étude du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

2.1 Introduction

Parmi les composés de structure de type CF utilisés comme matériau d'électrode dans les batteries au sodium, le composé le plus intéressant pour être utilisé comme matériau d'électrode positive est le composé NaMn_2O_4 . Sa capacité peut atteindre 95 mA.h/g, grâce à la participation du couple redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ lors des cycles d'intercalation et de désintercalation réversibles (sur une gamme de potentiel de 2 - 4,5 V) [61].

Rappelons que dans la structure $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ de type CF, les ions M^{3+} et M^{4+} occupent de manière aléatoire les sites octaédriques M1 et M2. La moitié des sites M1 est occupée par les ions M^{3+} et l'autre par les ions M^{4+} , de même pour le site M2 (voir **Figure 1.9**). Lorsqu'il s'agit d'un seul métal de transition ($M = M'$), et non d'une combinaison de deux métaux différents, les ions ont vraisemblablement une valence mixte égale à +3,5. Dans le cas particulier de NaMn_2O_4 , il a été observé par diffraction des rayons X que tous les sites M1 sont occupés par les ions Mn^{3+} et tous les sites M2 sont occupés par les ions Mn^{4+} . En effet, la détermination de la structure a montré que les octaèdres Mn1O_6 étaient très distordus. Cet environnement est induit par une distorsion de type Jahn-Teller, la configuration électronique des ions Mn^{3+} étant $t_{2g}^3e_g^1$. La distorsion de l'octaèdre Mn1O_6 , se traduit par l'élongation de deux liaisons Mn-O selon une direction proche de l'axe c (Mn1-O2 et Mn1-O4) et le raccourcissement de quatre liaisons Mn-O selon une direction proche de l'axe a. Les longueurs de liaison Mn-O sont représentées en **Figure 2.1** [42]. À notre connaissance, il s'agit du seul composé de structure de type CF où une mise en ordre

des charges des métaux de transition est observée, due à l'effet Jahn-Teller coopératif. Nous nommerons cette structure CF-JT dans la suite de la thèse. Le composé NaMnSnO_4 est le seul autre composé obtenu contenant aussi des ions Mn^{3+} (voir **Tableau 1.2**). Dans ce composé, les ions Mn^{3+} et Sn^{4+} sont répartis de façon aléatoire sur les deux sites cristallographiques M1 et M2. La présence d'ions Sn^{4+} , Jahn-Teller inactifs, au sein du même site cristallographique occupé par les ions Mn^{3+} , induit une perte de coopérativité de la distorsion.

Cette distorsion implique donc que la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT possède des paramètres de maille relativement différents de ceux des autres phases de structure de type CF. Le paramètre a de la phase NaMn_2O_4 est inférieur à celui des autres phase de structure de type CF et le paramètre c , est quant à lui nettement supérieur. À titre d'exemple, nous avons regroupé dans le **Tableau 2.1** les paramètres de maille rapportés dans la littérature pour le composé NaMn_2O_4 CF-JT et ceux d'autres composés mono-élément de structure de type CF : NaTi_2O_4 , NaV_2O_4 , NaCr_2O_4 . Ces composés ne contenant que des cations faiblement Jahn-Teller actifs, comme Ti^{3+} , V^{3+} , V^{4+} et Cr^{4+} , l'effet est donc moins fort que pour Mn^{3+} .

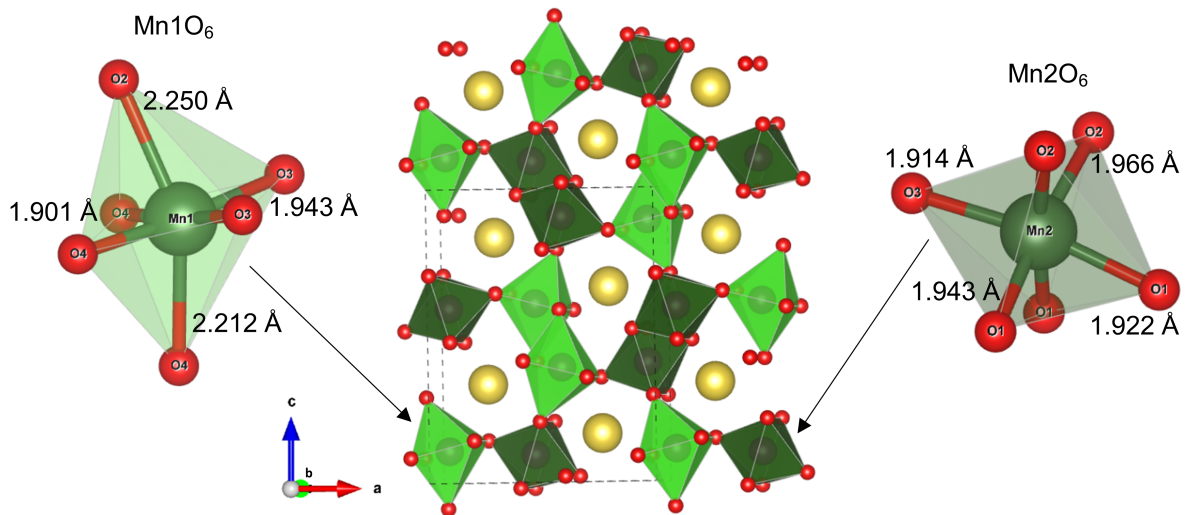


FIGURE 2.1 – Représentation de la structure de type CF-JT NaMn_2O_4 et des octaèdres Mn1O_6 et Mn2O_6 avec les longueurs de liaison Mn-O [42].

	Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
(a)	NaMn_2O_4 CF-JT	8,9055(18)	2,8524(5)	11,0825(22)	[42]
		8,87057(12)	2,84365(3)	11,2394(16)	[43]
		8,870(1)	2,843(1)	11,227(1)	[44]

	Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
(b)	NaTi_2O_4	9,2615(10)	2,9556(3)	10,7537(7)	[63]
	NaV_2O_4	9,1304(11)	2,8844(4)	10,6284(13)	[64]
	NaV_2O_4	9,135637(23)	2,885388(9)	10,632795(27)	[35]
	NaCr_2O_4	9,01873(5)	2,913776(15)	10,41549(6)	[45]

TABLE 2.1 – Paramètres de maille rapportés dans la littérature, du composé (a) NaMn_2O_4 CF-JT et (b) d'autres composés de structure de type CF.

Néanmoins, ce composé est synthétisé sous hautes pressions (de l'ordre du gigapascal) et hautes températures, ce qui rend son intérêt pour des applications en batterie très limité. Nous avons regroupé dans le **Tableau 2.2** différentes conditions de synthèse rapportées dans la littérature. Dans un premier temps, nous avons voulu savoir si ce composé pouvait être synthétisé à plus basse pression.

Pression (GPa)	Température (°C)	Durée (h)	Référence
4,5	1100	5	[42]
4,5	/	/	[43]
4,5	950	1	[62]
6	1000	1	[44]

TABLE 2.2 – Conditions de synthèse, rapportées dans la littérature, pour l'obtention de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF. Sont reportées les pressions, températures et durées du traitement utilisé.

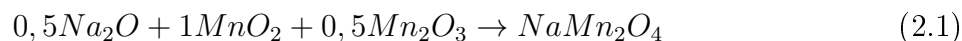
2.2 Étude du diagramme de phase du mélange NaMn_2O_4 par diffraction des rayons X *in situ*

Notre objectif principal était de savoir si la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT pouvait se former à plus basses pressions et températures que celles rapportées dans la littérature, c'est-à-dire inférieures à 4,5 GPa et 950 °C (voir **Tableau 2.2**). Nous avons également voulu étudier sa stabilité en température. Dans un premier temps, nous avons étudié le diagramme de phase en pression et température du mélange NaMn_2O_4 , à l'aide la diffraction des rayons X (DRX) *in situ*, réalisée au synchrotron SOLEIL. Bien que ce

composé soit très bien connu dans la littérature, son obtention a seulement été faite *ex situ*.

2.2.1 Préparation des échantillons

Les synthèses ont été effectuées par voie solide à partir d'oxydes de sodium et de manganèse : Na_2O , $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{3+})$. Na_2O n'est pas un précurseur commun pour synthétiser des composés à base de sodium, contrairement à Na_2CO_3 ou NaOH plus souvent utilisés. Il présente plusieurs avantages, comme le fait de ne pas provoquer de dégagements de CO_2 ou H_2O , ne pouvant pas être évacués lors des synthèses en milieu fermé (sous tube scellé ou enceinte fermée). De plus, il est très réactif, ce qui implique des températures de réaction relativement basses. Cependant, le produit commercial contient 20 % de Na_2O_2 , il faut donc le faire réagir avec du sodium métallique pour obtenir la bonne stoechiométrie. Les précurseurs MnO_2 et Mn_2O_3 sont quant à eux obtenus par des synthèses de décomposition des nitrates, effectuées à basses températures, permettant d'obtenir des particules de petites tailles plus réactives. Les détails de la préparation des précurseurs se trouvent en **Annexe 1**. Après avoir été synthétisés, les précurseurs ont été mélangés à la main dans un mortier, en boîte à gants, à l'ICMCB, dans les proportions stoechiométriques suivantes :



Une dizaine de milligrammes de ce mélange a été introduite dans des enceintes réactionnelles pour les expériences de diffraction *in situ*.

2.2.2 Synthèses *in situ* : Principe de fonctionnement de la ligne de lumière PSICHÉ

Afin d'étudier le diagramme de phase du mélange NaMn_2O_4 , nous avons effectué des synthèses sous hautes pressions et hautes températures, en suivant l'évolution des transitions de phase par DRX *in situ*. La ligne de lumière PSICHÉ au synchrotron Soleil possède une presse Paris-Edimbourg permettant d'atteindre des hautes pressions nécessaires à la formation de la phase de structure de type CF. Le schéma détaillé, ainsi qu'une photo de la

presse, sont représentés en **Figure 2.2(a)**, **(b)** et **(c)**. L'assemblage contenant l'échantillon (**Figure 2.2(c)**) est comprimé entre deux enclumes (**Figure 2.2(b)**) : l'enclume supérieure (restant fixe) et l'enclume inférieure, située sur un piston (2) qui va pouvoir s'élever, à l'aide d'une presse hydraulique à huile, pour exercer une pression mécanique sur l'échantillon. Le noyau des enclumes (3) est en carbure de tungstène (CW), un cermet (liant cobalt) très dur qui supporte des efforts de compressions élevées tout en ayant de bonnes caractéristiques de résistance à l'usure et à l'oxydation à haute température. Ce noyau est maintenu par une frette en acier ((1) sur la **Figure 2.2(b)**). Un courant alternatif (AC) (4), amené sur l'enclume inférieure, permet de chauffer la cellule contenant l'échantillon. Un système de refroidissement (5) (liquide de refroidissement) circule autour des enclumes.

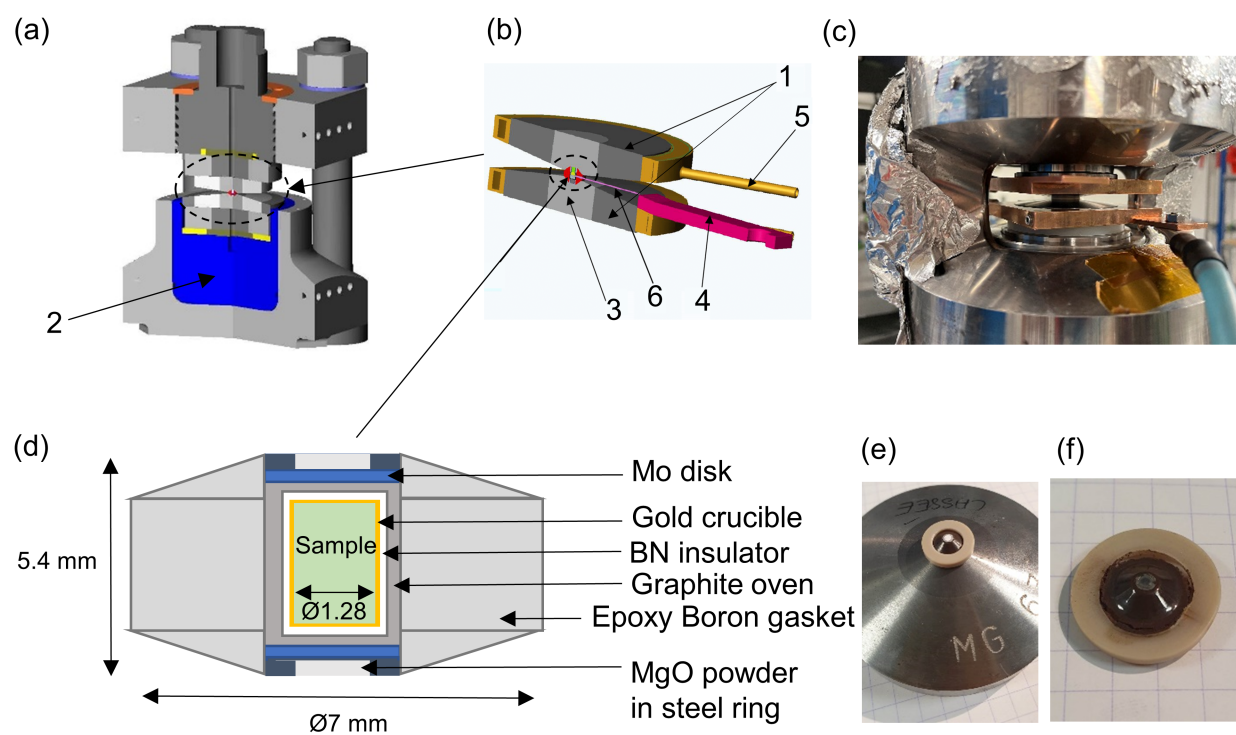


FIGURE 2.2 – (a) Vue en coupe d'une presse Paris-Edimbourg (presse type V (4 colonnes, à noter que pour les expériences sur Psiché, un design type VX (2 colonnes, large ouverture angulaire) a été utilisé), (b) schéma détaillé de la presse : 1) frettes des enclumes (acier), 2) piston, 3) noyau des enclumes (CW), 4) courant AC, 5) circuit de refroidissement et 6) thermocouple. Schémas reproduits, avec permission, à partir de la thèse de R. Debord [65]. (c) Photo de la presse Paris-Edimbourg sur la ligne de lumière PSICHÉ du synchrotron Soleil. (d) Schéma de la cellule pour presse Paris-Edimbourg. Photos du montage de la cellule pour presse Paris-Edimbourg (e) avant et (f) après synthèse *in situ* sous hautes pressions et hautes températures.

Le schéma détaillé, ainsi que des photos de la cellule, sont représentés en **Figure 2.2(d)**, **(e)** et **(f)**. Nous avons d'abord introduit le mélange de précurseurs dans un creuset en or,

de 1,28 mm de diamètre intérieur et de 2,2 mm de hauteur, que nous avons scellé en boîte à gants, en emboutissant les parois du creuset en or sur le couvercle du creuset, afin d'éviter toute volatilisation de sodium ou de l'oxygène. L'utilisation du creuset en or était nécessaire afin d'éviter la réaction des précurseurs avec les autres constituants de la cellule (notamment de Na_2O avec le creuset en nitrure de bore (BN)). Il a fallu optimiser l'épaisseur du creuset en or pour limiter l'absorption du faisceau des rayons X incident par le creuset lui-même. Une transmission du faisceau raisonnable de 50 % est possible avec des creusets à parois fines, de 20 μm d'épaisseur. Le creuset en or est placé dans un creuset en BN qui est un isolant électrique. Le creuset en BN est ensuite placé dans un four en graphite qui est traversé par le courant électrique et ainsi chauffé par effet Joule. Enfin, le tout est introduit dans un joint en bore époxy de 7 mm de diamètre extérieur, qui permet le transfert de la pression au reste de la cellule.

La pression (en GPa) et la température (en $^\circ\text{C}$) à l'intérieur de l'échantillon sont régies par la pression imposée par la presse hydraulique (en bar) et la puissance du courant aux bornes de l'enclume (en W), respectivement. Nous avons utilisé la capsule en BN afin de déterminer *in situ* la pression, à partir des paramètres de maille a et c du nitrure de bore, dont la structure est hexagonale. Nous avons utilisé l'équation d'état du BN [66, 67] pour calculer la pression en GPa en fonction de la variation du volume de maille du BN. La courbe de calibration en température, a été déterminée antérieurement par Le Godec *et al.* en utilisant un thermocouple au centre de l'échantillon (voir (6) **Figure 2.2(b)**) [68]. Les courbes de calibration en pression et en température sont représentées en **Annexe 2**.

Les acquisitions en diffraction des rayons X ont été effectuées en mode lumière blanche en énergie dispersive, avec une gamme d'énergie de 0 à 90 keV (voir **Figure 2.3**), pour une durée totale d'acquisition de 2 minutes. L'échantillon est traversé par un faisceau de 50 μm x 25 μm . Le détecteur est constitué de sept détecteurs au germanium alignés verticalement, possédant chacun une position en angle θ fixe (avec une résolution de $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-2}$). Ici, le fait de ne sonder qu'un petit volume de l'échantillon ne nous permet pas d'avoir d'information sur l'ensemble de l'échantillon. Il est donc important de comprendre que certaines orientations cristallines ne seront pas prises en compte et que les intensités des réflexions correspondantes seront sous-estimées. De plus, le flux du faisceau n'est pas constant sur toute la gamme

d'énergie utilisée (voir **Figure 2.3**), donc les rapports d'intensité des raies de diffraction ne sont pas strictement liés à la structure cristalline des phases présentes dans le creuset. Pour ces deux raisons, des affinements de structure, par la méthode de Rietveld, à partir de données de diffraction enregistrées sur la ligne PSICHÉ, ne sont pas envisagés. Cependant, des affinements des paramètres de profil des spectres restent possibles. Les affinements de profil de type Le Bail ont été effectués en utilisant le logiciel TOPAS [69].

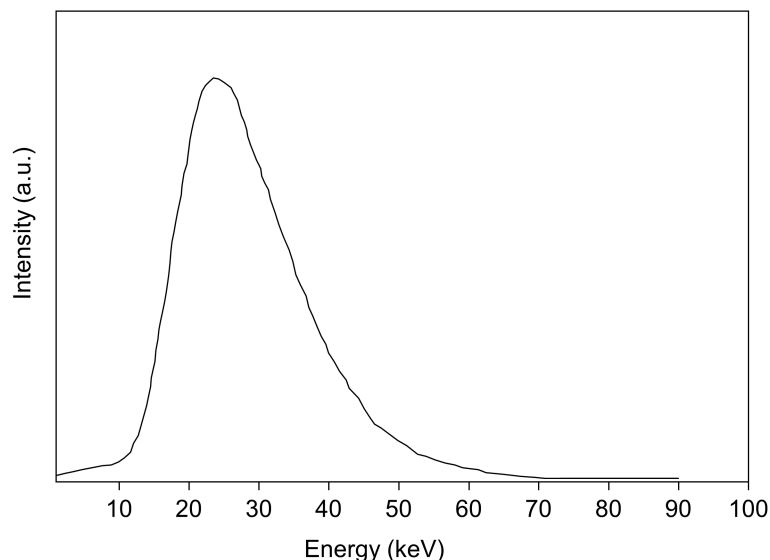


FIGURE 2.3 – Spectre du faisceau incident, utilisé pour la diffraction des rayons X en mode dispersion d'énergie à la ligne de lumière PSICHÉ du synchrotron Soleil.

2.2.3 Résultats

Formation de la phase de structure de type CF

Nous avons voulu suivre la formation de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT en menant une expérience dans des conditions similaires aux conditions de synthèse de cette phase, d'environ 4,5 GPa et 950 °C (voir **Tableau 2.2**). La **Figure 2.4** représente les spectres obtenus au cours des différentes étapes de cette expérience. L'affinement de profil à température et pression ambiantes, **Figure 2.5(a)**, montre bien la présence de tous les précurseurs du mélange réactionnel (Na_2O , MnO_2 et Mn_2O_3). Lors de la première étape de montée en pression jusqu'à 4,8 GPa, nous pouvons constater un déplacement et un élargissement des pics de diffraction, dû à la contrainte exercée sur l'échantillon. Ensuite, en chauffant, nous pouvons voir apparaître une phase dès 675 °C, qui reste stable jusqu'à environ 900 °C. L'affinement, **Figure 2.5(b)**, révèle qu'il s'agit d'une phase de structure de

type CF, dont les paramètres de maille sont : $a = 8,98(2)$ Å, $b = 2,862(7)$ Å, $c = 10,72(3)$ Å. Puis, nous avons effectué une trempe en température jusqu'à la température ambiante, en maintenant la pression à 4,8 GPa. La vitesse de refroidissement n'est pas contrôlée, mais nous estimons que le refroidissement de l'échantillon ne prend que quelques minutes compte tenu de sa petite taille et du fait qu'il est en contact avec les enclumes qui sont refroidies. Nous observons une légère modification des paramètres de maille de la phase de structure de type CF (voir affinement **Figure 2.5(c)**). Les paramètres de maille de la phase de structure de type CF, obtenue après la trempe en température, à 4,8 GPa, sont : $a = 9,00(2)$ Å, $b = 2,834(7)$ Å, $c = 10,66(3)$ Å. Ils sont proches de ceux des phases NaTi_2O_4 , NaV_2O_4 et NaCr_2O_4 (voir **Tableau 2.1**). Ces valeurs laissent supposer qu'il n'y a pas de mises en ordre des charges au sein de ions manganèse et par conséquent, pas d'effet Jahn-Teller coopératif dans le composé NaMn_2O_4 soumis à une haute pression. Enfin, en diminuant la pression, nous observons une modification progressive des paramètres a et c jusqu'à 1,3 GPa. Puis, en relâchant la pression à l'ambiante, nous constatons une brusque diminution du paramètre a , accompagnée d'une forte augmentation du paramètre c , qui semble indiquer que certains octaèdres se déforment. L'évolution des paramètres de maille lors de l'étape de descente en pression est représentée **Figure 2.5(e)**. L'affinement de profil de la phase obtenue à l'issue de cette expérience est représenté **Figure 2.5(d)**. Les paramètres de maille obtenus sont : $a = 8,92(2)$ Å, $b = 2,853(7)$ Å, $c = 11,25(3)$ Å. Ils sont proches de ceux obtenus dans la littérature pour la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT (voir **Tableau 2.1(a)**). En relâchant la pression, une mise en ordre des charges s'opère dans les deux sites octaédriques et ainsi la phase de structure de type CF-JT se forme. En résumé, cette première expérience nous a montré que la phase NaMn_2O_4 CF-JT peut être synthétisée avec un traitement thermique à une température de 675 °C seulement, bien inférieure à celles rapportées dans la littérature.

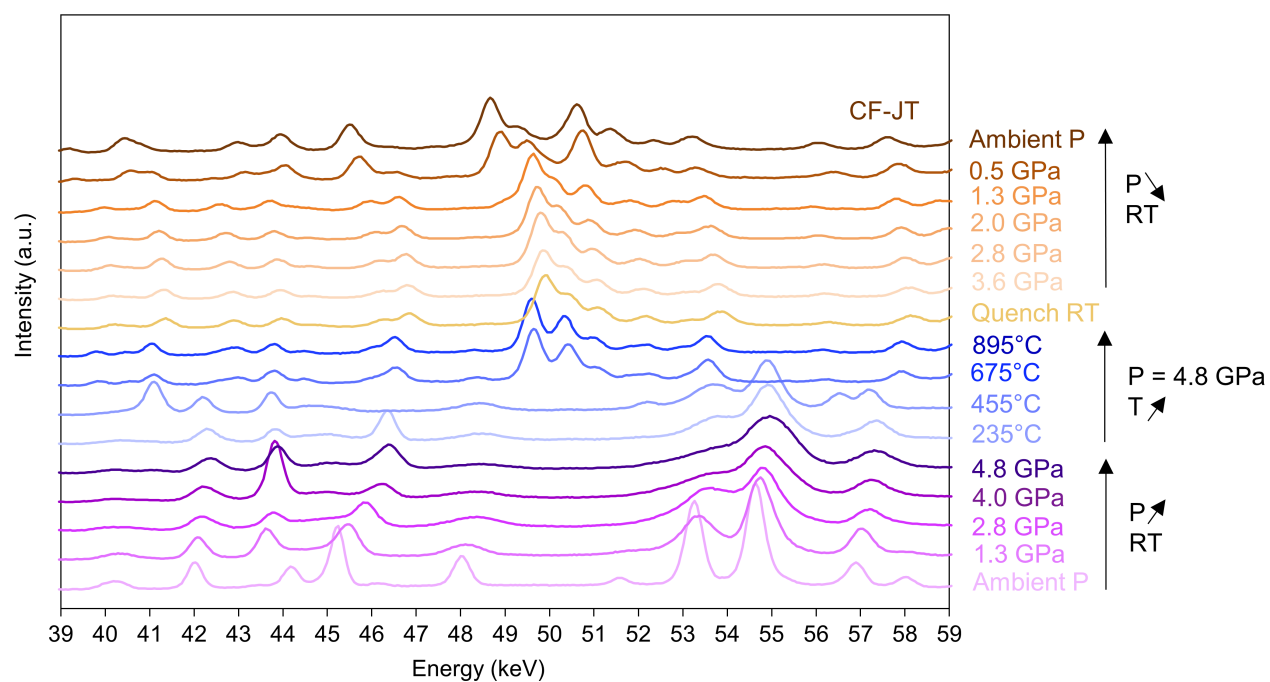


FIGURE 2.4 – Spectres enregistrés lors de la synthèse sous hautes pressions (jusqu'à 4,8 GPa) et hautes températures (jusqu'à 895 °C) de NaMn_2O_4 , sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

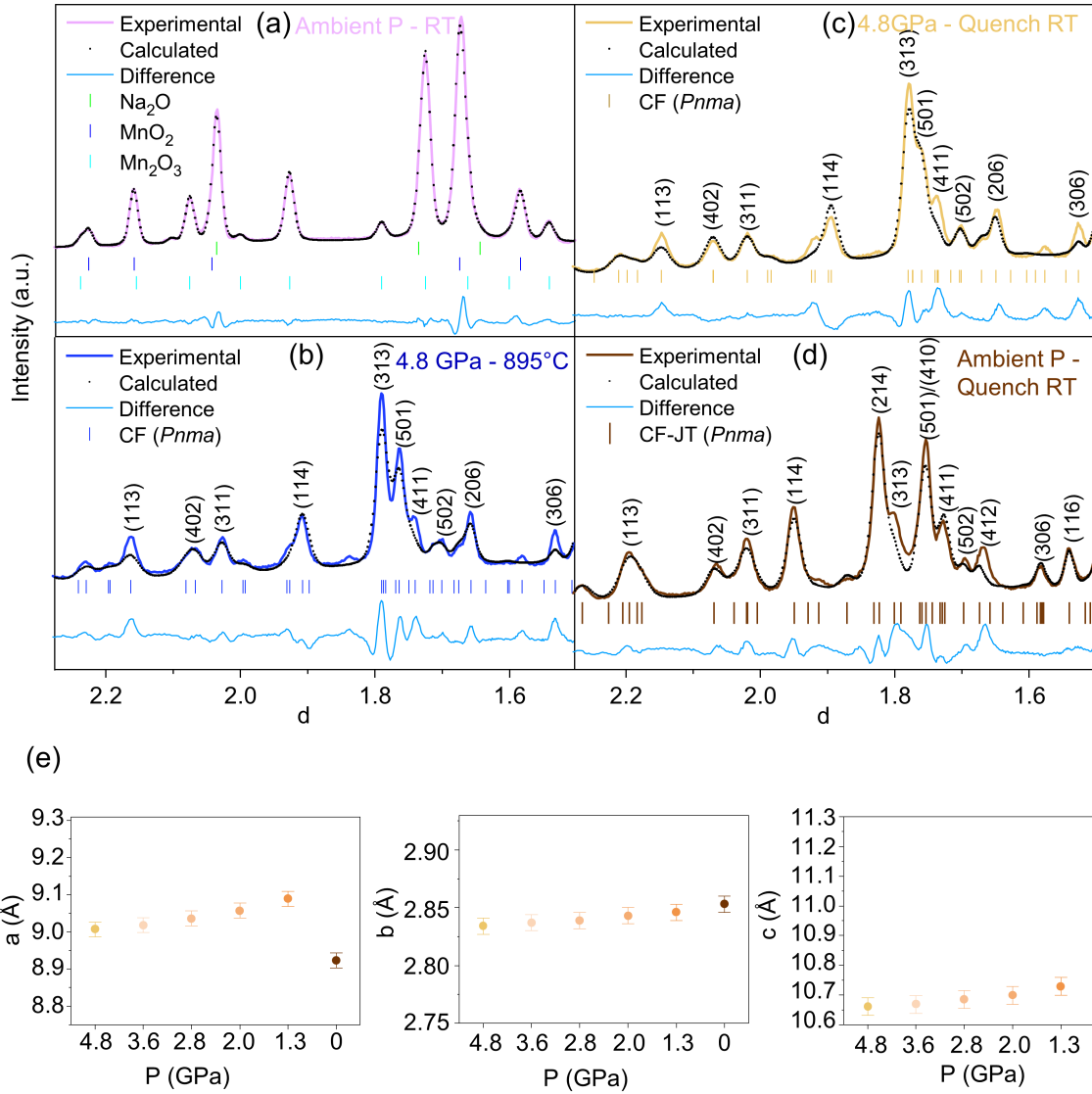


FIGURE 2.5 – (a) Diagramme expérimental (ligne continue), du mélange de précurseurs (Na_2O , MnO_2 et Mn_2O_3), enregistré à température et pression ambiantes sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil), et diagramme calculé par la méthode de Le Bail (ligne pointillée), en considérant les phases Na_2O ($Fm-3m$) : $a = 5,56(1)$ Å ; MnO_2 ($P4_2/mnm$) : $a = 4,415(8)$ Å et $c = 2,878(9)$ Å ; et Mn_2O_3 ($Ia-3$) : $a = 9,44(2)$ Å. Diagrammes expérimentaux, enregistrés à (b) 4,8 GPa et 895 °C, (c) 4,8 GPa après trempe en température et (d) après trempe en température et relâchement de la pression à l’ambiante, et les diagrammes calculés par la méthode de Le Bail (lignes pointillées), en considérant la phase de structure de type CF ($Pnma$). (e) Évolution des paramètres de maille de la phase de structure de type CF en descente en pression, à température ambiante.

Nous avons voulu baisser la pression de synthèse pour voir si la phase NaMn_2O_4 se formait à plus basse pression. Trois expériences différentes ont été réalisées à partir du même mélange de précurseurs : celle effectuée à 4,8 GPa, puis deux autres à plus basses pressions à 3,6 GPa et à 1,3 GPa. La **Figure 2.6** représente les trois spectres enregistrés à 675 °C à l’issue des trois expériences effectuées à différentes pressions : 1,3 ; 3,6 et 4,8 GPa. La phase de structure

de type CF peut s'obtenir à 3,6 GPa. En revanche, une autre phase est formée à 1,3 GPa.

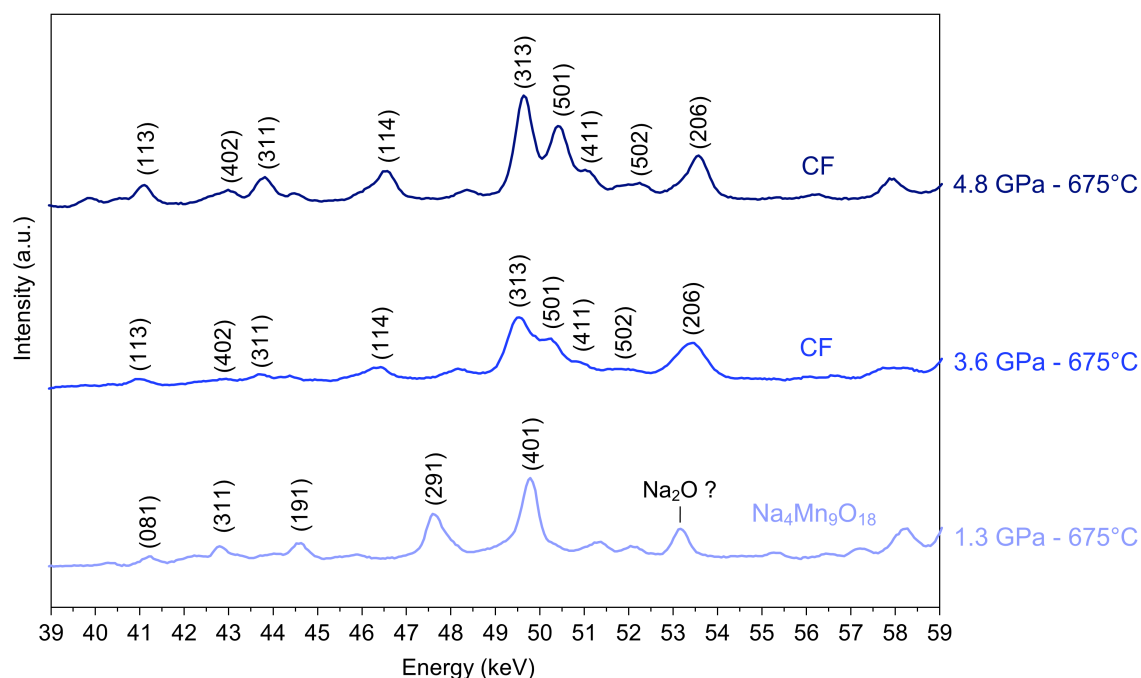


FIGURE 2.6 – Spectres enregistrés lors des synthèses sous hautes pressions à 1,3 ; 3,6 et 4,8 GPa, à 675 °C, de NaMn_2O_4 , sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

L'affinement de profil, à température et pression ambiantes, de la phase obtenue à 1,3 GPa et 675 °C, après trempe en température et relâchement de la pression à l'ambiante, est représenté en **Figure 2.7**. Cette phase correspond à la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, dont la structure cristallise dans le groupe d'espace $Pbam$, représentée en **Figure 2.8**. Les ions Mn^{4+} et la moitié des ions Mn^{3+} sont situés dans des sites octaédriques qui sont liés entre eux par l'arrête, formant des chaînes double- ou triple-rutile, comme observées dans la structure de type CF. L'autre moitié des ions Mn^{3+} sont en coordinence 5, situés dans des pyramides à base carrée. Les pyramides et les chaînes rutiles sont reliées par les sommets, formant deux types de tunnels : un petit tunnel avec une forme rappelant ceux trouvés dans la structure de type CF et un plus grand tunnel en forme de Z. Cette phase peut être obtenue via différentes voies de synthèse à pression ambiante [70, 71, 72, 73, 74]. Cela signifie donc que la pression de 1,3 GPa n'a pas suffi pour former la phase de structure de type CF-JT. Nous observons la présence d'une impureté, à 53,3 keV, que nous avons identifiée comme étant Na_2O . Cela est logique, sachant que le rapport Na/Mn dans la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ est inférieur à celui du mélange initial de composition NaMn_2O_4 . Une petite quantité du précurseur Mn_2O_3 qui

n'aurait pas réagi serait à considérer, afin d'équilibrer les charges. Les paramètres de maille obtenus : $a = 9,14(4) \text{ \AA}$, $b = 26,4(1) \text{ \AA}$, $c = 2,84(1) \text{ \AA}$, sont relativement proches de ceux obtenus dans la littérature (voir **Tableau 2.3**).

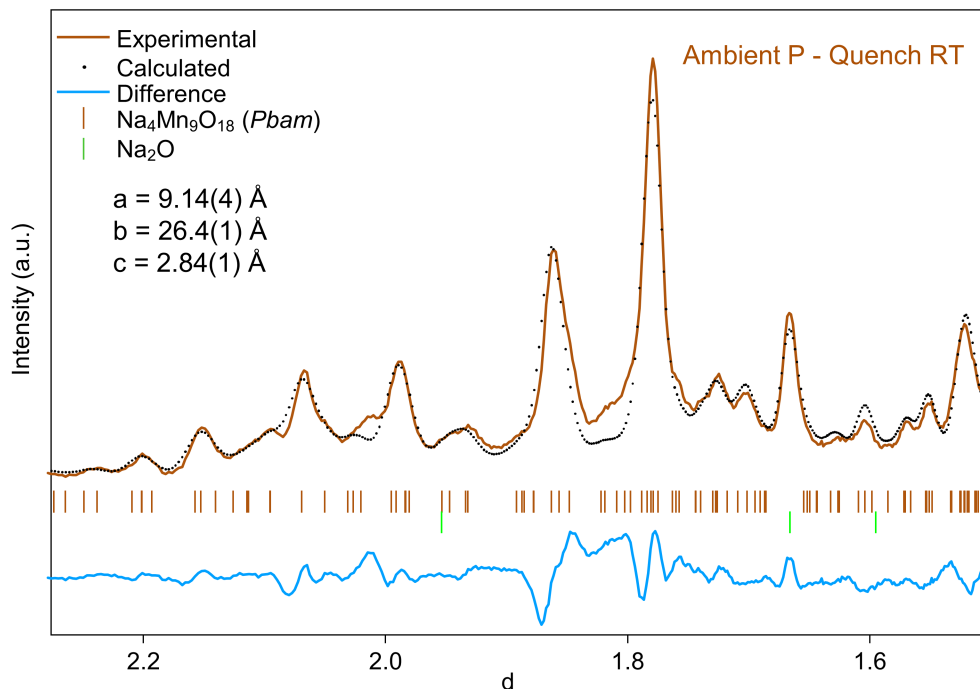


FIGURE 2.7 – Diagramme expérimental (ligne continue), enregistré à température et pression ambiantes, après l’essai de synthèse sous hautes pressions à 1,3 GPa et à 675 °C, de NaMn_2O_4 , sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil) et diagramme calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant les phases $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ($Pbam$) et Na_2O ($Fm-3m$) : $a = 5,53(2) \text{ \AA}$.

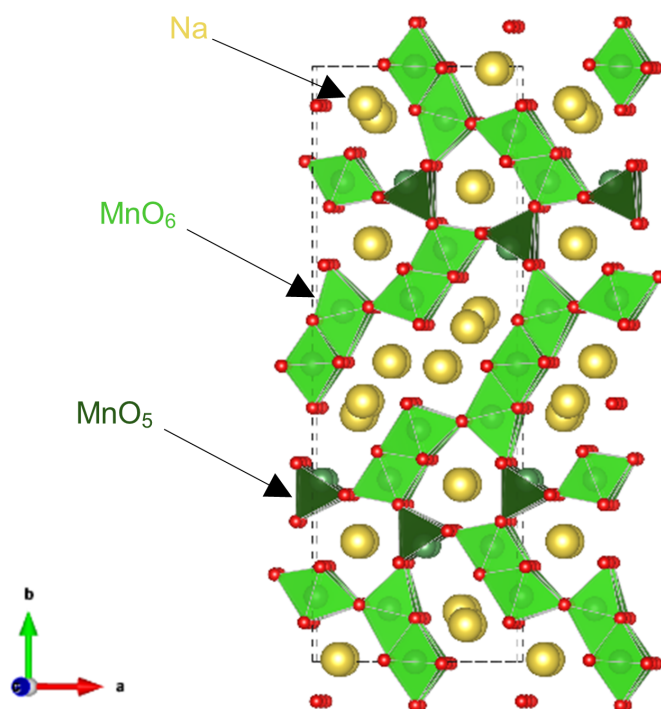


FIGURE 2.8 – Représentation de la structure de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
9,10(2)	26,34(8)	2,821(5)	[70]
9,078(3)	26,44(1)	2,827(1)	[71]
9,084(4)	26,311(10)	2,8223(11)	[72]
9,081	26,15	2,822	[73]
9,1	26,34	2,821	[74]

TABLE 2.3 – Paramètres de maille, rapportés dans la littérature, du composé $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (*Pbam*).

Stabilité de la phase de structure de type CF-JT

Nous avons vu que la structure de type CF est stable à hautes pressions et sur une large gamme de température, tandis que la structure de type CF-JT est seulement stable en conditions ambiantes après un traitement sous hautes pressions et hautes températures. Nous avons voulu étudier la stabilité thermique de la phase de structure de type CF-JT en apportant une énergie d'activation nécessaire, ici de la chaleur, pour observer sa transformation en une phase plus stable. La phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT a été obtenue à l'issue d'un traitement à 3,6 GPa et à 895 °C, suivi d'une trempe en

température et d'un relâchement de la pression à l'ambiante. Puis, nous avons chauffé la poudre, laissée dans le même creuset afin d'éviter toute réaction avec l'air, jusqu'à 985 °C, à pression ambiante. Les enclumes ont été maintenues en contact avec la cellule afin de s'assurer que le courant électrique traverse d'une enclume à l'autre, pour ainsi chauffer le four en graphite. Les spectres enregistrés lors du chauffage sont représentés en **Figure 2.9**. La phase de structure de type CF-JT semble se décomposer progressivement pour former la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ entre 455 et 850 °C. La phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ est conservée après la trempe en température et ses paramètres de maille sont : $a = 9,14(4)$ Å, $b = 26,5(1)$ Å et $c = 2,84(1)$ Å. Ils sont très proches de ceux déterminés pour la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ obtenue à pression réduite (1,3 GPa). Les phases obtenues sous hautes pressions sont généralement métastables aux conditions ambiantes. Cette expérience confirme que le composé NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT est lui aussi métastable.

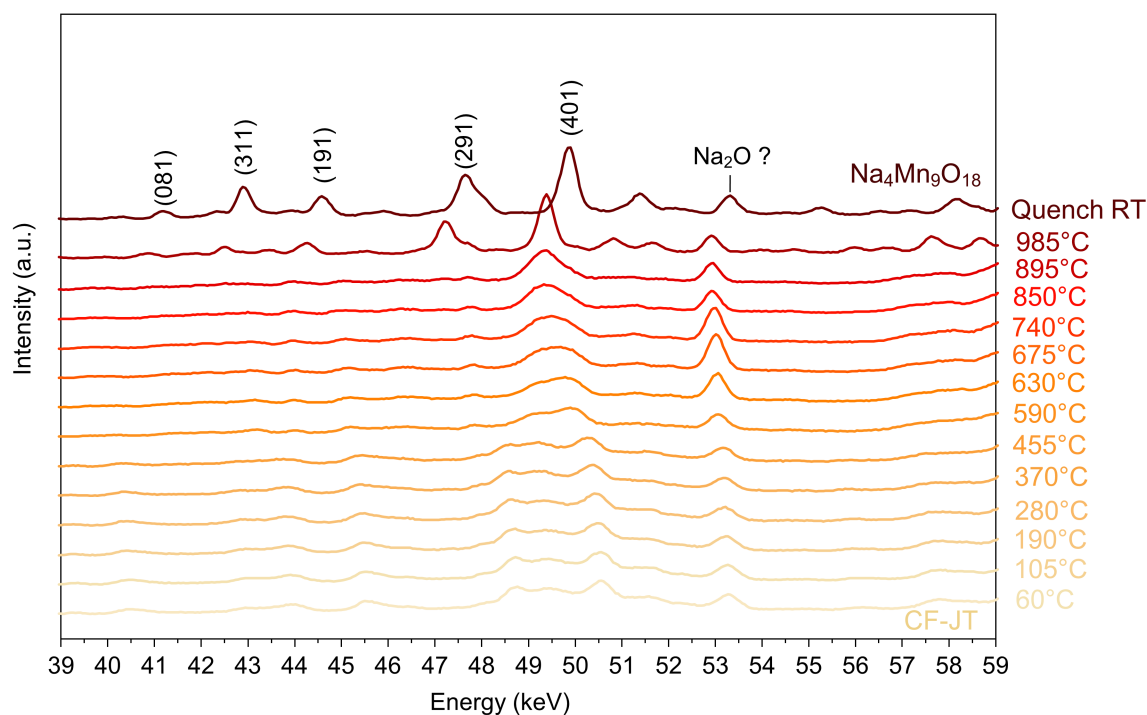


FIGURE 2.9 – Spectres enregistrés lors du chauffage jusqu'à 985 °C, à pression ambiante, de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT, sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

Les résultats de cette expérience ont été confirmés par DRX *in situ* en température, sur un diffractomètre de laboratoire à l'ICMCB, permettant de suivre de manière plus fine la transition de phase de la phase de structure de type CF-JT à la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$. Le composé NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT a été synthétisé à l'Institut Néel à l'aide

d'une presse Belt, dans les conditions en pression et en température : 4,5 GPa et 900 °C. Les détails de la synthèse sont décrits dans la suite du manuscrit, en **Partie 2.4.1**. Puis, nous avons recuit ce composé jusqu'à 900 °C pour observer la décomposition de la structure de type CF-JT. La poudre a été déposée sur un porte-échantillon en alumine (Al_2O_3). Le porte-échantillon est placé dans une chambre en température Anton-Paar HTK1200 (pouvant aller jusqu'à 1200 °C), mise sous flux d'hélium. Les acquisitions ont été collectées sur un diffractomètre X'Pert MPD-PRO (PANalitical) en géométrie Bragg-Brentano $\theta - \theta$, avec une source au cobalt (Co) ($\lambda(\text{Co})\text{K}\alpha_1 = 1,7889 \text{ \AA}$ et $\lambda(\text{Co})\text{K}\alpha_2 = 1,7928 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est équipé d'un filtre Fe $\text{K}\beta$ et d'un détecteur X'Celerator. À chaque palier en température (tous les 50 °C), les mesures ont été faites sur une gamme angulaire 2θ de 15 - 46° avec un pas de mesure de 0,02°, pour une durée de 2h. Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés lors du recuit *in situ* sont représentés en **Figure 2.10(a)**. L'affinement de profil, avant le recuit, **Figure 2.10(b)**, montre bien qu'il s'agit de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT. Tout comme l'expérience effectuée sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil), nous observons la transition de phase progressive de la phase de structure de type CF-JT à la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, entre 450 et 750 °C, lors de la montée en température jusqu'à 900 °C.

L'affinement de profil, après recuit, est représenté en **Figure 2.10(c)**. Les paramètres de maille de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ $a = 9,122(9) \text{ \AA}$, $b = 26,40(2) \text{ \AA}$ et $c = 2,831(3) \text{ \AA}$ sont proches de ceux de la phase de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ obtenue après décomposition par chauffage jusqu'à 895 °C lors de la synthèse *in situ*, effectuée sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

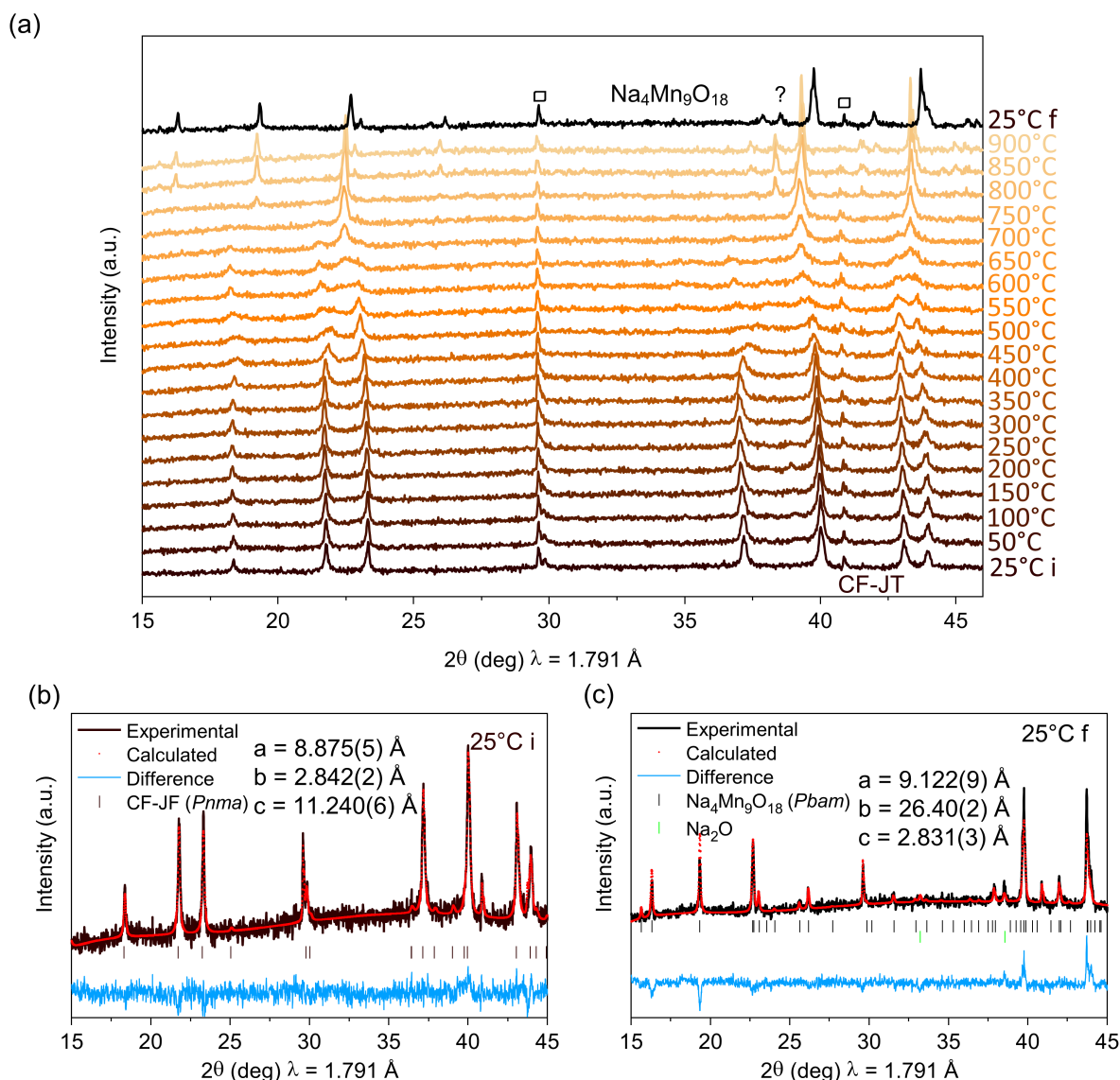


FIGURE 2.10 – (a) Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés lors du chauffage jusqu'à 900 °C, à pression ambiante, de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT, sur un diffractomètre du laboratoire (source Co). La présence de Al_2O_3 (porte échantillon) ($R\text{-}\beta c$) est représentée par un carré. (b) Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (ligne continue), enregistré avant chauffage, et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant la phase NaMn_2O_4 ($Pnma$). (c) Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (ligne continue), enregistré après chauffage, et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant les phases $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ($Pbam$) et Na_2O ($Fm\text{-}3m$) : $a = 5,43(1)$ Å.

Nous avons voulu voir si, en appliquant de nouveau une haute pression et une haute température sur la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, il était possible de reformer la phase de structure de type CF-JT. Les spectres enregistrés sur la ligne PSICHÉ au synchrotron Soleil, lors de la montée en pression jusqu'à 3,7 GPa, tout en restant 895 °C, sont représentés en **Figure 2.11**. La structure de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ reste stable en augmentant la pression. Une fois formée, la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ est donc stable et il est impossible de reformer la phase de structure

de type CF-JT dans la gamme de pressions explorées. Il faudrait imaginer appliquer une pression bien plus importante pour éventuellement pouvoir reformer la phase de structure de type CF-JT.

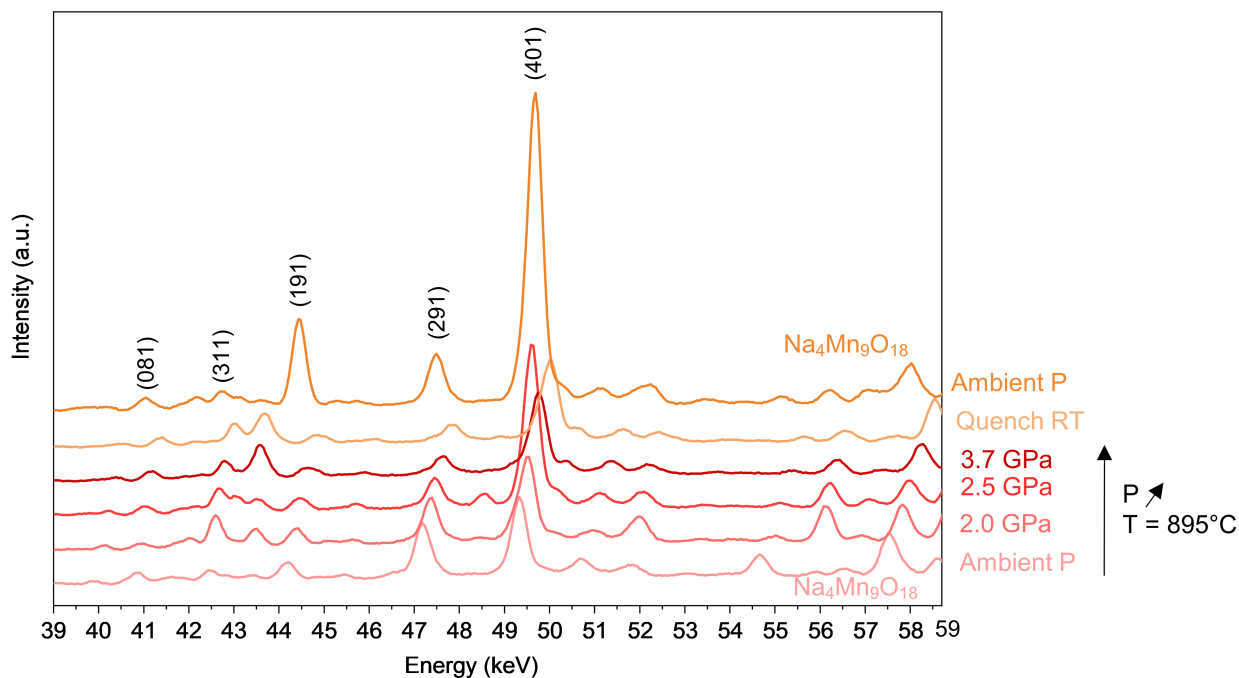


FIGURE 2.11 – Spectres enregistrés lors de la montée en pression jusqu’à 3,7 GPa, à 895 °C, de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

En résumé, ces expériences ont montré que la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT est thermodynamiquement métastable et se transforme en la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, plus stable, avec l’apport d’une énergie d’activation suffisante. L’obtention la phase de structure de type CF nécessite que le mélange de réactifs soit mis sous pression avant le traitement thermique. Elle a pu être obtenue à 3,6 GPa et 675 °C, dans des conditions en pression et en température inférieures à celle rapportées dans la littérature (voir **Tableau 2.2**). En raison du nombre limité d’expériences que nous pouvions réaliser sur la ligne PSICHÉ, nous n’avons pas pu tester des pressions intermédiaires entre 1,3 et 3,6 GPa, afin de trouver la pression minimale nécessaire à son obtention.

2.3 Étude des diagrammes de phase des mélanges

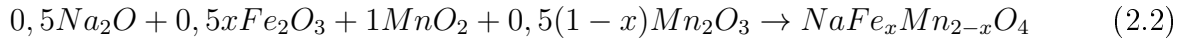
$\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X *in situ*

Comme évoqué dans l'introduction générale, l'objectif est de synthétiser de nouveaux composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF. Le composé NaMn_2O_4 montrant de bonnes performances en tant que matériau d'électrode positive pour batterie au sodium, nous avons décidé de partir de ce système pour substituer le manganèse par le fer, ce qui permettrait d'augmenter le potentiel de travail de la batterie, le potentiel du couple $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ étant supérieur à celui du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$.

Il a été observé que la taille des ions de métaux de transition a un impact sur la formation de la structure de type CF. Ici, la valeur du rayon ionique des ions Mn^{3+} et Fe^{3+} en coordinence 6 est la même, égale à 0,65 Å. La principale différence entre ces deux ions réside dans leur différente configuration électronique. La structure de type CF serait déstabilisée par la présence d'ions fortement Jahn-Teller actif, ici $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$ [41]. En effet, Ling *et al.* ont étudié, par calculs DFT, la stabilité du composé MgMn_2O_4 ($\text{Mg}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$) de structure de type CF [31]. Les calculs révèlent que la stabilité de la phase de structure de type CF est améliorée en introduisant des lacunes de magnésium, ou en substituant le manganèse par du fer. De ce fait, les ions Mn^{3+} sont remplacés par des ions $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3e_g^0)$, ou $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3e_g^2)$, tous deux Jahn-Teller inactifs. Ainsi, remplacer Mn^{3+} par Fe^{3+} , permettrait d'améliorer la stabilité de la phase de structure de type CF et ainsi d'abaisser les pressions et les températures d'obtention de la phase. Aucune phase dans le système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ n'ayant été reportée dans la littérature, nous avons donc décidé d'explorer ce système.

2.3.1 Préparation des échantillons

La préparation des mélanges de précurseurs est la même que dans la **Partie 2.2.1**. Nous avons utilisé Fe_2O_3 (Fe^{3+}) comme précurseur d'oxyde de fer. Tout comme les précurseurs Mn_2O_3 et MnO_2 , Fe_2O_3 a été préparé par décomposition des nitrates afin de réduire la taille des particules et d'augmenter la réactivité (voir préparation en **Annexe 1**). Les précurseurs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques suivantes, suivant la stoechiométrie visée :



2.3.2 Résultats

Formation de la phase de structure de type CF

Dans un premier temps, nous avons essayé de synthétiser le composé NaFeMnO_4 . En se basant sur les rayons ioniques des ions Fe^{3+} et Mn^{4+} , le **Tableau 1.2** semble indiquer qu'un traitement sous hautes pressions est nécessaire pour son obtention. L'étude de l'obtention de la phase NaFeMnO_4 de structure de type CF s'est faite avec la diffraction des rayons X *in situ*, réalisée sur la ligne de lumière PSICHÉ, au synchrotron SOLEIL. Dans un premier temps, la synthèse a été effectuée à 4,8 GPa, dans les mêmes conditions que pour la phase NaMn_2O_4 . La **Figure 2.12(a)** représente les spectres obtenus au cours des différentes étapes de cette expérience. La phase de structure de type CF est bien obtenue à 895 °C. Cependant, nous observons la présence du précurseur Fe_2O_3 qui n'a pas totalement réagi. En chauffant davantage jusqu'à 1100 °C, nous constatons que la quantité de Fe_2O_3 diminue, mais ne disparaît pas totalement. L'affinement de profil, à température et pression ambiantes, de la phase obtenue à 4,8 GPa et 1100 °C, après trempe en température et relâchement de la pression à l'ambiante, est représenté en **Figure 2.12(b)**. Après la trempe en température et le relâchement de la pression à l'ambiante, la phase de structure de type CF est conservée et les paramètres de maille sont : $a = 9,07(3)$ Å, $b = 2,913(8)$ Å et $c = 10,65(3)$ Å. La structure de type CF reste stable sur une large gamme de pression et température. La présence de Fe_2O_3 comme impureté, en plus de la phase CF, montre que la phase de structure de type CF n'a pas la composition NaFeMnO_4 comme attendue, contenant donc moins de fer. Cependant, les paramètres de maille de la phase stabilisée en conditions ambiantes sont éloignés de ceux de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT. Du fer a donc bien été introduit dans la structure et la composition du composé obtenu serait $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, avec $x < 1$. De plus, les paramètres de maille sont proches des phases dont la structure ne présente pas d'effet Jahn-Teller coopératif (NaTi_2O_4 , NaV_2O_4 , NaCr_2O_4 , voir **Tableau 2.1(b)**), ce qui montre que même si tous les ions Mn^{3+} n'ont pas été remplacés par les ions Fe^{3+} , l'effet

Jahn-Teller coopératif est supprimé, vraisemblablement dû à une occupation aléatoire des sites octaédriques par les ions Mn^{3+} , Mn^{4+} et Fe^{3+} .

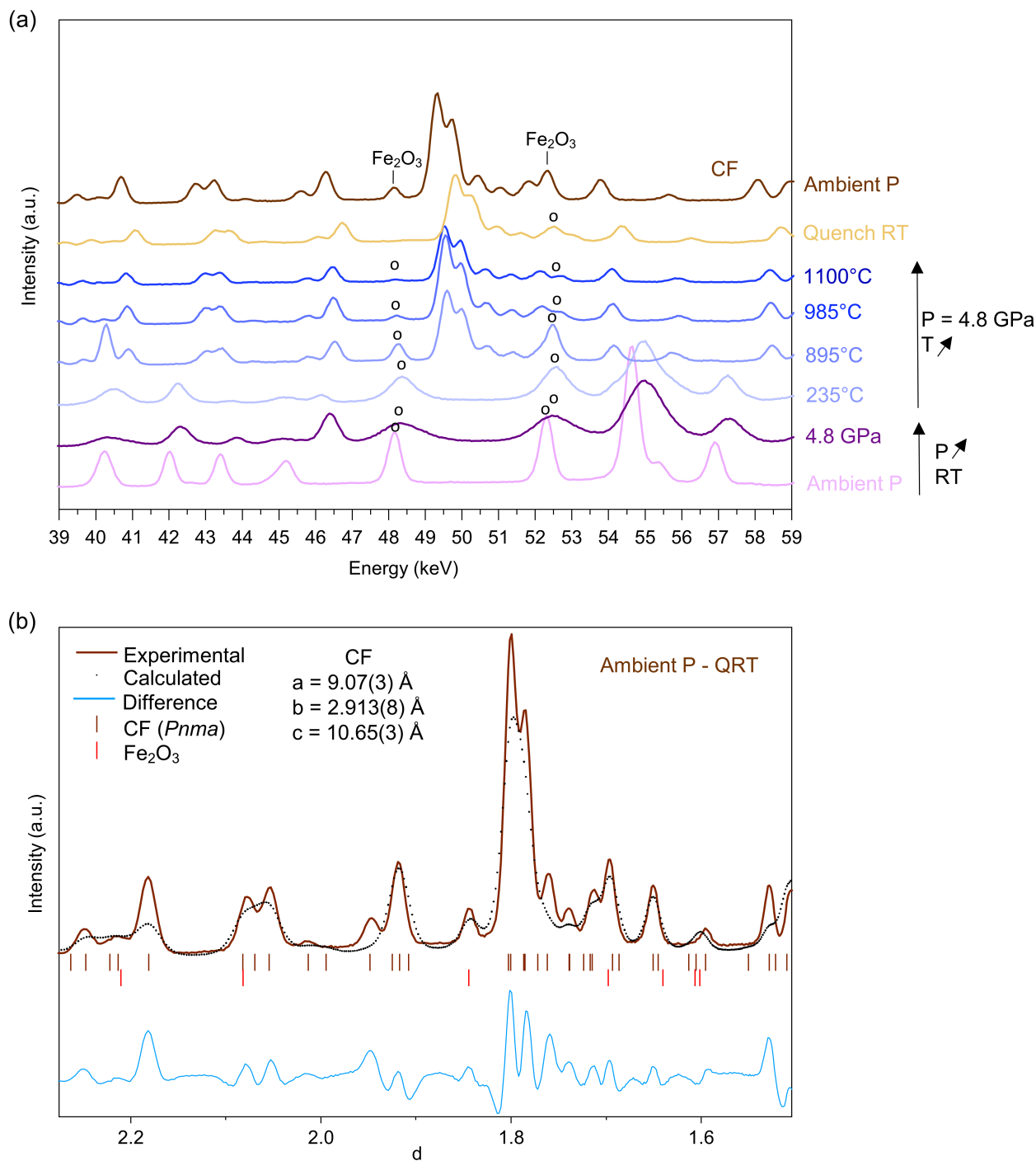


FIGURE 2.12 – (a) Spectres enregistrés lors de la synthèse sous hautes pressions (jusqu'à 4,8 GPa) et hautes températures (jusqu'à 1100 °C) du composé avec la composition visée NaFeMnO_4 , sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil). (b) Diagramme expérimental (ligne continue), enregistré à température et pression ambiantes, après la synthèse sous hautes pressions à 4,8 GPa et à 1100 °C, du composé avec la composition visée NaFeMnO_4 , sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil), et diagramme calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant la phase de structure de type CF ($Pnma$) et Fe_2O_3 ($R-3c$) : $a = 5,05(3) \text{ \AA}$ et $c = 13,8(1) \text{ \AA}$.

Une phase $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF contenant du fer, avec $x < 1$, peut bien être formée. Nous avons voulu savoir si cette phase pouvait s'obtenir à des pressions plus basses. Nous avons donc fait réagir le même mélange de réactifs à des pressions plus basses. Nous avons vu que la phase NaMn_2O_4 se formait à 3,6 GPa, mais pas à 1,3 GPa, nous avons donc choisi de travailler à une pression intermédiaire de 2,4 GPa. Les spectres enregistrés à température et pression ambiantes, après les synthèses sous hautes pressions à 2,4 et 4,8 GPa, et à 985 °C, du composé avec la composition visée NaFeMnO_4 , sont représentés en **Figure 2.13**. La phase de structure de type CF est obtenue à 2,4 GPa, avec toujours une impureté de Fe_2O_3 . Des affinements de type Rietveld pour estimer la quantité de Fe_2O_3 présente dans les composés obtenus à 2,4 et à 4,8 GPa ne sont pas possibles à partir des spectres obtenus, car nous rappelons que les rapports d'intensité des raies de diffraction ne sont pas strictement liés à la structure cristalline des phases présentes dans le composé. Les paramètres de maille de la phase de structure de type CF, obtenue à 2,4 GPa, sont : $a = 9,08(3)$ Å, $b = 2,910(9)$ Å et $c = 10,64(4)$ Å. Ils sont très proches de ceux de la phase obtenue à plus haute pression à 4,8 GPa. Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de la pression ne permet vraisemblablement pas de favoriser l'introduction du fer dans la structure de type CF.

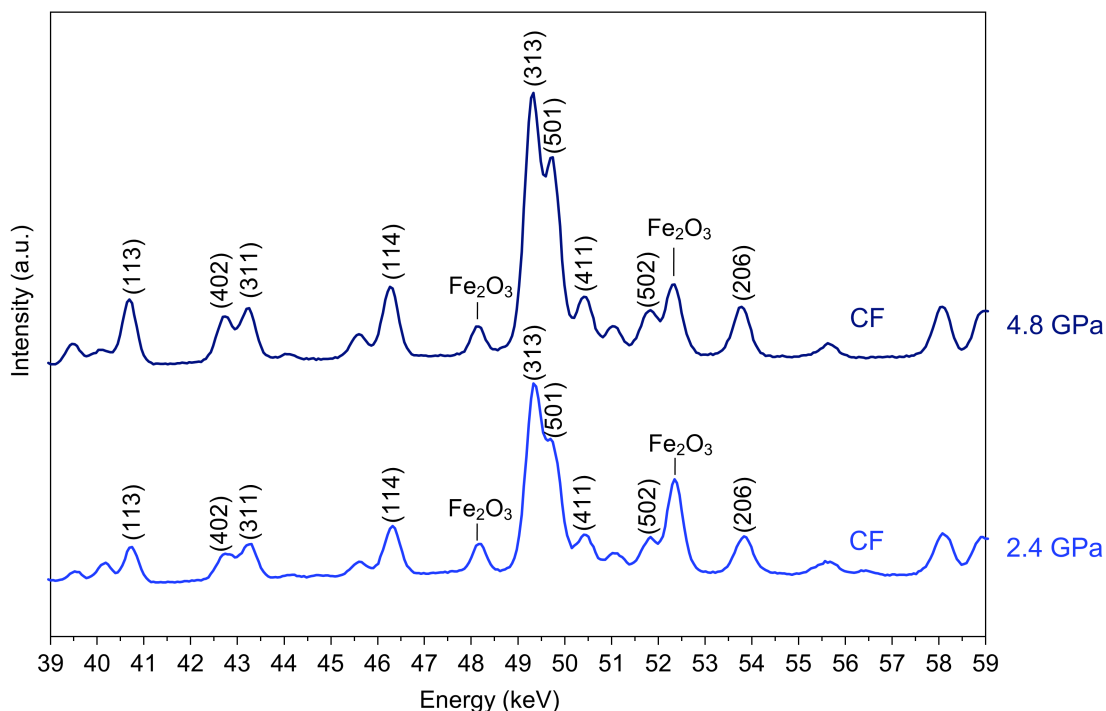
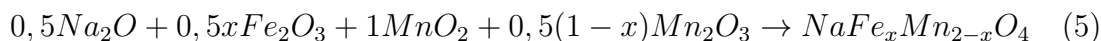


FIGURE 2.13 – Spectres enregistrés à température et pression ambiantes, après les synthèses sous hautes pressions à 2,4 et 4,8 GPa, et à 985 °C, du composé avec la composition visée NaFeMnO_4 , sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

Du fait que Fe_2O_3 n'ait pas totalement réagi et que la stœchiométrie visée NaFeMnO_4 ne soit pas atteinte, nous avons voulu synthétiser des composés possédant un plus faible taux de fer, avec les compositions $\text{NaFe}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$. Les préparations des mélanges sont les mêmes que dans la **Partie 2.2.1**, où les précurseurs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques suivantes :



Les conditions de synthèse ont été choisies à 2,4 GPa, pression minimale à laquelle nous avons obtenu le composé $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, avec $x < 1$. Les spectres enregistrés à température et pression ambiantes, après les synthèses sous hautes pressions à 2,4 GPa des composés avec les compositions visées $\text{NaFe}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ (à 985 °C), $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ (à 675 °C) et NaFeMnO_4 (à 985 °C), sont représentés en **Figure 2.14**. Le composé avec la composition visée $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$, de structure de type CF, est obtenu quasiment pur, avec une faible quantité de Fe_2O_3 . Cependant, ne connaissant pas la composition chimique exacte de cette

phase, nous la nommerons " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " dans la suite de ce chapitre. Ses paramètres de maille : $a = 9,09(2) \text{ \AA}$, $b = 2,900(8) \text{ \AA}$ et $c = 10,67(3) \text{ \AA}$, sont relativement proches de ceux du composé avec la composition visée NaFeMnO_4 . Le spectre du composé avec la composition visée $\text{NaFe}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, obtenu après le relâchement de la pression, montre, quant à lui, un élargissement de certains pics de la structure de type CF.

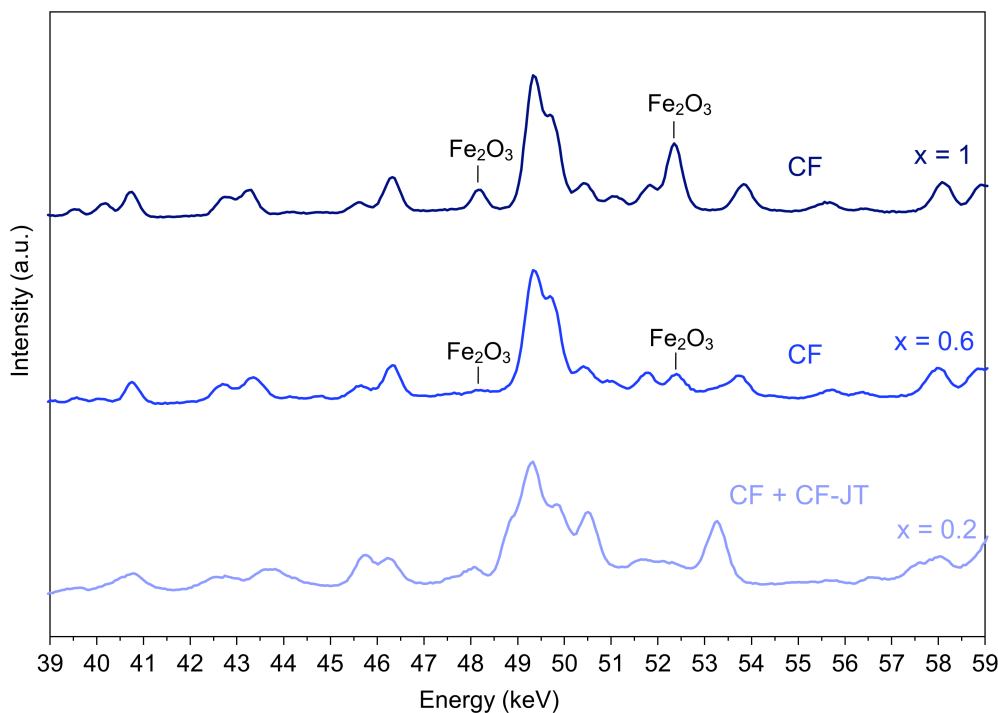


FIGURE 2.14 – Spectres enregistrés à température et pression ambiantes, après les synthèses sous hautes pressions à 2,4 GPa des composés avec les compositions visées $\text{NaFe}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, à $985 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$, à $675 \text{ }^\circ\text{C}$; et NaFeMnO_4 , à $985 \text{ }^\circ\text{C}$; sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

Afin de mieux comprendre l'obtention du composé avec la composition visée $\text{NaFe}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, nous avons représenté en **Figure 2.15(a)** les spectres enregistrés au cours du relâchement de la pression à l'ambiante, après la formation de la phase de structure de type CF à 2,4 GPa et à $985 \text{ }^\circ\text{C}$. En relâchant la pression, après une trempe à température ambiante, nous observons l'apparition d'une seconde phase, semblant être de structure de type CF-JT. Le composé obtenu, s'avère être un mélange biphasique, constitué d'une phase de structure de type CF, avec une composition chimique $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, avec $x < 1$, et d'une seconde phase de structure de type CF-JT, dont la composition serait proche de NaMn_2O_4 . L'affinement de profil, à température et pression ambiantes, en considérant ces deux phases, est représenté en **Figure 2.15(b)**. Les paramètres de maille de la phase de structure CF : a

$= 9,13(4)$ Å, $b = 2,87(1)$ Å et $c = 10,77(5)$ Å sont légèrement différents de ceux des phases avec les compositions visées $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ et NaFeMnO_4 .

Les paramètres de maille de la phase de structure de type CF-JT sont $a = 8,94(7)$ Å, $b = 2,86(2)$ Å et $c = 11,11(9)$ Å. Les paramètres a et b sont relativement proches de ceux de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT. En revanche, le paramètre c est plus petit que celui de la phase NaMn_2O_4 , ce qui indique que l'élongation des liaisons des octaèdres selon la direction proche de l'axe c est moins importante. Cela pourrait signifier qu'il y a sans doute une petite quantité de fer dans cette phase, supprimant partiellement l'effet Jahn-Teller coopératif.

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer l'obtention du mélange biphasique en relâchant la pression. Premièrement, une seule composition pourrait exister à haute pression ($P > 0,1$ GPa). En relâchant la pression, cette phase pourrait se dismuter pour donner deux phases : la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT et la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " de structure de type CF. Deuxièmement, les deux phases NaMn_2O_4 et " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " pourraient toutes deux exister à haute pression et auraient des paramètres de maille trop proches pour qu'un dédoublement des pics de diffraction soit visible. En réduisant la pression, seule la phase NaMn_2O_4 subirait une transition de la structure CF à la structure CF-JT, accompagnée par une variation abrupte des paramètres de maille a et c .

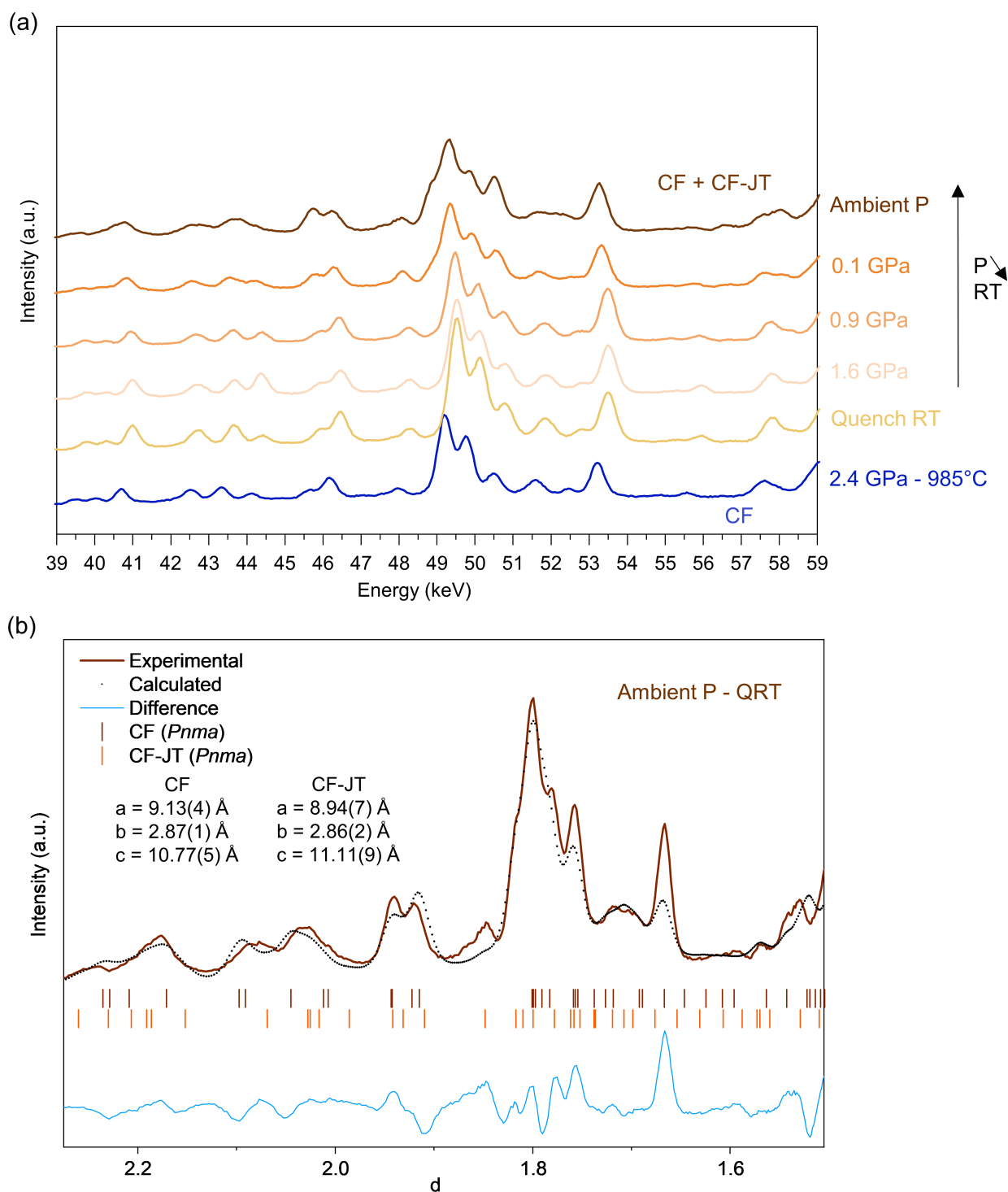


FIGURE 2.15 – (a) Spectres enregistrés à température ambiante, lors du relâchement de la pression à l’ambiante, après la formation du composé avec la composition visée $\text{NaFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ à 2,4 GPa et à 985 °C, sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil). (b) Diagramme expérimental (ligne continue), enregistré à température et pression ambiantes, après la synthèse sous hautes pressions à 2,4 GPa et à 985 °C, du composé avec la composition visée $\text{NaFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil), et diagramme calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant les phases de structure de type CF et CF-JT ($Pnma$).

Stabilité de la phase de structure de type CF

Nous avons vu que la phase NaMn_2O_4 est métastable et se transforme en la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ lorsque la température dépasse $455\text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons voulu étudier la stabilité de la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " de structure de type CF, étant la seule phase obtenue quasiment pure dans ce système, pour savoir si elle subissait la même transformation lorsqu'elle est chauffée. Après obtention de la phase à $2,4\text{ GPa}$ et $895\text{ }^\circ\text{C}$, nous avons diminué la pression jusqu'à pression ambiante, tout en maintenant la température à $895\text{ }^\circ\text{C}$ (voir **Figure 2.16**). La phase de structure de type CF est conservée jusqu'à $0,9\text{ GPa}$ où la pression est suffisamment élevée pour maintenir la structure stable. Elle se décompose lorsque la pression est abaissée jusqu'à la pression ambiante, avec l'apparition d'une phase isostructurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, et la formation de Fe_2O_3 . La présence simultanée dans le mélange de Fe_2O_3 et d'une phase isostructurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ne nous permet de conclure quant à l'incorporation de fer dans la phase de structure $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$. Des affinements de type Rietveld pour estimer la quantité de Fe_2O_3 ne sont pas possibles à partir du spectre obtenu, car nous rappelons que les rapports d'intensité des raies de diffraction ne sont pas strictement liés à la structure cristalline des phases présentes dans le composé. Les paramètres de maille de la phase isostructurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ $a = 9,24(4)\text{ \AA}$, $b = 26,6(1)\text{ \AA}$ et $c = 2,89(1)\text{ \AA}$ sont relativement proches de ceux de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ obtenue après décomposition par chauffage jusqu'à $895\text{ }^\circ\text{C}$ de la phase NaMn_2O_4 . Il est vraisemblable que la phase isostructurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ obtenue à partir de la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " ne contienne pas de fer. À notre connaissance, la seule phase isostructurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, rapportée dans la littérature, est celle contenant du titane, de formule $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [75].

En conclusion, la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " de structure de type CF n'est pas stable à basses pressions et il semblerait qu'elle ne pourrait pas s'obtenir à pression ambiante. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse et déterminer plus précisément quelle pression minimale serait nécessaire afin d'obtenir la phase de structure CF.

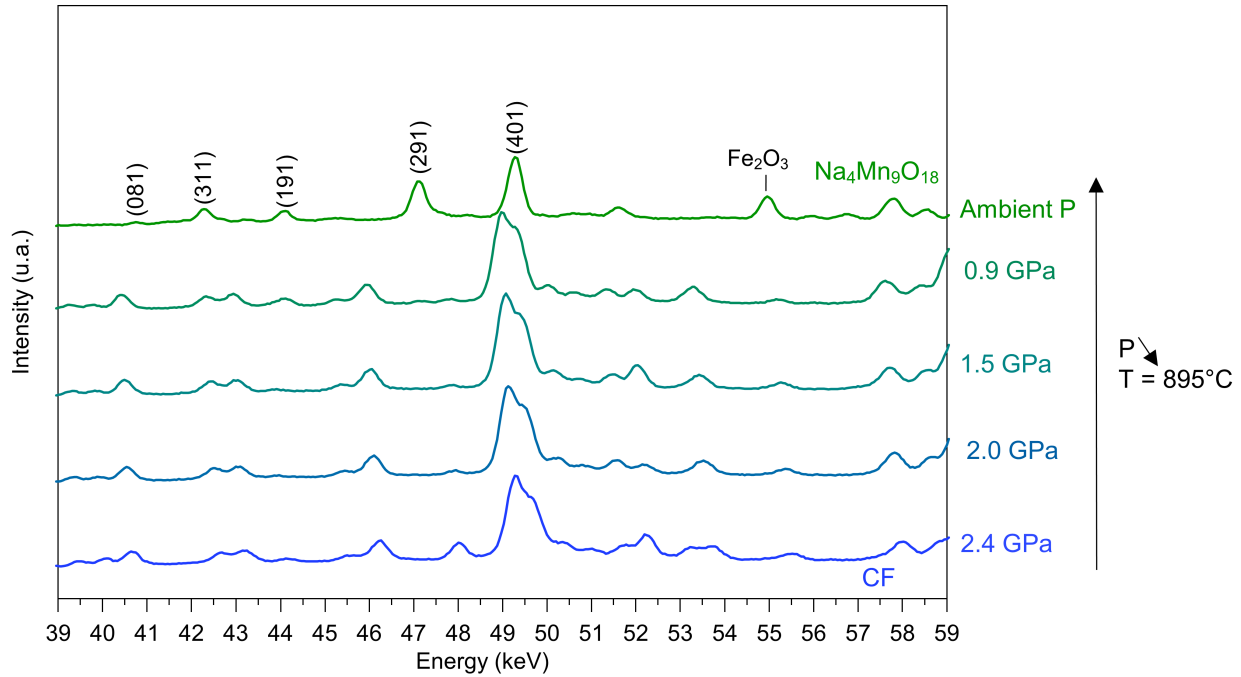


FIGURE 2.16 – Spectres enregistrés lors du relâchement de la pression à l’ambiante, à 895 °C, après la formation de la phase de structure de type CF " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " à 2,4 GPa et à 895 °C, sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil).

La stabilité de la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " a été étudiée par diffraction des rayons X *in situ* en chauffant un composé similaire, synthétisé dans une presse Belt à 4,5 GPa et 900 °C à l’Institut Néel. Le recuit *in situ* de ce composé jusqu’à 900 °C, a été réalisé sur un diffractomètre de laboratoire à l’ICMCB, X’Pert MPD-PRO (PANalytical) en géométrie Bragg-Brentano $\theta - \theta$, avec une source au cobalt, dans une chambre en température Anton-Paar HTK1200, mise sous flux d’hélium. À chaque palier en température, les acquisitions ont été faites sur une gamme angulaire 2θ de 15 - 46° avec un pas de mesure de 0,02°, pour une durée de 2h. Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés lors du recuit *in situ* sont représentés en **Figure 2.17(a)**. L’affinement de profil, avant le recuit, **Figure 2.17(b)**, montre bien qu’il s’agit de la phase de structure de type CF. Les paramètres de maille $a = 9,015(8)$ Å, $b = 2,891(3)$ Å et $c = 10,69(2)$ Å ne sont pas tout à fait les mêmes que ceux de la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " obtenue suite à la synthèse *in situ* sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil) à 2,4 GPa et 675 °C. En effet les conditions de synthèse ainsi que le montage ne sont pas les mêmes. Toutefois, les compositions de ces deux phases sont supposées très proches.

L’affinement de profil, après recuit, est représenté en **Figure 2.17(c)**. Nous obtenons ici un mélange de deux phases : un oxyde lamellaire de structure de type P2 (groupe

d'espace : $P6_3/mmc$) et une phase de structure spinelle (groupe d'espace : $Fd-3m$). L'oxyde lamellaire commence à se former à 300 °C. Nous supposons que sa composition chimique est $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$. S'agissant d'un oxyde de structure de type P2 ($P6_3/mmc$), le taux de sodium serait compris entre 0,6 et 0,7 [7]. Le rapport Fe/Mn est, quant à lui, inconnu, car ces oxydes existent avec une multitude de compositions. Nous observons la décomposition de la phase de structure de type CF à 800 °C, avec l'apparition de la phase spinelle. Nous n'obtenons pas une phase isostructurale à $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, contrairement à l'expérience de décomposition de la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " en relâchant la pression à 895 °C, effectuée sur la ligne PSICHÉ (synchrotron Soleil). Les expériences n'ont en effet pas été réalisées dans les mêmes conditions. L'une s'est faite dans une capsule scellée sous argon, où la phase de structure de type CF a subi une descente en pression à haute température, et l'autre s'est faite dans une chambre en température sous flux d'hélium, où la phase de structure de type CF a subi une montée en température à pression ambiante.

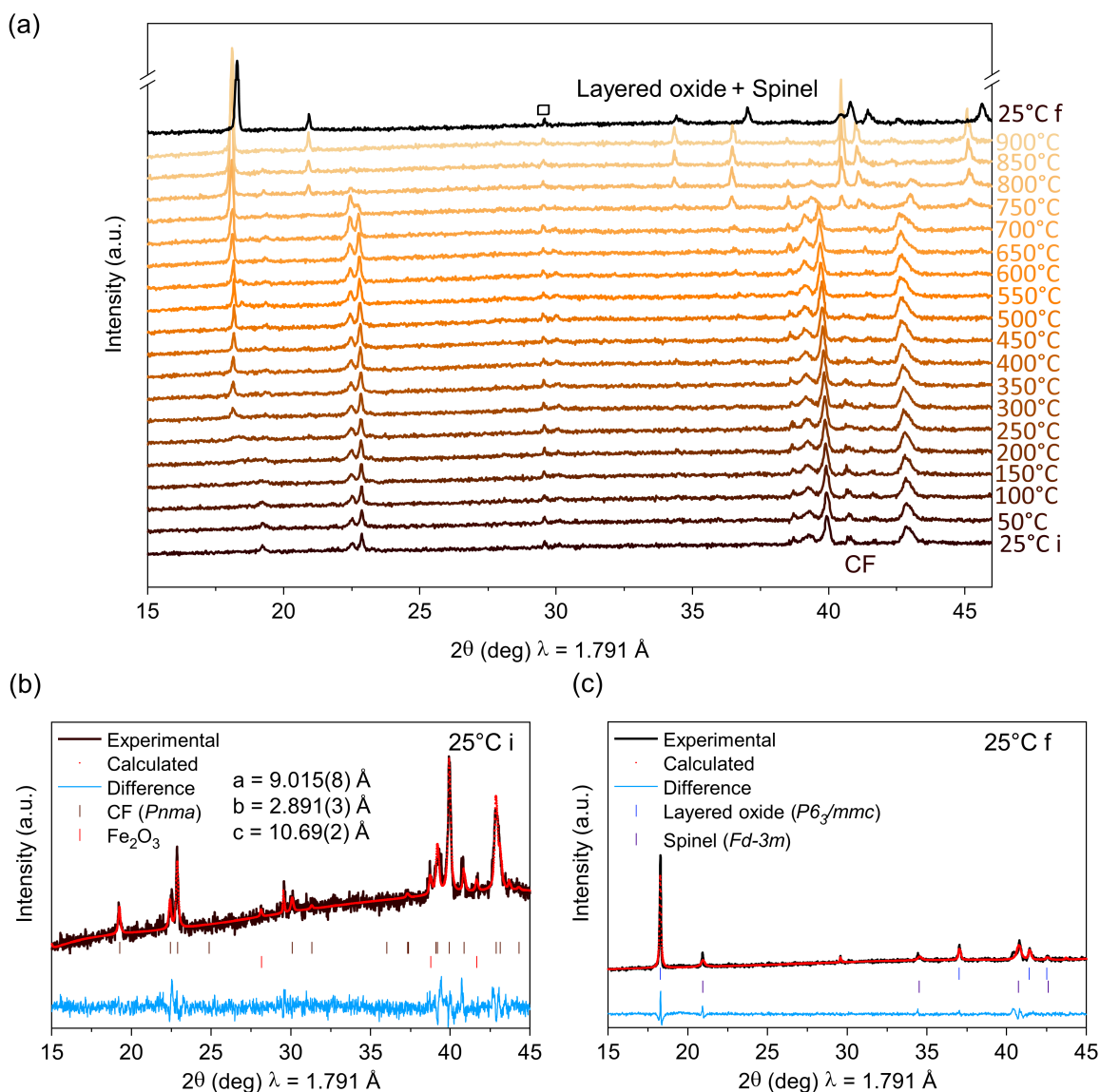


FIGURE 2.17 – (a) Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés lors du chauffage jusqu'à 900 °C, à pression ambiante, de la phase "NaFe_{0,6}Mn_{1,4}O₄", sur un diffractomètre du laboratoire (source Co). (b) Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (ligne continue), enregistré avant chauffage, et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant la phase de structure de type CF ($Pnma$). (c) Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (ligne continue), enregistré après chauffage, et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Le Bail (ligne pontillée), en considérant les phases Na_yFe_zMn_{1-z}O₂ ($P6_3/mmc$) : $a = 2,921(2) \text{ \AA}$, $c = 11,27(1) \text{ \AA}$ et spinelle ($Fd-3m$) : $a = 8,528(9) \text{ \AA}$. La présence de Al₂O₃ (porte échantillon) ($R-3c$) est représentée par un carré.

Pour conclure, seule la phase avec la composition "NaFe_{0,6}Mn_{1,4}O₄" de structure de type CF semble exister dans le système NaFe_xMn_{2-x}O₄ (pour $x \neq 0$). Cette phase métastable peut se former à 2,4 GPa et 675 °C et reste stable en conditions ambiantes, après une trempe en température suivi d'un relâchement de la pression. Avec l'apport de chaleur, à pression ambiante, la phase se transforme en phases plus stables comme une phase isostructurale à

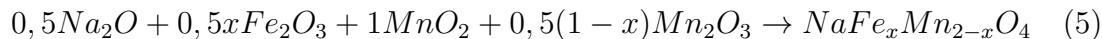
$\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, un oxyde lamellaire et une phase spinelle.

2.4 Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X

Les résultats de la partie précédente ont montré qu'il était possible de synthétiser des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF à hautes pressions et hautes températures, avec une composition proche de $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$. Nous avons voulu étudier davantage le diagramme de phase de $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, qui n'avait jamais été étudié auparavant. Des analyses *ex situ* ont été réalisées sur les échantillons récupérés après synthèses sous hautes pressions et hautes températures, effectuées avec une presse Belt à l'Institut Néel, à Grenoble, avec le soutien technique et scientifique de Murielle Legendre et Céline Goujon. Les synthèses avec la presse Belt ont permis d'étudier le système sur une plus large gamme de compositions, en diminuant l'intervalle d'une composition à l'autre, pour $x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1$ et $1,2$.

2.4.1 Méthode de synthèse

Pour $0 \leq x \leq 1$, les précurseurs ont été mélangés à la main dans un mortier, en boîte à gants, à l'ICMCB, dans les proportions stœchiométriques suivantes :



Pour $x = 1,2$, nous avons ajouté du KClO_4 (fort agent oxydant) au mélange de précurseurs pour compenser le déficit en oxygène. Le produit KCl étant soluble dans de nombreux solvants, il peut facilement être éliminé en fin de synthèse. L'équation de réaction est la suivante :



Pour toutes les synthèses, une centaine de milligrammes du mélange de précurseurs a été introduite dans une capsule en or, de 2,5 mm de diamètre intérieur et de 5 mm de hauteur, en boîte à gants. Elle a ensuite été glissée dans une seconde capsule, de mêmes dimensions, jouant le rôle de capuchon, afin que le mélange de précurseurs soit contenu dans une enceinte hermétique. L'utilisation d'une capsule en or permet d'éviter toute réaction des précurseurs avec les autres composants de la cellule. Le reste du montage s'est effectué hors boîte à gants, au dernier moment, à l'Institut Néel. La capsule en or est placée dans un creuset en pyrophyllite (recuite) qui est un isolant électrique. Le creuset est ensuite placé dans un four en graphite. Enfin, le tout est introduit dans une cellule en pyrophyllite (crue) de 12,3 mm de diamètre extérieur, qui est le joint solide transmetteur de pression. Le schéma, ainsi que des photos de la cellule, sont représentés en **Figure 2.18(a)**, **(b)** et **(c)**.

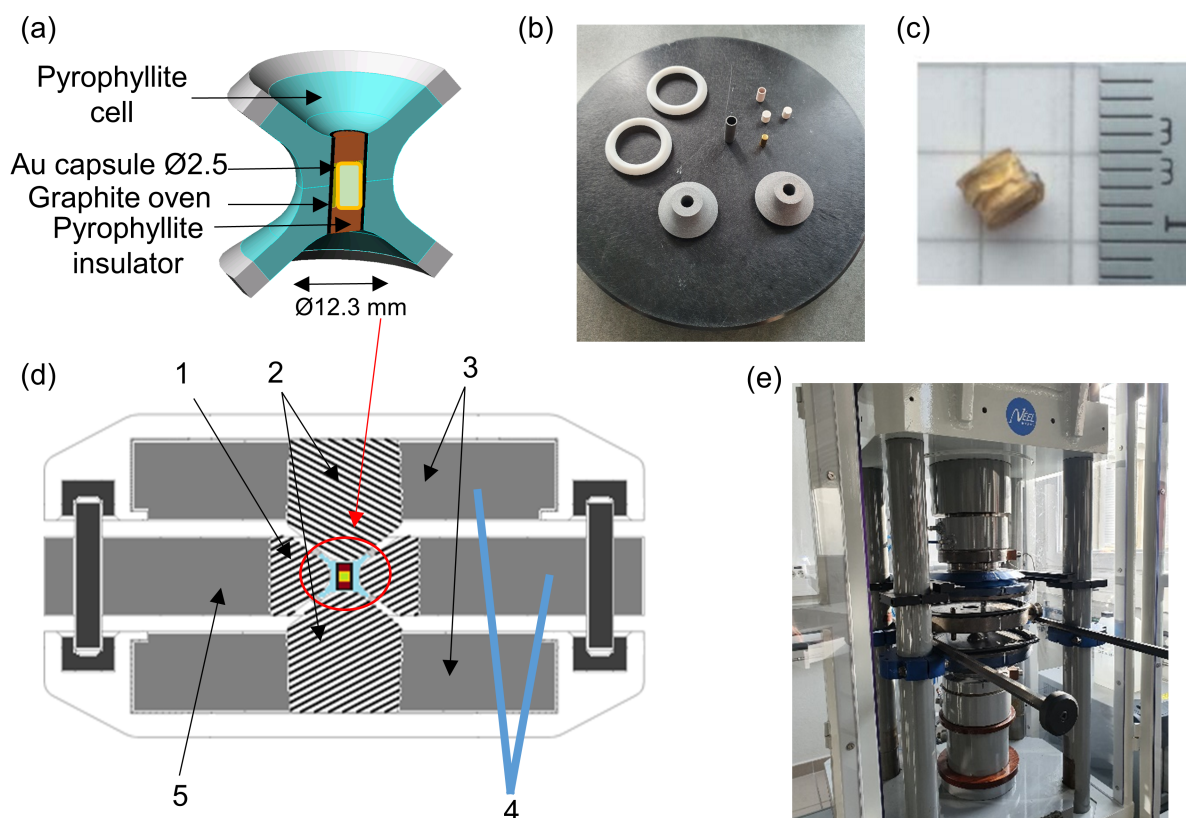


FIGURE 2.18 – (a) Schéma de la cellule pour presse Belt. (b) Photo des différents constituants de la cellule pour presse Belt et (c) photo de la cellule après synthèse sous hautes pressions et hautes températures. (d) Schéma détaillé de l'enceinte Belt : 1) chambre Belt (CW), 2) pistons (CW), 3) parties en acier trempé, 4) circuit de refroidissement et 5) plateau de la Belt (frettes en acier). (e) Photo de la presse Belt à l'Institut Néel.

Ensuite, la cellule est placée dans la chambre Belt de la presse (1), où deux pistons en CW (2), vont venir épouser la forme de la cellule. Le schéma de l'enceinte Belt, ainsi qu'une

photo de la presse, sont représentés en **Figure 2.18(d)** et **(e)**. Tout comme la presse Paris-Edimbourg, utilisée à SOLEIL, le piston inférieur va s'élever via un vérin, pour exercer une force (en tonne) sur l'assemblage et transmettre la pression à l'échantillon via la déformation du joint solide en pyrophyllite. Un courant continu (DC) (en W) va être envoyé au travers des pistons en CW (2) et va chauffer le four en graphite par effet Joule. Un système de refroidissement circule la dans couronne extérieure du plateau de la Belt (5). Les calibrations en pression et en température ont été déterminées expérimentalement par Goujon *et al.* [76] et sont reportées en **Annexe 3**. Lors des synthèses des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, une pression de 4,5 GPa est appliquée dans un premier temps. Puis, la capsule en or est chauffée à 900 °C pendant 30 minutes, subissant ensuite une trempe en température. Enfin, la pression est progressivement relâchée.

2.4.2 Analyse de la pureté des phases $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Les capsules récupérées après les synthèses sous hautes pressions et hautes températures ont été ouvertes en boîte à gants, à l'ICMCB. Environ 60-80 mg de poudre, fortement compactée, ont été récupérés et broyés à la main. Des capillaires de 0,3 mm de diamètre, en verre borosilicaté, ont été remplis avec les échantillons en boîte à gants sous argon, puis scellés à la flamme. Des acquisitions DRX de routine ont été faites à l'ICMCB avec un diffractomètre X'Pert3 (PANalitical) en géométrie Debye-Scherrer $\theta - 2\theta$ en transmission avec une source au cuivre ($\lambda(\text{Cu})K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda(\text{Cu})K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, avec $K\beta$ éliminée par un miroir). Cependant, le manganèse et le fer fluorescent fortement lorsqu'ils sont irradiés par les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. Cela se traduit par un bruit de fond important sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Afin de s'affranchir de cette fluorescence, les acquisitions DRX ont été collectées à l'ICMCB sur un diffractomètre D8 Discover (Bruker) en géométrie Debye-Scherrer $\theta - 2\theta$ en transmission avec une source au molybdène ($\lambda(\text{Mo})K\alpha_1 = 0,7092 \text{ \AA}$ et $\lambda(\text{Mo})K\alpha_2 = 0,7135 \text{ \AA}$, avec $K\beta$ éliminée par un miroir). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur Eiger, positionné à 284 mm de l'échantillon. Pour chaque échantillon, les mesures ont été faites sur une gamme angulaire 2θ de 2 - 70° avec un pas de mesure de 0,01° pour une durée totale d'acquisition de 2 heures.

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les différents composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$) sont représentés en **Figure 2.19**. Les résultats sont en accord avec ceux traités dans la partie précédente, basés sur les données obtenues à la ligne de lumière PSICHÉ (synchrotron Soleil). Le composé NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT est obtenu pur, dont les réflexions (102) et (200) sont représentées par des triangles ($8,3^\circ \leq 2\theta \leq 9,4^\circ$). Des mélanges biphasiques sont obtenus pour les compositions $0,2 \leq x \leq 0,8$. Il s'agit d'un mélange de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT et d'une phase $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF. Les composés avec la composition visée $x = 0,2$ et $0,4$, possèdent beaucoup de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT. Les composés avec la composition visée $0,5 \leq x \leq 0,7$ sont obtenus quasiment purs, avec de faibles quantités de la phase NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT et de Fe_2O_3 . Les composés avec la composition visée $x \geq 0,8$, possèdent beaucoup de la phase Fe_2O_3 , dont la quantité augmente avec l'augmentation de la teneur en fer. De plus, nous observons une autre impureté qui n'a pas été observée par DRX *in situ*. Il s'agit d'un oxyde lamellaire, dont la formule chimique serait $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$, vraisemblablement riche en fer car il apparaît lorsque la teneur en fer dans la phase de structure de type CF atteint une limite supérieure. S'agissant d'un oxyde de structure de type O3 ($R-3m$), le taux de sodium serait compris entre 0,85 et 1. Il semblerait qu'une solution solide du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ existerait donc pour $0,5 \leq x \leq 0,7$.

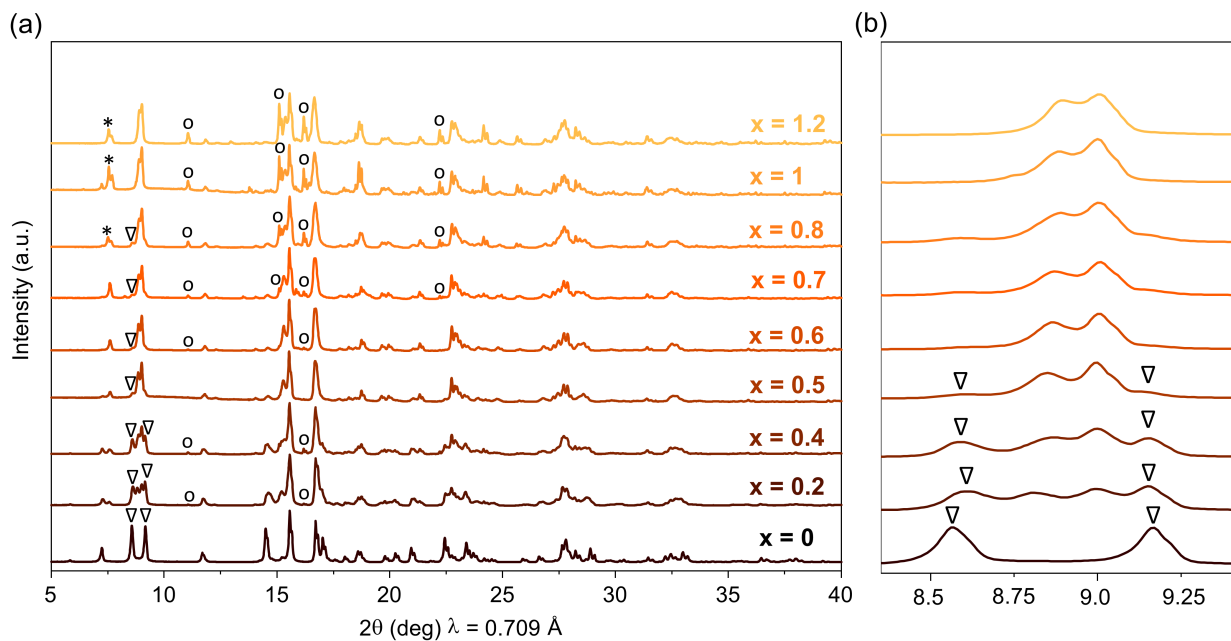


FIGURE 2.19 – Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ pour $0 \leq x \leq 1,2$, enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source au Mo), pour une gamme angulaire 2θ (a) de $5 - 40^\circ$ et (b) plus restreinte de $8,3 - 9,4^\circ$. Les pics de diffraction principaux des impuretés Fe_2O_3 et $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$ sont indiqués par un cercle et un astérisque, respectivement. Les réflexions (102) et (200) de NaMn_2O_4 CF-JT sont indiquées par des triangles.

2.4.3 Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Afin d'étudier plus en détails les structures des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, des affinements de structure de type Rietveld ont été effectués à partir de ces diagrammes de diffraction des rayons X, pour $x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1$ et $1,2$, en utilisant le logiciel TOPAS. Nous avons considéré que les capsules dans lesquelles ont été faites les synthèses sont hermétiques et que par conséquent aucune volatilisation du sodium ou de l'oxygène n'a eu lieu. Pour toutes les phases prises en considération pour les affinements, les occupations de l'oxygène ont donc été fixées à 1. Concernant les phases de structure de type CF, le taux de sodium a été fixé à 1. Par soucis de simplification, seuls les ions manganèse ont été pris en compte pour les affinements des structures de type CF, car les facteurs de diffusion du fer et du manganèse sont trop proches pour pouvoir les distinguer. Les occupations du manganèse dans les sites M1 et M2 ont été fixées à 1. Enfin, concernant l'oxyde lamellaire, sa structure a été affinée avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (type O3). Comme évoqué précédemment, sa composition chimique serait $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$, vraisemblablement riche en fer. Le taux de sodium a été

fixé arbitrairement à $y = 1$. Une fois de plus, nous n'avons pas cherché à distinguer le fer et le manganèse, car ces deux éléments possèdent des facteurs de diffusion trop proches. Par soucis de simplification, seuls les ions fer ont été pris en compte pour les affinements de structure de l'oxyde lamellaire ($z = 1$). Les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}) du sodium, des métaux de transition et de l'oxygène ont été fixés à des valeurs appropriées (selon leur masse atomique) de 1,0; 0,5 et 0,8, respectivement. À titre d'exemple, les résultats des affinements de la structure des composés NaMn_2O_4 et " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " sont présentés dans ce manuscrit. Les diagrammes calculés par la méthode de Rietveld pour ces deux composés sont représentés en **Figure 2.20**. Les positions atomiques pour les phases NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT et " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " de structure de type CF, sont regroupées dans le **Tableau 2.4**.

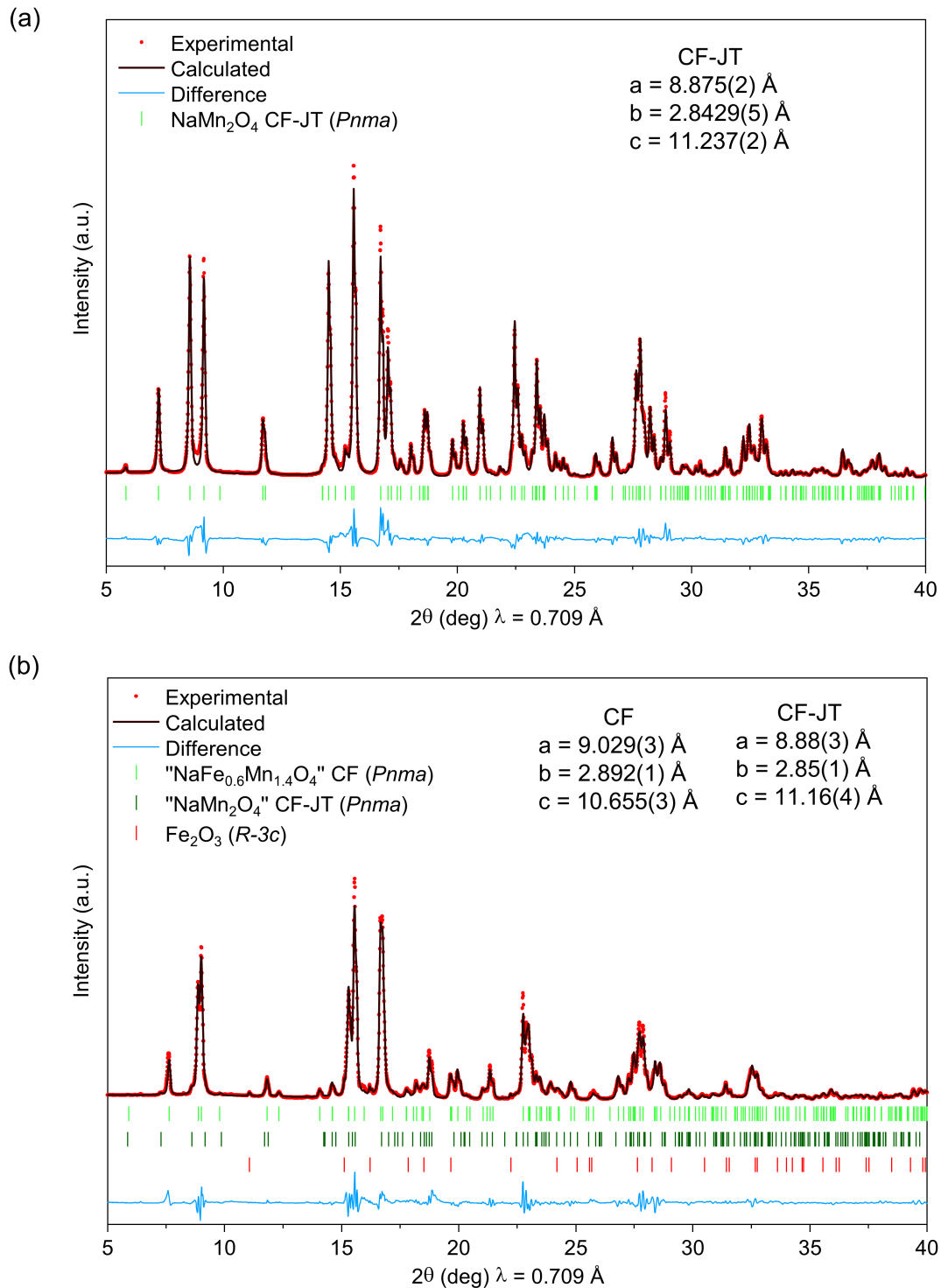


FIGURE 2.20 – (a) Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé NaMn_2O_4 (points rouges), enregistré sur un diffractomètre du laboratoire (source au Mo), et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), en considérant la phase de structure de type CF-JT ($Pnma$). (b) Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé " $\text{NaFe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ " (points rouges), enregistré sur un diffractomètre du laboratoire (source au Mo), et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), en considérant les phases CF ($Pnma$), CF-JT ($Pnma$) et Fe_2O_3 ($R-3c$).

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)						
Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$						
Paramètres de maille : $a = 8,875(2) \text{ \AA}$, $b = 2,8429(5) \text{ \AA}$ et $c = 11,237(2) \text{ \AA}$						
Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
(a) Na1	4c	0,259(4)	0,25	0,334(3)	1	1,0
Mn1	4c	0,072(2)	0,25	0,109(1)	1	0,5
Mn2	4c	0,080(2)	0,25	0,594(1)	1	0,5
O1	4c	0,880(4)	0,25	0,517(4)	1	0,8
O2	4c	0,975(6)	0,25	0,305(4)	1	0,8
O3	4c	0,286(6)	0,25	0,646(4)	1	0,8
O4	4c	0,066(7)	0,25	0,913(3)	1	0,8

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)						
Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$						
Paramètres de maille : $a = 9,029(3) \text{ \AA}$, $b = 2,892(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,655(3) \text{ \AA}$						
Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
(b) Na1	4c	0,24(6)	0,25	0,34(5)	1	1,0
Mn/Fe1	4c	0,06(2)	0,25	0,11(2)	1	0,5
Mn/Fe2	4c	0,08(2)	0,25	0,60(2)	1	0,5
O1	4c	0,89(7)	0,25	0,52(7)	1	0,8
O2	4c	0,97(9)	0,25	0,29(7)	1	0,8
O3	4c	0,30(9)	0,25	0,65(7)	1	0,8
O4	4c	0,08(8)	0,25	0,93(6)	1	0,8

TABLE 2.4 – Positions atomiques pour les phases (a) NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT ($Pnma$) et (b) " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " de structure de type CF ($Pnma$), déterminées par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source Mo).

Les pourcentages massiques des quatre phases présentes dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, ainsi que les facteurs de fiabilité Rwp des affinements de structure de type Rietveld, sont regroupés dans le **Tableau 2.5(a)**. Les résultats confirment bien que la phase de structure de type CF avec la composition visée $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ est obtenue la plus pure, avec seulement 8 %_{massique} d'impureté. Pour les composés avec les compositions visées $0 < x < 0,6$, l'impureté prédominante est NaMn_2O_4 , les teneurs en fer réelles dans les phases de structure de type CF sont donc sous-estimées. Pour les composés avec les compositions visées $0,6 < x < 1,2$, les impuretés prédominantes sont Fe_2O_3 et l'oxyde lamellaire riche en fer, les teneurs en fer réelles dans les phases de structure de type CF sont donc surestimées. Compte tenu de la nature et de la quantité des différentes impuretés, le domaine de solution solide semble très limité autour de la composition " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ ".

Les paramètres de maille des phases de structure de type CF, CF-JT et de l'oxyde lamellaire sont regroupés dans les **Tableaux 2.5(b)**, **(c)** et **(d)**. Les paramètres de maille des phases de structure de type CF-JT sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature (voir **Tableau 2.1(a)**). L'étude de leur évolution en fonction de la teneur en fer visée sera traitée dans la partie suivante.

Les paramètres de maille de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$: $a = 3,0 \text{ \AA}$ et $c = 16,2 \text{ \AA}$ correspondent bien à ceux d'une phase de type O3 ($R-3m$). Afin d'estimer une composition chimique probable de cet oxyde lamellaire, nous avons comparé les valeurs de ses paramètres de maille à ceux des oxydes de type O3, rapportés dans la littérature, NaFeO_2 : $a = 3,025(1) \text{ \AA}$ et $c = 16,112(3) \text{ \AA}$ [9], et $\text{NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: $a = 2,9590(6) \text{ \AA}$ et $c = 16,522(2) \text{ \AA}$ [12]. Les paramètres de maille de l'oxyde lamellaire, présent dans nos composés, sont proches de ceux de NaFeO_2 , ce qui confirme notre hypothèse que cet oxyde est riche en fer.

x visé	% _{massique} phase de structure de type CF	% _{massique} phase de structure de type CF-JT	% _{massique} Fe_2O_3	% _{massique} Oxyde lamellaire	Rwp (%)
0	0	100	0	0	8,01
0,2	50(3)	49(3)	1(1)	0	9,94
0,4	59(2)	37(2)	4(1)	0	9,58
0,5	87(2)	13(2)	0	0	8,84
0,6	92(2)	6(2)	2(1)	0	8,53
0,7	88(2)	7(2)	5(1)	0	12,70
0,8	73(2)	14(2)	10(1)	3(1)	8,44
1	75(2)	0	14(1)	11(1)	9,09
1,2	75(1)	0	17(1)	8(1)	7,46

Phase de structure de type CF				Phase de structure de type CF-JT			
x visé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x visé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	/	/	/	0	8,875(2)	2,8429(5)	11,237(2)
0,2	9,048(7)	2,867(2)	10,749(8)	0,2	8,889(5)	2,850(2)	11,161(6)
0,4	9,040(6)	2,883(2)	10,675(8)	0,4	8,883(6)	2,848(2)	11,193(6)
0,5	9,034(4)	2,887(1)	10,677(4)	0,5	8,89(2)	2,851(6)	11,18(2)
0,6	9,029(3)	2,892(1)	10,655(3)	0,6	8,88(3)	2,85(1)	11,16(4)
0,7	9,027(4)	2,896(1)	10,653(5)	0,7	8,88(3)	2,850(8)	11,18(3)
0,8	9,027(7)	2,896(1)	10,627(5)	0,8	8,90(3)	2,847(8)	11,15(3)
1	9,025(5)	2,900(2)	10,622(6)	1	/	/	/
1,2	9,030(3)	2,906(1)	10,614(4)	1,2	/	/	/

Oxyde lamellaire		
x visé	a (Å)	c (Å)
0	/	/
0,2	/	/
0,4	/	/
0,5	/	/
0,6	/	/
0,7	/	/
0,8	2,991(2)	16,25(2)
1	3,007(1)	16,16(1)
1,2	3,003(1)	16,19(1)

TABLE 2.5 – (a) Pourcentages massiques des phases présentes dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ et facteurs de fiabilité Rwp et paramètres de maille des phases de structure de type (b) CF, (c) CF-JT ($Pnma$) et (d) de l'oxyde lamellaire ($R-3m$), déterminés par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source Mo).

Évolution des paramètres de maille des phases de structure de type CF et CF-JT

L'évolution des paramètres de maille des phases CF et CF-JT, obtenus par affinement de structure de type Rietveld, en fonction de la teneur en fer visée, est représentée en **Figure 2.21**. Les paramètres a et b de la phase NaMn_2O_4 CF-JT n'évoluent pas en fonction de la teneur en fer. Nous observons que le paramètre c , lié aux élongations des longueurs de liaisons Mn-O, dû à l'effet Jahn-Teller, diminue dès lors que du fer est ajouté dans le composé, comme observé lors des expériences *in situ* sur ligne PSICHÉ au synchrotron Soleil. Cela confirmerait que pour $x > 0$, la phase de structure de type CF-JT contiendrait une petite quantité de fer, ce qui impliquerait la diminution des élongations, via la suppression partielle de l'effet Jahn-Teller coopératif. Concernant la phase de structure de type CF, le paramètre a n'évolue pas lorsque la teneur en fer visée augmente. Nous pouvons voir une augmentation du paramètre b et une légère diminution du paramètre c sur l'ensemble de la gamme de composition explorée, correspondant au domaine de solution solide autour de la composition $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$.

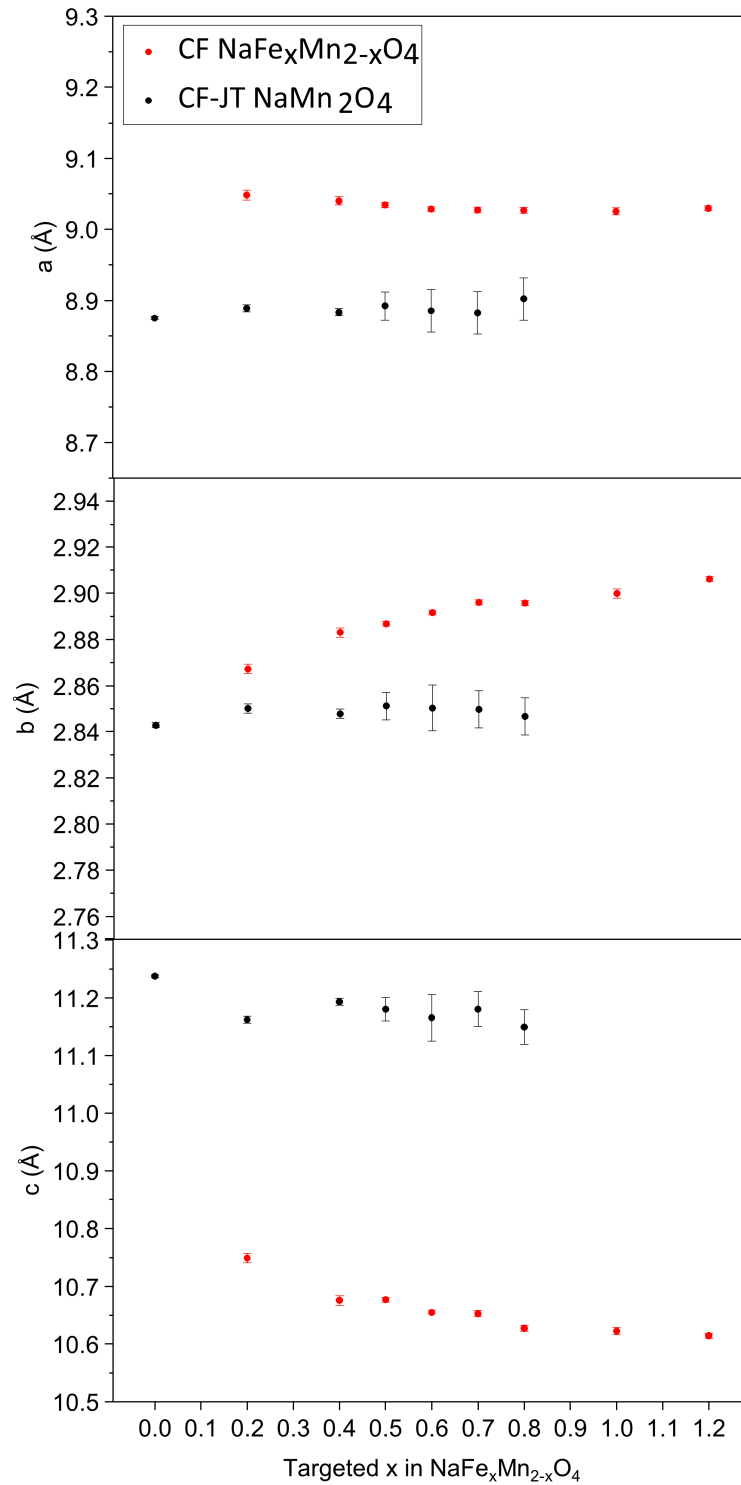
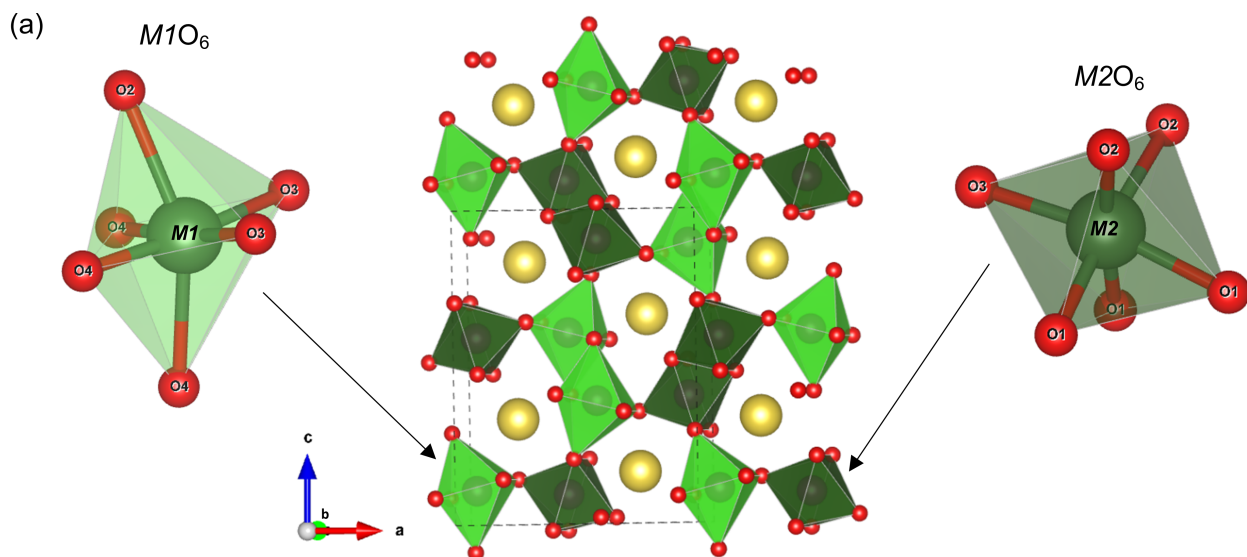


FIGURE 2.21 – Évolution des paramètres de maille des phases CF et CF-JT ($Pnma$) des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, en fonction de la teneur en fer visée.

Longueurs de liaison des octaèdres des phases de structure de type CF et CF-JT

Afin de mieux étudier l'influence de l'introduction du fer sur les structures de type CF dans le système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, nous avons comparé les longueurs de liaison des octaèdres M1O_6 et M2O_6 des phases NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT et " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " de

structure de type CF. Les longueurs de liaison M -O des octaèdres des structures de ces deux phases ont été déterminées à partir des modèles structuraux obtenus par les affinements de type Rietveld. Les longueurs $M1$ -O2 et $M1$ -O4 (selon une direction proche de l'axe c) sont regroupées dans le **Tableau 2.6**. Nous observons bien une élongation des liaisons $M1$ -O2 et $M1$ -O4 pour le composé NaMn_2O_4 , dû à la distorsion Jahn-Teller. Avec l'introduction du fer dans le composé " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ ", les octaèdres ne sont plus aussi distordus, signifiant une répartition aléatoire des ions Mn^{3+} , Mn^{4+} et Fe^{3+} sur l'ensemble des sites M1 et M2. Cependant, même si les octaèdres semblent plus réguliers en moyenne, il est vraisemblable qu'à l'échelle locale, une distorsion liée à l'effet Jahn-Teller se produise autour des ions Mn^{3+} , représentant 20 % des cations qui occupent les sites M1 et M2. Des analyses de la structure locale autour du manganèse par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (EXAFS) seraient intéressantes à réaliser sur ce composé.



(b)

Longueur de liaison $M1-O$		
	NaMn_2O_4	" $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ "
$M1-O3$ x2	1,940	1,944
$M1-O4$ x2	1,901	1,988
$M1-O2$	2,250	2,053
$M1-O4$	2,201	1,918

(c)

Longueur de liaison $M2-O$		
	NaMn_2O_4	" $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ "
$M2-O2$ x2	1,966	1,920
$M2-O1$ x2	1,943	1,948
$M2-O1$	1,920	2,010
$M2-O3$	1,910	1,992

TABLE 2.6 – (a) Représentation des octaèdres $M1O_6$ et $M2O_6$ dans la structure de type CF des phases $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ et longueurs de liaison $M-O$ des octaèdres (b) $M1O_6$ et (c) $M2O_6$, des structures de type CF-JT, de la phase NaMn_2O_4 , et CF, de la phase " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ ".

Pour conclure, les synthèses réalisées avec la presse Belt, à l'Institut Néel, montrent des résultats en accord avec ceux obtenus sur la ligne PSICHÉ au synchrotron Soleil : il semblerait qu'un petit domaine de solution solide existe autour de la composition $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$. Des analyses élémentaires seraient nécessaires sur les composés du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, afin de connaître exactement l'étendu de la solution solide.

Il peut paraître étonnant que le composé NaFeMnO_4 n'ait pas pu être obtenu, alors que celui-ci ne contiendrait pas d'ions Jahn-Teller actifs ($\text{NaFe}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$), ce qui stabiliserait la structure de type CF [31]. Néanmoins, seule une gamme de pression limitée a été explorée lors

des synthèses de ces composés. Appliquer de plus hautes pressions permettrait probablement l'obtention d'autres phases dans le système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

2.5 Étude des propriétés électrochimiques des composés

$\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Le composé NaMn_2O_4 a révélé des propriétés électrochimiques intéressantes en terme de capacités (voir **Tableau 1.4**) et de cyclabilité [62]. Nous avons donc voulu étudier l'effet de l'introduction du fer dans la structure sur celles-ci et mettre en relation la composition et la structure des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec les propriétés de diffusion des ions sodium dans la structure de type CF.

Les propriétés électrochimiques des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ont été évaluées dans des piles boutons (CR2032), face à une électrode de sodium métallique. Le schéma d'une pile bouton est représenté en **Figure 2.22**. L'assemblage de la pile s'est fait en boîte à gants. Les électrodes sèches ont été préparées en mélangeant 88 %_{massique} de matériau actif (poudre $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$), 10 %_{massique} d'un mélange de noir de carbone et de graphite (1 :1), qui joue le rôle de conducteur électronique et 2 %_{massique} de liant polytétrafluoroéthylène (PTFE), qui permet le maintien des particules entre elles. Après obtention d'une pâte homogène, les électrodes sont découpées en disque de 12 mm de diamètre. La charge massique (masse/surface) des électrodes est d'environ 5,0 mg.cm⁻². Les deux électrodes sont séparées par deux membranes en fibre de verre et d'une membrane de Celgard. Enfin, le tout est imprégné d'un électrolyte, avec une concentration de 1M de NaPF_6 dans un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (EC :DMC) avec 2 % de carbonate de fluoroéthylène (FEC).

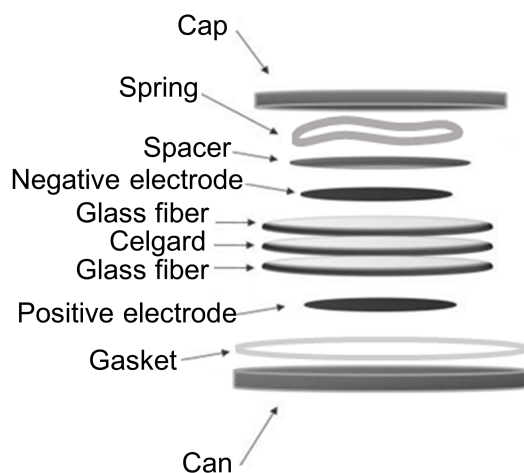


FIGURE 2.22 – Schéma d'une pile bouton.

Les performances électrochimiques des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ont été étudiées par cyclage galvanostatique, à un régime lent de C/50, afin de permettre la bonne diffusion des ions dans les grains. Les piles ont été cyclées sur une gamme de potentiel de 2,0 - 4,2 V, en commençant par l'intercalation du sodium (décharge). Les potentiels rapportés dans ce travail se réfèrent au couple Na^+/Na .

Dans un premier temps, les tests ont été effectués sur le composé NaMn_2O_4 à température ambiante et à 50 °C, afin de comparer les résultats à ceux trouvés dans la littérature. Les courbes électrochimiques d'une batterie au sodium utilisant le composé NaMn_2O_4 comme matériau d'électrode positif sont représentées en **Figure 2.23**. À température ambiante, la capacité spécifique est de 41 mA.h/g après la première charge, correspondant à un taux de sodium extrait de 0,3 mole d'ions Na^+ par mole de NaMn_2O_4 . Les performances sont inférieures à celles de la littérature, qui rapporte des capacités spécifiques de 83 à 95 mA.h/g [62, 61]. La première charge est très différente des autres cycles, où une chute de capacité est observée. Lors de cette première charge, la formation d'une nouvelle phase à la surface des particules des phases $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (Cathode Electrolyte Interphase (CEI)), passivant l'électrode positive, pourrait être possible, dû à une réaction de l'électrolyte. Une modification structurale irréversible au sein du composé NaMn_2O_4 pourrait aussi avoir lieu. Des analyses supplémentaires afin de comprendre ces mécanismes mis en jeu lors de la première charge seraient nécessaires. Après cette première charge, les mécanismes redox et structuraux semblent très réversibles. Un plateau est observé vers 3,2 V *vs.* Na^+/Na en

charge et 2,7 V *vs.* Na^+/Na en décharge, qui pourrait correspondre à l'activation du couple redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Ce plateau laisserait penser qu'il s'agit d'un mécanisme biphasique entre NaMn_2O_4 et $\text{Na}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($y < 1$) et non d'un mécanisme de solution solide.

En augmentant la température du cyclage à 50 °C, la capacité spécifique augmente pour atteindre la valeur de 59 mA.h/g après la première charge, correspondant à un taux de sodium extrait de 0,4 mole d'ions Na^+ par mole de NaMn_2O_4 . Cette amélioration de la capacité avec la température, a déjà été observée dans la littérature pour ce composé [62]. Elle pourrait provenir de l'augmentation de la conductivité ionique ou/et électronique avec la température. En effet, la polarisation (ou chute de potentiel) diminue quand la température augmente, prouvant que la résistance de la batterie diminue avec la température. Après 30 cycles, la rétention de capacité est de 72 % pour le cyclage à température ambiante et de 52,5 % pour celui à 50 °C. Les mécanismes de dégradation sont accélérés à 50 °C, entraînant ainsi une moins bonne cyclabilité de la batterie à cette température.

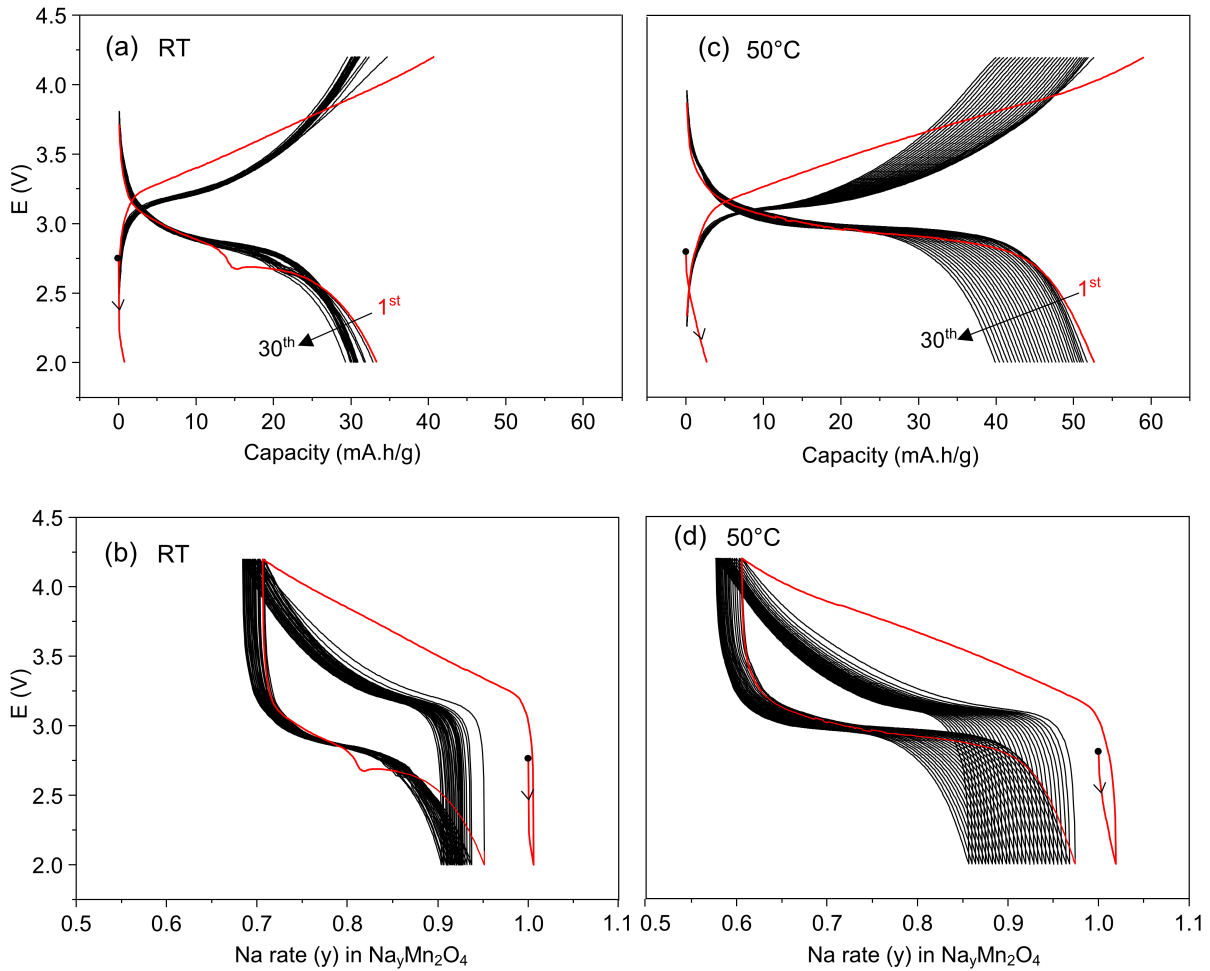


FIGURE 2.23 – Courbes de cyclage électrochimique galvanostatique d’une batterie au sodium utilisant NaMn_2O_4 de structure de type CF-JT comme matériau d’électrode positive, cyclée entre 2 - 4,2 V à un régime de C/50. Sont représentés à température ambiante, le potentiel en fonction de (a) la capacité et (b) du nombre de mole de sodium dans $\text{Na}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ au cours du test de cyclage; et à 50 °C, le potentiel en fonction de (c) la capacité et (d) du nombre de mole de sodium dans $\text{Na}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ au cours du test de cyclage.

Les mauvaises performances électrochimiques obtenues, comparativement à la littérature, peuvent provenir de la morphologie et de la taille des particules primaires qui ont un impact sur la diffusion des ions dans le matériau d’électrode et peuvent donc dégrader drastiquement les performances électrochimiques [62, 57, 60, 77]. En effet, des particules plus petites, possédant une surface spécifique plus élevée par unité de volume, permettent d’augmenter la réactivité avec l’électrolyte et ainsi d’améliorer la conductivité ionique. Des images au Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont été effectuées par Sonia Buffière, à l’ICMCB, pour le composé NaMn_2O_4 , avec un MEB JEOL 6700F. Les échantillons ont été recouverts d’une couche de platine (Pt) de 1 nm. Les images sont représentées en **Figure 2.24**. Nous

observons un agglomérat de particules primaires en forme de bâtonnet, de taille de l'ordre du micromètre. Des observations similaires ont été faites dans la littérature pour le composé NaMn_2O_4 utilisée en batterie [62]. Cela montre que la morphologie des particules n'est pas à l'origine des mauvaises performances électrochimiques.

La faible capacité pourrait également provenir de la formulation d'électrode, qui resterait à optimiser. Nous pourrions par exemple, remplacer le liant polymère (PTFE), qui se trouve sous forme de billes micrométriques, ne permettant pas une parfaite homogénéité de l'électrode, par le liant polymérique polyfluorure de vinylidène (PVDF), dissout dans un solvant organique, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Cela permettrait de favoriser un meilleur contact entre les grains et le mélange de noir de carbone et de graphite, améliorant ainsi la conductivité électronique.

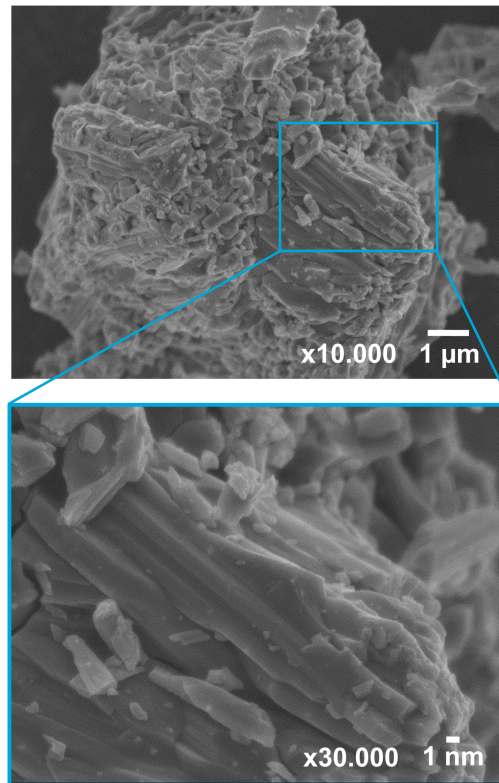


FIGURE 2.24 – Images MEB du composé NaMn_2O_4 de structure de type CF.

Dans un second temps, nous avons voulu étudier l'effet de l'introduction du fer dans la structure sur les performances électrochimiques de ces composés de structure de type CF. Nous avons réalisé des tests de cyclage sur le composé " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ ", à température ambiante et à 50°C , dans les mêmes conditions que pour NaMn_2O_4 . Les courbes

électrochimiques d'une batterie au sodium utilisant le composé " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " comme matériau d'électrode positive sont représentées en **Figure 2.25**. Nous pouvons constater que la capacité chute drastiquement, comparé au composé NaMn_2O_4 , étant de 15 mA.h/g à la première charge et chute encore davantage à la première décharge à 7,5 mA.h/g. Pour ce composé nous observons aussi une chute de capacité entre la première charge et les autres cycles, ce qui laisse penser qu'une réaction parasite se produit lors de la première charge. Une modification structurale irréversible du composé " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ " pourrait aussi avoir lieu. Des analyses supplémentaire seraient nécessaires afin de discriminer l'un ou l'autre effet.

La désintercalation/intercalation des ions sodium semble limitée dès lors que l'on ajoute du fer dans la structure de type CF. Nous constatons, tout de même, une légère amélioration des propriétés électrochimiques avec l'augmentation de la température à 50 °C lors du cyclage, comme observé pour le composé NaMn_2O_4 .

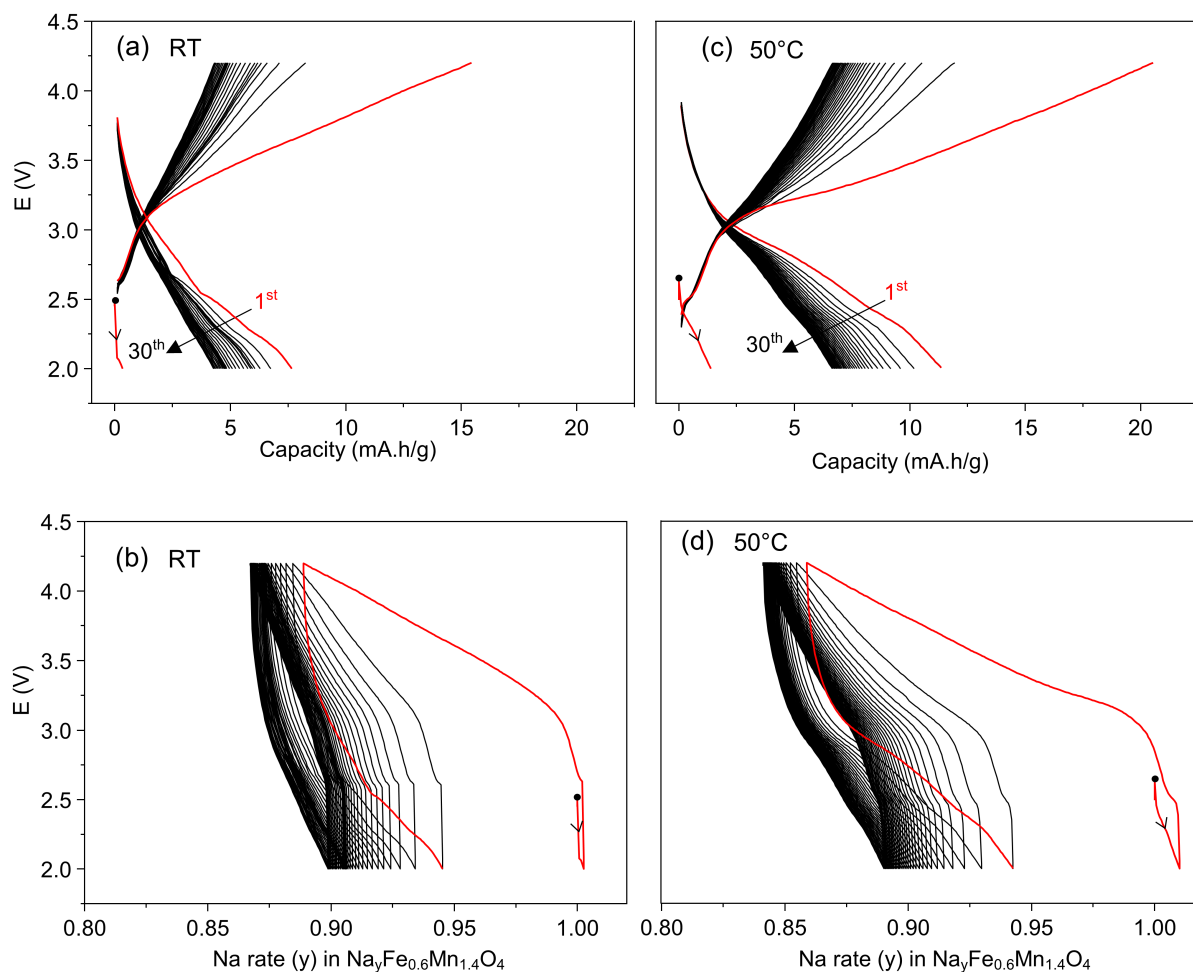


FIGURE 2.25 – Courbes de cyclage électrochimique galvanostatique d'une batterie au sodium utilisant " $\text{NaFe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ " de structure de type CF comme matériau d'électrode positive, cyclée entre 2 - 4,2 V à un régime de C/50. Sont représentés à température ambiante, le potentiel en fonction de (a) la capacité et (b) du nombre de mole de sodium dans $\text{Na}_y\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ au cours du test de cyclage; et à 50 °C, le potentiel en fonction de (c) la capacité et (d) du nombre de mole de sodium dans $\text{Na}_y\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ au cours du test de cyclage.

2.5.1 Étude de la diffusion des ions sodium dans la structure de type CF

Nous avons essayé de comprendre pourquoi les taux d'intercalation et de désintercalation étaient aussi faibles dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF contenant du fer. Une évaluation qualitative de la conductivité des ions sodium dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, a donc été réalisée via la méthode Bond Valence Energy Landscape (BVEL). Cette méthode empirique, développée par S. Adams en 2006 [78], est basée sur les calculs de Bond Valence Sum (BVS), développés par I. D. Brown [79],

qui donnent la valence V_A d'un cation A coordonné par des ions X :

$$V_A = \sum \exp\left(\frac{R_0 - R_{A-X}}{b}\right) \quad (2.4)$$

avec R_{A-X} : longueur de liaison A-X observée (par affinement de type Rietveld) ; R_0 : représente la longueur de liaison A-X pour une valence égale à 1 ; b : représente la force d'interaction entre A et X et sa valeur est prise régulièrement égale à 0,37. Les paramètres R_0 et b ont été déterminées empiriquement par I. D. Brown et leurs valeurs sont regroupées dans une table, disponible sur le site de l'Union Internationale de Cristallographie (IUCr) [80].

La différence entre la valence observée, V_A , et la valence nominale de A, V_{ideal} , est appelée "Bond Valence mismatch" :

$$\Delta V(A) = | V_A - V_{ideal} | \quad (2.5)$$

Des calculs, effectués via le programme BondStr, disponible dans la suite FullProf [81], prédisent le chemin de diffusion des ions sodium le plus probable, pour lequel $\Delta V(\text{Na})$ est le plus faible, à différentes positions entre deux sites d'équilibre du sodium. Les isosurfaces des Bond Valence mismatch, ont été tracées sur logiciel VESTA [82], afin de visualiser de manière plus intuitive les chemins de diffusion des ions sodium. Les isosurfaces des ions sodium, pour les composés NaMn_2O_4 et " $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ ", sont représentées en jaune en **Figure 2.26(a)** et **(b)**. Nous observons que la diffusion des ions sodium semble limitée par un goulot, observé le long du chemin de diffusion. De plus, la diffusion est très clairement plus difficile pour le composé contenant du fer, ce qui expliquerait pourquoi ses performances électrochimiques sont moins bonnes.

Toutefois, ces résultats sont à considérer avec précaution car les prédictions de l'analyse BVEL sont approximatives et doivent être vérifiées par des calculs DFT, par exemple. Nous avons aussi considéré que les mauvaises performances électrochimiques pouvaient être liées à une mauvaise conductivité électronique du matériau. Cependant, des mesures de conductivité électronique n'ont pas été réalisées pour le système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, dû à la faible quantité d'échantillon récupéré après les synthèses, ne permettant pas de mener cette étude.

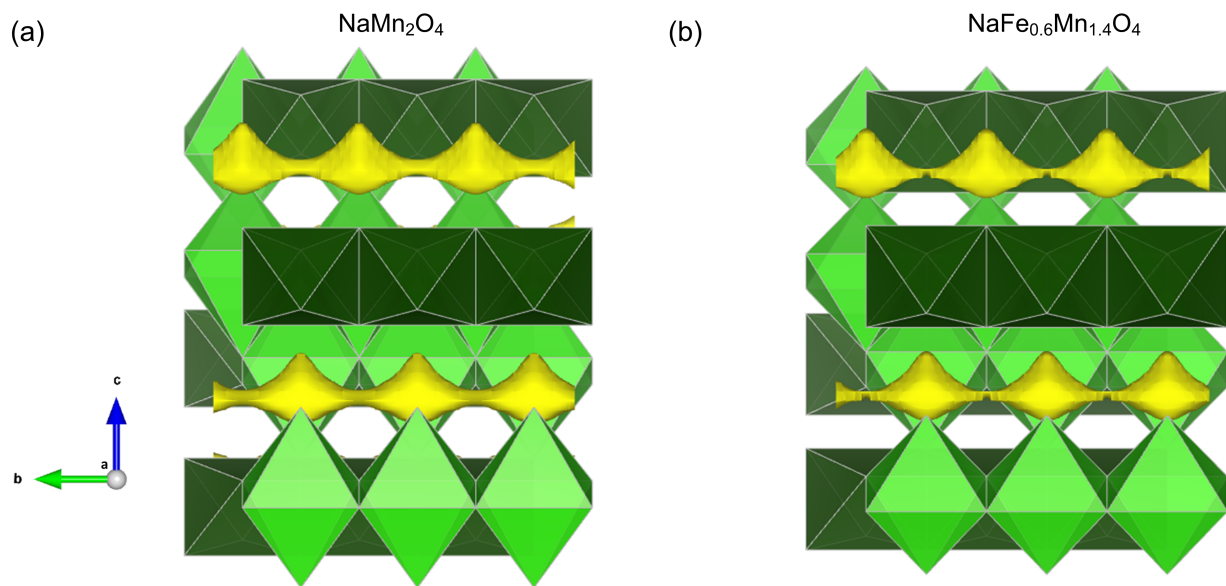


FIGURE 2.26 – Représentation du chemin de diffusion des ions sodium, pour un niveau d'isosurface de 0,80 eV sur VESTA, pour (a) NaMn_2O_4 et (b) " $\text{NaFe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ ". Les isosurfaces sont représentées en jaunes.

2.6 Conclusions et perspectives

Seules la composition NaMn_2O_4 et un petit domaine de solution solide autour de la composition $\text{NaFe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ semblent exister dans le système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, dans la gamme de pressions et températures étudiée. Afin de confirmer la quantité de fer introduite dans la structure, il serait nécessaire d'effectuer des analyses élémentaires, comme de la Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS), ou par Microsonde électronique, sur les différents composés du système. L'introduction de fer ne semble pas permettre de réduire la pression de synthèse.

Cependant, les synthèses réalisées sous hautes pressions ne sont pas adaptées à une application à grande échelle dans le domaine du stockage d'énergie, même si les propriétés électrochimiques de ces composés avaient été meilleures. Nous nous sommes donc focalisés sur l'exploration de systèmes en synthétisant des composés de structure de type CF, contenant du fer, à plus faibles pressions.

Chapitre 3

Étude des systèmes $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$

3.1 Introduction

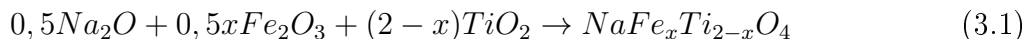
Le chapitre précédent nous a permis de voir qu'il était possible de jouer, dans une certaine mesure, avec la quantité de fer introduite dans la structure CF, en partant du composé NaMn_2O_4 . À l'issue de l'étude du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, il est apparu qu'aucune phase dans ce système ne pouvait être obtenue après une synthèse à pression ambiante. Il a donc été nécessaire d'explorer de nouveaux systèmes. Parmi les phases connues contenant déjà du fer, les phases NaFeTiO_4 , NaFeRuO_4 et NaFeSnO_4 peuvent être obtenues à pression ambiante (voir **Tableau 1.2**). Elles ont donc servi de point de départ de l'exploration de nouveaux systèmes, afin d'exploiter le haut potentiel du couple redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ pour l'application des batteries Na-ion. Dans ce chapitre, les systèmes $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ seront étudiés, pour lesquels le titane et le ruthénium sont substitués progressivement par le fer.

3.2 Étude du système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$

3.2.1 Méthodes de synthèse

Les synthèses des phases du système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ont été effectuées par voie solide à partir des précurseurs : Na_2O , TiO_2 (Ti^{4+}) (mélange anatase/rutile) et Fe_2O_3 . Les détails

de la préparation des précurseurs Na_2O et Fe_2O_3 se trouvent en **Annexe 1**. Après avoir été synthétisés, les précurseurs sont mélangés à la main dans un mortier, en boîte à gants, dans les proportions stœchiométriques suivantes :



Nous avons étudié différentes compositions visées : $x = 1$; 1,1 et 1,2.

Synthèses à pression ambiante et hautes température

Pour le composé NaFeTiO_4 , nous avons utilisé des conditions de synthèse similaires à celles rapportées dans la littérature. Le **Tableau 3.1** regroupe les conditions de synthèse rapportées dans la littérature, ainsi que les paramètres de maille pour le composé NaFeTiO_4 .

Température (°C)	Durée (heure)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
1) 850 2) 975	1) 12 2) 48	9,1717(2)	2,9641(1)	10,7390(2)	[57]
1) 850 2) 850	1) 12 2) 12	9,1699(2)	2,9634(1)	10,7366(2)	[83]

TABLE 3.1 – Conditions de synthèse et paramètres de maille, rapportés dans la littérature, pour l’obtention de la phase NaFeTiO_4 de structure de type CF. Sont reportées les températures et durées du traitement utilisé.

Pour les synthèses du composé NaFeTiO_4 , 200 mg du mélange de précurseurs sont placés dans un tube en or, de 6 mm de diamètre intérieur et d’environ 5 cm de hauteur, en boîte à gants, puis scellé à la flamme, hors boîte à gants, afin d’éviter toute volatilisation du sodium ou de l’oxygène. Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire, à l’ICMCB. Un premier traitement est effectué à pression ambiante à 750 °C pendant 12h. Puis, deux autres traitements sont effectués à pression ambiante, un à 850 °C pendant 12h, et le dernier à 950 °C, pendant 12h. Entre chaque traitement, un broyage intermédiaire de la poudre est effectué à la main, en boîte à gants, puis la poudre est replacée dans un tube en or, scellé de nouveau à la flamme.

Synthèses sous pression d’oxygène et hautes températures

Lorsque les ions Fe^{3+} vont être introduits dans les composés $\text{NaFe}_x^{3+}\text{M}_{2-x}^{4+}\text{O}_4$, les charges +3 vont augmenter et les charges +4 vont diminuer, ainsi, le degré d’oxydation moyen des métaux de transition sera inférieur à +3,5. Le défi, lors des synthèses de ces composés,

est de maintenir le degré d'oxydation moyen à $+3,5$ avec l'augmentation de la teneur en fer. Pour ce faire, nous avons exploré des voies de synthèse alternatives, permettant de travailler dans des conditions très oxydantes, afin d'oxyder les métaux de transition.

Alonso *et al.* ont utilisé des conditions de synthèse sous pression d'oxygène pour obtenir des composés de formule $R\text{NiO}_3$ (avec R = terre rare) de type pérovskite [84]. L'utilisation de la pression d'oxygène est nécessaire, dû à la difficulté à stabiliser les ions Ni^{3+} , dont le degré d'oxydation est peu stable. Cette difficulté à stabiliser les ions Ni^{3+} s'accroît lorsque la taille du cation de terres rares diminue. Par exemple, les composés SmNiO_3 ($r(\text{Sm}^{3+}) = 1,13 \text{ \AA}$) et EuNiO_3 ($r(\text{Eu}^{3+}) = 1,12 \text{ \AA}$) ont été obtenus à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 200 bars de pression d'oxygène, alors que la stabilisation de GdNiO_3 ($r(\text{Gd}^{3+}) = 1,11 \text{ \AA}$), nécessitant des conditions plus oxydantes, s'est faite à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 900 bars d'oxygène.

Pour les compositions visées $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$, nous avons donc réalisé les synthèses sous pression d'oxygène, afin de favoriser l'oxydation du fer, avec la stratégie de maintenir le degré d'oxydation moyen des métaux de transition à $+3,5$. Ces synthèses ont été faites à l'ICMCB. Pour les synthèses de ces composés, 100 mg du mélange de précurseurs sont pastillés en boîte à gants, sous 3 tonnes, à l'aide d'une pastilleuse de diamètre 8 mm. Les pastilles sont ensuite coupées en deux, puis placées dans des tubes en or (non scellés), de 6 mm de diamètre intérieur et d'environ 5 cm de hauteur. Les tubes sont placés dans un autoclave, fait d'un alliage de Ni-Ti, qui est ensuite relié à une bouteille d'oxygène gazeux par un circuit. Enfin, l'autoclave est placé dans un four. Le schéma du montage de l'expérience est représenté en **Figure 3.1**. En amont du traitement thermique, l'oxygène est introduit dans l'autoclave. Puis l'autoclave est fermé, étant ainsi hermétique, aucun gaz ne peut s'en échapper. Lors du traitement thermique, la pression augmente, du fait de l'augmentation de la température, d'environ deux fois celle introduite initialement dans le circuit. Un compresseur est utilisé lorsque nous voulons introduire une pression initiale supérieure à celle de la bouteille d'oxygène gazeux. Un premier traitement est effectué à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, à 100 bars, pendant 12h, pour $x = 1,1$ et à 690 bars pour $x = 1,2$. Un second traitement est effectué à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, à 250 bars, pendant 12h, pour $x = 1,1$ et à 800 bars pour $x = 1,2$. Les conditions de synthèse en pression, température et durée du traitement, pour chaque composition visée, sont résumées dans le **Tableau 3.2**. Nous avons effectué un broyage

intermédiaire des poudres en boîte à gants.

La pression et la température sont limitées lors des synthèses afin de préserver l'autoclave, du fait que la tenue mécanique de l'alliage de Ni-Ti se dégrade avec l'augmentation de ces dernières. Par exemple, pour une synthèse réalisée à 900 °C, la pression ne devra pas dépasser les 500 bars. Celle-ci peut être augmentée jusqu'à 1000 bars en abaissant la température de synthèse à 800 °C.

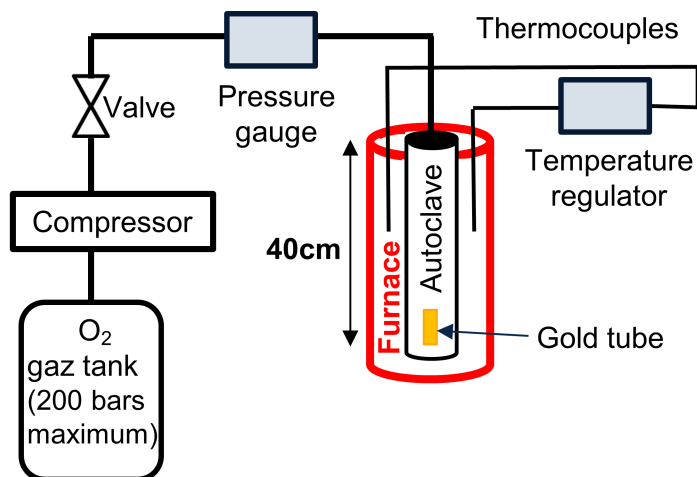


FIGURE 3.1 – Schéma du montage de la synthèse sous pression d'oxygène à l'ICMCB.

x visé	Température (°C)	Pression (bars)	Durée (heure)
1,1	1) 800 2) 800	1) 100 2) 250	1) 12 2) 12
1,2	1) 800 2) 800	1) 690 2) 800	1) 12 2) 12

TABLE 3.2 – Conditions de synthèse, sous pression d'oxygène et hautes températures, en pression, température et durée du traitement, pour les composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$.

3.2.2 Analyse de la pureté des phases $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les différents composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq x \leq 1,2$) sont représentés en **Figure 3.2**. Le composé NaFeTiO_4 de structure de type CF n'a pas été obtenu pur, même après trois traitements thermiques, contrairement à la littérature [57, 83]. Nous observons la présence d'un oxyde lamellaire, dont la formule chimique serait $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$, pour lequel la composition chimique exacte n'est pas connue et dont sa structure cristallise dans le groupe d'espace $R-3m$. S'agissant d'un oxyde de structure de

type O3 ($R\bar{3}m$), le taux de sodium serait compris entre 0,85 et 1. La stœchiométrie du composé de structure de type CF obtenu n'est donc pas exactement celle visée. Lorsque la teneur en fer augmente, pour $x > 1$, nous pouvons voir que la quantité d'oxyde lamellaire augmente dans le composé. Nous observons aussi la présence du précurseur Fe_2O_3 qui ne réagit plus et dont la quantité augmente avec l'augmentation de la teneur en fer visée dans la phase $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$.

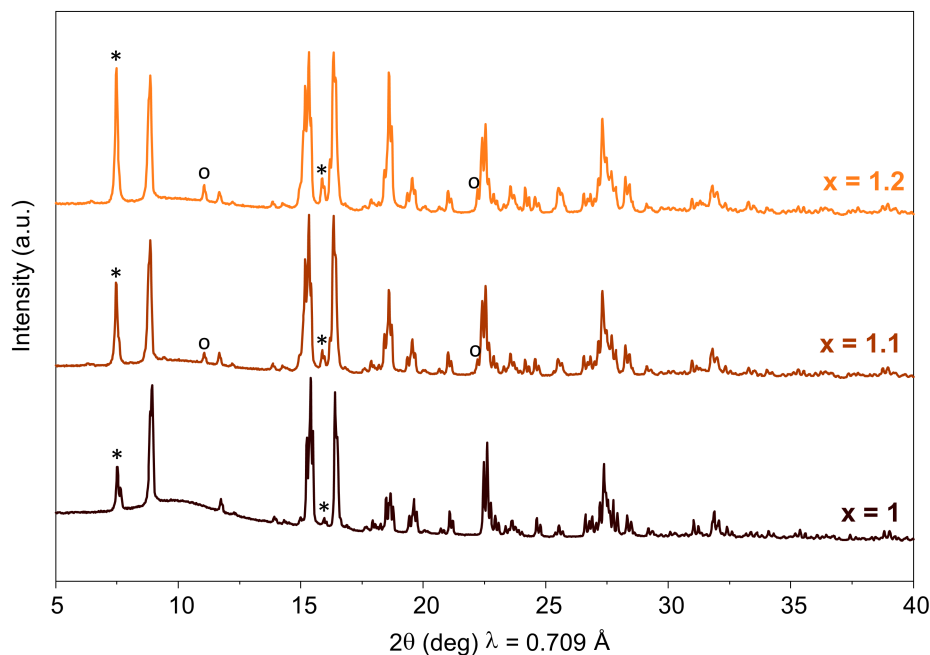


FIGURE 3.2 – Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ pour $1 \leq x \leq 1,2$, enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source au Mo), pour une gamme angulaire 2θ de $5 - 40^\circ$. Les pics de diffraction principaux des impuretés Fe_2O_3 et $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$ sont indiqués par un cercle et un astérisque, respectivement.

3.2.3 Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X

Des affinements de structure de type Rietveld ont été effectués à partir de ces diagrammes de diffraction des rayons X, pour les compositions visées $x = 1; 1,1$ et $1,2$, en utilisant le logiciel TOPAS. Nous avons considéré que les enceintes utilisées lors des synthèses en tube en or scellé et sous pression d'oxygène sont hermétiques et que par conséquent aucune volatilisation du sodium ou de l'oxygène n'a eu lieu. Pour toutes les phases prises en considération pour les affinements, les occupations de l'oxygène ont donc été fixées à 1. Concernant les phases de structure de type CF, le taux de sodium a été fixé à 1. Nous avons

considéré que les taux de fer et de titane étaient ceux visés pour chaque composition. Les occupations relatives du fer et du titane dans les sites M1 et M2 ont été affinées. Concernant l'oxyde lamellaire, sa structure a été affinée avec le groupe d'espace $R-3m$ (type O3). Comme évoqué précédemment, sa composition chimique serait $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$. Le taux de sodium a été fixé arbitrairement à $y = 0,85$ et afin d'équilibrer les charges, le taux de fer a été fixé à $z = 0,85$. Les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}) du sodium, des métaux de transition et de l'oxygène ont été affinés. À titre d'exemple, les résultats de l'affinement de la structure du composé NaFeTiO_4 sont présentés dans ce manuscrit. Le diagramme calculé par la méthode de Rietveld pour ce composé est représenté en **Figure 3.3**. Ceux pour les compositions visées $x = 1,1$ et $1,2$ sont représentés en **Annexe 4**. Les positions atomiques pour la phase NaFeTiO_4 de structure de type CF, sont regroupées dans le **Tableau 3.3**.

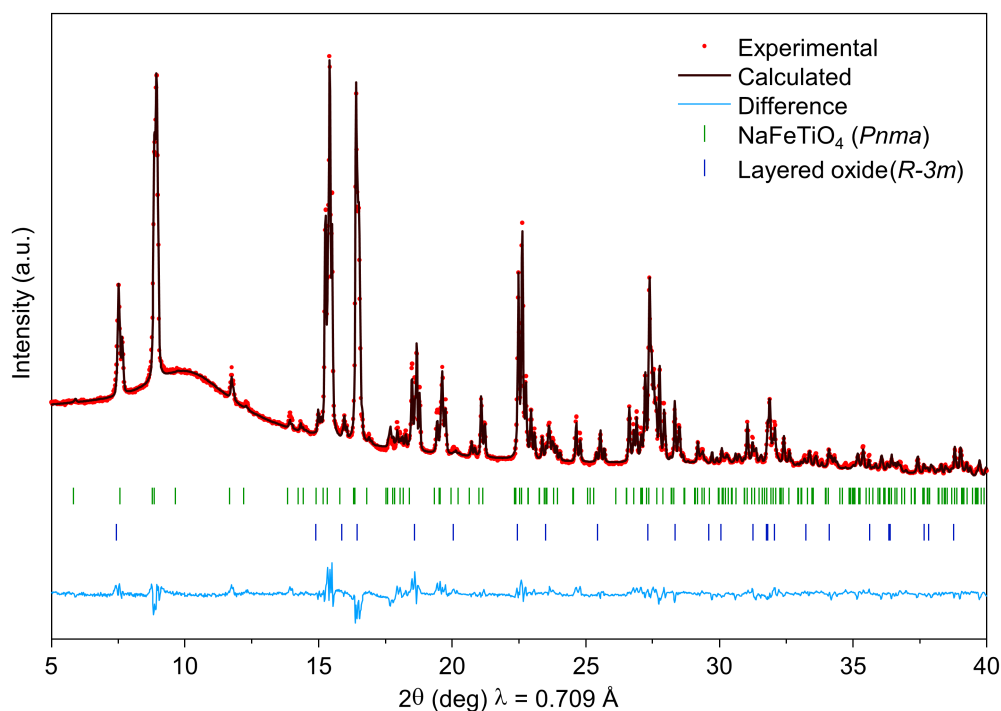


FIGURE 3.3 – Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé NaFeTiO_4 (points rouges), enregistré sur un diffractomètre du laboratoire (source au Mo), et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), en considérant les phases NaFeTiO_4 de structure de type CF ($Pnma$) et $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$ ($R-3m$).

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)						
Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$						
Paramètres de maille : $a = 9,173(2) \text{ \AA}$, $b = 2,964(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,736(3) \text{ \AA}$						
Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Na1	4c	0,244(6)	0,25	0,347(5)	1	2(1)
Fe1	4c	0,065(3)	0,25	0,112(2)	0,6(1)	1,2(4)
Ti1			0,25		0,4(1)	1,2(4)
Fe2	4c	0,084(3)	0,25	0,604(2)	0,4(1)	1,2(4)
Ti2			0,25		0,6(1)	1,2(4)
O1	4c	0,900(7)	0,25	0,513(7)	1	1,3(8)
O2	4c	0,976(9)	0,25	0,288(7)	1	1,3(8)
O3	4c	0,300(8)	0,25	0,648(7)	1	1,3(8)
O4	4c	0,071(8)	0,25	0,927(6)	1	1,3(8)

TABLE 3.3 – Positions atomiques pour la phase NaFeTiO_4 de structure de type CF ($Pnma$), déterminées par affinement de structure de type Rietveld, sur le diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur un diffractomètre du laboratoire (source Mo).

Les pourcentages massiques des trois phases présentes dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, ainsi que les facteurs de fiabilité Rwp des affinements de structure de type Rietveld, sont regroupés dans le **Tableau 3.4(a)**. Le pourcentage massique de la phase de structure de type CF diminue de façon quasi linéaire avec l'augmentation de la teneur en fer visée, indiquant vraisemblablement une limite de solubilité du fer dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$.

Les paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF et de l'oxyde lamellaire sont regroupés dans les **Tableaux 3.4(b)** et **(c)**. Les paramètres de maille de la phase NaFeTiO_4 de structure de type CF : $a = 9,173(2) \text{ \AA}$, $b = 2,964(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,736(3) \text{ \AA}$, sont les mêmes que ceux rapportés dans la littérature (voir **Tableau 3.1**). L'évolution des paramètres de maille, en fonction de la teneur en fer visée, est représentée en **Figure 3.4**. Les paramètres n'évoluent pas lorsque la teneur en fer visée augmente. Il semblerait donc que la composition de la phase de structure de type CF n'évolue pas avec l'augmentation de la teneur en fer visée. Nous pouvons donc conclure qu'il est impossible d'introduire davantage de fer dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et qu'une limite de solubilité du fer dans la structure serait atteinte pour une composition autour de NaFeTiO_4 .

Les paramètres de maille de l'oxyde lamellaire $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$: $a = 3,0 \text{ \AA}$ et $c = 16,3 \text{ \AA}$ correspondent bien à ceux d'une phase de type O3 ($R-3m$) et sont proches de ceux de NaFeO_2 [9]. La composition de l'oxyde lamellaire présent dans les composés est donc vraisemblablement riche en fer. Compte tenu de la composition des impuretés riches en fer,

il est probable que la phase de structure de type CF obtenue contient moins de fer que de titane. Par conséquent, elle serait vraisemblablement lacunaire en sodium afin d'équilibrer les charges. Néanmoins, des analyses élémentaires seraient nécessaires afin de confirmer la composition exacte de ce composé.

x visé	% _{massique} phase de structure de type CF	% _{massique} Oxyde lamellaire	% _{massique} Fe ₂ O ₃	Rwp (%)
1	93(1)	7(1)	0	3,13
1,1	81(2)	12(1)	7(1)	6,82
1,2	73(3)	18(2)	9(2)	8,99

Phase de structure de type CF			
x visé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1	9,173(2)	2,964(1)	10,736(3)
1,1	9,172(4)	2,963(1)	10,734(5)
1,2	9,174(6)	2,964(2)	10,735(7)

Oxyde lamellaire		
x visé	a (Å)	c (Å)
1	3,000(1)	16,39(1)
1,1	3,002(1)	16,34(1)
1,2	3,003(1)	16,33(1)

TABLE 3.4 – (a) Pourcentages massiques des phases présentes dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et facteurs de fiabilité Rwp et paramètres de maille des phases (b) $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF ($Pnma$) et (c) de l'oxyde lamellaire ($R-3m$), déterminés par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source Mo).

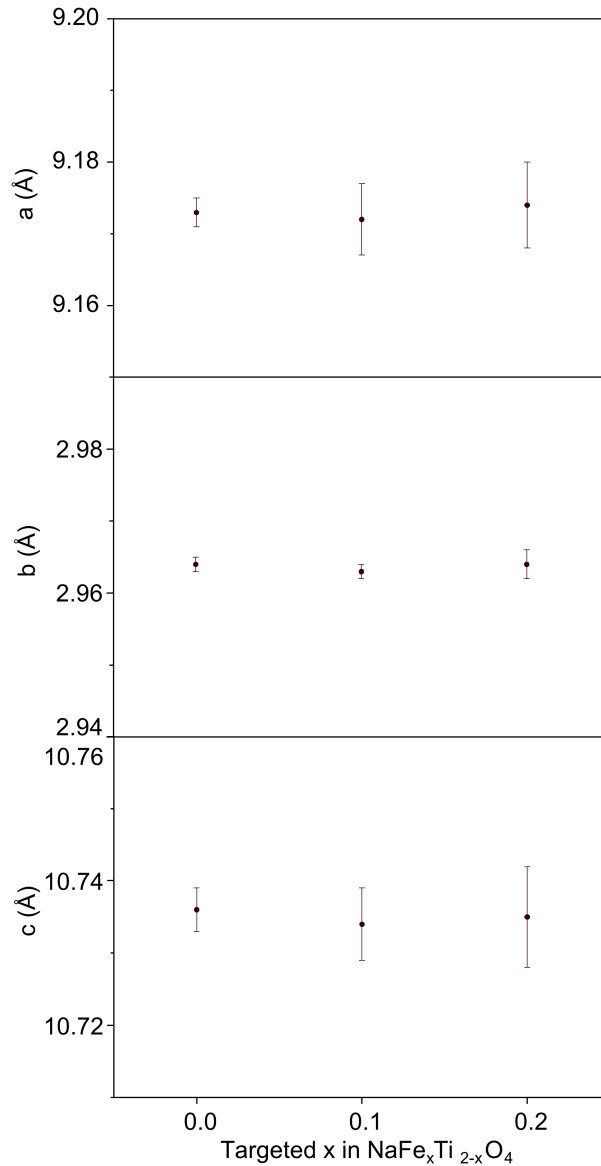


FIGURE 3.4 – Évolution des paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, en fonction de la teneur en fer visée.

3.2.4 Étude du degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X semblent montrer que la teneur en fer pour les compositions visées $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$ n'a pas augmenté et que leurs compositions réelles seraient proches de NaFeTiO_4 . Le degré d'oxydation du fer serait donc de +3 pour ces composés, malgré la synthèse des phases dans des conditions très oxydantes. Nous avons donc voulu vérifier la valence du fer par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe . Les poudres sont placées dans un porte échantillon, en boîte à gants, afin de limiter

au maximum le contact avec l'air. Chaque échantillon contient environ 6 mg/cm^2 de Fe. Les mesures ont été faites par Mathieu Duttine, à l'ICMCB, à l'aide d'un spectromètre Mössbauer de type Halder (à accélération constante), composé d'un vibreur doté d'une source radioactive (^{57}Co), émettrice de photons γ . Le porte échantillon est placé dans un cryostat à bain d'azote liquide (permettant d'enregistrer des mesures jusqu'à 100K). Le détecteur est de type photomultiplicateur. Les analyses des spectres et les affinements des paramètres hyperfins (déplacement isomérique (IS) δ , éclatement quadrupolaire (QS) Δ , déplacement quadrupolaire (QS) 2ε , champ magnétique hyperfin B_{hf} et largeur de raie à mi-hauteur (FWHM) Γ) ont été réalisés par Mathieu Duttine, par la méthode des moindres carrés en utilisant le logiciel WinNormos [85]. Les valeurs de déplacement isomérique sont données par rapport à $\alpha\text{-Fe}^0$ à température ambiante (295 K).

Les spectres obtenus par spectroscopie Mössbauer, mesurés à température ambiante (293 K), pour les compositions visées $x = 1; 1,1$ et $1,2$, sont représentés en **Figure 3.5**. Les valeurs des paramètres hyperfins pour les différents échantillons sont regroupées dans le **Tableau 3.5**. Pour NaFeTiO_4 , le spectre est constitué d'un doublet paramagnétique, avec un déplacement isomérique de $\delta = 0,38 \text{ mm/s}$ et un éclatement quadrupolaire de $\Delta = 0,51 \text{ mm/s}$, correspondant à des ions Fe^{3+} en environnement octaédrique [86]. Cette contribution correspond aux ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques de la phase de structure de type CF. Bien qu'il existe deux sites distincts que le fer peut occuper dans la phase de structure de type CF, il est impossible de distinguer ces deux sites qui possèdent un environnement cristallographique très proche. La contribution des ions Fe^{3+} en environnement octaédrique, présents dans l'oxyde lamellaire, ne peut pas être distinguée car les paramètres hyperfins sont très proches de ceux de la phase de structure de type CF, il est donc très difficile de dissocier les deux contributions provenant des deux phases. Pour $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$, nous observons un même doublet avec des paramètres hyperfins similaires, correspondant aux ions Fe^{3+} en environnement octaédrique de la phase de structure de type CF et de l'oxyde lamellaire. Nous remarquons aussi la présence d'un sextuplet avec un déplacement isomérique de $\delta = 0,37 \text{ mm/s}$ et un déplacement quadrupolaire de $2\varepsilon = -0,20 \text{ mm/s}$, correspondant à l'impureté Fe_2O_3 [87], qui a aussi été observée par DRX. Les pourcentages massiques de la phase Fe_2O_3 , déterminés par DRX, dans les composés $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$,

ont été ramenés à un pourcentage atomique de fer présent dans cette phase : 15 %_{atomique} dans le composé $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et 19 %_{atomique} dans le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$, qui sont très proches de ceux déterminés par spectroscopie Mössbauer (voir **Tableau 3.5**). Les quantités des phases déterminée par ces deux méthodes de caractérisation sont donc en bon accord.

Ces expériences n'ont pas révélé la présence d'ions Fe^{4+} quelle que soit la composition visée. Le signal caractéristique des ions Fe^{4+} , constitué d'un singulet ou d'un doublet avec un déplacement isomérique d'environ 0 mm/s, n'a pas été détecté (dans la limite de détection de la technique, qui est d'environ 1 %_{atomique}) [86, 88, 89]. Nous pouvons donc en conclure que le fer n'a pas été oxydé lors des synthèses sous pression d'oxygène, dans ces conditions en pression et température.

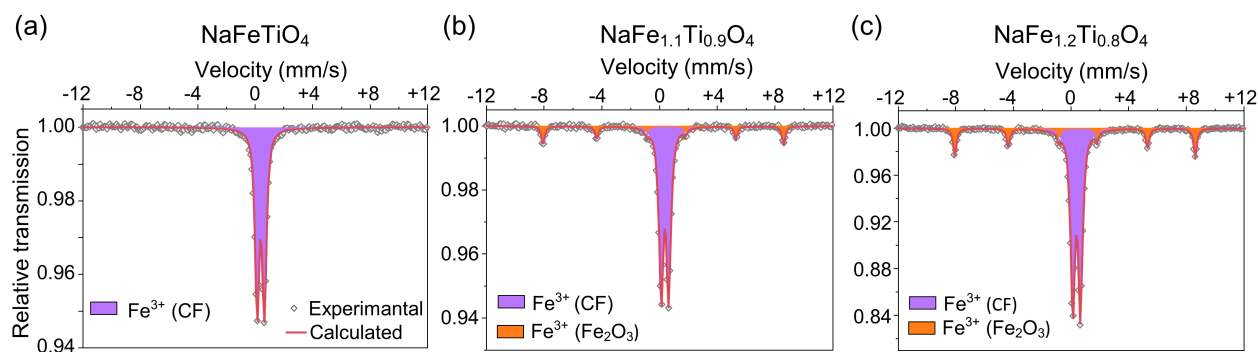


FIGURE 3.5 – Spectres Mössbauer, mesurés à température ambiante (293 K), des composés avec les compositions visées (a) NaFeTiO_4 , (b) $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et (c) $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$.

x visé	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ ou 2ε) (mm/s)	B_{hf} (T)	FWHM (Γ) (mm/s)	% _{atomique} des ions fer	Attribution
1	0,38(1)	0,51(1)	–	0,34(1)	100(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
1,1	0,375(2)	0,52(1)	–	0,35(1)	85(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
	0,37(1)	-0,20(1)	51,7(3)	0,27(1)	15(3)	Fe^{3+} : octaèdre Fe_2O_3
1,2	0,375(2)	0,53(1)	–	0,35(1)	80(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
	0,37(1)	-0,20(1)	51,8(3)	0,26(1)	20(3)	Fe^{3+} : octaèdre Fe_2O_3

TABLE 3.5 – Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer pour les composés avec les compositions visées NaFeTiO_4 , $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$.

3.2.5 Conclusion et perspectives

Cette étude nous a permis de conclure qu'il est impossible d'introduire du fer au delà de la composition $x > 1$ dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Les analyses Mössbauer nous ont permis de conclure que les ions Fe^{3+} ne s'oxydaient pas avec la méthode de synthèse sous

pression d'oxygène. Cela montre la difficulté à stabiliser le fer dans un état d'oxydation élevé. Les ions Ti^{4+} ne pouvant pas s'oxyder non plus, il est donc impossible de maintenir un degré d'oxydation moyen des métaux de transition à +3,5 en voulant introduire davantage de fer dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, pour $x > 1$. Nous supposons qu'il en serait de même avec le système $\text{NaFe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{O}_4$, où les ions Sn^{4+} ne peuvent pas s'oxyder à un état d'oxydation plus élevé. Ainsi, nous avons décidé d'explorer le système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, car plusieurs recherches ont montré qu'il était possible d'obtenir des états d'oxydation supérieurs à +IV pour le ruthénium (Ru^{5+} et Ru^{6+}), via des synthèses par voies solide [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Seules les phases NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 sont connues dans ce système [93].

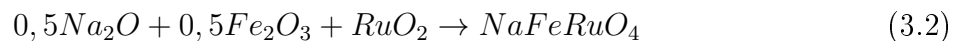
3.3 Étude du système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$

3.3.1 Méthodes de synthèse

Les synthèses des phases du système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ ont été effectuées par voie solide à partir des précurseurs : Na_2O , RuO_2 (Ru^{4+}) (99,9 %, Alfa Aesar), Fe_2O_3 (Fe^{3+}) et Na_2RuO_4 (Ru^{6+}). Les détails de la préparation de ces précurseurs se trouvent en **Annexe 1**. Après avoir été synthétisés, les précurseurs sont mélangés à la main dans un mortier, en boîte à gants.

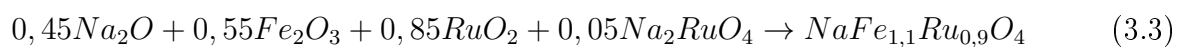
Synthèses à pression ambiante et hautes températures

Pour la composition visée $x = 1$, les précurseurs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques suivantes :



Pour les synthèses du composé NaFeRuO_4 , 200 mg du mélange de précurseurs sont placés dans un tube en or, de 6 mm de diamètre intérieur et d'environ 5 cm de hauteur, en boîte à gants, puis scellé à la flamme, hors boîte à gants. Un premier traitement thermique est effectué à pression ambiante à 850 °C pendant 12h. Puis, un second traitement thermique à pression ambiante est effectué à 950 °C pendant 100h. Nous avons effectué un broyage intermédiaire de la poudre à la main, en boîte à gants, puis la poudre est remplacée dans un tube en or, scellé de nouveau à la flamme.

Pour la composition visée $x = 1,1$, nous avons utilisé le précurseur Na_2RuO_4 , afin de compenser le déficit en oxygène. Les précurseurs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques suivantes :

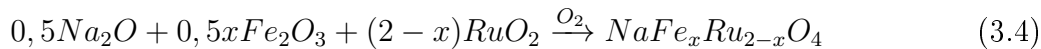


Les traitements thermiques ont été effectués dans les mêmes conditions que pour $x = 1$. Cependant, nous ne maîtrisons pas parfaitement la stœchiométrie du précurseur

Na_2RuO_4 . D'une part, ce précurseur est obtenu à base de Na_2O_2 (97 %, Sigma Aldrich) qui contient du Na_2O . De plus, le ruthénium pourrait se volatiliser pendant la synthèse de ce précurseur. Il est donc préférable d'utiliser des précurseurs dont la composition est maîtrisée.

Synthèses sous pression d'oxygène et hautes températures

Dans le but de favoriser l'oxydation des métaux de transition (vraisemblablement celle du ruthénium), afin de favoriser davantage l'insertion du fer dans la structure, pour les compositions visées $x = 1,2$; $1,3$ et $1,4$, les synthèses sous pression d'oxygène ont été considérées, comme pour le système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Les précurseurs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques suivantes :



Pour les synthèses de ces composés, 100 mg du mélange de précurseurs sont pastillés en boîte à gants, sous 3 tonnes, à l'aide d'une pastilleuse de diamètre 8 mm. Les pastilles sont ensuite coupées en deux, puis placées dans des tubes en or (non scellés), de 6 mm de diamètre intérieur et d'environ 5 cm de hauteur. Pour $x = 1,2$ et $1,3$, un traitement thermique de 24h a été effectué à 900 °C, sous une pression d'oxygène de 310 bars et 510 bars, respectivement. Pour $x = 1,4$, la température de synthèse a été abaissée afin d'augmenter la pression d'oxygène, permettant de favoriser l'oxydation des métaux de transition. L'échantillon a été chauffé à 700 °C, sous 885 bars, pendant 24h. Les conditions de synthèse en pression, température et durée du traitement, pour chaque composition visée, sont résumées dans le **Tableau 3.6**. Ces synthèses sous pression d'oxygène permettent d'obtenir les phases de structure de type CF beaucoup plus facilement que par traitement thermique classique : 24h au lieu de 100h, la réactivité est donc grandement améliorée.

x visé	Température (°C)	Pression (bars)	Durée (heure)
1,2	900	310	24
1,3	900	510	24
1,4	700	885	24

TABLE 3.6 – Conditions de synthèse, sous pression d'oxygène et hautes températures, en pression, température et durée du traitement, pour les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}$.

3.3.2 Analyse de la composition des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Analyse de la pureté des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Les poudres noires, obtenues après traitement, sont récupérées en boîte à gants et broyées de nouveau à la main. Des capillaires de 0,3 mm de diamètre, en verre borosilicaté, ont été remplis avec les échantillons en boîte à gants sous argon, puis scellés à la flamme. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées, dans un premier temps, sur un diffractomètre du laboratoire D8 Discover (Bruker) avec une source au molybdène. Puis, nous avons pu faire faire des mesures de diffraction des rayons X au synchrotron Soleil, sur la ligne de lumière CRISTAL. Les acquisitions ont été collectées avec une source $\lambda = 0,514 \text{ \AA}$ (taille du faisceau : $450 \times 30 \text{ \mu m}^2$). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur MYTHEN. Les mesures ont été faites sur une gamme 2θ de $0 - 60^\circ$, dans des conditions ambiantes.

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les différents échantillons sont représentés en **Figure 3.6**. Pour les compositions visées $1 \leq x \leq 1,3$, les échantillons sont obtenus quasiment purs, avec la présence des impuretés RuO_2 et Fe_2O_3 . Lorsque la teneur en fer visée augmente, pour $x = 1,4$, la quantité d'impuretés liées au fer augmente fortement. Nous observons une augmentation de la quantité du précurseur Fe_2O_3 qui ne réagit plus, ainsi que la formation d'un oxyde lamellaire, dont la formule chimique serait $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ru}_{1-z}\text{O}_2$, pour lequel la composition chimique exacte n'est pas connue. Cet oxyde lamellaire serait vraisemblablement riche en fer car il apparaît lorsque la teneur en fer dans la phase de structure de type CF atteint une limite supérieure. Sa structure cristallisant dans le groupe d'espace $R-3m$, le taux de sodium serait compris entre 0,85 et 1.

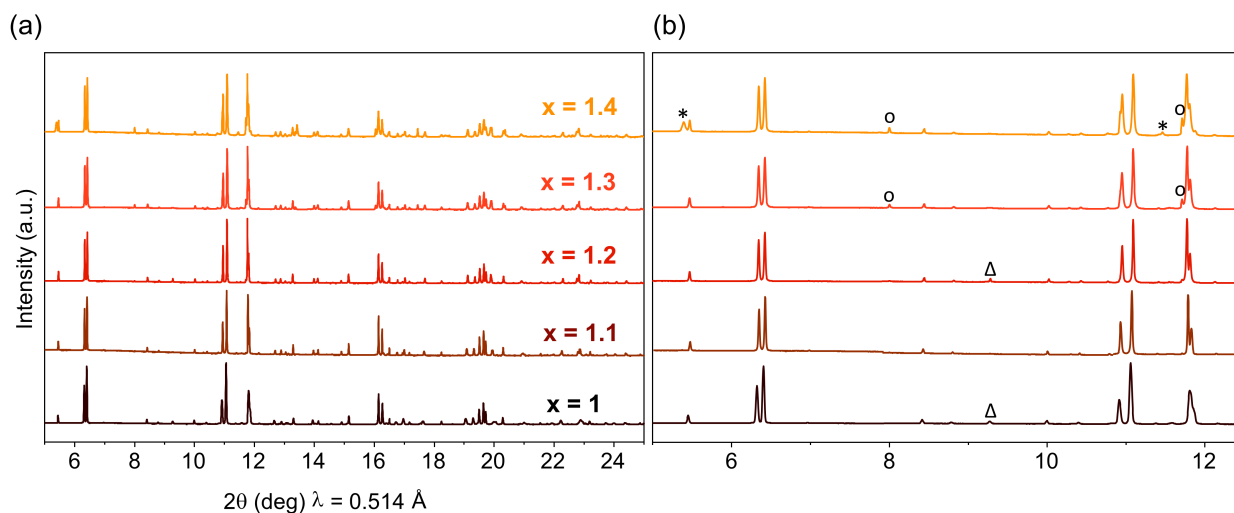


FIGURE 3.6 – Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ pour $1 \leq x \leq 1,4$, enregistrés sur la ligne CRISTAL (synchrotron Soleil), pour une gamme angulaire 2θ (a) de $5 - 25^\circ$ et (b) plus restreinte de $5 - 12,6^\circ$. Les pics de diffraction principaux des impuretés RuO_2 , Fe_2O_3 et $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ru}_{1-z}\text{O}_2$ sont indiqués par un triangle, un cercle et un astérisque, respectivement.

Analyse élémentaire par la microsonde de Castaing

Afin de déterminer les compositions exactes des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, nous avons effectué des analyses élémentaires avec la technique de la microsonde de Castaing, au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing, avec l'aide de Philippe De Parseval.

Des images préliminaires ont été effectuées par MEB, afin de connaître la morphologie et la taille des particules primaires dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF. Elles ont été réalisées par Sonia Buffière, à l'ICMBCB, pour les composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, avec un MEB JEOL 6700F. Les échantillons ont été recouverts d'une couche de platine (Pt) de 1 nm. Les images sont représentées en **Figure 3.7**. Le composé NaFeRuO_4 , synthétisé à pression ambiante et haute température (950°C) pour 100h, possède des particules en forme de bâtonnet longues et facettées. Leur largeur est d'environ $2\ \mu\text{m}$ et la longueur pouvant aller jusqu'à une vingtaine de micromètre. Le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, synthétisé sous pression d'oxygène (310 bars) et haute température (900°C) pour 24h, possède quant à lui des particules plus aplaties, de l'ordre du micromètre. La taille des particules est très dispersée pouvant atteindre les $4\ \mu\text{m}$. Le fait que le traitement thermique pour NaFeRuO_4 ait été effectué à plus haute température et pour une durée plus longue, a certainement permis une croissance cristalline plus importante que pour $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$.

Pour les deux composés, des éclats de particules sont observés, pouvant correspondre à des éclats des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, ou des impuretés RuO_2 et Fe_2O_3 .

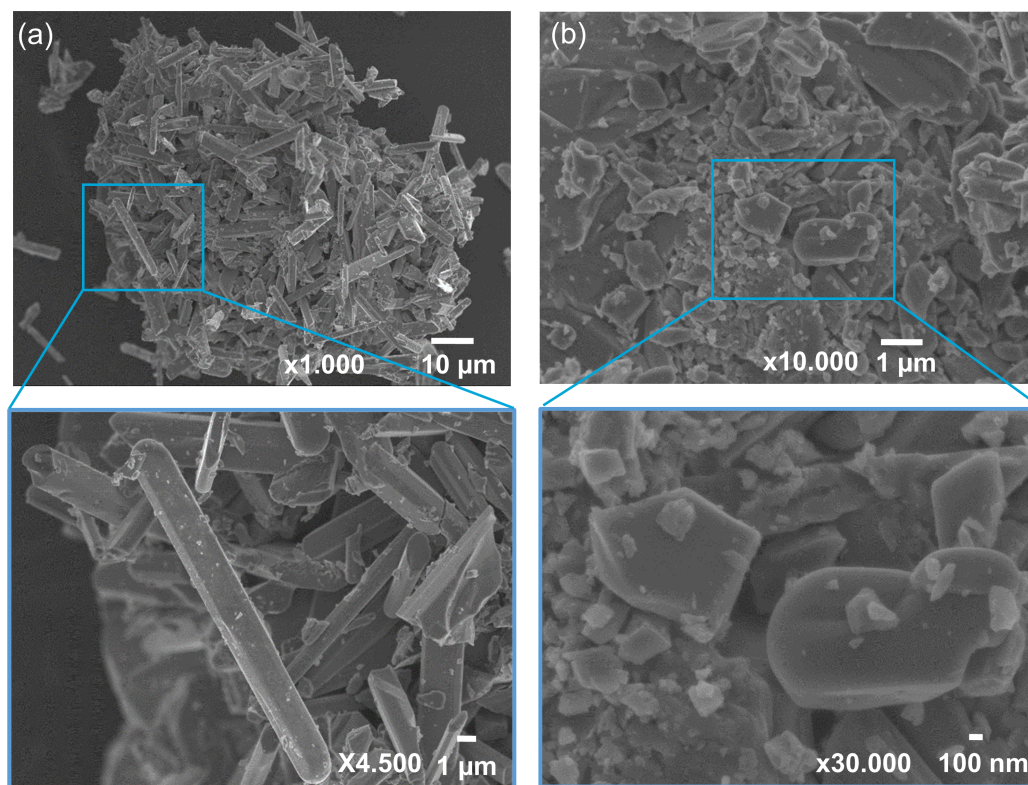


FIGURE 3.7 – Images MEB des composés (a) NaFeRuO_4 et (b) $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, de structure de type CF. L'échelle de grossissement est plus importante pour le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, qui possède des particules plus petites.

La microsonde de Castaing est basée sur la spectroscopie de fluorescence des rayons X. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons de haute énergie (source à filament de tungstène), ainsi, les atomes de l'échantillon excités émettent des rayons X lorsqu'ils retournent à leur état fondamental. L'énergie du photon X généré est caractéristique des transitions électroniques de l'atome. Ces rayons X sont ensuite détectés par un détecteur, puis analysés pour déterminer la concentration des éléments présents dans l'échantillon. Les éléments légers (B, C, N, O) émettent des photons X de faible énergie, qui sont facilement absorbés par les autres atomes. De ce fait, les intensités des raies émises par les éléments légers sont de faible intensité, leur détection et leur quantification sont très difficiles. Pour nos échantillons, seuls les cations sont dosés, la quantité d'oxygène est, quant à elle, déduite par stœchiométrie et en fonction de la valence hypothétique des métaux de transition. La microsonde de Castaing est une technique qui permet d'analyser des échantillons à une échelle

microscopique, avec une résolution spatiale élevée.

Les échantillons ont été mis sous forme de pastille de 3 mm de diamètre, en boîte à gants. Afin de limiter au maximum la possible détérioration des composés, nous n'avons pas effectué de polissage sur nos échantillons car ceux-ci ne sont vraisemblablement pas stables au contact de l'air. Les pastilles ont été recouvertes d'une couche de carbone par vaporisation, afin d'améliorer la conductivité électrique. La volume du faisceau étant de $1 \mu\text{m}^3$, cela nous a permis d'analyser des particules primaires isolées car leur taille est bien supérieures à celle du faisceau, et ainsi d'ignorer les particules attribuées à des impuretés, sous forme de petits éclats. Ainsi, les compositions obtenues correspondent à celles de la phase de structure de type CF, et non à l'ensemble de la poudre (comme mesuré par diffraction des rayons X). Nous avons choisi une trentaine de particules par échantillon, afin d'obtenir une moyenne représentative de l'échantillon. La quantité de sodium, ainsi que le ratio Fe/Ru dans les échantillons sont reportés en **Figure 3.8**.

Comme attendu, les teneurs en sodium sont autour de 1 mole par unité formulaire, pour chaque échantillon, à l'exception du composé $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ru}_{0,9}\text{O}_4$, dont le taux de sodium est légèrement supérieur à 1. Cela peut s'expliquer par l'utilisation du précurseur Na_2RuO_4 pour synthétiser ce composé. Comme évoqué dans la partie 3.3.1, ce précurseur a été synthétisé à partir de Na_2O_2 , dont la teneur en sodium n'est pas totalement contrôlée car il contient une impureté de Na_2O . Ces résultats confirment que les synthèses en tube en or scellé à haute température et pression ambiante, ainsi que les synthèses sous pression d'oxygène dans une enceinte fermée empêchent la volatilisation du sodium (provenant du précurseur Na_2O), permettant de conserver la bonne stœchiométrie. Pour les compositions visées $1 \leq x \leq 1,3$, les ratios Fe/Ru des composés obtenus sont très proches de ceux visées. En considérant que la structure de type CF n'est pas lacunaire en oxygène, nous pouvons en déduire que le degré d'oxydation moyen reste égal à $+3,5$ malgré la substitution des ions Ru^{4+} par les ions Fe^{3+} dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, pour $1 \leq x \leq 1,3$. Cependant, pour le composé avec la composition visée $\text{NaFe}_{1,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_4$, la teneur en fer, au sein des particules du composé de structure de type CF, est inférieure à celle visée et le ratio Fe/Ru se trouve proche de celui du composé avec la composition $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$. Pour conclure, le fer est inséré dans la structure jusqu'à $x = 1,3$, qui semble donc être la composition limite atteinte dans les

conditions de synthèse utilisées.

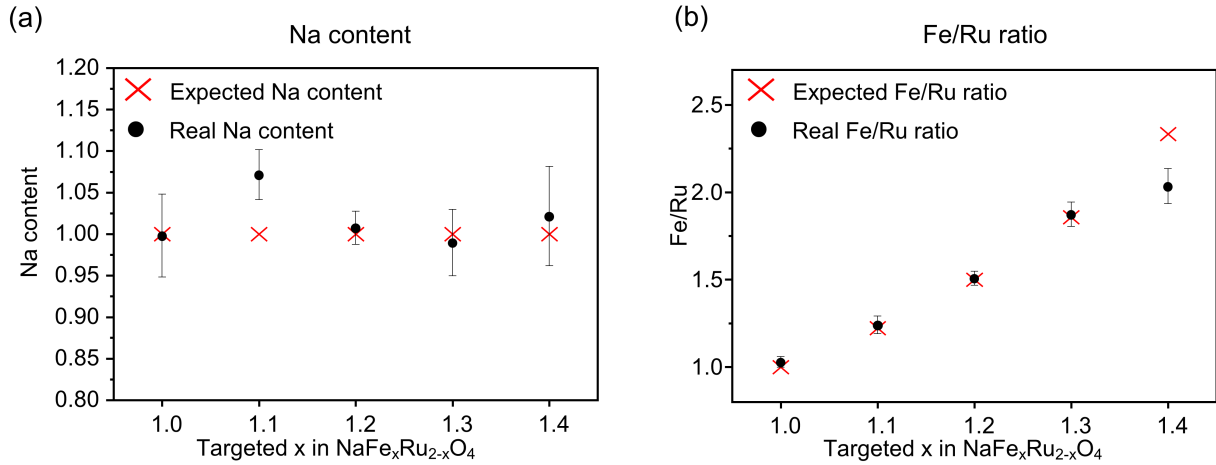


FIGURE 3.8 – (a) Taux de sodium réel et (b) ratio réel Fe/Ru, dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, obtenus par microsonde de Castaing.

3.3.3 Analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X

Des affinements de structure de type Rietveld ont été effectués à partir de ces diagrammes de diffraction des rayons X, pour les compositions visées $x = 1 ; 1,1 ; 1,2 ; 1,3$ et $1,4$, en utilisant le logiciel TOPAS. Pour toutes les phases prises en considération pour les affinements, les occupations de l'oxygène ont été fixées à 1. Concernant les phases de structure de type CF, nous avons considéré que les compositions des phases étaient celles déterminées par microsonde de Castaing. Le taux de sodium a été fixé à 1, même pour l'échantillon avec la composition $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ru}_{0,9}\text{O}_4$. Les occupations relatives du fer et du ruthénium dans les sites M1 et M2 ont été affinées. Concernant l'oxyde lamellaire, pour $x = 1,4$, sa structure a été affinée avec le groupe d'espace $R-3m$ (type O3). Comme évoqué précédemment, sa composition chimique serait $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ru}_{1-z}\text{O}_2$, riche en fer. Le taux de sodium a été fixé arbitrairement à $y = 0,85$ et afin d'équilibrer les charge le taux de fer a été fixé à $z = 0,85$. Les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}) du sodium, des métaux de transition et de l'oxygène ont été affinés. À titre d'exemple, les résultats de l'affinement de la structure du composé NaFeRuO_4 sont présentés dans ce manuscrit. Le diagramme calculé par la méthode de Rietveld pour ce composé est représenté en **Figure 3.9**. Ceux pour les compositions visées $x = 1,1 ; 1,2 ; 1,3$ et $1,4$ sont représentés en **Annexe 5**. Les positions atomiques pour

la phase NaFeRuO_4 de structure de type CF sont regroupées dans le **Tableau 3.7**. Celles des phases de structure de type CF avec les compositions visées $x = 1,1; 1,2; 1,3$ et $1,4$ sont représentées en **Annexe 6**.

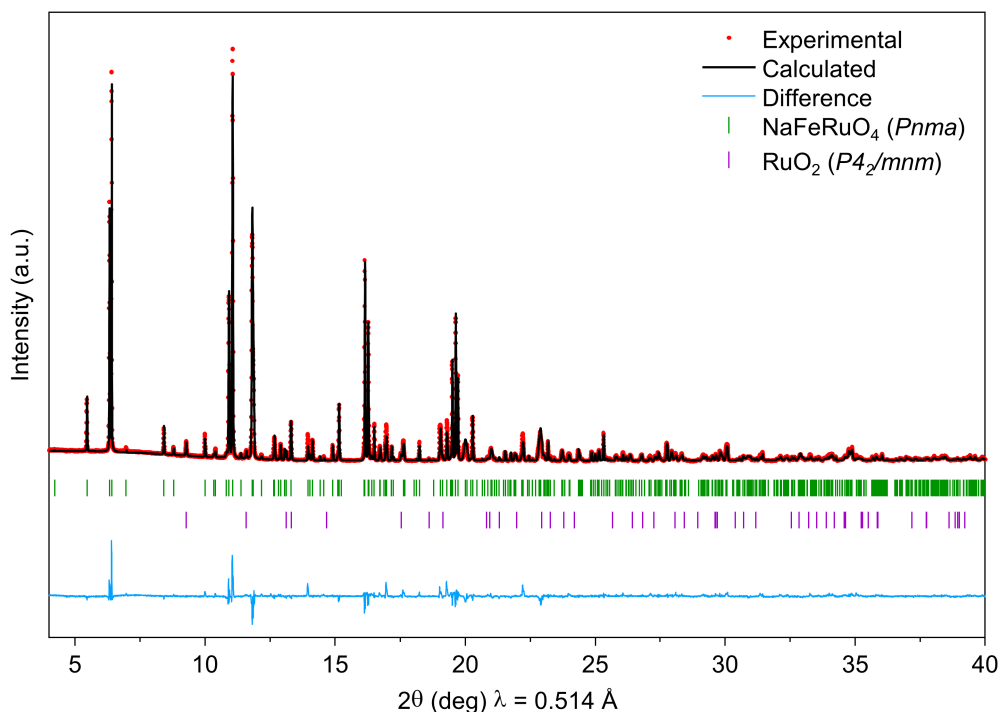


FIGURE 3.9 – Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé NaFeRuO_4 (points rouges), et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), en considérant les phases de structure de type CF ($Pnma$) et RuO_2 ($P4_2/mnm$).

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)						
Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$						
Paramètres de maille : $a = 9,2005(5)$ Å, $b = 2,9595(3)$ Å et $c = 10,8094(6)$ Å						
Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	B_{iso} (Å ²)
Na1	4c	0,243(4)	0,25	0,347(4)	1	0,9(9)
Fe1	4c	0,061(1)	0,25	0,115(1)	0,54(4)	1,0(2)
Ru1			0,25		0,46(4)	
Fe2	4c	0,084(1)	0,25	0,604(1)	0,46(4)	1,0(2)
Ru2			0,25		0,54(4)	
O1	4c	0,889(5)	0,25	0,514(5)	1	0,8(6)
O2	4c	0,968(6)	0,25	0,295(5)	1	0,8(6)
O3	4c	0,308(6)	0,25	0,652(5)	1	0,8(6)
O4	4c	0,062(6)	0,25	0,930(4)	1	0,8(6)

TABLE 3.7 – Positions atomiques pour la phase NaFeRuO_4 de structure de type CF ($Pnma$), déterminées par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur la ligne CRISTAL (synchrotron Soleil).

Les pourcentages massiques des quatre phases présentes dans les composés, ainsi que les facteurs de fiabilité Rwp des affinements de structure de type Rietveld, sont regroupés dans le **Tableau 3.8(a)**. De manière générale, les facteurs de fiabilité Rwp sont très faibles pour les différents composés, impliquant que l'accord entre les diagrammes expérimentaux et calculés est généralement très bon.

Pour les compositions visées $1 \leq x \leq 1,3$, les phases de structure de type CF sont obtenues quasiment pures avec moins de 8 %_{massique} d'impuretés. En revanche, le composé avec la composition visée $x = 1,4$ contient 18 %_{massique} d'impuretés (Fe_2O_3 et un oxyde lamellaire $\text{Na}_y\text{Fe}_z\text{Ru}_{1-z}\text{O}_2$).

Les paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF sont regroupés dans le **Tableau 3.8(b)**. Les paramètres de la phase NaFeRuO_4 de structure de type CF : $a = 9,2005(5)$ Å, $b = 2,9595(3)$ Å et $c = 10,8094(6)$ Å sont très proches de ceux rapportés dans la littérature : $a = 9,21(8)$ Å, $b = 2,95(6)$ Å et $c = 10,84(8)$ Å [93]. Les paramètres de maille de l'oxyde lamellaire : $a = 3,0089(5)$ Å et $c = 16,374(4)$ Å correspondent bien à ceux d'une phase de type O3 ($R-3m$) et sont proches de ceux de NaFeO_2 [9].

x visé	% _{massique} phase de structure de type CF	% _{massique} RuO_2	% _{massique} Fe_2O_3	% _{massique} Oxyde lamellaire	Rwp (%)
1	98,7(3)	1,3(3)	0	0	1,45
1,1	100	0	0	0	1,04
1,2	97,4(2)	0,8(1)	1,8(2)	0	0,85
1,3	92,6(3)	0,9(2)	6,5(3)	0	0,83
1,4	82,5(5)	0	9,0(4)	8,5(3)	1,02

x visé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1	9,2005(5)	2,9595(3)	10,8094(6)
1,1	9,1890(3)	2,9689(1)	10,7876(4)
1,2	9,1738(3)	2,9766(1)	10,7704(3)
1,3	9,1738(3)	2,9758(1)	10,7719(4)
1,4	9,1733(4)	2,9780(1)	10,7688(5)

TABLE 3.8 – (a) Pourcentages massiques des phases présentes dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ et facteurs de fiabilité Rwp et (b) paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF ($Pnma$), déterminés par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur la ligne CRISTAL (synchrotron Soleil).

Évolution des paramètres de maille phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

L'évolution des paramètres de maille, en fonction de la teneur en fer visée, est représentée en **Figure 3.10**. Les paramètres a et c diminuent avec l'augmentation de la teneur en fer et le paramètre b , quant à lui, augmente légèrement. Nous constatons que les paramètres de maille atteignent tous un plateau à partir de $x = 1,2$. Nous nous attendions à ce que l'évolution des paramètres de maille suive une loi de Vegard jusqu'à la composition $x = 1,3$ (composition limite déterminée par les analyses effectuées avec la microsonde de Castaing).

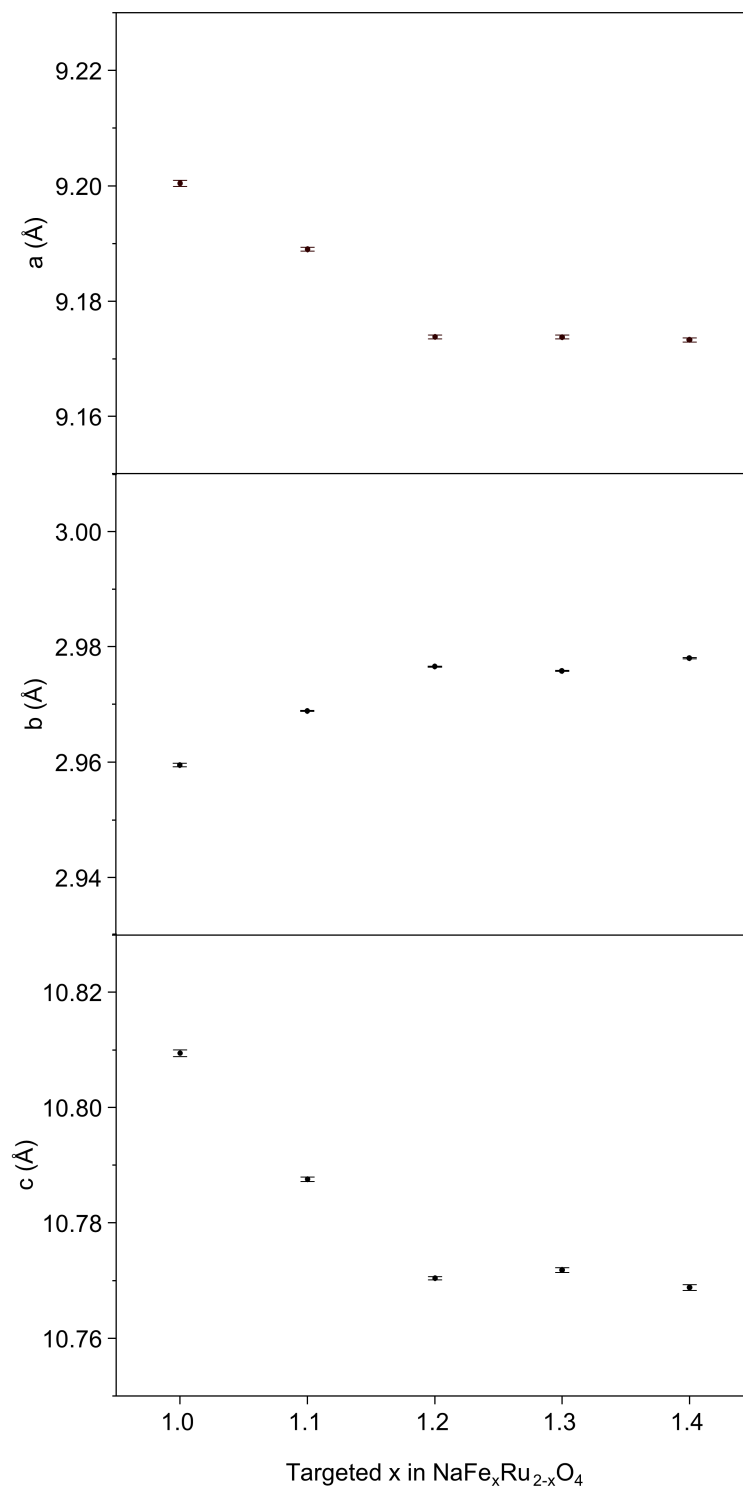


FIGURE 3.10 – Évolution des paramètres de maille de la phase de structure de type CF ($Pnma$) des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, en fonction de la teneur en fer visée.

Évolution des longueurs de liaison dans les phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Afin de mieux comprendre l'influence de l'introduction du fer sur la variation des paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, nous avons étudié

l'évolution des longueurs de liaison M -O des octaèdres MO_6 , en fonction de la teneur en fer. Les longueurs de liaison M -O des octaèdres ont été déterminées à partir des modèles structuraux obtenus par les affinements de type Rietveld. L'évolution de la moyenne des longueurs de liaison M -O, en fonction de la teneur en fer visée, est représentée en **Figure 3.11(b)**. La moyenne des longueurs M -O augmente dès lors que la teneur en fer visée augmente, puis atteint un palier pour $x = 1,2$. Cette augmentation de la distance moyenne M -O est cohérente avec l'augmentation du paramètre de maille b , les octaèdres MO_6 étant liés par arêtes communes selon cet axe. Les paramètres a et c ne sont, quant à eux, pas impactés par l'augmentation de la distance moyenne M -O, car les octaèdres MO_6 sont liés par sommets communs selon ces axes. Ils possèdent ainsi une plus grande flexibilité de mouvement au sein de la structure, dépendant de l'angle entre les liaisons $M1$ -O et $M2$ -O.

Néanmoins, nous n'expliquons pas pourquoi la distance moyenne M -O augmente dès lors que la teneur en fer visée augmente. En effet, lorsque la teneur en fer augmente dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, nous supposons que les ions Ru^{4+} s'oxydent en ions Ru^{5+} et que le fer reste au degré d'oxydation $+3$, menant ainsi à une légère diminution du rayon ionique moyen des métaux de transition, comme indiqué dans le **Tableau 3.9**. Lorsque les longueurs M -O augmentent, nous observons simultanément une diminution de la distance moyenne Na-O , comme représenté en **Figure 3.11(c)**. Cette diminution du volume du polyèdre NaO_8 pourrait expliquer la diminution des paramètres a et c , avec l'augmentation de la teneur en fer visée.

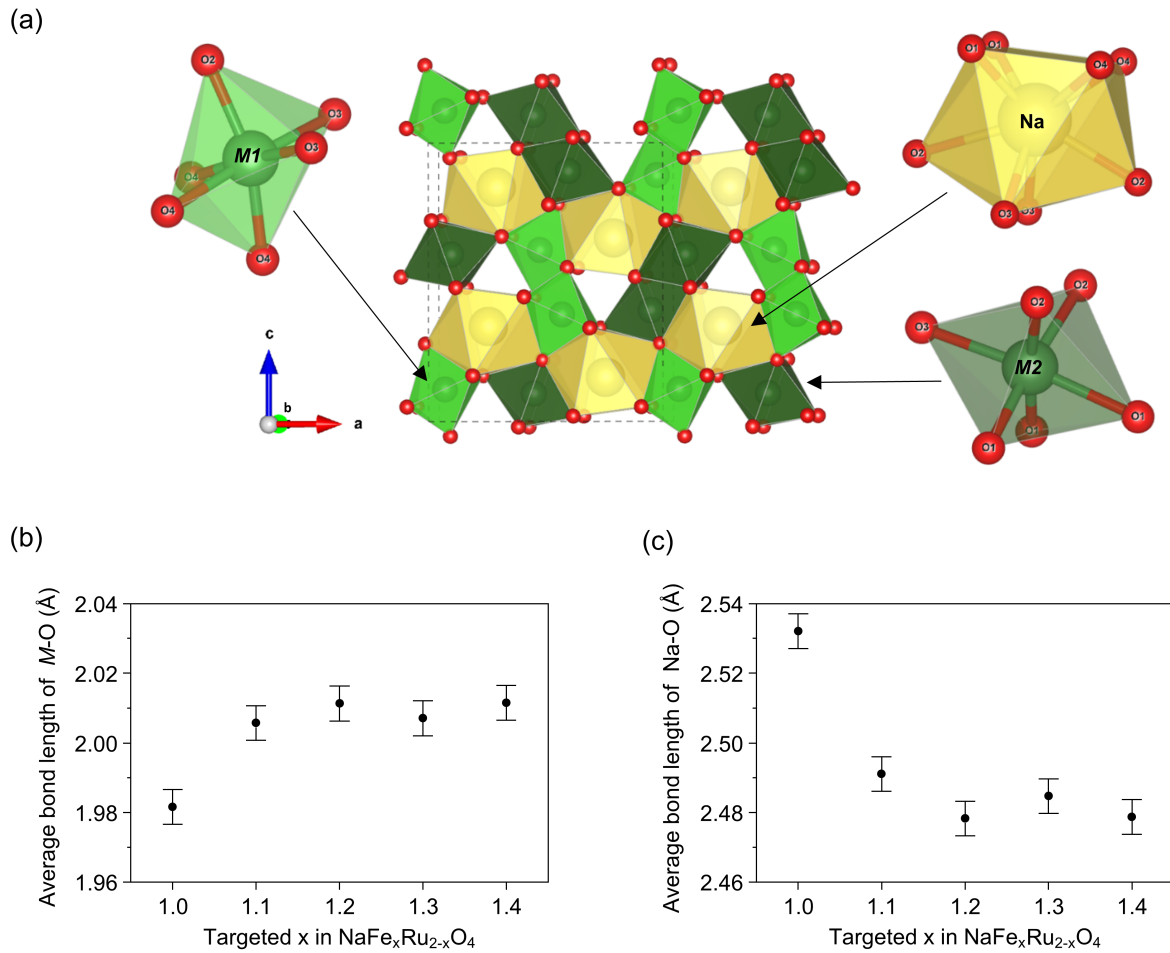


FIGURE 3.11 – (a) Représentation des octaèdres $M1O_6$ et $M2O_6$ dans la structure de type CF des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$. Évolution de la moyenne des longueurs de liaison, en fonction de la teneur en fer visée, de (b) $M-O$ des octaèdres MO_6 et (c) Na-O , dans les structures de type CF des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$.

x visé	Degré d'oxydation des métaux de transition	Rayon ionique moyen des métaux de transition (Å)
1	$\text{NaFe}^{3+}\text{Ru}^{4+}\text{O}_4$	0,635
1,1	$\text{NaFe}_{1,1}^{3+}\text{Ru}_{0,8}^{4+}\text{Ru}_{0,1}^{5+}\text{O}_4$	0,634
1,2	$\text{NaFe}_{1,2}^{3+}\text{Ru}_{0,6}^{4+}\text{Ru}_{0,2}^{5+}\text{O}_4$	0,633
1,3	$\text{NaFe}_{1,3}^{3+}\text{Ru}_{0,4}^{4+}\text{Ru}_{0,3}^{5+}\text{O}_4$	0,632
1,4	$\text{NaFe}_{1,4}^{3+}\text{Ru}_{0,2}^{4+}\text{Ru}_{0,4}^{5+}\text{O}_4$	0,631

TABLE 3.9 – Degré d'oxydation supposé des métaux de transition en fonction de la teneur en fer dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ et rayon ionique moyen des métaux de transition correspondant, avec : $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,65 \text{ \AA}$, $r(\text{Ru}^{4+}) = 0,62 \text{ \AA}$, $r(\text{Ru}^{5+}) = 0,57 \text{ \AA}$ et $r(\text{Ru}^{6+}) < r(\text{Ru}^{5+})$ [40].

Occupation du fer et du ruthénium dans les sites octaédriques

Comme évoqué dans les chapitres précédents, les métaux de transition de la structure de type CF occupent de manière aléatoire les sites octaédriques M1 et M2. En théorie, si l'occupation des métaux de transition était totalement aléatoire, le taux d'occupation du fer est censé être le même dans le site M1 que dans le site M2, et de même pour le ruthénium. Les taux d'occupation du fer et du ruthénium dans les sites M1 et M2 ont été affinés par méthode de Rietveld pour chaque composition visée. Les pourcentages de la différence du taux d'occupation réel (valeur affinée) et théorique (occupation aléatoire) du fer dans les sites M1 et M2 sont représentés en **Figure 3.12**. Nous constatons que pour toutes les compositions, le taux d'occupation du fer est d'environ +8 % dans le site M1 et d'environ -8 % dans le site M2. Cela signifie qu'il y aurait une légère occupation préférentielle par le fer dans le site M1 et par conséquent par le ruthénium dans le site M2.

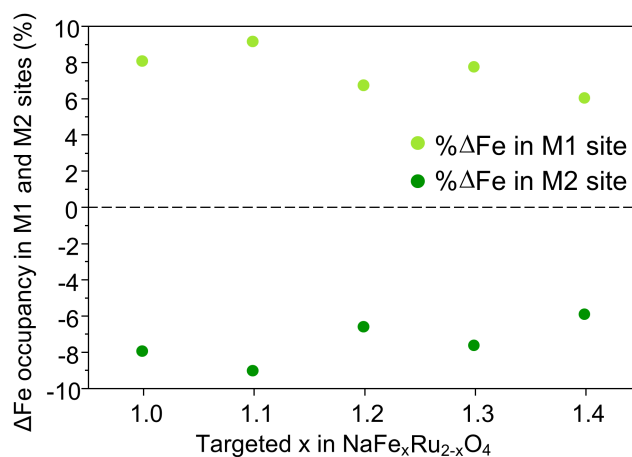


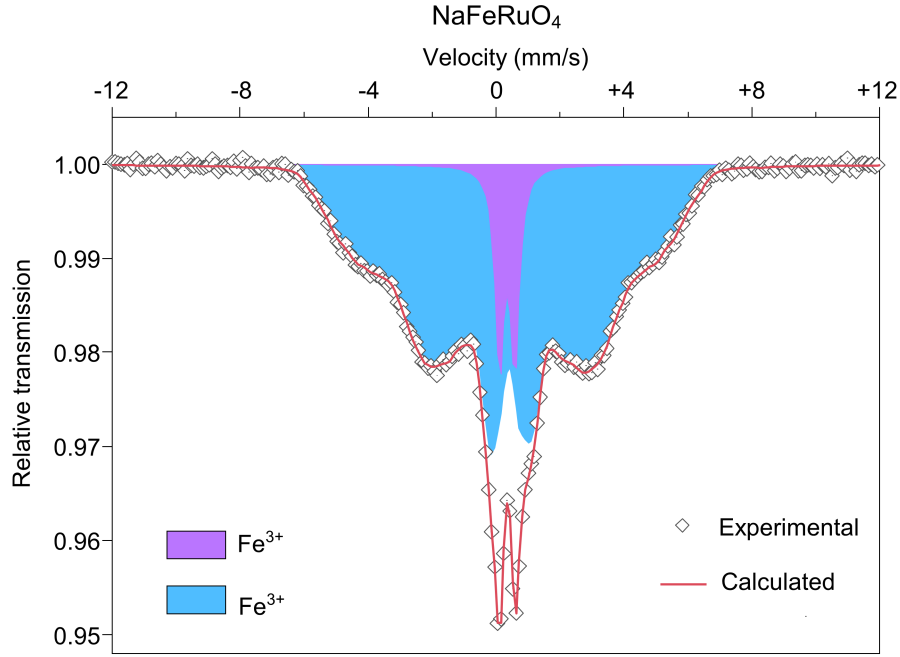
FIGURE 3.12 – Occupation du fer dans les sites octaédriques M1 et M2 dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$. Les pourcentages de la différence du taux d'occupation réel et théorique du fer dans les sites M1 et M2 sont représentés en vert clair et en vert foncé, respectivement. La ligne en pointillée représente le taux d'occupation théorique du fer, si les sites octaédriques étaient occupés de manière aléatoire par le fer.

3.3.4 Étude du degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

Selon les analyses effectuées avec la microsonde de Castaing, il semblerait que nous ayons réussi à introduire du fer dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ jusqu'à la composition $x = 1,3$. En considérant que les stœchiométries sont les bonnes et afin de respecter l'électroneutralité,

les métaux de transitions s'oxydent donc lors des synthèses utilisées pour $x = 1,1; 1,2$ et $1,3$. Nous avons voulu étudier le degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe , pour les compositions $x = 1; 1,1; 1,2$ et $1,3$. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour les échantillons $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Les mesures et les affinements des paramètres hyperfins (déplacement isomérique (IS) δ , éclatement quadrupolaire (QS) Δ , déplacement quadrupolaire (QS) 2ε , champ magnétique hyperfin B_{hf} et largeur de raie à mi-hauteur (FWHM) Γ) ont été réalisés par Mathieu Duttine, à l'ICMCB.

Le spectre obtenu par spectroscopie Mössbauer pour le composé NaFeRuO_4 , mesuré à température ambiante (293 K), est représenté en **Figure 3.13**. Les valeurs des paramètres hyperfins sont regroupées dans le **Tableau 3.10**. Le spectre est constitué de deux contributions, toutes deux correspondant à des ions Fe^{3+} en environnement octaédrique [86]. La contribution principale (représentée en bleu) est une composante magnétique sous forme de sextuplet distribué, dont l'ordre magnétique n'est pas totalement atteint à cette température. Ses paramètres hyperfins sont : $\delta = 0,38$ mm/s, $2\varepsilon = -0,15$ mm/s et $B_{hf} = 20$ T. Cette composante magnétique n'était pas observée pour les composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Cela peut s'expliquer par le fait que les ions Ru^{4+} possèdent un moment magnétique comparé aux ions Ti^{4+} , qui n'ont pas d'électrons célibataires ($[\text{Ar}] 3d^0 4s^0$). La deuxième contribution (représentée en violet) est une composante paramagnétique sous forme d'un doublet, dont les paramètres hyperfins sont : $\delta = 0,35$ mm/s, $\Delta = 0,48$ mm/s.


 FIGURE 3.13 – Spectre Mössbauer, mesuré à température ambiante (293 K), du composé NaFeRuO_4 .

x visé	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ ou 2ε) (mm/s)	B_{hf} (T)	FWHM (mm/s)	% _{atomique} des ions fer	Attribution
1	0,38(2)	-0,15(3)	20,0(0)	0,30(0)	90(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
	0,35(1)	0,48(2)	–	0,34(4)	10(3)	Fe^{3+} : octaèdre ?
1,1	0,36(1)	-0,18(2)	30,0(0)	0,30(0)	100(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
1,2	0,36(1)	-0,20(2)	31,0(0)	0,30(0)	96(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
	0,37(1)	-0,20(2)	51,7(5)	0,25(3)	4(3)	Fe^{3+} : octaèdre Fe_2O_3
1,3	0,36(1)	-0,21(2)	30,2(0)	0,30(0)	80(3)	Fe^{3+} : octaèdre CF
	0,37(1)	-0,23(1)	51,7(2)	0,26(1)	15(3)	Fe^{3+} : octaèdre Fe_2O_3
	0,32(2)	0,70(3)	–	0,40(4)	5(3)	Fe^{3+} : octaèdre ?

 TABLE 3.10 – Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer pour les composés NaFeRuO_4 , $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ru}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$.

Afin de mieux comprendre le spectre Mössbauer du composé NaFeRuO_4 , le moment magnétique en fonction de la température a été mesuré par un magnétomètre Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) (MPMS en mode DC), avec un champ magnétique appliqué de 5000 Oe (environ 400 000 A/m). Les mesures ont été faites entre 5 K et 350 K. La susceptibilité magnétique molaire a été déterminée et sa variation en fonction de la température est représentée en **Figure 3.14**. Les résultats montrent qu'il y a un ordre antiferromagnétique avec une température de transition autour de 320 K, pouvant provenir d'un ordre au sein des chaînes double-rutile. La mesure du spectre Mössbauer ayant

été effectuée à une température proche de celle de transition, il est possible que certains ions Fe^{3+} aient un comportement paramagnétique (10 %), et que les autres aient encore des spins ordonnés (90 %).

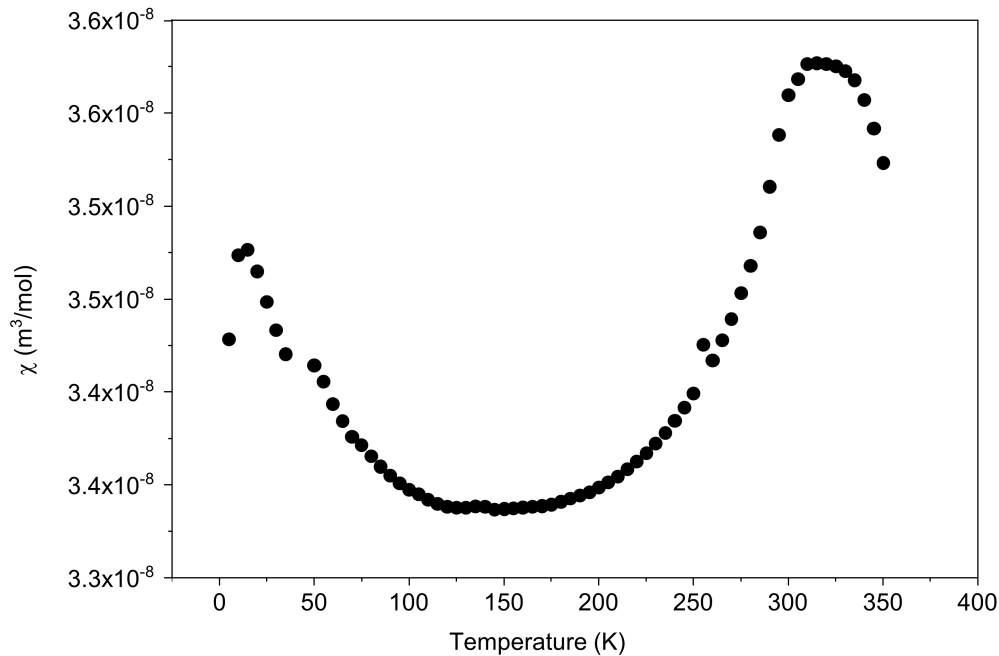


FIGURE 3.14 – Susceptibilité magnétique molaire du composé NaFeRuO_4 , pour une gamme de température de 5 à 350 K.

Des spectres Mössbauer ont été enregistrés pour ce même composé, NaFeRuO_4 , ont été effectuées à 200 K et 100 K (voir **Figure 3.15**). Les résultats confirment que les spins s'ordonnent lorsque la température diminue et que la composante paramagnétique disparaît des spectres Mössbauer, car tous les fers subissent désormais le champ magnétique des atomes voisins (fer et ruthénium).

En revanche, les interactions magnétiques à plus basses températures n'ont pas été étudiées davantage et une étude des propriétés magnétiques du composé NaFeRuO_4 dépasse le cadre de cette thèse.

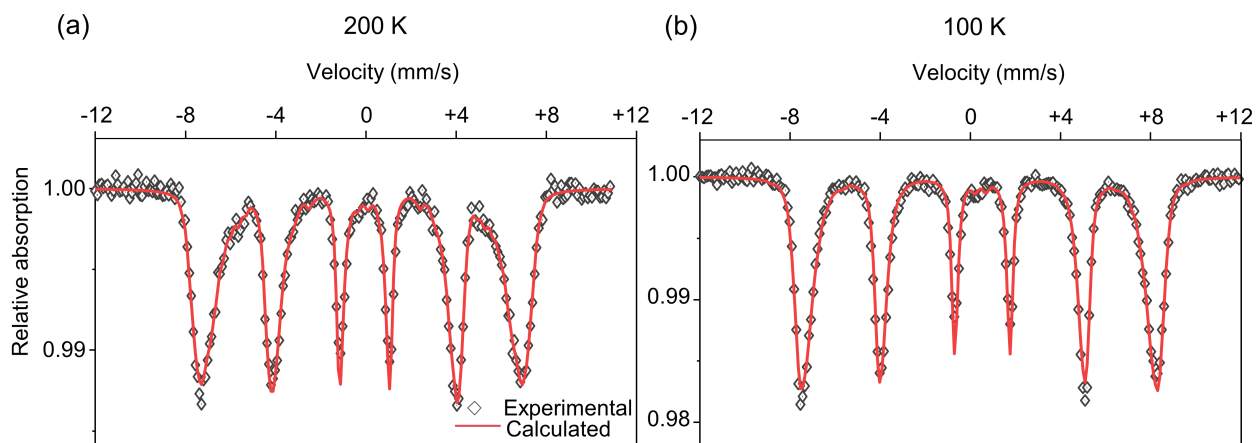


FIGURE 3.15 – Spectres Mössbauer, du composé NaFeRuO_4 , mesurés à (a) 200 K et (b) 100 K.

Les spectres obtenus par spectroscopie Mössbauer pour les composés $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ru}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$, mesurés à température ambiante (293 K), sont représentés en **Figure 3.16**. Les valeurs des paramètres hyperfins pour les différents échantillons sont regroupées dans le **Tableau 3.10**.

Ces trois composés possèdent la même composante magnétique (représentée en bleu) qu’observée pour le composé NaFeRuO_4 , avec des paramètres hyperfins similaires, correspondant à des ions Fe^{3+} en environnement octaédrique. Les spectres apparaissent mieux résolus que pour le composé NaFeRuO_4 . Cela pourrait signifier que la température de transition pour ces composés est supérieure à celle du composé NaFeRuO_4 , mais il serait nécessaire d’effectuer des mesures magnétiques sur ces composés afin de le confirmer. Nous remarquons aussi la contribution de l’impureté Fe_2O_3 , qui augmente avec l’augmentation de la teneur en fer, comme observé par DRX. Les pourcentages massiques de la phase Fe_2O_3 , déterminés par DRX, dans les composés $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$, ont été ramenés à un pourcentage atomique de fer présent dans cette phase : 6 %*atomique* dans le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ et 18 %*atomique* dans le composé $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$, qui sont très proches de ceux déterminés par spectroscopie Mössbauer (voir **Tableau 3.10**). Le composé $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$ possède aussi un doublet paramagnétique mineure (représentée en violet), semblable à celui observé pour le composé NaFeRuO_4 .

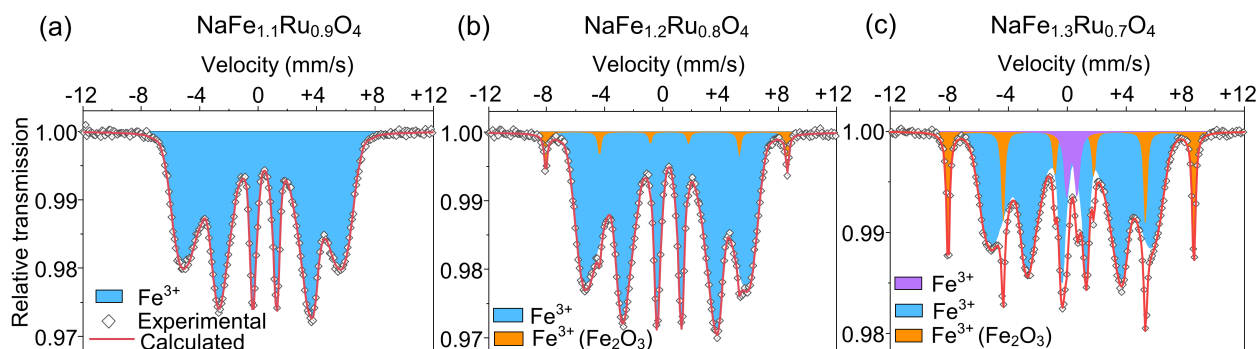


FIGURE 3.16 – Spectres Mössbauer, mesurés à température ambiante (293 K), des composés (a) $\text{NaFe}_{1,1}\text{Ru}_{0,9}\text{O}_4$, (b) $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ et (c) $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$.

Pour résumer, comme dans le cas du système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, nous ne constatons pas d'oxydation des ions Fe^{3+} en ions Fe^{4+} lors des synthèses sous pression d'oxygène. Ainsi, en considérant que les compositions réelles correspondent aux compositions visées et afin de respecter l'électroneutralité, en maintenant un degré d'oxydation moyen des métaux de transition à +3,5, nous pouvons conclure que les ions Ru^{4+} s'oxydent très certainement lors des synthèses. Les degrés d'oxydation du ruthénium plus élevés, comme le Ru^{5+} ou Ru^{6+} , sont déjà connus dans la littérature [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Des analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS) sont actuellement en cours, afin d'étudier le degré d'oxydation du ruthénium dans ces composés.

3.3.5 Synthèses à hautes pressions et hautes températures avec KClO_4

Il semble que la composition limite soit atteinte pour $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$ avec l'utilisation des synthèses sous pression d'oxygène. Cependant, nous supposons que nous pouvons oxyder davantage les ions Ru^{4+} en Ru^{5+} jusqu'à la composition limite théorique $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{NaFe}_{1,5}^{3+}\text{Ru}_{0,5}^{5+}\text{O}_4$) et en Ru^{6+} jusqu'à la composition limite théorique $\text{NaFe}_{5/3}\text{Ru}_{1/3}\text{O}_4$ ($\text{NaFe}_{5/3}^{3+}\text{Ru}_{1/3}^{6+}\text{O}_4$).

Méthodes de synthèses

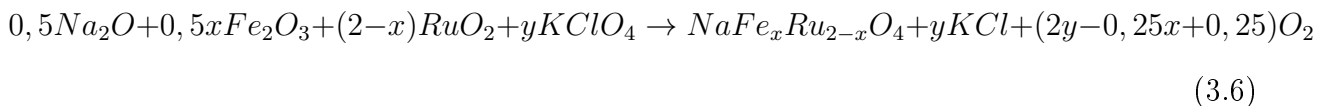
Les synthèses sous hautes pressions et hautes températures (à l'aide d'une presse), avec l'utilisation de forts agents oxydants, comme KClO_3 et KClO_4 , se sont révélées être

d'excellentes méthodes permettant de stabiliser des hauts degrés d'oxydation [97]. Ces synthèses reposent sur la décomposition thermique de KClO_3 ou KClO_4 dans un petit volume fermé, impliquant la formation d'oxygène *in situ*, selon l'équation :



La stabilisation du nickel au degré d'oxydation +3 a pu être obtenue par Alonso *et al.* dans les composés de formule RNiO_3 , avec des cations de terres rares possédant des rayons ioniques inférieurs à celui de Gd^{3+} , nécessitant des conditions d'oxydation plus fortes que peuvent apporter les synthèses sous pression d'oxygène [84]. Les composés DyNiO_3 ($r(\text{Dy}^{3+}) = 1,08 \text{ \AA}$), HoNiO_3 ($r(\text{Ho}^{3+}) = 1,07 \text{ \AA}$) et YNiO_3 ($r(\text{Y}^{3+}) = 1,07 \text{ \AA}$) ont été obtenus avec l'utilisation de KClO_4 et un traitement thermique à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 2 GPa, pendant 20 minutes, puis une trempe en température et un relâchement de la pression. Un autre exemple est celui de l'obtention de hauts degrés d'oxydation du fer, pouvant être stabilisés en sites octaédriques par cette méthode de synthèse. Les composés $\text{La}_2\text{LiFe}^{5+}\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,1}^{4+}\text{Mn}_{0,9}^{4+}\text{O}_6$, de structure de type pérovskite, ont été synthétisés avec du KClO_3 à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ et 6 GPa, pendant 15 minutes et avec du KClO_4 , à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et 4 GPa, pendant 45 minutes, respectivement [98, 99].

Ainsi, pour les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, avec des teneurs en fer visées encore plus importantes $x = 1,5$ et $5/3 (= 1,67)$, nous avons opté pour l'utilisation de cette méthode de synthèse, afin de favoriser davantage l'oxydation des métaux de transition, vraisemblablement celle du ruthénium. Les précurseurs sont mélangés avec 30 % en masse de KClO_4 (en excès), selon l'équation de réaction suivante :



Pour les synthèses de ces deux composés, une centaine de milligramme du mélange de précurseurs est placé dans une capsule en or, de 2,5 mm de diamètre intérieur et de 5 mm de hauteur, que nous avons refermé en boîte à gants. Les synthèses ont été effectuées à l'Institut Néel, avec la presse Belt. Les spécificités du montage utilisé ont été détaillées dans le chapitre précédent (voir **Partie 2.4.1**). Les traitements thermiques ont été faits dans les

mêmes conditions que pour l'obtention des composés $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: 4,5 GPa et 900 °C, pendant 30 minutes, suivi d'une trempe en température et d'un relâchement de la pression.

Analyse de la pureté des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Les capsules récupérées après les synthèses sous hautes pressions et hautes températures ont été ouvertes en boîte à gants. Environ 60-80 mg de poudre, fortement compactée, ont été récupérés et broyés à la main. Aucun lavage n'a été effectué pour éliminer le KCl du mélange. Des capillaires de 0,3 mm de diamètre, en verre borosilicaté, ont été remplis avec les échantillons en boîte à gants sous argon, puis scellés à la flamme.

Les acquisitions DRX ont été collectées sur un diffractomètre du laboratoire D8 Discover (Bruker) avec une source au molybdène, afin de s'affranchir de la fluorescence du fer avec une source au cuivre. Pour chaque échantillon, les mesures ont été faites sur une gamme angulaire 2θ de 2 - 70° avec un pas de mesure de 0,01° pour une durée totale d'acquisition de 2 heures. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont représentés en **Figure 3.17**. Nous observons une quantité importante de l'impureté Fe_2O_3 . En revanche, nous n'observons pas la présence d'un oxyde lamellaire, comme pour le composé " $\text{NaFe}_{1,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_4$ ", synthétisé sous pression d'oxygène.

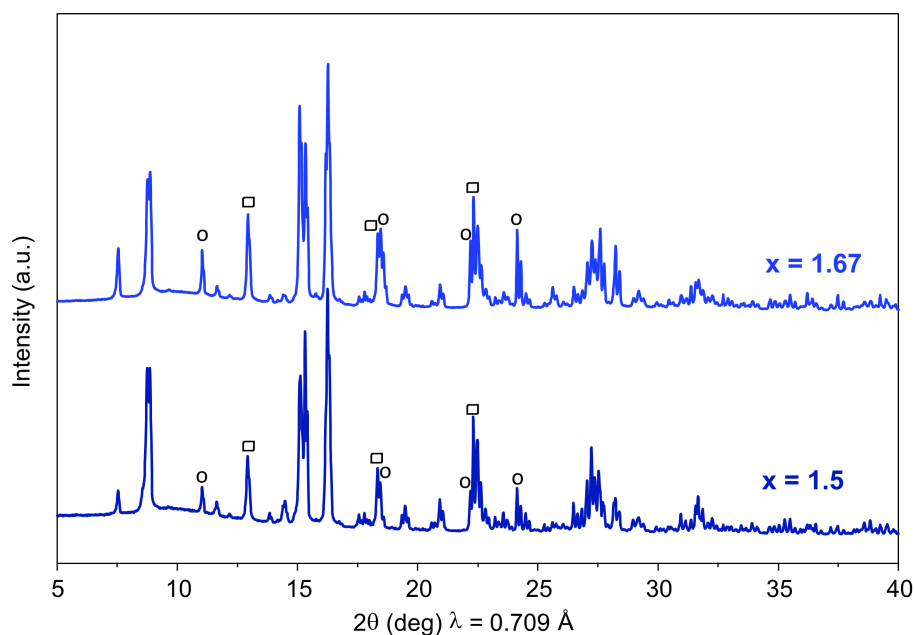


FIGURE 3.17 – Diagrammes de diffraction des rayons X des composés " $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$ " et " $\text{NaFe}_{1,67}\text{Ru}_{0,33}\text{O}_4$ ", enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source au Mo), pour une gamme angulaire 2θ de $5 - 40^\circ$. Les pics de diffraction principaux de l'impureté Fe_2O_3 sont indiqués par un cercle. La présence de KCl est représentée par un carré.

Des affinements de structure de type Rietveld ont été effectués à partir de ces diagrammes de diffraction des rayons X, en utilisant le logiciel TOPAS. Concernant les phases de structure de type CF, les occupations du sodium et de l'oxygène ont été fixées à 1. Dans un premier temps, nous avons considéré que les taux de fer et de ruthénium étaient ceux visés pour chaque composition. Puis, le taux de fer dans les phases de structure de type CF a été déterminé pas à pas, en connaissant la quantité de Fe_2O_3 (pourcentage massique) dans les composés. Les occupations relatives du fer et du ruthénium dans les sites M1 et M2 ont été affinées. À titre d'exemple, les résultats de l'affinement de la structure du composé " $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$ " sont présentés dans ce manuscrit. Le diagramme calculé par la méthode de Rietveld pour ce composé est représenté en **Figure 3.18**. Celui pour le composé " $\text{NaFe}_{1,67}\text{Ru}_{0,33}\text{O}_4$ " est représenté en **Annexe 5**.

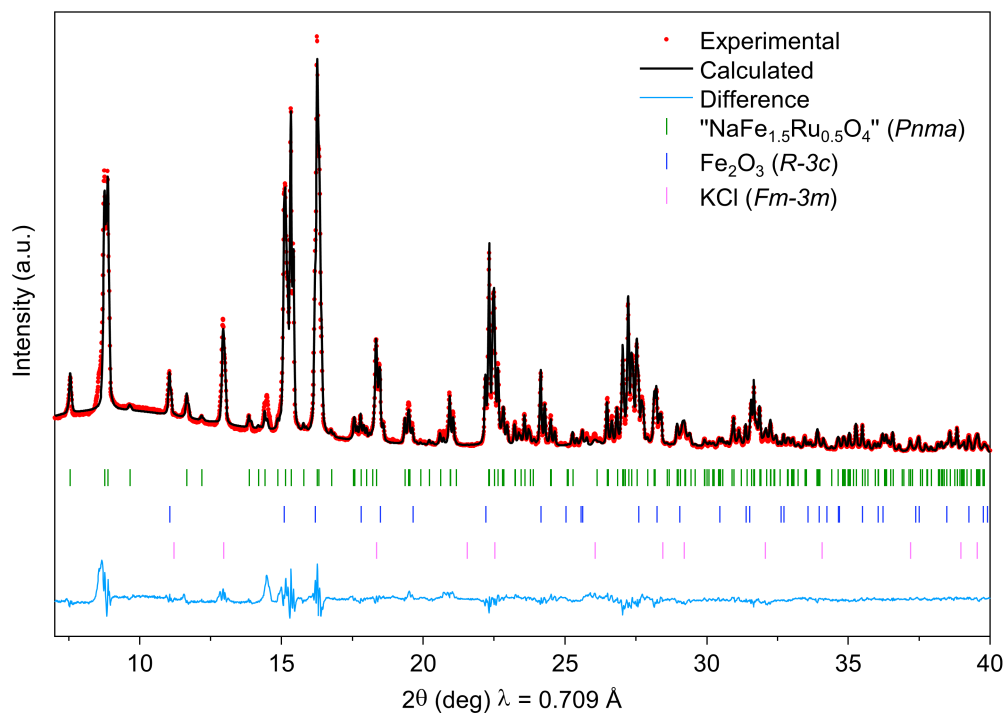


FIGURE 3.18 – Diagramme de diffraction des rayons X expérimental du composé " $\text{NaFe}_{1.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_4$ " (points rouges), et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), en considérant les phases de structure de type CF ($Pnma$), Fe_2O_3 ($R-3c$) et KCl ($Fm-3m$).

Les pourcentages massiques des deux phases présentes dans les composés, les formules chimiques réelles des phases de structure de type CF obtenues, ainsi que les facteurs de fiabilité R_{wp} des affinements de structure de type Rietveld, sont reportés dans le **Tableau 3.11(a)**. Les composés avec les compositions visées $x = 1,5$ et $1,67$ (compositions limites théoriques, en considérant seulement l'oxydation du ruthénium) posséderaient les formules chimiques réelles $\text{NaFe}_{1,32}\text{Ru}_{0,68}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,45}\text{Ru}_{0,55}\text{O}_4$, respectivement. Il semblerait que les synthèses à hautes pressions et hautes températures avec l'utilisation de l'oxydant KClO_4 aient permis d'étendre la limite de solubilité du fer dans la structure.

Les paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, pour les compositions visées $x = 1,5$ et $1,67$, sont regroupés dans le **Tableau 3.11(b)**. Nous constatons que les paramètres de maille du composé " $\text{NaFe}_{1,32}\text{Ru}_{0,68}\text{O}_4$ " sont différents de ceux du composé $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$ (voir **Tableau 3.8(b)**).

(a) x visé	% _{massique} phase de structure de type CF	% _{massique} Fe_2O_3	Formule chimique réelle	Rwp (%)
1,5	80(3)	20(3)	$\text{NaFe}_{1,32}\text{Ru}_{0,68}\text{O}_4$	7,75
1,67	71(3)	29(3)	$\text{NaFe}_{1,45}\text{Ru}_{0,55}\text{O}_4$	8,22

(b) x visé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1,5	9,165(2)	2,979(1)	10,765(2)
1,67	9,159(3)	2,978(1)	10,762(3)

TABLE 3.11 – (a) Pourcentages massiques des phases présentes dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, pour les compositions visées $x = 1,5$ et $1,67$, ainsi que les formules chimiques réelles des phases de structure de type CF et facteurs de fiabilité Rwp et (b) paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF ($Pnma$), déterminés par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source Mo).

Évolution des paramètres de maille phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

L'évolution des paramètres de maille des phases $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, pour $1 \leq x \leq 1,67$, déterminés par affinement de structure de type Rietveld, est représentée en **Figure 3.19**. Le paramètre b des phases avec la composition visée $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_{1,67}\text{Ru}_{0,33}\text{O}_4$, n'évolue quasiment pas et reste proche de celui du composé $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$. Cependant, nous observons une diminution des paramètres a et c avec l'augmentation de la teneur en fer visée, qui montrerait une extension de la limite de solubilité du fer dans la structure. Néanmoins, il serait nécessaire de réaliser des analyses élémentaires par la microsonde de Castaing, afin de connaître le taux de fer exact introduit dans la phase de structure de type CF, ainsi que le taux de sodium, afin de conclure sur l'extension de la solution solide.

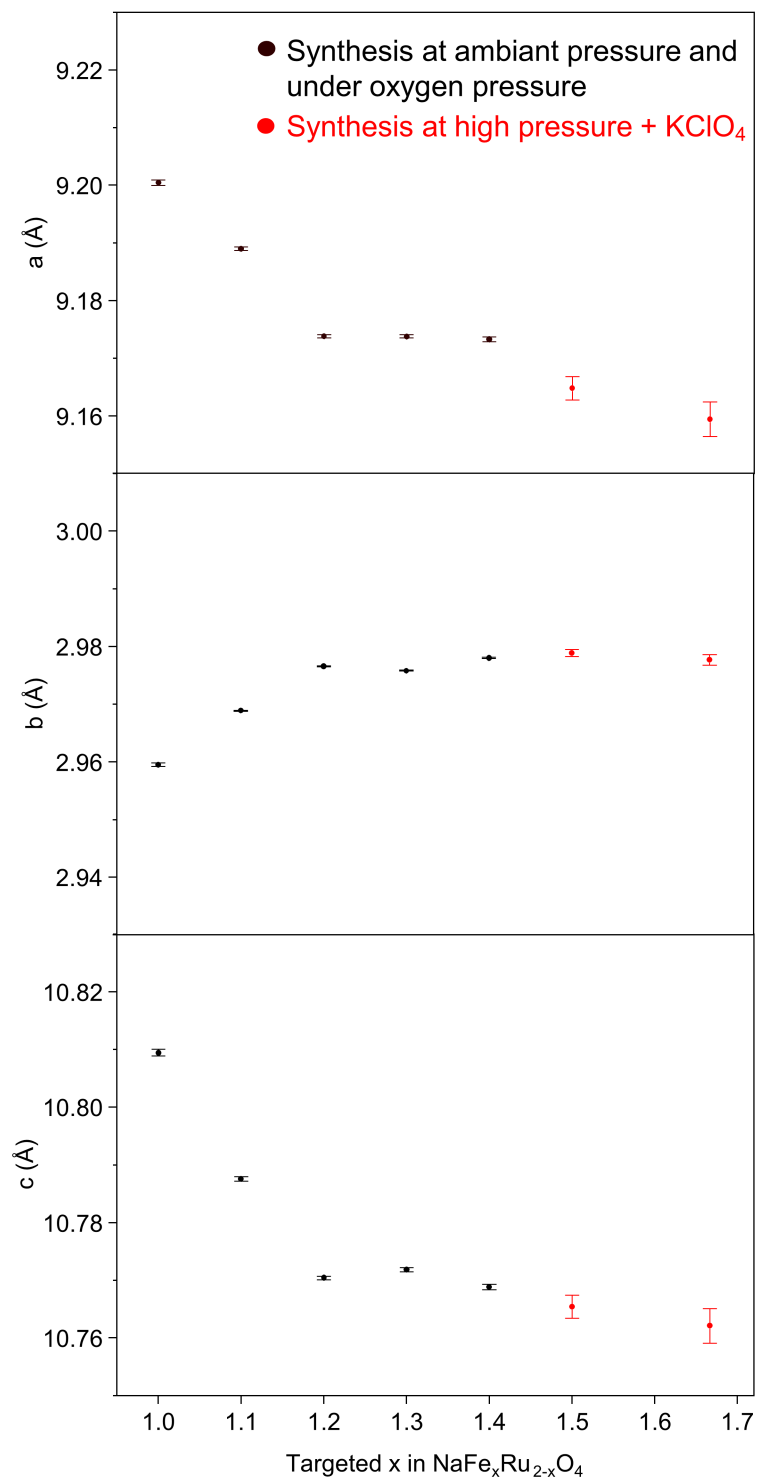


FIGURE 3.19 – Évolution des paramètres de maille de la phase de structure de type CF ($Pnma$) des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, en fonction de la teneur en fer visée.

Étude du degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

Nous avons étudié le degré d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe , pour la composition visée $x = 1,5$. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour les autres échantillons $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$. Les mesures et les affinements des paramètres

hyperfins (déplacement isomérique (IS) δ , éclatement quadrupolaire (QS) Δ , déplacement quadrupolaire (QS) 2ε , champ magnétique hyperfin B_{hf} et largeur de raie à mi-hauteur (FWHM) Γ) ont été réalisés par Mathieu Duttine, à l'ICMCB.

Le spectre obtenu par spectroscopie Mössbauer, mesuré à température ambiante (293 K), est représenté en **Figure 3.20**. Les valeurs des paramètres hyperfins sont regroupées dans le **Tableau 3.12**.

Le composé " $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$ " possède un sextuplet distribué pas totalement ordonné (représenté en bleu), ainsi qu'un doublet paramagnétique mineur (représenté en violet), comme observé pour les composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$. Nous observons aussi la présence de Fe_2O_3 , dont le pourcentage atomique de fer présent dans cette phase, déterminé par DRX : 42 %*atomique*, est très proche de celui déterminé par spectroscopie Mössbauer (voir **Tableau 3.12**). Ce spectre peut être modélisé avec une composante associée à des ions Fe^{4+} en environnement octaédrique. Cependant, cette composante est trop faible (2 %*atomique*) pour pouvoir affirmer que les ions Fe^{4+} sont présents dans ce composé.

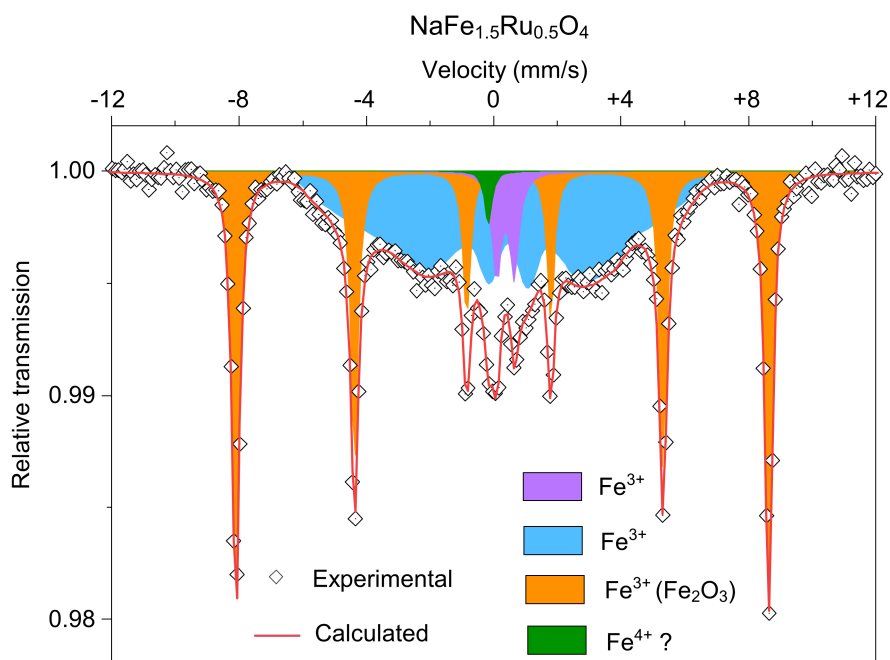


FIGURE 3.20 – Spectre Mössbauer, mesuré à température ambiante (293 K), du composé $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$.

x visé	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ ou 2ε) (mm/s)	B_{hf} (T)	FWHM (mm/s)	% <i>atomique</i> des ions fer	Attribution
1,5	0,37(3)	-0,23(5)	22,5(0)	0,40(0)	51(2)	Fe^{3+} : octaèdre CF
	0,37(3)	-0,20(3)	51,8(4)	0,29(2)	41(2)	Fe^{3+} : octaèdre Fe_2O_3
	0,38(3)	0,55(6)	–	0,36(5)	6(2)	Fe^{3+} : octaèdre ?
	-0,17(6)	–	–	0,27(5)	2(2)	Fe^{4+} ? : octaèdre CF

TABLE 3.12 – Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer pour le composé avec la composition visée et $\text{NaFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_4$.

Conclusion et perspectives

En conclusion, les diverses analyses ont montré qu'il est possible d'introduire du fer dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, vraisemblablement jusqu'à la composition $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$. Lorsque la teneur en fer augmente, il est nécessaire que les métaux de transitions s'oxydent lors des synthèses, afin de conserver l'électroneutralité et de maintenir le degré d'oxydation moyen des métaux de transition à +3,5. En se basant sur l'évolution des paramètres de maille de ces composés, il semblerait que les synthèses sous hautes pressions et hautes températures avec l'utilisation de KClO_4 aient permis d'étendre la limite de solubilité du fer dans la structure. Des analyses élémentaires sont cependant nécessaires afin de confirmer le taux exact de fer introduit dans la structure, ainsi que le taux de sodium. Les analyses Mössbauer ont montré que le fer restait au degré d'oxydation +3, il est donc probable que les ions Ru^{4+} s'oxydent en Ru^{5+} ou Ru^{6+} . L'étude du degré d'oxydation du ruthénium est nécessaire afin de confirmer cette hypothèse. La spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS), ainsi que la spectroscopie Mössbauer du ^{99}Ru , avec une source synchrotron, ont été envisagées. Cependant, nous n'avons pas pu avoir accès à ces mesures dans le temps imparti. Des analyses par XPS ont donc été réalisées. Cette méthode semi-quantitative ne permet d'étudier que la surface des composés. Les mesures XPS ont été effectuées par Christine Labrugère, à l'ICMCB, avec un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha, disposant d'une source monochromatique $\text{Al K}\alpha$ (énergie des photons $h\nu = 1486,6$ eV), avec une taille de faisceau de 400 μm . Le traitement des résultats est en cours.

3.3.6 Étude des propriétés électrochimiques des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF

Les propriétés électrochimiques des composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ ont été évaluées dans des piles boutons (CR2032), face à une électrode de sodium métallique. L'assemblage de la pile s'est fait en boîte à gants. Les électrodes sèches ont été préparées en mélangeant 88 %*massique* de matériau actif (poudre $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$), 10 %*massique* d'un mélange de noir de carbone et de graphite (1 :1), qui joue le rôle de conducteur électronique et 2 %*massique* de liant polytétrafluoroéthylène (PTFE), qui permet le maintien des particules entre elles. Après obtention d'une pâte homogène, les électrodes sont découpées en disque de 12 mm de diamètre. La charge massique (masse/surface) des électrodes est d'environ 5,0 mg.cm^{-2} . Les deux électrodes sont séparées par deux membranes en fibre de verre et d'une membrane de Celgard. Enfin, le tout est imprégné d'un électrolyte, avec une concentration de 1M de NaPF_6 dans un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (EC :DMC) avec 2 % de carbonate de fluoroéthylène (FEC).

Les performances électrochimiques des composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ ont été étudiées par cyclage galvanostatique. Les composés synthétisés à hautes pression avec l'utilisation de KClO_4 ($x = 1,5$ et $1,67$) n'ont pas pu être testés en batterie, car la quantité de poudre récupérée après ces synthèses est insuffisante pour la fabrication d'électrodes. Les piles ont été cyclées à température ambiante, à un régime lent de $C/50$, sur une gamme de potentiel de 1,5 - 4,0 V, en commençant par la désintercalation du sodium (charge). Les courbes électrochimiques pour les composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ sont représentées en **Figure 3.21**. La capacité spécifique pour le composé NaFeRuO_4 est de 8,2 mA.h/g après la première charge, correspondant à un taux de sodium extrait de 0,08 mole d'ions Na^+ par mole de NaFeRuO_4 . Le taux de désintercalation et de réintercalation des ions sodium est très limité. Pour le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, le potentiel de départ après le montage de la batterie de 2,83 V est supérieur à celui de NaFeRuO_4 de 2,76 V, s'expliquant par le fait que les cations en présence ne sont vraisemblablement pas les mêmes. Les performances électrochimiques sont encore moindres pour le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, possédant une capacité spécifique de 3,7 mA.h/g après la première charge, correspondant à un taux de sodium extrait de 0,03 mole d'ions Na^+ par mole de $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$. Nous nous attendions à une activation des couples

redox $\text{Ru}^{5+}/\text{Ru}^{4+}$, ainsi que $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ lors des charges et décharges. En effet, l'exploitation de ces couples dans l'utilisation de batteries au sodium ou au lithium ont déjà été rapportés dans la littérature. L'oxyde lamellaire NaFeO_2 ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$) est très connu, avec l'oxydation et la réduction du couple se faisant vers 3,3 V [9, 88, 89]. L'utilisation d'oxydes à base de ruthénium, utilisés comme électrodes dans des batteries ($\text{Na}[\text{Na}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}]\text{O}_2$, Na_2RuO_3 , $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$, Li_3RuO_4), a montré qu'il était aussi possible d'oxyder les ions Ru^{4+} en Ru^{5+} à température ambiante [100, 101, 102, 103]. Pour résumer, les performances des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ en tant que matériaux d'électrode positive sont mauvaises et elles se dégradent avec l'augmentation de la teneur en fer dans la structure.

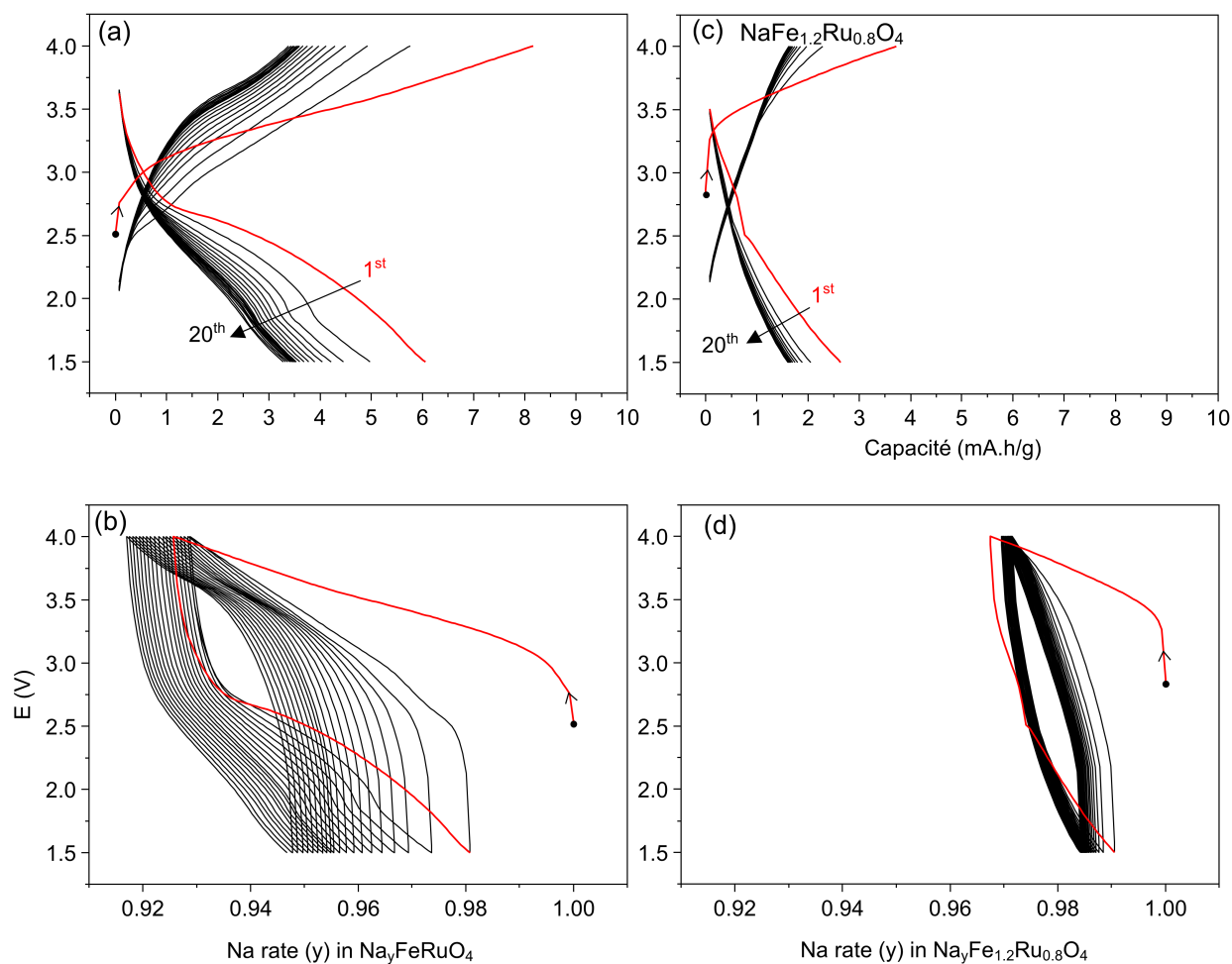


FIGURE 3.21 – Courbes de cyclage électrochimique galvanostatique, effectué entre 1,5 - 4,0 V à un régime de $C/50$, à température ambiante, de batteries au sodium utilisant (a) NaFeRuO_4 et (c) $\text{NaFe}_{1.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_4$ comme matériaux d'électrode positive. Nombre de mole de sodium au cours du test de cyclage dans (b) $\text{Na}_y\text{FeRuO}_4$ et (d) $\text{Na}_y\text{Fe}_{1.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_4$.

Nous avons voulu explorer d'autres types d'électrolytes, pouvant avoir un impact sur les performances électrochimiques de la batterie. Nous avons testé le composé NaFeRuO_4 comme

électrode positive dans un montage à trois électrodes, avec un électrolyte aqueux. En effet, les électrolytes aqueux sont largement utilisés pour leur conductivité ionique élevée, pouvant améliorer les performances globales du système [104, 105, 106]. Cependant, les électrolytes aqueux sont, en général, stables électrochimiquement dans une fenêtre de potentiel étroite (1,23 V), au-delà de laquelle H_2O se décompose en H_2 et O_2 [104, 105, 106]. Le montage à trois électrodes, utilisé dans le cadre de cette étude, a été réalisé par Ronan Invernizzi, postdoctorant dans notre groupe de recherche, à l'ICMCB. Il est composé d'une électrode de travail, constituée de 80 %_{massique} du matériau actif NaFeRuO_4 , de 15 %_{massique} du mélange de noir de carbone et de graphite et de 5 %_{massique} de PTFE, placée dans une grille d'innox, d'une électrode de référence Hg/HgO (0,0977 eV *vs.* H^+/H_2 , électrode standard à hydrogène (ESH)) et d'un fil de platine comme contre électrode. Le tout est plongé dans un électrolyte aqueux à base d'une solution basique de NaOH (8M). Les cyclages galvanostatiques ont été effectués à un régime de C/20, pour 20 cycles, sur une faible gamme de potentiel de -0,8 - 0,47 V *vs.* Hg/HgO, équivalent à 2 - 3,27 eV *vs.* Na^+/Na , afin d'éviter la dégradation de l'électrode, due à la limite de stabilité de l'électrolyte, comme évoqué précédemment. Les cyclages ont été effectués en commençant par la désintercalation du sodium (charge).

Les courbes de cyclage sont représentées en **Figure 3.22**. Après la première charge, la capacité atteinte est de 22,5 mA.h/g. En revanche, elle est seulement de 9,6 mA.h/g après la première décharge, soit quasiment la même qu'avec l'électrolyte organique utilisé dans la partie 3.3.6 (1M de NaPF_6 dans un mélange de EC :DMC avec 2 % de FEC). Cela montre que la capacité supplémentaire obtenue lors de la charge est certainement liée à l'oxydation de l'électrolyte. Au cours des cycles, nous observons que la capacité augmente en décharge, passant de 9,6 mA.h/g au premier cycle, à 16 mA.h/g au 20^{ème} cycle, correspondant à 0,15 mole d'ion Na^+ extrait. Cela pourrait s'expliquer par le fait que ce sont les protons (H^+), présents dans la solution aqueuse, qui se réinsèrent dans la structure en remplaçant les ions sodium désintercalés lors de les charges, permettant d'activer électrochimiquement les espèces redox. En décharge, nous observons un petit plateau vers -0,1 V *vs.* Hg/HgO, soit 2,7 V *vs.* Na^+/Na , pouvant correspondre à l'activation électrochimique du couple redox $\text{Ru}^{5+}/\text{Ru}^{4+}$ [101]. En revanche, l'activation du couple redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ ne peut s'en doute pas avoir lieu, car la gamme de potentiel de travail est trop basse.

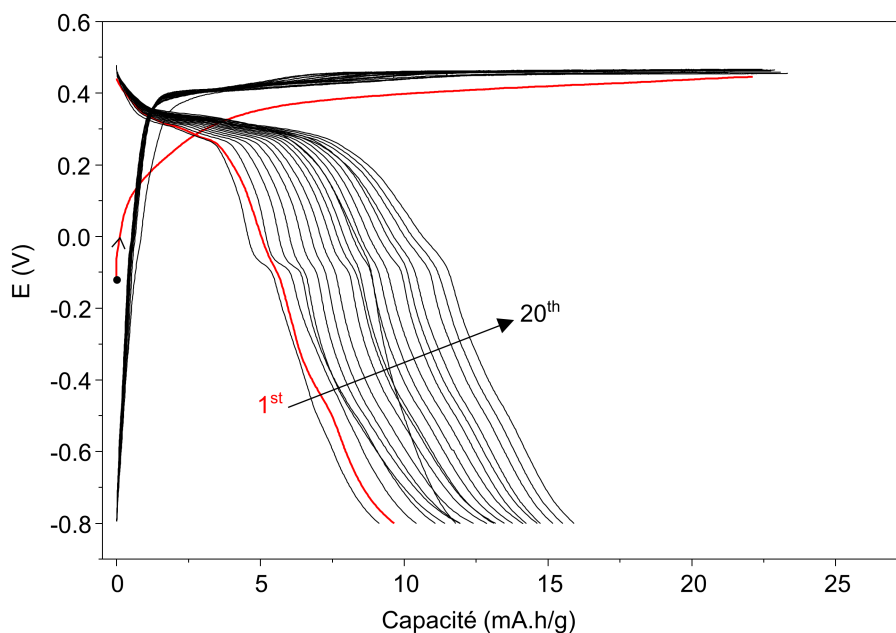


FIGURE 3.22 – Courbes de cyclage électrochimique galvanostatique, effectué entre $-0,8 - 0,47 \text{ V vs. Hg/HgO}$, à un régime de $C/20$, à température ambiante, de batteries au sodium utilisant NaFeRuO_4 comme matériau d'électrode positive.

3.3.7 Désintercalation chimique

La désintercalation électrochimique des ions sodium étant très limitée, nous avons essayé leur désintercalation chimique à partir de NaFeRuO_4 , à l'aide d'un agent oxydant. Nous avons choisi l'oxydant NO_2BF_4 , dont le couple redox $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$ possède un potentiel plus élevé ($2,1 \text{ eV vs. H}^+/\text{H}_2 \text{ ESH}$) que celui des couples Br_2/Br^- ($1,1 \text{ eV vs. H}^+/\text{H}_2 \text{ ESH}$) et I_2/I^- ($0,5 \text{ eV vs. H}^+/\text{H}_2 \text{ ESH}$), agents oxydants plus communément utilisés pour la désintercalation chimique dans les matériaux pour batterie [107]. La réaction de désodiation se ferait selon la réaction :



Dans un premier temps, une solution de NO_2BF_4 dans de l'acétonitrile ($0,1\text{M}$) a été préparée, en boîte à gants. La solution a été agitée pendant 3h, puis versée dans une ampoule isobare. Dans un même temps, 130 mg de poudre NaFeRuO_4 ont été mélangés à 30 ml d'acétonitrile dans un ballon, en boîte à gants. La poudre ne se dissout pas dans le solvant

et reste à l'état de solide. Ensuite, la solution de NO_2BF_4 dans l'acétonitrile a été versée au goutte à goutte dans le mélange de NaFeRuO_4 et d'acétonitrile, tout en agitant le mélange. Le goutte à goutte est très lent afin de favoriser la diffusion lente des ions sodium au sein des particules, permettant d'équilibrer la composition (taux de sodium) entre la surface et le cœur de la particule. Cela permet aussi de favoriser au maximum la désinsertion des ions sodium du composé. Enfin, quatre lavages ont été effectués avec de l'acétonitrile, afin d'éliminer NaBF_4 , produit de la réaction. Après une dernière étape de décantation et d'évaporation du solvant, la poudre est récupérée.

Des acquisitions DRX ont été faites avec un diffractomètre du laboratoire X'Pert3 (PANalitycal) avec une source au cuivre. Les mesures ont été faites sur une gamme angulaire 2θ de $10 - 80^\circ$ avec un pas de mesure de $0,01^\circ$ pour une durée totale d'acquisition de 2 heures. Les diagrammes de diffraction des rayons X du composé NaFeRuO_4 avant et après la réaction avec l'oxydant sont présentés en **Figure 3.23**. Nous n'observons pas de modifications majeures entre les deux diagrammes de diffraction des rayons X et les paramètres de maille de la phase de structure de type CF, déterminés par affinement de profil de type Le Bail, avant la réaction : $a = 9,196(1) \text{ \AA}$, $b = 2,958(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,807(2) \text{ \AA}$, et après la réaction : $a = 9,192(2) \text{ \AA}$, $b = 2,955(3) \text{ \AA}$ et $c = 10,814(4) \text{ \AA}$, sont quasiment les mêmes. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de modification dans la structure et que la désintercalation des ions sodium n'a certainement pas eu lieu. Une étude sur les degrés d'oxydation des métaux de transition, par spectroscopie Mössbauer ou XPS, aurait pu être menée afin de confirmer que l'oxydation n'a pas eu lieu.

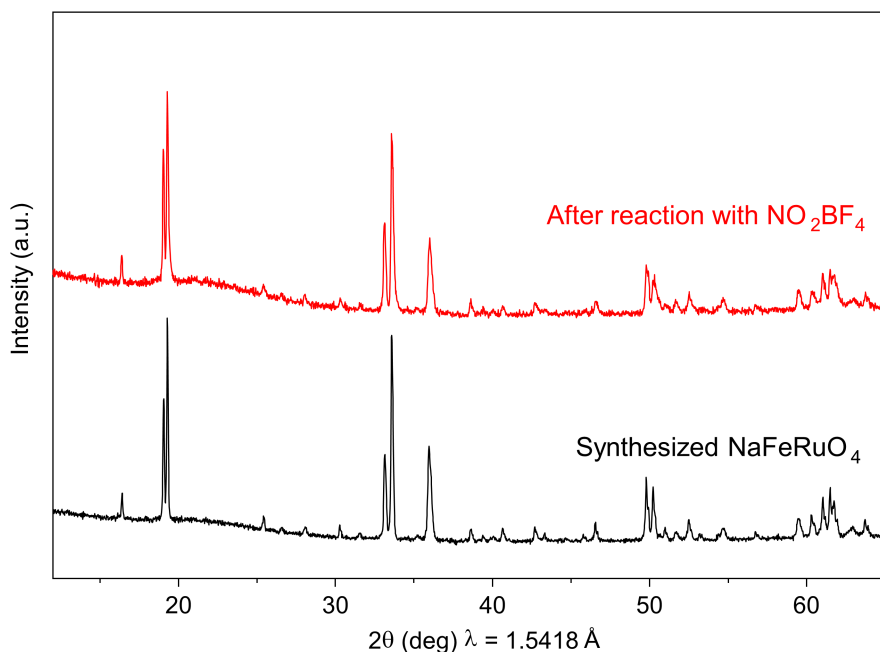


FIGURE 3.23 – Diagrammes de diffraction des rayons X du composé NaFeRuO_4 , avant et après le mélange avec NO_2BF_4 , enregistrés sur un diffractomètre du laboratoire (source au Cu), pour une gamme angulaire 2θ de 12 - 65°.

3.3.8 Étude des propriétés de transport

Les désintercalations électrochimique et chimique étant limitées sur les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, des études sur les conductivités électrique et ionique ont été menées sur ces composés de structure de type CF, afin de comprendre le rôle des propriétés de transport dans la limitation des performances électrochimiques.

Conductivité électrique : Méthode quatre pointes (PPMS)

Des mesures de transport électrique ont été effectuées par Rodolphe Decourt, à l'ICMCB, par méthode quatre pointes avec un Système de Mesure de Propriétés Physique Quantum Design (PPMS). Le montage de l'expérience est représenté en **Figure 3.24**. Les échantillons ont été mis sous forme de pastille de 6 mm de diamètre et de 1,3 mm d'épaisseur, sous 3 tonnes. Un courant de l'ordre du μA est envoyé entre deux pointes situées à 1 mm et la tension est mesurée au borne de deux autres pointes. Les mesures de résistance électrique ont été enregistrées sur une gamme de température de 100 à 350 K. Il est important de noter que la compacité de la pastille est d'environ 70 % et qu'ainsi les mesures faites ne sont pas représentatives de la résistance électrique du composé, mais de la pastille, pour laquelle la

résistance aux joints de grains intervient. La conductivité a été calculée avec un facteur de correction géométrique approprié, prenant en compte les dimensions de la pastille, comme décrit dans les travaux de S. Yilmaz [108].

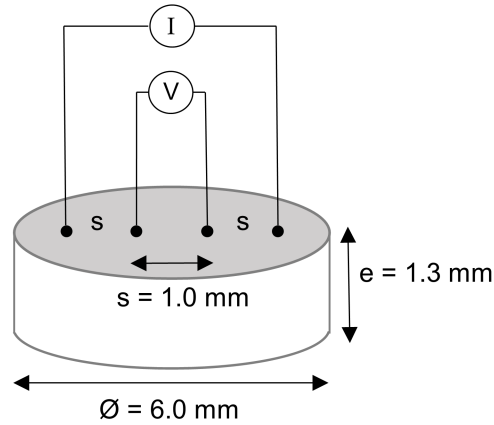


FIGURE 3.24 – Schéma du montage de l'expérience par méthode quatre points avec un Système de Mesure de Propriétés Physique Quantum Design (PPMS) [108].

La conductivité en fonction de la température des composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$, est représentée en **Figure 3.25**. Pour ces deux composés, la conductivité augmente avec la température. Les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ agissent donc comme des semi-conducteurs. À température ambiante, les conductivités de NaFeRuO_4 et de $\text{NaFe}_{1,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_4$ sont d'environ $30 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $1 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs indiquent que les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ sont relativement bons conducteurs électriques. Nous pouvons donc écarter l'hypothèse que les mauvaises performances électrochimiques proviennent d'une mauvaise conductivité électrique. Nous pouvons en conclure qu'une mauvaise conduction ionique en serait plutôt la cause.

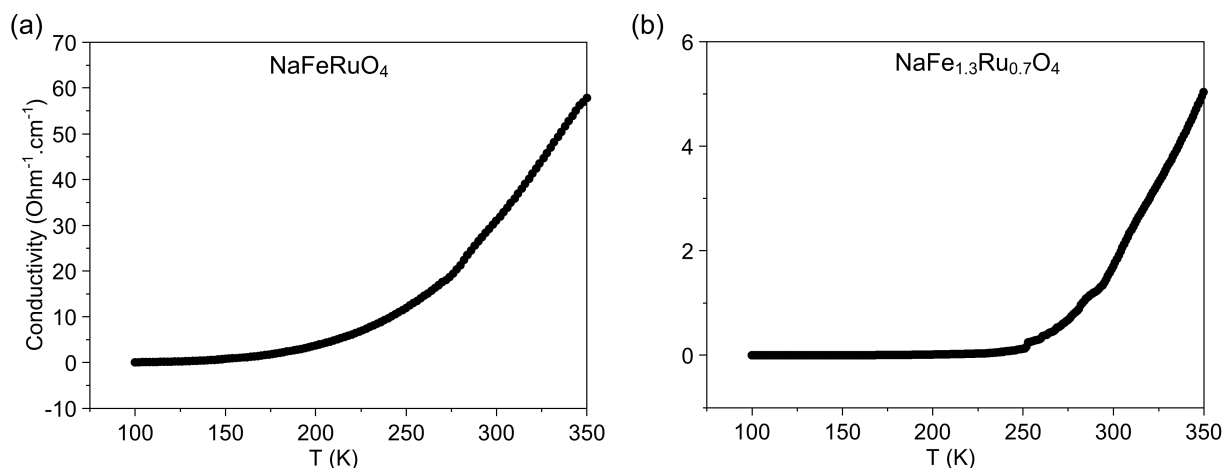


FIGURE 3.25 – Conductivité pour une gamme de température de 100 à 350 K pour les composés (a) NaFeRuO_4 et (b) $\text{NaFe}_{1.3}\text{Ru}_{0.7}\text{O}_4$.

Conductivité ionique : Mesures d'impédance

Nous avons ensuite voulu étudier les propriétés de conduction ionique des ions sodium dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, par mesures d'impédance. Cette méthode est très largement utilisée pour les matériaux pour l'application des batteries, avec laquelle la résistance ionique peut être mesurée à basses fréquences. Le composé NaFeRuO_4 a été mis sous forme de pastille de 10 mm de diamètre sous 3 tonnes. Afin d'avoir des mesures fiables, il faut que la compacité de la pastille atteigne minimum 90 %. Cependant, celle de la pastille obtenue était d'environ 70 % seulement. Des tests de frittage ont ainsi été menés sur cette pastille, afin d'en augmenter la compacité. Un premier frittage conventionnel, par recuit à 950 °C pendant 12h, a été réalisé sur la pastille. Après le traitement thermique, la compacité était toujours de 70 %. Un compactage isostatique à température ambiante a également été réalisé, sous une pression de 2000 bars, pendant 10 minutes. Puis, un second traitement thermique a été effectué à 950 °C pendant 12h. La compacité de la pastille après ces étapes se trouve être toujours la même. Le frittage Cold Sintering Process (CSP) a aussi été envisagé. Il repose sur le mélange des poudres avec un solvant, qui contribue au transport de matière, favorisant la densification des matériaux. Le mélange est ensuite comprimé sous une pression mécanique élevée, à basses températures. L'inconvénient de cette méthode repose sur le choix du solvant qui doit être sélectionné en prenant en compte la stabilité de nos composés avec celui-ci. Cela serait donc une étude supplémentaire à entreprendre. En résumé, le frittage

des pastilles n'a pas pu être mis en place, en raison des différentes contraintes imposées par les méthodes citées précédemment et du fait que l'optimisation de ces méthodes, pour l'application de nos composés, ne faisait pas l'objet de mon étude.

3.3.9 Étude de la diffusion des ions sodium dans la structure de type CF

Les études de conductivité électrique ont suggéré que les mauvaises performances en batteries de ces composés provenaient davantage du transport ionique que du transport électronique. Cependant, nous n'avons pas pu effectuer les mesures directement, comme indiqué ci-dessus. Une évaluation qualitative des chemins de diffusion des ions sodium dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF, a donc été réalisées via la méthode Bond Valence Energy Landscape (BVEL), précédemment décrite dans le **Chapitre 2**. Les isosurfaces des ions sodium, pour les composés NaFeRuO_4 et $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$, sont représentées en jaune en **Figure 3.26(a)** et **(b)**. Nous observons très clairement que la diffusion est plus difficile pour le composé $\text{NaFe}_{1,2}\text{Ru}_{0,8}\text{O}_4$ que pour NaFeRuO_4 , ce qui expliquerait pourquoi ses performances électrochimiques sont moins bonnes.

La diffusion des ions sodium dans la structure de type CF est fortement liée à l'espace qu'offre le chemin de diffusion 1D le long de l'axe b. Entre deux sites d'équilibre, le sodium passe par un goulot d'étranglement, situé dans le triangle formé par les oxygènes O1-O4-O3, représenté en **Figure 3.26(c)**. Nous supposons que la surface de ce triangle déterminerait la bonne diffusion ou non des ions sodium entre deux sites d'équilibre. Les surfaces des triangles, déterminées à partir des modèles structuraux obtenus par les affinements de type Rietveld, en fonction de la teneur en fer dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, sont reporté en **Figure 3.26(d)**. Nous pouvons voir très clairement que la surface diminue dès lors que le fer est introduit dans la structure. L'évolution de la surface des triangles suit exactement la même tendance que celle des longueurs de liaison Na-O, étudiée lors de l'analyse structurale des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ (voir **Figure 3.11(c)**). Cela expliquerait donc pourquoi la diffusion est plus difficile dans les composés plus riches en fer.

L'augmentation de la capacité (en décharge), observée au cours du cyclage de la batterie assemblée avec un électrolyte aqueux, s'expliquerait par le remplacement progressif des ions

Na^+ par les ions H^+ , qui possèdent un rayon ionique plus petit et qui peuvent ainsi diffuser plus facilement dans les canaux.

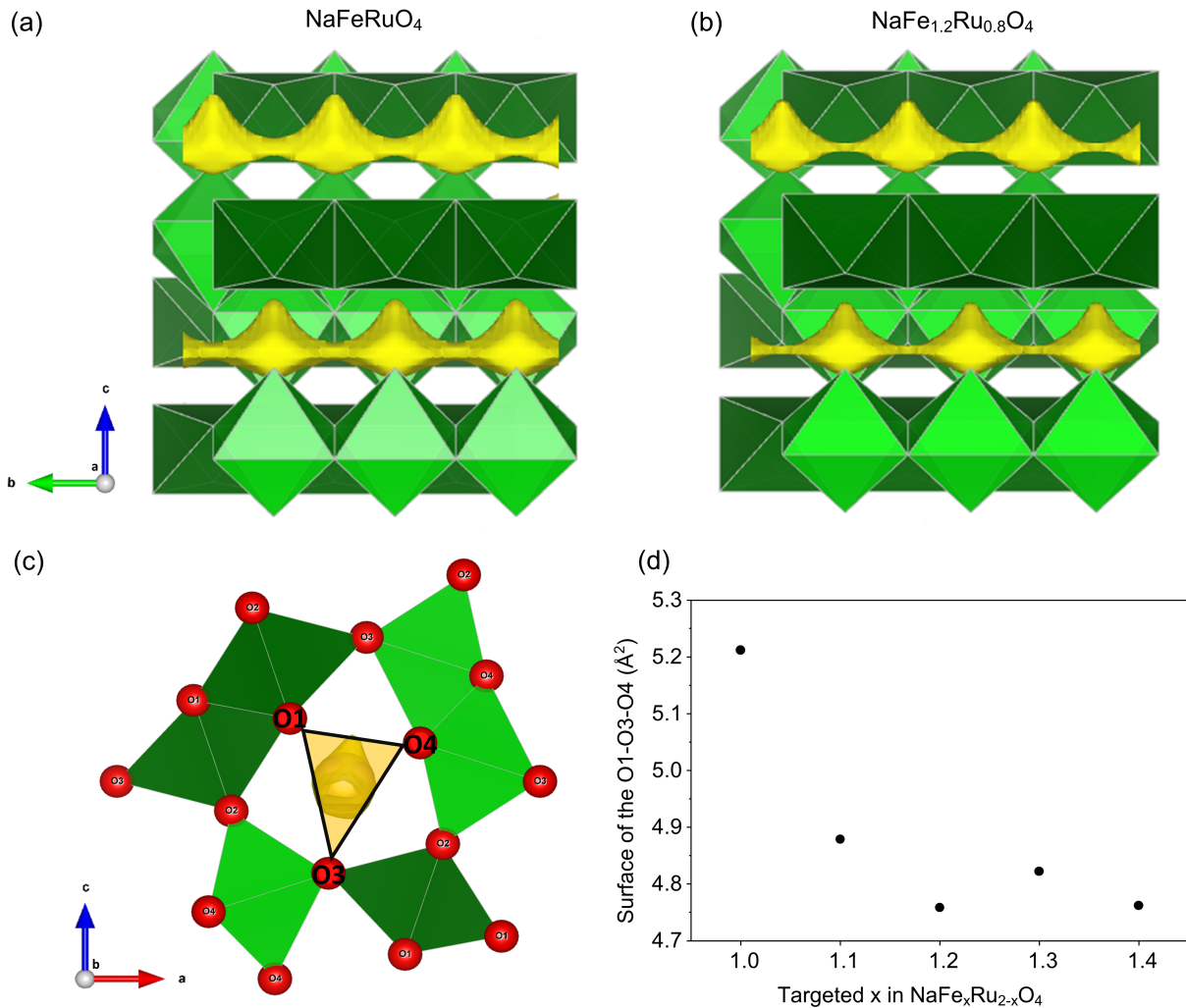


FIGURE 3.26 – Représentation du chemin de diffusion des ions sodium, pour un niveau d'isosurface de 0,74 eV sur VESTA, pour (a) NaFeRuO_4 et (b) $\text{NaFe}_{1.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_4$. Les isosurfaces sont représentées en jaunes. (c) Représentation du triangle O1-O4-O3 dans la structure de type CF et (d) évolution de la surface des triangle en fonction de la teneur en fer dans les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ pour $1 \leq x \leq 1,4$.

3.4 Conclusions et perspectives

Nous avons vu que l'utilisation de plus gros cations comme le titane et le ruthénium permettait d'obtenir des composés de structure CF à pression ambiante. En voulant ajouter du fer dans la structure, il est nécessaire d'utiliser des voies de synthèse permettant d'oxyder les métaux de transition afin de conserver un degré d'oxydation moyen de +3,5. Dans les cas du système $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, une seule composition existe, proche de NaFeTiO_4 . Nous avons vu

que la synthèse sous pression d'oxygène ne permettait pas d'introduire davantage de fer dans le composé NaFeTiO_4 . Ceci est dû au fait qu'il est impossible d'oxyder le fer ou le titane. En revanche, une solution solide existe pour le système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ pour $1 \leq x \leq 1,3$, dont les composés avec les compositions $x = 1,2$ et $1,3$ ont été obtenus par synthèse sous pression d'oxygène. Il semblerait que les synthèses à hautes pressions et hautes températures avec l'utilisation de l'oxydant KClO_4 aient permis d'étendre la limite de solubilité en apportant davantage de pression afin de stabiliser la structure. Néanmoins, nous nous éloignons de l'objectif principal, énoncé au début de ce chapitre, qui était de pouvoir synthétiser des composés de structure de type CF à pression ambiante ou à basses pressions. Les conditions oxydantes via ces voies de synthèse auraient vraisemblablement permis d'oxyder le ruthénium. Des études plus approfondies sur l'état d'oxydation du ruthénium, par XAS ou par spectroscopie Mössbauer du ^{99}Ru par exemple, seraient nécessaires. Nous pouvons conclure que malgré l'utilisation de méthodes de synthèse favorables à la stabilisation de la structure de type CF, il était difficile d'obtenir les systèmes $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type CF riches en fer. L'étude d'autres systèmes de structure de type CF serait donc à envisager.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de l'obtention de phases de structure de type CF riches en fer, nous avons voulu savoir si les ions Fe^{4+} pouvaient être stabilisés dans cette structure. Nous sommes ainsi partis du composé CaFe_2O_4 de structure de type CF, ne contenant que du fer comme métal de transition. Le composé CaFe_2O_4 de structure de type CF est connu pour être obtenu à partir d'un mélange de précurseurs, obtenu par voie sol-gel, suivi d'un recuit à haute température [109, 110, 111]. Cette méthode par voie sol-gel permet d'obtenir un mélange de précurseurs en solution plus homogène, possédant une plus grande surface spécifique, permettant une plus grande réactivité chimique lors du traitement thermique. Ensuite, en substituant les ions Ca^{2+} par des ions Na^+ dans le système $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{Fe}_x^{4+}\text{O}_4$, les ions Fe^{3+} devraient s'oxyder en ions Fe^{4+} , afin de conserver l'électroneutralité. Le recuit est prévu à hautes pressions et hautes température avec l'utilisation de KClO_4 , afin de favoriser la stabilisation des ions Fe^{4+} dans la structure de type CF. Cette expérience permettrait donc de confirmer ou d'infirmer l'existence d'ions Fe^{4+} dans la structure de type CF.

En terme de performance électrochimiques des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ comme électrode positive, les cyclages galvanostatiques ont montré que l'intercalation et la désintercalation électrochimique des ions sodium sont très limitées (moins de 0,1 mole d'ions sodium intercalées par unité formulaire $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$). Ceci est dû à une mauvaise diffusion des ions sodium au sein de la structure de type CF. De plus, l'introduction du fer dans ces composés tend à réduire la taille des canaux de diffusion, limitant ainsi la mobilité des ions sodium.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'explorer de nouveaux systèmes de structure de type CaFe_2O_4 riches en fer. Ce manuscrit relate les résultats d'une étude exploratoire menée sur les synthèses, ainsi que l'étude des propriétés structurales et électrochimiques des composés obtenus dans ces systèmes.

L'analyse de la littérature nous a permis de justifier le choix pertinent de ces composés tout oxyde, de structure tridimensionnelle à tunnels, pour l'application d'électrode positive dans les batteries sodium-ion. Les composés de structure de type CF, déjà étudiés comme matériaux d'électrode, ont montré des performances électrochimiques prometteuses en terme de capacité et de cyclabilité. Cependant, les mécanismes structuraux ou redox de ces matériaux lors des cyclages sont encore trop peu étudiés et mal compris.

Au cours de cette thèse, mon travail s'est principalement porté sur les synthèses et sur l'étude des diagrammes de phase des systèmes $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$. Dans un premier temps, l'étude du système $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ*, sous hautes pressions et hautes températures, nous a permis de conclure qu'il était difficile d'introduire du fer dans la structure et qu'une solution solide a été obtenue sur une petite gamme autour de la composition $\text{NaFe}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$. De plus, l'introduction du fer ne semble pas réduire la pression de synthèse. Nous avons aussi observé qu'un trop faible apport en pression menait à la formation d'une autre phase de structure à tunnels, la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$. Les phases $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ sont métastables et se décomposent en étant chauffées, en phases plus stables, telles que $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, des oxydes lamellaires, ou des phases spinelles. Des analyses élémentaires sur ces composés seraient nécessaires afin de confirmer la quantité de fer introduite dans la structure.

Dans un second temps, le but était d'utiliser des cations plus gros que le manganèse,

comme le titane, le ruthénium, ou l'étain, afin d'obtenir de nouvelles phases à pression ambiante, notamment dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$. L'introduction du fer dans la structure implique le maintien du degré d'oxydation moyen des métaux de transition à +3,5, nécessitant des conditions oxydantes lors des synthèses. Ainsi, pour satisfaire cette condition, nous avons utilisé des synthèses sous pression d'oxygène (pouvant aller jusqu'à environ 900 bars) et des synthèses à hautes pressions avec l'utilisation de KClO_4 (pouvant aller jusqu'à 4,5 GPa). Ces voies de synthèse non conventionnelles ont permis d'introduire du fer dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ et d'obtenir une solution solide pour $1 \leq x \leq 1,3$. Nous pensons que le ruthénium s'oxyde très certainement avec ces conditions de synthèse. Des analyses par spectrométrie d'absorption des rayons X, ou par spectroscopie Mössbauer du ^{99}Ru avec une source synchrotron, sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse. En conclusion, l'étude de ces deux systèmes à base de manganèse et de ruthénium montre qu'il est difficile de stabiliser ces phases en voulant y introduire davantage de fer.

Ces composés ont également fait l'objet d'une étude électrochimique afin de comprendre l'impact de l'introduction du fer dans la structure sur leurs performances. Cette étude a montré que l'intercalation et la désintercalation électrochimique des ions sodium sont très limitées. De plus, nous avons vu que les performances électrochimiques se détériorent avec l'introduction du fer dans la structure. Enfin, des mesures de transports et des calculs BVEL, basés sur les valences de liaison, ont été effectués sur les composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$, afin de mieux comprendre les propriétés de conduction des ions sodium dans la structure de type CF. Ceux-ci ont montré que la diffusion des ions sodium était limitée au sein de la structure. Plus spécifiquement, l'incorporation de fer dans ces composés tend à réduire la taille des canaux de diffusion, limitant ainsi la mobilité des ions sodium dans la structure. Toutefois, les résultats obtenus par calculs BVEL doivent être vérifiés par calculs DFT, plus fiables. En conclusion, cette étude électrochimique montre que les composés de structure de type CF, riches en fer, ne sont pas très prometteurs en tant que matériaux d'électrode positive pour les batteries au sodium.

Avec l'exploration de ces nouveaux systèmes, cette thèse aura finalement permis d'améliorer notre compréhension fondamentale des phases de structure CaFe_2O_4 , à base de sodium, contenant du fer trivalent, encore très peu étudiés jusqu'à présent. Les nouvelles

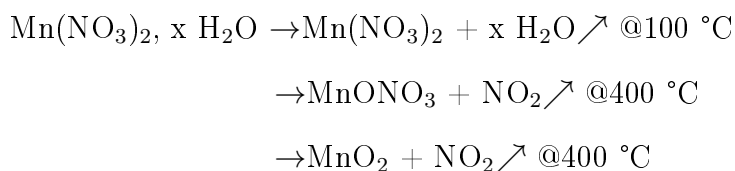
connaissances, acquises lors de cette étude, peuvent être étendues pour fournir des pistes pour de futurs travaux sur d'autres composés de structure de type CF contenant du fer trivalent.

Annexes

Annexe 1 : Préparation des précurseurs pour les synthèses par voie solide

Na₂O : Na₂O a été préparé en mélangeant une poudre commerciale Na₂O (80 %, Sigma Aldrich, contenant 20 % de Na₂O₂) et du sodium métallique (introduit en excès), à la main à l'aide d'un pilon et d'un mortier pendant 15 minutes en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La poudre a été placée dans un creuset en nickel, qui a été inséré dans un tube en silice, placé lui-même dans un tube en verre. Le traitement thermique a été effectué dans un four vertical, en tirant sous vide, à un premier pallier à 350 °C de 3h et un second à 450 °C de 19h. L'excès de sodium, lorsqu'il se volatilise, se condense sur les parois froides du tube en silice. Nous avons décidé d'utiliser ce précurseur de sodium car sa grande réactivité est un atout pour les synthèses par voie solide. Cependant, au contact de l'air, il réagit facilement au contact de l'humidité pour former de l'hydroxyde de sodium (NaOH). C'est pour cela que tous les mélanges sont effectués en boîte à gants sèche sous atmosphère d'argon.

MnO₂ et Mn₂O₃ : Les oxydes de manganèse ont été obtenus par décomposition de nitrate de manganèse à différentes températures [112, 113]. L'obtention de MnO₂ se fait en chauffant Mn(NO₃)₂, x H₂O (98 %, Sigma Aldrich), selon l'équation suivante :



Un premier chauffage a été réalisé sur plaque chauffante, afin d'éliminer l'eau et les nitrates NO₂ (sous forme de vapeurs rousses). La température est montée petit à petit jusqu'à 400 °C. Au bout de 3h de mélange continu à la main, la température est augmentée à 450 °C pour finaliser la décomposition. Après 2h supplémentaires, une poudre noire est obtenue.

Cette poudre est ensuite broyée à la main avec un pilon et un mortier et est placée dans une nacelle en alumine. Un second traitement thermique est effectué dans un four tubulaire à 450 °C pendant 15h sous flux d'oxygène afin d'obtenir le produit final. Un traitement thermique peut être effectué à plus haute température sous air, afin de réduire MnO_2 et former Mn_2O_3 selon l'équation suivante :



En chauffant à 600 °C, comme indiqué dans la littérature, on obtient bien Mn_2O_3 pur, sans trace de MnO_2 .

Fe₂O₃ : Fe_2O_3 a été obtenu par décomposition de nitrate, à partir de nitrate de fer(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) en chauffant à 500 °C sous flux d'oxygène.

Na₂RuO₄ : Na_2RuO_4 a été synthétisé en mélangeant Na_2O_2 (97 %, Sigma Aldrich) et RuO_2 (99,9 %, Alfa Aesar) à la main à l'aide d'un pilon et d'un mortier pendant 15 minutes en boîte à gants sous argon. La poudre a été pastillée en une pastille de 8 mm de diamètre, puis chauffée sous flux d'oxygène à 450 °C pendant 4h, puis à 600 °C pendant 15h.

Annexe 2 : Courbes de calibration en pression et en température de la presse Paris-Edimbourg sur la ligne de lumière PSICHÉ à Soleil

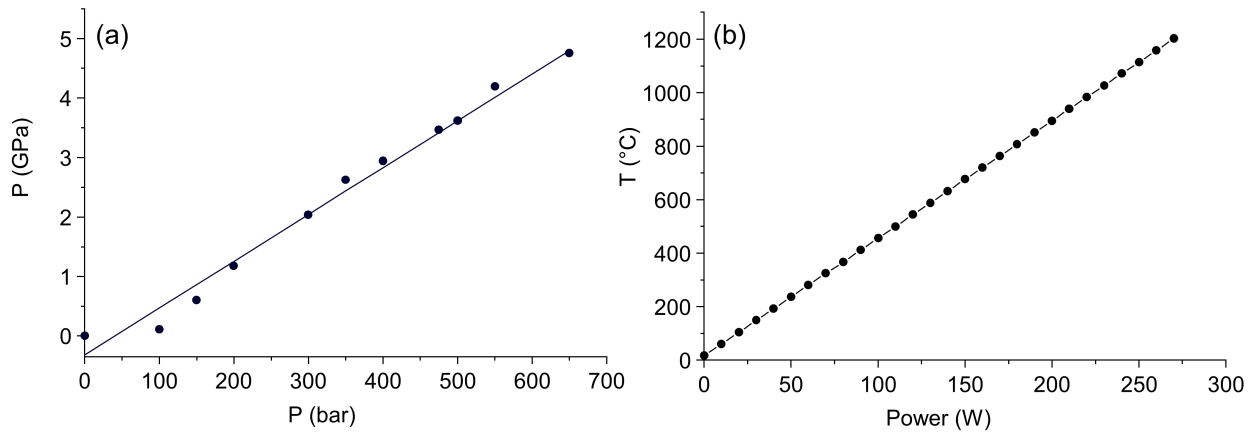


Figure – Courbes de calibration (a) en pression (déterminée à température ambiante) et (b) en température, selon le montage utilisé avec la presse Paris-Edimbourg sur la ligne de lumière PSICHÉ à Soleil, avec une cellule de 7 mm de diamètre extérieur.

Annexe 3 : Courbes de calibration en pression et en température de la presse Belt de l'Institut Néel

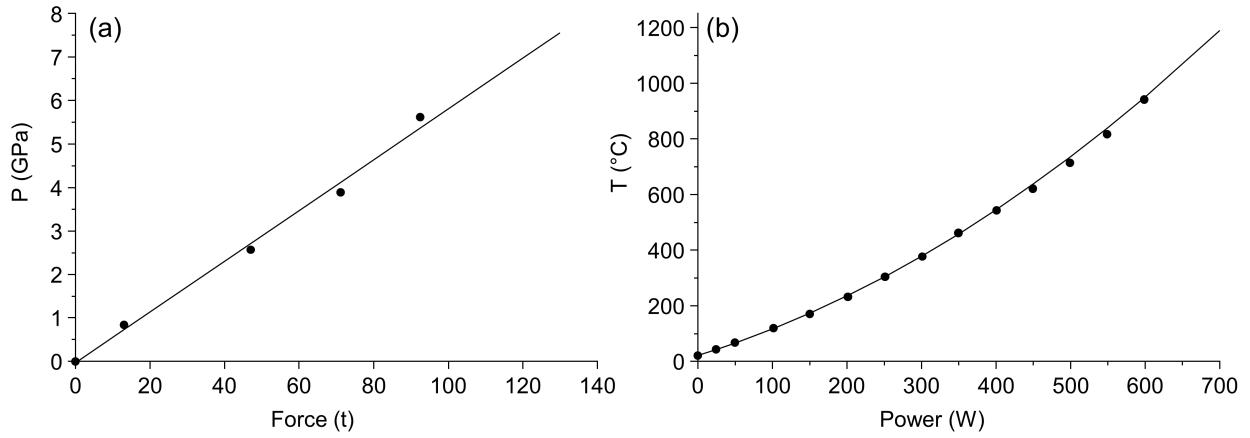


Figure – Courbes de calibration (a) en pression (transitions allotropiques de Ce, Bi, Tl et Ba) et (b) en température de la presse Belt de l'Institut Néel. La calibration en température a été revue entre l'écriture et la publication du manuscrit. La température de 900 °C serait en réalité de 960 °C, avec la nouvelle calibration.

Annexe 4 : Affinement de type Rietveld effectués sur les diagrammes de diffraction des composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ pour $x = 1,1$ et $1,2$

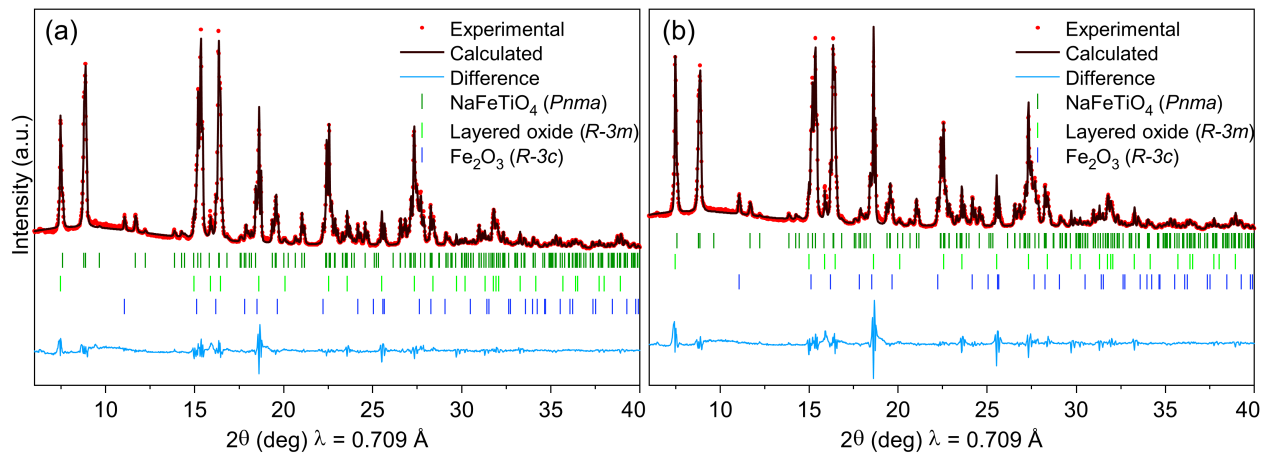


Figure – Diagramme de diffraction des rayons X expérimental des composés $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (points rouges) et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), pour les compositions visées $x =$ (a) 1,1 et (b) 1,2.

Annexe 5 : Affinement de type Rietveld effectués sur les diagrammes de diffraction des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ pour $x = 1,1; 1,2; 1,3; 1,4$ et $1,67$

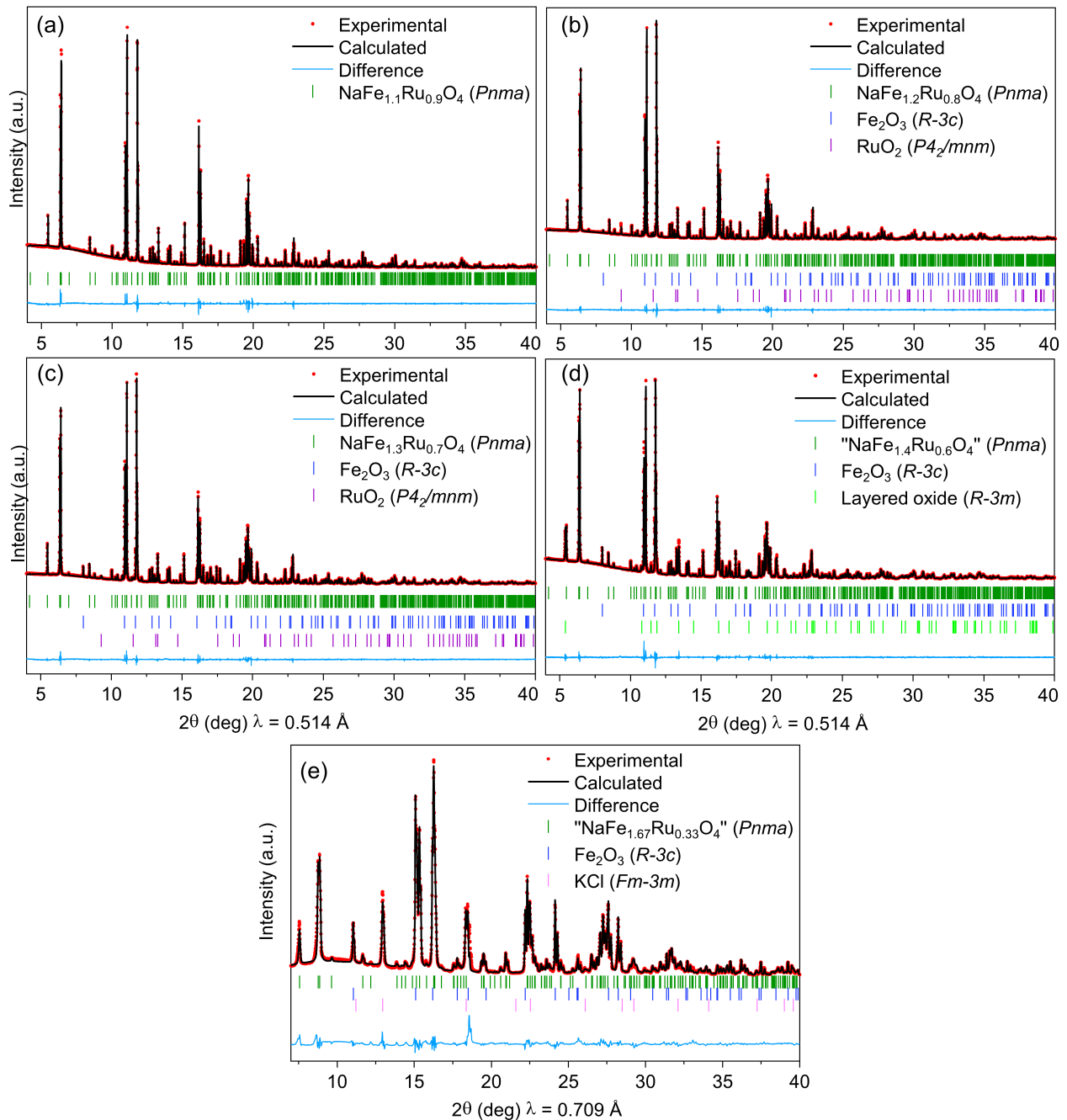


Figure – Diagramme de diffraction des rayons X expérimental des composés $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ (points rouges) et diagramme de diffraction des rayons X calculé par la méthode de Rietveld (ligne continue noire), pour les compositions visées $x =$ (a) 1,1; (b) 1,2; (c) 1,3; (d) 1,4 et (e) 1,67.

Annexe 6 : Positions atomiques des phases de structure de type CF pour les compositions visée $x = 1,1$; $1,2$; $1,3$ et $1,4$

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)
 Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$
 Paramètres de maille : $a = 9,1890(3)$ Å, $b = 2,9689(1)$ Å et $c = 10,7876(4)$ Å

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	B_{iso} (Å ²)
Na1	4c	0,242(2)	0,25	0,347(2)	1	1,0(4)
Fe1	4c	0,062(1)	0,25	0,114(1)	0,59(2)	0,6(1)
Ru1			0,25		0,40(2)	0,6(1)
Fe2	4c	0,084(1)	0,25	0,604(1)	0,51(2)	0,6(1)
Ru2			0,25		0,50(2)	0,6(1)
O1	4c	0,889(3)	0,25	0,519(3)	1	0,5(3)
O2	4c	0,974(3)	0,25	0,287(3)	1	0,5(3)
O3	4c	0,296(3)	0,25	0,653(3)	1	0,5(3)
O4	4c	0,076(3)	0,25	0,928(2)	1	0,5(3)

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)
 Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$
 Paramètres de maille : $a = 9,1738(3)$ Å, $b = 2,9766(1)$ Å et $c = 10,7704(3)$ Å

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	B_{iso} (Å ²)
Na1	4c	0,242(2)	0,25	0,346(2)	1	1,1(4)
Fe1	4c	0,062(1)	0,25	0,114(1)	0,64(1)	0,5(1)
Ru1			0,25		0,36(1)	0,5(1)
Fe2	4c	0,085(1)	0,25	0,604(1)	0,56(1)	0,5(1)
Ru2			0,25		0,44(1)	0,5(1)
O1	4c	0,886(2)	0,25	0,519(2)	1	0,4(3)
O2	4c	0,975(3)	0,25	0,285(2)	1	0,4(3)
O3	4c	0,295(3)	0,25	0,653(2)	1	0,4(3)
O4	4c	0,078(3)	0,25	0,929(2)	1	0,4(3)

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)						
Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$						
Paramètres de maille : $a = 9,1738(3) \text{ \AA}$, $b = 2,9758(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,7719(4) \text{ \AA}$						
Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Na1	4c	0,241(2)	0,25	0,346(2)	1	1,4(4)
Fe1	4c	0,062(1)	0,25	0,114(1)	0,70(1)	0,5(1)
Ru1			0,25		0,30(1)	0,5(1)
Fe2	4c	0,085(1)	0,25	0,604(1)	0,60(1)	0,5(1)
Ru2			0,25		0,40(1)	0,5(1)
O1	4c	0,888(2)	0,25	0,518(2)	1	0,7(3)
O2	4c	0,975(3)	0,25	0,285(2)	1	0,7(3)
O3	4c	0,296(3)	0,25	0,652(2)	1	0,7(3)
O4	4c	0,076(3)	0,25	0,929(2)	1	0,7(3)

Groupe d'espace : $Pnma$ (n°62)						
Nombre de groupement formulaire par maille : $Z = 4$						
Paramètres de maille : $a = 9,1733(4) \text{ \AA}$, $b = 2,9780(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,7688(5) \text{ \AA}$						
Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Na1	4c	0,241(2)	0,25	0,346(2)	1	1,1(5)
Fe1	4c	0,062(1)	0,25	0,114(1)	0,71(2)	0,4(1)
Ru1			0,25		0,29(2)	0,4(1)
Fe2	4c	0,085(1)	0,25	0,604(1)	0,63(2)	0,4(1)
Ru2			0,25		0,37(2)	0,4(1)
O1	4c	0,886(3)	0,25	0,518(3)	1	0,8(3)
O2	4c	0,976(3)	0,25	0,285(3)	1	0,8(3)
O3	4c	0,294(3)	0,25	0,652(3)	1	0,8(3)
O4	4c	0,078(3)	0,25	0,928(2)	1	0,8(3)

Tableau – Positions atomiques des phases de structure de type CF ($Pnma$), pour les compositions visées x = a) 1,1; b) 1,2; c) 1,3 et d) 1,4, déterminées par affinement de structure de type Rietveld, sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur la ligne CRISTAL (synchrotron Soleil).

Bibliographie

- [1] T. Wang, D. Su, D. Shanmukaraj, T. Rojo, M. Armand, and G. Wang. Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries : Considerations on Crystal Structures and Sodium Storage Mechanisms. *Electrochem. Energy Rev.*, 1 :200–237, 2018.
- [2] Journaldunet.fr, <https://www.journaldunet.fr/patrimoine/guide-des-finances-personnelles/1146972-prix-des-metaux-tous-les-tarifs-en-mars-2023/>, consulté le 25/04/2023.
- [3] catl.com, <https://www.catl.com/en/ess/>, consulté le 25/04/2023.
- [4] faradion.co.uk, <https://faradion.co.uk/>, consulté le 25/04/2023.
- [5] tiamat-energy.com, <http://www.tiamat-energy.com/>, consulté le 25/04/2023.
- [6] I'Mtech. Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion, <https://imtech.imt.fr/2017/10/09/quesaco-stockage-energies-renouvelables/schema-batterie/>, consulté le 25/04/2023.
- [7] C. Delmas, J-J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagemuller. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ion.*, 3-4(C) :165–169, 1981.
- [8] M. Bianchini, J. Wang, R. J. Clément, B. Ouyang, P. Xiao, D. Kitchaev, T. Shi, Y. Zhang, Y. Wang, H. Kim, M. Zhang, J. Bai, F. Wang, W. Sun, and G. Ceder. The interplay between thermodynamics and kinetics in the solid-state synthesis of layered oxides. *Nat. Mater.*, 19(10) :1088–1095, 2020.
- [9] N. Yabuuchi, H. Yoshida, and S. Komaba. Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha- NaFeO_2 for Rechargeable Sodium Batteries. *Electrochemistry*, 80(10) :716–719, 2012.
- [10] X. Ma, H. Chen, and G. Ceder. Electrochemical properties of monoclinic NaMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 158(12) :A1307–A1312, 2011.

- [11] A. Mendiboure, C. Delmas, and P. Hagenmuller. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO_2 bronzes. *J. Solid State Chem.*, 57(3) :323–331, 1985.
- [12] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, and S. Komaba. 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.*, 11(6) :512–517, 2012.
- [13] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, and J. B. Goodenough. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *J. Electrochem. Soc.*, 144(5) :1609–1613, 1997.
- [14] P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher, and F. Boucher. Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO_4 . *Chem. Mater.*, 22(14) :4126–4128, 2010.
- [15] H. Kim, R. A. Shakoor, C. Park, S. Y. Lim, J-S. Kim, Y. N. Jo, W. Cho, K. Miyasaka, K. Kahraman, Y. Jung, and J. W. Choi. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries : A combined experimental and theoretical study. *Adv. Funct. Mater.*, 23(9) :1147–1155, 2012.
- [16] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, and S. Komaba. Synthesis and electrode performance of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ for rechargeable Na batteries. *Electrochem. Commun.*, 13(11) :1225–1228, 2011.
- [17] L. Wang, Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang, and J. B. Goodenough. A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 52(7) :1964–1967, 2013.
- [18] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, and J. B. Goodenough. Prussian blue : A new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem. Commun.*, 48(52) :6544–6546, 2012.
- [19] Y. You, X-L. Wu, Y-X. Yin, and Y-G. Guo. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7(5) :1643–1647, 2014.
- [20] L-G. Liu. A new high-pressure phase of spinel. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41(4) :398–404, 1978.
- [21] M. Chen, J. Shu, H. Mao, X. Xie, and R. J. Hemley. Natural Occurrence and Synthesis

- of Two New Postspinel Polymorphs of Chromite. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 100(25) :14651–14654, 2003.
- [22] K. Yamaura, Q. Huang, L. Zhang, K. Takada, Y. Baba, T. Nagai, Y. Matsui, K. Kosuda, and E. Takayama-Muromachi. Spinel-to- CaFe_2O_4 -Type Structural Transformation in LiMn_2O_4 under High Pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(29) :9448–9456, 2006.
- [23] J. Darul, C. Lathe, and P. Piszora. Mn_3O_4 under High Pressure and Temperature : Thermal Stability, Polymorphism, and Elastic Properties. *J. Phys. Chem. C*, 117(45) :23487–23494, 2013.
- [24] T. Ishii, N. Miyajima, R. Sinmyo, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, and M. Akaogi. Discovery of New-Structured Post-Spinel MgFe_2O_4 : Crystal Structure and High-Pressure Phase Relations. *Geophys. Res. Lett.*, 47(6), 2020.
- [25] L-G. Liu. The post-spinel phase of forsterite. *Nature*, 262(5571) :770–772, 1976.
- [26] T. Ishii, T. Sakai, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, and M. Akaogi. High-Pressure Phase Relations and Crystal Structures of Postspinel Phases in MgV_2O_4 , FeV_2O_4 , and MnCr_2O_4 : Crystal Chemistry of AB_2O_4 Postspinel Compounds. *Inorg. Chem.*, 57(11) :6648–6657, 2018.
- [27] L. Malavasi, C. Tealdi, G. Flor, and M. Amboage. High-pressure stability of the tetragonal spinel MgMn_2O_4 : Role of inversion. *Phys. Rev. B*, 71(17) :174102.1–174102.9, 2005.
- [28] Á. M. Arévalo-López, A. J. Dos Santos-García, E. Castillo-Martínez, A. Durán, and M. Á. Alario-Franco. Spinel to CaFe_2O_4 Transformation : Mechanism and Properties of $\beta - \text{CdCr}_2\text{O}_4$. *Inorg. Chem.*, 49(6) :2827–2833, 2010.
- [29] A. Enomoto, H. Kojitani, M. Akaogi, H. Miura, and H. Yusa. High-pressure transitions in MgAl_2O_4 and a new high-pressure phase of $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. *J. Solid State Chem.*, 182(2) :389–395, 2009.
- [30] N. Funamori, R. Jeanloz, J. H. Nguyen, A. Kavner, W. A. Caldwell, K. Fujino, N. Miyajima, T. Shinmei, and N. Tomioka. High-pressure transformations in MgAl_2O_4 . *J. Geophys. Res.*, 103(B9) :20813–20818, 1998.

- [31] C. Ling and F. Mizuno. Phase Stability of Post-spinel Compound AMn_2O_4 ($\text{A} = \text{Li}$, Na , or Mg) and Its Application as a Rechargeable Battery Cathode. *Chem. Mat.*, 25(15) :3062–3071, 2013.
- [32] G. Demazeau, H. Huppertz, J. A. Alonso, R. Pöttgen, E. Moran, and J. P. Attfield. Materials Chemistry under High Pressures - Some Recent Aspects. *Z. Naturforsch. B.*, 61(12) :1457–1470, 2006.
- [33] Hk. Müller-Buschbaum. The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates. *J. Alloy. Compd.*, 349 :49–104, 2003.
- [34] K. Yamaura, Q. Huang, L. Zhang, K. Takada, Y. Baba, T. Nagai, Y. Matsui, K. Kosuda, and E. Takayama-Muromachi. Post-spinel transition and magnetic properties of LiMn_2O_4 . *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244(1) :285–289, 2007.
- [35] T. Varga, J. F. Mitchell, K. Yamaura, D. G. Mandrus, and J. Wang. A Ca substitution study of NaV_2O_4 : High-pressure synthesis of the $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_4$ solid solution. *Solid State Sci.*, 11 :694–699, 2009.
- [36] T. Yang, M. Croft, A. Ignatov, I. Nowik, R. Cong, and M. Greenblatt. Stabilization of $\text{Ca}_{1-d}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0.44 \leq x \leq 2$) with CaFe_2O_4 -type Structure and Ca^{2+} Defects in (1D) Channels. *Chem. Mat.*, 22, 2011.
- [37] T. Kolodiaznyi and H. Sakurai. Electronic, thermoelectric, and magneto-dielectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. *J. Appl. Phys.*, 113(22) :224109, 2013.
- [38] X. Sun, P. Bonnick, V. Duffort, M. Liu, Z. Rong, K. A. Persson, G. Ceder, and L. F. Nazar. A high capacity thiospinel cathode for Mg batteries. *Energy Environ. Sci.*, 9(7) :2273–2277, 2016.
- [39] K. Mukai, T. Uyama, and I. Yamada. Structural and Electrochemical Analyses on the Transformation of CaFe_2O_4 -Type LiMn_2O_4 from Spinel-Type LiMn_2O_4 . *ACS Omega*, 4(4) :6459–6467, 2019.
- [40] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32(5) :751–767, 1976.
- [41] J. C. Hancock, K. J. Griffith, Y. Choi, C. J. Bartel, S. H. Lapidus, J. T. Vaughey,

- G. Ceder, and K. R. Poeppelmeier. Expanding the Ambient-Pressure Phase Space of CaFe_2O_4 -Type Sodium Postspinel Host-Guest Compounds. *ACS Org. Inorg. Au*, 1(2) :8–22, 2022.
- [42] J. Akimoto, J. Awaka, N. Kijima, Y. Takahashi, Y. Maruta, K. Tokiwa, and T. Watanabe. High-pressure synthesis and crystal structure analysis of NaMn_2O_4 with the calcium ferrite-type structure. *J. Solid State Chem.*, 179(1) :169–174, 2006.
- [43] K. Tokiwa, K. Matsukura, S. Kasahara, S. Tsuda, S. Mikusu, K. Takeuchi, A. Iyo, Y. Tanaka, J. Akimoto, J. Awaka, N. Kijima, Y. Takahashi, and T. Watanabe. High pressure synthesis and magnetic properties of CaFe_2O_4 -type NaMn_2O_4 and LiMn_2O_4 . *J. Phys. : Conf. Ser.*, 150 :042210, 2009.
- [44] N. Matsubara, E. Nocerino, K. Kamazawa, O. K. Forslund, Y. Sassa, L. Keller, V. V. Sikolenko, V. Pomjakushin, H. Sakurai, J. Sugiyama, and Ma. Neutron powder diffraction study of NaMn_2O_4 and $\text{Li}_{0.92}\text{Mn}_2\text{O}_4$: Insights on spin-charge-orbital ordering. *Phys. Rev. Res.*, 2(4).
- [45] H. Sakurai, T. Kolodiazhnyi, Y. Michiue, E. Takayama-Muromachi, Y. Tanabe, and H. Kikuchi. Unconventional Colossal Magnetoresistance in Sodium Chromium Oxide with a Mixed-Valence State. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 124(27) :6757–6760, 2012.
- [46] M. Mansson, I. Umegaki, H. Nozaki, Y. Higuchi, I. Kawasaki, I. Watanabe, H. Sakurai, and J. Sugiyama. Na-ion dynamics in Quasi-1D compound NaV_2O_4 . *J. Phys. : Conf. Ser.*, 551 :012035, 2014.
- [47] K. Yamaura, Q. Huang, M. Moldovan, D. P. Young, A. Sato, Y. Baba, T. Nagai, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure Determination, and a Ca Substitution Study of the Metallic Rhodium Oxide NaRh_2O_4 . *Chem. Mat.*, 17(2) :359–365, 2005.
- [48] X. Sun, L. Blanc, G. M. Nolis, P. Bonnicksen, J. Cabana, and L. F. Nazar. $\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$: A Potential Post-Spinel Cathode Material for Mg Batteries. *Chem. Mat.*, 30(1) :121–128, 2018.
- [49] Q. Li, K. Jiang, X. Li, Y. Qiao, X. Zhang, P. He, S. Guo, and H. Zhou. A High-Crystalline $\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ Anode for Wide-Temperature Sodium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.*, 8(25) :1801162, 2018.

- [50] A. Chiring and P. Senguttuvan. Chemical pressure-stabilized post spinel- NaMnSnO_4 as potential cathode for sodium-ion batteries. *Bull. Mat. Sci.*, 43 :306, 2020.
- [51] S-H. Choe, C-J. Yu, Y-C. Pak, Y-G. Choe, K-I. Jon, J-S. Kim, and K-C. Ri. First-principles study of the structural and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) with tunnel structure for anode applications in alkali-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23(14) :8456–8465, 2021.
- [52] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, 113(22) :9901–9904, 2000.
- [53] D. H. Lee, J. Xu, and Y. S. Meng. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(9) :3304–3312, 2013.
- [54] Y. Mo, S. P. Ong, and G. Ceder. Insights into Diffusion Mechanisms in P2 Layered Oxide Materials by First-Principles Calculations. *Chem. Mat.*, 26(18) :5208–5214, 2014.
- [55] C-J. Yu, Y-C. Pak, C-H. Kim, J-S. Kim, K-C. Ri, K-H. Ri, S-H. Choe, and S. Cottenier. Structural and electrochemical trends in mixed manganese oxides $\text{Na}_x(\text{M}_{0.44}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) for sodium-ion battery cathode. *J. Power Sources*, 511 :230395, 2021.
- [56] J. Wang, B. Qiu, X. He, T. Risthaus, H. Liu, M. C. Stan, S. Schulze, Y. Xia, Z. Liu, M. Winter, and J. Li. Low-Cost Orthorhombic $\text{Na}_x[\text{FeTi}]\text{O}_4$ ($x = 1$ and $4/3$) Compounds as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mat.*, 27(12) :4374–4379, 2015.
- [57] D. S. Bhange, G. Ali, J-Y. Kim, K. Y. Chung, and K-W. Nam. Improving the sodium storage capacity of tunnel structured $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 1, 0.9$ & 0.8) anode materials by tuning sodium deficiency. *J. Power Sources*, 366 :115–122, 2017.
- [58] J. Hou, Y. Niu, W. Li, F. Yi, S. Liu, Y. Li, and M. Xu. $\text{Na}_{0.56}\text{Ti}_{1.72}\text{Fe}_{0.28}\text{O}_4$: a novel anode material for Na-ion batteries. *RSC Adv.*, 5(108) :88556–88559, 2015.
- [59] D. S. Bhange, D. A. Anang, G. Ali, J-H. Park, J-Y. Kim, J-H. Bae, W. Y. Yoon, K. Y.

- Chung, and K-W. Nam. NaFeSnO₄ : Tunnel structured anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 121 :106873, 2020.
- [60] Q. Li, S. Guo, K. Zhu, K. Jiang, X. Zhang, P. He, and H. Zhou. A Postspinel Anode Enabling Sodium-Ion Ultralong Cycling and Superfast Transport via 1D Channels. *Adv. Energy Mater.*, 7(21) :1700361, 2017.
- [61] M. K. Datta, R. Kuruba, P. H. Jampani, S. J. Chung, P. Saha, R. Epur, K. Kadakia, P. Patel, B. Gattu, A. Manivannan, and P. N. Kumta. Electrochemical properties of a new nanocrystalline NaMn₂O₄ cathode for rechargeable sodium ion batteries. *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 188 :1–7, 2014.
- [62] X. Liu, X. Wang, A. Iyo, H. Yu, D. Li, and H. Zhou. High stable post-spinel NaMn₂O₄ cathode of sodium ion battery. *J. Mater. Chem. A.*, 2(36) :14822–14826, 2014.
- [63] J. Akimoto and H. Takei. Synthesis and Crystal-Structure of NaTi₂O₄ - A New Mixed-Valence Sodium Titane. *J. Solid State Chem.*, 79(2) :212–217, 1989.
- [64] K. Yamaura, M. Arai, A. Sato, A. B. Karki, D. P. Young, R. Movshovich, S. Okamoto, D. Mandrus, and E. Takayama-Muromachi. NaV₂O₄ : a Quasi-1D Metallic Antiferromagnet with Half-Metallic Chains. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :196601, 2007.
- [65] R. Debord. Development of a high pressure high temperature cell in the paris edinburgh press for the measure of elastic properties and densities : Application on iron oxides. 2001.
- [66] Y. Le Godec, D. Martinez-Garcia, M. Mezouar, G. Syfosse, J-P. Itié, and J-M. Besson. Thermoelastic behaviour of hexagonal graphite-like boron nitride. *High Pressure Res.*, 17(1) :35–46, 2000.
- [67] K. Fuchizaki, T. Nakamichi, H. Saitoh, and Y. Katayama. Equation of state of hexagonal boron nitride. *Solid State Commun.*, 148(9) :390–394, 2008.
- [68] Y. Le Godec, personal communication.
- [69] A. A. Coelho, J. Evans, I. Evans, A. Kern, and S. Parsons. The TOPAS symbolic computation system. *Powder Diffraction*, 26(S1) :S22–S25, 2011.
- [70] J-P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, and P. Hagenmuller. Sur

- quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x = 1$). *J. Solid State Chem.*, 3(1) :1–11, 1971.
- [71] F. Sauvage, L. Laffont, J-M. Tarascon, and E. Baudrin. Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$. *Inorg. Chem.*, 46(8) :3289–3294, 2007.
- [72] Q. Chu, X. Wang, Q. Li, and X. Liu. The tunnel manganese oxide $\text{Na}_{4.32}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$: a new Na^+ site discovered by single-crystal X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C-Struct. Chem.*, 67(2) :i10–i12, 2011.
- [73] E. Hosono, T. Saito, J. Hoshino, M. Okubo, Y. Saito, D. Nishio-Hamane, T. Kudo, and H. Zhou. High power Na-ion rechargeable battery with single-crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowire electrode. *J. Power Sources*, 217 :43–46, 2012.
- [74] F. Yin, Z. Liu, Y. Zhao, Y. Feng, and Y. Zhang. 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*, 7(9) :253, 2017.
- [75] W. G. Mumme. The structure of $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.Cryst. Eng. Mat.*, 24(8) :1114–1120, 1968.
- [76] C. Goujon, personal communication.
- [77] M. Nowak, W. Zajac, and J. Molenda. Environmentally friendly, inexpensive iron-titanium tunneled oxide anodes for Na-ion batteries. *Energy*, 239 :122388, 2021.
- [78] S. Adams. From bond valence maps to energy landscapes for mobile ions in ion-conducting solids. *Solid State Ion.*, 177(19) :1625–1630, 2006.
- [79] I. D. Brown. Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model. *Chem. Rev.*, 109(12) :6858–6919, 2009.
- [80] I. D. Brown, <http://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>, consulté le 04/06/2023.
- [81] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica. B, Condensed matter*, 192(1) :55–69, 1993.
- [82] K. Momma and F. Izumi. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41(3) :653–658, 2008.

- [83] D. S. Shinde, P. D. Bhange, S. S. Arbuj, J-Y. Kim, J-H. Bae, K-W. Nam, S. N. Tayade, and D. S. Bhange. NaFeTiO₄ : A novel visible light active photocatalyst for water splitting and environmental remediation. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45(15) :8605–8617, 2020.
- [84] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. A. G. Aranda, and M. T. Fernández-Díaz. Metal-Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of RNiO₃ (R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) Perovskites : Evidence for Room-Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic HoNiO₃ and YNiO₃. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(20) :4754–4762, 1999.
- [85] Wissenschaftliche elektronik gmbh, <http://www.wissel-instruments.de/>, consulté le 12/07/2023.
- [86] F. Menil. Systematic trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (-> Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). *J. Phys. Chem. Solids*, 46(7) :763–789, 1985.
- [87] B. Wareppam, E. Kuzmann, V. K. Garg, and L. H. Singh. Mössbauer spectroscopic investigations on iron oxides and modified nanostructures : A review. *J. Mater. Res.*, 38 :937–957, 2022.
- [88] J. Zhao, L. Zhao, N. Dimov, S. Okada, and T. Nishida. Electrochemical and Thermal Properties of $\alpha - NaFeO_2$ Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 160(5) :A3077–A3081, 2013.
- [89] E. Lee, D. E. Brown, E. E. Alp, Y. Ren, J. Lu, J-J. Woo, and C. S. Johnson. New Insights into the Performance Degradation of Fe-Based Layered Oxides in Sodium-Ion Batteries : Instability of Fe³⁺/Fe⁴⁺ Redox in $\alpha - NaFeO_2$. *Chem. Mat.*, 27(19) :6755–6764, 2015.
- [90] P. D. Battle, J. B. Goodenough, and R. Price. The crystal structures and magnetic properties of Ba₂LaRuO₆ and Ca₂LaRuO₆. *J. Solid State Chem.*, 46(2) :234–244, 1983.
- [91] P. D. Battle and W. J. Macklin. The Crystal and Magnetic Structures of Ca₂YRuO₆ and the Electronic Properties of the Series M₂²⁺X³⁺Ru₅₊O₆ (M = Ca, Sr, Ba ; X = La, Y). *J. Solid State Chem.*, 54 :245–250, 1984.

- [92] P. D. Battle and C. W. Jones. The crystal and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{LuRuO}_6$, Ba_2YRuO_6 , and $\text{Ba}_2\text{LuRuO}_6$. *J. Solid State Chem.*, 78(1) :108–116, 1989.
- [93] J. Darriet and A. Vidal. Les composés NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 . Structure cristalline de NaFeRuO_4 . *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 98(6) :374–377, 1975.
- [94] M. Shikano, R. K. Kremer, M. Ahrens, H-J. Koo, M-H. Whangbo, and J. Darriet. Synthesis and Characterization of a Magnetic Semiconductor Na_2RuO_4 Containing One-Dimensional Chains of Ru^{6+} . *Inorg. Chem.*, 43(1) :5–7, 2004.
- [95] K. M. Mogare, K. Friese, W. Klein, and M. Jansen. Syntheses and Crystal Structures of Two Sodium Ruthenates : Na_2RuO_4 and Na_2RuO_3 . *Z. anorg. allg. Chem.*, 630(4) :547–552, 2004.
- [96] M. Otoyama, Q. Jacquet, A. Iadecola, M. Saubanère, G. Rousse, and J-M. Tarascon. Synthesis and Electrochemical Activity of Some Na(Li)-Rich Ruthenium Oxides with the Feasibility to Stabilize Ru^{6+} . *Adv. Energy Mater.*, 9 :1803674, 2019.
- [97] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, and P. Hagenmuller. Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent dérivés de la perovskite. *J. Solid State Chem.*, 3(4) :582–589, 1971.
- [98] G. Demazeau, B. Buffat, F. Menil, L. Fournes, M. Pouchard, J. M. Dance, P. Fabritchnyi, and P. Hagenmuller. Characterization of six-coordinated iron (V) in an oxide lattice. *Mater. Res. Bull.*, 16(11) :1465–1472, 1981.
- [99] S. Ganesanpotti, C. Tassel, N. Hayashi, Y. Goto, G. Bouilly, T. Yajima, Y. Kobayashi, and H. Kageyama. Charge Disproportionation and Magnetoresistivity in a Double Perovskite with Alternate $\text{Fe}^{4+}(\text{d}^4)$ and $\text{Mn}^{4+}(\text{d}^3)$ Layers. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014(15) :2576–2581, 2014.
- [100] G. Choi, J. Lee, and D. Kim. Uncovering the Structural Evolution in Na-Excess Layered Cathodes for Rational Use of an Anionic Redox Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12(26) :29203–29211, 2020.
- [101] G. Choi, S. Park, S. Koo, J. Lee, D. Kwon, and D. Kim. Intrinsic Origin of Nonhysteretic Oxygen Capacity in Conventional Na-Excess Layered Oxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13(39) :46620–46626, 2021.

- [102] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rouse, D. Foix, D. Gonbeau, A.S. Prakash, M.L. Doublet, K. Hemalatha, and J.-M. Tarascon. 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. Mat.*, 25(7) :1121–1131, 2013.
- [103] H. Li, S. Ramakrishnan, J. W. Freeland, B. D. McCloskey, and J. Cabana. Definition of Redox Centers in Reactions of Lithium Intercalation in Li_3RuO_4 Polymorphs. *J. Am. Chem. Soc.*, 142(18) :8160–8173, 2020.
- [104] H. Zhang, X. Liu, H. Li, I. Hasa, and S. Passerini. Challenges and Strategies for High-Energy Aqueous Electrolyte Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 60(2) :598–616, 2021.
- [105] D. Wu, X. Li, X. Liu, J. Yi, P. Acevedo-Pena, E. Reguera, K. Zhu, D. Bin, N. Melzack, R. G. A. Wills, J. Huang, X. Wang, X. Lin, D. Yu, and J. Ma. 2022 Roadmap on aqueous batteries. *J. Phys. Energy*, 4(4) :41501, 2022.
- [106] H. Ahn, D. Kim, M. Lee, and K. W. Nam. Challenges and possibilities for aqueous battery systems. *Commun. Mater.*, 4(1) :37–19, 2023.
- [107] A. R. Wizansky, P. E. Rauch, and F. J. Disalvo. Powerful oxidizing agents for the oxidative deintercalation of lithium from transition-metal oxides. *J. Solid State Chem.*, 81(2) :203–207, 1989.
- [108] S. Yilmaz. The geometric resistivity correction factor for several geometrical samples. *J. Semicond.*, 36(8) :1–8, 2015.
- [109] A. Samariya, S. N. Dolia, A. S. Prasad, P. K. Sharma, S. P. Pareek, M. S. Dhawan, and S. Kumar. Size dependent structural and magnetic behaviour of CaFe_2O_4 . *Curr. Appl. Phys.*, 13(5) :830–835, 2013.
- [110] A. Sutka, M. Kodu, R. Pärna, R. Saar, I. Juhneica, R. Jaaniso, and V. Kisand. Orthorhombic CaFe_2O_4 : A promising p-type gas sensor. *Sens. Actuator B-Chem.*, 224 :260–265, 2016.
- [111] A. K. Das, R. Govindaraj, and A. Srinivasan. Structural and magnetic properties of sol-gel derived CaFe_2O_4 nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 451 :526–531, 2018.
- [112] M. Maneva and N. Petroff. The thermal dehydration, decomposition and kinetics of

- $\text{MnNO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and its deuterated analogue. *J. Therm. Anal.*, 36(7-8) :2511–2520, 1990.
- [113] S. Fritsch and A. Navrotsky. Thermodynamic Properties of Manganese Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(7) :1761–1768, 1996.

Titre : Nouveaux composés NaM_2O_4 riches en fer de structure de type CaFe_2O_4 comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au sodium

Résumé :

Les composés NaM_2O_4 (M = métal de transition des couches 3d ou 4d) de structure de type CaFe_2O_4 (dite post-spinelle) présentent des avantages certains pour être utilisés comme matériaux d'électrode positive dans les batteries sodium-ion. Leur structure atomique tridimensionnelle offre de larges canaux de diffusion pour les ions sodium, elle possède par conséquent une excellente diffusion cationique théorique. De plus, cette structure reste stable, en théorie, au cours de l'intercalation et de la désintercalation électrochimique du sodium se produisant dans une batterie sodium-ion au cours des cycles de charge et de décharge. Dans ce contexte, des composés de structure de type post-spinelle riches en fer ont été synthétisés. En effet, le choix de cet élément abondant devrait permettre notamment d'améliorer la densité d'énergie associée au potentiel redox élevé du couple $\text{Fe}^{4+}/^{3+}$. Au cours de cette thèse, les systèmes $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ ont été étudiés. Plusieurs voies de synthèse ont été mises en œuvre afin de synthétiser ces composés, incluant des synthèses à pression ambiante, sous pression d'oxygène et sous hautes pressions mécaniques. Dans un premier temps, les mécanismes de formation des phases $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ont été étudiés par diffraction des rayons X in situ sous haute pression. Il est clairement apparu que ces phases de structure de type post-spinelle sont seulement métastables à température et pression ambiante. Elles ne peuvent, en effet, être obtenues uniquement qu'à des pressions supérieures à 1,5 GPa. Dans un deuxième temps, la substitution du manganèse par des cations plus gros (le titane ou le ruthénium) a permis d'obtenir de nouvelles phases à pression ambiante, notamment dans le système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$. Les propriétés physiques et électrochimiques de ces nouveaux composés à base de ruthénium ont été étudiées et analysées en lien avec leur composition et leur structure. Des analyses structurale et élémentaire, effectuées par diffraction des rayons X et par microsonde de Castaing, ont montré qu'il existait une solution solide dans ce système dans un domaine de composition limité ($1 \leq x \leq 1,3$). La spectroscopie Mössbauer, quant à elle, a montré que le fer restait au degré d'oxydation +3, laissant suggérer que le ruthénium se trouve à un degré d'oxydation supérieur ou égal à +4. Enfin, certains composés synthétisés ont été utilisés comme matériaux d'électrode positive dans des batteries au sodium. Le cyclage galvanostatique de ces batteries a montré que l'intercalation et la désintercalation électrochimique des ions sodium sont très limitées (moins de 0,1 mole d'ions Na^+ intercalées par unité formulaire $\text{NaFe}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_4$). Des mesures de transports et des calculs basés sur les valences de liaison ont été effectués afin de mieux comprendre les propriétés de conduction des ions sodium dans la structure de type post-spinelle. Ceux-ci ont montré que la diffusion des ions sodium était limitée au sein de la structure de type post-spinelle. Plus spécifiquement, l'incorporation de fer dans les composés NaM_2O_4 tend à réduire la taille des canaux de diffusion, limitant ainsi la mobilité des ions sodium dans ces composés. En conclusion, cette étude basée sur l'exploration de nouveaux systèmes NaM_2O_4 , riches en fer, pour leur utilisation comme matériaux d'électrode positive pour batteries sodium-ion, a montré que leur structure de type post-spinelle semblait peu prometteuse pour des applications en batterie. Néanmoins, elle nous a permis d'améliorer notre compréhension fondamentale sur les phases de structure post-spinelle à base de sodium, contenant du fer trivalent.

Mots clés :

Matériaux, Structure, Synthèse, Batteries, Electrode

Title : New iron rich NaM_2O_4 compounds with a CaFe_2O_4 type structure as positive electrode materials for sodium ion batteries

Abstract :

NaM_2O_4 compounds ($M = 3d$ or $4d$ series transition metals) with a CaFe_2O_4 type structure (known as post-spinel) have certain advantages for use as positive electrode materials in sodium-ion batteries. The three-dimensional atomic structure offers wide diffusion channels for sodium ions, therefore it has excellent theoretical cationic diffusion. Moreover, this structure remains stable, in theory, during the electrochemical intercalation and deintercalation of sodium occurring inside a sodium-ion battery during charge and discharge cycles. In this context, iron-rich post-spinel type structure compounds have been synthesized. Indeed, the choice of very abundant iron should notably improve the energy density, due to the high redox potential of the $\text{Fe}^{4+/3+}$ couple. During this thesis, the systems $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ et $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ were studied. Several synthetic routes have been implemented to synthesize these compounds, including syntheses at ambient pressure, under oxygen pressure and under high mechanical pressures. First, the formation mechanisms of the $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ phases were studied by in situ X-ray diffraction under high pressure. It clearly appeared that these phases of post-spinel type structure were only metastable at ambient temperature and pressure. They can, in fact, only be obtained at pressures greater than 1.5 GPa. In a second step, the substitution of manganese by larger cations (titanium or ruthenium) made it possible to obtain new phases at ambient pressure, in particular in the $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ system. The physical and electrochemical properties of these new ruthenium-based compounds have been studied and analyzed in relation to their composition and structure. Structural and elemental analyses, carried out by X-ray diffraction and by Electron microprobe analysis, showed that there was a solid solution in this system over a limited composition range ($1 \leq x \leq 1.3$). Mössbauer spectroscopy, on the other hand, showed that the iron remained in a +3 oxidation state, suggesting that the ruthenium exhibited an oxidation state greater than or equal to +4. Finally, select synthesized compounds have been examined as positive electrode materials in sodium batteries. The galvanostatic cycling of these batteries has shown that the electrochemical intercalation and deintercalation of sodium ions is very limited (less than 0.1 mole of intercalated Na^+ ions per $\text{NaFe}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_4$ form unit). Transport measurements and calculations based on bond valences have been carried out in order to better understand the conduction properties of sodium ions in the post-spinel type structure. These showed that the diffusion of sodium ions was limited within the post-spinel type structure. More specifically, the incorporation of iron in NaM_2O_4 compounds tends to reduce the size of the diffusion channels, thus limiting the mobility of sodium ions in these compounds. In conclusion, this study based on the exploration of new iron-rich NaM_2O_4 systems for their use as positive electrode materials for sodium-ion batteries showed that their post-spinel type structure seemed unpromising for battery applications. Nevertheless, it has allowed us to improve our fundamental understanding of sodium based post-spinel structural phases containing trivalent iron.

Keywords :

Materials, Structure, Synthesis, Batteries, Electrode

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB-CNRS – UMR 502, 87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac cedex, France