



**HAL**  
open science

# Nouveaux matériaux d'électrodes pour microbatteries au sodium

Vincent Pelé

► **To cite this version:**

Vincent Pelé. Nouveaux matériaux d'électrodes pour microbatteries au sodium. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0264 . tel-01654419

**HAL Id: tel-01654419**

**<https://theses.hal.science/tel-01654419>**

Submitted on 3 Dec 2017

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

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

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 Vincent PELE

**NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODES POUR  
MICROBATTERIES AU SODIUM**

Sous la direction de : Brigitte PECQUENARD et Frédéric Le CRAS

Soutenance prévue le 25 novembre 2016

Membres du jury :

Mme MONCONDUIT Laure	Directrice de recherche	CNRS - ICGM	Rapporteur
M. MOREAU Philippe	Maître de conférences HDR	Université de Nantes	Rapporteur
M. MARTINEZ Hervé	Professeur des Universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinateur
M. MAGLIONE Mario	Directeur de recherche	CNRS - ICMCB	Examinateur
Mme PECQUENARD Brigitte	Professeur des Universités	INP Bordeaux	Examinateur
M. LE CRAS Frédéric	Ingénieur Chercheur HDR	CEA Grenoble	Examinateur



## Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été principalement réalisés au sein du groupe 2 (Energie – Matériaux et Batteries) de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je remercie donc Mario Maglione, directeur de l'Institut, pour avoir présidé le jury de ma soutenance et tous les membres de l'administration pour leur accueil au sein de l'Institut. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Laure Monconduit, directrice de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et Philippe Moreau, Maître de conférences de l'Université de Nantes à l'Institut Jean Rouxel, pour avoir accepté d'évaluer la qualité de mon manuscrit et de mon travail en qualité de rapporteur, ainsi que pour leurs remarques constructives.

Je remercie tout particulièrement Brigitte Pecquenard et Frédéric Le Cras, mes directeurs de thèse et maîtres de stage, qui ont su m'encadrer et me mettre dans de bonnes dispositions pour mon projet de fin d'étude puis lors de mes trois années de doctorat. Tant dans les périodes fastes que dans les moments plus difficiles, cet encadrement m'a permis de mener à bien mes travaux de recherche.

Le financement de mon doctorat ayant été pris en charge par l'Université de Bordeaux, envers laquelle je suis reconnaissant pour l'attribution de la Bourse au mérite m'ayant été octroyée. Je remercie l'ensemble des moniteurs et enseignants chercheurs que j'ai côtoyé au cours de mes missions d'enseignement et particulièrement Dany Carlier pour sa sympathie et sa grande aide au cours de mes trois années de monitorat.

Le bon déroulement des travaux présentés dans ce manuscrit et de mon séjour à l'ICMCB et à Bordeaux en général n'aurait pas été possible sans le concours de multiples autres personnes à l'ICMCB et en dehors. Tout d'abord, je suis très reconnaissant à l'ensemble des membres du groupe 2 (Gembatt) de l'ICMCB que j'ai pu côtoyer, pour leurs accueils et leurs sympathies. Je remercie notamment Laurence Croguennec, animatrice de ce groupe, Liliane Guerlou-Demourgues, Philippe Dagault, Michel Ménétrier et Marie Guignard. Je remercie également Cathy Denage et Sabine Goma, pour leur soutien logistique, leur grande disponibilité, leur aide pour les analyses par DRX, MEB ou le scellage de tubes récalcitrants. Je remercie François Weill pour son aide, son enthousiasme et sa pédagogie au cours de l'analyse structurale des sulfures par TEM.

Je remercie également les autres personnels de l'ICMCB, extérieures au groupe 2, ayant contribué à mes travaux : Lionel Teule – Gay et Dominique Michau (centre de ressource) pour le soutien technique dans le cadre du dépôt des couches minces et pour les discussions intéressantes et enrichissantes sur les dépôts, les plasmas et d'autres sujets moins sérieux ; U.-C. Chung pour son aide avec le frittage flash ; Sonia Buffière pour les microscopies électroniques ; Eric Lebraud, pour sa sympathie et son aide avec les acquisitions DRX de routine ; Jean-Louis Bobet (groupe 4) pour la mécanosynthèse ; Matthew Suchommel pour les analyses structurales de données synchrotron ; Aline Rougier et Mathias Da Rocha pour l'évaluation des propriétés électrochromes de nos couches ; Matthieu Duttine pour les caractérisations par RMN et RPE (non présentées dans ce manuscrit) et pour sa bonne humeur ; les personnels de l'administration et de l'infrastructure de l'Institut en général et plus particulièrement Sandrine Quillateau et Frédérique Bonnet pour leur grande réactivité. Je remercie tout particulièrement Nicolas Penin et O. Viraphong, dont les prouesses techniques ont permis de réaliser l'impossible en boîte à gants.

Certaines parties de mes travaux de thèse ont été effectués grâce à des collaborations externes à l'ICMCB, je remercie donc Michel Lahaye (PLACAMAT), pour les caractérisations par microsonde électronique et en spectroscopie Auger ; Lydie Bourgeois (ISM) pour les analyses par spectroscopie Raman ; Stéphanie Sorieul (CENBG) pour les analyses RBS. Je remercie également nos collègues du CEA DCOS pour leur aide lors de la réalisation des empilements tout solide.

La plupart des non-permanents que j'ai pu croiser au sein du groupe 2, ceux qui sont devenus des vrais amis et la forte qualité de vie au travail (et en dehors) en découlant ont également eu une forte importance sur l'issue favorable de cette thèse. Plus particulièrement, je remercie les membres de l'équipe microbatterie : Stéphane Cotte, le Ronaldo Etchebest mauricien, avec lequel j'ai collaboré dans le cadre de l'étude du molybdate de fer et du bismuth ; Florian Flamary, le Federer œnologue du bureau, mon camarade ~~d'infortune~~ de thèse et grand connaisseur des sulfures ; Emmanuel Petit, qui m'a accueilli et formé dès mon stage, pour les barbecues et son savant mélange de chambrage et d'encouragements m'ayant permis de devenir marathonien à plusieurs reprises ; Laurent Castro, JP, le basque nippon médocain au grand cœur et à la verve vive ; Jules Galipaud, sa curiosité, sa pédagogie et son organisation qui furent difficiles à remplacer... Hors de notre équipe : mon soce bordelais, Cédric Constantin et nos ré-soi ponctuées de débats passionnés même si parfois peu passionnants (et les nuits en Espagne...). E. Guérin la véritable Dundee et grande sœur de tous les non-permanent, avec sa verve et son accent, avec laquelle nous avons décroché la plus grande des récompenses du labo ;

L. Vitoux, Caliméro des Serdaigles et grande amatrice de chocolats ; Sylvain Boulineau et sa très appréciable culture « alternative » ; Paula y Mercedes, las chicas with whom we spent so many good moments in Bordeaux and in the Basque country ; mais aussi Edouard B., Alexis SG, les anciens Vincent Dubois et Michel Uldemollins, Benoit MdB, Marie D, Ségolène P., Tahya Bamine, Antoine Munier, Anthony, et tant d'autres croisés au cours de ces années.

Je remercie également tous ceux que j'ai croisés au sein de l'ADOC, association de doctorants bordelais m'ayant permis de m'épanouir en dehors du labo et de nouer de véritables amitiés, avec une mention spéciale pour les autres membres du bureau 2014 : Gigi, Jo, Johan, Marie, et Julie. Je joins également une dédicace à ceux que j'ai connus au sein des autres labos, et notamment de l'IMS.

Les sections football du Bordeaux Etudiant Club (Système D) et du CAES et leurs membres m'ont permis de rester en forme et de connaître des gens normaux (i.e. pas des chimistes) avec qui j'ai pu m'épanouir et me ridiculiser en semaine ou le dimanche. Je suis également reconnaissant envers tous les gens qui ont pu m'accompagner/me motiver lors des 3 marathons (et des entraînements) que j'ai complétés (en prenant mon temps) durant cette thèse.

Je ne serai pas ce que je suis ni où je suis sans ma famille, leur amour, leur soutien, leur second degré et leurs valeurs. Je suis donc extrêmement reconnaissant envers ma mère et mon père, bien qu'il soit parti trop tôt, à qui je dédie ce manuscrit. J'ai également une pensée toute particulière pour mon frère, grâce à qui j'ai tellement appris (et qui a su me communiquer une partie de sa culture) et sur lequel je pourrai toujours compter. Je remercie également Laetitia pour sa gentillesse et pour rendre mon frère heureux. Enfin, je garde ma dédicace pour Yolande, ma compagne durant une grande partie de cette thèse, qui a su me supporter et me distraire quand il le fallait.



# Table des matières

---

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I - Contexte bibliographique de l'étude .....</b>	<b>11</b>
I.1. Les accumulateurs et microbatteries au lithium.....	13
I.1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium.....	13
I.1.2. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur.....	15
I.1.3. Les microbatteries et leurs spécificités .....	17
I.1.4. Acteurs Industriels.....	20
I.1.5. Applications.....	22
I.1.6. Vers de nouvelles générations de microbatteries .....	26
I.1.7. Système type et évolution des empilements.....	27
I.2. Les accumulateurs au sodium .....	31
I.2.1. Motivation des recherches actuelles menées sur les accumulateurs au sodium.....	31
I.2.2. Mécanismes d'insertion .....	33
I.2.3. Comparaison des propriétés des matériaux d'électrodes face au sodium et au lithium .....	35
I.2.4. De l'intérêt des matériaux présentant des comportements différents selon l'alcalin ..	44
I.3. Etat de l'art des matériaux en couches minces pour accumulateurs au sodium.....	45
I.3.1. Les matériaux d'électrode positive .....	45
I.3.2. Les matériaux d'électrode négative .....	47
I.3.3. L'électrolyte.....	48
I.4. Choix des matériaux .....	49
I.4.1. Critères de sélection des matériaux d'électrodes.....	49
I.4.2. Matériaux retenus.....	50
<b>Chapitre II - Molybdate de fer .....</b>	<b>53</b>
II.1. Etude bibliographique .....	55
II.1.1. Utilisations du molybdate de fer.....	55
II.1.2. Voies de synthèse.....	55
II.1.3. Structure.....	56
II.1.4. Comportement électrochimique.....	57
II.1.5. Etude des phases insérées .....	60
II.1.6. Le molybdate de fer en couche mince comme électrode.....	61

II.2.	Etude du matériau massif .....	62
II.2.1.	Synthèse du matériau massif .....	62
II.2.2.	Préparation de la cible de molybdate .....	62
II.2.3.	Caractérisation structurale de la poudre .....	63
II.3.	Dépôts de couches minces pures et stœchiométriques .....	65
II.3.1.	Détermination de la composition des couches minces .....	65
II.3.2.	Influence de la pression totale sur la morphologie des dépôts .....	68
II.3.3.	Etude structurale de l'influence du recuit de couches minces déposées avec les paramètres de dépôt optimisés .....	69
II.3.4.	Composition chimique et morphologie des dépôts recuits .....	73
II.3.5.	Détermination des degrés d'oxydation du fer et du molybdène.....	76
II.4.	Etude du comportement électrochimique face au sodium et au lithium .....	80
II.4.1.	Cyclage galvanostatique.....	80
II.4.2.	Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électrochimiques .....	82
II.4.3.	Cyclage voltampérométrique.....	83
II.4.4.	Etude des mécanismes d'oxydo-réduction par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.....	84
II.5.	Etude approfondie de l'insertion du sodium .....	88
II.5.1.	Evolution morphologique des couches minces lors du cyclage.....	88
II.5.2.	Etude structurale.....	89
II.5.3.	Comparaison des propriétés électrochimiques d'électrodes massives et déposées en couches minces .....	89
II.5.4.	Analyses ex situ : DRX et spectroscopie Raman .....	91
II.5.5.	Analyse ex situ : spectroscopie Mössbauer .....	95
II.5.6.	Tentative de résolution de la structure de la phase insérée $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .....	97
II.5.7.	Analyse par DRX <i>in situ</i> .....	103
II.6.	Etude des propriétés électrochromes du molybdate de fer .....	105
II.7.	Etude électrochimique d'empilements tout-solide $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{LiPON}/\text{Li}$ .....	107
II.8.	Conclusion et perspectives.....	108

## **Chapitre III - Bismuth .....111**

III.1.	Etude bibliographique .....	113
III.1.1.	Généralités sur le bismuth .....	113
III.1.2.	Préparation et caractérisation physico-chimique de couches minces de Bismuth .....	115
III.1.3.	Propriétés électrochimiques du Bi .....	116

III.2.	Préparation et caractérisation de couches minces de Bismuth .....	122
III.2.1.	Préparation des couches minces.....	122
III.2.2.	Etude de la structure et de la texture des dépôts optimisés .....	127
III.2.3.	Etude des propriétés électrochimiques des couches minces de bismuth face au sodium .....	129
III.2.4.	Mécanismes réactionnels lors de l'insertion du sodium.....	132
III.2.5.	Mise en évidence de la réactivité des électrodes $\text{Na}_x\text{Bi}$ vis-à-vis de l'électrolyte.....	135
III.2.6.	Mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces de Bi .....	141
III.2.7.	Empilements complets Bi/LiPON/Li .....	144
III.2.8.	Conclusion intermédiaire .....	145
III.3.	Synthèse des composés d'alliage Na-Bi .....	146
III.3.1.	Les composés d'alliages NaBi et $\text{Na}_3\text{Bi}$ : contexte bibliographique .....	146
III.3.2.	Mécano-synthèse .....	147
III.3.3.	Synthèse par recuit en tube scellé .....	150
III.3.4.	Propriétés électrochimiques du $\text{Na}_3\text{Bi}$ synthétisé.....	153
III.4.	Conclusion .....	155
<b>Chapitre IV - Sulfures .....</b>		<b>159</b>
IV.1.	Etude du $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ .....	161
IV.1.1.	Etude bibliographique.....	161
IV.1.2.	Protocole de synthèse du matériau massif.....	165
IV.1.3.	Influence du recuit .....	166
IV.1.4.	Caractérisations de la phase $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ « basse température » .....	173
IV.1.5.	Caractérisation structurale de la phase « haute température ».....	184
IV.1.6.	Etude électrochimique de la phase $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ « basse température ».....	187
IV.1.7.	Conclusion et perspectives.....	188
IV.2.	Etude de la pyrite $\text{FeS}_2$ .....	189
IV.2.1.	Introduction .....	189
IV.2.2.	Etude bibliographique de l'insertion du sodium.....	191
IV.2.3.	Préparation des couches minces.....	194
IV.2.4.	Caractérisations physico-chimiques des couches minces.....	195
IV.2.5.	Caractérisation électrochimique des couches minces .....	196
IV.2.6.	Influence de la nature de l'électrolyte sur les propriétés électrochimiques .....	201
IV.2.7.	Conclusions & Perspectives.....	203
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>207</b>



# Introduction générale

---



Le marché des microbatteries tout solide est en pleine expansion et est estimé à plus de 1 milliard de \$ à l'horizon 2017<sup>1</sup>. Les applications nécessitant ces technologies couvrent des domaines allant de la communication, l'électronique grand public, l'identification des biens et des personnes, la traçabilité des biens, la sécurisation des transactions bancaires, jusqu'à l'environnement intelligent (développement de réseaux de capteurs sans fil intelligents et communicants dont les applications dans le domaine civil ou militaire constituent un fort enjeu stratégique) et l'internet des objets.

La recherche sur les microbatteries s'est accélérée ces dernières années, motivée par le nombre croissant d'applications auxquelles elles s'adressent (capteurs, alimentation des horloges à temps réel dans les téléphones portables, étiquettes 'intelligentes' RFID, microsystèmes électromécaniques (MEMS),...) et par l'implication récente de nouveaux acteurs industriels (ST Microelectronics, Cymbet, ..). Ces systèmes de stockage électrochimique d'une dizaine de microns d'épaisseur, entièrement solides, sont constitués d'un empilement d'une dizaine de couches déposées par des techniques de dépôt sous vide (pulvérisation cathodique, évaporation, ...) (Figure 1). Les couches électrochimiquement actives sont l'électrode positive, l'électrolyte et l'électrode négative. Jusqu'à présent, la tension d'alimentation requise pour les applications existantes, comprise entre 2,5 et 4,2 V, justifiait l'utilisation de microbatteries au lithium ou lithium-ion, basées sur des couples électrochimiques déjà utilisés dans les technologies Li-ion conventionnelles.

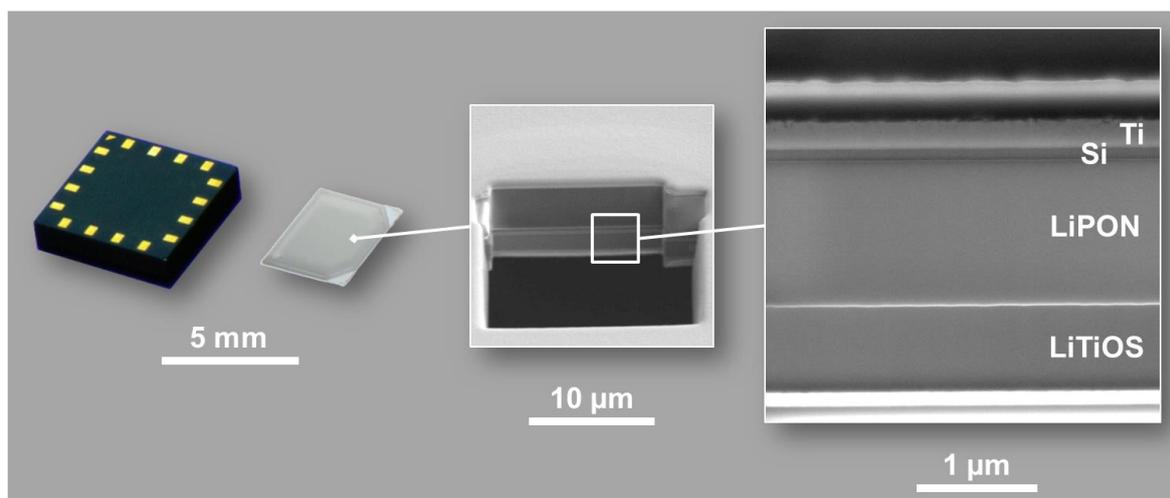


Figure 1 - Microbatteries issues de la collaboration entre l'ICMCB, le CEA et STMicroelectronics

<sup>1</sup> Opportunities for Thin-Film Batteries. Etude de marché Nanomarkets, LC (2014)  
<http://fr.slideshare.net/NanoMarkets/thin-batteries>.

## Introduction générale

De nouveaux dispositifs communicants autonomes intégrés, associant capteurs, dispositifs de récupération (photovoltaïque, piézoélectrique, thermoélectriques,...) et de stockage d'énergie (accumulateur, supercondensateur) sont actuellement en plein développement. Afin de minimiser les pertes (courant de fuite, effet Joule), l'industrie microélectronique s'est orientée vers le développement de composants CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) ayant une consommation énergétique réduite et fonctionnant à des tensions plus faibles (~ 1 à 2 V). Ces nouvelles caractéristiques rendent possible l'alimentation directe des composants par une microbatterie intégrée, cette dernière fonctionnant à une tension basse.

Ainsi, il n'apparaît plus nécessairement indispensable d'utiliser le lithium. Le remplacement du lithium par du sodium induit de fait un abaissement de la tension de la microbatterie, le potentiel standard du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  étant environ 0,3 V supérieur à celui du lithium (-2,71 V vs ENH, comparé à -3,04 V pour le couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) (Tableau 1). Par ailleurs, le sodium est un élément naturellement abondant et par conséquent son coût est bien inférieur à celui du lithium (qui ne peut qu'augmenter drastiquement dans le futur, les réserves accessibles étant limitées et la demande croissante). Ces considérations ont encouragé le développement de batteries au sodium et sodium-ion, actuellement en plein essor. L'étude de la faisabilité et des performances d'électrodes pour microbatteries au sodium est susceptible d'apporter un éclairage nouveau sur les phénomènes et mécanismes impliqués, puisque les électrodes en couches minces et les microbatteries tout-solide constituent des systèmes modèles.

Tableau 1 - Comparaison des principales caractéristiques du Na et du Li (adapté de <sup>2</sup>)

	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$
Masse atomique relative	6,94	23,00
Rayon ionique (Shannon)	0,76 Å	1,02 Å
$E^\circ$ (vs ESH)	-3,04 V	-2,71 V
Prix du carbonate	13000 \$/tonne (déc. 2015) <sup>3</sup>	200-300 \$/tonne (août 2016) <sup>4</sup>
Coordination préférentielle	Octaédrique et Prismatique	Octaédrique et Tétraédrique
Abondance de l'alcalin dans la croûte terrestre	20 ppm	23600 ppm

<sup>2</sup> Michael D. Slater et al., 'Sodium-Ion Batteries', *Advanced Functional Materials* 23, no. 8 (2013): 947–58.

<sup>3</sup> 'An Increasingly Precious Metal', *The Economist*, January 2016, <http://www.economist.com/news/business/21688386-amid-surge-demand-rechargeable-batteries-companies-are-scrambling-supplies>.

<sup>4</sup> Prix moyen constaté sur [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com) en août 2016.

Par ailleurs, dans la perspective du développement de la production écoresponsable d'électricité et des 'smart-grids', la recherche de systèmes de stockage électrochimique alternatifs performants est donc particulièrement d'actualité. Le sodium présentant des propriétés chimiques équivalentes à celles du lithium, une abondance bien plus élevée, et donc un coût beaucoup plus faible, peut être utilisé dans des batteries Na ou Na-ion fonctionnant selon le même principe fondamental que les batteries au lithium<sup>5</sup>. Avec une masse atomique trois fois supérieure à celle du lithium, les densités d'énergie attendues pour les batteries au sodium seront tout de même plus faibles que celles atteintes avec leurs homologues au lithium. Pour les applications stationnaires visées, les fortes densités d'énergie ne sont cependant pas indispensables et les batteries Na-ion pourraient ainsi s'avérer être une alternative économiquement intéressante. Ces nouvelles perspectives d'application sont à l'origine de la forte augmentation des travaux de recherche sur ce thème depuis 5 ans. Ceux-ci s'illustrent par un nombre croissant de publications (Figure 2) concernant les divers éléments de ces batteries (matériaux d'électrode positive ou négative et électrolytes) et l'organisation pour la première fois en 2013 d'un congrès dédié aux accumulateurs Na-ion<sup>6</sup>.

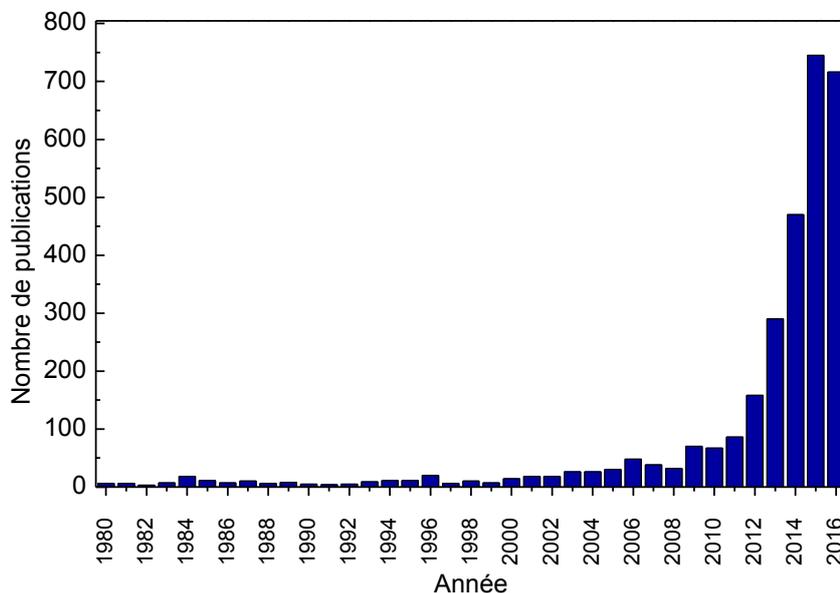


Figure 2 - Nombre de publications dans le domaine des batteries Na-ion (Scopus - octobre 2016)

<sup>5</sup> H. Pan, Y.-S. Hu, and L. Chen, 'Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries for Large-Scale Electric Energy Storage', *Energy & Environmental Science* 6, no. 8 (2013): 2338.

<sup>6</sup> 1<sup>st</sup> symposium on Na batteries, Vitoria (Spain), October 16-17, 2013

## Introduction générale

De nombreuses études sont actuellement menées sur les matériaux d'intercalation, homologues de ceux étudiés depuis de nombreuses années pour les accumulateurs au lithium. En revanche, la recherche sur les matériaux d'électrodes négatives était quasi-inexistante jusqu'en 2012, ce qui a sans doute participé au retard de développement de ces dispositifs. De plus, les matériaux carbonés communément utilisés comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion, présentent de piètres performances vis-à-vis de l'insertion du sodium, ce qui a conduit à une recherche soutenue de matériaux alternatifs. En effet les meilleures performances connues à ce jour pour le carbone, sont obtenues avec des carbones non graphitisables<sup>7</sup>, et sont limitées à 300 mAhg<sup>-1</sup>, avec une capacité irréversible importante lors de la première charge (désodiation). Récemment des études menées par des chercheurs de l'ICGM Montpellier sur des phases intermétalliques à base d'antimoine ou les phosphures de métaux de transition ont conduit à des performances intéressantes en termes de capacité et de tenue en cyclage. SnSb permet par exemple de maintenir une capacité de 700 mAhg<sup>-1</sup> après 170 cycles. Ces récents résultats très prometteurs ouvrent la voie au développement des accumulateurs au sodium fonctionnant à température ambiante<sup>8</sup>. Il est à noter que les mécanismes électrochimiques qui accompagnent ces bonnes performances peuvent différer de ceux observés lors du cyclage face au lithium. Ainsi, la compréhension des mécanismes de sodiation ne pourra donc pas se faire trivialement par analogie avec ce qui est connu des mécanismes de lithiation.

L'objectif de cette thèse, effectuée à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) est de contribuer à la recherche et à l'évaluation de nouveaux matériaux d'électrode susceptibles d'être utilisés dans des (micro)batteries au Na et Na-ion. Pour cela, différents matériaux d'électrode positive ou négative ont été étudiés principalement sous forme de film mince et une attention particulière a été portée à la comparaison des mécanismes d'insertion du lithium et du sodium dans ces matériaux. Une démarche systématique a été mise en place visant dans un premier temps à préparer des couches minces par pulvérisation cathodique en optimisant les conditions de dépôt. Ensuite, les propriétés physico-chimiques des couches minces ont été étudiées de manière approfondie. En dernier lieu, le comportement électrochimique de ces matériaux a été étudié en pile-bouton avec un électrolyte liquide, face à une électrode négative de Li et de Na. En complément de ce protocole

---

<sup>7</sup> Brian L. Ellis and Linda F. Nazar, 'Sodium and Sodium-Ion Energy Storage Batteries', *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16, no. 4 (2012): 168–77, doi:10.1016/j.cossms.2012.04.002.

<sup>8</sup> A. Darwiche et al., 'Facile Synthesis and Long Cycle Life of SnSb as Negative Electrode Material for Na-Ion Batteries', *Electrochemistry Communications* 32 (2013): 18–21.

commun et en fonction des résultats obtenus, des caractérisations spécifiques ont été réalisées pour chaque matériau.

Ce manuscrit se compose de quatre parties. Le premier chapitre vise à présenter le contexte général de l'étude, à rappeler le principe de fonctionnement d'un accumulateur au Li et à décrire les spécificités et les applications des microbatteries. Ensuite, sont rappelées les motivations des recherches menées ces dernières années sur les accumulateurs au sodium. Nous présentons également les performances caractéristiques des matériaux d'électrode emblématiques utilisés face au sodium et, le cas échéant, les différences par rapport à leurs équivalents cyclés face au lithium. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous dressons un état de l'art des matériaux d'électrode en couche mince susceptible d'insérer du sodium et étudiés dans la littérature. En prenant en compte ces éléments bibliographiques ainsi que les objectifs de cette thèse, nous avons choisi d'axer notre étude sur 3 matériaux d'électrode positive réagissant avec le sodium selon un mécanisme d'intercalation ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ ) ou de conversion ( $\text{FeS}_2$ ) ainsi qu'un matériau d'électrode négative réagissant avec le sodium selon une réaction d'alliage (Bi).

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du molybdate de fer  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Il y est décrit la synthèse d'une cible dense, à partir de laquelle les paramètres de dépôt et de recuit ont pu être optimisés afin d'obtenir des couches minces cristallisées, pures et stœchiométriques. Les propriétés physicochimiques et électrochimiques des couches minces sont caractérisées, permettant de souligner les différences lors du cyclage face au sodium et face au lithium, notamment grâce à l'apport de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. Le mécanisme régissant l'insertion du sodium dans le molybdate de fer étant sujet à controverse dans la littérature, nous présentons ensuite une étude structurale détaillée de la phase  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  massive et en couche mince.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude du bismuth. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de dépôt, afin d'obtenir des couches minces de bismuth cristallisées, peu rugueuses et exemptes de défauts de surface. L'étude électrochimique des couches minces face au sodium et au lithium révèle, selon les conditions de cyclage, l'existence de réactions parasites, non mentionnées dans la littérature pour le bismuth et pouvant remettre en question certaines interprétations de publications. Une seconde partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des alliages  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , potentiels matériaux d'électrode négative sodés.

## Introduction générale

Dans le quatrième chapitre, nous abordons l'étude de deux sulfures : le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  et la pyrite  $\text{FeS}_2$ . En s'inspirant du développement de l'oxyde lamellaire surlithié  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , nous avons cherché à synthétiser le sulfure lamellaire  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , considéré comme un nouveau matériau, car mentionné une seule fois dans la littérature en 1978. Nous présentons une description structurale détaillée et inédite de cette phase. Puis, une seconde phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , jamais évoquée jusqu'à nos travaux, a pu être synthétisée et a fait l'objet d'une étude structurale préliminaire. Les premières caractérisations électrochimiques du  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  sont également présentées. Dans la seconde partie de ce dernier chapitre sont exposées les conditions de dépôt et la caractérisation électrochimique de couches minces de pyrite. L'insertion du sodium dans ces dépôts y est comparée à celle du lithium. Enfin, nous étudions l'influence de l'électrolyte sur les propriétés électrochimiques de couches minces de pyrite face au sodium.





# Chapitre I - Contexte

## bibliographique de l'étude

---



## I.1. Les accumulateurs et microbatteries au lithium

### I.1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

Un accumulateur est un système électrochimique comprenant au moins deux électrodes séparées par un électrolyte (conducteur ionique et isolant électrique) et connectées par un circuit électrique externe. Cette architecture permet la conversion d'énergie issue des réactions électrochimiques aux électrodes en énergie électrique. Tandis qu'une réaction d'oxydation se déroule à l'électrode négative (alors dénommée anode), alimentant en électrons le circuit électrique, l'électrode positive est le siège d'une réduction (la cathode) consommant ces électrons. L'électro-neutralité du système est assurée par la migration des espèces ioniques au sein de l'électrolyte.

Lorsque les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu aux électrodes peuvent être inversées en appliquant un courant opposé, le système est réversible et l'on parle alors de système rechargeable ou secondaire. Par opposition, les systèmes non rechargeables, sont qualifiés de « primaires » ou de piles.

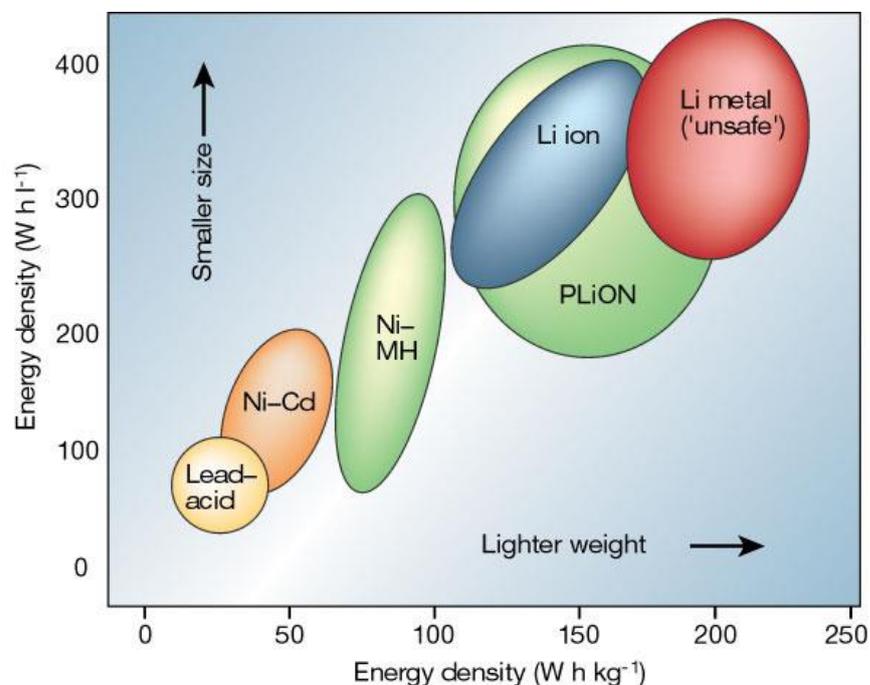


Figure 3 - Classification des technologies d'accumulateurs matures et commercialisées en termes de densité d'énergie massique et volumique (d'après<sup>9</sup>)

<sup>9</sup> J.-M. Tarascon and M. Armand, 'Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries', *Nature* 414, no. 6861 (2001): 359–67.

Les piles et accumulateurs au lithium sont développés depuis les années 1970. En effet, le lithium est le plus réducteur (avec un potentiel électrochimique  $E(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V vs. ESH}$ ) et le plus léger des éléments solides dans les conditions normales, ce qui lui confère une très forte capacité (Figure 3), expliquant son utilisation sous forme métallique en tant qu'électrode négative. Son emploi permet, en l'associant à des électrodes positives variées, de réaliser des systèmes délivrant une tension supérieures à 3 V, donc des densités d'énergie améliorées. On parle alors d'accumulateur au lithium ou Li – métal (Figure 4).

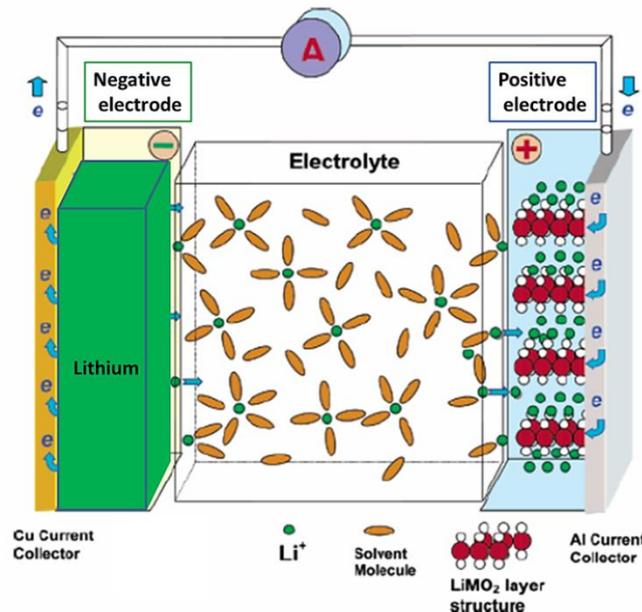


Figure 4 - Représentation schématique de la décharge d'un accumulateur au lithium Li//LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Mn, ...) (adaptée de <sup>10</sup>)

En raison de la difficulté d'employer le lithium sous sa forme métallique (problèmes de sécurité, forte propension à l'oxydation, croissance dendritique du lithium pouvant causer des courts-circuits dans les systèmes rechargeables), le développement d'accumulateurs lithium-ion, initié par Sony en 1991, s'est imposé comme une solution. Dans cette technologie, les matériaux d'électrodes sont tous deux des matériaux d'intercalation, l'une des électrodes servant initialement de source de lithium (exemple : LiCoO<sub>2</sub>//graphite). Le principe de fonctionnement est décrit dans la Figure 5. La technologie Li-ion s'est imposée logiquement pour les applications mobiles, du fait de son importante densité énergétique en comparaison des systèmes antérieurs (Figure 3), et est de plus en plus utilisée dans le domaine du véhicule électrique.<sup>9,11</sup>

<sup>10</sup> J. B. Goodenough, 'Basic Research Needs for Electrical Energy Storage', *Report of the Office of Basic Energy Sciences Department of Energy*, 2007.

<sup>11</sup> Michel Armand and J.-M. Tarascon, 'Building Better Batteries', *Nature* 451, no. 7179 (2008): 652–657.

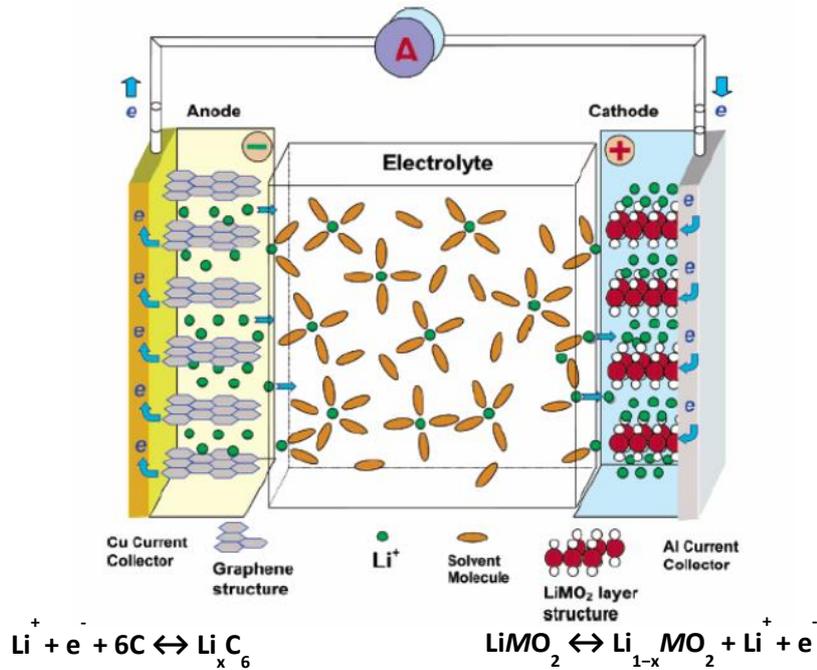


Figure 5 - Représentation schématique de la décharge d'un accumulateur Li-ion graphite//LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Mn, ...)<sup>1</sup>

### 1.1.2. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur

Afin de caractériser un accumulateur électrochimique, il existe plusieurs propriétés pertinentes qu'il convient de considérer. Ces grandeurs sont communes aux accumulateurs au lithium, au sodium, lithium-ion et sodium-ion.

La **tension** de l'accumulateur (en V) résulte de la différence entre les potentiels des électrodes à laquelle peut s'ajouter une contribution des interfaces, de l'électrolyte et des collecteurs de courant (souvent négligeable).

L'**hystérésis**, définie comme la signature galvanostatique de l'accumulateur à l'équilibre parfait, elle traduit l'état thermodynamique de l'accumulateur.

La **polarisation** traduit l'ensemble des contributions annexes qui s'ajoutent à l'hystérésis pour donner la signature galvanostatique observée de l'accumulateur. Elle résulte de la cinétique de cyclage, des phénomènes interfaciaux, de la contribution de l'électrolyte, ... Ainsi, la polarisation conduit à un potentiel d'électrode diminué en réduction et augmenté en oxydation. Différentes contributions peuvent être distinguées : la polarisation de concentration (résultant d'un différentiel de concentration des espèces entre une électrode et l'électrolyte), la polarisation d'activation (traduisant des courants d'échange ou des transferts de charge) et les résistances électroniques et ioniques des différentes parties de l'accumulateur.

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

La **capacité**  $Q$  de l'accumulateur représente la quantité de charges délivrée par l'accumulateur, et s'exprime d'après la Loi de Faraday :

$$Q = \int_0^t I. dt$$

en fonction du courant  $I$  (en A) traversant l'accumulateur et de la durée  $t$  (en h) durant laquelle ce courant traverse l'accumulateur.

La capacité s'exprime donc en Ah, mais il est très courant que les valeurs de capacité massique (en mAh/g ou Ah/kg) ou volumique (en Ah/L) soient préférées afin de faciliter la comparaison du système étudié avec des références. En ce qui concerne les microbatteries, la masse de matériau actif étant très faible, il est plutôt d'usage d'exprimer la capacité en  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  ou en  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$  (la surface occupée par la microbatterie sur le dispositif étant plus pertinente).

Cette capacité est directement liée au nombre de charges pouvant être insérées ou retirées des électrodes. Chaque électrode présente, en effet, une capacité propre en charge et en décharge. Pour un matériau d'électrode donné, le nombre d'électrons  $\Delta x$  insérés par mole du matériau hôte (on ne considérera pas dans la masse les éventuels aditifs présents dans l'électrode) est lié à la capacité (en Ah) par la relation :

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

Avec  $\Delta x$  : le nombre d'électrons par mole de matériau hôte

F : la constante de Faraday ( $= N_A \cdot e \approx 96490 \text{ C/mol}$ )

m : la masse de matériau actif (g)

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

Cette relation est davantage utilisée, en pratique, pour déduire le nombre (ou la quantité de matière) d'ions alcalins  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  insérés ou désinsérés dans le matériau actif considéré. Inversement, en connaissant le nombre d'ions pouvant être insérés ou retirés d'un matériau donné, il est possible d'en déduire sa capacité théorique.

L'**énergie**  $W$  (en W.h) d'un accumulateur électrochimique est définie par la relation :

$$W = \int_0^t U(t). I(t). dt$$

Avec  $U$  : la tension de l'accumulateur (V)

$I$  : le courant parcourant l'accumulateur (A)

$t$  : la durée de passage du courant (h)

Comme pour la capacité, l'énergie d'un accumulateur (ou d'une électrode) est souvent exprimée par unité de masse ou de volume pour permettre une comparaison plus pertinente avec les autres systèmes (Figure 3).

La **puissance** (en W) délivrée par un accumulateur est définie comme l'énergie qu'il fournit par unité de temps :

$$P = \int_0^t \frac{U \cdot I}{t} \cdot dt$$

La puissance permet de rendre compte de la capacité de l'accumulateur à délivrer une énergie élevée dans un court laps de temps et d'ainsi répondre à des pics de consommation. Selon les applications visées, cette caractéristique peut être déterminante ou peu pertinente.

Pour un accumulateur électrochimique rechargeable, il est également important de considérer la **tenue en cyclage**, c'est à dire son aptitude à maintenir ses performances sur un grand nombre de cycles charge-décharge. La **durée de vie en cyclage** d'un accumulateur est définie comme le nombre de cycles décharge-charge au terme duquel la capacité atteint un seuil fixé (généralement 80% de la capacité initiale). Elle intègre généralement deux types de phénomènes de vieillissement : les effets liés au cyclage (instabilité et fatigue structurale) et les effets calendaires (réactivité chimique des espèces dont les effets s'accroissent avec le temps). Cette valeur dépend de la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction impliquées et de la stabilité du système.

Le terme « batterie » fait référence à un assemblage de plusieurs accumulateurs mis en série. Il faut également souligner que le terme « microbatterie » utilisé dans ce manuscrit désigne en réalité un micro-accumulateur et est un anglicisme issu du terme *microbattery*. Enfin, par opposition aux électrodes et électrolytes en couche mince, le terme « massif » est employé ici pour désigner les technologies d'accumulateurs les plus répandues utilisant des matériaux employés sous forme de poudre et incorporés dans des électrodes composites.

### 1.1.3. Les microbatteries et leurs spécificités

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

A la croisée du domaine des accumulateurs et de celui des couches minces, les microbatteries sont des systèmes électrochimiques de faibles dimensions (une dizaine de microns d'épaisseur, en incluant l'encapsulation, les collecteurs de courant et les couches barrières, hors substrat – Figure 6) développées depuis les années 1980.<sup>12,13,14</sup> Chaque élément de la microbatterie est déposé en couche mince (par une technique physique ou chimique de dépôt en phase vapeur), les matériaux d'électrode et d'électrolyte doivent donc être sélectionnés en s'assurant qu'ils soient adaptés pour les techniques de dépôt choisies. Par ailleurs, il faut s'assurer de la compatibilité thermique, chimique et mécanique entre les différentes couches actives, et avec les collecteurs électriques. Ainsi, il faut considérer, en amont de la réalisation de l'empilement, les contraintes liées aux matériaux sélectionnés. Par exemple, si l'un des matériaux nécessite un traitement thermique, il faudra soit le déposer en premier, soit s'assurer que ce recuit n'endommage pas les couches déjà déposées.

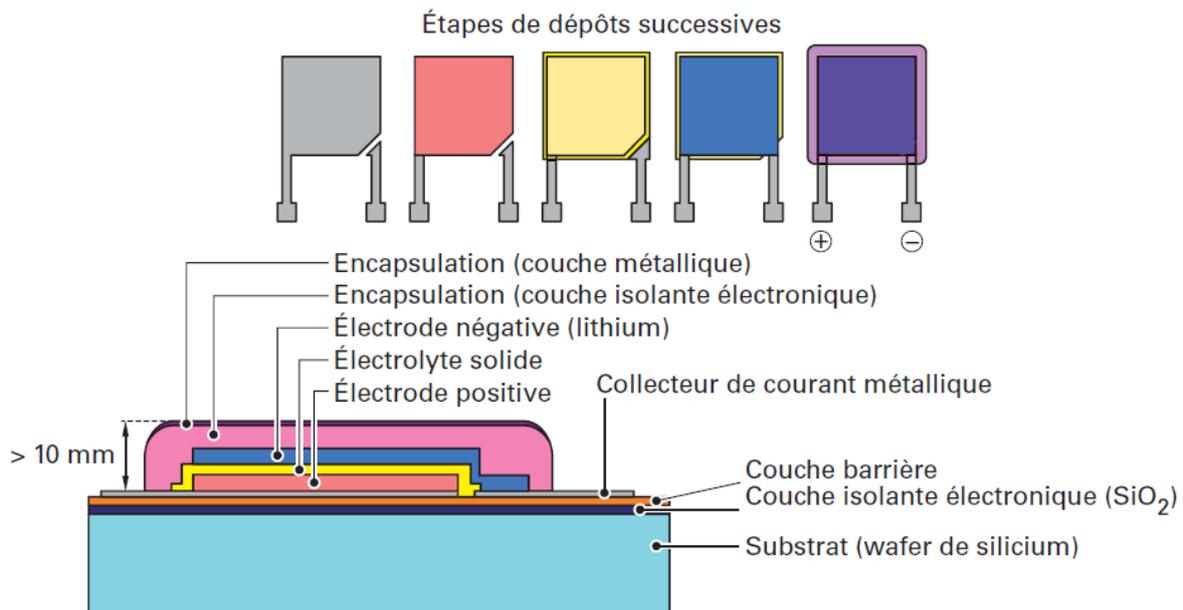


Figure 6 - Etapes de l'empilement et schéma en coupe d'une microbatterie tout solide<sup>15</sup>

<sup>12</sup> K. Kanehori et al., 'Thin Film Solid Electrolyte and Its Application to Secondary Lithium Cell', *Solid State Ionics* 9–10, no. part 2 (1983): 1445–48.

<sup>13</sup> G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, Element composite comportant une couche en chalcogénure ou oxychalcogénure de titane, utilisable en particulier comme électrode positive dans une cellule électrochimique en couches minces, Brevet WO1990005387 A1 (1989-1990).

<sup>14</sup> N.J. Dudney and B.J. Neudecker, 'Solid State Thin-Film Lithium Battery Systems', *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, no. 5 (1999): 479–82.

<sup>15</sup> A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, M. Martin 'Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces | Techniques de l'Ingénieur', d3342 (2009).

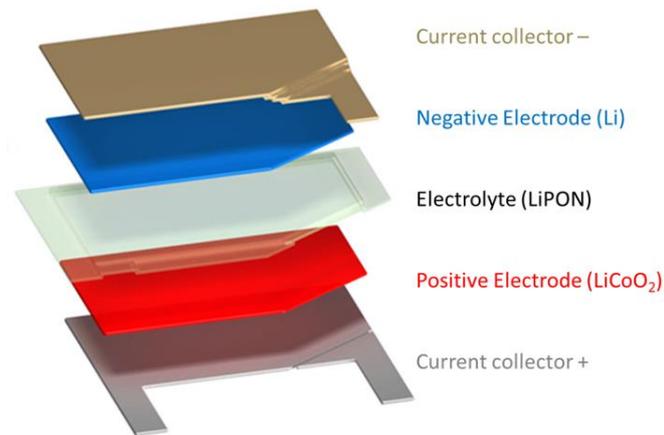


Figure 7 - Représentation schématique d'une microbatterie

Une autre spécificité des microbatteries réside dans l'utilisation d'un électrolyte solide. Il permet l'emploi du lithium métallique (résistance à la propagation des dendrites) et améliore la sécurité du dispositif (absence de solvant liquide). De plus, les interactions néfastes électrode/électrolyte sont minimisées, de même que l'autodécharge de la microbatterie.

Cependant, cette configuration présente également des inconvénients. Le plus limitant est la faible conductivité ionique des électrolytes solides au lithium, par rapport aux électrolytes liquides habituellement utilisés (de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm). Afin de limiter les pertes ohmiques, il faut veiller à optimiser l'épaisseur de l'électrolyte (environ  $1\ \mu\text{m}$ ) et assurer un bon contact électrode/électrolyte en minimisant la rugosité de surface des électrodes. En effet, un électrolyte liquide pourra facilement pénétrer dans les pores de l'électrode, assurant une bonne conductivité ionique, ce qui ne sera pas possible avec un électrolyte solide déposé par PVD.

Dans le cas des microbatteries tout solide l'électrolyte le plus couramment utilisé est le LiPON. Il s'agit d'un verre ne nécessitant pas de recuit et présentant une conductivité ionique maximale de  $3 \cdot 10^{-6}$  S/cm à  $25^\circ\text{C}$ .<sup>16,17</sup> Le LiPON, de composition usuelle proche de  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ , est habituellement déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sous atmosphère d'azote pur.

Si les dimensions de ce type d'architecture et la versatilité des techniques de dépôt sont des avantages permettant aux microbatteries de répondre à des besoins spécifiques pour certaines applications (voir plus loin), l'emploi de couches minces comme électrode peut avoir

<sup>16</sup> P. Birke and W. Weppner, 'Electrochemical Analysis of Thin Film Electrolytes and Electrodes for Application in Rechargeable All Solid State Lithium Microbatteries', *Electrochimica Acta*, Electrochemical Microsystem Technologies, 42, no. 20–22 (1997): 3375–84.

<sup>17</sup> J.B. Bates et al., 'Fabrication and Characterization of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films and Rechargeable Thin-Film Batteries', *Journal of Power Sources* 43, no. 1–3 (1993): 103–10.

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

des apports bénéfiques supplémentaires dus à la nanostructuration des matériaux. Ainsi, il existe des matériaux pour lesquels l'utilisation sous forme de couche mince permet d'obtenir de meilleures performances électrochimiques, notamment grâce à la réduction à l'échelle nanoscopique de la taille des grains permettant de diminuer la longueur des chemins de diffusion ionique et d'améliorer le transfert électronique. De plus, contrairement aux électrodes « massives », aucun additif n'entre dans la composition des électrodes en couche mince, ce qui permet une étude plus fine du comportement intrinsèque du matériau. De ce fait, l'électrode en couche mince peut être considérée comme une électrode « modèle ».

Les microbatteries constituent un défi technologique des plus prometteurs, répondant à une problématique réelle à laquelle font face les leaders de l'industrie microélectronique cherchant à réduire l'encombrement de leurs dispositifs et suscite donc l'intérêt de ces partenaires industriels.

### 1.1.4. Acteurs Industriels

Plusieurs entreprises spécialisées se sont développées, à partir de cette technologie amenée à maturité dans le laboratoire national d'Oak Ridge outre-Atlantique, et commercialisent déjà des microbatteries. Nous dresserons ici une liste brève et non exhaustive d'acteurs industriels ayant développé ces accumulateurs et les proposant à la vente.

**Infinite Power solutions** (fondée en 2001, basée dans le Colorado, Etats-Unis)

Il existe une gamme variée de microbatteries THINERGY™ d'une épaisseur de 170 µm (épaisseur de l'empilement complet incluant le substrat et l'encapsulation) commercialisée depuis plusieurs années (Figure 8). Selon les modèles, l'empilement LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li délivre un courant de 10 à 100 mA avec une tension de 4,1 V. Ces accumulateurs, déposés sur substrats souples ont été primés aux FLEXI Awards en 2010 (récompensant des innovations dans le domaine de l'électronique flexible ou imprimée), notamment pour leur performances en termes de puissance et durée de vie.<sup>18, 19</sup>

---

<sup>18</sup> Site Internet - 'Applied Materials', <http://www.appliedmaterials.com/>.

<sup>19</sup> Site Internet - 'Infinite Power Solutions - Cytech Technology', accessed 8 March 2016, <http://www.cytech.com/products-ips>.



Figure 8 - Microbatterie Infinite Power Solutions - THINERGY™ MEC101 (25.4 mm x 25.4 mm x 0.17 mm – 450 mg)<sup>20</sup>

L'entreprise aurait été rachetée par Apple, souhaitant développer son activité dans le domaine des accumulateurs de faible épaisseur (couches minces et électronique imprimée) pendant l'été 2015.<sup>21</sup>

**Cymbet** (fondée en 2000, basée dans le Colorado, Etats-Unis)

L'entreprise Cymbet s'appuie sur la technologie développée par le laboratoire d'Oak Ridge dont elle exploite le brevet original et avec lequel elle travaille conjointement<sup>22</sup>. La gamme d'accumulateurs EnerChip™ (Figure 9) commercialisée par Cymbet est composée de microbatteries de 0.200 mm d'épaisseur, de 5, 12 et 50 µAh et délivrant une tension de 3,8 V. Elles sont vendues sous forme brute pour une intégration sur un circuit imprimé<sup>23</sup>.



Figure 9 - EnerChip CBC012-BDC (12 µAh - 2.85mm x 3.55mm x 200 µm)

Cymbet propose aujourd'hui des dispositifs élaborés intégrant ses microbatteries, telles que des horloges à temps réel, des étiquettes RFID et une micro-unité de stockage d'énergie pouvant être couplée à un dispositif de récupération d'énergie<sup>24</sup>. (Figure 10)

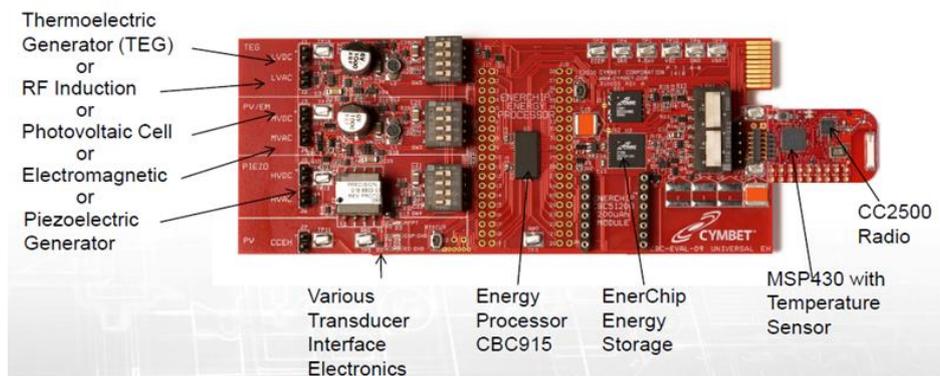


Figure 10 - Micro unité de stockage d'énergie - Cymbet

<sup>20</sup> Fiche Produit THINERGY™ MEC101

<sup>21</sup> Fiche de présentation de Infinite Power Solutions sur le site Bloomberg Business - [www.bloomberg.com](http://www.bloomberg.com)

<sup>22</sup> 'Interview de Bill Priesmeyer, Directeur Général de Cymbet', *EEWeb Pulse*, Septembre 2013.

<sup>23</sup> 'Thin Film Battery, Solid State Batteries | Cymbet Corporation', accessed 8 March 2016, <http://www.cymbet.com/index.php>.

<sup>24</sup> Steve Grady, 'Zero Power Wireless Sensors', (Présentation, Power Forum).

En France, l'intérêt envers les nouvelles générations de dispositifs en nanoélectronique s'est matérialisé notamment par l'investissement d'avenir Tours 2015 (2012 - 2017). Ce projet, porté par **STMicroelectronics** en lien avec le CEA LETI et 13 laboratoires du CNRS (dont l'ICMCB) a reçu un investissement supérieur à 69 millions d'euros d'aide de la part de l'Etat. Une partie du projet Tours 2015 porte sur l'élaboration d'une plateforme de production industrielle de microbatteries. Grâce à l'expertise des laboratoires du CNRS et du CEA, plusieurs options sont à l'étude pour développer de nouveaux empilements, et en particulier de nouveaux matériaux d'électrode, d'électrolyte et d'encapsulation<sup>25</sup>.

STMicroelectronics a ainsi pu lancer la production de microbatteries EnFilm™ (220 µm d'épaisseur) à charge rapide présentant une durée de vie supérieure à 10 ans ou 4000 cycles. Ces accumulateurs sont des empilements LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li fonctionnant dans la fenêtre de potentiel [3 ; 4,2 V vs Li+/Li]<sup>26</sup>. STMicroelectronics propose également des systèmes de gestion de puissance afin de faciliter l'intégration de ces microbatteries sur circuit électronique (Figure 11).

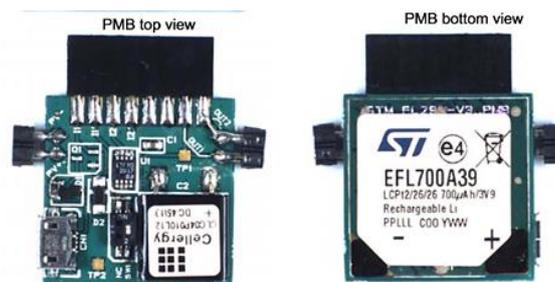


Figure 11 - EnFilm™ micro batterie EFL700A39 Intégrée sur un dispositif de régulation de puissance

### I.1.5. Applications

Les applications visées pour les microbatteries découlent de l'avantage que constitue leur faible encombrement lié à la géométrie de ces accumulateurs. Il existe plusieurs études présentant les performances de démonstrateurs fabriqués en laboratoire. Certaines technologies développées sont parvenues à maturité et sont en passe d'être commercialisées.

Une grande majorité des appareils électroniques (ordinateurs et téléphones portables, tablettes, instruments de mesure et de contrôle, ...) nécessitent une horloge à temps réel (*Real time clock* ou RTC) mesurant le temps grâce à un dispositif piézoélectrique pour leur permettre de fonctionner correctement. Ces dispositifs, maintenant intégrés directement sur les cartes mères doivent pouvoir fonctionner lorsque l'appareil est éteint, ou lorsque la batterie principale

<sup>25</sup> J. Almunia, 'Rapport de La Commission Européenne Sur L'aide Financière Pour Le Projet Tours 2015', 2014.

<sup>26</sup> EnFilm™ - Rechargeable solid state lithium thin film battery - Fiche produit – Site Internet STMicroelectronics

est totalement déchargée, afin de garder une trace de l'heure ou d'une durée écoulée. Une horloge à temps réel est alimentée en continu par un accumulateur souvent dédié, permettant d'assurer la fonction « mémoire » des RTC (on les appelle aussi mémoires CMOS pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*). L'accumulateur doit donc être capable de délivrer un faible courant pendant la durée de vie de l'appareil principal (plusieurs années). Actuellement, les horloges à temps réel sont alimentées par des accumulateurs au lithium type pile bouton CR2032, aisément repérable sur les circuits imprimés en raison de leur fort encombrement. Ce surdimensionnement, faute d'alternatives viables, est un obstacle majeur à la volonté de miniaturisation continue des dispositifs électroniques. Dans ce contexte, les microbatteries au lithium sont considérées comme la solution idéale, de par leur faible encombrement, et leur aptitude à délivrer un faible courant. Ainsi, Cymbet commercialise des dispositifs d'horloges à temps réel alimentées par une microbatterie pouvant être implémentés directement sur un circuit électronique ou une carte mère (Figure 12).<sup>27</sup>

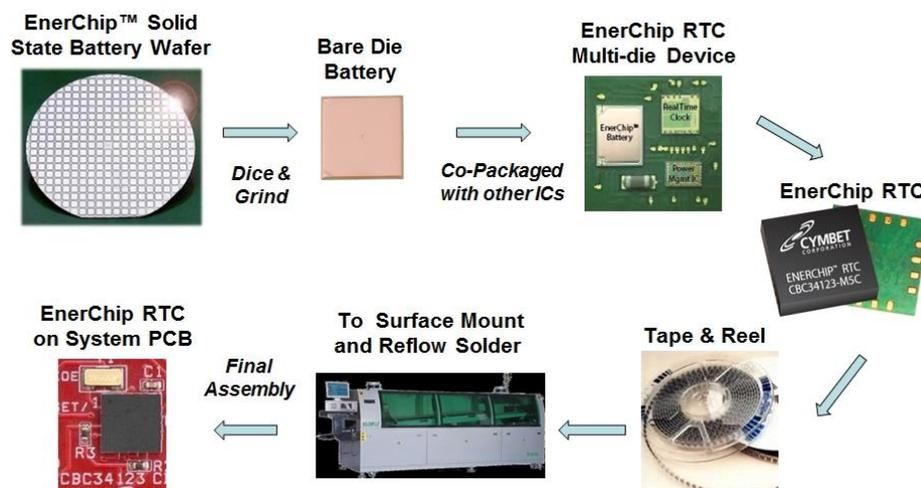


Figure 12 – Procédé d'intégration sur circuit imprimé d'une horloge temps réel alimentée par une microbatterie tout solide EnerChip™ - Cymbet<sup>27</sup>

Les microbatteries ont également investi le marché des cartes à puces et plus particulièrement celui des cartes bancaires. Avec le développement des transactions par internet, la sécurisation de ces cartes (cryptogramme visuel simple à 3 chiffres) revêt une importance croissante. Ainsi, les nouvelles générations de cartes bancaires à l'étude par plusieurs banques<sup>28,29</sup> intègrent un écran digital affichant le cryptogramme visuel, modifié régulièrement (par intervalle de temps réguliers ou suite à un événement, tel que l'activation

<sup>27</sup> Site internet Cymbet - [www.cymbet.com](http://www.cymbet.com)

<sup>28</sup> 'Societaires.caisse-Epargne.fr - La Caisse d'Epargne Normandie va Tester La Première Carte Bancaire À Cryptogramme Dynamique, Une Innovation Mondiale'

<sup>29</sup> 'Société Générale Expérimente Une Carte Nouvelle Génération Ultra Sécurisée Pour Les Achats En Ligne', *Société Générale*, 15 September 2015.

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

d'un bouton poussoir) grâce à une puce électronique active alimentée par microbatterie<sup>30</sup>. L'entreprise Taiwanaise Smart Displayer, le néerlandais Gemalto et le français Oberthur Technologies proposent ainsi des dispositifs permettant la production de cartes bancaires sécurisées intégrant des microbatteries (Figure 13).



Figure 13 - Prototype de carte bancaire de nouvelle génération à cryptogramme visuel dynamique Motion Code™ proposée par Oberthur Technologies.

Les microbatteries sont aussi utilisées pour la conception de nouveaux dispositifs médicaux de faible dimension, dans lesquels elles alimentent des capteurs (contrôle de paramètres biologiques) ou des implants actifs. Le dépôt de microbatteries sur substrats souples a ainsi permis la conception de lentilles de contact actives, permettant de mesurer la pression intraoculaire (lentilles développées par l'entreprise Sensimed AG)<sup>31</sup> ou, dans d'autres cas d'analyser la composition des larmes pour renseigner sur la glycémie du porteur (système breveté par Google X - Figure 14)<sup>32, 33</sup>.

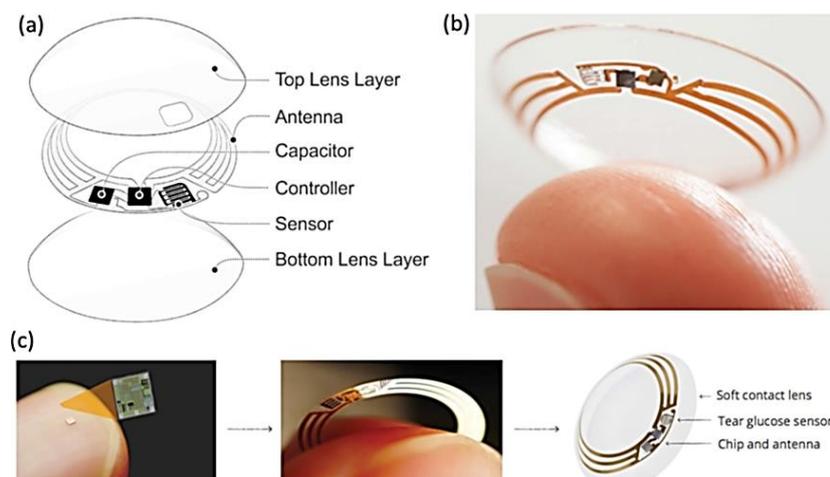


Figure 14 - Lentille équipée d'un microsysteme de mesure de glycémie alimenté par microbatterie – Google X

<sup>30</sup> 'Les super cartes bancaires débarquent', *leparisien.fr*, 28 December 2015.

<sup>31</sup> K. Mansouri, F. A. Medeiros, R. N. Weinreb, 'Effect of Glaucoma Medications on 24-Hour Intraocular Pressure-Related Patterns Using a Contact Lens Sensor', *Clinical & Experimental Ophthalmology* 43, no. 9 (2015): 787–95.

<sup>32</sup> N.M. Farandos et al., 'Contact Lens Sensors in Ocular Diagnostics', *Advanced Healthcare Materials* 4, n°6 (2015): 792–810.

<sup>33</sup> Alexandra Sifferlin, 'Google Granted Patent for Smart Contact Lens', *Time*, 25 March 2015,

Comme décrit précédemment, Cymbet commercialise également des micro-unités de récupération d'énergie vouées à être associées à des générateurs de faibles dimensions. En effet, les microbatteries, intégrées à de tels systèmes, rendent possible la miniaturisation de systèmes autonomes pouvant fonctionner même lorsqu'ils sont isolés (ex. : capteur de déformation et d'efforts sur un pilier de pont ou sur une coque de bateau). Le dispositif Cymbet a ainsi permis d'établir un démonstrateur d'implant oculaire (Figure 15) pouvant mesurer la pression intraoculaire grâce à un microsystème électromécanique (ou MEMS). Une pression intraoculaire trop élevée peut en effet entraîner des glaucomes et une perte de la vision, hors elle est difficilement mesurable par les méthodes non invasives actuelles. Cet implant, destiné à être positionné dans la paroi de l'œil grâce à une encapsulation biocompatible, comporte également une cellule photovoltaïque permettant de recharger la microbatterie et un transmetteur communiquant la pression mesurée à un lecteur externe.<sup>34</sup>

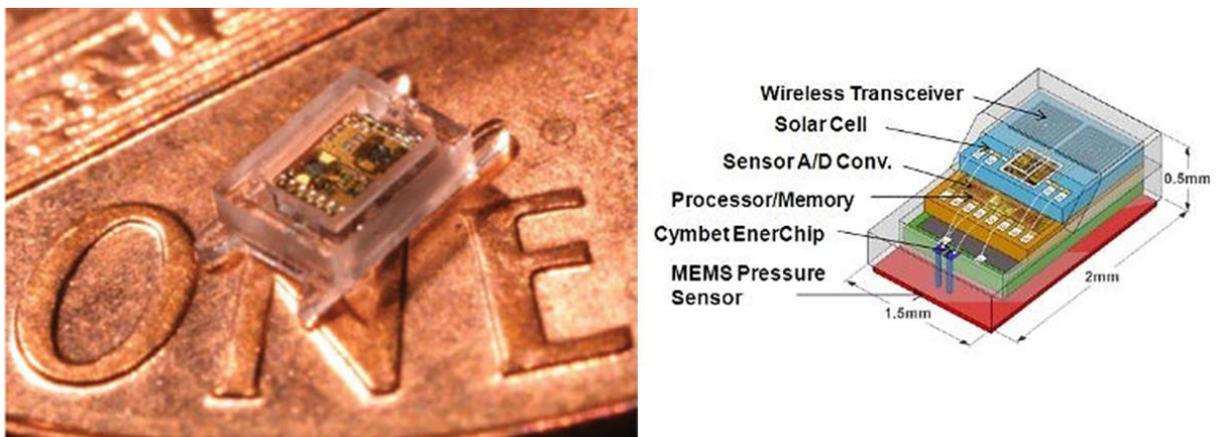


Figure 15 - Exemple d'application du couplage microbatterie-système de récupération d'énergie : alimentation d'un implant régulateur de la pression oculaire

Il existe ainsi une grande variété d'applications pour les microbatteries. Aux exemples détaillés précédemment, on peut ajouter les domaines des textiles intelligents, de l'électronique portable (ex : prototype de montre ultraplats STMicroelectronics), les dispositifs médicaux non invasifs (patches), l'alimentation de MEMS<sup>35,36</sup> et les nombreux systèmes participants à l'internet des objets (capteurs, réseaux, étiquette RFID).

IDTechX, entreprise spécialisée dans les études de marché, propose une étude approfondie du marché des microbatteries (acteurs, applications, ...) que nous n'avons pu nous procurer dans son intégralité mais, la comparaison entre le marché actuel et la projection

<sup>34</sup> G. Chen et al., 'A Cubic-Millimeter Energy-Autonomous Wireless Intraocular Pressure Monitor', in *Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC), 2011 IEEE International* (IEEE, 2011), 310–312.

<sup>35</sup> P.B. Koeman, I.J. Busch-Vishniac, and K.L. Wood, 'Feasibility of Micro Power Supplies for MEMS', *Journal of Microelectromechanical Systems* 6, no. 4 (1997): 355–62.

<sup>36</sup> P. Singh et al., 'Fuzzy Logic-Based Microbattery Controller for MEMS Applications', (2000), 747–51.

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

proposée dans 10 ans est intéressante (Figure 16). En effet, le développement des microbatteries, aujourd'hui motivé par la microélectronique, permettrait dans une dizaine d'années de répondre à des besoins plus variés, comme décrit précédemment.

Cette diversification entrevue et espérée par les acteurs de recherche et développement du domaine de la microélectronique implique également pour eux de nouveaux efforts afin de développer des systèmes alternatifs capables de répondre aux nouvelles spécificités (stabilité en température, stabilité vis-à-vis de l'environnement, tension, courant, puissance,...).

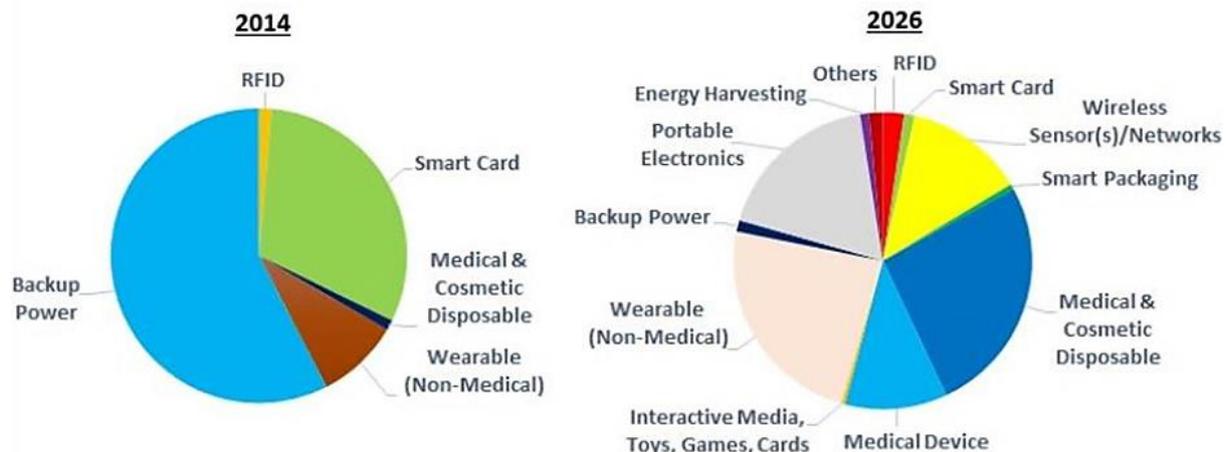


Figure 16 - Préviction d'évolution des marchés d'application des microbatteries (Source : IDTechEx)

### I.1.6. Vers de nouvelles générations de microbatteries

Les applications visées les plus prometteuses nécessitent l'intégration des microbatteries dans des systèmes électroniques de faible dimension en couplage avec des dispositifs de récupération d'énergie. Or, la tendance globale de la microélectronique, orientée vers des dispositifs à faible consommation d'énergie fonctionnant à basse tension implique l'emploi d'adaptateurs de tension ou le développement d'accumulateurs fonctionnant également à basse tension. Cette seconde option permettrait une intégration simplifiée des microbatteries, avec peu de perte de rendement.

A l'échelle du laboratoire, en amont de l'industrialisation, nous pouvons sélectionner des matériaux d'électrode afin d'adapter la tension des microbatteries, en accord avec la tension des systèmes à alimenter (typiquement inférieure à 2V). De plus, il faudra tenir compte d'autres problématiques liées à l'intégration des microbatteries. En effet, l'intégration de composants à un circuit imprimé se fait usuellement par un procédé de brasage à refusion nommé *solder-reflow*, impliquant un traitement thermique à 260°C pendant quelques minutes. Or, le lithium possède une température de fusion de 180°C, empêchant l'intégration de microbatteries au lithium métallique par ce procédé.

Il nous faut donc adapter le choix des matériaux d'électrode à ces nouveaux cahiers des charges.

### I.1.7. Système type et évolution des empilements

Depuis la première microbatterie Li/Li<sub>3.6</sub>Si<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>/TiS<sub>2</sub> développée par l'équipe de Kanehori, différents empilements ont été étudiés dans la littérature, prouvant la faisabilité de tels systèmes avec de nouveaux matériaux d'électrode ou d'électrolyte. Afin de ne pas s'attarder sur des considérations hors du sujet de notre étude, nous nous limiterons à présenter ici le système électrochimique le plus emblématique et une évolution récente réalisée au sein de notre laboratoire, afin de montrer l'intérêt de faire évoluer la technologie existante.

L'empilement Li/LiPON/LiCoO<sub>2</sub> est considéré comme le système standard employé dans les microbatteries. Développé et breveté par l'équipe de Bates au Laboratoire National d'Oak Ridge<sup>37</sup>, cet empilement a depuis été l'objet de nombreuses études<sup>38,39,40,41</sup>. Ce système présente une tension en charge proche de 4,2 V correspondant à la réaction d'électrode positive :  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow x.\text{Li}^+ + x.e^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$  avec  $0 \leq x \leq 0,5$ .

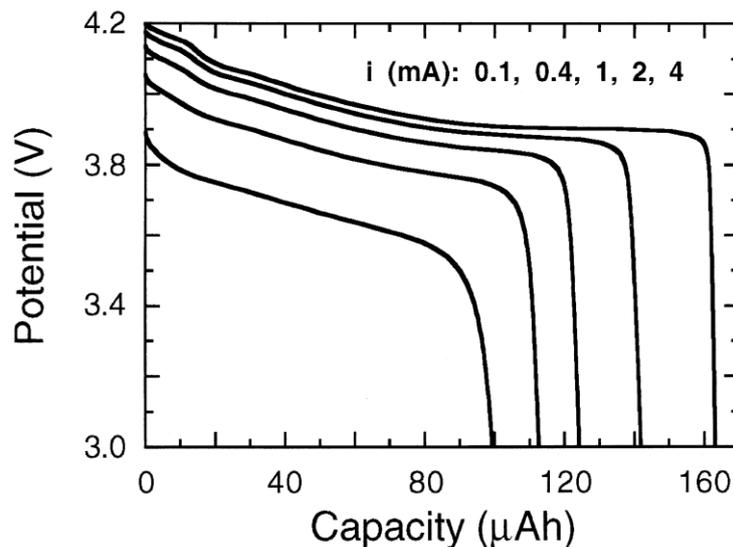


Figure 17 - Courbes de cyclage galvanostatique de microbatteries (1,0 cm<sup>2</sup> \* 2,5 µm) Li/LiPON/LiCoO<sub>2</sub> en décharge selon différents courants<sup>29</sup>

Cette réaction correspond à une capacité maximale théorique de 69 µAh.cm<sup>-2</sup>.µm<sup>-1</sup> pour 0,5 ion lithium échangé par unité formulaire. Le LiCoO<sub>2</sub> présente l'avantage de supporter des

<sup>37</sup> J. B. Bates et al., Thin film battery and method for making same, Patent US5338625 A, filed 1992, issued 1994.

<sup>38</sup> J. B. Bates et al., 'Thin-Film Lithium and Lithium-Ion Batteries', *Solid State Ionics* 135, n°1 (2000): 33–45.

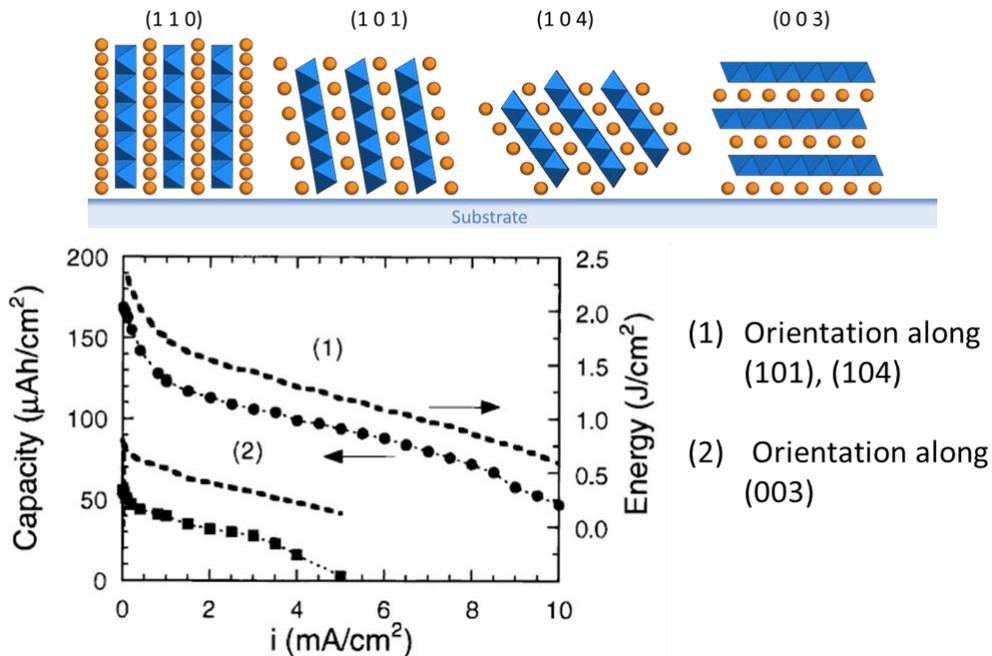
<sup>39</sup> J. B. Bates et al., 'Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries', *Journal of Power Sources* 54, n°1 (1995): 58–62;

<sup>40</sup> J. B. Bates et al., 'Fabrication and Characterization of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films and Rechargeable Thin-Film Batteries'. *Journal of Power Sources* 43, n°1-3 (1993): 103–110

<sup>41</sup> B. Wang et al., 'Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes', *Journal of The Electrochemical Society* 143, no. 10 (1996): 3203–13

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

régimes de courant élevé pour un matériau d'électrode en couche mince (70% de la capacité maximale obtenue à 2 mA/cm<sup>2</sup>), grâce à l'excellente conductivité électronique de Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> le rendant utilisable pour des applications variées<sup>42</sup>. Usuellement, le LiCoO<sub>2</sub> est déposé par pulvérisation radiofréquence sur le collecteur de courant et nécessite un recuit (700°C sous O<sub>2</sub>) pour former une phase lamellaire ordonnée et être performant. Il faut donc sélectionner les matériaux de substrat et de collecteur en conséquence, pour que le recuit n'endommage pas le dispositif. Outre ce recuit, ce matériau présente aussi une autre contrainte.



Une orientation préférentielle de couches minces selon les plans (101) et (104) est indispensable pour garantir de bonnes performances électrochimiques pour des épaisseurs dépassant 1 µm, en permettant une meilleure conduction ionique, qui est très réduite pour des couches orientée selon le plan (003)<sup>43,44</sup> comme le montre la Figure 18. Seules des couches avec la bonne orientation maintiennent une capacité satisfaisante à fort régime de courant, et ceci même pour des épaisseurs de plusieurs microns. Cette caractéristique est d'autant plus importante que la capacité volumique du LiCoO<sub>2</sub> est relativement faible, ce qui impose l'utilisation de couches minces de plusieurs microns (typiquement de l'ordre de 3 µm).

<sup>42</sup> J.B. Bates et al., 'Thin Film Lithium Batteries', in *Energy Storage Systems for Electronics. New Trends in Electrochemical Technology*, by T. Osaka and M. Datta, Gordon and Breach Science Publishers, New Trends in Electrochemical Technology, 2000.

<sup>43</sup> J. B. Bates et al., 'Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO<sub>2</sub> Films', *Journal of the Electrochemical Society* 147, n°1 (2000): 59–70.

<sup>44</sup> Yongsu Yoon et al., 'Lattice Orientation Control of Lithium Cobalt Oxide Cathode Film for All-Solid-State Thin Film Batteries', *Journal of Power Sources* 226 (2013): 186–90.

Le LiPON est ensuite déposé, à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sous atmosphère de  $\text{N}_2$  sur l'électrode de  $\text{LiCoO}_2$  par pulvérisation radiofréquence (RF). Enfin, le lithium est généralement déposé par évaporation. Le LiPON est, en effet, largement utilisé dans les microbatteries au lithium, car il s'avère relativement stable au contact du lithium métallique<sup>45</sup>.

Cet empilement a permis le développement des microbatteries et leur commercialisation. Toutefois, ses performances restent relativement limitées et son potentiel de fonctionnement n'est pas adapté à certaines nouvelles applications. Ainsi, des groupes de recherche cherchent à développer de nouveaux systèmes, répondant mieux aux cahiers des charges relatifs à ces nouvelles applications. Nous présentons ici l'un de ces empilements alternatifs développé par notre groupe : l'empilement LiTiOS/LiPON/Si<sup>46</sup>.



Figure 19 - Cliché MEB d'une coupe FIB d'une microbatterie LiTiOS/LiPON/Si

Le matériau d'électrode positive LiTiOS est déposé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  sous forme de couche mince amorphe. Il présente une densité élevée et permet un bon contact avec l'électrolyte solide (interface de bonne qualité entre l'électrode et l'électrolyte) (Figure 19). Le LiTiOS présente de plus une capacité volumique supérieure à celle du  $\text{LiCoO}_2$  ( $\sim 100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) due à la participation additionnelle des anions soufre aux processus d'oxydo-réduction. L'utilisation d'une électrode de silicium dans cet empilement Li-ion permet de remplacer le lithium métallique, tout en minimisant la réduction de la tension de fonctionnement (le potentiel de fonctionnement du silicium est proche de 0,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

<sup>45</sup> Jean Louis Souquet and Michel Duclot, 'Thin Film Lithium Batteries', *Solid State Ionics*, Proceedings of the Symposium on Materials for Advanced Batteries and Fuel Cells. Organised in conjunction with the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2001), 148, no. 3-4 (2002): 375-79.

<sup>46</sup> Frédéric Le Cras et al., 'All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries Using Silicon Nanofilm Anodes: High Performance and Memory Effect', *Advanced Energy Materials* 5, no. 19 (2015).

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

Ainsi, la tension de fonctionnement moyenne de l'empilement LiTiOS/LiPON/Si est voisine de 1,8 V et répond à l'évolution des potentiels de fonctionnement dans l'industrie microélectronique. Il a été démontré que le système obtenu, grâce à l'absence de lithium, est compatible avec 3 traitements thermiques consécutifs simulant le solder-reflow, procédé utilisé pour l'intégration de composants électroniques sur circuit imprimé. En effet, la signature électrochimique et la tenue en cyclage sont maintenues après ces traitements thermiques successifs (Figure 20).

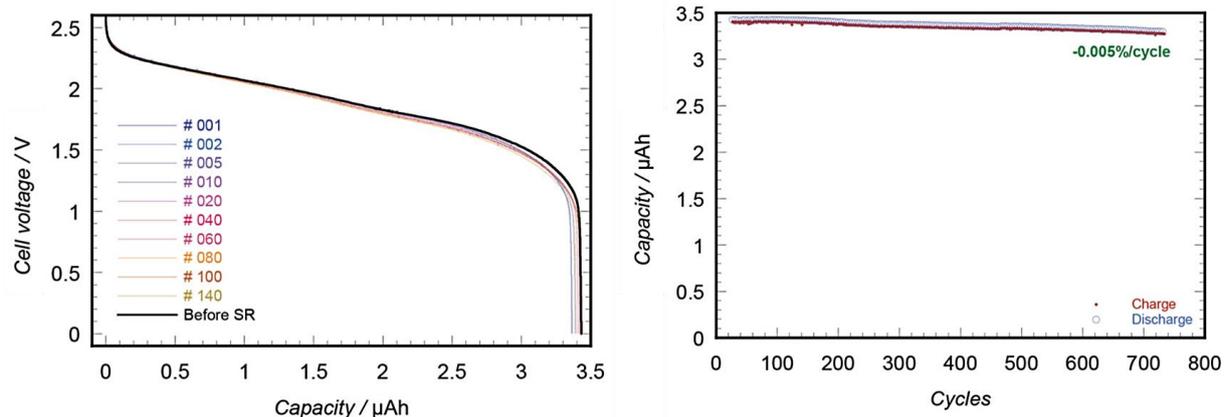


Figure 20 - Cyclage galvanostatique d'une microbatterie LiTiOS/LiPON/Si encapsulée ayant subi 3 traitements thermiques successifs simulant le solder-reflow

Cet empilement présente donc plusieurs avantages en comparaison avec l'empilement standard présenté précédemment. Il existe ainsi plusieurs variations permettant de répondre aux futures applications envisagées.

## I.2. Les accumulateurs au sodium

Les accumulateurs au sodium et sodium-ion présentent le même principe de fonctionnement que leurs homologues au lithium (Figure 21) et furent initialement étudiés conjointement. Dans cette partie, nous présenterons les intérêts des accumulateurs au sodium ainsi qu'une comparaison des propriétés des matériaux d'électrodes face au sodium et au lithium.

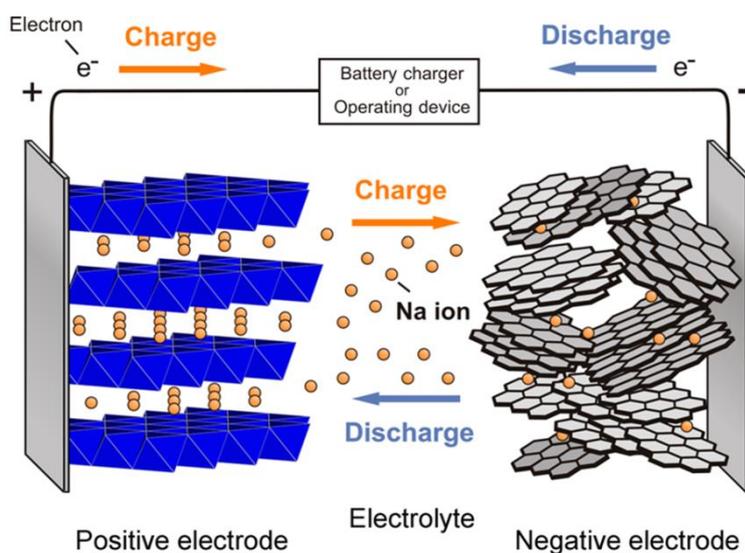


Figure 21 - Schéma de principe d'un accumulateur sodium-ion<sup>47</sup>

### I.2.1. Motivation des recherches actuelles menées sur les accumulateurs au sodium

Si les accumulateurs au sodium ou sodium-ion ont fait l'objet de travaux dans les années 70, ils bénéficient d'un regain d'intérêt majeur depuis cinq ans, comme en témoigne le nombre de publications croissant qui leur sont consacrées (Figure 22). Cet élan s'est également manifesté par la tenue en 2013 du premier congrès international consacré aux accumulateurs sodium-ion<sup>48</sup>. Cet intérêt est suscité par le besoin d'alternatives viables à l'utilisation du lithium.

<sup>47</sup> N. Yabuuchi et al., 'Research Development on Sodium-Ion Batteries', *Chemical Reviews* 114, n° 23 (2014) 11636–82.

<sup>48</sup> 1<sup>st</sup> symposium on Na batteries, Vitoria (Spain), October 16-17, 2013

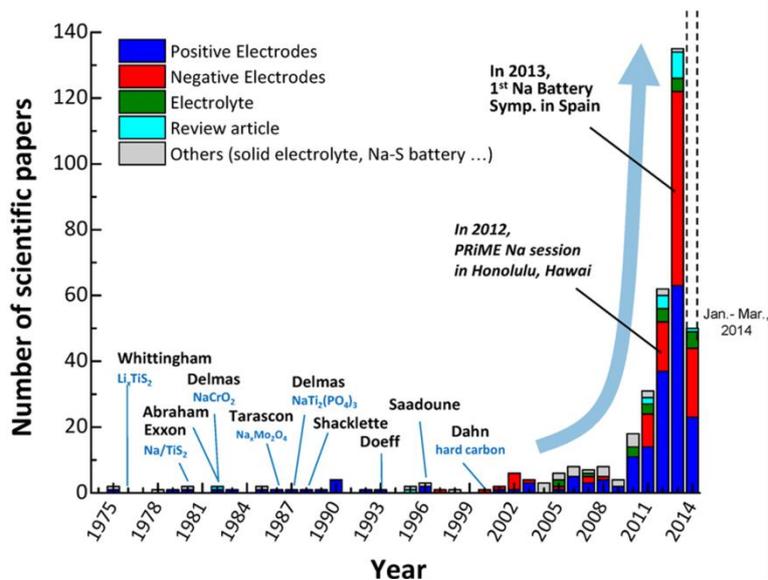


Figure 22 - Evolution du nombre de publications dédiées à l'emploi du Na pour le stockage de l'énergie et dates clés<sup>47</sup>

Les perspectives d'évolution du marché des batteries Li-ion pour les applications portables et automobile soulèvent des inquiétudes liées à la faible abondance du lithium sur Terre et à la forte concentration des réserves les plus aisément accessibles dans quelques régions du Globe. Ces éléments laissent penser que le prix du lithium pourrait fortement augmenter dans les décennies à venir et ont conduit certains gouvernements à considérer le lithium comme une ressource stratégique. Toutefois, si le manque de lithium n'est pas à craindre dans l'immédiat, il est pertinent d'évoquer la versatilité du cours du carbonate de lithium (dont le cours a plus que doublé au cours des 2 derniers mois de 2015)<sup>49</sup>, qui est utilisé comme précurseur dans la synthèse des matériaux d'électrode d'accumulateurs Li-ion.

Parmi les alternatives possibles au lithium, le sodium est un candidat privilégié, qui présente un caractère chimique proche, permettant donc de s'appuyer sur les études menées sur le lithium et ainsi de limiter la rupture technologique. Bien que présentant un caractère réducteur légèrement plus faible que le lithium ( $E(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,7 \text{ V vs. ESH}$ ;  $E(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,026 \text{ V vs. ESH}$ ) et un rayon ionique plus grand (102 pm pour  $\text{Na}^+$  contre 76 pm pour  $\text{Li}^+$ ), le sodium est bien plus abondant et mieux réparti sur Terre (Tableau 2). Le prix du carbonate de sodium est environ 250 fois plus faible que le prix du carbonate de lithium.

<sup>49</sup> 'An Increasingly Precious Metal', *The Economist*, January 2016,

Tableau 2 - Comparaison de propriétés du lithium et du sodium (adapté de<sup>50</sup>)

		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Masse atomique relative		6,94	23,00
<b>Rayon ionique (Shannon)</b>		<b>0,76 Å</b>	<b>1,02 Å</b>
<b>E°(vs SHE)</b>		<b>-3,04 V</b>	<b>-2,71 V</b>
Capacité théorique de l'électrode métallique	mAh/g	3861	1166
	mAh/cm <sup>3</sup>	2062	1131
Capacité théorique du composé ACoO <sub>2</sub>	mAh/g	274	235
	mAh/cm <sup>3</sup>	1378	1193
Prix du carbonate		<b>13000 \$/ton</b> (déc. 2015) <sup>49</sup>	<b>200-300 \$/ton</b> (août 2016) <sup>51</sup>
Coordination préférentielle		Octaédrique et Prismatique	Octaédrique et Tétraédrique
<b>Abondance de l'alcalin dans la croûte terrestre</b>		<b>20 ppm</b>	<b>23600 ppm</b>

Le potentiel plus faible du couple Na<sup>+</sup>/Na implique un abaissement de la tension d'accumulateur lors du remplacement du lithium métallique par le sodium comme électrode négative. En raison de son numéro atomique plus élevé, les capacités massique et volumique du sodium sont plus faibles que celles du lithium. Cet écart est limité lorsque l'on considère la capacité des matériaux d'électrode Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (274 mAh/g) et Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (235 mAh/g).

Si la disponibilité du sodium et ses caractéristiques proches du lithium en font un substitut privilégié, les performances des matériaux d'électrode des accumulateurs sodium-ion peinent, à ce jour, à égaler celles de leurs homologues dans les accumulateurs au lithium.

### 1.2.2. Mécanismes d'insertion des ions

Il existe plusieurs mécanismes régissant l'insertion d'ions dans une structure hôte. Ils sont usuellement regroupés en 3 familles, en fonction du degré d'expansion volumique et d'évolution structurale qui leur sont associées. L'insertion d'ions selon des réactions dites « d'intercalation » est le mécanisme le plus répandu parmi les matériaux étudiés comme électrode pour accumulateurs au sodium et au lithium. Les ions sont intercalés dans des sites d'insertion présents dans la structure initiale (Figure 23). Le matériau hôte subit ainsi de faibles modifications structurales lors de l'insertion et la désinsertion des ions, s'accompagnant de variations volumiques modérées (quelques pourcents). Les capacités obtenues sont intrinsèquement faibles car le matériau hôte n'accepte l'échange que d'un nombre limité d'ions par unité formulaire (typiquement moins de 1 ion par unité formulaire). Les ions peuvent

<sup>50</sup> M. D. Slater et al., 'Sodium-Ion Batteries', *Advanced Functional Materials* 23, no. 8 (2013): 947–58.

<sup>51</sup> Prix moyen constaté sur [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com) en août 2016.

notamment être intercalés entre les feuillets de composés lamellaires ou dans des sites d'insertion.

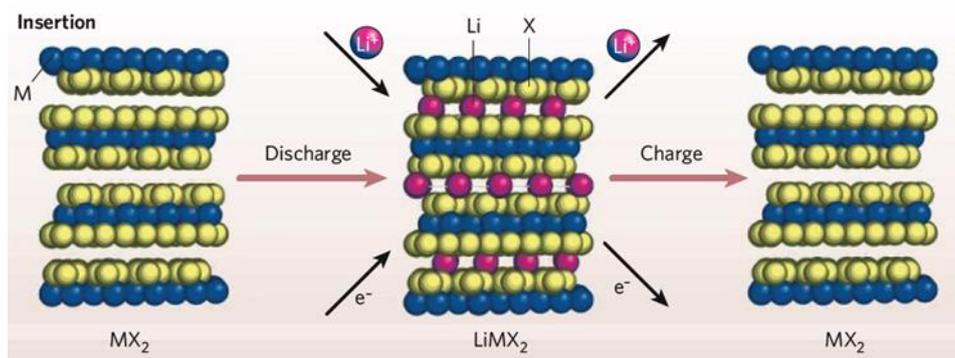


Figure 23 - Représentation du mécanisme d'une réaction d'intercalation<sup>11</sup>

Une seconde famille de matériaux réagit avec le sodium ou le lithium selon des réactions dites « d'alliages ». Il s'agit des matériaux formant des composés binaires avec ces alcalins et présentant des composés définis Na<sub>x</sub>M ou Li<sub>x</sub>M (le terme « alliage » est ici utilisé de manière abusive pour qualifier la réaction car il ne se forme pas nécessairement de solution solide). Selon ces compositions, les capacités peuvent atteindre de fortes valeurs (de 300 à 2500 mAh/g). Toutefois, les expansions volumiques obtenues lors de l'insertion sont très importantes, pouvant dépasser les 300 %. En conséquence, de fortes capacités irréversibles ou de faibles tenues en cyclage sont parfois obtenues en raison de contraintes mécaniques altérant la structure de l'électrode, et pouvant mener à sa dégradation. Etant donnée la faible valeur des potentiels de réaction, ces matériaux sont plutôt étudiés en tant qu'électrode négative.

Enfin, des matériaux peuvent également réagir avec le lithium ou le sodium selon des réactions dites « de conversion » (Figure 24) pour lesquelles l'alcalin inséré réagit avec l'un des éléments du matériau hôte conduisant à la formation des nanoparticules de métal dispersées dans une matrice de Li<sub>n</sub>X selon la réaction générale :



où M est un métal de transition et X = O, N, F, S, P, H.<sup>52</sup> Avec ce type de réaction, il est possible de faire réagir davantage d'ions alcalins par atome de métal du matériau hôte (typiquement de 2 à 6) ce qui conduit à des capacités bien plus importantes. Cependant, en raison du brassage des éléments constitutifs du matériau au cours des réactions

<sup>52</sup> Jordi Cabana et al., 'Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions', *Advanced Materials* 22, no. 35 (2010): E170–92.

électrochimiques (rupture et reformation de liaisons, migration en sens inverse de l'anion ...), l'organisation du matériau initial n'est généralement pas recouverte en fin de charge.<sup>53</sup>

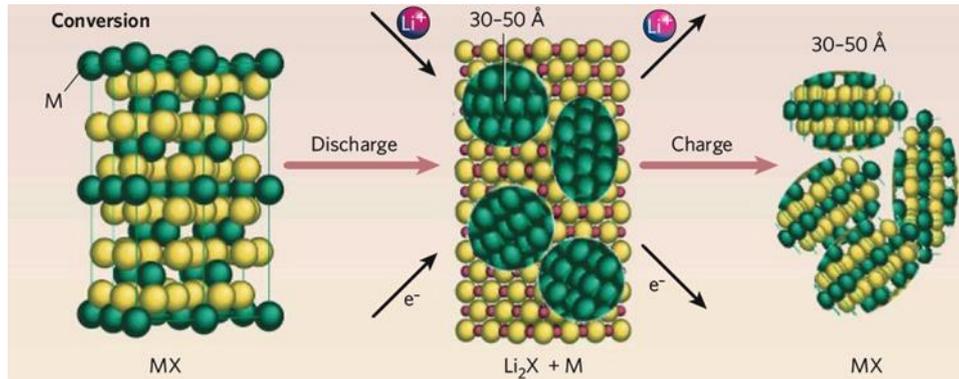


Figure 24 - Représentation du mécanisme d'une réaction de conversion <sup>11</sup>

Comme les matériaux d'alliage, les matériaux réagissant selon une réaction de conversion ont été longtemps négligés en raison de leur mauvaise réversibilité supposée, avant de susciter un intérêt renouvelé. Les principaux verrous limitant leur utilisation restent cependant :

- la forte expansion volumique ;
- l'apparition de pores due au mécanisme réactionnel et pouvant être néfaste pour les performances électrochimiques ;
- l'hystérésis trop importante de certains matériaux et une mauvaise réversibilité à température ambiante.<sup>11</sup>

Les travaux les plus récents ont montré que la nanostructuration des matériaux est susceptible d'améliorer sensiblement leurs performances.

### 1.2.3. Comparaison des propriétés des matériaux d'électrodes face au sodium et au lithium

En raison de la proximité entre le lithium et le sodium en termes de propriétés physico-chimiques, les familles de matériaux d'électrode utilisés en accumulateurs au lithium et lithium-ion ont été étudiées pour l'insertion ou la désinsertion du sodium. Les tendances actuelles de recherche sur les accumulateurs s'orientent notamment vers des matériaux présentant une densité d'énergie élevée, privilégiant ainsi les matériaux présentant une capacité et/ou un potentiel de fonctionnement élevé.

<sup>53</sup> F. Wang et al., 'Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes', *Journal of the American Chemical Society* 133, no. 46 (2011): 18828–36.

### 1.2.3.1. Matériaux d'électrode positive

Parmi les matériaux d'électrode positive, citons les oxydes lamellaires de type  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}, \dots$ ) qui ont été examinés pour leurs potentiels de fonctionnement (entre 3 et 4 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  environ), leur coût modéré et leur sureté de fonctionnement<sup>50, 54</sup>. Ces structures sont constituées de feuillets composés d'octaèdres  $\text{MO}_6$  entre lesquels peuvent s'intercaler les ions sodium. La capacité et le potentiel de ces matériaux sont un peu plus faibles que ceux de leurs équivalents lithiés mais présentent des transitions structurales plus complexes lors de l'insertion et la désinsertion du sodium. A titre d'exemple, le matériau P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  présente 9 structures particulières dans le domaine  $0,5 \leq x \leq 1$ <sup>55</sup>. Afin de limiter la teneur en certains éléments toxiques et chers (notamment en cobalt) et d'améliorer les propriétés électrochimiques, des matériaux avec des compositions binaires et ternaires ont été synthétisés et étudiés<sup>56</sup>. Ainsi, le composé binaire  $\text{NaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$  présente une capacité de 160 mAh/g, supérieure aux capacités des matériaux  $\text{NaFeO}_2$  et  $\text{NaCoO}_2$ , sans détérioration de la durée de vie en cyclage<sup>57</sup>.

Une autre famille importante de matériaux pour accumulateurs au sodium est celle des composés polyanioniques de formule générique  $\text{NaM}(\text{XO}_4)^n$  comprenant des tétraèdres  $(\text{XO}_4)^{n-}$  avec  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$ . Parmi ces matériaux, les phosphates ont suscité un intérêt particulier. Si le composé  $\text{NaFePO}_4$  cristallisant dans une structure maricite thermodynamiquement stable présente une mauvaise conduction des ions  $\text{Na}^+$ , le matériau  $\text{FePO}_4$ , obtenu par désinsertion du lithium à partir de la phase olivine  $\text{LiFePO}_4$ , présente de bonnes propriétés électrochimiques (capacité théorique de 178 mAh/g à 2.7 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) face au sodium. Les performances du matériau obtenu face au sodium ne rivalise pour autant pas avec les cinétiques élevées de conductivité des ions lithium du  $\text{LiFePO}_4$ . Les structures NASICON (NAtrium Super Ionic CONductor)  $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ , et leur importante conductivité des ions sodium, furent étudiées initialement pour la synthèse d'électrolytes solides, avant d'être considérés comme matériaux d'insertion. Parmi ces structures, le  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  présente une densité d'énergie élevée et sa courbe de cyclage galvanostatique face au sodium est caractérisée par 2 plateaux en potentiel à 3,4 et 1,6 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  pour des capacités respectives de 117 et 50 mAh/g correspondant aux

<sup>54</sup> H. Kang et al., 'Update on Anode Materials for Na-Ion Batteries', *J. Mater. Chem. A* 3, n°35 (2015): 17899–913

<sup>55</sup> R. Berthelot, D. Carlier, and C. Delmas, 'Electrochemical Investigation of the P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  Phase Diagram', *Nature Materials* 10, no. 1 (2011): 74–80.

<sup>56</sup> M.H. Han et al., 'A Comprehensive Review of Sodium Layered Oxides: Powerful Cathodes for Na-Ion Batteries', *Energy and Environmental Science* 8, no. 1 (2015): 81–102.

<sup>57</sup> Hiroaki Yoshida, Naoaki Yabuuchi, and Shinichi Komaba, ' $\text{NaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$  as High Energy and Power Positive Electrode for Na-Ion Batteries', *Electrochemistry Communications* 34 (2013): 60–63,

couples redox  $V^{4+}/V^{3+}$  et  $V^{3+}/V^{2+}$ .<sup>58,59</sup> Dans les fluorophosphates, l'atome de fluor, très électronégatif, permet d'augmenter davantage le potentiel du matériau d'électrode. Cette nouvelle famille de matériaux hôtes a été considérée récemment pour des applications en accumulateur Li- et Na-ion. Ainsi le composé  $Na_3V_2(PO_4)_3F_3$  présente 2 plateaux à 4,2 et 3,7 V face au sodium, pour une capacité totale de 120 mAh/g, lui conférant l'un des plus hauts potentiels moyens parmi les matériaux d'électrode impliquant les couples redox du vanadium<sup>60,61</sup>. D'autres compositions de type  $Na_2MPO_4F$  (M = Fe, Mn, Co, Ni) ont été étudiées, mais présentent un potentiel plus faible et une mauvaise rétention de capacité. En outre, si certains fluorophosphates sont de bons candidats pour le développement d'accumulateurs Na-ion, la manipulation d'espèces fluorées présente un risque environnemental pouvant être problématique pour la production et l'emploi à grande échelle de ces matériaux.

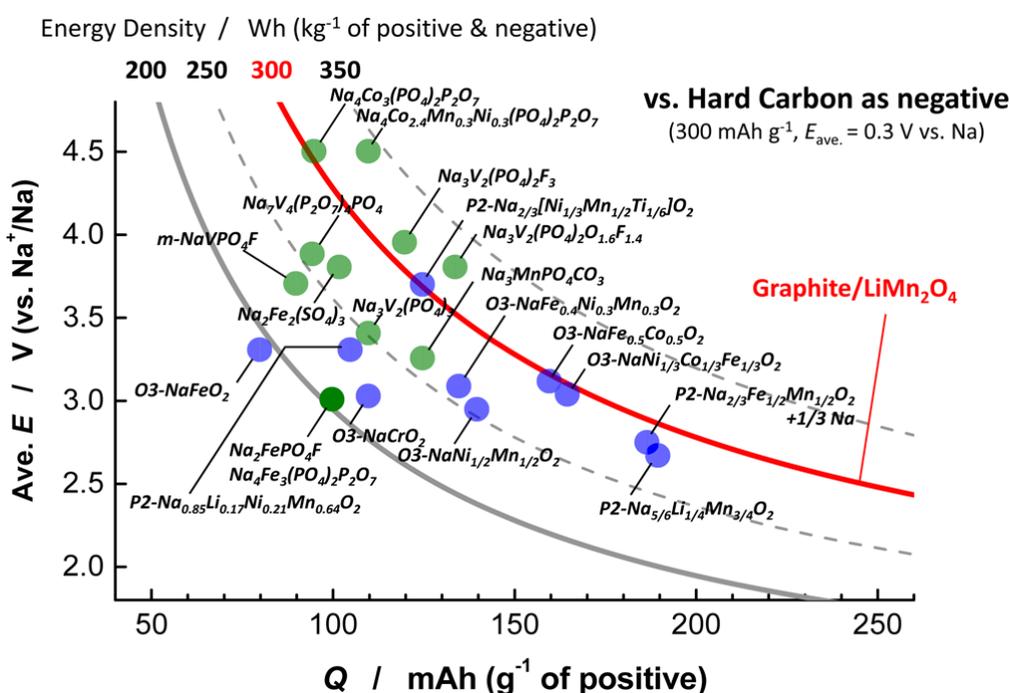


Figure 25 - Comparaison du potentiel moyen et de la capacité de matériaux d'électrode positive pour accumulateur au sodium (face à une électrode de carbone amorphe ; les densités d'énergie sont calculées en considérant les 2 électrodes). La courbe rouge indique la densité d'énergie d'un accumulateur référence au lithium.

La Figure 25 présente un classement, en termes de potentiel et de capacité, des matériaux d'électrode positive évoqués précédemment (oxydes lamellaires, phosphates,

<sup>58</sup> K. Saravanan et al., 'The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of  $Na_3V_2(PO_4)_3$  for Sodium Ion Batteries', *Advanced Energy Materials* 3, no. 4 (2013): 444–50.

<sup>59</sup> D. Kundu et al., 'The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage', *Angewandte Chemie International Edition* 54, no. 11 (2015): 3431–48.

<sup>60</sup> H. Pan, Yong-Sheng Hu, and Liquan Chen, 'Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries for Large-Scale Electric Energy Storage', *Energy & Environmental Science* 6, no. 8 (2013): 2338.

<sup>61</sup> R.A. Shakoor et al., 'A Combined First Principles and Experimental Study on  $Na_3V_2(PO_4)_3F_3$  for Rechargeable Na Batteries', *Journal of Materials Chemistry* 22, no. 38 (2012): 20535–41.

fluorophosphates) en accumulateur sodium-ion avec une électrode négative de carbone amorphe. A titre de comparaison, la densité d'énergie d'un système standard au lithium (Graphite/Li<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>) est donnée (courbe rouge). Néanmoins, en l'état actuel des recherches, même les matériaux les plus avancés des systèmes Na-ion peinent à rivaliser, en termes de densité d'énergie avec les systèmes Li-ion. Outre la diminution de capacité du matériau hôte induite notamment par la masse plus élevée du sodium, on constate également que le potentiel de ces matériaux face au sodium est systématiquement plus faible que celui de leurs équivalents lithiés (Figure 26)<sup>62</sup>. Cet écart n'est pas uniquement dû à la différence de 0,3 V entre les potentiels des couples Li<sup>+</sup>/Li et Na<sup>+</sup>/Na.

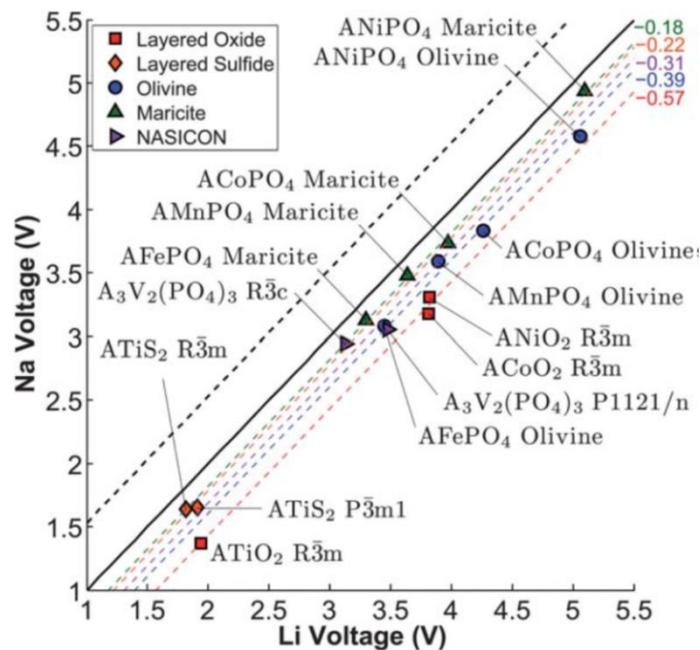


Figure 26 - Comparaison du potentiel de fonctionnement (calculé) pour des matériaux d'électrode face au lithium et face au sodium. La diagonale en trait continu représente l'égalité entre les potentiels face au lithium et au sodium <sup>62</sup>

### 1.2.3.2. Matériaux d'électrode négative

Dans la grande majorité des accumulateurs Li-ion, le graphite est employé comme matériau d'électrode négative, le lithium s'insérant de manière réversible entre les feuillets du graphite pour former le composé LiC<sub>6</sub> (capacité obtenue de 360 mAh/g). En revanche, seules de très faibles quantités de sodium peuvent être intercalées dans le graphite (31 mAh/g en première décharge correspondant à la formation de NaC<sub>64</sub>), avec une importante capacité irréversible<sup>63</sup>. D'autres **composés carbonés** ont donc été étudiés pour remplacer ce matériau. Parmi ces alternatives, le carbone amorphe non graphitisable (*hard carbon*) synthétisé à haute température (>1000°C) présente des performances électrochimiques prometteuses. Ainsi, le

<sup>62</sup> S. Ping Ong et al., 'Voltage, Stability and Diffusion Barrier Differences between Sodium-Ion and Lithium-Ion Intercalation Materials', *Energy & Environmental Science* 4, no. 9 (2011): 3680.

<sup>63</sup> P. Ge and M. Foulletier, 'Electrochemical Intercalation of Sodium in Graphite', *Solid State Ionics* 28 (1988): 1172-75

groupe de Kumaba a réussi à maintenir une capacité proche de 280 mAh/g sur 50 cycles.<sup>64</sup> Selon des études récentes, ces composés carbonés désordonnés permettent l'insertion de sodium entre les feuillets et au sein de micropores. Outre les dérivés du carbone, d'autres familles de matériaux ont été étudiées comme électrode négative pour accumulateur au sodium (Figure 27). Afin de maintenir une densité d'énergie satisfaisante, un faible potentiel de fonctionnement et une capacité élevée sont les qualités recherchées pour des matériaux d'électrode négative.

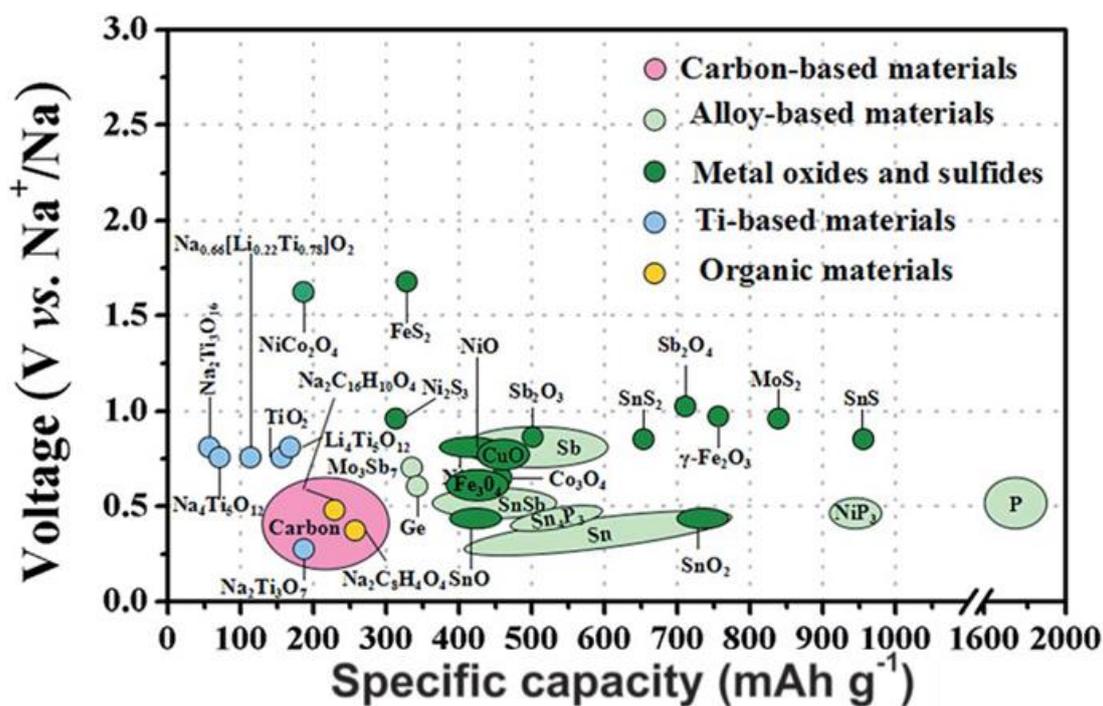


Figure 27 - Propriétés des matériaux d'électrode négative pour accumulateur au sodium <sup>54</sup>

Des composés à base d'**oxydes de titane**, les titanates de sodium et de lithium (e.g.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) ont été ainsi étudiés pour l'insertion du sodium. Le titanate de sodium  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  peut accueillir l'insertion réversible de 2 ions sodium par unité formulaire (réduction de 2/3 des  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ ), pour une capacité proche de 200 mAh/g et un plateau en décharge au potentiel de 0,3 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Le titanate lamellaire mixte  $\text{Na}_{0,66}[\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}]\text{O}_2$ , bien que présentant un potentiel plus élevé (0,76 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) et une capacité théorique plus faible (104 mAh/g), suscite un certain intérêt en raison d'une expansion volumique très faible (inférieure à 1%) lors de l'insertion et la désinsertion du sodium.

Une troisième famille de matériaux envisagés est celle des composés réagissant avec le sodium selon une réaction d'**alliage**. Les éléments Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb et Bi des colonnes 14 et 15 forment des composés d'alliages avec le sodium. Les réactions impliquées (formation

<sup>64</sup> M. Dahbi et al., 'Negative Electrodes for Na-Ion Batteries', *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, no. 29 (2014): 15007.

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

de composés définis  $\text{NaX}$ ,  $\text{Na}_{15}\text{X}_4$  et  $\text{Na}_3\text{X}$  - Figure 28) conduisent à des capacités particulièrement élevées à des potentiels inférieurs à 1 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Néanmoins, cette forte capacité s'accompagne d'une importante expansion volumique (environ 290 % pour le phosphore et l'antimoine, supérieure à 350 % pour le bismuth, proche de 420 % pour l'étain), à l'origine de fortes contraintes au sein des électrodes. Ces variations volumiques fragilisent les électrodes et détériorent leur tenue en cyclage.

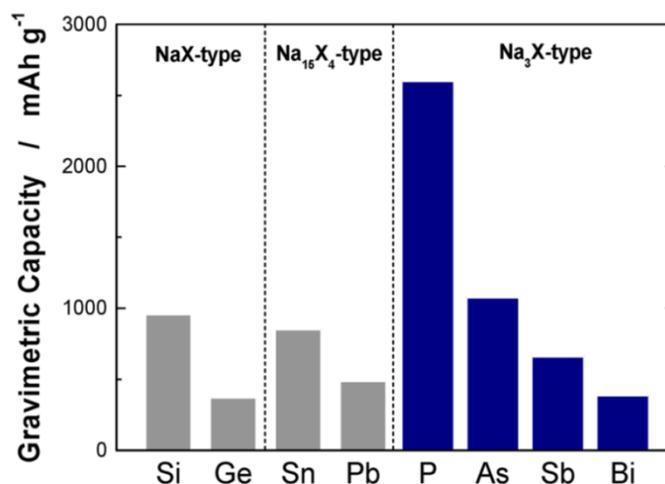


Figure 28 - Capacités théoriques des éléments des colonnes 14 et 15 réagissant avec le sodium selon une réaction d'alliage <sup>65</sup>

Le silicium est considéré comme particulièrement prometteur en tant que matériau d'électrode négative pour accumulateur Li-ion. Cependant, l'insertion de Na dans le silicium semble beaucoup plus difficile. Les quelques études menées portent sur des nanoparticules ou des couches minces de silicium<sup>66</sup>. Ainsi, le groupe d'Obrovac confirme l'absence de réversibilité de la réaction d'insertion du sodium dans des couches minces de silicium, observée précédemment sur des nanoparticules de Si. Au contraire, l'étain et l'antimoine sont les plus prometteurs des matériaux insérant le sodium selon une réaction d'alliage, au vu du nombre croissant de travaux leur étant dédiés.

En choisissant un liant adapté, le poly(acide acrylique), et en optimisant la fenêtre de potentiel, Komaba *et al.* ont démontré la bonne cyclabilité de l'étain face au sodium, en obtenant une capacité réversible de 500 mAh/g maintenue sur 25 cycles, correspondant à la formation de  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ <sup>67</sup>. Des études complémentaires, par microscopie électronique (mesures d'expansion

<sup>65</sup> Naoaki Yabuuchi et al., 'Phosphorus Electrodes in Sodium Cells: Small Volume Expansion by Sodiation and the Surface-Stabilization Mechanism in Aprotic Solvent', *ChemElectroChem* 1, no. 3 (2014): 580–589.

<sup>66</sup> L. D. Ellis et al., 'In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells', *Journal of The Electrochemical Society* 161, no. 3 (2014): A416–A421.

<sup>67</sup> S. Komaba et al., 'Redox Reaction of Sn-Polyacrylate Electrodes in Aprotic Na Cell', *Electrochemistry Communications* 21 (2012): 65–68.

volumique) et DRX in situ semblent confirmer l'apparition des composés d'alliage intermédiaires prévus thermodynamiquement, corroborant la signature électrochimique obtenue<sup>68,69</sup>. Les études de nanocomposites carbonés à base de ces éléments métalliques réagissant avec le sodium selon une réaction d'alliage se sont multipliées, permettant notamment de confirmer la bonne cyclabilité de l'antimoine. En effet, en utilisant un nanocomposite Sb-C comme électrode, avec un électrolyte approprié, une capacité de 600 mAh/g a été maintenue sur une centaine de cycles par Qian *et al.*<sup>70</sup>. Bien que plusieurs études se soient concentrées sur les propriétés de nanoparticules ou de nanofibres de composites similaires, Darwiche *et al.* ont par ailleurs démontré les bonnes performances pouvant être obtenues directement à partir de poudre commerciale d'antimoine<sup>71</sup>. Une capacité réversible de 600 mAh/g a également été obtenue à un régime de C/10 et ne diminue que modérément lorsque le régime est augmenté jusqu'à 4C. Cette étude évoque surtout une possible différence entre les mécanismes réactionnels de l'antimoine face au lithium et face au sodium, conduisant à des performances électrochimiques améliorées avec le sodium. Les raisons de cette amélioration ne sont pas claires, mais il semble que le mécanisme régissant les réactions de l'antimoine face au sodium soit plus complexe qu'une réaction d'alliage. Ce caractère plus complexe se manifeste notamment par l'existence de 3 plateaux en décharge à partir de la deuxième décharge. A partir d'analyses menées en diffraction des rayons X *operando*, les auteurs ont pu constater l'absence de pics de diffraction correspondant à la formation de la phase NaSb cristallisée au cours du cyclage et de la phase Sb en fin de charge. Ces résultats peuvent toutefois être liés à une nanocristallinité des phases formées.

La dernière famille que nous évoquerons ici est celle des matériaux réagissant avec le sodium selon une réaction de **conversion**, principalement des oxydes et des sulfures. Il est intéressant de constater que les sulfures mais surtout les oxydes, présentent des potentiels d'insertion du sodium plus bas que ceux correspondant à l'insertion du lithium dans ces mêmes composés (Figure 29)<sup>72</sup>.

<sup>68</sup> L. D. Ellis, T. D. Hatchard, and M. N. Obrovac, 'Reversible Insertion of Sodium in Tin', *Journal of The Electrochemical Society* 159, no. 11 (2012): A1801–5.

<sup>69</sup> J.W. Wang et al., 'Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during in Situ Sodium Insertion and Extraction', *Nano Letters* 12, no. 11 (2012): 5897–5902.

<sup>70</sup> Jiangfeng Qian et al., 'High Capacity Na-Storage and Superior Cyclability of Nanocomposite Sb/C Anode for Na-Ion Batteries', *Chemical Communications* 48, no. 56 (2012): 7070–72.

<sup>71</sup> Darwiche et al., 'Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems'.

<sup>72</sup> F. Klein et al., 'Conversion Reactions for Sodium-Ion Batteries', *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, n°38 (2013): 15876.

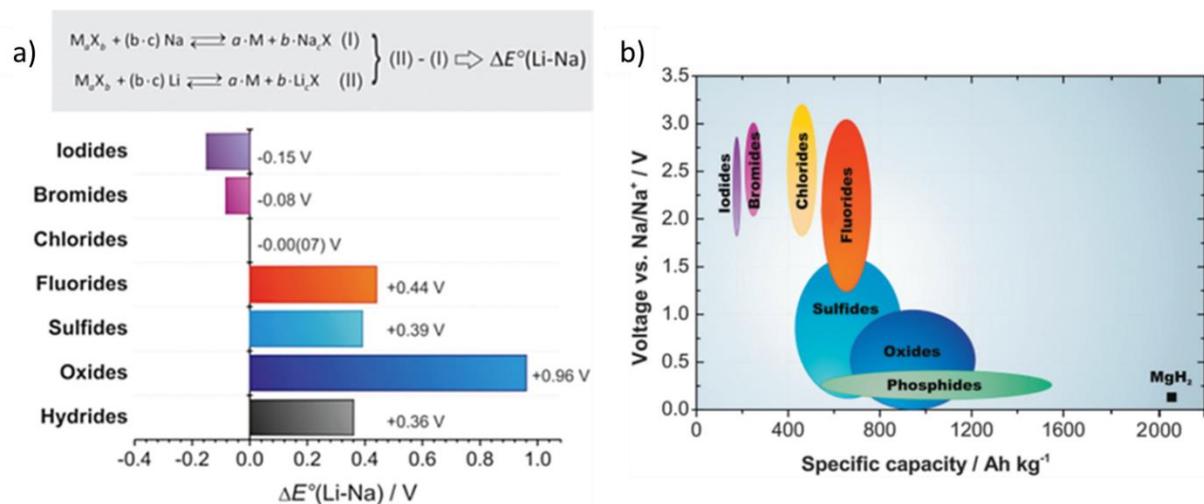


Figure 29 - a) Comparaison des valeurs (calculées) de potentiel de réaction d'un composé  $M_aX_b$  avec le lithium et le sodium. Une différence positive indique un potentiel plus faible pour l'insertion du sodium. b) Diagramme indiquant les valeurs théoriques de potentiel et de capacités de matériaux réagissant avec le sodium selon des réactions de conversion

Il existe peu de travaux portant sur ce type de matériaux en électrode massive face au sodium. Une comparaison de l'insertion du sodium dans des électrodes de sulfure et d'oxyde de cuivre a été menée par Klein *et al.*, indiquant également une perte rapide de capacité lors du cyclage en électrolyte liquide et une forte polarisation pour les 2 matériaux<sup>72</sup>. Nous reviendrons plus largement sur le cas de la pyrite  $\text{FeS}_2$  dans un chapitre dédié, mais il est à noter qu'une bonne tenue en cyclage a été obtenue face au sodium, soit en cyclant sur une fenêtre de potentiel réduite avec l'électrolyte liquide approprié<sup>73</sup>, ou en ayant recours à la nanostructuration<sup>74</sup>.

Jiang *et al.* ont ainsi mené une étude électrochimique systématique sur des **couches minces** d'oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$ , face au sodium<sup>75</sup>. Pour chacun de ces composés, la forte capacité obtenue lors de la première décharge et correspondant à la réaction décrite précédemment, n'est jamais recouverte lors des cycles suivants. Ce phénomène est caractéristique de ce type de réactions, où le matériau initial n'est pas reformé en fin de première charge. Toutefois, lors des cycles suivants, la capacité en décharge de l'oxyde ferrique se maintient pour atteindre 400 mAh/g après 200 cycles. De manière similaire, en déposant du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur des nanotubes de carbone, Rahman *et al.* ont réussi à améliorer la rétention de capacité de l'oxyde, avec une valeur de 400 mAh/g stable du 2<sup>ème</sup> au 100<sup>ème</sup> cycle. Par une étude *ex situ* par microscopie en transmission, ils ont par ailleurs pu confirmer la formation attendue

<sup>73</sup> Z. Hu et al., 'Pyrite  $\text{FeS}_2$  for High-Rate and Long-Life Rechargeable Sodium Batteries', *Energy & Environmental Science* 8, n°4 (2015): 1309–16.

<sup>74</sup> M. Walter, T. Zünd, and M. V. Kovalenko, 'Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) Nanocrystals as Inexpensive High-Performance Lithium-Ion Cathode and Sodium-Ion Anode Materials', *Nanoscale* 7, n°20 (2015): 9158–63.

<sup>75</sup> Y. Jiang et al., 'Transition Metal Oxides for High Performance Sodium Ion Battery Anodes', *Nano Energy* 5 (2014): 60–66.

de Co et de Na<sub>2</sub>O en fin de décharge<sup>76</sup>. Sun *et al.* ont montré que des couches minces d'oxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pouvaient fournir une capacité en 1<sup>ère</sup> décharge de 1120 mAh/g, correspondant à la succession d'une réaction de conversion  $\text{Sb}_2\text{O}_4 + 8\text{Na}^+ + 8\text{e} \leftrightarrow 2\text{Sb} + 4\text{Na}_2\text{O}$  puis de la réaction d'alliage  $2\text{Sb} + 6\text{Na}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Na}_3\text{Sb}$ <sup>77</sup>. Lors des cycles suivants, la capacité réversible se stabilise à une valeur de 800 mAh/g maintenue sur une vingtaine de cycles.

Malgré de fortes capacités pouvant être obtenues en première décharge, les matériaux réagissant avec le sodium selon une réaction de conversion sont donc peu étudiés en électrode massive en raison de leur mauvaise tenue en cyclage, d'une hystérésis trop élevée et de la nécessité de procéder au cyclage sur une large fenêtre de potentiel, ce qui aurait pour effet d'abaisser la tension d'éventuels accumulateurs complets contenant un tel matériau. Il est intéressant de constater l'apport majeur, pour cette dernière famille de matériaux, de l'emploi de couches minces et d'électrodes nanostructurées (comme pour les matériaux d'alliages). Ceci montre l'avantage apporté par la réduction des chemins de diffusion ionique et électronique.

En conclusion, les couples de matériaux d'électrode pour accumulateurs sodium-ion conduisent généralement à des capacités et potentiels inférieurs à ceux des matériaux d'électrode pour accumulateurs lithium-ion. Toutefois, de nouvelles pistes de recherche s'ouvrent pour développer des matériaux spécifiques pour l'insertion du sodium. Malgré ces performances inférieures à leurs homologues au lithium, les technologies d'accumulateurs au sodium sont envisagées pour des applications pour lesquelles une faible densité d'énergie volumique ou massique ne constitue pas un critère bloquant, notamment pour les applications de stockage stationnaire de l'énergie. Dans le cadre de la thématique des microbatteries, les considérations de prix, motivant les recherches sur les alternatives au lithium, ne sont pas un critère pertinent au vu des applications envisagées et de la quantité de matériau utilisée. Toutefois, l'émergence de nouveaux cahiers des charges pour les prochaines générations de microbatteries justifie l'étude de la faisabilité de microbatteries au sodium ou sodium-ion.

---

<sup>76</sup> M. Rahman et al., 'Ex Situ Electrochemical Sodiation/Desodiation Observation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Anchored Carbon Nanotubes: A High Performance Sodium-Ion Battery Anode Produced by Pulsed Plasma in a Liquid', *Nanoscale* 7, n°30 (2015), 13088–95.

<sup>77</sup> Q. Sun et al., 'High Capacity Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Electrodes for Rechargeable Sodium Battery', *Electrochemistry Communications* 13, no. 12 (2011): 2.

### 1.2.4. De l'intérêt des matériaux présentant des comportements différents selon l'alcalin

Bien que souvent invoqués, les arguments reposant sur la faible abondance et la mauvaise répartition du Li ne sont toutefois pas critiques à l'heure actuelle. Les accumulateurs Li/Li-ion resteront majoritaires à moins qu'une autre technologie n'en dépasse les performances. Or, à mécanisme identique, un accumulateur au lithium aura une capacité supérieure et délivrera une tension plus élevée que son équivalent au sodium. Il faut donc s'orienter vers des matériaux réagissant différemment avec le sodium et le lithium et étudier ces différences afin d'espérer pouvoir supplanter les performances des accumulateurs au lithium et permettre le développement des accumulateurs au sodium.

Nous présentons donc ici des exemples de matériaux pour lesquels l'insertion du sodium et du lithium font apparaître des différences entre elles. Les signatures électrochimiques des oxydes lamellaires  $M_x\text{CoO}_2$  face au sodium et face au lithium témoignent de mécanismes d'insertion/désinsertion du lithium et du sodium dissemblables. Comme évoqué précédemment, le cyclage du  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  présente de nombreux composés définis intermédiaires indiquant une chimie plus complexe (Figure 30)<sup>78</sup>. Ong *et al.* soulignent également que la barrière de diffusion du sodium dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est plus faible que celle du lithium au sein du  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Ce faible écart est attribué à la plus faible énergie de la liaison Na-O, et prouve que le remplacement du lithium par le sodium peut être bénéfique.

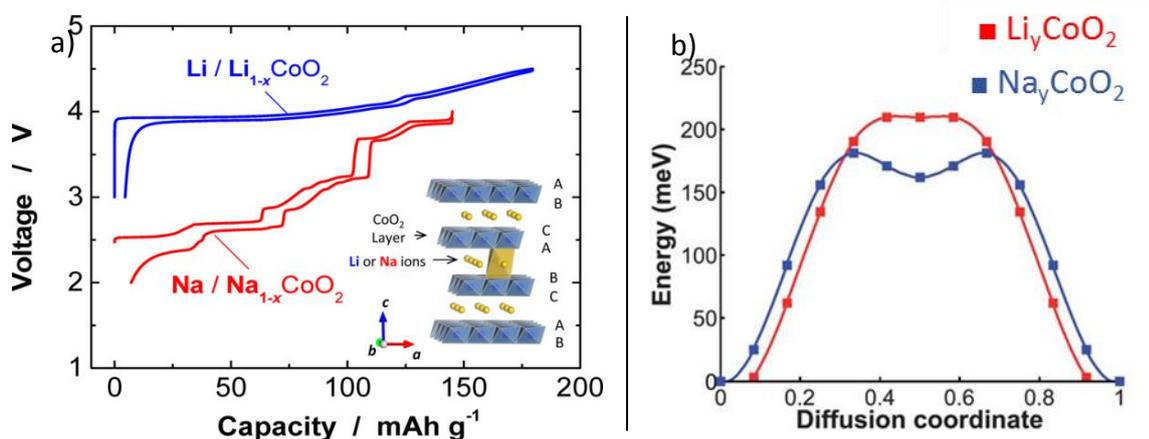


Figure 30 - Courbe de cyclage (a) et barrière de diffusion des ions alcalins (b) pour les matériaux  $M_x\text{CoO}_2$  (M = Li, Na)

<sup>78</sup> N. Yabuuchi *et al.*, 'Research Development on Sodium-Ion Batteries', *Chemical Reviews*, 114, n°23 (2014) 11636-11682.

Les simulations menées par Tripathi *et al.* sur plusieurs structures de composés lithiés et leurs équivalents sodés mettent en lumière que les chemins de conduction du sodium et du lithium peuvent différer. Ainsi, le fluorosulfate lithié  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  est un conducteur ionique 3D, avec des énergies d'activation de l'ordre de 0,4 eV tandis que le  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  présente un chemin de conduction ionique privilégié selon une direction ayant une énergie d'activation (0,6 eV) bien plus faible que pour les autres directions ( $\sim 0,9$  eV)<sup>79</sup>. Dans le cas des phosphates de fer, une meilleure conductivité est obtenue pour les ions sodium que pour les ions lithium dans les composés isostructuraux  $\text{NaFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$ <sup>80</sup>.

### I.3. Etat de l'art des matériaux en couches minces pour accumulateurs au sodium

Les électrodes en couche mince peuvent être considérées comme des systèmes modèles en ce qu'elles permettent de bénéficier des avantages apportés par la nanostructuration (pouvant améliorer la diffusion des espèces) sans employer d'additifs. Ainsi, les performances électrochimiques du matériau actif peuvent être étudiées directement, en limitant les contributions annexes. A ce titre, plusieurs groupes de recherche ont procédé au dépôt (par des techniques variées de PVD et CVD) et à la caractérisation de couches minces de différents matériaux d'électrodes pour application en accumulateur au sodium.

Nous nous intéresserons ici aux matériaux inorganiques en couche mince dont l'utilisation comme électrode face au sodium a déjà été décrite dans la littérature. Le choix a été fait de présenter ces matériaux et leurs propriétés expérimentales de manière synthétique.

#### I.3.1. Les matériaux d'électrode positive

Le Tableau 3 contient une liste des matériaux ayant été étudiés en couche mince dans la littérature comme électrode positive d'accumulateur au sodium (ou sodium-ion), avec leurs caractéristiques principales.

---

<sup>79</sup> R. Tripathi et al., 'Alkali-Ion Conduction Paths in  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  and  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  Tavorite-Type Cathode Materials', *Chemistry of Materials* 23, no. 8 (2011): 2278–84.

<sup>80</sup> R. Tripathi et al., 'Na-Ion Mobility in Layered  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  and Olivine  $\text{Na}[\text{Fe},\text{Mn}]\text{PO}_4$ ', *Energy & Environmental Science* 6, no. 8 (2013): 2257–64.

## Chapitre I – Contexte bibliographique de l'étude

Tableau 3 - Résumé des caractéristiques des matériaux d'électrode positive en couche mince mentionnés dans la littérature pour accumulateur au sodium

Composé	Technique de dépôt	Capacité	Potentiel de cyclage (V vs. Na <sup>+</sup> /Na)	Réf.
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Pulvérisation RF	91 mAh g <sup>-1</sup>	[2.4 - 2.8V]	81
Na <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub>	Pulvérisation RF	50-60 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup> 120-140 mAh g <sup>-1</sup>	[2.0 - 3.5V]	82
Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	Ablation laser pulsé	120 mAh g <sup>-1</sup>	[2.0 - 3.4V]	83
CuO	Pulvérisation RF	1 <sup>er</sup> cycle : 147 μAh cm <sup>-2</sup>	[0 - 3.0V]	84
		2 <sup>ème</sup> cycle : 75 μAh cm <sup>-2</sup>		
FeSe	Pulvérisation RF	320 mAh g <sup>-1</sup>	[1.2 - 3.0V]	85
CuWO <sub>4</sub>	Pulvérisation RF	1 <sup>er</sup> cycle : 170 mAh g <sup>-1</sup>	[1.7 - 3.7V]	
		2 <sup>ème</sup> cycle : 90 mAh g <sup>-1</sup>		
NiO	Dépôt spray électrostatique	1 <sup>er</sup> cycle : 750 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 3.0V]	86
		2 <sup>ème</sup> cycle : 450 mAh g <sup>-1</sup>		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dépôt spray électrostatique	1 <sup>er</sup> cycle : 950 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 3.0V]	
		2 <sup>ème</sup> cycle : 550 mAh g <sup>-1</sup>		
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Dépôt spray électrostatique	1 <sup>er</sup> cycle : 260 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 3.0V]	
		2 <sup>ème</sup> cycle : 170 mAh g <sup>-1</sup>		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Dépôt spray électrostatique	1 <sup>er</sup> cycle : 580 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 3.0V]	
		2 <sup>ème</sup> cycle : 450 mAh g <sup>-1</sup>		
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Sulfuration	1 <sup>er</sup> cycle : 225 μAh cm <sup>-2</sup>	[0,5 - 2.5V]	87
		2 <sup>ème</sup> cycle : 175 μAh cm <sup>-2</sup>		

Contrairement aux technologies actuellement utilisées au lithium, il apparaît que peu de matériaux déjà sodés ont été étudiés comme électrode positive en couche mince face au sodium. Pour les matériaux insérant le sodium selon une réaction de conversion, les capacités de la 1<sup>ère</sup> et de la seconde décharge sont indiquées, ce qui permet de constater la diminution quasi systématique de la capacité. Le mécanisme de première décharge ne se répétant pas, les capacités de 2<sup>ème</sup> décharge donnent un meilleur aperçu des véritables performances des matériaux.

<sup>81</sup> Qian Sun, Qin-Qi Ren, and Zheng-Wen Fu, 'NASICON-Type Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Thin Film as Cathode for Rechargeable Sodium Ion Battery', *Electrochemistry Communications* 23 (2012): 145–48,

<sup>82</sup> L. Baggetto et al., 'Sodium manganese oxide thin films as cathodes for na-ion batteries', *ECS Transactions*, 58, 2013, 47-57

<sup>83</sup> T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Morimoto, 'Intrinsic Rapid Na<sup>+</sup> Intercalation Observed in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Thin Film', *AIP Advances* 3, no. 3 (2013),

<sup>84</sup> Franziska Klein et al., 'Reaction Mechanism and Surface Film Formation of Conversion Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries: An XPS Case Study on Sputtered Copper Oxide (CuO) Thin Film Model Electrodes', *The Journal of Physical Chemistry C* 120, no. 3 (2016): 1400–1414,

<sup>85</sup> Guo-Ying Chen et al., 'Conversion and Displacement Reaction Types of Transition Metal Compounds for Sodium Ion Battery', *Journal of Power Sources* 284 (2015): 115–21,

<sup>86</sup> Jiang et al., 'Transition Metal Oxides for High Performance Sodium Ion Battery Anodes'.

<sup>87</sup> Dae-Yeon Go et al., 'Electrochemical Properties of Monolithic Nickel Sulfide Electrodes for Use in Sodium Batteries', *Materials Research Bulletin*, Proceedings of the IFFM2013 - Vol. 1: Fundamentals of the functional materials and Vol. 2: Applications of the functional materials, 58 (2014): 190–94,

### I.3.2. Les matériaux d'électrode négative

Le Tableau 4 regroupe la liste des matériaux ayant été étudiés en couche mince dans la littérature pouvant être employés comme électrode négative d'accumulateur au sodium.

**Tableau 4 - Résumé des caractéristiques des matériaux d'électrode négative en couche mince mentionnés dans la littérature pour accumulateur au sodium**

Composé	Technique de dépôt	Capacité	Potentiel de cyclage (V vs. Na <sup>+</sup> /Na)	Réf.
Sn	Electrodépôt	599 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 1.5V]	88
Sb	Pulvérisation DC	550 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 1.5V]	89
SnSb	Pulvérisation DC	752 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 2V]	
AlSb	Pulvérisation DC	400 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 2V]	90
Cu <sub>2</sub> Sb	Pulvérisation DC	250 mAh g <sup>-1</sup> 210 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	[0 - 2V]	91
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>7</sub>	Pulvérisation DC	330 mAh g <sup>-1</sup> 285 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	[0 - 2V]	92
Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	Electrodépôt	425 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 1.2V]	93
Ge	Pulvérisation RF	420 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 2V]	94
Bi	Pulvérisation	300 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 1V]	95
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Ablation laser pulsé	225 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 3V]	96
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pulvérisation RF	800 mAh g <sup>-1</sup>	[0 - 3.5V]	97

Parmi l'ensemble des matériaux d'électrode en couche mince étudiés dans la littérature, plusieurs présentent des potentiels de fonctionnement entre 1 et 2 V vs Na<sup>+</sup>/Na. Selon l'application visée, et le matériau utilisé à la seconde électrode, ils peuvent être placés dans les

<sup>88</sup> Hongli Zhu et al., 'Tin Anode for Sodium-Ion Batteries Using Natural Wood Fiber as a Mechanical Buffer and Electrolyte Reservoir', *Nano Letters* 13, no. 7 (10 July 2013): 3093–3100.

<sup>89</sup> Loïc Baggetto et al., 'The Reaction Mechanism of SnSb and Sb Thin Film Anodes for Na-Ion Batteries Studied by X-Ray Diffraction, <sup>119</sup>Sn and <sup>121</sup>Sb Mössbauer Spectroscopies', *Journal of Power Sources* 267 (2014): 329–36.

<sup>90</sup> Loïc Baggetto et al., 'AlSb Thin Films as Negative Electrodes for Li-Ion and Na-Ion Batteries', *Journal of Power Sources* 243 (2013): 699–705.

<sup>91</sup> Loïc Baggetto et al., 'Cu<sub>2</sub>Sb Thin Films as Anode for Na-Ion Batteries', *Electrochemistry Communications* 27 (2013): 2.

<sup>92</sup> L. Baggetto et al., 'Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> as a Very Fast Anode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries', *Journal of Materials Chemistry A* 1, no. 37 (2013): 11163–69.

<sup>93</sup> E. D. Jackson, S. Green, and A. L. Prieto, 'Electrochemical Performance of Electrodeposited Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> Films for Sodium-Ion Secondary Battery Anodes', *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, no. 14 (2015): 7447–50.

<sup>94</sup> Alireza Kohandehghan et al., 'Activation with Li Enables Facile Sodium Storage in Germanium', *Nano Letters* 14, no. 10 (2014): 5873–82.

<sup>95</sup> Ellis et al., 'In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells'.

<sup>96</sup> P. Yu, C. Li, and X. Guo, 'Sodium Storage and Pseudocapacitive Charge in Textured Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Thin Films', *Journal of Physical Chemistry C* 118, no. 20 (2014): 10616–24.

<sup>97</sup> Sun et al., 'High Capacity Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Electrodes for Rechargeable Sodium Battery'.

deux catégories décrites ci-dessus. Il est à remarquer que les matériaux étudiés sous forme de couches minces sont souvent peu performants en électrode massive, cette mise en forme permettant de pallier à certaines limitations.

### 1.3.3. L'électrolyte

Outre le relativement faible nombre de matériaux d'électrode étudiés en couche mince face au sodium, aucune microbatterie tout solide au sodium n'a pour l'instant été réalisée du fait de l'absence d'électrolyte conducteur d'ions sodium en couche mince connu. Deux exemples de matériaux pouvant être appliqués à cette fin sont présents dans la littérature. Dans une étude portant sur le dépôt de couches minces de borates de lithium, de sodium et de rubidium par pulvérisation par faisceau d'ions, Berkemeier *et al.* ont montré l'amélioration de la conductivité ionique obtenue en couche mince par rapport au verre massif du borate de composition  $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ <sup>98</sup>. Le gain est proche d'un ordre de grandeur, mais la conductivité de la couche mince reste faible, avec une valeur de  $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 170 °C.

Des électrolytes solides présentant de meilleures conductivités ont suscité un certain intérêt en accumulateur tout solide massif, notamment le NASICON  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ( $\sigma_{\text{ion}} = 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante)<sup>99</sup>. Ce matériau a été préparé sous forme de couche mince par Horwat *et al.* par co-pulvérisation à partir d'une cible de ZrSi et d'une cible de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ <sup>100</sup>. Toutefois, aucune mesure de conductivité ionique n'a été effectuée sur ces dépôts.

Parmi les autres électrolytes solides employés en massif, le matériau  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , étudié par l'équipe de Tatsumisago<sup>101</sup>, ne semble pas pertinent pour le dépôt en couche mince, en raison du risque de produire de la phosphine (gaz fortement toxique) et de la forte réactivité des couches minces de sulfures. Quelques études portent sur la synthèse et la structure de verres massifs Na-P-O-N, sans pour autant s'intéresser à leurs conductivités ou la possibilité de les déposer en couche mince<sup>102, 103</sup>.

---

<sup>98</sup> F. Berkemeier, Mohammad R. Shoar Abouzari, and Guido Schmitz, 'Sputter-Deposited Network Glasses: Structural and Electrical Properties', *Ionics* 15, no. 2 (2009): 241–48.

<sup>99</sup> K.D. Kreuer *et al.*, 'NASICON Solid Electrolytes Part III: Sodium Conductivity Enhancement along Domain and Grain Boundaries', *Materials Research Bulletin* 21, no. 2 (1986): 149–59.

<sup>100</sup> D. Horwat, J.F. Pierson, and A. Billard, 'Magnetron Sputtering of NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) Thin Films', *Surface and Coatings Technology* 201, no. 16–17 (2007): 7060–65.

<sup>101</sup> Akitoshi Hayashi *et al.*, 'Superionic Glass-Ceramic Electrolytes for Room-Temperature Rechargeable Sodium Batteries', *Nature Communications* 3 (2012): 856.

<sup>102</sup> A.Le Sauze *et al.*, 'Nitridation of Alkali Metaphosphate Glasses: A Comparative Structural Analysis of the Na–P–O–N and Li–Na–P–O–N Systems', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8th Int. Conf. on Non-Crystalline Mat., 293–295 (2001): 81–86.

<sup>103</sup> F. Muñoz *et al.*, 'New Insights into the Structure of Oxynitride NaPON Phosphate Glasses by 17-Oxygen NMR', *Journal of Non-Crystalline Solids* 363 (2013): 134–39.

## I.4. Choix des matériaux

### I.4.1. Critères de sélection des matériaux d'électrodes

Pour cette étude, nous avons tenu compte de critères techniques et scientifiques pour nous guider dans la sélection des matériaux à retenir. Les matériaux d'électrode retenus doivent correspondre aux orientations technologiques évoquées précédemment pour les prochaines générations de microbatteries, en termes de propriétés électrochimiques. Ainsi, les matériaux seront sélectionnés en fonction de leur potentiel de fonctionnement et de leur capacité. La stabilité en température des matériaux sera également prise en compte, afin de considérer la compatibilité vis-à-vis du solder-reflow.

La technique de dépôt employée, la pulvérisation cathodique, implique de choisir des matériaux ayant une composition suffisamment simple, avec un nombre limité d'éléments. En vue de l'application visée en microbatterie tout solide, il faudra également veiller à obtenir des dépôts présentant une rugosité assez faible pour permettre un bon contact avec l'électrolyte solide.

Afin de faciliter le développement éventuel de l'utilisation de ces matériaux à une échelle semi-industrielle, il est également préférable de privilégier des matériaux au prix peu élevé et stable, non toxique, et dont l'utilisation limiterait la rupture technologique. Dans la même logique que le développement d'alternatives au lithium, l'utilisation de matériaux ou d'éléments considérés comme stratégiques est à limiter. La commission européenne liste ainsi les matériaux dont l'utilisation pourrait devenir problématique (Figure 31)<sup>104</sup>. Parmi les matériaux stratégiques pouvant entrer dans la composition d'électrode d'accumulateur au lithium ou au sodium, l'utilisation de cobalt, d'antimoine et de germanium est donc à proscrire. Comme évoqué précédemment, notons par ailleurs que le risque relatif à l'approvisionnement en lithium n'est pas considéré inquiétant pour l'heure selon ce rapport.

Pour que notre étude rende compte de la variété des familles de matériaux d'électrode, et de leurs problématiques propres, nous sélectionnerons au moins un matériau de chacune de ces familles (intercalation, conversion et alliage).

---

<sup>104</sup> Y. Legrain 'Transitions vers une industrie économe en matières premières' Avis du Conseil économique, social et environnemental. *Journal Officiel de la République Française* (2014)

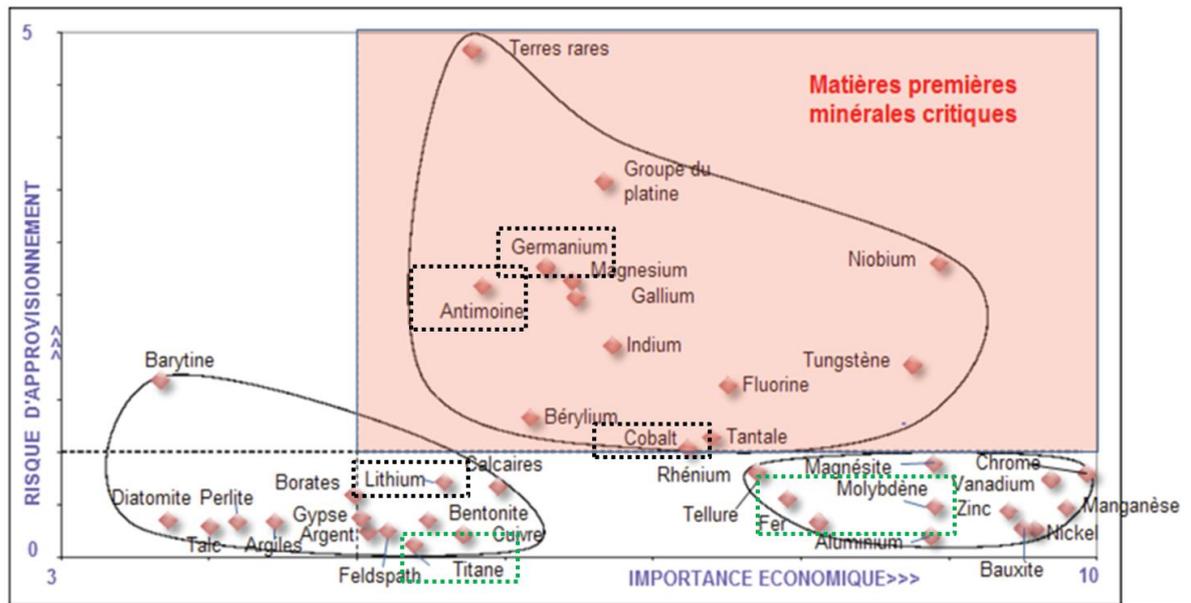


Figure 31 - Classement des matériaux stratégiques établi par la Commission Européenne selon leur importance dans l'économie et le risque lié à leur approvisionnement <sup>104</sup>

#### I.4.2. Matériaux retenus

En tenant compte de critères établis, nous avons choisi de concentrer notre étude sur les matériaux suivants : le molybdate de fer  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , le bismuth (et les composés  $\text{Na}_x\text{Bi}$ ) le disulfure de fer  $\text{FeS}_2$ , ainsi que le sulfure  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  (Figure 32).

Le molybdate de fer a été sélectionné pour son potentiel correspondant aux besoins technologiques des prochaines générations de microbatteries (face au lithium et face au sodium). La faisabilité des dépôts de couches minces de molybdate de fer par pulvérisation cathodique a été démontrée dans la littérature, pour une application en accumulateur au sodium en couche mince. L'insertion du lithium dans le matériau massif est bien décrite dans la littérature, alors que les travaux face au sodium étaient plus sporadiques au début de nos travaux. Le molybdate de fer est un matériau d'intercalation présentant donc l'avantage de subir une faible variation volumique lors de l'insertion/désinsertion du lithium ou du sodium.

Le bismuth fait partie des matériaux réagissant avec le lithium et le sodium selon un mécanisme d'alliage. Malgré une forte capacité, le bismuth a été relativement peu étudié en raison d'une mauvaise cyclabilité en électrode massive notamment. Afin de développer une alternative aux électrodes négatives actuellement employées, nous nous sommes intéressés au dépôt de couches minces de bismuth. Par ailleurs, nous explorerons également la possibilité de synthétiser et d'utiliser les composés définis  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  comme électrodes négative sodées.

Le matériau  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  occupe une place particulière dans notre étude. Il s'agit a priori d'un matériau lamellaire sodé dont l'existence a été reportée il y a plus de 30 ans par Colombet *et al.*<sup>105</sup>, sans que sa structure ne soit entièrement décrite. Depuis, ce matériau n'a plus jamais été mentionné dans la littérature. De récents travaux menés au sein de notre laboratoire sur le composé  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  ont mis à jour de nouveaux éléments révélant l'intérêt de ce matériau, tant pour les aspects structuraux que pour les performances électrochimiques obtenues. Nous avons donc décidé d'étudier le composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  comme matériau d'électrode positive d'accumulateur au sodium.

La pyrite ou disulfure de fer présente une capacité très élevée face au lithium due à son aptitude à insérer réversiblement 4 ions lithium par unité formulaire. Au cours de mon stage de master, j'ai pu démontrer l'intérêt de ce matériau en microbatterie tout solide au lithium<sup>106</sup>. Outre une forte capacité, la pyrite présente les avantages d'être naturellement abondant, stable à l'air, peu coûteux et non toxique. Le mécanisme d'insertion des ions alcalins est complexe, avec plusieurs descriptions proposées dans la littérature, dont la plupart implique une réaction de conversion.

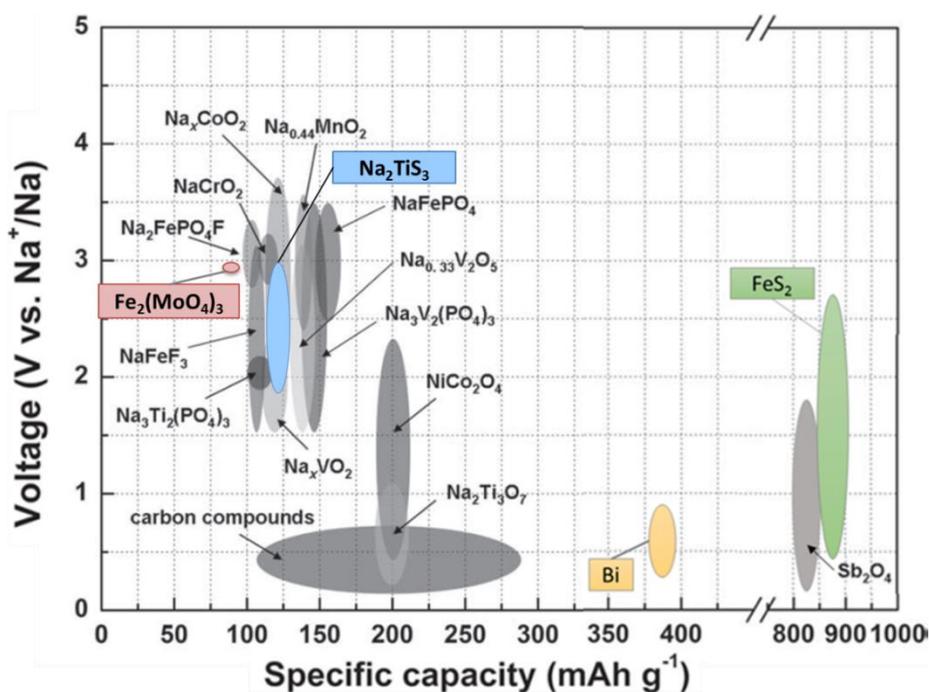


Figure 32 - Diagramme mettant en valeur les propriétés des matériaux retenus au cours de cette thèse

<sup>105</sup> Pierre Colombet *et al.*, 'Sur Les Systèmes  $\text{TiS}_2 - \text{A}_2\text{S}$  ( $\text{A}=\text{Na}$  et  $\text{K}$ )', *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1978, sec. Série C.

<sup>106</sup> V. Pelé *et al.*, 'Perfect Reversibility of the Lithium Insertion in  $\text{FeS}_2$ : The Combined Effects of All-Solid-State and Thin Film Cell Configurations', *Electrochemistry Communications* 51 (2015): 81–84.



# Chapitre II - Molybdate de fer

---



La première étude présentée dans ce manuscrit est dédiée au molybdate de fer comme matériau d'électrode en couche mince. Il a été démontré dans la littérature que ce matériau présente des propriétés électrochimiques prometteuses vis-à-vis de l'intercalation réversible du lithium et du sodium.

Après une introduction bibliographique détaillée, nous décrirons notre démarche, depuis l'élaboration d'une cible dense jusqu'à l'optimisation des paramètres de dépôt et de recuit permettant d'obtenir des couches minces pures, stœchiométriques et cristallisées. Les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de ces dépôts ont été caractérisées de manière détaillée. Nous présenterons donc les similitudes et les différences lors du cyclage électrochimique face à une électrode de sodium et de lithium avant de revenir de manière plus précise sur le mécanisme d'insertion du sodium dans des électrodes massives et en couches minces. Cette démarche nous mènera enfin à l'étude de la structure du matériau sodé  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  formé en fin de décharge face au sodium.

## II.1. Etude bibliographique

### II.1.1. Utilisations du molybdate de fer

Le molybdate de fer de formule  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  a fait l'objet de multiples études sous forme massive pour ses propriétés en tant que catalyseur réactionnel en chimie organique, principalement pour l'oxydation de méthanol en formaldéhyde<sup>107,108</sup>. Ce matériau a également été mentionné pour des applications comme capteur de gaz  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>109</sup>. L'emploi du molybdate de fer comme matériau d'électrode pour accumulateur au lithium et au sodium a été mentionné dès les années 1980 et est détaillé dans le paragraphe II.1.4.

### II.1.2. Voies de synthèse

Dans la plupart des études consacrées au molybdate de fer, le matériau est synthétisé par coprécipitation / filtration (voie solvothermale) à partir de solutions d'heptamolybdate

---

<sup>107</sup> G. Alessandrini et al., 'Chemical, Structural and Catalytic Modifications of Pure and Doped iron(III) Molybdate', *Journal of The Less-Common Metals* 54, no. 2 (1977): 373–86.

<sup>108</sup> A. M. Beale et al., 'An Iron Molybdate Catalyst for Methanol to Formaldehyde Conversion Prepared by a Hydrothermal Method and Its Characterization', *Applied Catalysis A: General* 363, no. 1–2 (2009): 143–52.

<sup>109</sup> Y.-J. Chen et al., 'Porous Iron Molybdate Nanorods: In Situ Diffusion Synthesis and Low-Temperature  $\text{H}_2\text{S}$  Gas Sensing', *ACS Applied Materials and Interfaces* 5, no. 8 (2013): 3267–74.

## Chapitre II – Molybdate de fer

d'ammonium et de nitrate de fer <sup>110,111</sup>. En faisant varier les conditions de cette synthèse, il est possible d'obtenir des microsphères<sup>112</sup>, des nano bâtonnets <sup>109</sup> ou divers nanocomposites carbonés. Tyagi *et al.* sont également parvenus à préparer le composé Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> par réaction à l'état solide de MoO<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après plusieurs recuits successifs à 650, 700 et 800°C. <sup>113</sup>

### II.1.3. Structure

La structure cristallographique du Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a été décrite pour la première fois par Plyasova *et al.* en 1966<sup>114</sup>. Elle a été entièrement résolue une dizaine d'années plus tard par Rapposch *et al.*<sup>115</sup> et par Chen *et al.*<sup>116</sup>. À température ambiante, le molybdate de fer cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P2<sub>1</sub>/a d'après les travaux de Plyasova et Chen, et P2<sub>1</sub> selon Rapposch *et al.* Les paramètres de maille figurant dans les fiches JCPDS correspondant à ces trois études sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 5 - Paramètres de maille du molybdate de fer selon différents travaux

Auteur Réf.	Plyasova 00-031-0642	Rapposch et al. 01-072-0935	Chen 01-083-1701
Groupe d'espace	<b>P2<sub>1</sub>/a</b>	<b>P2<sub>1</sub></b>	<b>P2<sub>1</sub>/a</b>
a (Å)	15,65	15,693	15,707
b (Å)	9,2	9,235	9,231
c (Å)	18,2	18,218	18,204
β (°)	125,6	125,21	125,25

Les descriptions complètes (avec positionnement des atomes) de Rapposch et Chen sont très similaires, mais considèrent une position atomique différente comme origine de la maille, et utilisent un groupe d'espace différent. Avec un élément de symétrie supplémentaire (plan de glissement), le modèle de Chen permet de décrire entièrement la maille avec moitié moins de positions atomiques. Dans les 2 descriptions, la structure est constituée d'octaèdres FeO<sub>6</sub> connectés par leurs sommets aux tétraèdres MoO<sub>4</sub> (Figure 33). L'agencement peu compact des polyèdres résulte en une structure relativement ouverte, laissant apparaître des cavités

<sup>110</sup> A. Nadiri et al., 'Chemical and Electrochemical Alkali Metal Intercalation in the 3D-Framework of Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>', *Revue de Chimie Minérale* 21, no. 4 (1984): 537–44.

<sup>111</sup> A. P. Vieira Soares et al., 'Mechanism of Deactivation of Iron-Molybdate Catalysts Prepared by Coprecipitation and Sol-gel Techniques in Methanol to Formaldehyde Oxidation', *Chemical Engineering Science* 58, no. 7 (2003): 1315–22.

<sup>112</sup> Yi Ding et al., '3D Architectures of Iron Molybdate: Phase Selective Synthesis, Growth Mechanism, and Magnetic Properties', *Chemistry – A European Journal* 13, no. 3 (2007): 746–53.

<sup>113</sup> A.K. Tyagi, S.N. Achary, and M.D. Mathews, 'Phase Transition and Negative Thermal Expansion in A<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> System (A = Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>)', *Journal of Alloys and Compounds* 339, no. 1–2 (2002): 207–10.

<sup>114</sup> L. M. Plyasova et al., 'Crystal Structure of Iron Molybdate', *Soviet Physics Doklady* 11 (1966): 189.

<sup>115</sup> M. H. Rapposch, J. B. Anderson, and E. Kostiner, 'Crystal Structure of Ferric Molybdate, Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>', *Inorganic Chemistry* 19, no. 11 (1980): 3531–3539.

<sup>116</sup> Horng-yih Chen, 'The Crystal Structure and Twinning Behavior of Ferric Molybdate, Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>', *Materials Research Bulletin* 14, no. 12 (1979): 1583–1590.

semblables à des tunnels parallèles à l'axe b. Les larges pseudo-prismes vides rappellent la structure ouverte des NASICON (*Na Super Ionic Conductor*).

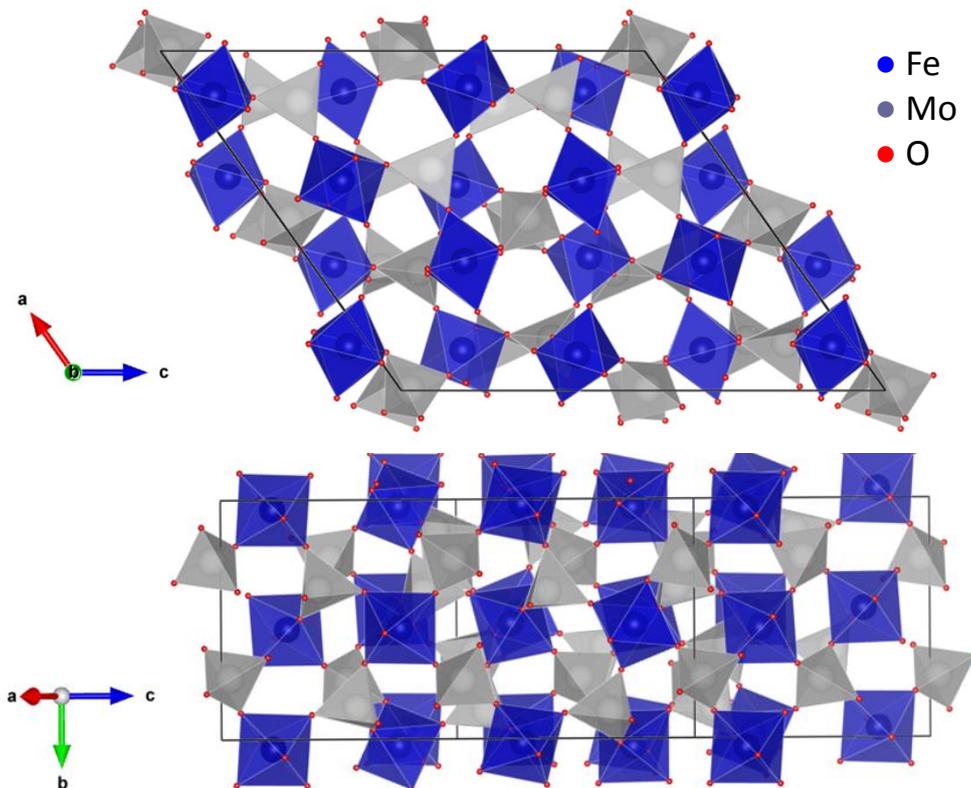


Figure 33 - Structure du molybdate de fer selon Chen ( $P2_1/a$ )

Comme d'autres molybdates de métaux de transition et de lanthanides, le molybdate de fer présente une transition de phase. Pour le molybdate de fer, cette transition se produit entre 500 et 550°C (selon la référence considérée), avec la formation d'une phase de maille orthorhombique (groupe d'espace  $Pbcn$ )<sup>117</sup>. Cette phase orthorhombique présente l'intérêt, de manière similaire aux molybdates de chrome et d'aluminium, d'être un matériau présentant une expansion thermique négative<sup>113</sup>. En effet, au-delà de cette température, le volume de ces matériaux diminue lorsque la température augmente, contrairement aux cas habituels.

#### II.1.4. Comportement électrochimique

Dès 1987, Nadiri *et al.* ont démontré que l'insertion électrochimique et chimique du lithium et du sodium dans le molybdate de fer était possible<sup>110</sup>. Deux ions lithium peuvent être réversiblement insérés par unité formulaire, tandis que l'insertion du sodium semble se limiter à 1,6 ions (Figure 34). Les auteurs signalent des différences dans l'allure des courbes galvanostatiques, avec une signature typique d'un système biphasé dans le cas du cyclage face

<sup>117</sup> William T. A. Harrison, 'Crystal Structures of Paraelastic Aluminum Molybdate and Ferric Molybdate,  $\beta$ - $Al_2(MoO_4)_3$  and  $\beta$ - $Fe_2(MoO_4)_3$ ', *Materials Research Bulletin* 30, no. 11 (1995): 1325–31.

au lithium (plateau), tandis que celle face au sodium semble indiquer le passage par deux solutions solides. La description structurale proposée par les auteurs, à partir des données de DRX, fait état d'une conservation de la maille monoclinique initiale pour l'insertion du sodium et du lithium (avec un accroissement des paramètres de maille) ce qui est contesté par des études ultérieures, particulièrement dans le cas du lithium.

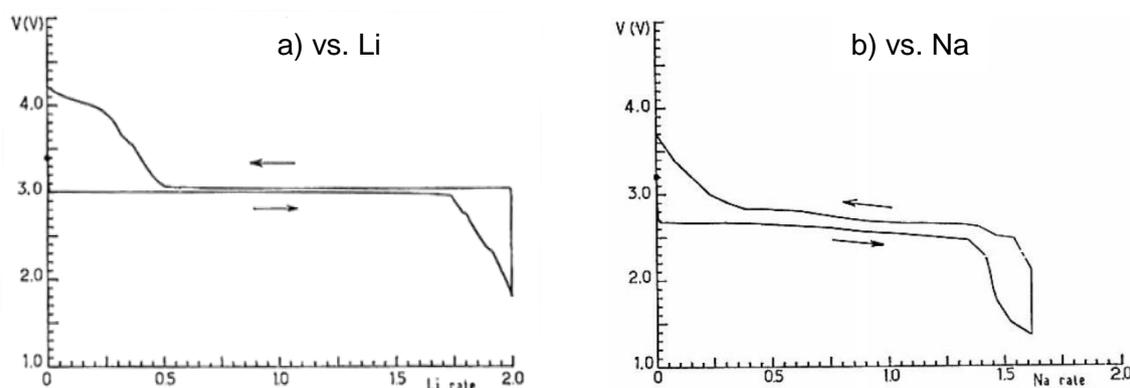


Figure 34 - Cyclage galvanostatique ( $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) d'une cellule  $\text{Li}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (a) et  $\text{Na}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (b) <sup>110</sup>

A partir de la valeur du potentiel, les auteurs suggèrent que l'insertion de l'alcalin s'accompagne de la réduction du fer présent dans la structure du degré d'oxydation +III au degré (+II). L'observation d'un décalage vers les faibles énergies du pic du seuil K du fer par spectroscopie d'absorption des rayons X, pour les composés insérés  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>118</sup> et  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>119</sup> par rapport au matériau de départ, tend à confirmer cette hypothèse. Le potentiel de fin de décharge est limité afin de faire travailler uniquement le fer (et pas le molybdène dont la réduction se produit à un potentiel plus faible, inférieur à 2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), dont la réduction / l'oxydation s'accompagnent une bonne réversibilité. Il est nécessaire d'éviter la réduction du molybdène (+VI) en molybdène (+IV), car cela entraîne d'importantes modifications structurales diminuant fortement la tenue en cyclage du matériau<sup>120, 121</sup>.

A l'instar de  $\text{LiFePO}_4$ , le molybdate de fer présentant une conductivité électronique relativement faible<sup>122</sup>, peu d'études ont donc été consacrées à son comportement électrochimique en accumulateur au Na ou au Li, jusqu'à ces dernières années. Très récemment,

<sup>118</sup> J. Shirakawa et al., 'Changes in Electronic Structure upon Lithium Insertion into  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Investigated by X-Ray Absorption Spectroscopy', *The Journal of Physical Chemistry B* 111, no. 6 (2007): 1424–30.

<sup>119</sup> Q. Sun, Q. Ren, and Z.-W. Fu, 'NASICON-Type  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Thin Film as Cathode for Rechargeable Sodium Ion Battery', *Electrochemistry Communications* 23 (2012): 145–48, doi:10.1016/j.elecom.2012.07.023.

<sup>120</sup> H. Zheng et al., '3D  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Microspheres with Nanosheet Constituents as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries', *Journal of Nanoparticle Research* 17, no. 11 (2015): 1–8.

<sup>121</sup> A. Manthiram and J. B. Goodenough, 'Lithium Insertion into  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Frameworks: Comparison of  $\text{M} = \text{W}$  with  $\text{M} = \text{Mo}$ ', *Journal of Solid State Chemistry* 71, no. 2 (1987): 349–60.

<sup>122</sup> Y. P. Yadava and R. A. Singh, 'Electrical Properties of Iron (III) Molybdate', *Journal of Materials Science* 22, no. 8 (1987): 2965–68.

il a été montré que l'emploi de nanocomposites à base de graphène<sup>123</sup> ou d'argent<sup>124</sup> permet de palier à ce problème, permettant par ailleurs une meilleure tenue en cyclage en accumulateur au Na.

En utilisant des microsphères de molybdate de fer synthétisées par voie hydrothermale, Yue *et al.* ont réalisé une étude comparative du cyclage face au sodium et face au lithium en électrolyte liquide<sup>125</sup>. Les capacités obtenues correspondent bien à l'insertion réversible (sur une vingtaine de cycles) de 2 ions alcalins. La différence de profil électrochimique face au lithium et face au sodium est confirmée par ces travaux (Figure 35). Par ailleurs, ils mettent en évidence une différence quant aux mécanismes d'insertion. Grâce à une analyse par microscopie à balayage en transmission (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), les auteurs observent un processus monophasé pour l'insertion du Na et biphasé pour le Li.

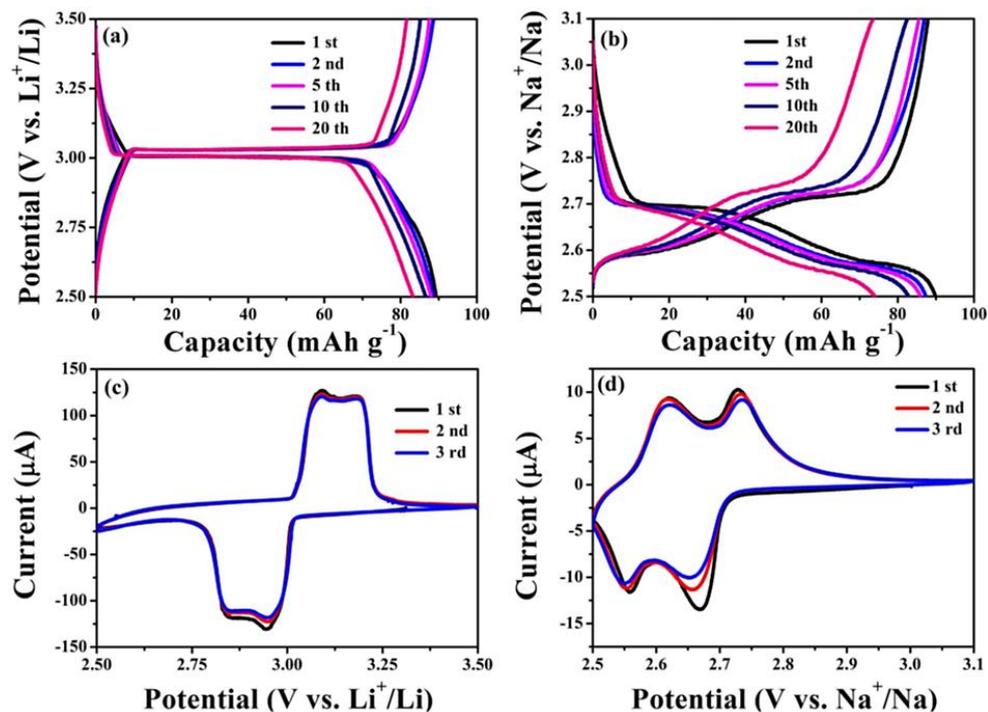


Figure 35 - Caractérisation électrochimique de microsphères de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  en électrolyte liquide<sup>125</sup>. Cyclage galvanostatique à C/20 (a) vs. Li et (b) vs. Na. Voltamétrie cyclique (c) vs. Li et (d) vs. Na.

<sup>123</sup> Y. Niu and M. Xu, 'Reduced Graphene Oxide and  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Composite for Sodium-Ion Batteries Cathode with Improved Performance', *Journal of Alloys and Compounds* 674 (2016): 392–98,.

<sup>124</sup> VanTu Nguyen et al., ' $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ /Nanosilver Composite as a Cathode for Sodium-Ion Batteries', *ECS Electrochemistry Letters* 4, no. 3 (2015): A29–32.

<sup>125</sup> Ji-Li Yue et al., 'Discrete Li-Occupation versus Pseudo-Continuous Na-Occupation and Their Relationship with Structural Change Behaviors in  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ', *Scientific Reports* 5 (2015): 8810.

### II.1.5. Etude des phases insérées

La structure du composé  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  obtenu par cristallisation à partir de la phase liquide a été décrite pour la première fois par Klevtsova *et al.*. Ces derniers ont décrit cette structure avec une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma ( $a = 5.11 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.75 \text{ \AA}$ )<sup>126</sup>. A l'aide de données de diffraction des neutrons et des rayons X obtenues sur un composé synthétisé par insertion chimique du lithium, l'affinement de Torardi *et al.* conduit à une structure décrite dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Pbcn :  $a = 12.89 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.50 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.35 \text{ \AA}$ ) (Figure 36)<sup>127</sup>. Bien que le groupe d'espace soit différent, cette dernière description présente des similitudes avec la structure du molybdate de fer ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  de maille monoclinique). L'existence de ces deux structures a été confirmée par l'étude de Manthiram *et al.*, qui a montré que la phase Pbcn est métastable et se transforme en phase Pnma au-delà de  $264^\circ\text{C}$  (une transformation similaire existe pour le tungstate de lithium  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ).<sup>121</sup>

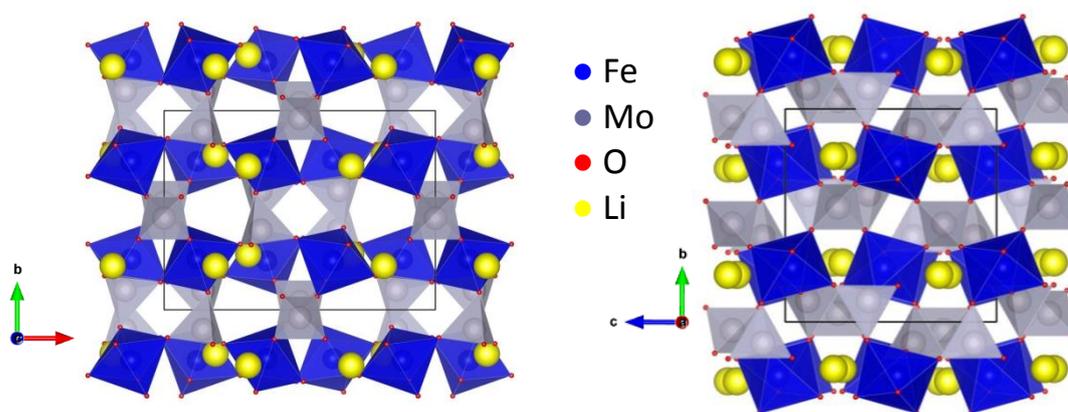


Figure 36 - Structure du  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  selon Torardi *et al.* (Pbcn)<sup>127</sup>

La structure du composé sodé  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , obtenu par insertion chimique, a été décrite par Bruce *et al.*<sup>128</sup>. Ces résultats confirment ceux de Nadiri *et al.*, et indiquent que le composé sodé et le molybdate de fer sont isostructuraux. Toutefois, à ce jour, aucune résolution de structure incluant les positions atomiques n'a été publiée pour la phase sodée. Les travaux de Yue *et al.*, parus pendant cette thèse, proposent une structure identique pour les composés sodés et lithiés (distinguant toutefois les mécanismes d'insertion des deux ions), mais ne présentent pas d'affinement des phases insérées<sup>125</sup>. Par ailleurs, la description de la structure du

<sup>126</sup> Klevtsova, R. F., Magarill, S. : Crystal structure of Lithium-iron molybdate  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Sov. Phys. Crystallogr. 15 (1971) 611-615.

<sup>127</sup> C. C. Torardi and E. Prince, 'Structure of the Lithium Insertion Compound  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  from Neutron Powder Diffraction Data', *Materials Research Bulletin* 21, no. 6 (1986): 719-726.

<sup>128</sup> P. G. Bruce and G. Miln, 'Sodium Intercalation into the Defect Garnets  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ', *Journal of Solid State Chemistry* 89, no. 1 (1990): 162-66.

composé initial est erronée, le diffractogramme de la phase  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  révèle qu'il s'agit de la phase monoclinique alors que les auteurs présentent une phase orthorhombique.

### II.1.6. Le molybdate de fer en couche mince comme électrode

La comparaison réalisée par Q. Sun *et al.* entre le cyclage du matériau massif et les couches minces (déposée par pulvérisation RF), en électrolyte liquide ( $\text{NaClO}_4$  1M dans EC:DMC), semble indiquer une nette amélioration des propriétés électrochimiques en cyclage pour le matériau en couche mince, avec une capacité bien plus stable (Figure 37)<sup>129</sup>. La courbe de cyclage montre que les mécanismes d'insertion/désinsertion du sodium sont identiques du 1<sup>er</sup> au 10<sup>ème</sup> cycle. Cependant, une capacité irréversible est systématiquement observée, même si elle s'amenuise au fur et à mesure des cycles.

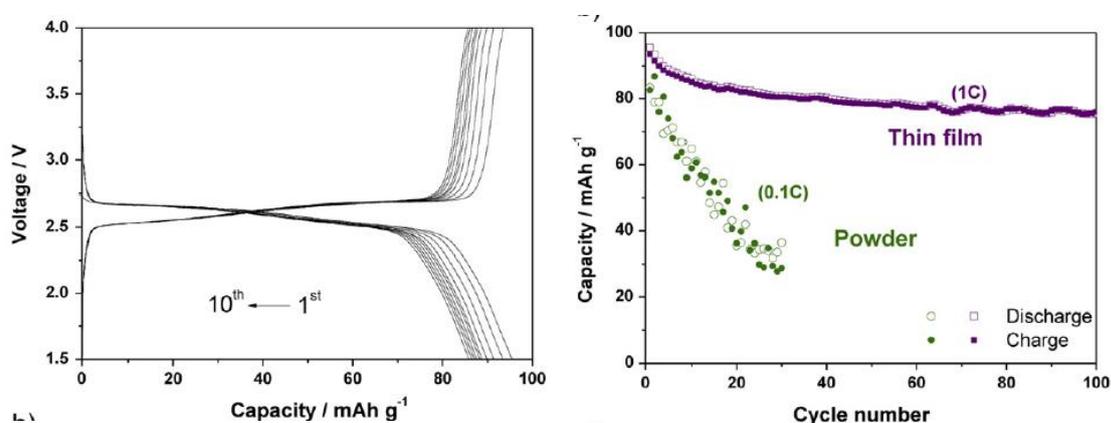
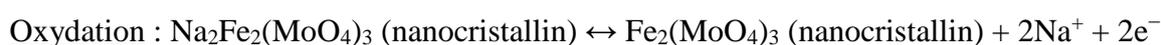
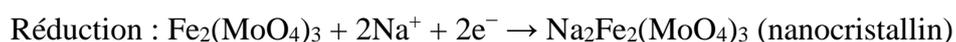


Figure 37 - Courbes électrochimiques de cyclage d'une électrode de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  en couche mince face au sodium (des données correspondant à une électrode massive préparée à partir de poudre sont ajoutées pour comparaison)<sup>129</sup>

En réalisant des analyses par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie d'absorption sur les matériaux déchargés (à 1,5 V) et chargé (à 4,0 V), Q. Sun *et al.* mettent en évidence la formation de la phase monoclinique  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  qui, après oxydation, permet la reformation de la phase initiale. Du fait de la faible intensité des tâches de diffraction (attribuée à une taille de particule nanoscopique), le mécanisme suivant est donc proposé, pour les couches minces cyclées :



Il est à noter que ce matériau n'a jamais été étudié en couche mince face au Li avant nos travaux. De plus, les informations concernant les conditions de dépôt sont très partielles : la

<sup>129</sup> Sun, Ren, and Fu, 'NASICON-Type  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Thin Film as Cathode for Rechargeable Sodium Ion Battery'. *Electrochemistry Communications* (2012), 23, 145-148.

## Chapitre II – Molybdate de fer

pression totale est fixée à 2,5 Pa et l'atmosphère est constituée d'argon et d'oxygène dans un rapport Ar:O<sub>2</sub> 5:1. Cependant, la puissance utilisée n'est pas mentionnée et il n'est pas précisé si un recuit a été nécessaire pour cristalliser les couches minces, alors qu'il s'est avéré indispensable lors de notre étude.

Parmi les avantages du molybdate de fer, il faut souligner la simplicité de sa synthèse, à partir de précurseurs peu onéreux. De plus, le matériau obtenu est stable à l'air et ne comporte pas d'éléments nocifs. Le matériau a été également retenu pour l'étude dédiée au sodium en raison du mécanisme d'insertion mis en jeu (l'intercalation) et afin de souligner la différence de comportement vis-à-vis de l'insertion du lithium et du sodium. Par ailleurs, son potentiel de fonctionnement autour de 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li s'est avéré intéressant dans l'optique de diminuer la tension délivrée par la micro-source d'énergie pour alimenter de nouveaux dispositifs. L'absence d'unanimité quant au mécanisme structural (conservation de la maille monoclinique ou transition vers une maille orthorhombique) se produisant lors de l'insertion du sodium dans le matériau massif a également motivé notre intérêt.

## II.2. Etude du matériau massif

### II.2.1. Synthèse du matériau massif

Le molybdate de fer a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir d'oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.0 %) et d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9 %) en proportions molaires 2:3. Les poudres sont mélangées de manière homogène à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsh Pulverisette 6) avant de subir un recuit à 750 °C pendant 20 h.

### II.2.2. Préparation de la cible de molybdate

La poudre de molybdate ainsi obtenue (de couleur jaune) peut directement être pressée (presse uniaxiale avec un liant) pour former une cible de 50 mm de diamètre. La compacité atteinte, après frittage, est de l'ordre de 64%. Cette première cible nous a permis de démarrer l'étude et de vérifier les propriétés physico-chimiques et électrochimiques du matériau. Dans un second temps, une cible a pu être préparée par frittage flash (ou SPS, pour *Spark Plasma Sintering*), après une étude des conditions de frittage optimales (600°C, 25 MPa). Nous avons ainsi obtenu une cible bien plus dense, ayant une compacité de 92%, tout en préservant la phase

initiale et en évitant l'utilisation de liant. Sauf précision particulière, les résultats présentés ici concernent des couches minces déposées à partir de la cible réalisée par frittage flash.

### II.2.3. Caractérisation structurale de la poudre

Des analyses par DRX et spectroscopie Raman menées sur la poudre synthétisée, ainsi que sur la poudre issue de la cible frittée par SPS montrent que la structure monoclinique attendue avait bien été obtenue. Ce matériau servira de référence pour les études ultérieures conduites sur les couches minces. Un affinement de la structure par la méthode de Rietveld est présenté sur la Figure 38 ( $\chi^2 = 2,99$ ), les paramètres structuraux obtenus étant regroupés au sein du Tableau 6. L'affinement réalisé est de meilleure qualité en partant de la description de Chen *et al.*<sup>109</sup> avec le groupe d'espace  $P2_1/a$  par rapport à un affinement à partir de la description de Rapposh *et al.*<sup>115</sup> Toutefois, les paramètres de maille déduits de notre affinement ( $a = 15,692 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,234 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,217 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125,22^\circ$ ) sont plus proches de ceux obtenus par Rapposh *et al.* La structure que nous avons obtenue est donc intermédiaire, avec les positions atomiques et les éléments de symétrie dérivés de la description de Chen au sein d'une maille aux dimensions proches de celle rapportée par Rapposh *et al.*

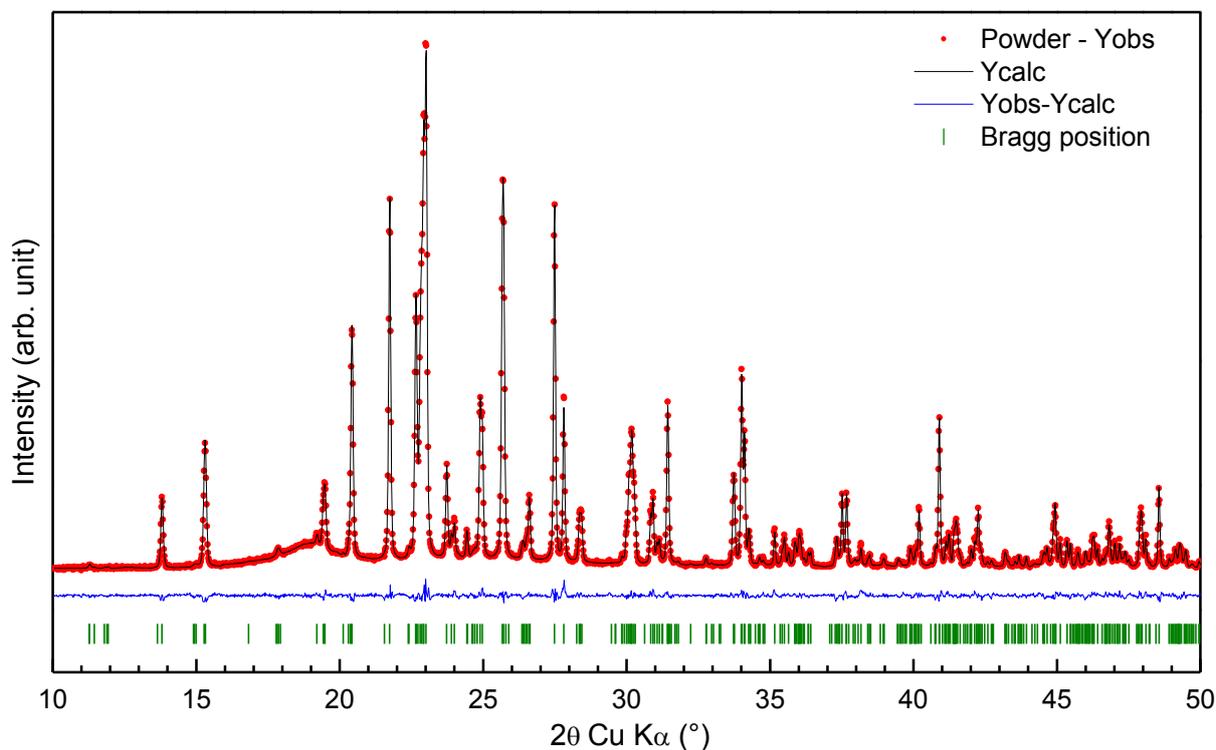


Figure 38 – Affinement du diffractogramme RX de la poudre de molybdate de fer par la méthode de Rietveld.

## Chapitre II – Molybdate de fer

Tableau 6 - Paramètres de maille et positions atomiques obtenues après affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme RX de la poudre synthétisée de molybdate de fer

Groupe d'espace : $P2_1/a$					
a (Å) = 15,692					
b (Å) = 9,234					
c (Å) = 18,217					
$\beta$ (°) = 125,22					
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> ) = 2156.5					
Atome	Nom	X	Y	Z	Occupation
Fe	Fe1	0,3744	0,96204	0,31668	1
Fe	Fe2	0,37475	0,46821	0,04638	1
Fe	Fe3	0,11862	0,47417	0,18582	1
Fe	Fe4	0,10816	0,97836	0,41563	1
Mo	Mo1	-0,0055	0,24678	0,48735	1
Mo	Mo2	0,35863	0,12949	0,13629	1
Mo	Mo3	0,14256	0,11927	0,25254	1
Mo	Mo4	0,14834	0,61791	0,38357	1
Mo	Mo5	0,35339	0,63384	0,21331	1
Mo	Mo6	0,0035	0,74027	0,02125	1
O	O1	0,59132	0,36916	0,00613	1
O	O2	0,97684	0,40592	0,17422	1
O	O3	0,83407	0,18898	0,08778	1
O	O4	0,77985	0,51098	0,06062	1
O	O5	0,53106	0,42968	0,15543	1
O	O6	0,70015	0,52916	0,26365	1
O	O7	0,42459	0,11221	0,40588	1
O	O8	0,18797	0,30304	0,25127	1
O	O9	0,53453	0,36642	0,43527	1
O	O10	0,37583	0,30231	0,96465	1
O	O11	0,06697	0,37502	0,06523	1
O	O12	0,40738	0,36775	0,49039	1
O	O13	0,86442	0,36169	0,23401	1
O	O14	0,272	0,03373	0,53772	1
O	O15	0,12138	0,0867	0,35651	1
O	O16	0,50446	0,96019	0,34774	1
O	O17	0,73866	0,98688	0,18957	1
O	O18	0,65767	0,94246	0,2876	1
O	O19	0,92974	0,95706	0,30006	1
O	O20	0,09482	0,33438	0,59595	1
O	O21	0,16643	0,81397	0,39031	1
O	O22	0,05343	0,66227	0,12879	1
O	O23	0,35155	0,65177	0,11918	1
O	O24	0,35512	0,83486	0,22338	1

### II.3. Dépôts de couches minces pures et stœchiométriques

La cible traitée par frittage flash a donc été employée pour le dépôt de couches minces, en faisant varier différents paramètres de dépôt :

- la concentration en O<sub>2</sub> dans le gaz de décharge (mélange Ar/O<sub>2</sub> avec les concentrations suivantes d'O<sub>2</sub> : 0%, 2,5%, **5%**, 10%, 15%) ;
- la pression totale dans l'enceinte (0,5; 1 ; **2** ; 8 Pa) ;
- la puissance (40, 50, **60**, 70 et 80 W)
- la tension de bias appliquée au substrat (**0 V**, - 20 V, - 40 V, - 50 V, - 100 V).

Les principaux résultats portant sur l'influence de ces paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces sont présentés dans la suite. Les différents échantillons ont été préparés en faisant varier un paramètre de dépôt à la fois, tout en maintenant les autres inchangés. Dans tous les travaux présentés dans ce manuscrit, les dépôts sont réalisés en régime stationnaire, après une étape de pré-pulvérisation permettant de stabiliser le régime de dépôt.

#### II.3.1. Détermination de la composition des couches minces

La composition des couches minces a été déterminée par spectroscopie RBS (*Rutherford Back Scattering*) pour des dépôts d'épaisseur inférieure à 100 nm et par microsonde de Castaing, pour les couches ayant une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres. Sur le spectre RBS (un exemple est montré sur la Figure 39), les bandes correspondant au molybdène et au fer sont situées à des énergies suffisamment différentes pour permettre de réaliser une déconvolution précise à l'aide du logiciel SIMNRA<sup>130</sup>. Le pic de l'oxygène apparaît dans le front caractéristique du substrat (Si) mais son intensité est suffisante pour permettre la détermination de la concentration en oxygène, ce que ne permet pas la microsonde de Castaing. La largeur des pics augmentant avec l'épaisseur de la couche, on ne peut réaliser efficacement cette analyse que sur des couches fines (typiquement <100 nm). Les mesures de microsonde de Castaing ont été réalisées avec une sonde CAMECA SX 100 Bruker avec l'aide de M. Lahaye (PLACAMAT – Université de Bordeaux), la précision des mesures est de l'ordre de 2%. Les spectres RBS ont été enregistrés au CENBG sur la plateforme Aifira (avec l'aide de S. Sorieul) qui est équipée un faisceau d'ions helium de 2 MeV et un angle de rétrodiffusion de 150°<sup>131</sup>. La

<sup>130</sup> M. Mayer, 'SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA', *AIP Conference Proceedings*, 475 (The 15th international conference on the application of accelerators in research and industry, AIP Publishing, 1999), 541–44.

<sup>131</sup> S. Sorieul et al., 'Aifira: An Ion Beam Facility for Multidisciplinary Research', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 21st International Conference on Ion Beam Analysis, 332 (2014): 68–73.

précision des analyses par spectroscopie RBS est proche de 3% pour le fer et le molybdène et de 10% pour la concentration en oxygène.

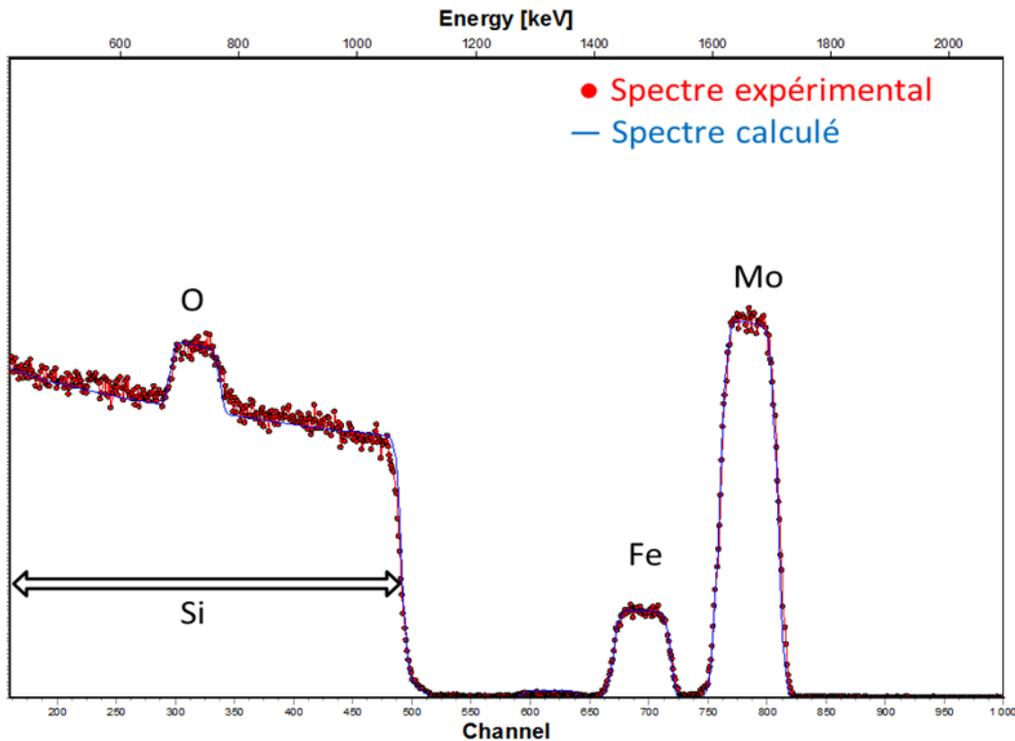


Figure 39 - Exemple de spectre RBS (points rouges) et du spectre calculé (trait bleu) par le logiciel SIMNRA pour une couche mince déposée à 2Pa, 60W, 5% O<sub>2</sub> (non recuite)

L'évolution du rapport Fe/Mo (obtenu par analyse RBS et microsonde de Castaing) en fonction des paramètres de dépôt est présentée sur la Figure 40. Le rapport Fe/Mo, dont la valeur attendue pour le composé stœchiométrique est de 2/3 (~0.67), augmente de manière presque linéaire avec la puissance (non montré ici), tandis qu'il diminue lorsque la pression totale ou le taux d'O<sub>2</sub> augmente (Figure 40).

Lorsque la pression totale augmente, deux phénomènes aux effets contraires se produisent : comme davantage d'espèces chimiques (Ar<sup>+</sup>) sont présentes dans l'enceinte de dépôt, le rendement de pulvérisation augmente, tandis que le nombre de collisions des particules pulvérisées avec les espèces gazeuses augmente également du fait de la diminution du libre parcours moyen. La diminution de la vitesse de dépôt de 170 nm/h à 50 nm/h lorsque la pression totale augmente de 0,5 à 8 Pa (avec une concentration d'oxygène fixée à 5%) montre que le second phénomène est prédominant. Or, il est amplifié pour les éléments légers (comme le fer) qui sont plus facilement dispersés et n'atteignent pas le substrat. Ainsi, le rapport Fe/Mo diminue lors de l'augmentation de la pression totale (Figure 40 a). Une tendance similaire est obtenue lors de l'augmentation de la part d'O<sub>2</sub> dans le gaz de décharge, qui provoque également une diminution de la vitesse de dépôt donc une baisse du rapport Fe/Mo (Figure 40 b).

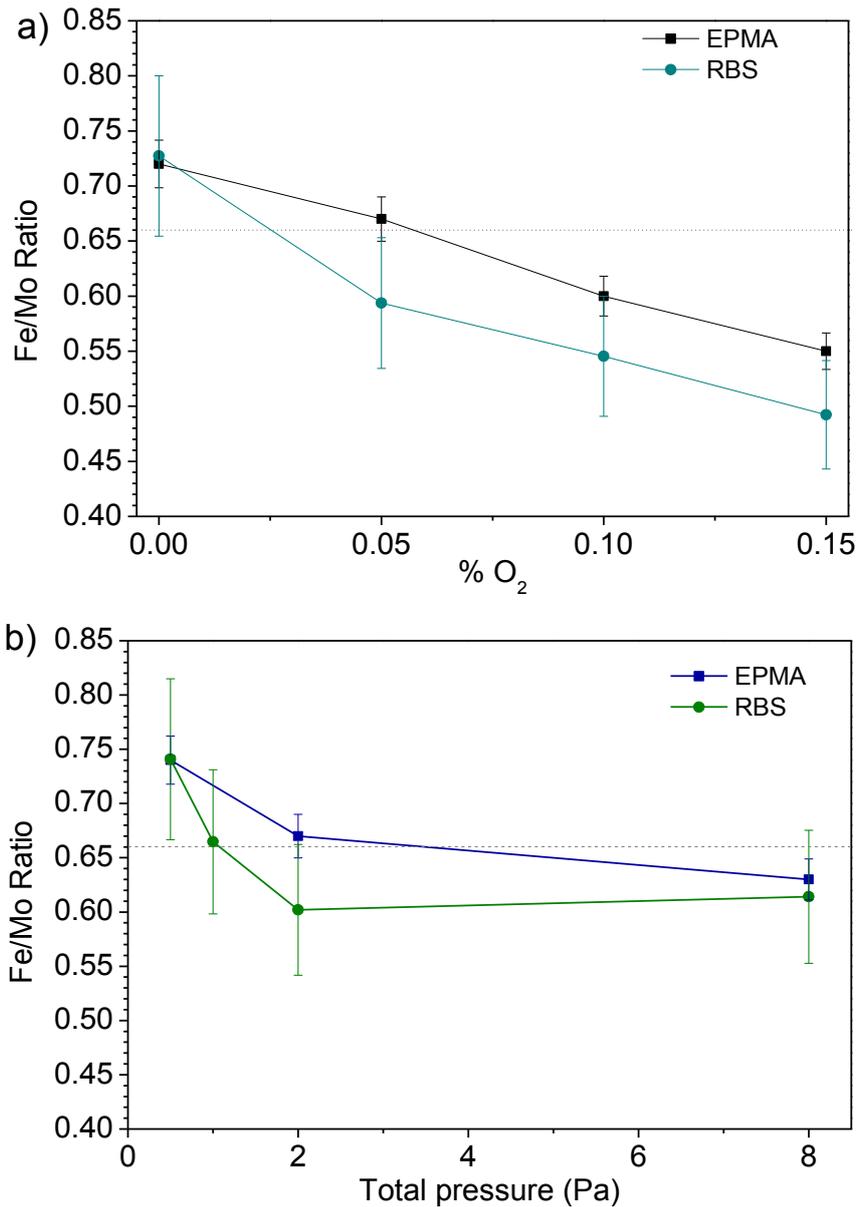


Figure 40 - Influence (a) de la pression totale et (b) de la concentration en oxygène dans le gaz de décharge sur la composition des dépôts mesurée par spectroscopie RBS et microsonde de Castaing (autres paramètres fixés : 2 Pa, 5 % O<sub>2</sub>, 60 W, couches non recuites)

Les mesures par analyse RBS conduisent en général à des rapports Fe/Mo plus faibles que les valeurs obtenues par microsonde de Castaing. Cet écart est lié à la différence d'épaisseur des couches minces analysées. En effet, dans le cas des analyses RBS, les dépôts sondés sont fins, ainsi, la composition de surface, qui peut différer légèrement de celle du reste du dépôt, participe davantage à la composition moyenne obtenue. Ceci tend à montrer que la surface des dépôts est plus riche en molybdène.

Les analyses par microsonde de Castaing et spectroscopie RBS indiquent que les paramètres 2 Pa, 5% O<sub>2</sub>, 60 W permettent de s'approcher au mieux de la stœchiométrie.

### II.3.2. Influence de la pression totale sur la morphologie des dépôts

Les conditions de dépôt ont également une influence sur la morphologie des couches minces, en particulier la pression totale. Des pressions de 2 Pa et 8 Pa conduisent à des couches présentant une légère rugosité en surface (Figure 41). Sur les images de microscopie électronique des tranches des couches minces préparées à 2 et 8 Pa, une croissance colonnaire est visible. Avec une pression de 0,5 Pa, la morphologie apparaît plus dense avec une surface bien plus lisse. Cette évolution morphologique est conforme à ce qui pouvait être attendu puisque lorsque la pression totale augmente le libre parcours moyen au sein de la chambre de dépôt diminue, ce qui conduit à des couches moins denses.

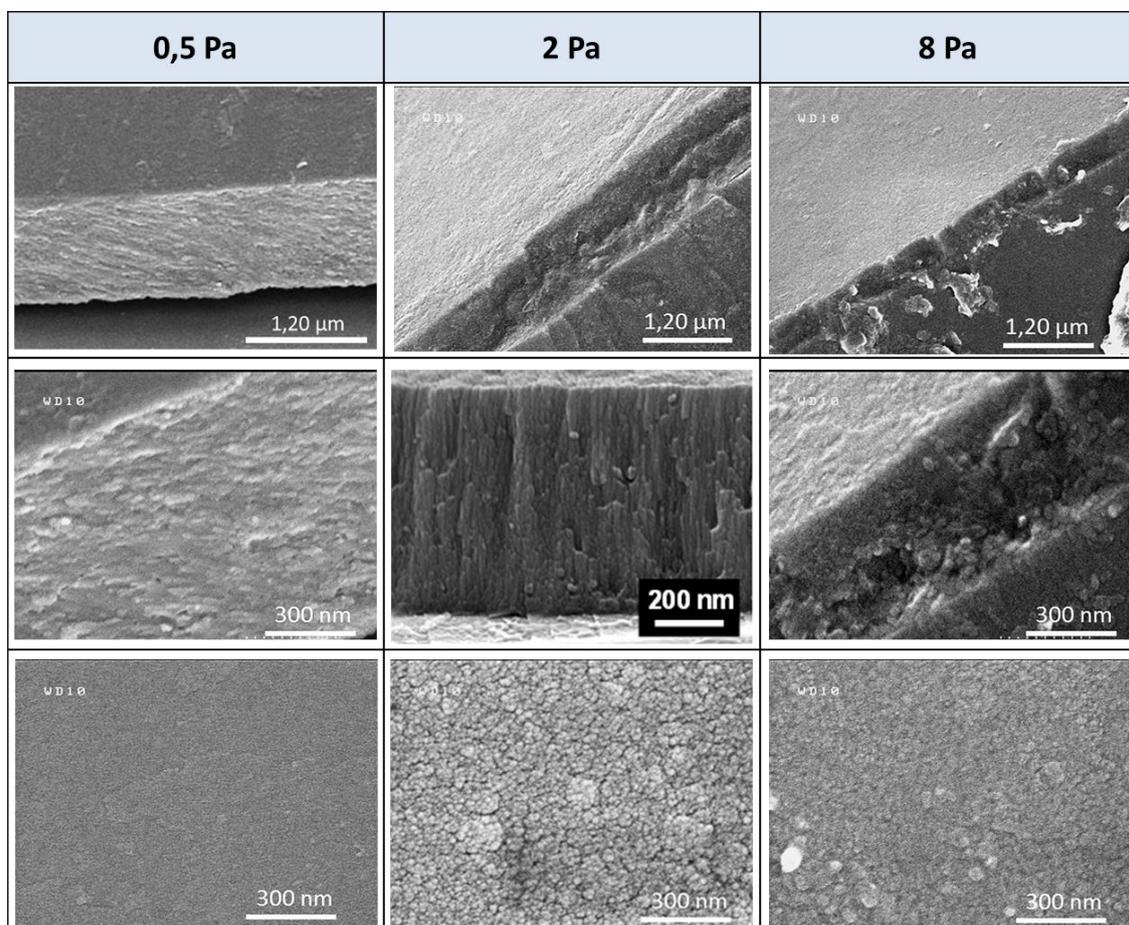


Figure 41 - Morphologie des tranches et surfaces de couches minces de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  déposées sous différentes pressions avec une puissance de 60 W et une concentration en  $\text{O}_2$  de 5%.

Nous avons donc sélectionné, pour la suite de l'étude, les conditions de dépôt suivantes : pression totale de **2 Pa**, concentration en  $\text{O}_2$  de **5%**, et puissance appliquée à la cible de **60 W**, qui permettent d'obtenir des couches minces denses et stœchiométriques.

### II.3.3. Etude structurale de l'influence du recuit de couches minces déposées avec les paramètres de dépôt optimisés

Après dépôt, les couches minces sont mal cristallisées. Nous avons donc conduit une étude par DRX *in situ* en température pour déterminer l'effet de la température sur la cristallisation du matériau. Ainsi, une couche mince déposée sur un substrat de platine a été disposée dans un diffractomètre ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.7890 \text{ \AA}$ ) équipé d'une chambre haute température. Des acquisitions ont été réalisées à différentes températures, après un temps de stabilisation, en détaillant plus précisément le domaine de température entre 300°C et 550°C. Une partie des diffractogrammes obtenus est présentée sur la Figure 42.

Les pics de diffraction correspondant à la phase monoclinique  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  apparaissent dès 340°C et s'affinent au fur et à mesure que la température augmente. Le décalage des pics vers les bas angles entre 340°C et 500°C est cohérent avec l'expansion volumique rapportée en dessous de la température de changement de phase<sup>113</sup>. A partir de 500°C, on observe la disparition du pic (de faible intensité) à  $2\theta_{\text{Co}} = 31^\circ$  et la séparation des pics du massif principal ( $2\theta_{\text{Co}} \sim 26^\circ$ ) ce qui caractérise la transition de phase monoclinique  $\rightarrow$  orthorhombique. Cette phase n'est cependant pas stable, puisque la structure monoclinique est observée lors du retour à température ambiante.

Une étude électrochimique menée sur des couches minces recuites à différentes températures et présentée dans la partie consacrée aux caractérisations électrochimiques permet de préciser la température de recuit la plus adaptée. Les couches minces mal cristallisées (recuites à une température inférieure à 350°C) ne permettent pas l'intercalation du lithium, ni du sodium et ne sont donc pas utilisables. Pour des températures de recuit au-delà de 450°C, les couches minces recuites présentent une bonne capacité de première décharge mais une réversibilité et une tenue en cyclage limitées face au sodium. Finalement, le recuit à **400°C** pendant 2h apparaît comme optimal pour l'étude de l'insertion/désinsertion du sodium.

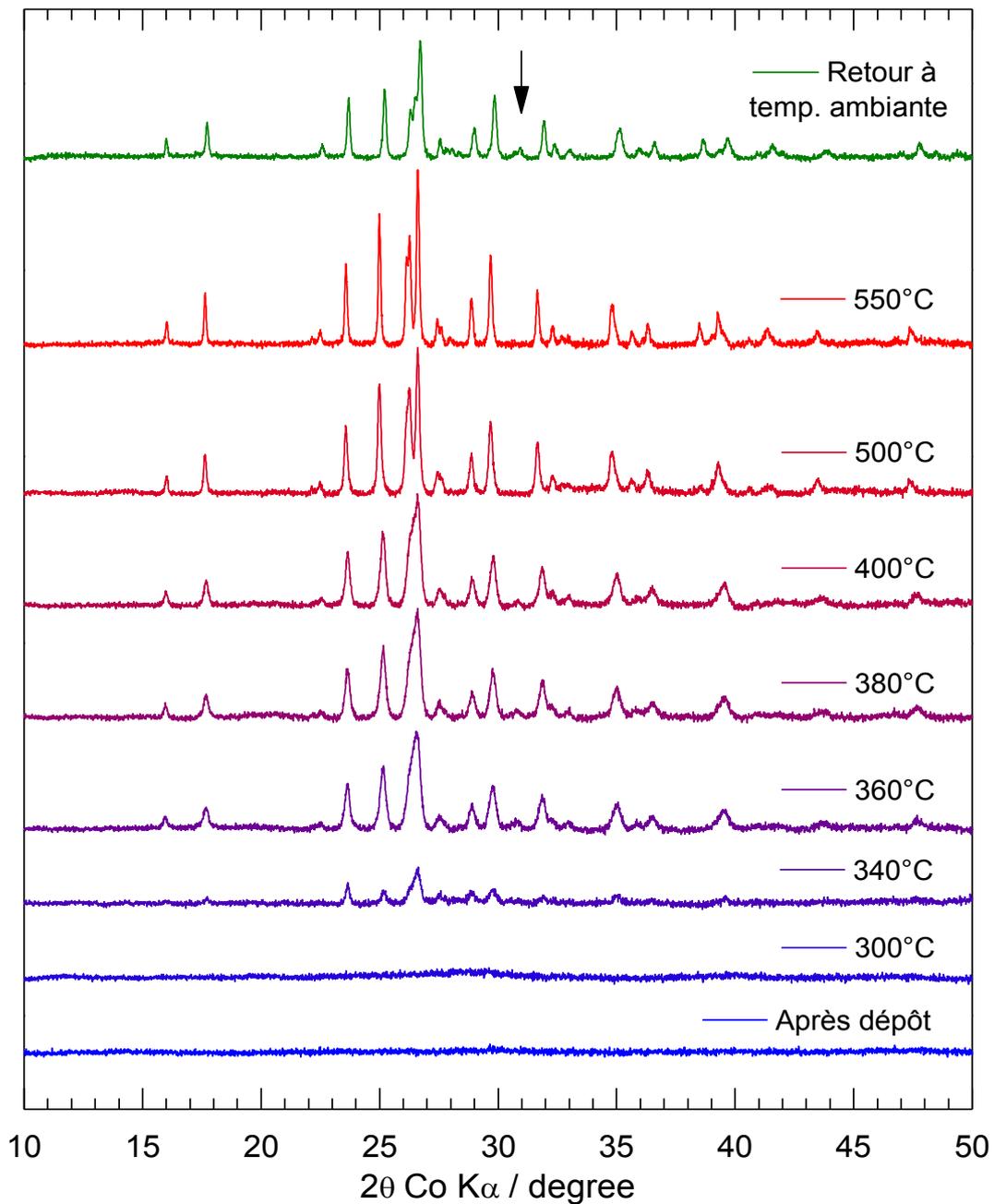


Figure 42 - Analyse par DRX ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.7890 \text{ \AA}$ ) in situ en température de couches minces de molybdate de fer

Le diffractogramme de la couche mince recuite à 400°C est présenté sur la Figure 43, en comparaison avec les diffractogrammes d'une couche mince non recuite et de la poudre de référence. Tous les pics présents sur le diffractogramme de la poudre se retrouvent sur le diffractogramme de la couche mince recuite, indiquant une bonne cristallinité et l'absence d'impureté cristallisée.

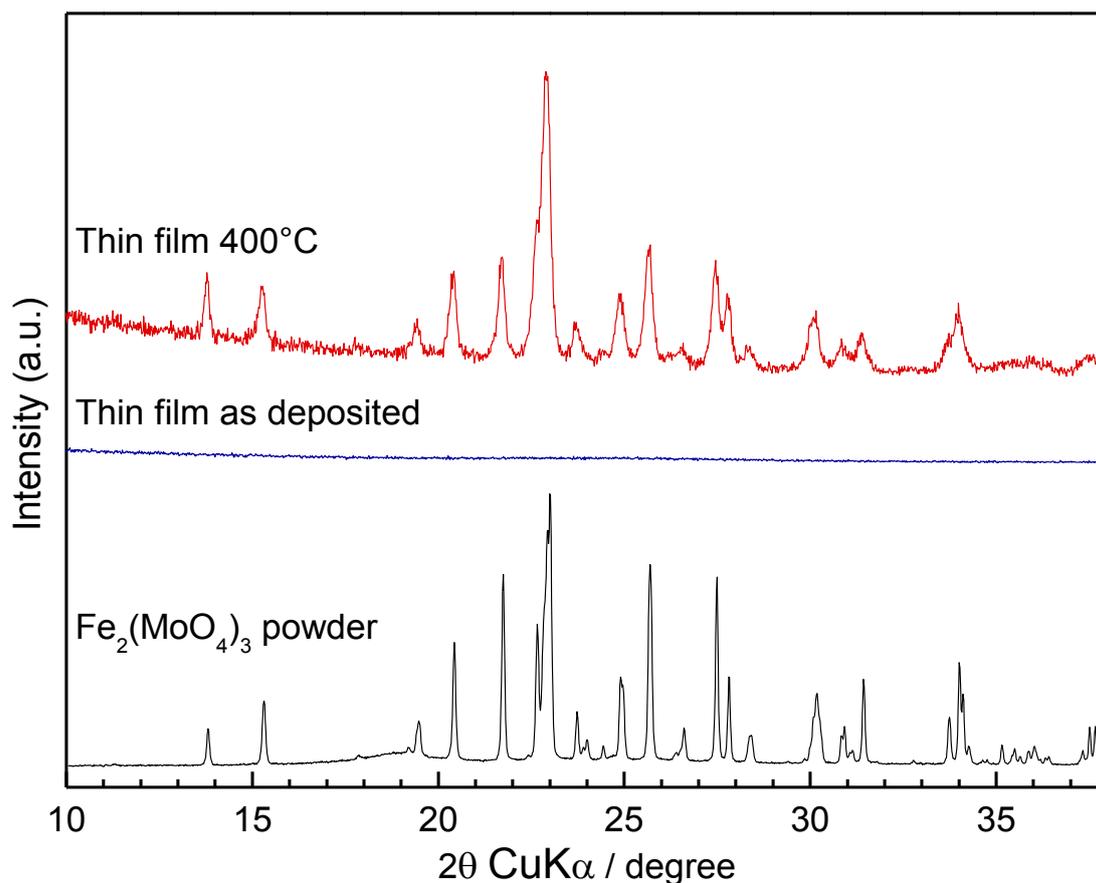


Figure 43 - Diffractogrammes RX de couches minces déposées dans les conditions de référence, avant et après recuit. Comparaison avec le diffractogramme de la poudre utilisée pour préparer la cible SPS.

Une étude complémentaire par spectroscopie Raman sur les mêmes échantillons a été conduite en collaboration avec L. Bourgeois (ISM, Université de Bordeaux) afin de confirmer ces résultats (Figure 44). Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées avec un microspectromètre Horiba Jobin Yvon Labram HR-800 à une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm (laser Ar) et une puissance de 1 mW afin d'éviter toute dégradation des échantillons. Les pics observés lors de l'analyse du molybdate de fer par spectroscopie Raman ont été décrits et attribués en s'appuyant sur les résultats de la littérature<sup>132, 133, 134, 135</sup>. Les attributions des pics du spectre de la poudre sont regroupées dans le Tableau 5. Seuls les modes de vibration des liaisons Mo-O sont détectables pour ce matériau.

<sup>132</sup> C. G. Hill and J. H. Wilson, 'Raman Spectroscopy of Iron Molybdate Catalyst Systems', *Journal of Molecular Catalysis* 63, no. 1 (15 November 1990): 65–94;

<sup>133</sup> H. Tian, I.E. Wachs, and L.E. Briand, 'Comparison of UV and Visible Raman Spectroscopy of Bulk Metal Molybdate and Metal Vanadate Catalysts', *Journal of Physical Chemistry B* 109, no. 49 (2005): 23491–99;

<sup>134</sup> Q. Xu et al., 'Surface Phase Composition of Iron Molybdate Catalysts Studied by UV Raman Spectroscopy', *Journal of Physical Chemistry C* 112, no. 25 (2008): 9387–93;

<sup>135</sup> J. J. Uhlrich et al., 'Preparation and Characterization of Iron–molybdate Thin Films', *Surface Science* 605, no. 15–16 (2011): 1550–55.

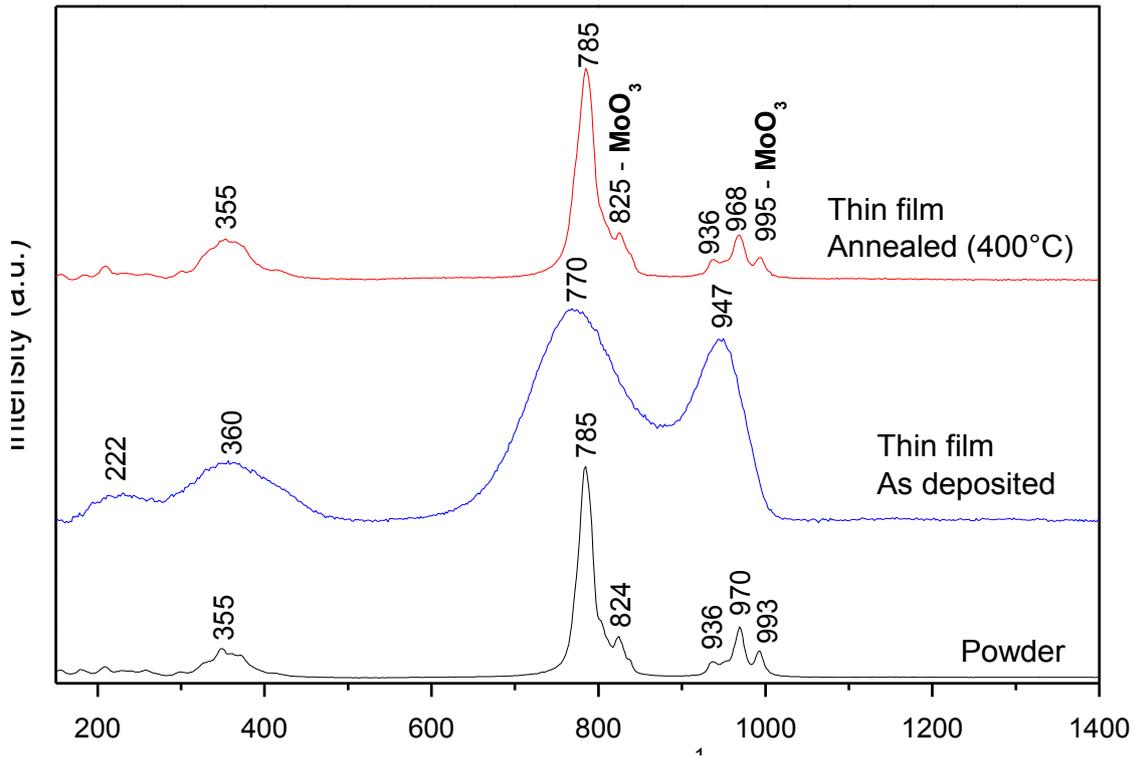


Figure 44 - Spectres Raman des échantillons de molybdate de fer

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	
993	A <sub>g</sub> , v <sub>as</sub> élongation des liaisons M=O	MoO <sub>3</sub> ?
970	v <sub>s</sub> élongation des liaisons terminales M=O	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
936	v <sub>s</sub> élongation des liaisons terminales M=O	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
824	A <sub>g</sub> , v <sub>s</sub> élongation des liaisons M=O	MoO <sub>3</sub> ?
785	vibration des liaisons Mo — O — Mo	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
355	torsion des liaisons terminales M=O	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Tableau 7 - Attribution des bandes de vibration du molybdate de fer (valeurs de nombre d'onde pour la poudre)<sup>132, 133, 134, 135</sup>

Dans l'ensemble des études portant sur le molybdate de fer par spectroscopie Raman présentes dans la littérature, une partie des bandes observées est attribuée à la présence d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>. Bien que les pics de la phase MoO<sub>3</sub> apparaissent clairement sur les spectres de la poudre et de la couche mince recuite, cette phase n'a jamais été détectée par DRX. De plus les rapports Fe/Mo mesurés (Tableau 8) indiquent que l'excès éventuel de molybdène est faible. Il se peut que la spectroscopie Raman soit plus sensible à ces modes de vibration et exacerbe la contribution de l'oxyde de molybdène. La seconde hypothèse est liée à un réarrangement structural du molybdate de fer en surface. En effet, Xu *et al.* ont montré que l'intensité des bandes de vibration attribuées au MoO<sub>3</sub> augmentait pour une longueur d'onde d'excitation favorisant la contribution de la surface de l'échantillon<sup>134</sup>. Les auteurs ont donc

proposé un modèle impliquant une substitution partielle du fer par le molybdène qui aurait tendance à migrer vers la surface de l'échantillon lors du traitement thermique. Toutefois, au vu des intensités des bandes mesurées sur nos échantillons par rapport aux spectres de la littérature, l'éventuel excès de molybdène serait très faible.

Si le spectre de la poudre de molybdate de fer est semblable à ceux présents dans la littérature, le spectre du dépôt non recuit présente des bandes élargies, caractéristiques d'un matériau mal cristallisé, en accord avec les analyses des données de diffraction (Figure 44). Après recuit, les bandes sont plus étroites et le spectre apparaît très proche de celui obtenu à partir de la poudre de molybdate de fer, confirmant que les conditions de dépôt optimisées permettent l'obtention de couches minces bien cristallisées, de même structure que la poudre utilisée pour préparer la cible.

### II.3.4. Composition chimique et morphologie des dépôts recuits

Avec la température de recuit choisie, nous avons vérifié l'influence du recuit sur la composition et la morphologie des couches minces déposées avec les conditions optimisées. La composition mesurée par les différentes techniques utilisées avant et après recuit est présentée dans le Tableau 8. En collaboration avec le professeur H. Martinez et R. Grissa (IPREM Pau), nous avons pu analyser la composition chimique de la surface de nos dépôts par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS). Pour les 3 techniques utilisées, nous obtenons des valeurs pour le rapport Fe/Mo de nos couches recuites à 400°C très proches de la valeur stœchiométrique (0.67). Notamment, la valeur obtenue par spectroscopie XPS, sensible à l'extrême surface des couches minces n'indique pas d'excès de molybdène.

Technique	Fe/Mo Après dépôt	Fe/Mo Après recuit (400°C/2h)
RBS	0,59 (0,02)	0,63 (0,02)
Microsonde	0,67 (0,01)	0,65 (0,01)
XPS	-	0,66 (0,01)

Tableau 8 - Evolution du rapport Fe/Mo avec le recuit en fonction de la technique d'analyse utilisée

## Chapitre II – Molybdate de fer

Nous avons également été en mesure d'évaluer l'homogénéité de la composition en fonction de l'épaisseur pour une couche mince de molybdate de fer déposée dans les conditions de référence par spectroscopie Auger. Le dépôt est homogène sur la profondeur, avec une composition proche de la stœchiométrie. Il apparaît que la surface du dépôt présente un excès d'oxygène inhérent à la technique de mesure.

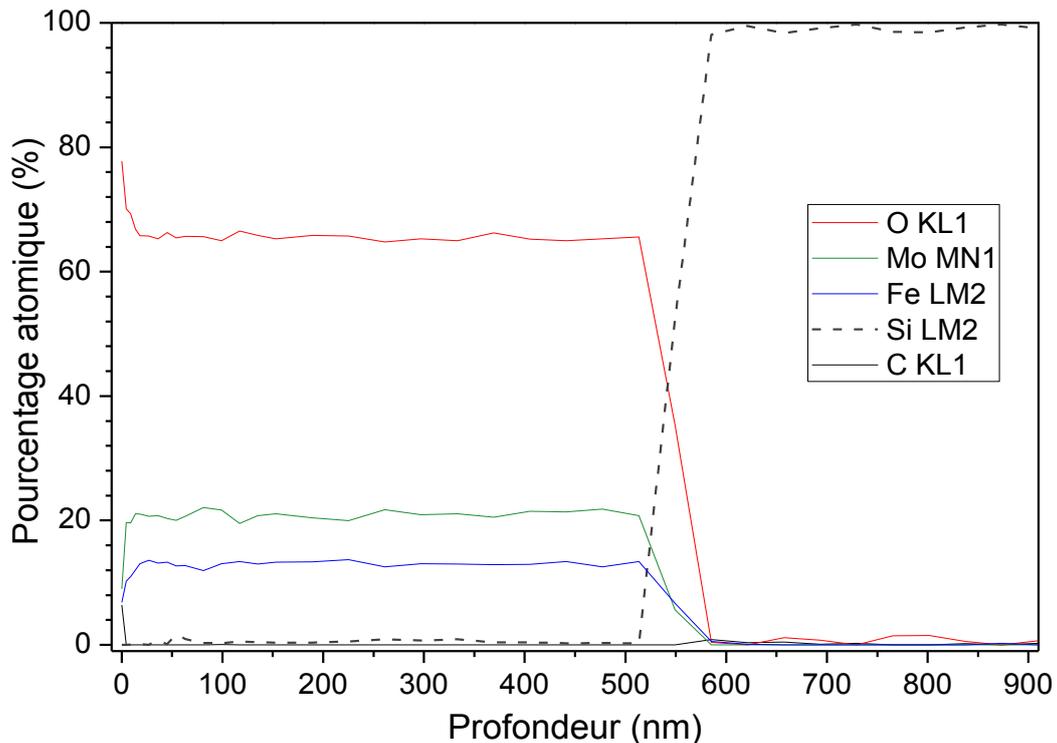


Figure 45 – Profil de composition en spectroscopie Auger d'une couche mince de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  déposée sur Si et recuite à  $400^\circ\text{C}$

Nous avons pu donc vérifier que, dans les conditions de dépôt optimisées et après un recuit à  $400^\circ\text{C}$ , les propriétés physico-chimiques des couches minces obtenues étaient similaires à celles de la poudre initiale de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Par microscopie électronique à balayage, il est par ailleurs possible d'observer l'influence du recuit sur les dépôts. Avec les conditions sélectionnées, les couches minces présentent une croissance colonnaire, comme mentionné précédemment. Il apparaît que les colonnes s'élargissent lors du recuit (Figure 46), permettant une densification de la couche. Notons par ailleurs que l'état de surface des dépôts est suffisamment lisse pour envisager leur combinaison avec un électrolyte solide.

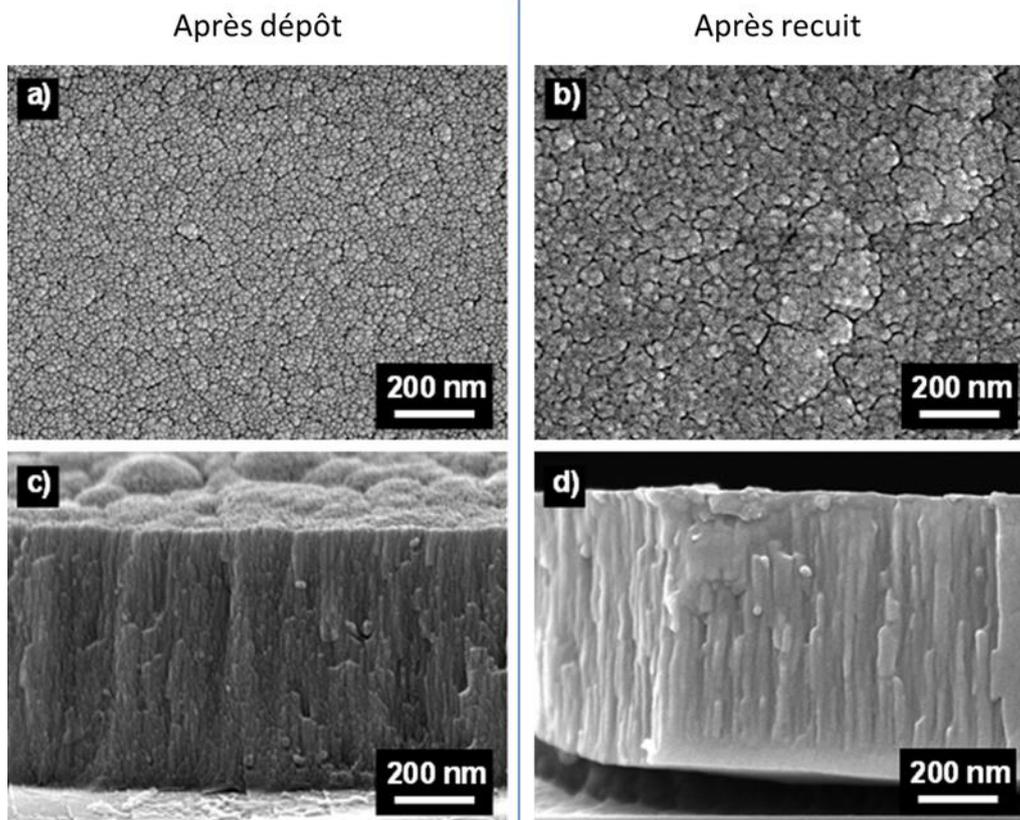


Figure 46 - Morphologie de couches minces  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  déposées à [2 Pa, 5%  $\text{O}_2$ , 60 W] après dépôt (a) surface et (c) tranche ; et après recuit à 400 °C (b) surface et (d) tranche

Il existe en particulier un moyen de réduire davantage la rugosité de ces dépôts, que nous présentons ici seulement comme une preuve de faisabilité et qui ne sera pas employé dans la suite. En polarisant le substrat (application d'une tension de bias), la vitesse de dépôt diminue fortement mais les couches obtenues ont un aspect plus dense (Figure 47) avec une surface sensiblement plus lisse. En effet, la polarisation du substrat génère également un plasma en surface du substrat. Le bombardement du substrat ainsi induit pendant le dépôt permet d'éliminer les défauts de croissance du film, conduisant à une couche mince d'apparence plus dense et homogène.

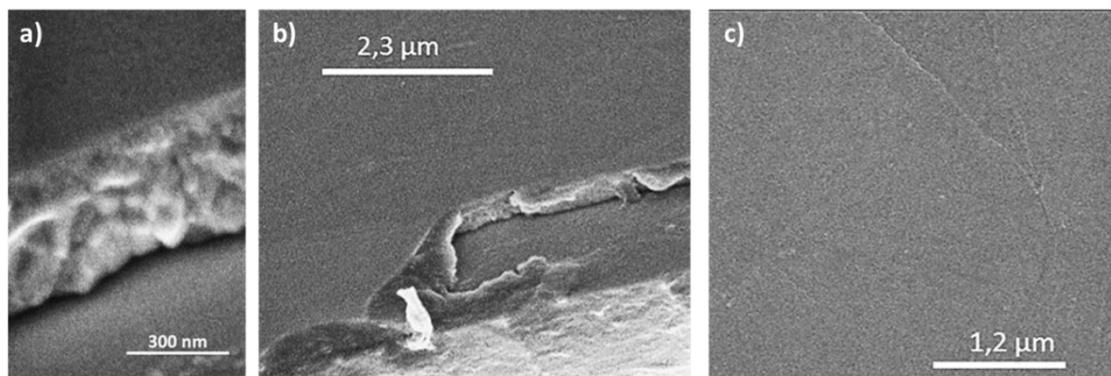


Figure 47 - Morphologie d'une couche mince de molybdate de fer déposée avec une tension de bias (-50 V) avec les conditions de référence [2 Pa, 5%  $\text{O}_2$ , 60 W, recuit à 400°C] (a) et (b) tranche ; (c) surface

### II.3.5. Détermination des degrés d'oxydation du fer et du molybdène

Dans la continuité de la caractérisation des couches de molybdate de fer déposées et au vu du peu d'éléments apportés par la littérature, il était important d'analyser les degrés d'oxydation du fer et du molybdène dans le matériau initial afin de pouvoir étudier finement les processus électrochimiques régissant l'insertion des alcalins dans ce matériau.

Toutes les analyses par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (ou XPS) présentées dans ce manuscrit ont été menées en collaboration avec l'IPREM (Pr. H. Martinez et R. Grissa). Cette technique permet d'accéder aux degrés d'oxydation des atomes en extrême surface des échantillons. Ici ne seront présentés que les résultats portant sur les pics de cœur du fer (2p) et du molybdène (3d).

#### II.3.5.1. Détermination du degré d'oxydation du fer

En raison du couplage spin orbite, le pic de cœur du Fe2p est séparé en deux massifs Fe2p<sub>1/2</sub> et Fe2p<sub>3/2</sub> dont les contributions présentent un rapport surfacique de 1/2. La complexité de la signature du pic de cœur Fe2p est accentuée par la présence de fer à plusieurs degrés d'oxydation (ici Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) présentant des pics satellites en plus du pic principal. Afin d'optimiser au mieux la dé-sommation de ces différentes contributions, nous avons utilisé des références appropriées : du fer métallique pour identifier la signature du Fe<sup>0</sup> ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour Fe<sup>3+</sup> ; LiFePO<sub>4</sub> pour Fe<sup>2+</sup> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour un environnement mixte Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup>.<sup>136</sup> A partir de ces références, il est possible de déterminer les énergies de liaison, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'écart énergétique et le rapport d'intensité entre le pic de cœur et le pic satellite propres à la signature de chaque espèce.

La Figure 48 présente les pics correspondant aux signaux du fer pour un échantillon de poudre, une couche mince avant et après recuit (avant et après décapage). Le spectre de la poudre indique que la surface contient principalement du fer (III) comme attendu mais également du fer (II), pourtant peu stable à l'air, le degré d'oxydation moyen du fer déterminé pour la poudre est de 2,8. Le spectre correspondant à la couche mince non recuite (Figure 48 – b) est similaire, mais la quantité de fer (II) mesurée est bien plus faible. Le spectre de la couche mince recuite (Figure 48 c) montre une proportion légèrement plus importante de fer (II) et un affinement des pics cohérent avec la meilleure cristallinité de la couche mince recuite. Toutefois, le décapage mécanique diminue la contribution du fer (II), qui est quasi absent du spectre correspondant (Figure 48 – d). Ainsi, cette évolution de la contribution du fer

<sup>136</sup> S. Cotte *et al.* 'Nasicon-type iron molybdate thin films as 3 V electrodes for Li batteries'. *Electrochimica Acta* (soumis)

(II) indique que ce dernier est présent en faible quantité, et uniquement en extrême surface de la couche mince.

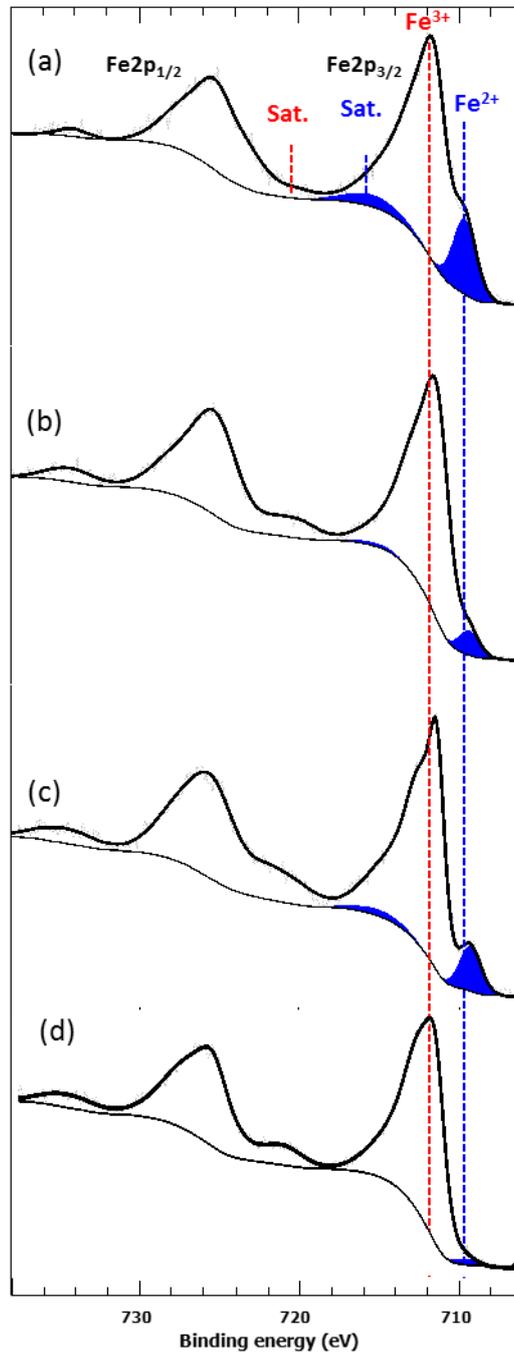


Figure 48 - Spectres XPS Fe 2P (a) de la poudre et d'une couche mince de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  après dépôt (b) et (c et d) après recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Le spectre (d) a été enregistré après décapage mécanique de la couche mince recuite

Afin de vérifier ces résultats, nous avons effectué des analyses par spectroscopie Mössbauer en collaboration avec M. T. Sougrati (ICGM) afin de déterminer le degré d'oxydation du fer dans tout le volume de l'échantillon. Cette méthode de caractérisation est courante pour des poudres, mais est plus difficile à réaliser dans le cas des couches minces, en raison de la faible quantité de matériau. Toutefois, en déposant des couches minces de

## Chapitre II – Molybdate de fer

molybdate de fer d'épaisseur suffisante ( $> 1\ \mu\text{m}$ ) sur un substrat d'aluminium de haute pureté (donc dénué de fer), nous avons été en mesure d'analyser ces films en les pliant afin de multiplier l'épaisseur analysée (donc la quantité de matière) par un facteur 4. Le spectre Mössbauer de la poudre de molybdate de fer présente un pic unique dont le déplacement isomérique  $\delta$ , l'éclatement quadripolaire  $\Delta$  et la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  sont très proches des valeurs rapportées par Battle et *al.*<sup>137</sup>, et indiquent uniquement la présence de fer (III). Si les échantillons analysés présentent des traces de fer (II), leur quantité est inférieure à la limite de détection, qui est de 1-2%. L'étude de ces spectres tend à confirmer que la présence de fer (II) détectée par spectroscopie XPS se limite à la surface des échantillons qui semblent présenter une stœchiométrie différente du volume avec un possible déficit d'oxygène.

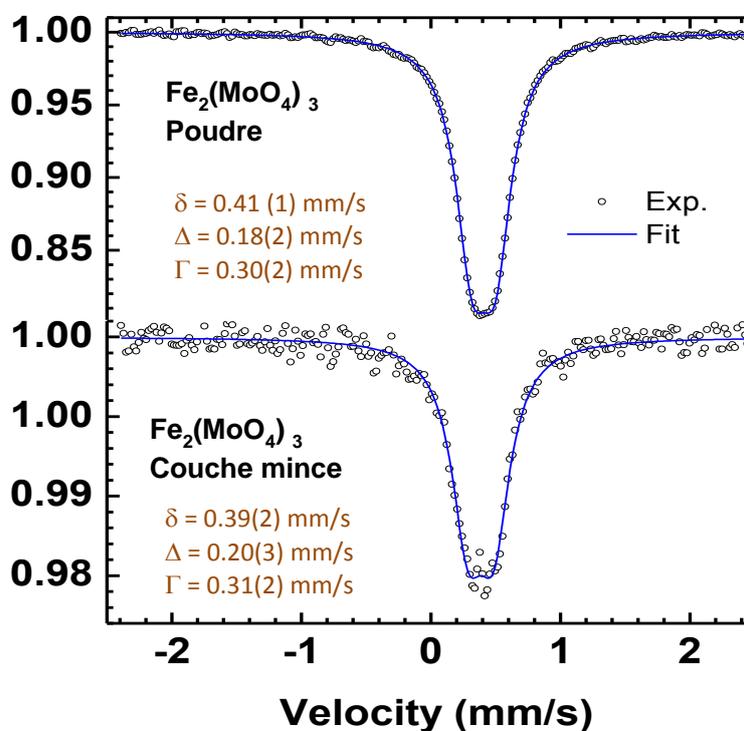


Figure 49 - Spectre Mössbauer (Fe 57) du molybdate de fer (a) poudre et (b) couche mince (les ronds correspondent aux points expérimentaux et le trait bleu à la simulation)

Le spectre Mössbauer obtenu pour la couche mince présente un profil très similaire à celui de la poudre malgré une plus faible intensité du signal (en raison de la plus faible quantité de matière) confirmant la similitude entre le matériau déposé et la poudre initiale utilisée pour préparer la cible.

### II.3.5.2. Détermination du degré d'oxydation du molybdène

<sup>137</sup> P.D. Battle et al., 'Study of the Magnetic Properties of Iron (III) Molybdate, by Susceptibility, Moessbauer, and Neutron Diffraction Techniques', *Inorganic Chemistry* 21, no. 12 (1982): 4223–4228.

Les spectres XPS correspondant au pic de cœur Mo 3d de la poudre et d'une couche mince avant et après recuit sont présentés sur la Figure 50. Ces spectres font apparaître deux contributions Mo 3d<sub>5/2</sub> et Mo 3d<sub>3/2</sub> avec un rapport surfacique 3/2. Le profil obtenu indique, tant pour la poudre que pour la couche mince, que le molybdène est uniquement présent à l'état d'oxydation (VI) dans le matériau de départ ce qui correspond bien à l'état d'oxydation théorique du molybdène dans Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Comme pour le pic de cœur Fe 2p, le pic de cœur du molybdène s'affine lors du recuit de la couche mince.

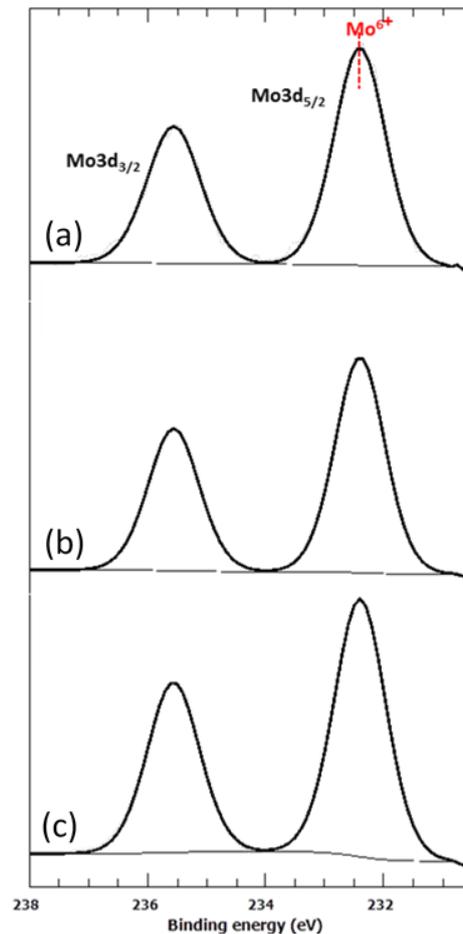


Figure 50 - Spectres XPS Mo 3d de la poudre (a) et d'une couche mince de Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avant (b) et après recuit (c)

Au cours de cette première partie consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques du matériau synthétisé, nous avons donc pu caractériser de manière complète le matériau de départ et les couches minces de molybdate de fer. Avec les conditions de dépôt optimisées, les échantillons en couches minces présentent les mêmes propriétés que la poudre synthétisée. Nous avons ainsi réussi à obtenir des couches minces pures, cristallisées, homogènes et stœchiométriques de molybdate de fer pour lesquelles nous avons pu déterminer les degrés d'oxydation du fer et du molybdène.

## II.4. Etude du comportement électrochimique face au sodium et au lithium

Pour l'étude du comportement électrochimique du molybdate de fer, des couches minces déposées (sur feuillard d'acier inoxydable) avec les conditions optimisées ont été étudiées en pile bouton face à une électrode négative de métal alcalin (Li ou Na) en utilisant des séparateurs en polypropylène et un électrolyte liquide (EC:DMC 1 :1 avec  $\text{LiPF}_6$  1M et  $\text{NaClO}_4$  1M pour les études face au lithium et face au sodium, respectivement). Les accumulateurs ainsi préparés ont été cyclés dans une gamme de potentiel permettant la réduction et l'oxydation du fer uniquement, en restant au-dessus de 2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  et au-dessus de 2,3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . En effet, un potentiel trop bas entraîne la réduction du molybdène ce qui provoque une destruction irréversible de la structure du matériau, le rendant inopérant.

### II.4.1. Cyclage galvanostatique

Les courbes du 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique face au lithium et au sodium sont présentées sur la Figure 51. La différence de tension en début de plateau entre les deux accumulateurs ( $\text{Li}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $\text{Na}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) est bien de 300 mV, ce qui correspond à la différence de potentiel entre le sodium et le lithium.

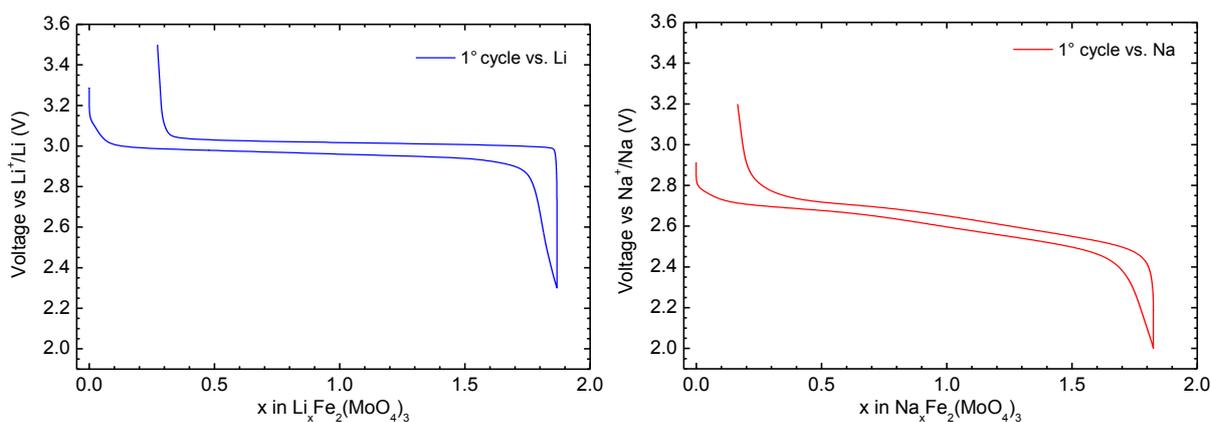


Figure 51 - 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique de couches minces de molybdate de fer en pile bouton face au lithium et au sodium (C/20)

La différence principale entre les allures des deux courbes réside dans l'inclinaison de la courbe galvanostatique lors de l'insertion du sodium par rapport au plateau quasi horizontal obtenu face au lithium. Ce contraste traduit la différence entre les mécanismes mis en jeu. Le profil galvanostatique face au lithium est caractéristique d'une réaction biphasée (attribuée au passage de la phase monoclinique à la structure orthorhombique lithiée) alors que la courbe de cyclage face au sodium est caractéristique d'un phénomène monophasé (intercalation du

sodium dans la structure monoclinique qui est conservée). Dans les deux cas, une caractéristique intéressante est la faible polarisation observée (environ 75 mV à C/20), indiquant que les systèmes sont proches de l'équilibre. En première décharge, il est possible d'insérer environ 2 ions par unité formulaire (aux erreurs de pesée près). Une irréversibilité un peu plus importante est observée en fin de première charge pour la désinsertion du lithium.

L'évolution des courbes de cyclage et le suivi de la capacité avec le nombre de cycles sont présentés sur la Figure 52. Face au lithium, la capacité est particulièrement stable, excepté pour la part de capacité irréversible observée au premier cycle. Face au sodium, on observe une légère diminution de la capacité, qui tend à se stabiliser ensuite. La légère différence entre les valeurs de capacité volumique est due à une différence entre les compacités des couches minces (pourtant déposées dans les mêmes conditions), avec une épaisseur plus importante pour les couches minces cyclées face au lithium, pour une masse pourtant similaire.

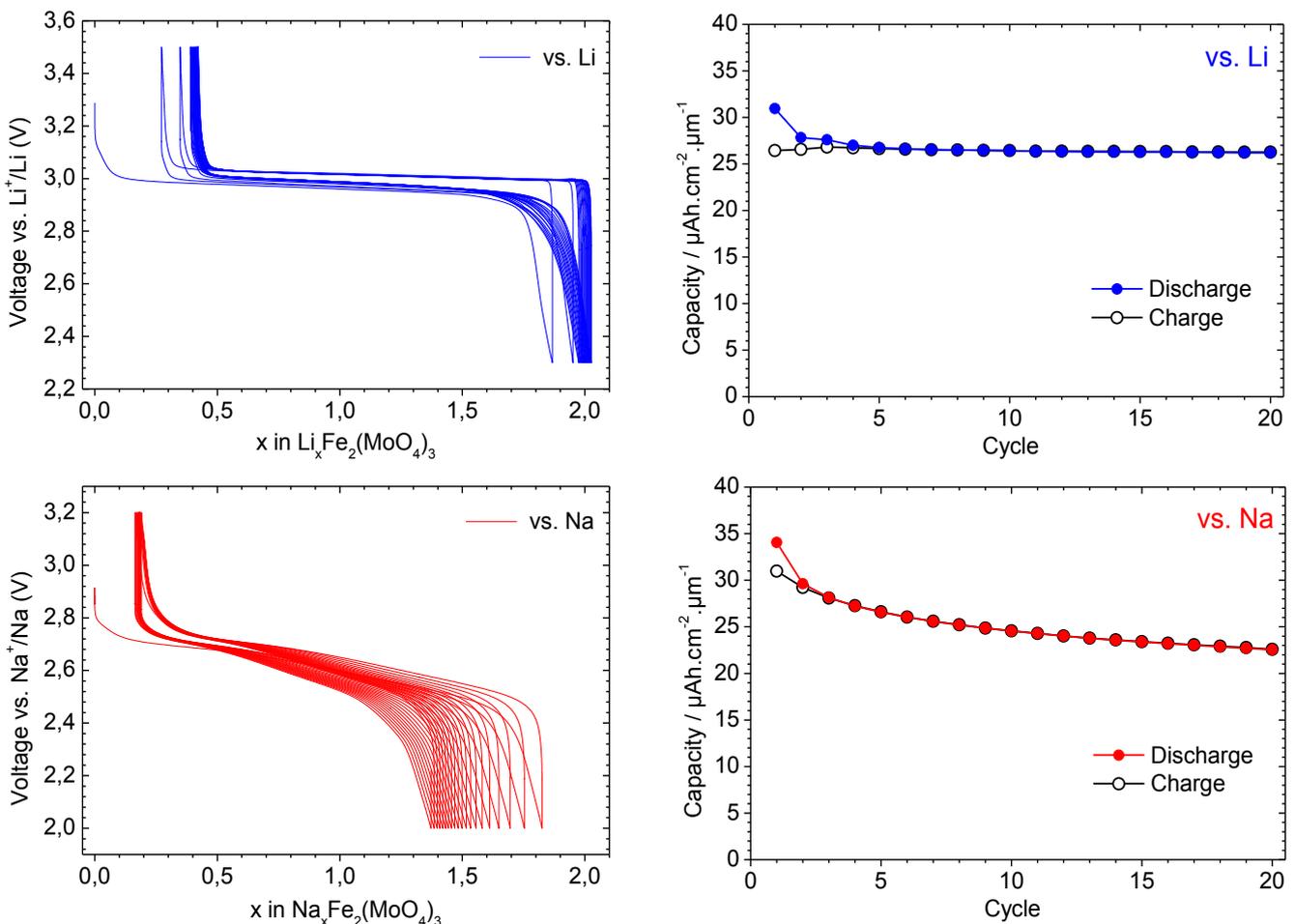


Figure 52 - Evolution du cyclage galvanostatique du molybdate de fer en couche mince en pile bouton face au lithium et au sodium

En électrolyte liquide, le molybdate de fer présente donc une bonne tenue en cyclage face au lithium et au sodium, le mécanisme du premier cycle se conservant au cours des cycles suivants.

### II.4.2. Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électrochimiques

Comme évoqué précédemment, la température de recuit optimale retenue l'a été en fonction de la tenue en cyclage des échantillons face au sodium (Figure 53). En effet, les valeurs de capacité sont supérieures pour une couche mince recuite à 400°C. Pour une couche mince non recuite et donc mal cristallisée, la quantité de Na insérée réversiblement est très faible.

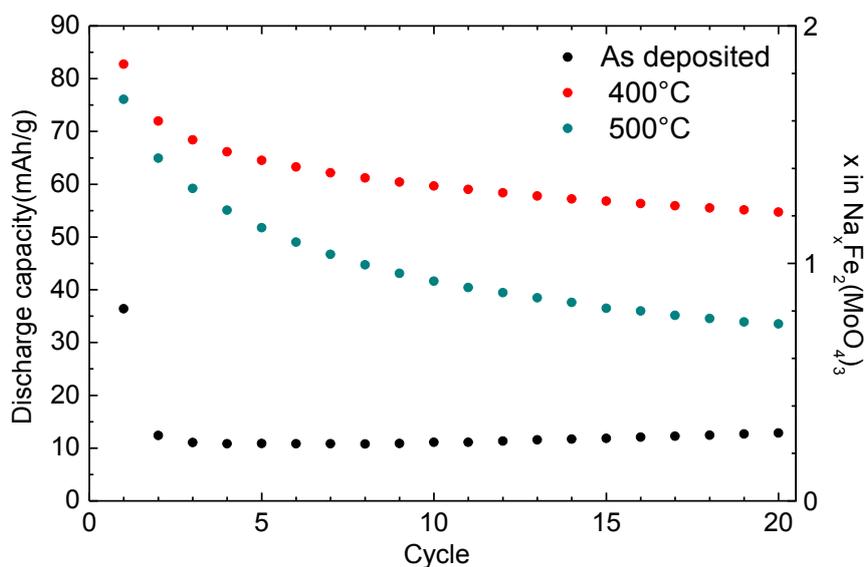


Figure 53 - Cyclabilité de couches minces de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  recuites à différentes températures face au sodium

Cependant, lorsque nous avons réalisé la même étude face au lithium, les résultats ont été un peu différents avec un optimum de capacité et de cyclabilité obtenus avec les films recuits à 500°C. Toutefois, les améliorations par rapport à un film recuit à 400°C sont légères.

La plupart des caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur des couches minces d'une épaisseur d'environ 500 nm, qui présentent un bon compromis entre durée du dépôt et quantité de matériau déposée, en vue de caractérisations *ex situ*. Toutefois, afin de vérifier la possibilité d'employer des couches plus épaisses, nous avons aussi analysé l'influence de l'épaisseur des dépôts sur les performances en cyclage. La Figure 54 présente la tenue en cyclage de couches minces de molybdate de fer de différentes épaisseurs. La capacité surfacique de première décharge augmente logiquement avec l'épaisseur, mais pas de manière proportionnelle. Des dépôts de plus faible épaisseur conduisent ainsi à de meilleures capacités volumiques, mais il est possible d'augmenter la capacité surfacique de l'électrode (caractéristique importante du point de vue des applications en microélectronique) en augmentant son épaisseur. Ce résultat montre que la réaction d'intercalation a du mal à se propager au-delà d'une certaine épaisseur. Cela peut s'expliquer par une limitation en termes de diffusion ionique associée à la faible conduction électronique du matériau.

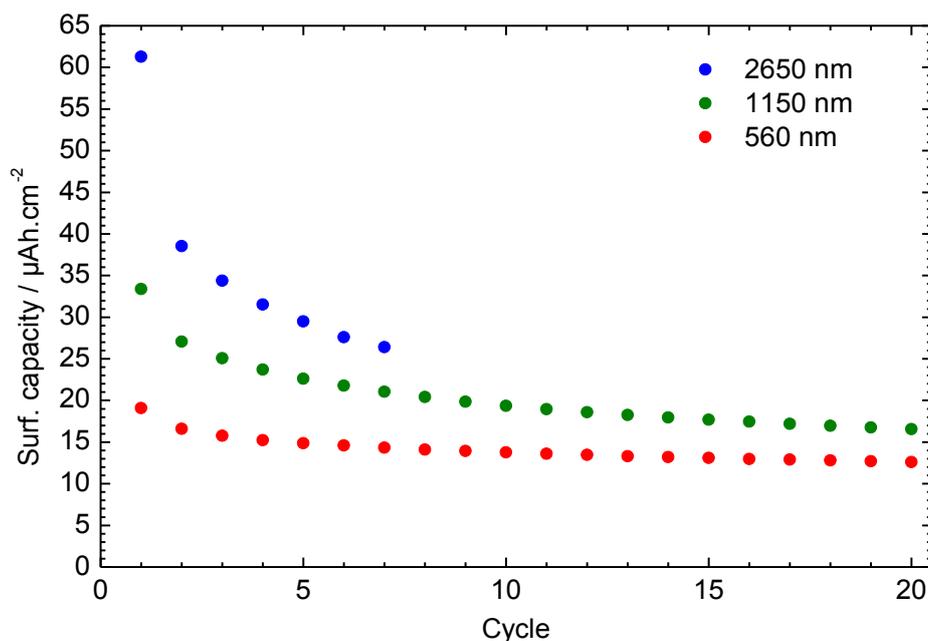


Figure 54 - Evolution de la capacité surfacique en décharge de couches minces de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  en fonction du nombre de cycles face au sodium (C/20) en fonction de l'épaisseur du dépôt (l'interruption du cyclage de l'électrode de 2650 nm est due à un problème technique)

### II.4.3. Cyclage voltampérométrique

Afin de mieux identifier les mécanismes impliqués, des électrodes ont été cyclées en voltampérométrie cyclique (le balayage linéaire en potentiel est imposé par l'opérateur et la valeur du courant est enregistrée) à une vitesse de balayage lente ( $10 \mu\text{V/s}$ ) (Figure 55). Nous confirmons ainsi la différence entre les mécanismes d'insertion face au lithium et au sodium. Face au lithium, la courbe de cyclage voltampérométrique présente un massif en réduction à 2,92 V et un pic unique en oxydation à 3,05 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ce qui est cohérent avec un mécanisme biphasé. Face au sodium, la courbe de voltamétrie cyclique révèle que l'insertion et la désinsertion du sodium se produisent en deux étapes, avec 2 pics anodiques et 2 pics cathodiques apparaissant à des potentiels quasi identiques (2,70 et 2,55 vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux de Sun *et al.*<sup>129</sup> (voltampérométrie cyclique effectuée à  $100 \mu\text{V/s}$ ) face au sodium, tant pour le profil des courbes que pour les valeurs de potentiels obtenues. Toutefois, nos résultats montrent qu'avec une vitesse de cyclage plus faible, il est possible de diminuer la polarisation et de se rapprocher de l'équilibre. L'insertion biphasée du lithium est attribuée à la formation du composé orthorhombique  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  évoquée notamment par Yue *et al.*<sup>125</sup>. Pour le sodium, nos résultats indiquent l'existence de deux étapes avec la formation probable d'une phase intermédiaire  $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (avec  $x \sim 1$  si l'on prend en compte l'aire des deux pics) déjà mentionnée dans la littérature.<sup>123</sup>

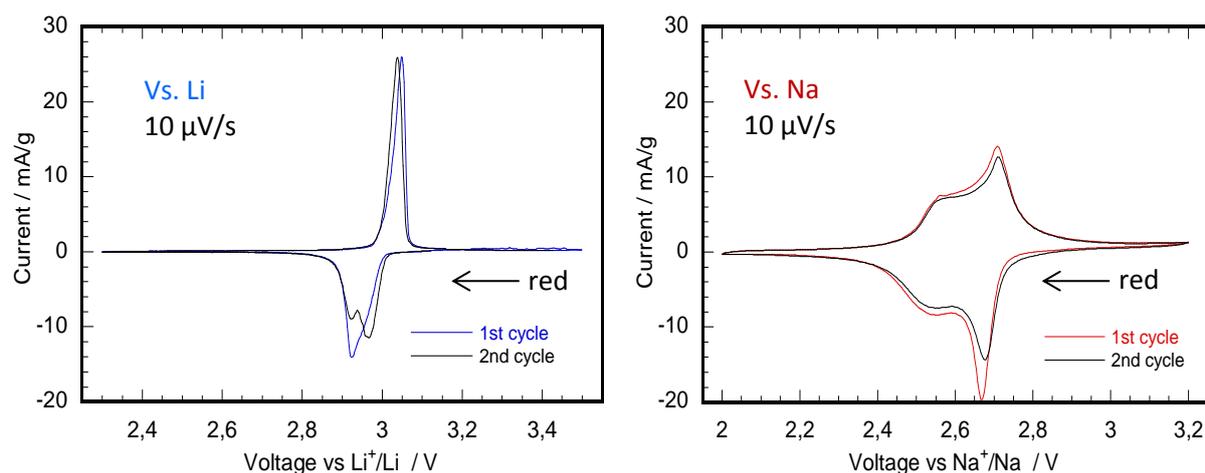


Figure 55 - Courbes de voltampérométrie de films minces de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  face au lithium et au sodium ( $10 \mu\text{V/s}$ )

#### II.4.4. Etude des mécanismes d'oxydo-réduction par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

Les mécanismes d'oxydo-réduction régissant l'insertion/désinsertion du lithium et du sodium ont été étudiés par spectroscopie XPS. Pour cela, nous avons effectué des analyses *ex situ* sur des couches minces cyclées (fin de 1<sup>ère</sup> décharge, de 1<sup>ère</sup> charge, de 20<sup>ème</sup> décharge et de 20<sup>ème</sup> charge) et préalablement rincées 3 fois dans la DMC (solvant de l'électrolyte utilisé).

Les spectres présentés sur la Figure 56 et la Figure 57 sont ceux obtenus après décapage, les spectres initiaux (avant décapage, non présentés ici) nous permettant de vérifier une éventuelle différence d'environnement chimique entre l'extrême surface de l'électrode et le cœur du film mince. Nous avons choisi, ici de nous concentrer sur les spectres des électrodes décapées car ils permettent de mettre en évidence les phénomènes électrochimiques se produisant au cœur de l'électrode (sans perturbation d'une éventuelle couche de passivation). Les potentiels auxquels le cyclage des échantillons a été interrompu correspondent aux limites des fenêtres de potentiels utilisées jusqu'ici. Avant le démontage des piles-bouton, le potentiel est maintenu à la valeur désirée jusqu'à ce que le courant mesuré soit nul, afin de s'assurer que l'équilibre soit atteint (*floating*).

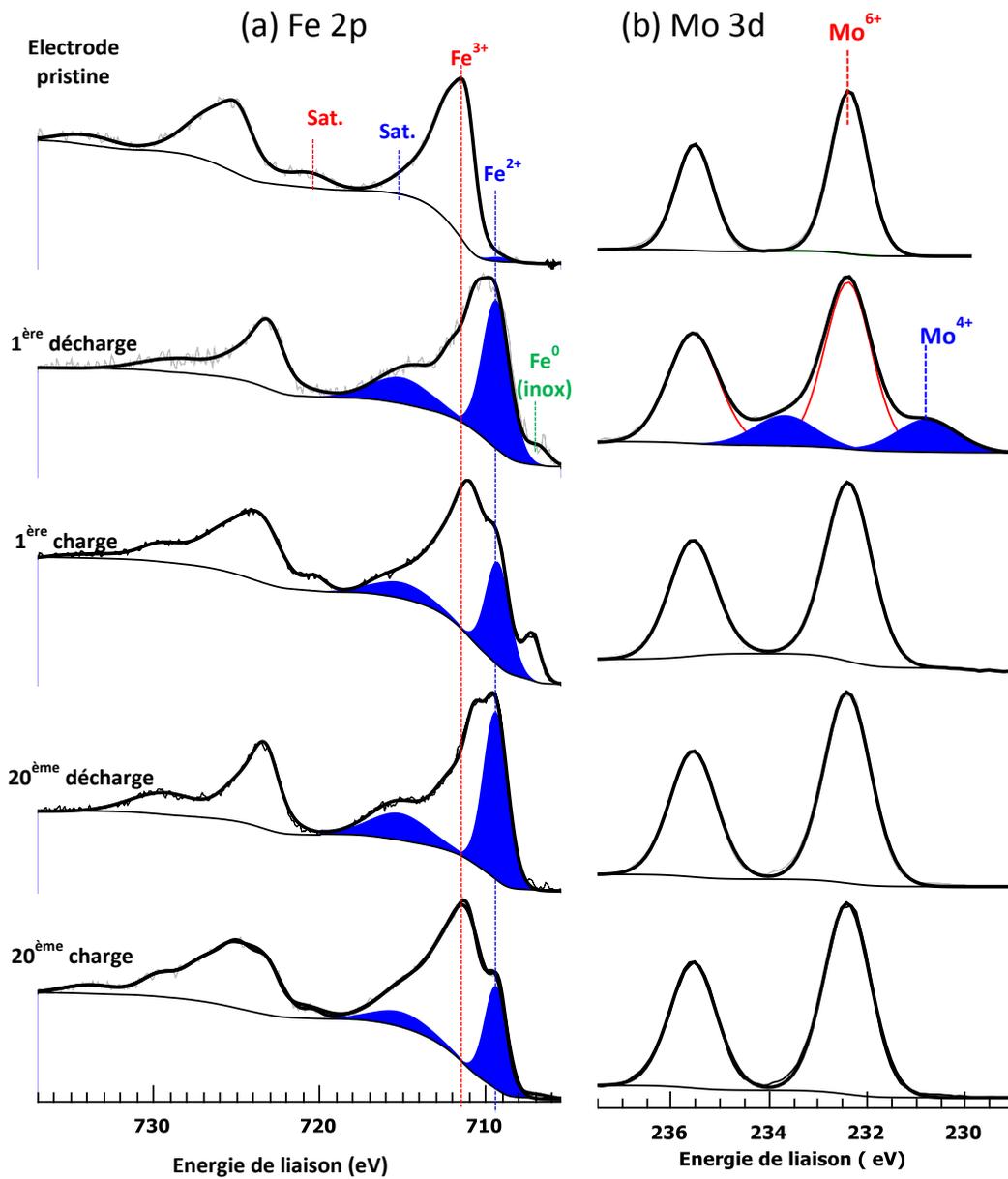


Figure 56 - Spectres XPS de couches minces découpées de molybdate de fer cyclées face au lithium à différentes étapes de cyclage. Pics (a) du fer Fe2p et (b) du molybdène Mo3d

Les traces de  $\text{Fe}^0$  apparaissant sur certains spectres correspondent au substrat d'acier inoxydable (en parallèle, nous avons vérifié que les pics du chrome sont bien présents sur le spectre complet des échantillons concernés).

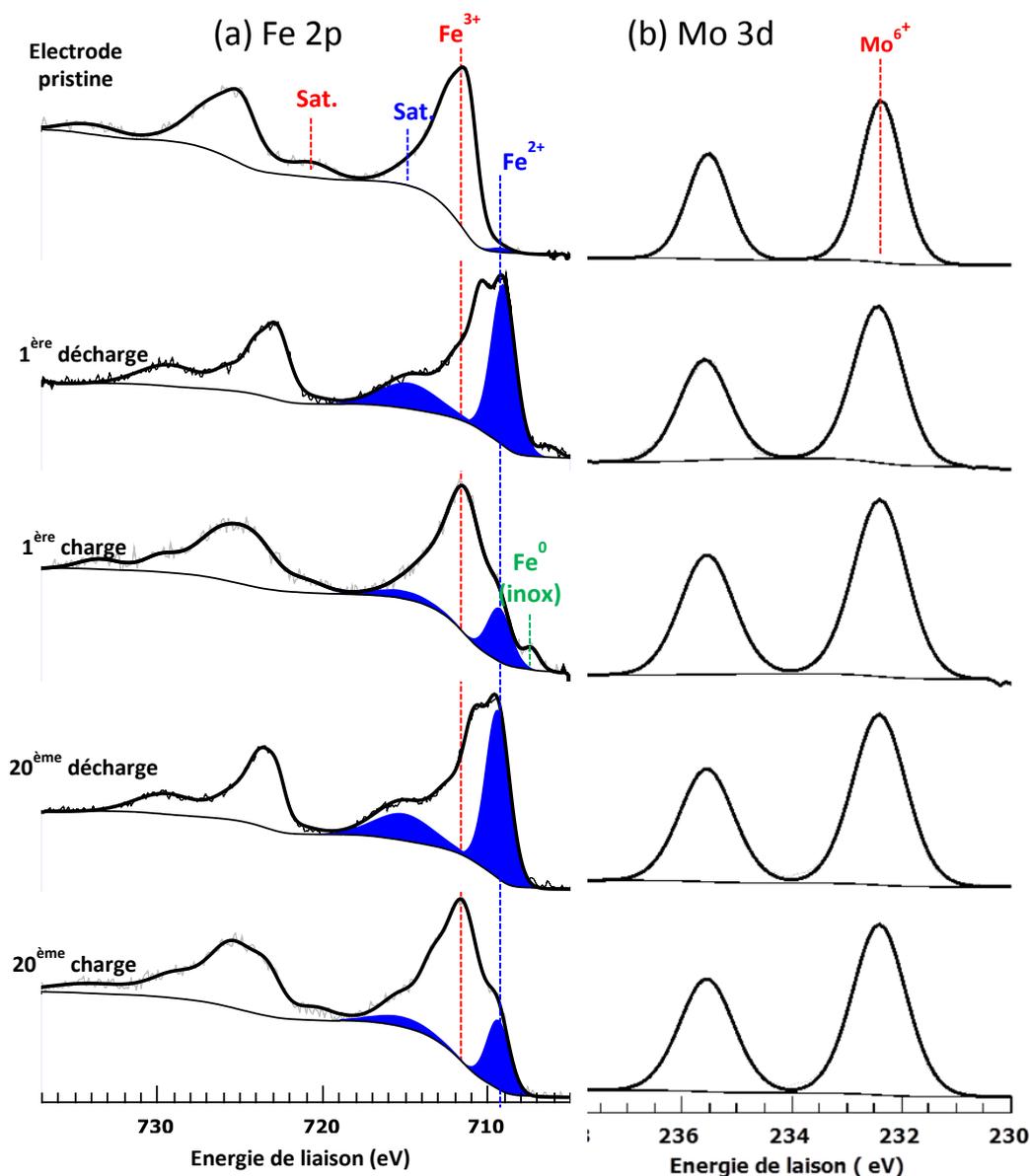


Figure 57 - Spectres XPS de couches minces décappées de molybdate de fer cyclées face au sodium à différentes étapes de cyclage. Pics (a) du fer Fe2p et (b) du molybdène Mo3d

Les spectres obtenus après décapage indiquent, tant pour l'insertion du sodium que du lithium, que la première décharge correspond à la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Lors de la charge suivante, la majorité du fer réduit est oxydé, mais il demeure du  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette part de fer réduit permet d'expliquer la capacité irréversible apparaissant lors du cyclage de nos couches minces face aux deux alcalins. Nous constatons en effet que cette part d'irréversible est moins importante pour le sodium sur la courbe galvanostatique, ce qui est en accord avec la plus faible portion de fer réduit restant en fin de 1<sup>ère</sup> charge sur le spectre XPS (20,7% de  $\text{Fe}^{2+}$  face au sodium, contre 33,3% face au lithium). Des proportions similaires de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont maintenues après 20 cycles en fin de charge et de décharge, confirmant que le mécanisme d'insertion/désinsertion du sodium et du lithium n'évolue pas notablement lors des cycles

suivants. Cette conservation des mécanismes est cohérente avec la bonne tenue en cyclage observée précédemment.

La plupart des spectres du molybdène Mo 3d sont semblables, indiquant que le molybdène est présent à l'état d'oxydation (VI) et n'est pas affecté lors du cyclage dans la fenêtre de potentiel choisie. Toutefois, le spectre correspondant à l'électrode décapée en fin de première décharge face au lithium fait apparaître du Mo<sup>+4</sup> réduit. Ce résultat est surprenant, au vu du profil électrochimique ne faisant apparaître qu'une étape, attribuée à la réduction du fer. L'intensité des pics du Mo<sup>+4</sup> diminue lors du décapage, indiquant que le molybdène réduit est présent uniquement en surface des couches minces. La présence de Mo<sup>+4</sup> est également détectée sur l'électrode en fin de 1<sup>ère</sup> charge avant décapage, mais en proportion plus faible et n'apparaît plus après décapage. Nous attribuons la présence de cette faible quantité de molybdène réduit à la formation en début de cyclage d'une couche sur-lithiée en extrême surface de l'électrode. Après 20 cycles, aucune trace de Mo<sup>+4</sup> n'est détectée, indiquant que ce phénomène se limite au premier cycle. Face au sodium, on confirme que le molybdène ne participe pas aux processus d'oxydo-réduction dans la fenêtre de potentiel choisie [2 - 3,2 V vs Na<sup>+</sup>/Na], aucune évolution notable des pics du molybdène n'étant observée.

Notre étude électrochimique de la comparaison de l'insertion du sodium et du lithium dans les couches minces de molybdate de fer, s'appuyant sur les caractérisations complètes par spectroscopie XPS, a fait l'objet d'une publication.<sup>138</sup>

Ces résultats, formulés comme hypothèse mais jamais décrits dans la littérature auparavant, permettent de confirmer le processus redox mis en jeu, avec les demi-réactions impliquant l'oxydoréduction du fer :



<sup>138</sup> R. Grissa *et al.* 'An X-ray photoelectron spectroscopy study of the electrochemical behaviour of iron molybdate thin films in lithium and sodium cells'. *Journal of Power Sources.* (soumis)

## II.5. Etude approfondie de l'insertion du sodium

L'insertion du sodium étant décrite de manière succincte (et parfois contradictoire) dans la littérature au début de nos travaux, nous avons donc mené une étude approfondie sur des couches minces cyclées afin d'appréhender leurs évolutions morphologiques, structurales et électrochimiques.

### II.5.1. Evolution morphologique des couches minces lors du cyclage

La morphologie de couches minces en fin de décharge et de charge face au sodium a été observée par microscopie électronique à balayage, lors du 1<sup>er</sup> cycle et du 20<sup>ème</sup> cycle (Figure 58). Bien que les électrodes en couche mince aient été rincées (dans de la DMC car le solvant de l'électrolyte est un mélange EC:DMC 1:1) et métallisées, il n'a pas été possible d'obtenir une meilleure résolution. La morphologie des couches minces évolue légèrement en cours de cyclage, les grains apparaissant gonflés en fin de décharge, comblant davantage l'espace inter-grains. Il apparaît également que les électrodes ne sont pas endommagées après 20 cycles, la morphologie étant quasi inchangée par rapport à celle obtenue lors du 1<sup>er</sup> cycle.

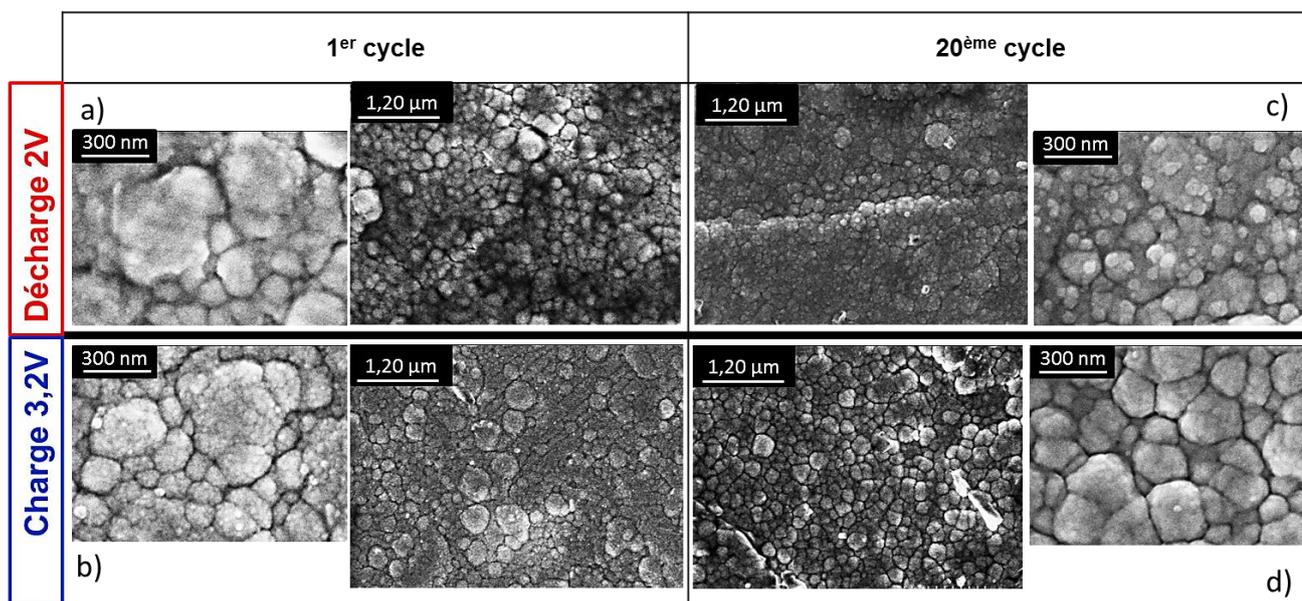


Figure 58 - Evolution de la morphologie des couches minces lors de l'insertion du sodium. Clichés MEB lors du 1er cycle en fin de décharge (a) et de charge (b) et après 20 cycles (c) et (d)

### II.5.2. Etude structurale

Comme indiqué précédemment, l'évolution structurale du molybdate de fer lors de l'insertion du sodium est insuffisamment décrite dans la littérature, nous allons donc tenter d'apporter de nouveaux éléments afin d'élucider ce mécanisme. Une seule étude aborde cette problématique, en se basant sur des diffractogrammes RX *ex situ* enregistrés à partir d'électrodes massives, à différentes étapes de la charge et la décharge<sup>125</sup>. Les résultats indiquent que le processus est monophasé, les pics de diffraction se décalant simplement vers les bas angles lors de l'insertion du sodium, ce qui est cohérent avec l'augmentation du volume de la maille liée à l'insertion des ions sodium. Toutefois, les auteurs décrivent la structure initiale du molybdate de fer comme étant orthorhombique alors que le diffractogramme présenté (dans les *supplementary informations* de la réf. <sup>125</sup>) présente un pic non indexé qui est caractéristique de la phase monoclinique. Les auteurs montrant que l'insertion (et la désinsertion) du sodium suit un processus monophasé, la phase  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  est ainsi également décrite comme orthorhombique.

Dans le cadre de nos travaux, les expériences réalisées sur les couches minces ont été complétées par des analyses sur des électrodes composites de matériau massif (avec liant et carbone), permettant selon la technique de caractérisation d'augmenter la résolution (notamment pour la DRX) et pouvant servir de référence.

### II.5.3. Comparaison des propriétés électrochimiques d'électrodes massives et déposées en couches minces

La courbe galvanostatique obtenue lors du cyclage une électrode composite massive est légèrement différente de celle obtenue avec une électrode en couche mince (Figure 59). En effet, pour l'électrode composite, la courbe de tension est composée de deux pseudo-plateaux pouvant indiquer le déroulement d'une réaction biphasée, séparés par une portion oblique indiquant une étape intermédiaire monophasée. Ces étapes apparaissent à l'identique en charge et en décharge, ce qui rappelle les deux étapes mises en évidence par la voltampérométrie cyclique réalisée avec une couche mince. La valeur de capacité atteinte est plus élevée avec l'électrode composite qu'avec l'électrode en couche mince et correspond à l'insertion effective de 2 ions sodium par unité formulaire avec une capacité irréversible bien plus faible (Figure 59 a). En revanche, la polarisation est plus faible, pour la couche mince. Pour faciliter la comparaison, les capacités ont été normalisées sur la Figure 59 b.

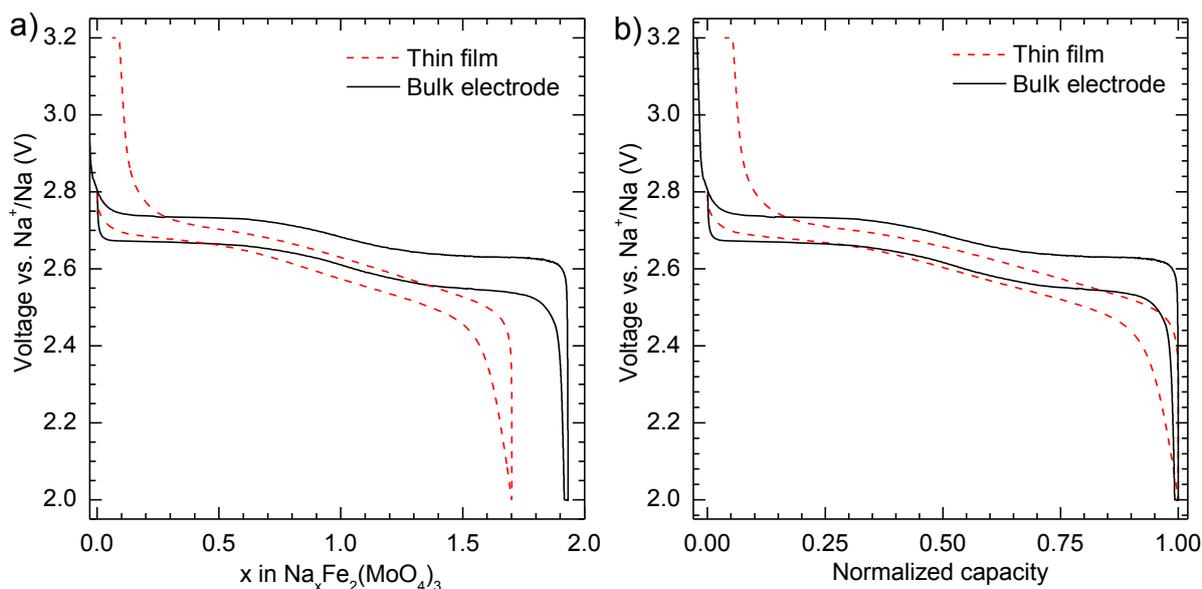


Figure 59 - Comparaison de l'insertion du sodium dans une électrode de molybdate de fer massive et en couche mince données brutes (a) et normalisées (b) (cyclage galvanostatique - C/20)

La présence des plateaux lors du cyclage en électrode composite nous interroge quant au mécanisme effectivement mis en jeu lors de l'insertion du sodium pour les couches minces. Afin de vérifier le caractère biphasé ou monophasé lors de l'insertion du sodium pour une électrode en film mince, une étude cinétique par titration galvanostatique intermittente (GITT) a été menée. Cette technique consiste à appliquer du courant pendant un temps donné (ce qui constitue un incrément de charge), suivi d'une période de relaxation, qui permet à la concentration en sodium dans le matériau (et donc au potentiel d'électrode) de s'équilibrer. Cela permet d'obtenir une courbe d'équilibre galvanostatique et de caractériser la cinétique de diffusion des ions alcalins dans l'électrode, selon le temps nécessaire pour que le système retourne à l'équilibre.

La courbe galvanostatique est présentée sur la Figure 60, accompagnée du tracé des courbes de pseudo-équilibre (tension de circuit ouvert) obtenues en sélectionnant les points de potentiel d'équilibre. La capacité en décharge a été normalisée pour correspondre à la capacité obtenue en charge et faciliter ainsi la lecture de la courbe de pseudo-équilibre.

L'allure inclinée de la courbe de pseudo-équilibre confirme le mécanisme monophasé pour une électrode en couche mince, contrairement à ce que la courbe galvanostatique d'une électrode massive semble indiquer. Ainsi, l'utilisation d'une couche mince entraîne une modification du processus électrochimique, probablement en raison de la plus faible cristallinité du matériau (empêchant la formation d'un front de phase).

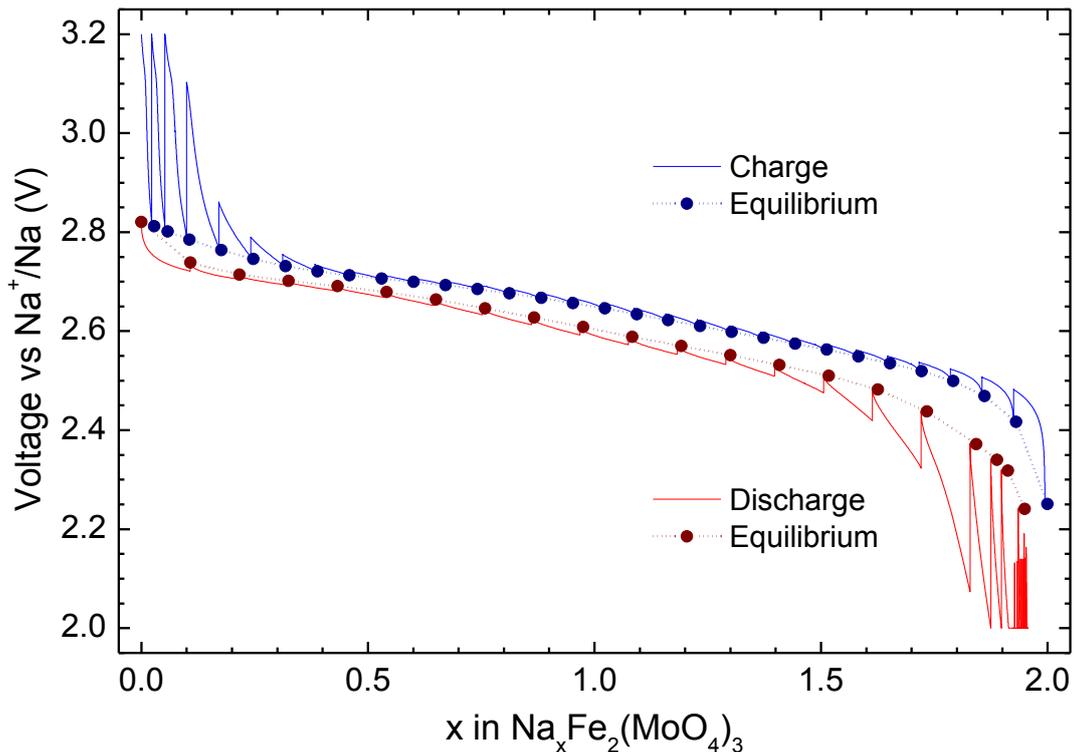


Figure 60 - Courbes de GITT et de pseudo-équilibre d'une électrode de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  en couche mince

Le faible écart de potentiel entre les courbes de pseudo-équilibre et de GITT confirme la faible polarisation lorsque le molybdate de fer en couche mince est cyclé face au sodium.

#### II.5.4. Analyses ex situ : DRX et spectroscopie Raman

Afin de caractériser l'évolution structurale d'électrodes de molybdate de fer en couche mince et massive lors de l'insertion du sodium, des analyses *ex situ* ont été menées par diffraction des rayons X. Nous avons utilisé des électrodes dont le cyclage a été interrompu en fin de première décharge (à un potentiel de 2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), que nous avons rincées puis disposées dans des cellules étanches adaptées permettant l'acquisition de diffractogrammes pour des échantillons sensibles à l'air.

Sur la Figure 31 sont tracés les diffractogrammes des électrodes composite et en couche mince du molybdate de fer en fin de décharge et ceux des électrodes non cyclées utilisées comme référence. Le diffractogramme de la couche mince déchargée a été enregistré en incidence rasante, une configuration mieux adaptée aux couches minces, car le faisceau de rayons X permet de sonder une quantité plus importante de la couche mince, en évitant la contribution du substrat.

## Chapitre II – Molybdate de fer

Les pics présents sur le diffractogramme de la couche mince du matériau initial se retrouvent sur celui de la couche mince  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , avec un décalage vers les bas angles. Cette observation tend à montrer que la phase insérée et la phase de départ sont isostructurales, l'insertion de 2 ions sodium entraînant un accroissement du volume de la maille (donc des paramètres de maille). La même évolution est observée pour l'électrode massive. Malgré le fait que les pics du diffractogramme sont moins bien résolus avec les couches minces, il semble qu'ils soient superposables avec ceux obtenus avec l'électrode massive.

La bonne résolution obtenue avec le matériau de l'électrode composite (massive) sodée permet d'envisager un affinement de la structure de la phase totalement sodée et ainsi une comparaison avec la structure de la phase initiale. Cet affinement est présenté en fin de chapitre.

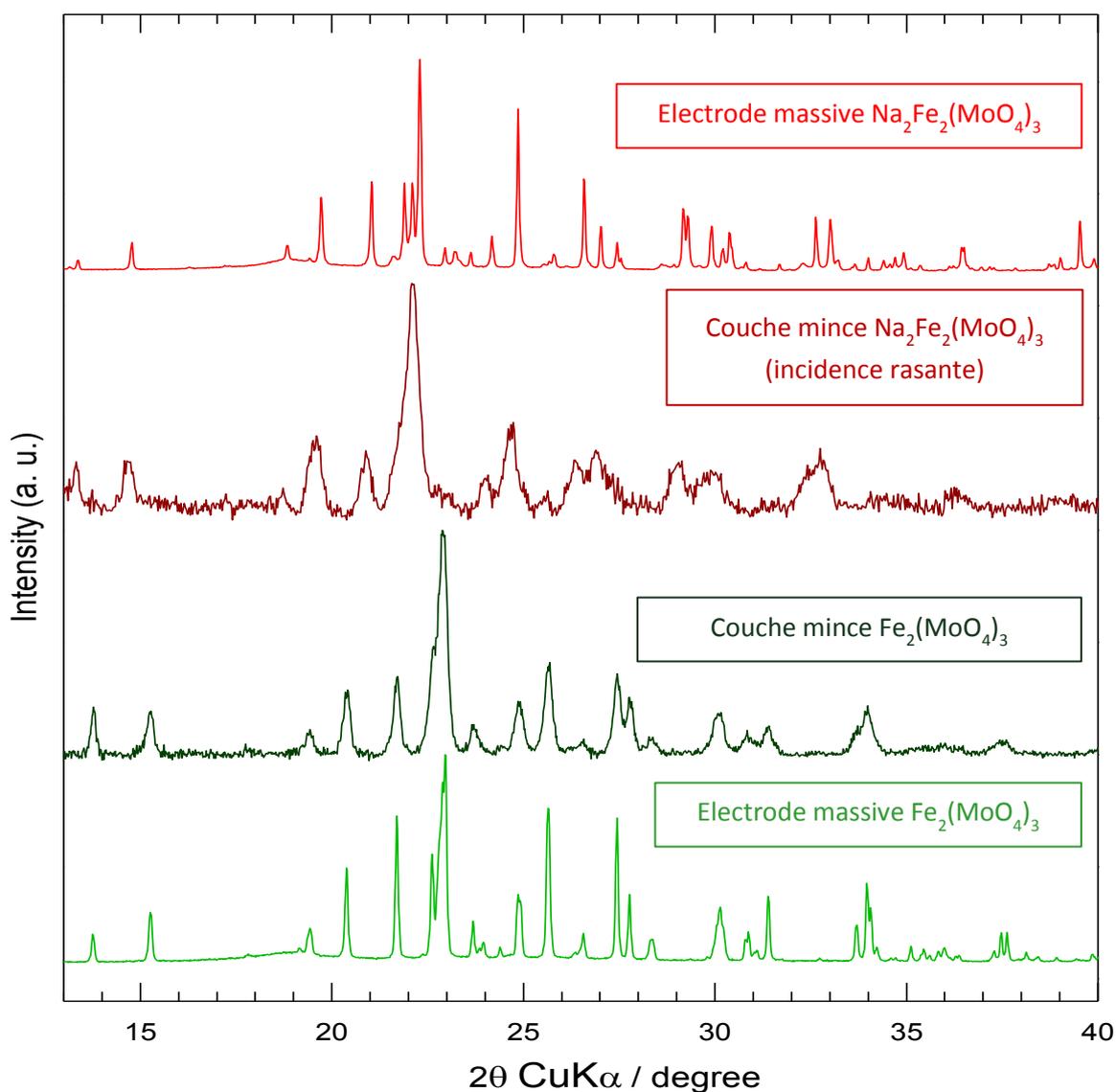


Figure 61 – Comparaison des diffractogrammes RX d'électrodes de molybdate de fer massive et en couche mince, à l'état initial et en fin de décharge face au sodium

Les spectres Raman ont également été enregistrés pour la phase insérée, afin de pouvoir caractériser l'évolution de la structure lors de l'insertion du sodium dans le molybdate de fer. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 62, en comparaison des spectres de la phase initiale (sous forme massive et de couche mince). De manière similaire à ce qui a été observé sur les diffractogrammes RX, le signal obtenu pour la couche mince insérée correspond fidèlement à l'enveloppe du spectre de la phase insérée en électrode massive, ce qui confirme que les modifications structurales sont identiques sur poudre et en couche mince. Les spectres Raman de la phase insérée, en comparaison de ceux correspondant à la phase  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , montrent que les liaisons Mo-O sont modifiées lors de l'insertion du sodium.

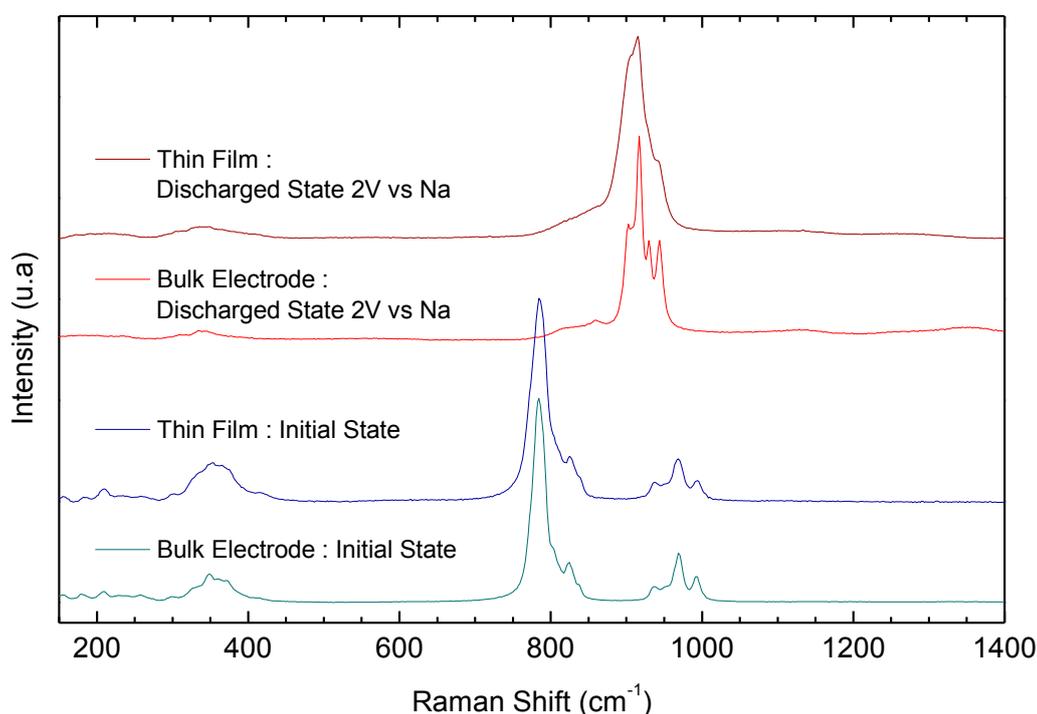


Figure 62 - Spectres Raman des échantillons  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  en électrode massive et film mince

Ces analyses par spectrométrie Raman n'ayant jamais été réalisées auparavant sur la phase insérée  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , et la simulation de spectres Raman nécessitant des calculs complexes, les pics obtenus ne peuvent être attribués avec certitude. Les pics apparaissant pour la phase insérée se situent entre  $900$  et  $950\text{ cm}^{-1}$ , or, aucun mode de vibration des molybdates mixtes de fer, de nickel, ou de chrome partiellement sodés rapportés par Khozhevnikova et Imekhenova ne se situe dans cette gamme<sup>139, 140</sup>. Ces composés cristallisent cependant selon des groupes d'espace différents du molybdate de fer de structure monoclinique.

<sup>139</sup> N. M. Kozhevnikova and A. V. Imekhenova, 'Interactions in the Subsolidus Region of the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{NiMoO}_4$ - $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  System', *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54, no. 4 (2009): 638-43.

<sup>140</sup> N.M. Kozhevnikova and A.V. Imekhenova, 'Subsolidus Phase Relations in the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{CoMoO}_4$ - $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  System', *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54, no. 11 (2009): 1835-38.

## Chapitre II – Molybdate de fer

Zhou *et al* se sont également intéressés à l'évolution du spectre Raman du molybdate de fer lors de l'insertion du sodium et du lithium (Figure 63). Les spectres enregistrés sur des électrodes déchargées sont moins résolus que ceux obtenus dans notre étude (Figure 62), mais indiquent le décalage de la bande de vibration principale vers les valeurs plus élevées de nombre d'onde (pour nos échantillons la nouvelle bande de vibrations se situe à des valeurs plus hautes, entre 900 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces spectres, bien que présentant des massifs plutôt que de véritables pics, témoignent toutefois que l'évolution structurale est semblable lors de l'insertion du sodium et du lithium comme le montre les similitudes entre les profils des spectres des 2 phases insérées, ce que nous avons également obtenu (en enregistrant le spectre Raman d'électrodes de  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ).

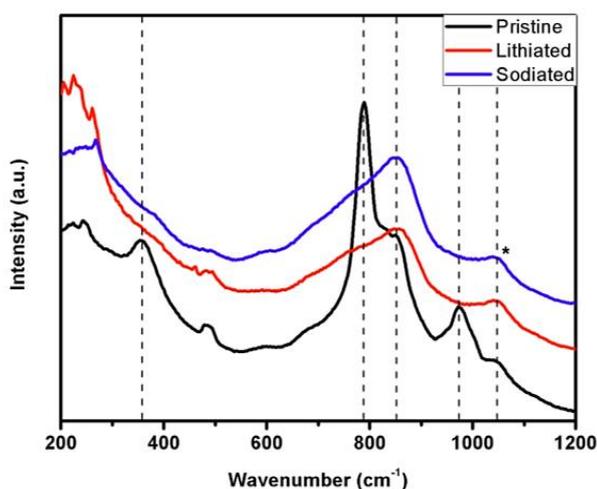


Figure 63 - Spectres Raman du molybdate de fer et des phases insérées au Na et au Li obtenus par Zhou et al.

Les auteurs commentent principalement l'élargissement des raies, qu'ils attribuent à une modification de la répartition de la densité électronique dans le matériau lors de l'insertion des ions alcalins, qui interagissent avec les atomes d'oxygène présents dans la structure, limitant ainsi l'intensité des vibrations des liaisons Mo-O. Au vu du décalage plus important des pics, mais surtout de leur finesse (pour les électrodes massives), observés pour nos échantillons, nous supposons que ces nouvelles raies sont probablement attribuables à de nouveaux modes de vibration.

En complément des analyses menées par spectroscopie XPS présentées précédemment, nous avons caractérisé la phase insérée sous ces deux formes (couches mince et électrode massive) par spectroscopie Mössbauer, pour approfondir l'étude des processus redox et de l'évolution structurale lors de l'insertion du sodium.

### II.5.5. Analyse ex situ : spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer obtenu pour l'électrode massive en fin de décharge face au sodium (Figure 64) est sensiblement différent du spectre de la poudre initiale présenté précédemment. En effet, la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  provoque l'apparition d'un double pic (valeur de l'éclatement quadripolaire plus forte) avec un déplacement isomérique de 1,17 mm/s (décalage par rapport à l'origine). Il subsiste une faible proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  non réduit (10%), probablement due à une réoxydation avant le démontage de la pile bouton. Contrairement à ce qui était attendu, il est nécessaire de considérer 2 sites distincts pour le  $\text{Fe}^{2+}$ , en proportions proches de  $\frac{1}{3} : \frac{2}{3}$  pour affiner le spectre obtenu. Les données de cet affinement (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur à mi-hauteur) sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

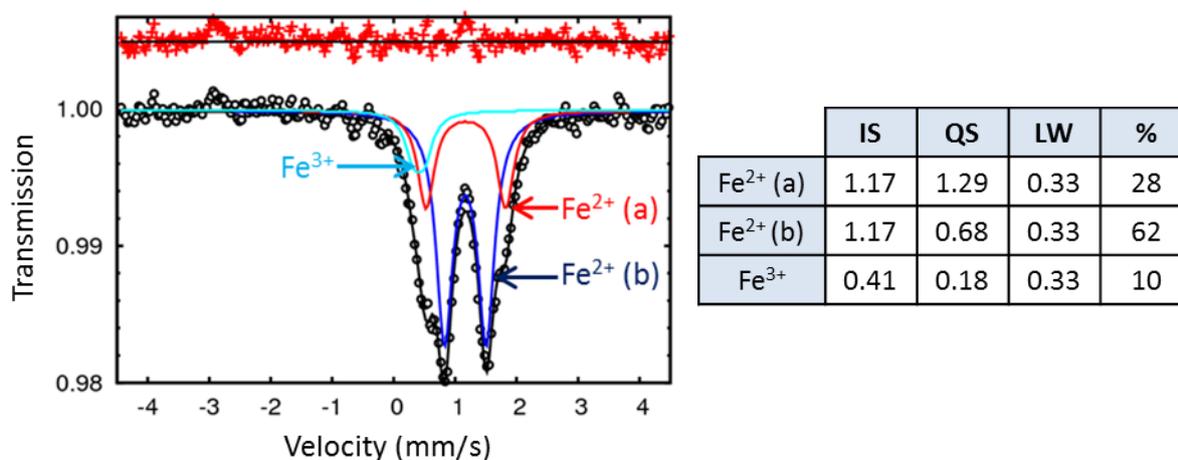


Figure 64 - Spectre Mössbauer d'une électrode composite massive de molybdate de fer déchargée face au sodium  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et affinement des différentes contributions (IS = déplacement isomérique, QS = éclatement quadripolaire, LW = largeur à mi-hauteur, % = quantité de l'espèce dans le matériau)

Aucune étude similaire n'a été menée sur le molybdate de fer déchargé face au sodium. Il est cependant possible de trouver des composés présentant des compositions voisines. Ainsi, le sulfate de fer sodé  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  présente également 2 sites pour le fer, légèrement différents de par l'agencement des ions sodium dans la structure (Figure 65)<sup>141</sup>. En effet, la représentation structurale fournie par les auteurs montre un positionnement différent du sodium par rapport aux tétraèdres  $\text{SO}_4$ .

<sup>141</sup> P. Barpanda et al., 'A 3.8-V Earth-Abundant Sodium Battery Electrode', *Nature Communications* 5 (2014).

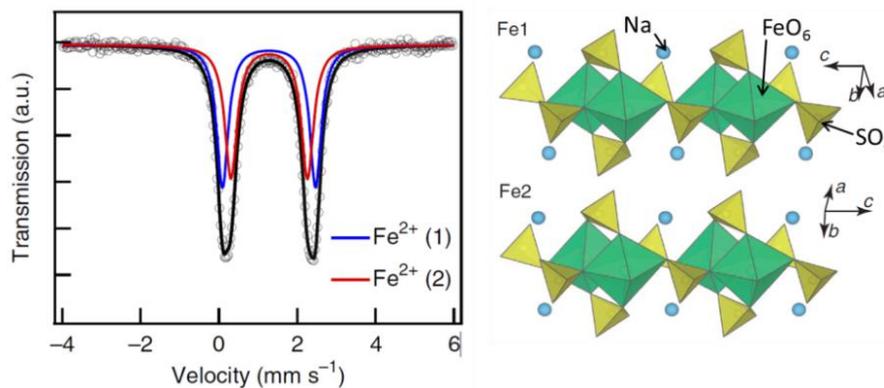


Figure 65 - Spectre Mössbauer et éléments structuraux du composé  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ <sup>24</sup>

Le spectre obtenu avec une couche mince déchargée face au sodium (Figure 66) est similaire à celui obtenu avec l'électrode composite. Ainsi, deux contributions distinctes pour le  $\text{Fe}^{2+}$  sont également présentes, dans des proportions proches de  $\frac{1}{3} : \frac{2}{3}$ . Toutefois, il nous a fallu modifier quelque peu les paramètres pour pouvoir affiner convenablement ce spectre. En effet, si la contribution (a') peut être affinée avec des paramètres proches de ceux obtenus pour la contribution (a) de l'électrode composite massive, la seconde contribution du  $\text{Fe}^{2+}$  (b') présente des valeurs différentes de déplacement isomérique et d'éclatement quadripolaire. Comme dans le cas de l'électrode massive, une quantité proche de 10% de  $\text{Fe}^{3+}$  est détectée dans la couche mince.

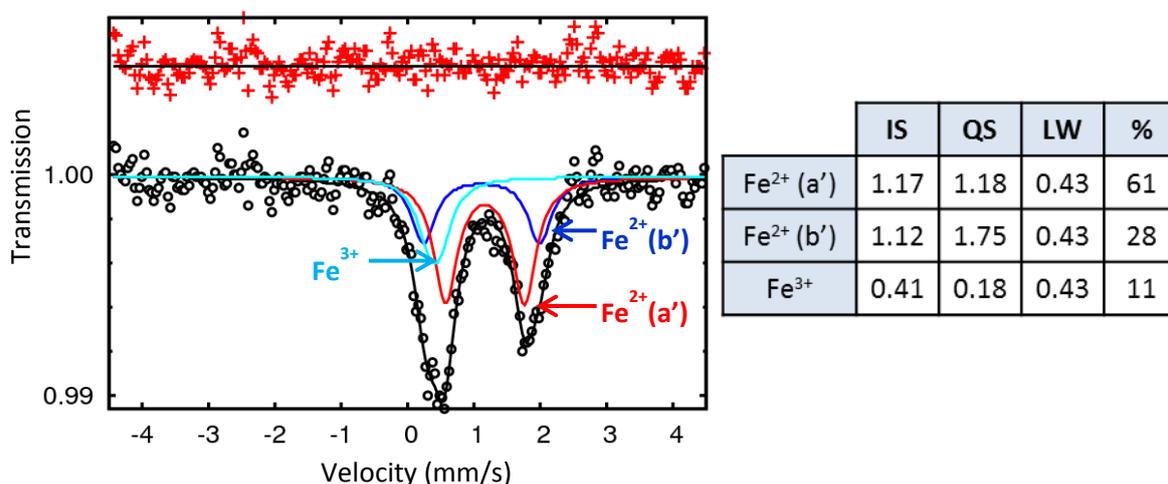


Figure 66 - Spectre Mössbauer d'une couche mince de molybdate de fer déchargée face au sodium  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et affinement des différentes contributions

En fin de première charge, nous avons pu vérifier que l'ensemble du fer réduit est oxydé de nouveau (Figure 67), ce qui confirme que la présence de fer (II) en fin de charge observée lors de l'étude par spectroscopie XPS se limite à l'extrême surface de l'échantillon. En effet, la spectroscopie Mössbauer permet d'accéder à l'intégralité du volume du matériau.

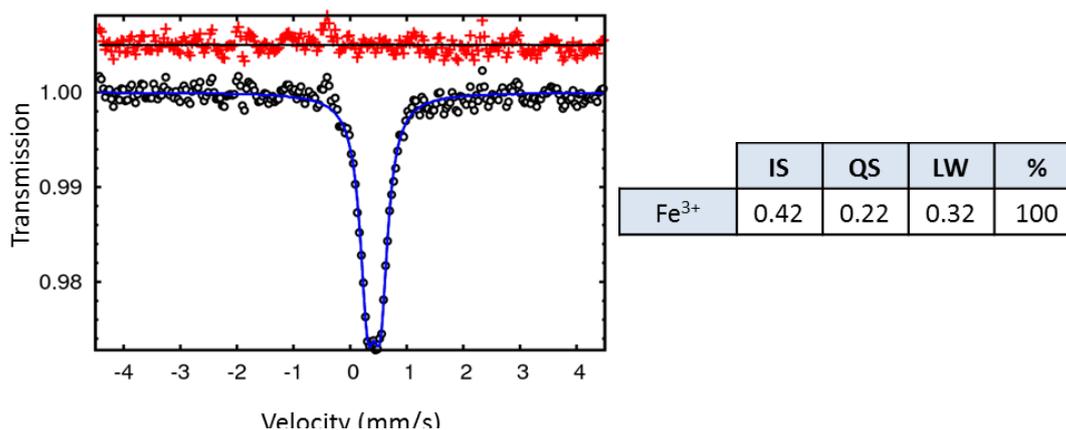


Figure 67 - Spectre Mössbauer d'une couche mince de molybdate de fer chargée face au sodium et affinement des différentes contributions

A partir des analyses effectuées par DRX, spectroscopies Raman et Mössbauer nous pouvons établir plusieurs conclusions importantes et inédites :

- Les composés sodés  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  préparés électrochimiquement à partir d'une électrode composite ou en couche mince présentent des structures semblables
- La structure de la phase sodée  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  semble proche de celle de la phase de départ, avec un accroissement notable des paramètres de maille (traduit par le décalage des pics de DRX vers les bas angles).
- La phase insérée  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  présente 2 types d'environnement pour le fer (II) selon les simulations réalisées sur les spectres Mössbauer sur électrode massive et couche mince.

En tenant compte de ces conclusions, nous avons tenté de proposer un affinement de la structure de la phase insérée  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , à partir du diffractogramme de l'électrode massive, qui est mieux résolu.

### II.5.6. Tentative de résolution de la structure de la phase insérée

#### $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

A partir des conclusions précédentes, nous avons commencé l'affinement de la structure de la phase insérée en prenant le même groupe d'espace que celui du molybdate de fer :  $P2_1/a$ . Par la méthode de Le Bail, les paramètres structuraux ont pu être affinés, sans tenir compte des positions atomiques (Figure 38). Le diffractogramme peut donc être indexé en considérant le système  $P2_1/a$ , et les paramètres de maille:  $a = 16,115 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,522 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,717 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 125,39^\circ$  ( $\chi^2 = 9,71$ ). Ces paramètres conduisent à une augmentation de 8,6% du volume de la maille.

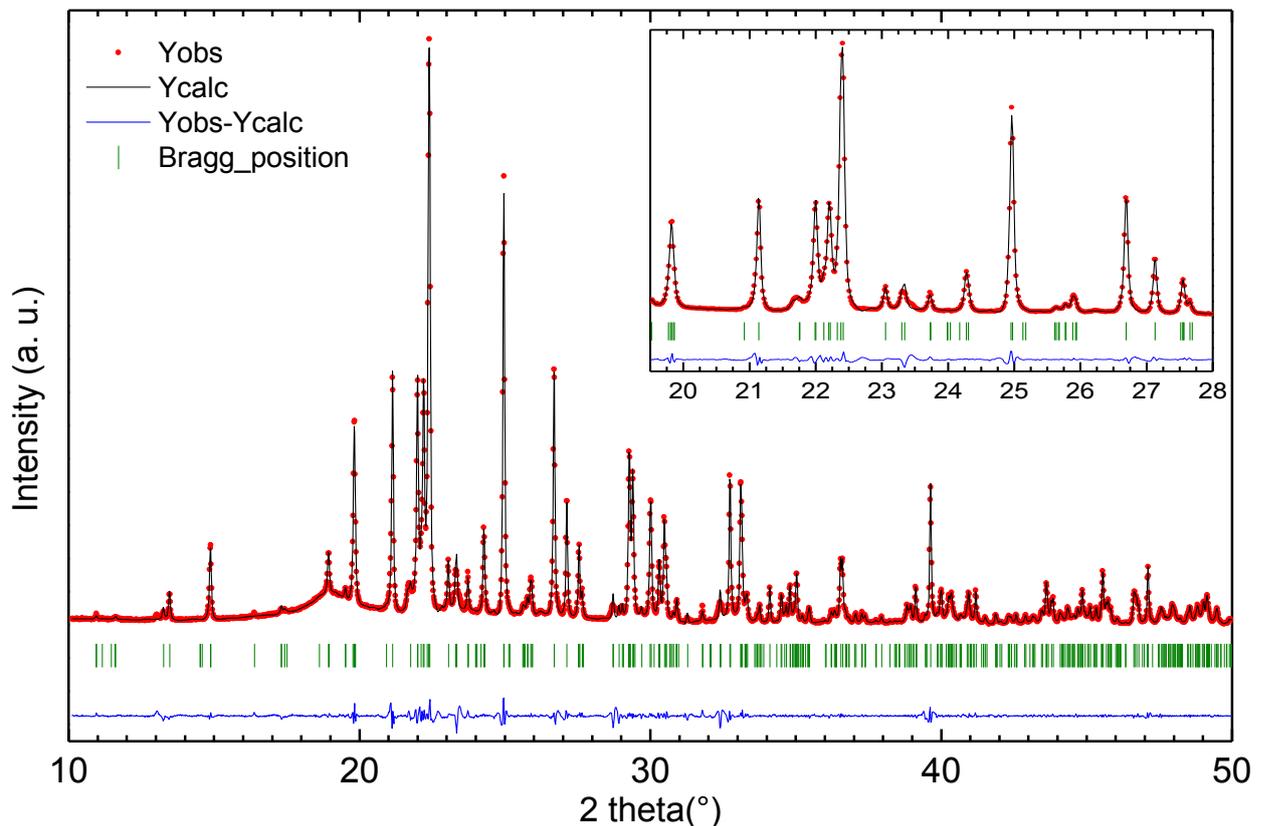


Figure 68- Affinement par la méthode Le Bail (Profile Matching) du diffractogramme obtenu sur une électrode composite massive déchargée face au sodium ( $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ )

Pour le positionnement des atomes, plusieurs options sont possibles. L'augmentation de chacun des paramètres de maille restant raisonnable, nous pouvons supposer que les positions des atomes de fer, molybdène et oxygène sont proches de celles de la phase initiale, les distances interatomiques Mo-O et Fe-O demeurant suffisamment courtes pour établir des liaisons. Nous avons donc repris les valeurs des positions atomiques de la structure du molybdate de fer, avec les nouveaux paramètres de maille pour débuter l'affinement de la phase insérée au sodium. Or, la structure du  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  présente de larges cavités pouvant accueillir des ions sodium en différents sites, et aucun autre composé ne présente une composition proche avec le groupe d'espace  $P2_1/a$  qui pourrait nous servir de référence. Plusieurs hypothèses ont donc été formulées pour le positionnement du sodium dans cette structure. Il est aussi à noter que, contrairement au lithium qui possède une faible densité électronique, le sodium possède un nuage électronique suffisamment important pour avoir une influence notable sur l'interaction des rayons X avec la structure du matériau dans laquelle il est présent et donc sur le diffractogramme RX correspondant.

La première possibilité explorée a consisté de placer les ions sodium au centre de ces cavités, au sein des tunnels parallèles à l'axe b. Cet arrangement, représenté sur la Figure 69, n'a toutefois pas conduit à des affinements satisfaisants du diffractogramme de la phase insérée, laissant penser que les ions sodium doivent être plus des atomes de la structure hôte.

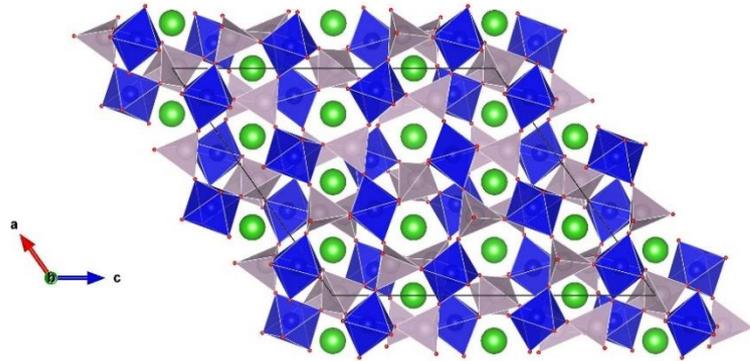


Figure 69 - Représentation de la structure du  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  selon la 1<sup>ère</sup> hypothèse

Dans un second temps, nous avons fait l'hypothèse que les ions sodium sont localisés dans des sites équivalents aux sites occupés par les ions lithium dans  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , comme représenté sur la Figure 70.

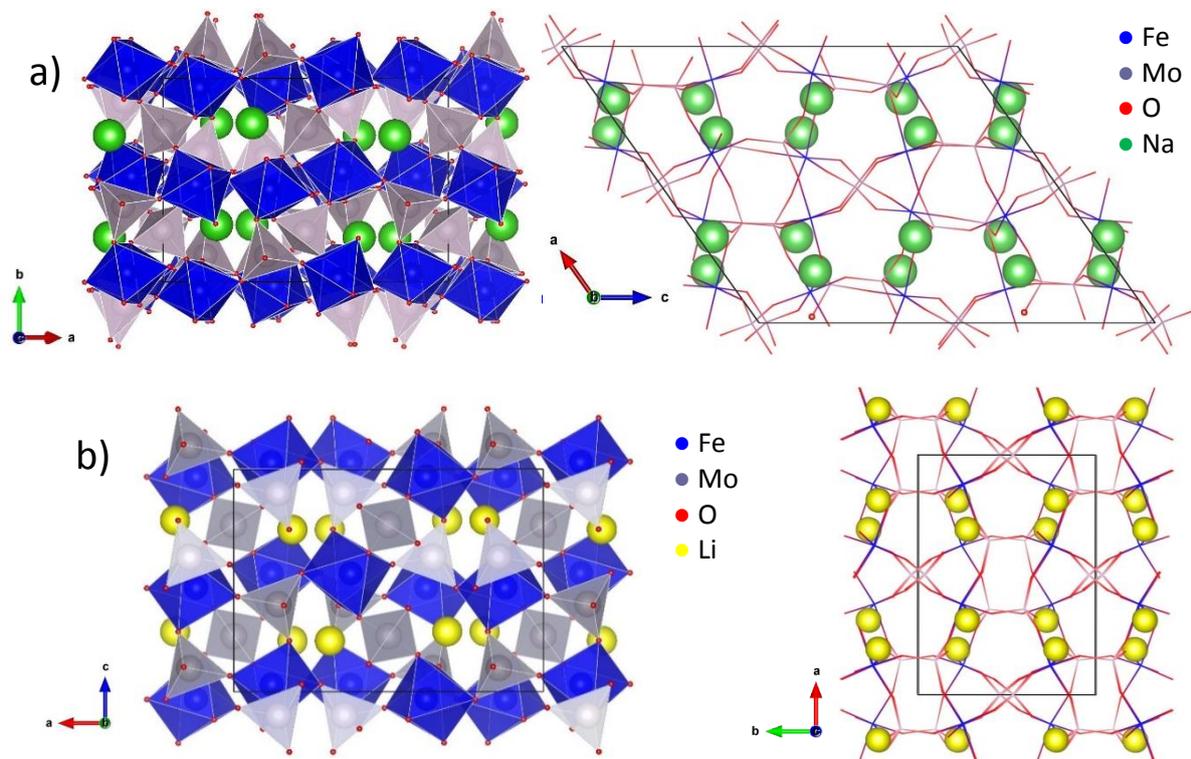


Figure 70 – (a) Structure du  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  selon la seconde hypothèse, avec un positionnement du sodium inspiré de la structure du (b)  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  présenté de manière similaire

Cette seconde hypothèse nous a permis de simuler un diffractogramme (avec le logiciel Diamond) proche de celui obtenu expérimentalement (Figure 71). Il apparaît en effet que l'ensemble des réflexions présentes sur le diagramme simulé sont présentes sur notre diffractogramme expérimental. Aucun pic additionnel, pouvant témoigner de la présence d'une impureté, n'est visible.

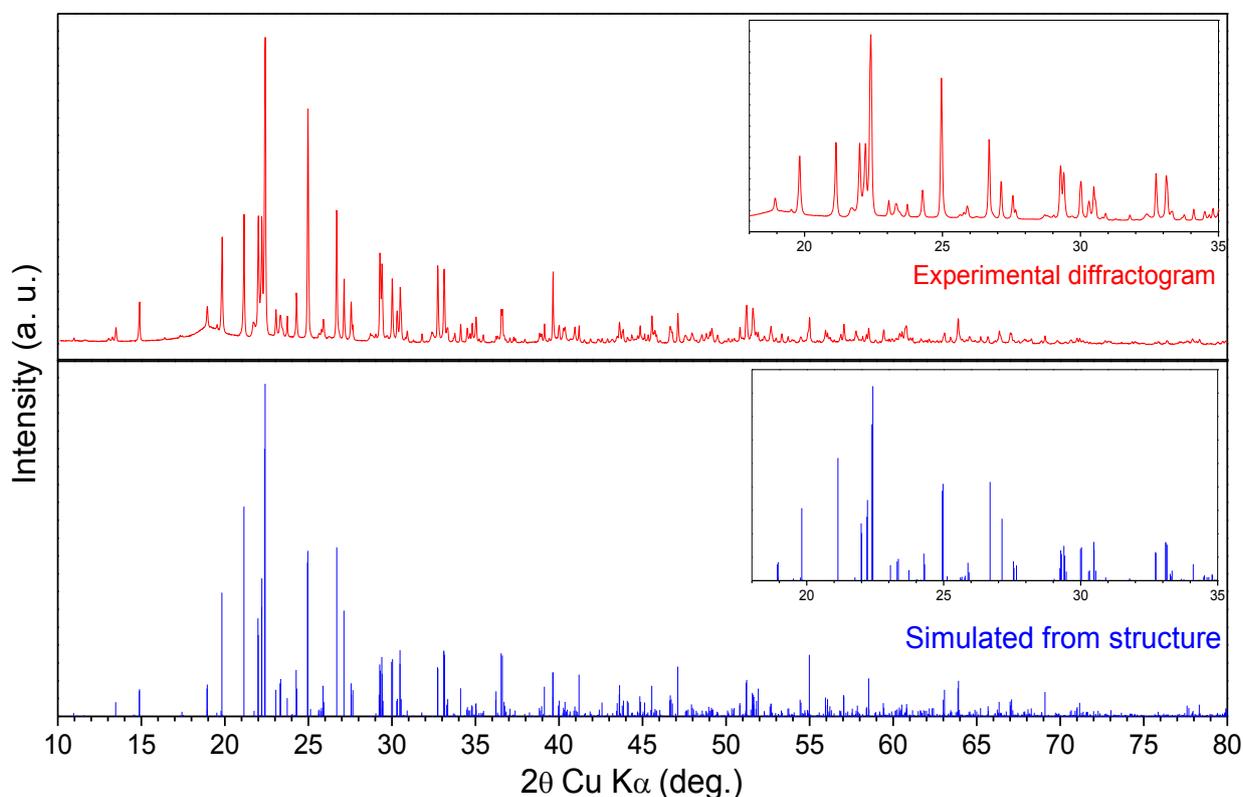


Figure 71 - Comparaison du diffractogramme expérimental ( $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  électrode composite) simulé par le logiciel Diamond pour la structure du  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  selon la seconde hypothèse.

Plusieurs tentatives d'affinement par la méthode de Rietveld ont été conduites pour cette structure, mais les valeurs des facteurs de mérite obtenus ne sont pas très satisfaisantes, malgré la correspondance constatée avec la structure proposée. Le diffractogramme expérimental a été réalisé avec une électrode composite contenant également du carbone et un liant polymère, cyclée en pile-bouton. Les difficultés rencontrées lors de l'affinement peuvent provenir de la contribution de ces additifs. Un exemple d'affinement est présenté sur la Figure 72.

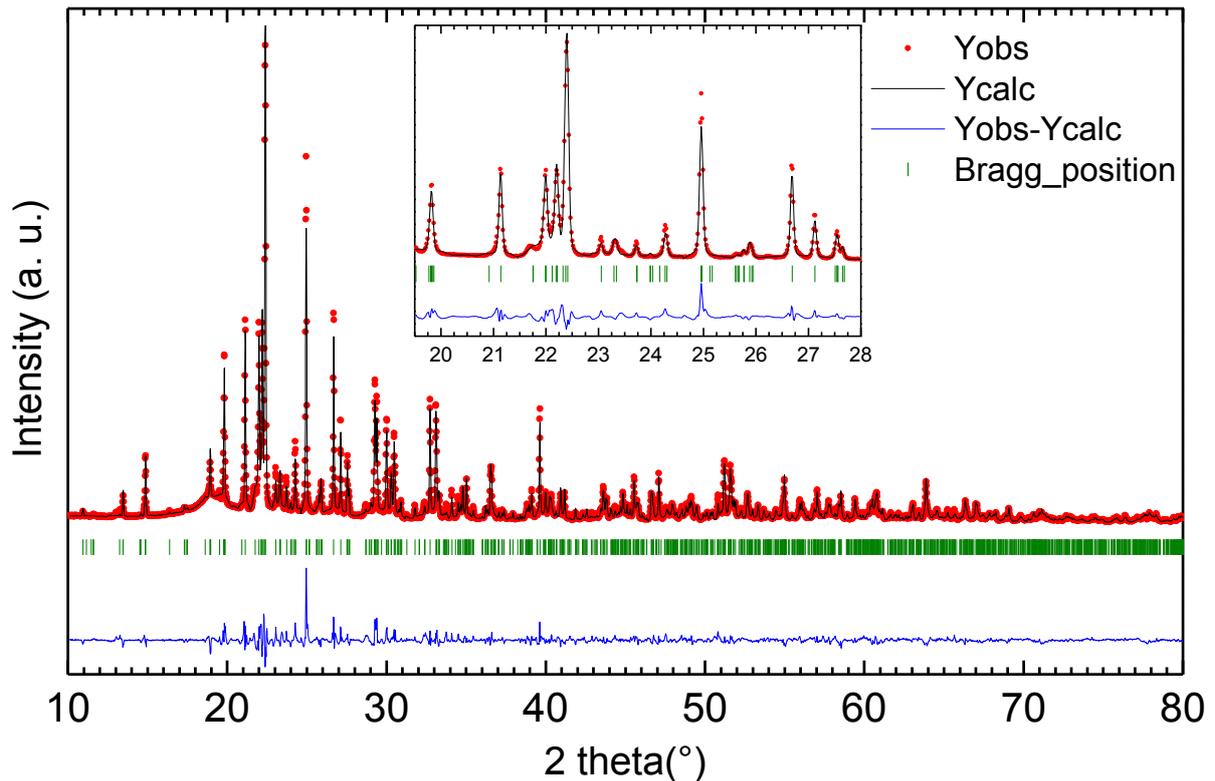


Figure 72- Affinement par la méthode Rietveld du diffractogramme obtenu sur une électrode composite massive déchargée face au sodium ( $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) –  $\chi^2=46$

Il n'a pas été possible d'obtenir un bon facteur d'accord lors de cet affinement. Ceci peut être en partie dû à la présence de possibles orientations préférentielles et d'occupations variées rendant la simulation difficile. Par ailleurs, en raison du nombre élevé d'atomes d'oxygène par maille, l'affinement des positions atomiques a fréquemment divergé. La position des atomes d'oxygène a donc été bloquée, tandis que l'ensemble des autres positions atomiques a pu être affiné.

Bien que notre affinement ne soit pas totalement abouti, il semble que la structure de la phase sodée ait peu évolué. Ainsi, les structures du molybdate de fer et de la phase insérée au sodium  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  semblent pouvoir être avec le même groupe d'espace et présentent des positions atomiques proches expliquant la similitude entre les diffractogrammes expérimentaux. Les ions sodium se placent dans des sites semblables à ceux occupés par les ions lithium dans le  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , sans induire le réarrangement structural observé pour la phase lithiée. Cette similitude d'environnement des atomes peut expliquer le lien entre les spectres Raman des phases insérées. Toutefois, l'existence de 2 sites pour le fer réduit dans la structure  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  demeure inexpiquée. Selon notre description, 4 sites sont nécessaires pour décrire l'emplacement du fer dans la maille de la phase insérée (comme pour la phase de

## Chapitre II – Molybdate de fer

départ), la symétrie  $P2_1/a$  permettant de générer le reste des positions équivalentes. L'existence de ces 4 positions, qui varient légèrement pendant l'affinement, peut participer à l'explication de l'observation de 2 sites pour le fer réduit. Pourtant, nous n'avons pas été en mesure de dégager clairement 2 groupes de 2 positions pouvant correspondre à ces sites. Le fait que notre affinement ne soit pas finalisé rend difficile l'attribution des différents sites du fer et ne permet pas de clairement définir les deux groupes de sites.

Une publication très récente, par Zhou *et al.* explore l'insertion du lithium et du sodium au sein du molybdate de fer massif, du point de vue structural notamment<sup>142</sup>. Grâce à une étude par DRX *in situ* (dont les résultats sont semblables à ceux obtenus dans une autre étude récente par un autre groupe<sup>143</sup>), les auteurs confirment le caractère monophasé du cyclage face au sodium, alors que le cyclage face au lithium est biphasé, conduisant à la formation de la phase orthorhombique  $Li_2Fe_2(MoO_4)_3$ . Les auteurs proposent une structure de la phase sodée  $Na_2Fe_2(MoO_4)_3$ , à partir de calculs DFT (ou théorie de la fonctionnelle de la densité), à partir du groupe d'espace P1 et en décrivant 152 positions atomiques. Toutefois, les affinements de données obtenues par diffraction des neutrons ne sont pas parfaits. En observant les valeurs proposées pour les positions atomiques, nous avons pu remarquer un certain ordre et des redondances pouvant traduire l'existence de symétries (quand le groupe d'espace P1 n'en présente aucune). En effet, il nous a été possible de générer l'ensemble des atomes décrits dans cette publication en employant le groupe d'espace  $P2_1/a$  et en sélectionnant astucieusement les atomes pour éviter les redondances engendrées par les réflexions. Ainsi, le nombre de positions atomiques nécessaires pour décrire la maille est divisé par 4. Il faut en outre inverser les paramètres selon les directions b et c et la valeur de  $\gamma$  donnée par les auteurs correspond à la valeur de  $1-\beta$  que nous avons obtenu. Ainsi, en portant un regard critique sur ces résultats récents de la littérature, il nous a été possible de retrouver la description présentée précédemment, qui est proche de celle à laquelle nous avons aboutie. Malgré l'absence de conclusion en ce sens, cette étude apporte des éléments renforçant nos résultats cristallographiques. Les auteurs présentent un autre affinement des données de diffraction des neutrons en utilisant un groupe d'espace  $P2_1/c$ , mais en omettant la position des ions sodium, car leur contribution au signal est trop faible.

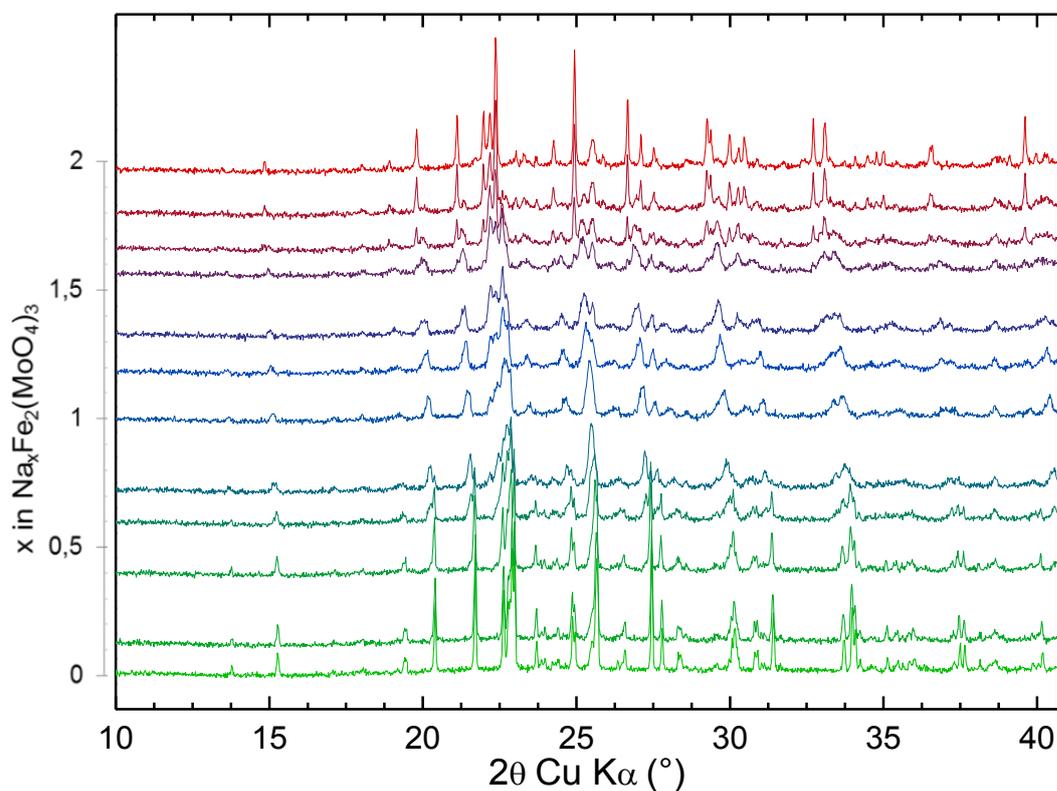
---

<sup>142</sup> S. Zhou et al., 'Influence of Rotational Distortions on Li<sup>+</sup>- and Na<sup>+</sup>-Intercalation in Anti-NASICON Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>', *Chemistry of Materials* 28, no. 12 (2016): 4492–4500.

<sup>143</sup> J. Sheng et al., 'Graphene Wrapped NASICON-Type Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Nanoparticles as a Ultra-High Rate Cathode for Sodium Ion Batteries', *Nano Energy* 24 (2016): 130–38.

### II.5.7. Analyse par DRX *in situ*

Afin de mieux suivre les évolutions structurales lors de l'insertion, nous avons conduit des expériences par diffraction RX *in situ* en cyclage sur une électrode composite. Malgré les difficultés expérimentales rencontrées car la capacité obtenue pour l'électrode était plus faible que celle obtenue lors du cyclage en pile-bouton, nous sommes parvenus à acquérir les diffractogrammes correspondant à l'insertion du sodium en première décharge (Figure 73). De manière similaire à une caractérisation par GITT, lors de cette expérience, un incrément de courant correspondant à un régime de C/20 est appliqué pendant 1h20 (l'insertion est divisée en 15 segments). Les diffractogrammes présentés ont été enregistrés après arrêt du courant pendant 4h afin de permettre une relaxation suffisante du système électrochimique. Certains diffractogrammes ne sont pas exploitables, en raison de la mauvaise qualité des données électrochimiques enregistrées.



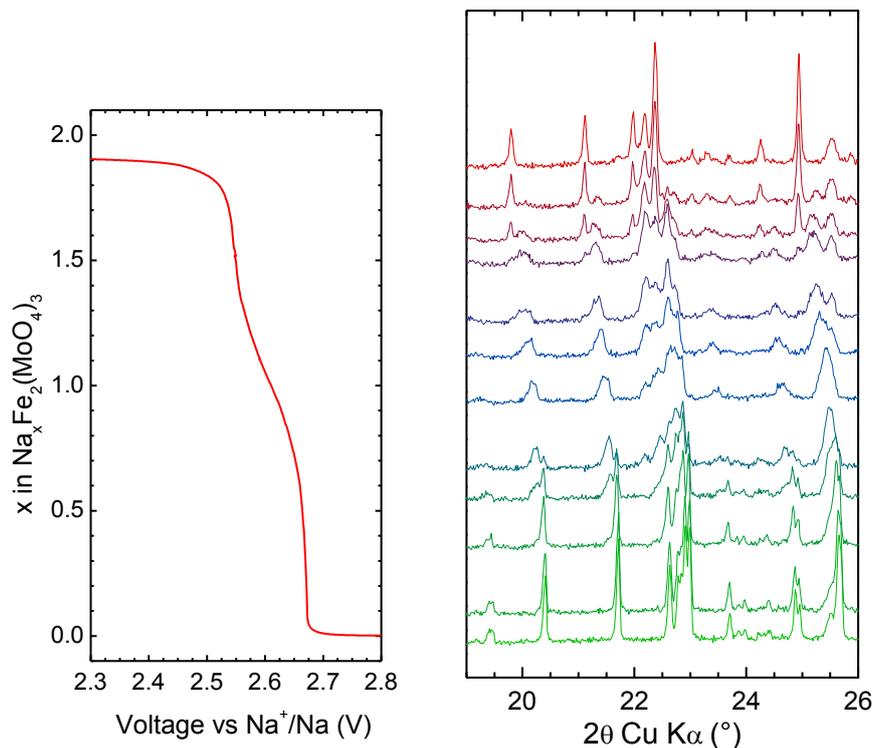


Figure 73 - Evolution de la structure du molybdate de fer lors de l'insertion du sodium par DRX in situ (électrode composite massive) – La courbe électrochimique est celle obtenue sur une électrode cyclée en pile bouton.

Les diagrammes obtenus en début et en fin de décharge correspondent bien aux diffractogrammes obtenus en cyclage *ex situ*. Au cours de la décharge, nous observons un déplacement progressif de la plupart des pics vers les bas angles, notamment pour les compositions  $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  avec  $0,5 < x < 1,5$ , indiquant un comportement monophasé pour cette gamme de compositions. En dehors de cet intervalle, le caractère monophasé de la réaction est moins flagrant et il semble même, au vu de la disparition de certains pics, simultanément à la croissance d'autres pics, que l'insertion du sodium pour les compositions  $0,0 < x < 0,5$  et  $1,5 < x < 2,0$  présente un caractère biphasé (plus facilement visible sur l'encart de la Figure 73 concentré sur les pics les plus intenses). Ce résultat est cohérent avec le profil de la courbe électrochimique en décharge obtenu pour une électrode composite massive cyclée en pile bouton qui indique clairement la présence de deux plateaux dans ces domaines de composition (Figure 74). Les diffractogrammes correspondant aux compositions  $0,5 < x < 1,5$  sont caractérisés par des pics élargis, indiquant une certaine amorphisation de la phase formée. Au sein du domaine de potentiel correspondant, le décalage des pics a réellement lieu, montrant que cette phase mal cristallisée insère le sodium selon une réaction monophasée, comme le confirme l'allure de la courbe de cyclage galvanostatique. Les profils de la courbe de cyclage galvanostatique et de sa dérivée pourraient suggérer l'existence d'une phase intermédiaire dans la gamme de composition  $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  avec  $0,5 < x < 1,5$ , comme évoqué lors du cyclage

voltampérométrie des couches minces de molybdate de fer face au sodium. Cependant, les diffractogrammes correspondant ne sont pas suffisamment bien résolus pour pouvoir conclure quant à l'existence et la structure d'une telle phase, jamais décrite dans la littérature.

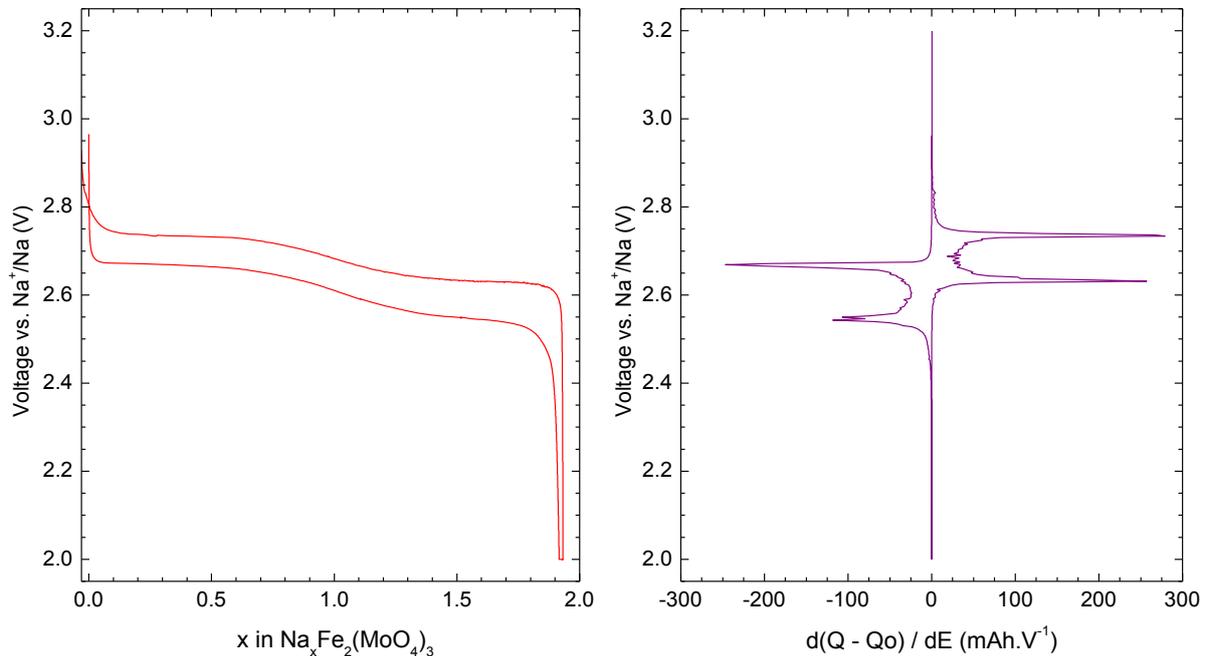


Figure 74 - Profil galvanostatique (1er cycle - C/20) d'une électrode massive composite de molybdate de fer face au sodium (cyclage réalisé en pile-bouton). La courbe présentant la dérivée de la capacité en fonction de la tension est présentée pour mieux marquer la présence des étapes biphasées.

Ainsi, selon nos résultats, le mécanisme d'insertion en électrode massive ne semble pas se limiter à un mécanisme monophasé, contrairement à ce qui est évoqué dans la plupart des études portant sur le molybdate de fer. Toutefois, comme établi précédemment, ce caractère n'apparaît pas lors du cyclage de l'électrode en couche mince.

## II.6. Etude des propriétés électrochromes du molybdate de fer

La plus apparente des évolutions se produisant lors de l'insertion du sodium est visible à l'œil nu, puisque nous pouvons constater le changement de coloration des couches minces passant d'une teinte irisée à l'état initial, à une couleur rougeâtre pour les couches minces de la phase insérée Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, puis une teinte jaune uniforme lors du retour à l'état oxydé (Figure 75).

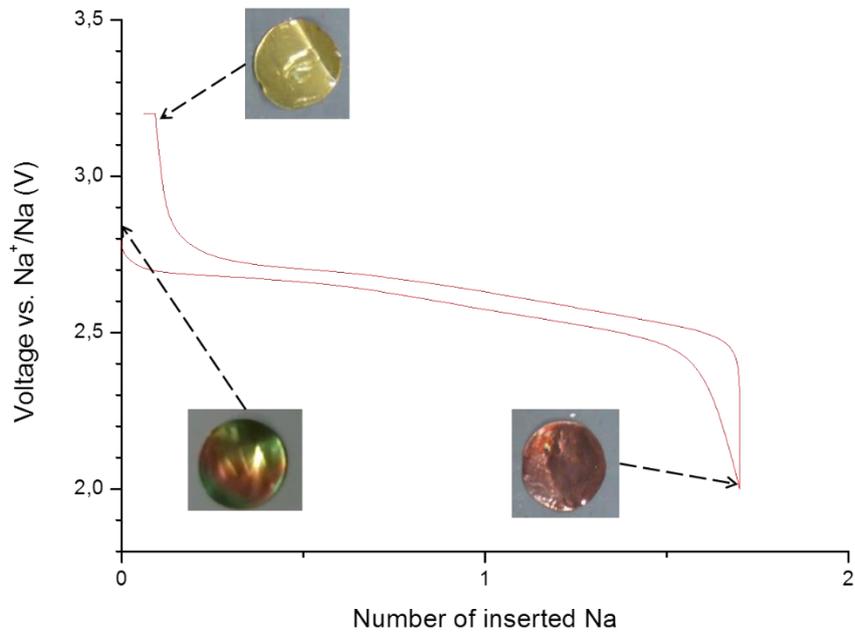


Figure 75 - Photographies de couches minces de molybdate de fer à différents états du cyclage face au sodium

Nous faisons ici un aparté pour préciser que les propriétés électrochromes de ce matériau, jamais étudiées jusqu'à présent, ont fait l'objet d'une étude plus détaillée, en collaboration avec M. Da Rocha et A. Rougier du groupe 1 de l'ICMCB. Des couches minces de molybdate de fer ont donc été déposées sur substrat ITO (oxyde d'indium-étain) et cyclées avec un électrolyte lithié (0.3M LiTFSI dans du BMITFSI) par voltampérométrie cyclique pour étudier l'influence de l'insertion du lithium.

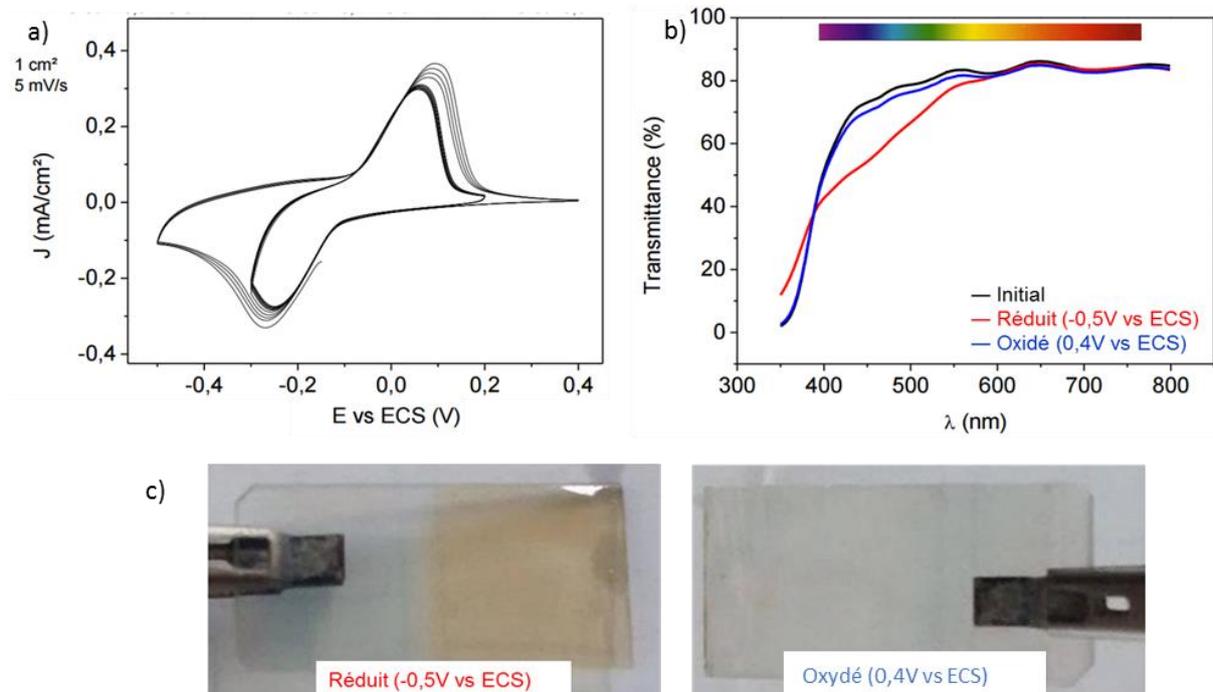


Figure 76 - Cyclage voltampérométrique (a), spectres en transmittance à différents états de charge (b) et photographies correspondantes d'une électrode de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  déposée sur ITO (c) (électrolyte 0.3M LiTFSI dans BMITFSI, électrode de Pt)

Dans la fenêtre de potentiel employée [-0,5 V ; 0,4 V vs ECS] (ou [2,8 V ; 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ]), il nous a été possible de confirmer la modification de coloration de la couche mince selon son potentiel. En fin de réduction, le film présente une teinte ocre, comme en témoigne l'évolution du spectre en transmittance (Figure 76). L'intérêt de l'emploi éventuel du molybdate de fer comme matériau électrochrome réside dans l'absence de matériau inorganique présentant cette couleur à l'heure actuelle. Toutefois, son utilisation dépendra d'une contre-électrode de coloration adaptée.

## II.7. Etude électrochimique d'empilements tout-solide

### $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{LiPON}/\text{Li}$

Si l'absence d'électrolyte solide en couche mince conducteur des ions sodium ne nous a pas permis de procéder à la fabrication de microbatteries tout solide au sodium à partir du molybdate de fer, nous avons pu l'intégrer comme matériau d'électrode positive dans des empilements tout-solide au lithium  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{LiPON}/\text{Li}$ . Les dépôts de LiPON et de Li ont été réalisés en collaboration avec J.-M. Boissel (CEA LITEN). Les microbatteries obtenues présentent une polarisation accrue par rapport aux caractérisations électrochimiques conduites en électrolyte liquide. La capacité obtenue est réduite par rapport à celle obtenue avec électrolyte solide, mais la tenue en cyclage est satisfaisante.

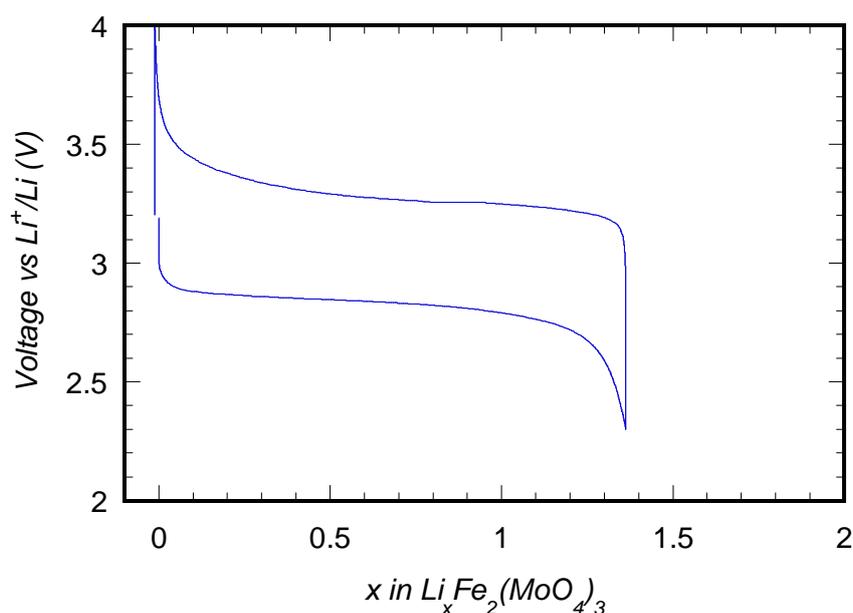


Figure 77 – Courbe de 1<sup>er</sup> galvanostatique de microbatterie  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{LiPON}/\text{Li}$

## II.8. Conclusion et perspectives

Dans cette partie de notre étude, nous sommes parvenus à synthétiser une cible de molybdate de fer et à l'employer pour procéder au dépôt de couches minces. **L'optimisation des paramètres de dépôt** (puissance, pression totale, pression partielle d'oxygène) nous a permis d'obtenir des couches minces stœchiométriques pures pour des couches déposées avec les conditions [2 Pa, 5% O<sub>2</sub>, 95% Ar, 60 W]. Après avoir étudié l'influence de la température de recuit sur la cristallinité, nous avons pu obtenir des couches minces de molybdate de fer bien cristallisées présentant la même structure que la poudre de départ. En couplant les spectroscopies XPS et Mössbauer, nous avons mis en évidence les différences d'environnement chimiques du fer entre l'extrême surface et le volume des couches minces.

Les **caractérisations électrochimiques** en pile-bouton avec un électrolyte liquide ont permis de mettre en évidence les différences de comportements des électrodes de molybdate de fer en couche mince lors de l'insertion du lithium et du sodium. Le processus électrochimique face au sodium implique 2 réactions monophasées en décharge et en charge, tandis que l'insertion et la désinsertion du lithium sont régies par une réaction biphasée unique. Les tenues en cyclage des électrodes en couches minces sont satisfaisantes face aux deux alcalins, les mécanismes de réaction n'évoluant pas sur une vingtaine de cycles. Dans les fenêtres de potentiel choisies, nous avons confirmé que les processus électrochimiques du cyclage face au lithium et au sodium impliquent uniquement la réduction et l'oxydation du fer.

Outre la comparaison des réactions se produisant selon l'alcalin employé, notre étude a permis d'approfondir le **mécanisme d'insertion du sodium** dans le matériau, en couche mince et en électrode massive. Nous avons pu ainsi mettre en évidence une différence de profil électrochimique, montrant l'influence du mode de préparation et de la cristallinité de l'électrode sur les mécanismes réactionnels. Il est intéressant de constater que, malgré ces différences, jamais mises en évidence auparavant, les diverses techniques de caractérisations employées indiquent que la phase Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> formée en fin de décharge est quasi identique avec les deux configurations. En complément des couches minces, l'emploi d'électrodes massives nous a permis de caractériser la phase sodée avec une résolution accrue, notamment pour la structure de ce composé, non résolue dans la littérature.

Nous prévoyons d'approfondir l'étude cristallographique de l'insertion du sodium dans le molybdate de fer, afin de finaliser la résolution de la structure du composé Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et de confirmer l'existence de la phase Na<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0,5 < x < 1,5). L'étude des propriétés électrochromes de couches minces de Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sera également complétée.





# Chapitre III - Bismuth

---



Nous avons étudié le bismuth et les alliages  $\text{Na}_x\text{Bi}$  (et  $\text{Li}_x\text{Bi}$ ) dans l'optique de développer des matériaux pouvant être utilisés comme électrode négative et présentant une capacité importante. En premier lieu, nous avons optimisé les conditions de dépôt afin de préparer des couches minces de bismuth peu rugueuses. Selon la littérature, la rugosité de surface est particulièrement importante pour les dépôts de bismuth préparés par pulvérisation cathodique. Dans l'objectif de réaliser à terme des empilements tout solide, il est indispensable de limiter la rugosité afin d'améliorer la qualité de l'interface électrode/électrolyte. Les caractérisations physico-chimiques des couches minces obtenues sont ensuite présentées. Finalement, ces dépôts ont été utilisés comme électrode en pile-bouton pour en tester les performances électrochimiques face au sodium et au lithium. Une seconde partie de notre étude est dédiée à la synthèse des alliages sodés  $\text{Na}_3\text{Bi}$  et  $\text{NaBi}$ . En effet, ces matériaux pourraient permettre la réalisation d'accumulateurs sodium-ion.

## III.1. Etude bibliographique

### III.1.1. Généralités sur le bismuth

Le bismuth est un semimétal appartenant à la 15<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique et pouvant réagir avec le lithium et le sodium selon des réactions d'alliage. Les diagrammes binaires Na-Bi et Li-Bi, mettent en évidence l'existence de composés définis  $\text{LiBi}$ ,  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ,  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  (Figure 78 et Figure 79). Ces composés présentent tous une température de fusion plus élevée que le *solder reflow* (procédé de brasure à refusion des composants utilisé en microélectroniques pour leur intégration sur le circuit imprimé), ce qui constitue un avantage pratique notable par rapport à une électrode négative de lithium métallique.

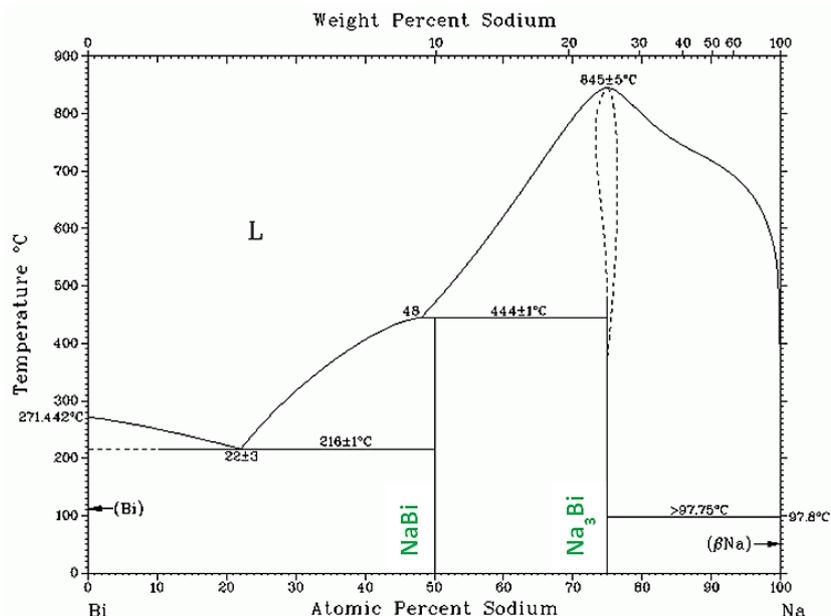


Figure 78 - Diagramme binaire Bi-Na<sup>144</sup>

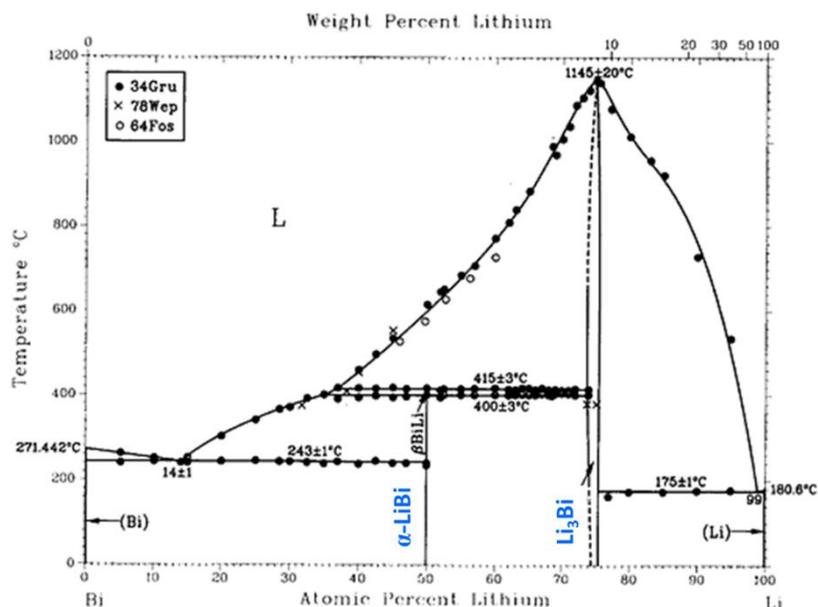


Figure 79 - Diagramme binaire Bi-Li<sup>145</sup>

A partir du Bi, la formation du composé  $\text{Na}_3\text{Bi}$  correspond à une capacité théorique de 385 mAh/g ou  $3765 \text{ mAh/cm}^3$  avec une expansion volumique de 250 %. Bien que la capacité massique du bismuth soit plus faible que celles des éléments proches formant un alliage avec le sodium, comme l'antimoine (600 mAh/g), le plomb (495 mAh/g) ou l'étain (847 mAh/g), sa capacité volumique est proche de celle de ces éléments<sup>146</sup>. Dans le cadre du développement d'électrodes en couche mince pour application en microbatterie, la capacité volumique est un

<sup>144</sup> J. Sangster and A. D. Pelton, 'The Bi-Na(Bismuth-Sodium) System', *Journal of Phase Equilibria* 12, no. 4 (1991): 451-456.

<sup>145</sup> J. Sangster and A. D. Pelton, 'The Bi-Li (Bismuth-Lithium) System', *Journal of Phase Equilibria* 12, no. 4 (1991): 447-450.

<sup>146</sup> M. Dahbi et al., 'Negative Electrodes for Na-Ion Batteries', *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, no. 29 (2014): 15007.

critère plus pertinent que la capacité massique. De plus, le bismuth présente une toxicité bien plus faible que les métaux lourds ayant une chimie proche.

### III.1.2. Préparation et caractérisation physico-chimique de couches minces de Bismuth

Différentes techniques de dépôt ont été employées pour réaliser des couches minces de bismuth, comme l'évaporation<sup>147</sup>, l'électro-dépôt<sup>148</sup>, le dépôt par ablation laser pulsé (ou PLD)<sup>149</sup>, ainsi que la pulvérisation en mode DC<sup>150</sup> ou RF<sup>151</sup>. Ces travaux visent principalement l'étude des propriétés thermoélectriques (reposant sur la faible conductivité thermique) et magnétiques du semimétal. Pour la pulvérisation cathodique, le bismuth présente la particularité d'avoir l'un des rendements de pulvérisation parmi les plus élevés de tous les éléments (Tableau 9), ce qui rend délicat le contrôle de l'épaisseur des dépôts. A cela s'ajoute la faible température de fusion du bismuth (271°C), qui, conjugué à une forte vitesse de dépôt, facilite l'apparition d'une forte rugosité en surface des couches minces. En effet, il a été montré que la rugosité des dépôts préparés par pulvérisation cathodique augmente avec leur point de fusion et leur vitesse de dépôt.<sup>152</sup>

Matériaux Cible	Å/min	Matériaux Cible	Å/min	Matériaux Cible	Å/min	Matériaux Cible	Å/min
Be	159	Er	881	Rb	4 000	CdS (1010)	2 100
C	40	Hf	590	Y	837	GaAs (110)	1 500
Al	630	Ta	380	Zr	570	GaP (111)	1 400
Si	310	W	340	Nb	390	GaSb (111)	1 700
Ti	336	Re	470	Mo	421	InSb	1 300
V	337	Os	440	Rb	3 997	LiNbO <sub>3</sub>	400
Cr	530	Ir	540	Ru	580	PbTe (111)	3 300
Mn	874	Pt	792	Rh	650	SiC (0001)	320
Bi	8 798	Au	1 553	Pd	1 150	SiO <sub>2</sub>	400
Fe	429	Pb	3 073	Ag	1 833	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129
Co	510	Th	740	Sm	990	Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>	1 290
Ni	570	U	660	Gd	1 027	AZ 1 350 (résine)	231
Cu	818	Sb	3 238	Dy	1 040		
Gc	900	Sn	1 217				

Tableau 9 - Rendement de pulvérisation de différents éléments et composés<sup>153</sup>

<sup>147</sup> Xu Du and A. F. Hebard, 'Large Magnetoresistance of Bismuth/Gold Films Thermally Deposited onto Glass Substrates', *Applied Physics Letters* 82, no. 14 (2003): 2293–95.

<sup>148</sup> F. Y. Yang et al., 'Large Magnetoresistance and Finite-Size Effects in Electrodeposited Single-Crystal Bi Thin Films', *Physical Review Letters* 82, no. 16 (1999): 3328–31.

<sup>149</sup> M. O Boffoué et al., 'Pulsed Laser Deposition of Bismuth in the Presence of Different Ambient Atmospheres', *Thin Solid Films* 322, no. 1–2 (1998): 132–37.

<sup>150</sup> Jen-Hwa Hsu et al., 'Substrate Dependence of Large Ordinary Magnetoresistance in Sputtered Bi Films', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003), 272–276, Part 3 (2004): 1769–71.

<sup>151</sup> Dong-Ho Kim et al., 'Structure and Electrical Transport Properties of Bismuth Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering', *Applied Surface Science* 252, no. 10 (2006): 3525–31.

<sup>152</sup> J. Musil et al., 'Surface Morphology of Sputter Deposited Low Melting Point Metallic Thin Films', *Czechoslovak Journal of Physics* 44, no. 6 (1994): 565–74.

<sup>153</sup> 'Les Dépôts Par Pulvérisation-Cathodique PVD' (Entreprise ACM), accessed 8 July 2016. [www.acm-pvd.com](http://www.acm-pvd.com).

En prévision du développement d'électrodes pour microbatteries, il est important, dans le cadre de notre étude, d'être en mesure d'obtenir des couches minces de bismuth présentant une faible rugosité, afin d'assurer un bon contact entre l'électrode et l'électrolyte solide. Une étude portant sur la rugosité de couches minces déposées par pulvérisation RF a été réalisée par Kim *et al.*, pour des applications thermoélectriques<sup>151</sup>. Grâce à l'apport des microscopies MEB et AFM, les auteurs ont pu mettre en évidence la forte rugosité des couches minces déposées à température ambiante et la possibilité de diminuer cette rugosité en effectuant un recuit à une température modérée (140°C - Figure 80). L'apport d'énergie lors du recuit permet en effet un réarrangement de la microstructure qui conduit à la coalescence des grains, et à une plus grande homogénéité dans la répartition de la taille des grains. Toutefois, une température de recuit trop élevée favorise la croissance de grains plus gros, et augmente considérablement la rugosité.

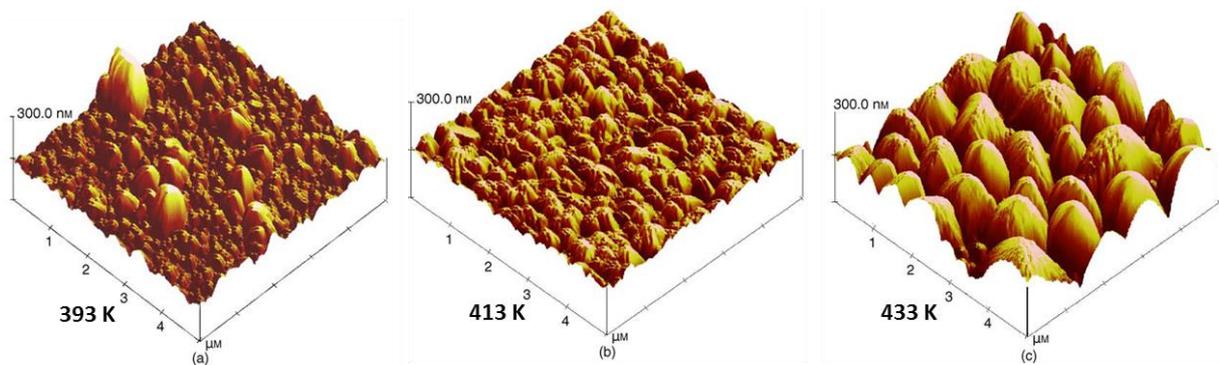


Figure 80 - Images par AFM de la surface de couches minces de bismuth recuites à différentes températures<sup>151</sup>

### III.1.3. Propriétés électrochimiques du Bi

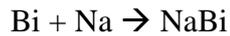
Par rapport aux éléments voisins de la classification périodique (Sn, Sb, ...), il existe relativement peu d'études portant sur le bismuth comme matériau d'électrode pour accumulateur au sodium ou au lithium. L'absence de résultats électrochimiques reportés dans la littérature sur des électrodes massives, non nanostructurées, laisse présumer, comme pour de nombreux matériaux d'alliage et de conversion, qu'il existe des limitations empêchant leur bon fonctionnement. Brousse *et al.* ont ainsi montré que l'emploi d'électrodes nanostructurées face au lithium augmentait notablement la tenue en cyclage en améliorant la diffusion du lithium dans l'électrode<sup>154, 155</sup>. Toutefois, seules des électrodes composites (Bi – graphite – PVDF) présentant de faibles teneurs en bismuth (<12%) présentent une tenue en cyclage satisfaisante.

<sup>154</sup> T Brousse et al., 'Advanced Oxide and Metal Powders for Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries', *Powder Technology*, 3rd French Colloquium on Powder Science & Technology, 128, no. 2-3 (2002): 124-30.

<sup>155</sup> O. Crosnier et al., 'Influence of Particle Size and Matrix in "metal" Anodes for Li-Ion Cells', *Journal of Power Sources*, Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries, 97-98 (2001): 188-90.

Cette limitation semble liée à la forte expansion volumique accompagnant la capacité élevée de ce matériau.

Ellis *et al.* ont été parmi les premiers à présenter les caractérisations électrochimiques du Bi en accumulateur au sodium à température ambiante, au travers d'une étude structurale en DRX *in situ* conduite avec une électrode en couche mince déposée par pulvérisation, cyclée en électrolyte liquide<sup>156</sup>. Le profil de la courbe électrochimique obtenue montre 2 plateaux en décharge correspondant aux réactions biphasées :



comme le confirment les diffractogrammes obtenus à la fin de chaque plateau, même s'il demeure des traces de Bi et de NaBi détectées sur les diffractogrammes (Figure 81). La capacité en première décharge est très proche de la capacité théorique et la polarisation est faible (~0,15V). Toutefois, la publication ne détaille aucunement les paramètres de dépôt, ni les propriétés physicochimiques des couches minces obtenues. Les auteurs mentionnent une particularité du bismuth, à savoir l'absence de décomposition catalytique de l'électrolyte, qui se manifeste lors du cyclage galvanostatique de l'étain face au lithium<sup>157</sup> ou au sodium<sup>158</sup>, et du plomb face au sodium<sup>156</sup>, par l'apparition d'un plateau irréversible supplémentaire à 1,1 V vs Na<sup>+</sup>/Na ou 1,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

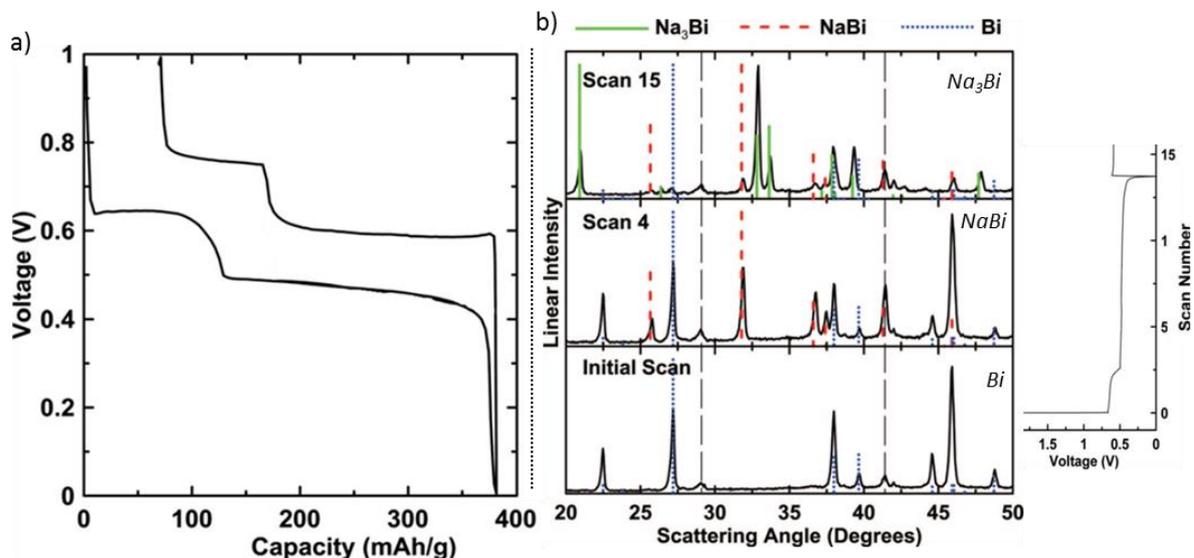


Figure 81 – (a) 1er cycle galvanostatique d'une électrode de bismuth en couche mince (pulvérisation) face au sodium (NaPF6 1M dans EC:DEC 1:1) et (b) diffractogrammes obtenus en fin de charge et de décharge par DRX *in situ* <sup>156</sup>

<sup>156</sup> L. D. Ellis et al., 'In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells', *Journal of the Electrochemical Society* 161, no. 3 (2014): A416–A421.

<sup>157</sup> S. D. Beattie et al., 'Anomalous, High-Voltage Irreversible Capacity in Tin Electrodes for Lithium Batteries', *Journal of The Electrochemical Society* 150, no. 6 (6 January 2003): A701–5, doi:10.1149/1.1569477.

<sup>158</sup> Ellis, Hatchard, and Obrovac, 'Reversible Insertion of Sodium in Tin'.

Très récemment, d'autres groupes de recherche se sont intéressés au bismuth comme matériau d'électrode face au sodium, et ont préparé pour cela des nanoparticules de bismuth recouvertes de graphène<sup>159,160</sup>. La capacité obtenue en première décharge est proche, voire supérieure à la capacité théorique du bismuth, indiquant une activité électrochimique des espèces carbonées. De telles électrodes subissent une diminution progressive de capacité qui se stabilise à la moitié de sa valeur initiale après une vingtaine de cycles (Figure 82). Su *et al.* ont approfondi leur étude en réalisant des acquisitions par DRX *ex situ* afin de suivre l'évolution structurale des électrodes de bismuth au cours de la décharge et de la charge (Figure 83). Les diffractogrammes obtenus indiquent de manière surprenante que la structure n'évolue pas au cours du cyclage, en dehors d'une variation de la position des pics pouvant témoigner d'une légère variation des paramètres de maille. Pourtant, l'insertion du sodium dans la structure, à température et pression ambiantes, devrait induire à la formation des composés NaBi, cristallisant selon le groupe d'espace P4/mmm, puis Na<sub>3</sub>Bi, de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. Les auteurs supposent donc que les réactions d'alliages n'ont pas lieu et émettent l'hypothèse d'un mécanisme d'intercalation, l'espace inter-feuillet étant suffisamment large pour pouvoir accueillir les ions sodium. Ces résultats sont d'autant plus surprenants que, sur les diffractogrammes, l'insertion du sodium conduit à un décalage du pic principal vers les grands angles, témoignant d'une diminution des paramètres de maille ce qui semble peu compatible avec l'insertion de 3 ions sodium par atome de bismuth.

---

<sup>159</sup> Dawei Su, Shixue Dou, and Guoxiu Wang, 'Bismuth: A New Anode for the Na-Ion Battery', *Nano Energy* 12 (2015): 88–95.

<sup>160</sup> Fuhua Yang et al., 'Bismuth Nanoparticles Embedded in Carbon Spheres as Anode Materials for Sodium/Lithium-Ion Batteries', *Chemistry – A European Journal* 22, no. 7 (2016): 2333–38.

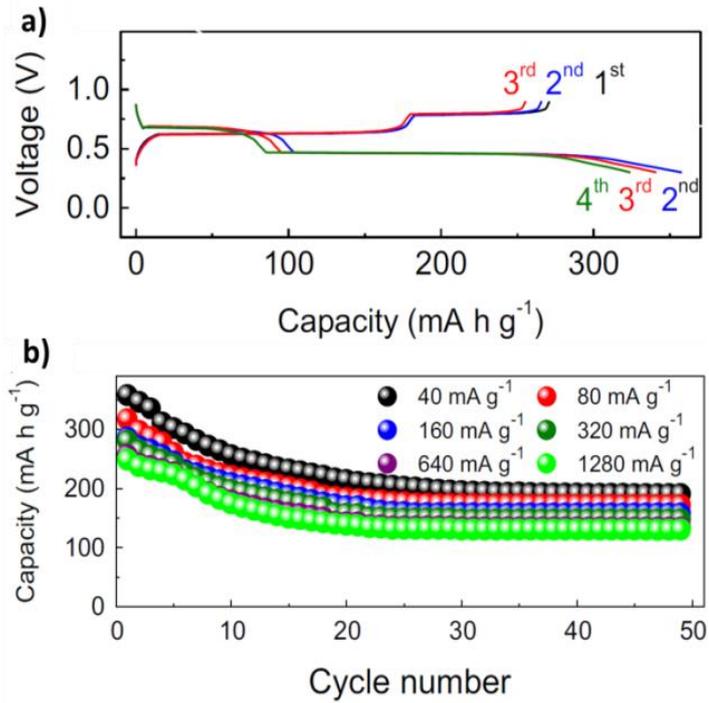


Figure 82 – (a) Cyclage galvanostatique de nanocomposite Bi@graphène (40 mA/g) et (b) influence de la densité de courant sur la tenue en cyclage des nanocomposites<sup>159</sup>

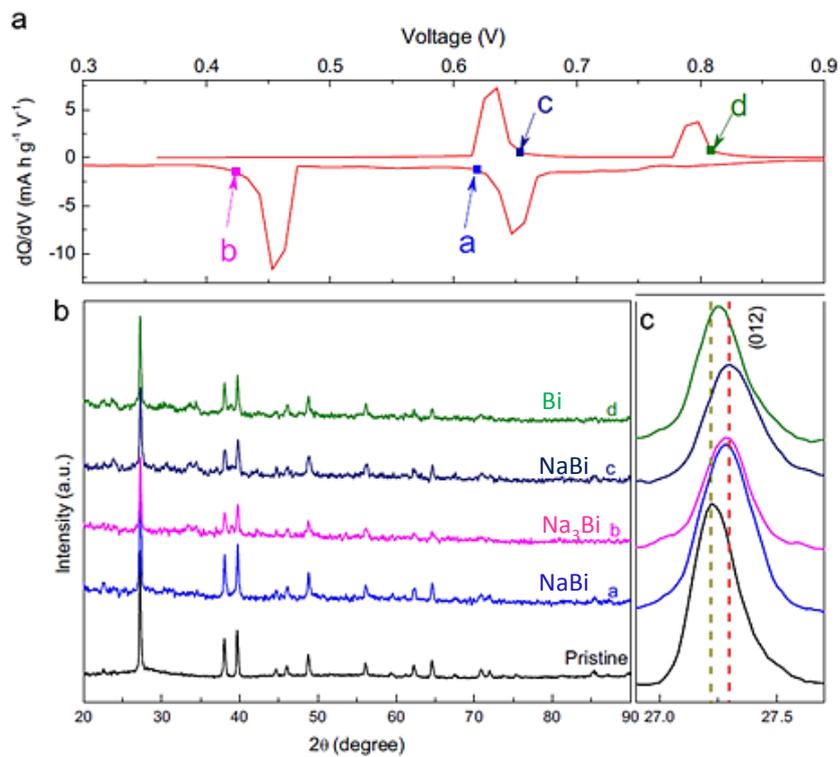


Figure 83 – (a) Courbe différentielle du cyclage galvanostatique et (b) diffractogrammes ex situ aux différentes étapes de cyclage d'électrodes nanocomposite Bi @ graphène et (c) détail du pic principal observé vers 27°<sup>159</sup>

Par ailleurs, une étude structurale de l'insertion du sodium dans le bismuth a été menée par Sottmann *et al.* sur des électrodes composites Bi-C<sup>161</sup>. Selon le temps de broyage utilisé pour fabriquer le composite Bi-C, les auteurs ont pu obtenir une taille de particules microscopique ou nanoscopique. A partir des diffractogrammes enregistrés par DRX *operando* en fin de décharge (Figure 84), les auteurs relèvent que la taille des particules de bismuth conditionne la structure du Na<sub>3</sub>Bi formé. En effet, si le micro-composite conduit à la formation de la phase hexagonale h-Na<sub>3</sub>Bi (de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc) stable à pression et température ambiante, le diffractogramme du nano composite déchargé présente des pics attribués par les auteurs à la phase cubique c-Na<sub>3</sub>Bi (de groupe d'espace Fm-3m) normalement stable uniquement à partir de 0,8 GPa. Il est à noter que le diffractogramme correspondant au nanocomposite est mal résolu. Néanmoins, selon les conclusions de cet article, il semble que la taille des particules de bismuth utilisées pour préparer l'électrode composite ait une influence sur le mécanisme réactionnel se produisant lors de l'insertion du sodium.

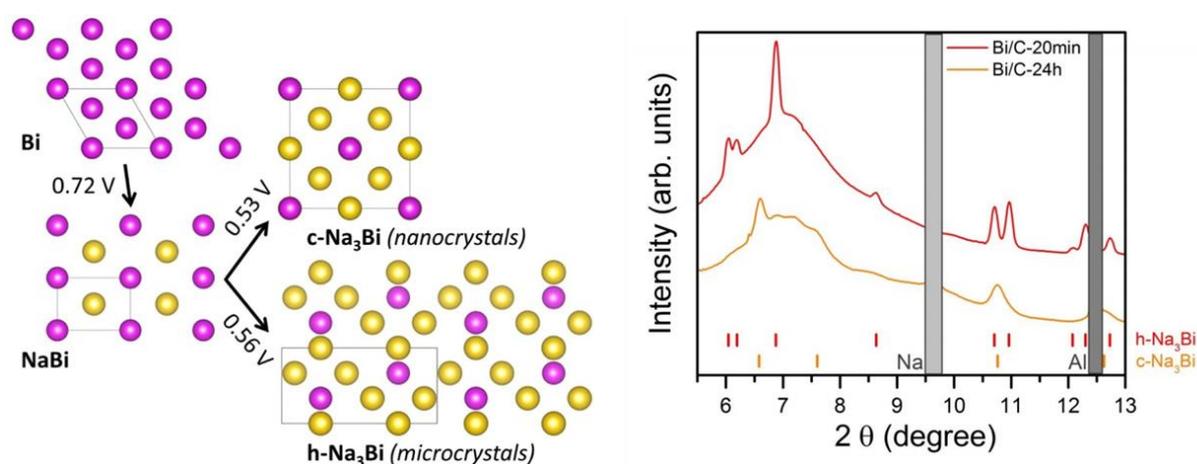


Figure 84 - Dépendance de l'évolution structurale d'électrodes composite de bismuth en fonction de la taille des particules suivie par DRX *in operando*

Face au lithium, une étude similaire a été réalisée par Xianming *et al.* sur des couches minces obtenues par électro dépôt et cyclées dans une cellule électrochimique permettant des acquisitions DRX *in situ* (Figure 85)<sup>162</sup>. Les résultats obtenus permettent de confirmer l'attribution des 2 plateaux observés en décharge qui correspondent aux réactions  $\text{Bi} + \text{Li} \rightarrow \text{LiBi}$  et  $\text{LiBi} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{Bi}$ .

<sup>161</sup> J. Sottmann et al., 'How Crystallite Size Controls the Reaction Path in Nonaqueous Metal Ion Batteries: The Example of Sodium Bismuth Alloying', *Chemistry of Materials* 28, no. 8 (2016): 2750–56.

<sup>162</sup> Wang Xianming, Tatsuo Nishina, and Isamu Uchida, 'Lithium Alloy Formation at Bismuth Thin Layer Electrode and Its Kinetics in Propylene Carbonate Electrolyte', *Journal of Power Sources* 104, no. 1 (2002): 90–96.

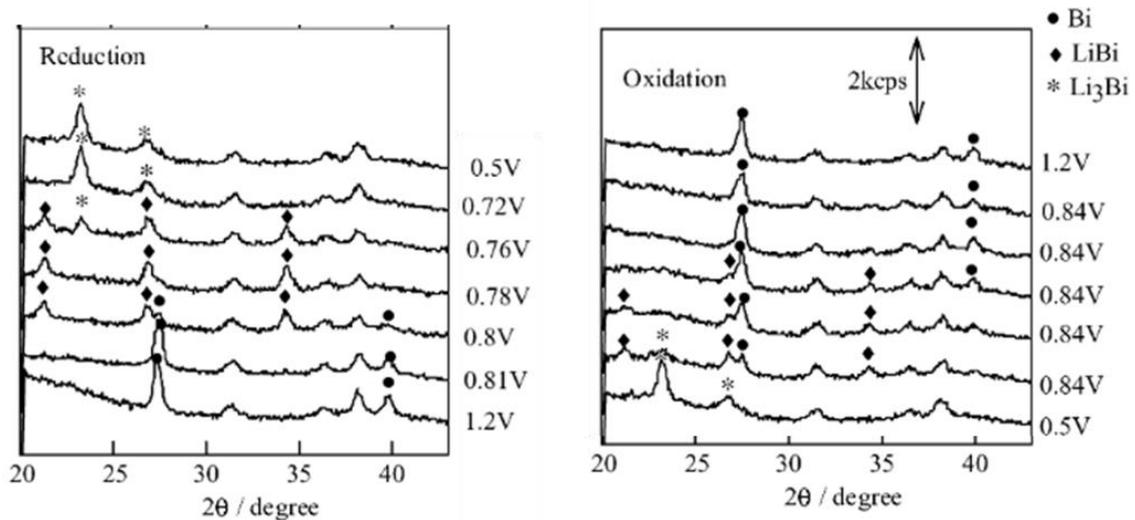


Figure 85 - Etude par DRX in situ de l'insertion du bismuth dans une électrode en couche mince (1  $\mu\text{m}$ ) préparée par électro-dépôt <sup>162</sup>

Le bismuth est donc un matériau d'électrode potentiellement intéressant, de par sa forte capacité volumique et les valeurs de potentiel des plateaux en charge et en décharge. En couplant ce matériau avec un matériau d'électrode positive sodé (ou lithié), il serait possible de réduire la tension de l'accumulateur sodium-ion (ou Li-ion) obtenu par rapport à un accumulateur équivalent comprenant une électrode négative de sodium (ou de lithium). Le bismuth présente l'avantage de pouvoir agir comme une matrice pour l'insertion du sodium, en limitant les variations volumiques, par rapport à l'utilisation directe du sodium comme électrode négative.

Au vu de ces différents travaux, il apparaît que l'emploi d'électrodes en couche mince peut présenter un avantage important pour explorer les propriétés électrochimiques du bismuth. Notre étude a été menée avec le double objectif de contrôler les caractéristiques physico-chimiques des couches minces et de comparer les processus se produisant lors de l'insertion du sodium et du lithium dans des couches minces de bismuth.

## III.2. Préparation et caractérisation de couches minces de Bismuth

### III.2.1. Préparation des couches minces

En partant d'une cible commerciale de bismuth de haute pureté (99.99%) de 50 mm de diamètre, nous avons procédé au dépôt de couches minces sur des substrats de silicium et de cuivre respectivement pour les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Le bismuth possédant un rendement de pulvérisation particulièrement élevé, nous avons choisi une puissance relativement faible de 10 W (soit 0.51 W/cm<sup>2</sup>) et une distance cible-substrat supérieure à la normale (10 cm) pour préparer les dépôts afin de limiter la vitesse de dépôt. Une puissance réduite permet d'avoir un meilleur contrôle sur l'épaisseur des couches déposées tout en limitant la rugosité de surface en minimisant l'énergie apportée aux espèces pulvérisées. Une faible rugosité de surface est importante dans le cadre de notre étude, afin d'assurer une bonne interface avec l'électrolyte solide. Afin d'optimiser la morphologie et la rugosité des couches minces, nous avons fait varier différents paramètres de dépôt.

#### III.2.1.1. Influence de la pression totale

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la pression totale sur la morphologie des couches minces de bismuth.

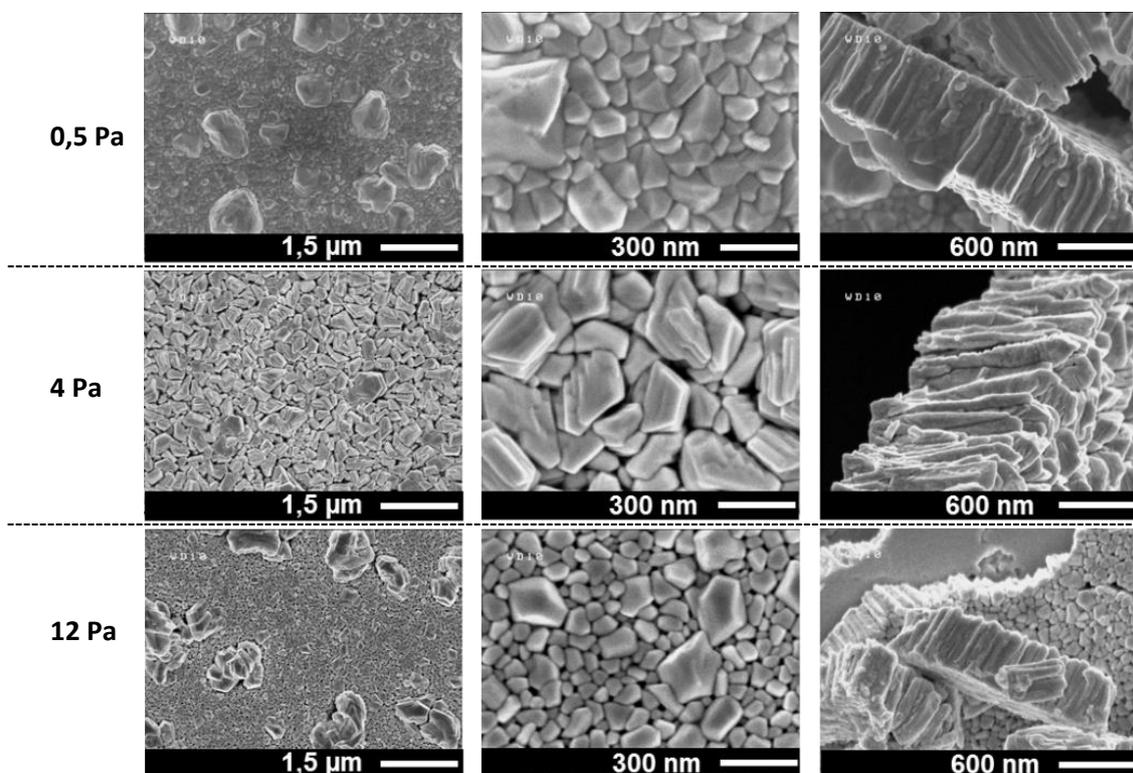


Figure 86 – Images MEB des surfaces et tranches de couches minces de Bismuth déposées sur Si à 10W sous différentes pressions d'Ar

Les clichés de microscopie électronique à balayage présentés sur la Figure 86 montrent l'influence de la pression d'argon dans la chambre sur la morphologie des couches minces déposées. Pour une pression de 0,5 Pa ou 12 Pa, les films sont constitués de nombreux grains de faible taille (<150 nm) mélangés avec des grains ou des agrégats de plus grande taille. Ces excroissances de plus grande taille (de l'ordre du micron), usuellement appelées « hillocks », traduisent la présence de contraintes compressives au sein des couches, lesquelles contraintes se relâchent en formant ce type d'excroissance. Ces dernières ont déjà été observées pour des dépôts de bismuth<sup>163</sup>, d'étain<sup>164</sup> ou de plomb<sup>165</sup>. Au contraire, la couche mince déposée avec une pression de 4 Pa ne présente pas d'excroissance, la surface apparaissant beaucoup plus homogène avec des grains dont la taille est voisine de 300 - 400 nm. Les clichés des tranches des couches minces indiquent que les films présentent une croissance colonnaire quelle que soit la valeur de la pression. Afin de pouvoir quantifier la rugosité de surface et déterminer la topographie de surface des dépôts, nous avons effectué des analyses par microscopie à force atomique (Figure 87).

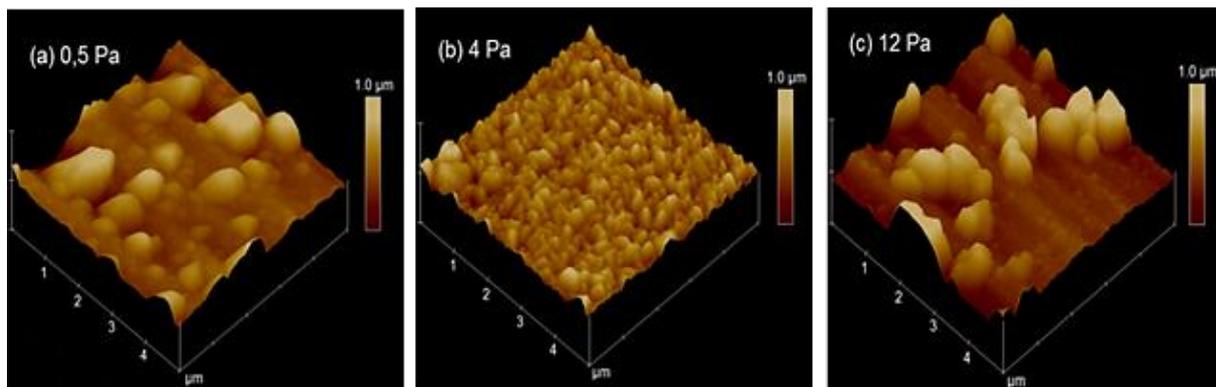


Figure 87 - Images par microscopie à force atomique des surfaces de couches minces de Bi déposées sur Si pour différentes pression d'Ar à une puissance de 10 W. L'épaisseur des dépôts est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Ces mesures confirment que la surface de la couche mince déposée à 4 Pa présente effectivement la plus faible rugosité, et la présence d'excroissances pour les dépôts effectués avec une pression de 0,5 et de 12 Pa, dont les clichés laissent apparaître une inhomogénéité plus forte que pour le dépôt réalisé à 4 Pa. La rugosité peut être quantifiée avec différents paramètres, définis par la norme ISO 4287 et rendant compte de l'amplitude des variations d'altitude en surface des dépôts. La moyenne arithmétique de la rugosité du profil est appelée  $R_a$  et permet d'évaluer globalement l'amplitude des variations du profil. Cette valeur est complétée par

<sup>163</sup> R. Koseva et al., 'Evolution of Hillocks in Bi Thin Films and Their Removal upon Nanoscale Mechanical Polishing', *Thin Solid Films* 520, no. 17 (2012): 5589–92.

<sup>164</sup> W. J. Boettinger et al., 'Whisker and Hillock Formation on Sn, Sn–Cu and Sn–Pb Electrodeposits', *Acta Materialia* 53, no. 19 (2005): 5033–50.

<sup>165</sup> S. K. Lahiri, 'Stress Relief and Hillock Formation in Thin Lead Films', *Journal of Applied Physics* 41, no. 7 (1970): 3172.

l'écart-type des mesures sur le profil, noté  $R_q$  (moyenne quadratique)<sup>166</sup> qui renseigne sur la dispersion des mesures par rapport à la moyenne. Ces deux valeurs ont été calculées pour chaque type de dépôt et sont regroupées dans le Tableau 10, avec d'autres propriétés des couches minces.

**Tableau 10 - Caractéristiques des couches minces de Bi de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposées sous différentes pressions d'argon à une puissance de 10 W**

Pression totale (Pa)	Vitesse de dépôt ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Masse vol. ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Compacité (%)	Ra (nm)	Rq (nm)
0,5	25	6.7	70	75	100
4	17	6.7	70	40	50
12	5	4.5	45	120	150

Ces données permettent de vérifier que la rugosité moyenne (Ra) est bien la plus faible pour une pression de 4 Pa, avec une rugosité plus homogène. Par ailleurs les dépôts réalisés à 4 Pa présentent une densité élevée, avec une vitesse de dépôt intermédiaire. Comme attendu, la vitesse de dépôt diminue lorsque la pression totale augmente. En effet, le libre parcours moyen varie comme l'inverse de la pression totale. En résumé, une pression de 4 Pa permet d'obtenir des dépôts présentant une excellente homogénéité, une rugosité faible, avec une densité satisfaisante.

### III.2.1.2. Influence de la nature du gaz plasmagène

Afin de diminuer davantage la rugosité de surface, la pression totale étant fixée à 4 Pa, il convient de limiter la vitesse de dépôt pour permettre une croissance plus homogène de la couche mince. Une vitesse de dépôt plus lente, à pression constante, permet en effet de laisser davantage de temps pour une réorganisation des espèces en surface du dépôt, ce qui limite l'accumulation de défauts lors de la croissance du film. Un autre levier pour réduire la vitesse de dépôt est la réduction du rendement de pulvérisation, qui correspond au nombre moyen d'atomes du solide éjectés sur le nombre d'ions incidents. Comme le nombre d'atomes de la cible éjectés dépend directement de l'énergie cinétique des ions du plasma qui arrivent sur la cible, et donc de la masse de ces ions, le fait de remplacer tout ou partie de l'argon par un gaz ionisable plus léger, tel que l'hélium devrait avoir une influence sur la vitesse de dépôt du Bi. Nous avons donc procédé au dépôt de couches minces de bismuth sous une pression totale de 4 Pa d'hélium pur ou avec un mélange Ar:He 1:1 (contrôlé par la valeur du débit volumique).

<sup>166</sup> Moyenne quadratique des n mesures  $r_i$  de rugosité :  $Rq = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2}$

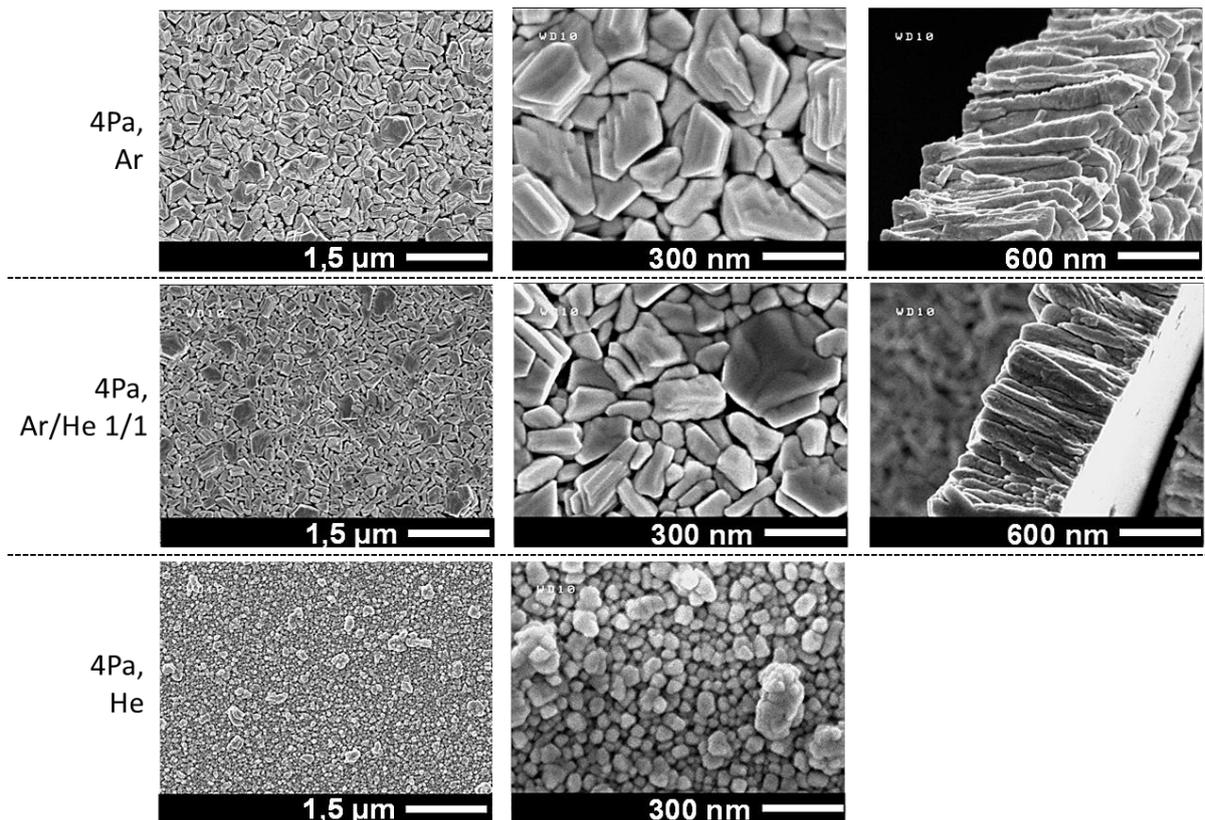


Figure 88 - Morphologie des couches minces de bismuth déposées sous différents mélanges Ar/He pour une pression totale de 4 Pa avec une puissance de 10 W. L'épaisseur des dépôts est de l'ordre de 1 µm.

Les clichés MEB des différentes couches minces sont présentés sur la Figure 88 avec les images du dépôt effectué sous argon pur afin de faciliter la comparaison. L'ajout d'hélium entraîne une diminution de la taille moyenne des grains et semble augmenter la compacité du matériau, comme le montre le cliché sur la tranche de la couche mince déposée avec un mélange Ar:He 1:1. Cependant, l'ajout d'hélium semble également diminuer l'adhésion des couches minces de bismuth sur les substrats de silicium et de cuivre, rendant difficile l'acquisition d'un cliché de la tranche pour la couche mince déposée sous atmosphère d'hélium pur, cette dernière s'étant décollée du substrat. Les clichés AFM des couches minces (Figure 89) confirment la diminution de la rugosité avec l'augmentation de la quantité d'hélium dans le gaz de décharge.

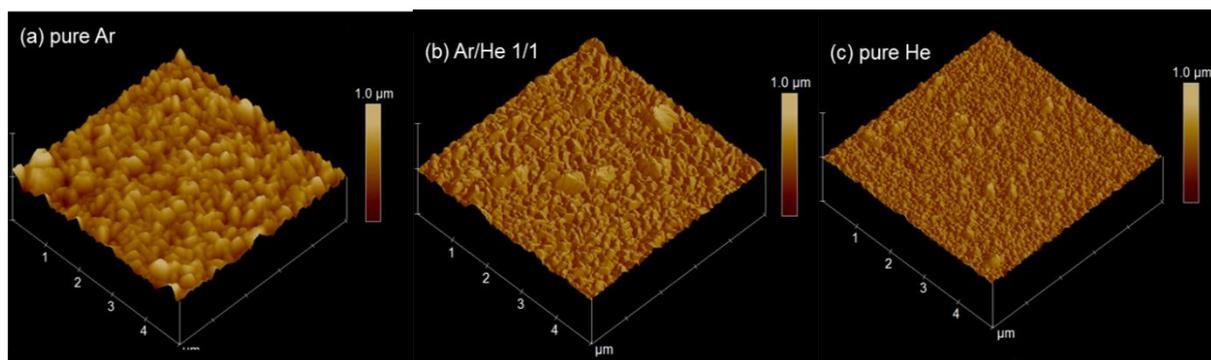


Figure 89 - Images par microscopie à force atomique de la surface de dépôts de bismuth préparés sous différentes atmosphères pour une pression totale de 4 Pa avec une puissance de 10 W

Les valeurs de  $R_a$  et  $R_q$  calculées à partir des acquisitions par AFM sont regroupées dans le Tableau 11. Une diminution de la rugosité est observée lorsque la teneur en He dans le gaz de décharge augmente. Parallèlement et comme recherché, la vitesse de dépôt diminue fortement lorsque la teneur en He augmente. En raison de la mauvaise adhérence sur le substrat (substrats de Si utilisés pour les caractérisations électrochimiques) des dépôts effectués sous hélium pur, nous avons retenu le mélange volumique Ar:He 1:1 comme étant le meilleur compromis. Ces paramètres de dépôt permettent d'obtenir des couches minces présentant une compacité satisfaisante, avec une faible rugosité tout en maintenant une vitesse de dépôt relativement élevée. Cette valeur de vitesse de dépôt représente un bon compromis puisqu'elle permet d'obtenir des couches minces d'épaisseur désirée en un temps raisonnable (dépôt de couches d'environ 1  $\mu\text{m}$  environ en 85 min), tout en permettant de contrôler aisément cette épaisseur.

Tableau 11 - Caractéristiques des couches minces de Bi déposées sous différents mélanges Ar/He pour une pression totale de 4 Pa avec une puissance de 10 W. L'épaisseur des dépôts est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Gaz de décharge	Vitesse de dépôt ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Masse vol. ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Compacité (%)	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
Ar	17	6,7	70	40	50
Ar/He 1/1	6	6,9	72	30	40
He	<1	-	-	20	30

Par l'optimisation des conditions de dépôt (pression totale, puissance et nature du gaz plasmagène), nous avons pu minimiser la rugosité et empêcher l'apparition d'excroissances monticulaires (*hillocks*). Toutefois, leur existence constatée pour certaines conditions de dépôt nous interroge quant aux contraintes pouvant exister dans les dépôts. De plus, les clichés MEB réalisés sur la tranche d'une couche mince déposée avec le mélange Ar:He 1:1 montrent un élargissement des colonnes du substrat vers la surface du film, ce qui peut être attribué à la présence de contraintes se relaxant ainsi (Figure 90).

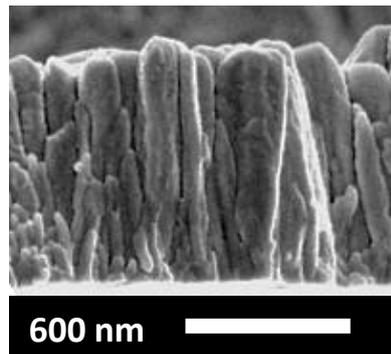


Figure 90 - Cliché MEB d'une couche mince déposée sous une pression totale de 4 Pa (Ar:He 1:1) avec une puissance de 10 W. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Afin de mieux appréhender ces contraintes, nous avons caractérisé la texturation des dépôts, qui est une autre manifestation de telles contraintes.

### III.2.2. Etude de la structure et de la texture des dépôts optimisés

Le diffractogramme du Bi déposé en couche mince s'indexe dans une maille rhomboédrique R-3m (paramètres de maille :  $a = b = 4,5505 \text{ \AA}$  ;  $c = 11,8879 \text{ \AA}$ ) qui correspond à la phase stable dans les conditions normales de température et de pression. La comparaison du diffractogramme d'une couche mince de bismuth déposée avec un mélange Ar:He 1:1 sous une pression de 4 Pa, avec le diffractogramme de poudre commerciale de Bi met en évidence l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites (Figure 91). En effet, les pics correspondant aux réflexions des plans (012) et (104) notamment sont particulièrement exhaçerbés par rapport à la poudre.

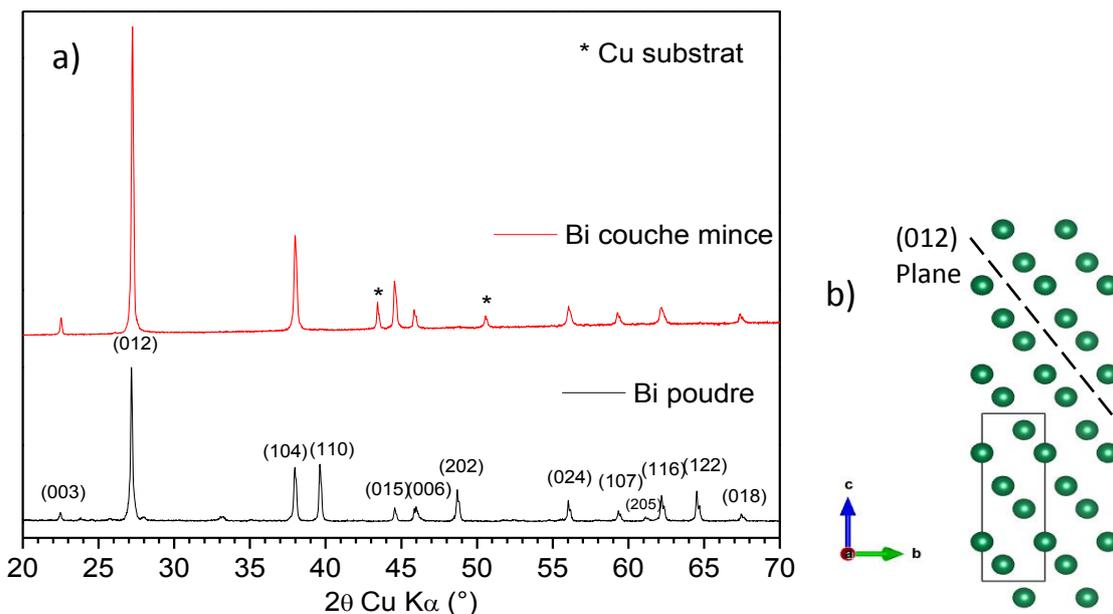


Figure 91 – (a) Comparaison du diffractogramme d'une couche mince de bismuth (Ar/He 1/1 – 4 Pa – 10 W) avec celui de la poudre. (b) Structure du bismuth (R-3m)

Afin de déterminer plus précisément ces orientations préférentielles, nous avons étudié la texturation de nos couches minces. Cette étude a été menée en collaboration avec O. Sicardy (CEA Grenoble) en procédant à l'acquisition des figures de pôle selon 3 directions pertinentes à partir d'un diffractomètre 4 cercles. Pour une direction  $(hkl)$  donnée, le détecteur et l'échantillon sont positionnés dans les conditions de réflexions (valeurs de  $\theta$  et  $2\theta$ ) correspondantes. La figure de pôle est ensuite enregistrée en mesurant l'intensité diffractée pour chaque valeur des angles  $\varphi$  (autour de la normale au plan de l'échantillon) et  $\chi$  (autour de l'axe d'intersection des plans de l'échantillon et du faisceau de rayons X) en coordonnées sphériques autour de l'échantillon<sup>167</sup>. Le résultat est une demi-sphère sur laquelle sont présentes des tâches d'intensités variables.

Dans le domaine des couches minces, 3 principaux cas de figure peuvent se présenter pour la texture<sup>168</sup>. Si la couche mince présente une texturation aléatoire, son diffractogramme des rayons X sera proche de celui d'une poudre, et les figures de pôle présenteront une intensité diffractée répartie de manière homogène sur toute leur surface. Dans le cas d'un dépôt épitaxié, seuls les pics de diffraction correspondant à la direction des plans parallèles à la surface du film seront présents, et la figure de pôle correspondante présentera des tâches de forte intensité correspondant à ce plan. Dans le 3<sup>ème</sup> cas de texturation possible, le film présente un ou plusieurs axes de fibre, c'est-à-dire une orientation préférentielle des grains du film de telle manière qu'un même plan structural se retrouve parallèle à la surface du film mince. Comme mentionné précédemment, cette configuration se traduit par une plus grande intensité des pics de diffraction correspondant aux plans concernés. Les figures de pôle associées présentent alors une symétrie cylindrique.

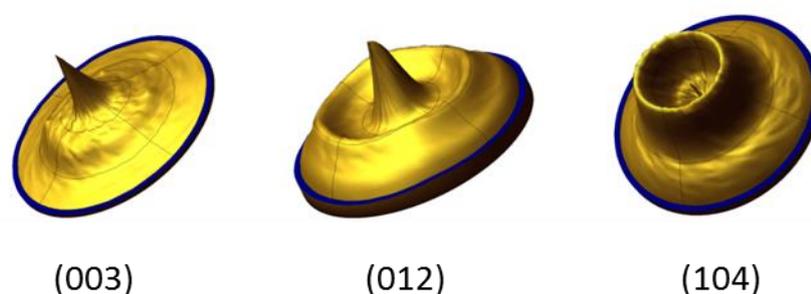


Figure 92 - Figures de pôle obtenues à partir d'une couche mince de Bi déposée à 4 Pa (Ar:He 1:1) pour 3 directions cristallographiques

<sup>167</sup> Norbert Broll, *Caractérisation de Solides Cristallisés Par Diffraction X* (Ed. Techniques Ingénieur, 1996),

<sup>168</sup> C. Detavernier et al., 'Texture of Tetragonal  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> Films on Si(001)', *Physical Review B* 69, no. 17 (2004).

Les figures de pôle selon les directions (003), (012) et (104) traitées en projection plane sont présentées sur la Figure 92, le relief représente donc l'intensité des tâches de diffraction. Pour les 3 plans de diffraction, les figures de pôle présentent une symétrie cylindrique indiquant clairement un axe de fibre donc une orientation préférentielle des grains selon ces familles de plans. Selon le plan (003), la figure de pôle présente un pic central prononcé, ce qui indique que les familles de plans (003) sont parallèles à la surface de l'échantillon. Pour les familles de plans (012) et (014), ce pic central est moins prononcé, et un anneau concentrique est plus développé. Le rapport des intensités du pic central et de ces anneaux concentriques donne une information sur l'orientation des plans par rapport à la surface de l'échantillon. Plus l'anneau (ou les anneaux) concentrique présente une intensité importante, plus il y a de grains dont les plans correspondant sont inclinés par rapport à la surface de l'échantillon. Le rayon du cercle concentrique dépend directement de l'orientation de ces plans par rapport à la surface de l'échantillon (plus le rayon est grand, plus l'angle que font ces plans avec la surface est important).

En résumé, l'orientation préférentielle selon les plans (003) correspond à des grains disposés de telle sorte que les plans (003) sont parallèles à la surface de l'échantillon. A l'inverse, la majorité des grains présentant une orientation préférentielle (104) sont inclinés par rapport à la surface. Pour les plans (012) enfin, la répartition est intermédiaire.

En conclusion, quelle que soit la famille de plans concernés, la texturation observée est la manifestation de contraintes compressives au sein de la couche mince. Ces contraintes sont responsables de l'apparition des excroissances pour les dépôts réalisés sous une pression de 0,5 et 12 Pa d'argon. La texturation observée pour les dépôts à 4 Pa indique clairement que des contraintes subsistent bien que les *hillocks* ne soient pas présents. Ainsi, en modifiant les paramètres de dépôt et la nature du gaz de décharge, il a été possible de réduire ces contraintes (sans les supprimer), pour réduire la rugosité de surface.

### **III.2.3. Etude des propriétés électrochimiques des couches minces de bismuth face au sodium**

Les couches minces de bismuth déposées sous une atmosphère Ar/He 1/1 et une pression de 4 Pa et une puissance de 10 W ont été caractérisées électrochimiquement en pile bouton avec un électrolyte liquide (EC : DMC 1:1; NaClO<sub>4</sub> 1M) entre 0,3 V et 0,9 V vs. Na<sup>+</sup>/Na. Les courbes galvanostatiques enregistrées à des vitesses de cyclage de C/5 et C/20 sont présentées sur la

Figure 93. Les courbes obtenues avec les 2 vitesses de cyclage présentent une allure semblable. La signature électrochimique du bismuth en couche mince est caractérisée par 2 plateaux très marqués en décharge (0,70 et 0,50 V vs. Na<sup>+</sup>/Na avec une vitesse de C/20) participant respectivement à 1/3 et 2/3 de la capacité totale. Des plateaux comparables sont présents lors de la charge à des potentiels différents (0,59 et 0,76 V vs. Na<sup>+</sup>/Na).

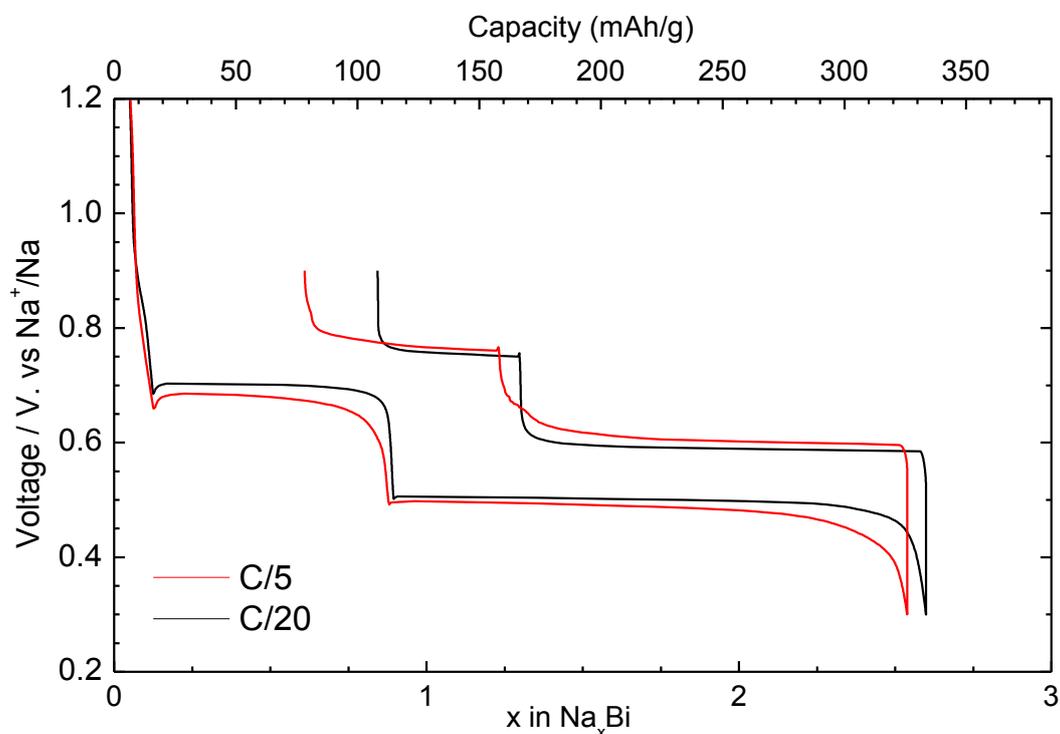
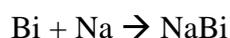


Figure 93 – 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique de couches minces de bismuth de 500 nm d'épaisseur déposées sur un substrat de Cu en électrolyte liquide face au sodium à différentes vitesses de cyclage

L'allure de ces courbes indique que le bismuth insère le sodium au cours de 2 étapes, chacune correspondant à une réaction biphasée :



La présence de ces plateaux lors de la charge montre que ces 2 réactions biphasées sont réversibles. Malgré tout, les plateaux représentatifs de ces réactions biphasées sont moins longs en charge, traduisant une extraction plus difficile du sodium ou bien que seulement une partie de l'électrode reste impliquée dans la réaction d'oxydation. Il est intéressant de noter que nos électrodes déposées en couche mince présentent une faible polarisation et que les réactions d'oxydation et de réduction se déroulent toutes à des potentiels inférieurs à 0,8 V vs. Na<sup>+</sup>/Na, pouvant permettre d'employer le bismuth ou les composés Na<sub>x</sub>Bi en tant qu'électrode négative.

En comparant les vitesses de cyclage, il peut être observé qu'à C/20, les plateaux sont mieux marqués, la polarisation est légèrement réduite et la capacité en première décharge légèrement plus élevée, ce qui est courant pour une cinétique de cyclage plus lente, et un système davantage proche de l'équilibre. Néanmoins, ces différences restent faibles. Le cyclage à C/5 semble permettre de réduire la perte irréversible de capacité lors de la première charge.

En comparant l'allure de la charge et de la décharge, nous pouvons formuler différentes hypothèses pour expliquer l'origine de capacité irréversible du 1<sup>er</sup> cycle. Elle peut être liée à une perte de matière active (détachement de la couche mince) progressive, qui débute lors de l'étape  $\text{Na}_3\text{Bi} \rightarrow \text{NaBi} + 2\text{Na}$  et s'accroît au cours de la réaction  $\text{NaBi} \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}$  expliquant la perte de capacité plus importante sur ce second plateau en charge (à 0,76 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). Cette perte accentuée en fin de 1<sup>ère</sup> charge est peut-être due à une limitation importante de la diffusion en fin d'étape  $\text{NaBi} \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}$ .

D'après l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (Figure 94), nous attribuons la perte de capacité à un phénomène de vieillissement calendaire, c'est-à-dire lié à la durée, plutôt qu'à une dégradation liée au cyclage électrochimique (meilleure tenue en cyclage avec une vitesse de C/5 pour les premiers cycles).

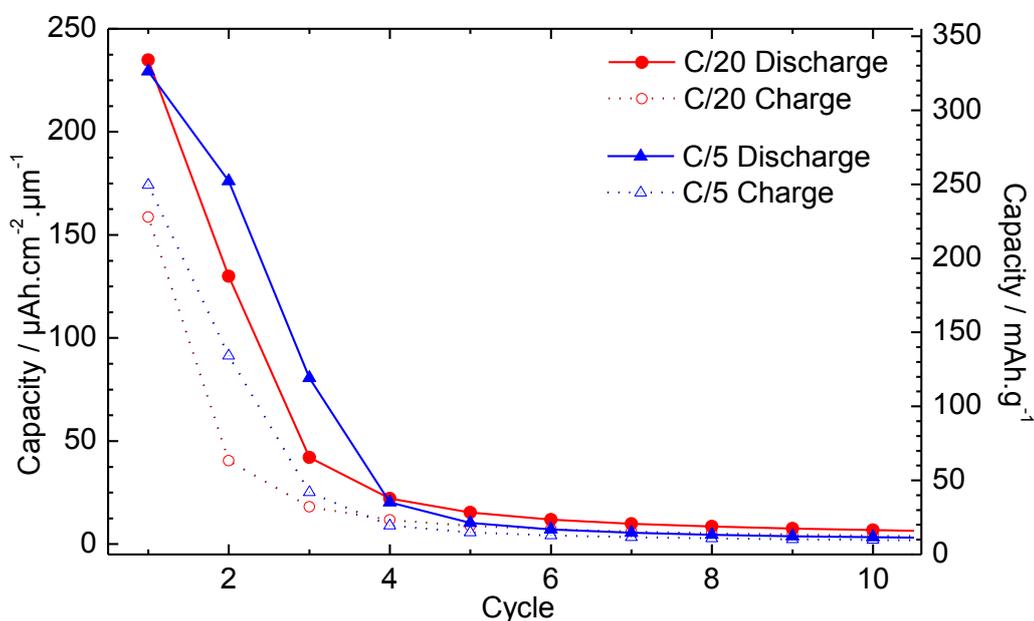


Figure 94 - Tenue en cyclage d'électrodes de bismuth de 500 nm d'épaisseur en électrolyte liquide face au sodium à différentes vitesses de cyclage

Pour les 2 vitesses de cyclage, nous constatons une diminution drastique de la capacité qui devient nulle après seulement quelques cycles. Les courbes de cyclage galvanostatique (Figure 95) des premiers cycles n'indiquent aucune modification du mécanisme réactionnel (présence des deux plateaux en charge et en décharge maintenue), ni de la polarisation.

Ainsi, la perte de capacité pourrait être attribuée à la décohésion de l'électrode qui se détache en partie du substrat. Ce phénomène est sans doute exacerbé par les fortes variations volumiques du matériau au cours de l'insertion et la désinsertion du sodium. En outre, la polarisation semble plus importante en fin de charge, ce qui peut confirmer une limitation du processus de diffusion se déroulant lors de la seconde étape de la charge ( $\text{NaBi} \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}$ ) pour les deux régimes de cyclage. Le comportement au-delà du premier cycle nous laisse supposer qu'une combinaison de ces deux phénomènes se déroule.

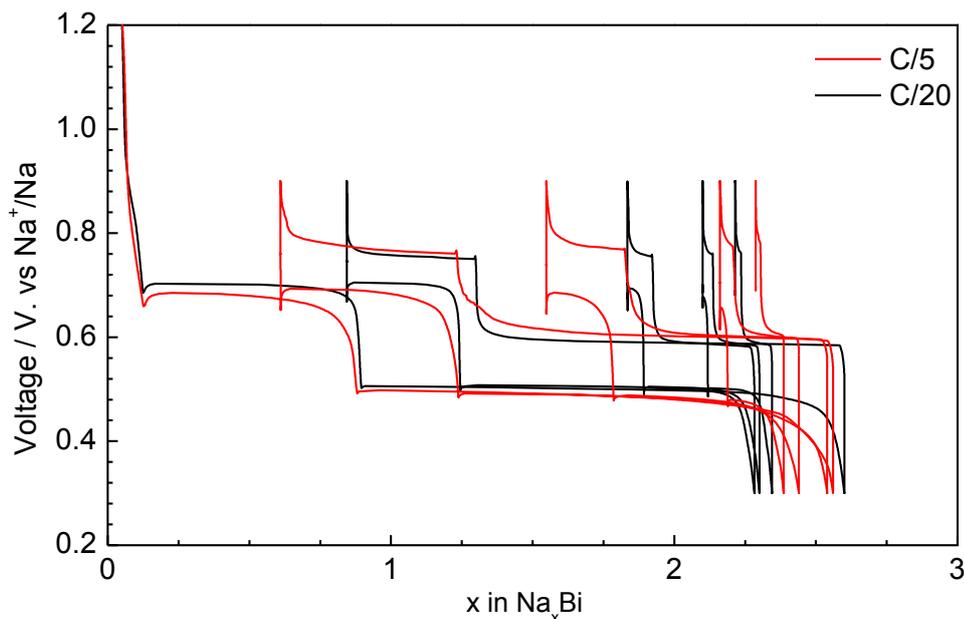


Figure 95 - Cyclage galvanostatique de couches minces de bismuth (~500 nm, sur Cu) en électrolyte liquide face au sodium à différentes vitesses de cyclage

Nous avons également conduit des tentatives de cyclage en pile-bouton avec des électrodes massives, fabriquées à l'air à partir de poudre de Bismuth, de carbone et de PVDF ou en atmosphère inerte avec du PTFE. Quelle que soit la vitesse de cyclage galvanostatique utilisée (C/5 à C/100), la tension mesurée s'effondre rapidement, ne permettant pas d'acquérir la signature électrochimique du bismuth. Ceci peut expliquer le manque de caractérisation électrochimique du bismuth face au sodium en électrode massive dans la littérature.

### III.2.4. Mécanismes réactionnels lors de l'insertion du sodium

En appliquant une démarche proche de celle que nous avons employée pour l'étude du molybdate de fer dans le chapitre précédent, nous avons cherché à caractériser l'insertion du sodium dans ces couches minces de bismuth par des méthodes *ex situ*. Pour chaque échantillon cyclé, l'électrode a été démontée et rincée en boîte à gants avant d'être caractérisée par diffraction des rayons X en atmosphère inerte (compteur hygroscopique).

## III.2.4.1. Couches minces

En considérant les conclusions émises par Su *et al.*<sup>159</sup> remettant en cause la formation des composés d'alliages NaBi et Na<sub>3</sub>Bi, les auteurs n'observant pas d'évolution structurale par DRX et TEM *ex situ* sur des électrodes composites déchargées, nous avons voulu conduire une étude similaire avec nos électrodes par DRX *ex situ*. Des électrodes en couche mince ont donc été déchargées face au sodium aux valeurs de potentiels de 0,6 V et 0,3 V correspondant à la formation supposée des alliages NaBi et Na<sub>3</sub>Bi respectivement (Figure 96). La quantité de sodium insérée a été normalisée pour faciliter la comparaison entre les deux profils de tension.

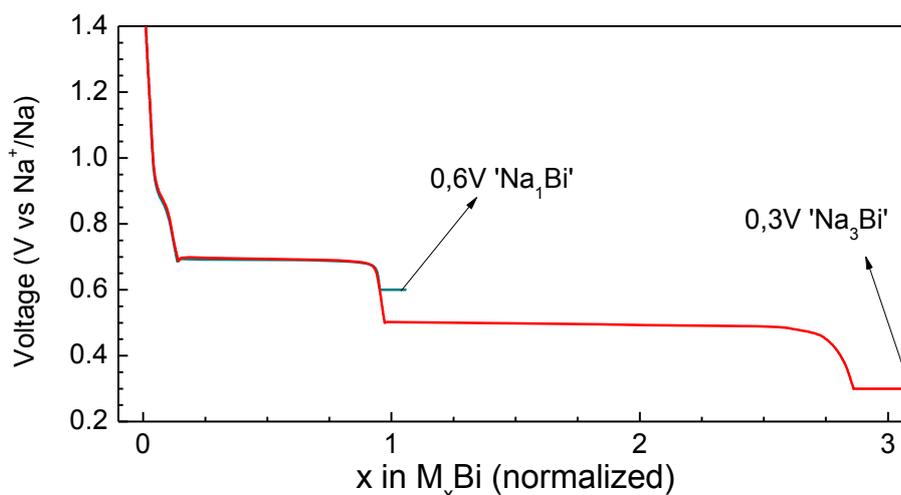


Figure 96 – Profil de tension des électrodes réduites à courant constant, puis maintenues à potentiel constant (à 0,6 V et 0,3 V vs. Na<sup>+</sup>/Na) employées pour les caractérisations *ex situ* (électrolyte EC:DMC 1:1 ; 1M NaClO<sub>4</sub>). Les flèches indiquent l'état d'arrêt du cyclage des électrodes.

Les diffractogrammes des électrodes Na<sub>x</sub>Bi sont présentés sur la Figure 97, avec comme références, les diffractogrammes de la poudre et d'une couche mince de bismuth. Nous obtenons des résultats similaires à ceux présentés par Su *et al.*<sup>159</sup>, puisque seuls les pics du bismuth sont présents, les pics des phases Na<sub>x</sub>Bi n'apparaissant pas (des impuretés d'oxydes de bismuth sont présentes en faible quantité dans certains échantillons). Nous n'observons pas de décalage des pics mais le pic correspondant à la réflexion (110) situé à 39,6°, initialement absent du diffractogramme de la couche mince de Bi, apparaît sur les diffractogrammes des couches minces déchargées. La présence de ce pic traduit un affaiblissement de l'orientation préférentielle dans la couche mince lors du cyclage, consécutif à la profonde modification de la structure du bismuth suite à l'insertion du sodium.

Notons également que nous n'observons pas non plus la formation de la structure Na<sub>3</sub>Bi cubique « haute pression » obtenue par Sottmann *et al.*,<sup>161</sup> bien que notre électrode soit initialement constituée de grains de quelques dizaines de nanomètres de longueur.

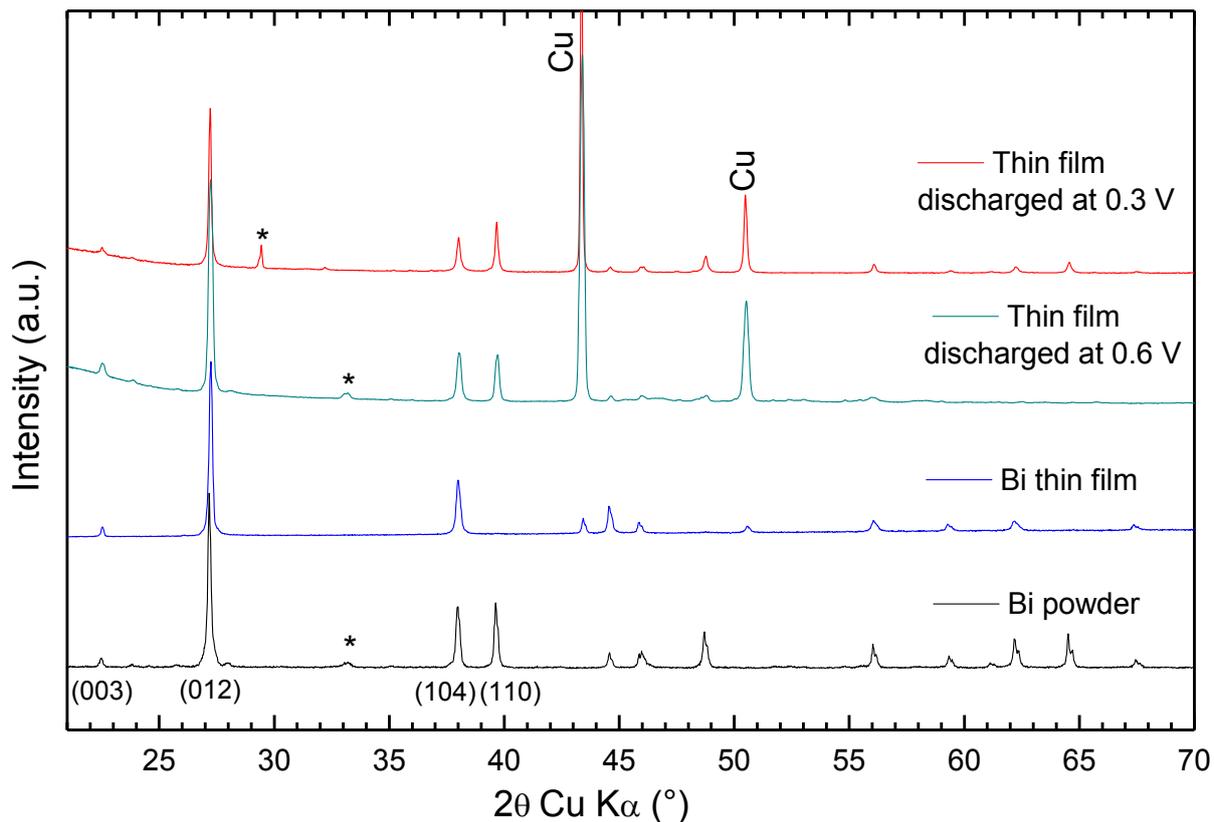


Figure 97 - Caractérisation par DRX *ex situ* de l'évolution structurale de couches minces de bismuth lors de la décharge face au sodium – les astérisques marquent l'apparition d'oxydes de bismuth.

Toutefois, nous demeurons dubitatifs quant à l'absence de modification structurale profonde malgré l'insertion de 1 à 3 ions sodium par atome de bismuth et l'allure de la courbe électrochimique correspondante. Nous avons conduit des caractérisations par spectroscopie XPS sur ces échantillons et l'évolution de l'environnement du bismuth est en cours d'analyse. Cette caractérisation complémentaire n'a pas pu être exploitée plus tôt en raison du manque de matériaux de référence pour le bismuth réduit et de l'existence de phénomènes parasites discutés ci-après.

#### III.2.4.2. Matériau massif

Bien que les analyses par diffraction des rayons X des électrodes en couche mince déchargées n'aient pas permis d'identifier la formation des phases NaBi et Na<sub>3</sub>Bi, nous avons pu néanmoins acquérir le diffractogramme RX d'une électrode massive de bismuth réduite à 0 V vs Na<sup>+</sup>/Na, en court-circuitant une pile-bouton avec une pince métallique pendant plusieurs minutes. Le diffractogramme obtenu (Figure 98) permet d'affirmer que les réactions d'alliage ont bien lieu lors de la décharge électrochimique face au sodium. En effet, l'électrode court-circuitée est composée principalement de Na<sub>3</sub>Bi mais contient aussi du NaBi et présente des

traces de Bi. Les pics du composé  $\text{Na}_3\text{Bi}$  indiquent une orientation préférentielle très intense, le pic correspondant à la réflexion des plans (102) étant particulièrement prononcé.

Le fait d'observer les phases insérées  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  présentant les structures attendues dans les conditions normales de température et de pression tend bien à confirmer le chemin réactionnel prédit à partir de la courbe de décharge électrochimique de nos couches minces.

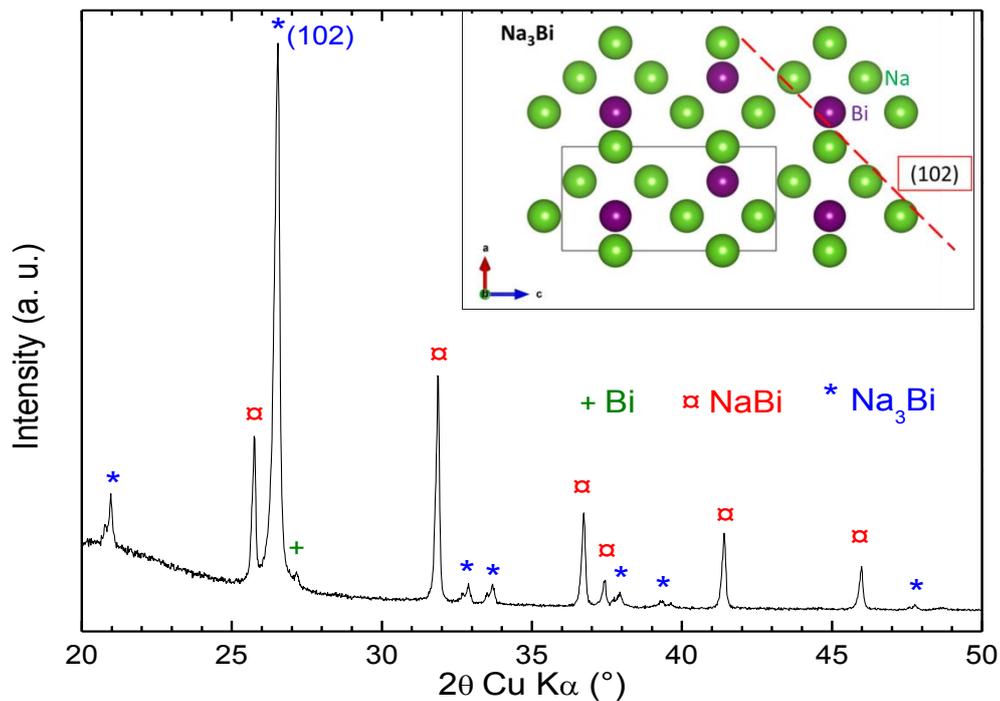


Figure 98 - Diffractogramme RX d'une électrode composite (Bismuth - PTFE - carbone) déchargée face au sodium en réalisant un court circuit et structure du  $\text{Na}_3\text{Bi}$  ( $P6_3/mmc$ )

### III.2.5. Mise en évidence de la réactivité des électrodes $\text{Na}_x\text{Bi}$ vis-à-vis de l'électrolyte

Pour compléter cette étude, nous avons choisi d'utiliser une cellule El-Cell permettant de réaliser des mesures à 3 électrodes (avec une électrode de référence de sodium métallique isolée), et donc de coupler les mesures de GITT (technique de titration galvanostatique intermittente) avec des acquisitions par spectroscopie d'impédance en fin de relaxation. La spectroscopie d'impédance permet de caractériser les phénomènes de transfert de charge au sein du système. Le traitement complet de mesures par spectroscopie d'impédance étant complexe, nous nous contenterons d'apporter des observations qualitatives sur l'évolution des signaux mesurés.

## Chapitre III – Bismuth

Une couche mince de bismuth de 500 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de cuivre a donc été introduite dans la cellule avec l'électrolyte liquide. Nous avons imposé à l'électrode des créneaux de courant cathodique correspondant à un régime de  $C/25$  pendant 1h, suivis de 10 h de relaxation en circuit ouvert et d'une mesure d'impédance dans la gamme de fréquence 10 mHz – 1 MHz (environ 1h30 supplémentaires). La courbe représentant l'évolution du potentiel au cours de cette expérience (Figure 99) peut être divisée en trois zones successives. Nous avons choisi de représenter l'évolution du potentiel en fonction de la quantité de sodium insérée (Figure 99 a) et du temps (Figure 99 b) pour mieux faire apparaître les séquences sous courant et en relaxation.

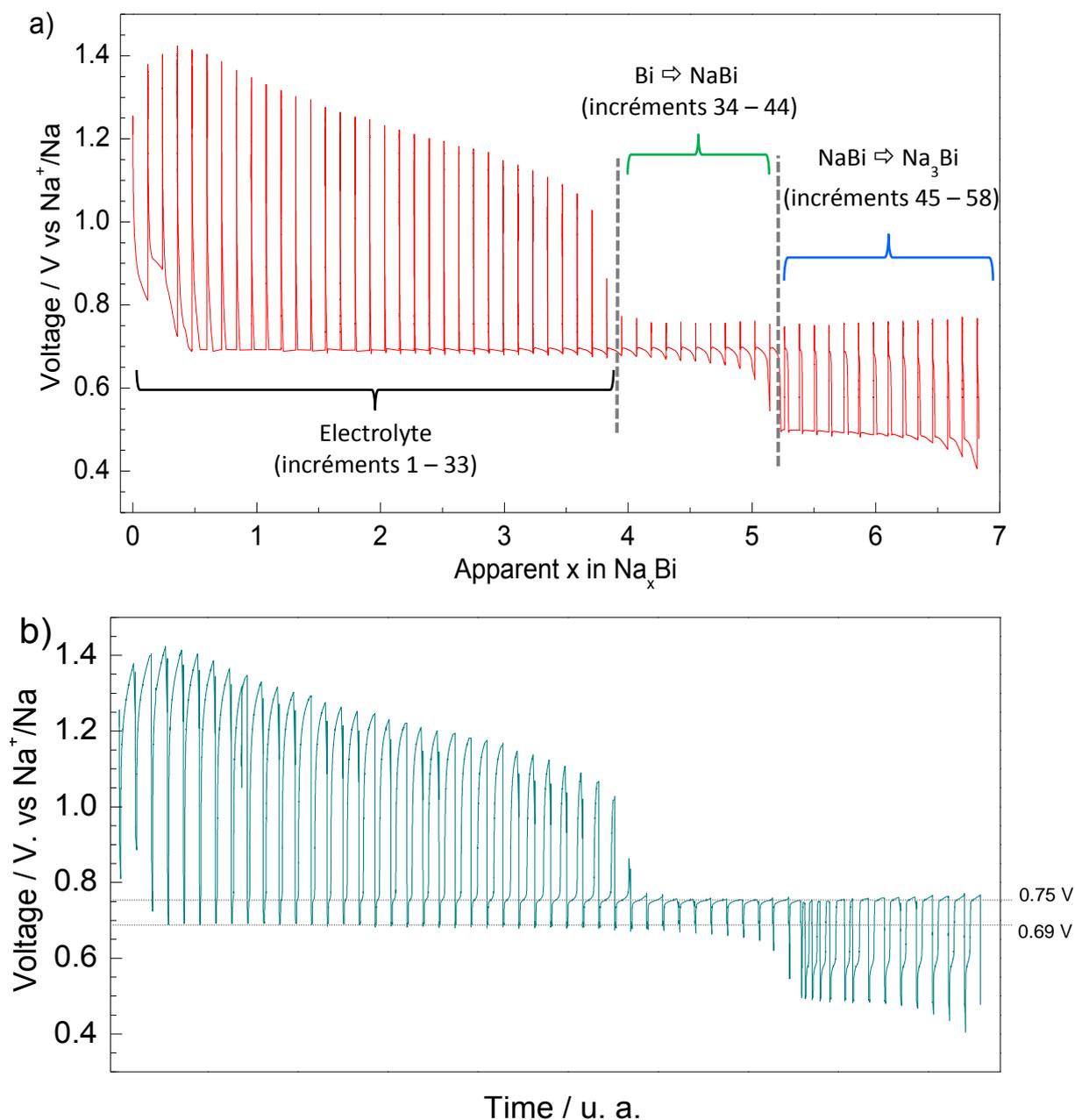


Figure 99 – Evolution du potentiel pendant la titration GITT en réduction a) en fonction du nombre d'ions sodium insérés et b) en fonction du temps (électrolyte EC:DMC 1:1 ; 1M  $\text{NaClO}_4$ )

La première zone (incréments 1 à 33) se caractérise par deux aspects : d'une part, un potentiel mesuré sous courant stable à 0,69 V, qui correspond à la valeur du plateau de potentiel pour la réaction  $\text{Na} + \text{Bi} \rightarrow \text{NaBi}$  ; d'autre part, un potentiel mesuré en circuit ouvert augmente rapidement jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 1,4 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Au fil des séquences, la remontée du potentiel en circuit ouvert se divise en deux étapes, avec une stabilisation intermédiaire temporaire à une valeur de 0,75 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  puis une remontée à des valeurs de potentiel bien supérieures. La durée de cette stabilisation intermédiaire augmente progressivement, jusqu'à représenter la totalité du temps de relaxation programmé, au moment du passage de la seconde zone. Ce comportement traduit clairement la présence d'une compétition entre la réaction de réduction recherchée  $\text{Bi} + \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NaBi}$  et une réaction de corrosion du matériau réduit, par l'électrolyte (él.) :  $\text{NaBi} + \text{él.} \rightarrow \text{Na}_{1-x}\text{Bi} + x\text{Na}^+ + x(\text{él.}^-)$ . Lorsque le courant est imposé, la valeur de potentiel de 0,69 V indique la formation de la phase NaBi au moins en surface de l'électrode. En circuit ouvert, la valeur de potentiel de 0,75 V correspond à l'équilibre du système  $\text{Bi} \leftrightarrow \text{NaBi}$ , l'augmentation progressive au-delà de cette valeur traduit l'évolution du potentiel mixte prenant en compte une part croissante des réactions de corrosion :  $\text{NaBi} \rightarrow \text{Bi} \rightarrow \text{oxyde de bismuth}$ , à la surface de l'électrode. Parallèlement, l'augmentation croissante de la durée de stabilisation au potentiel de 0,75 V traduit un ralentissement relatif de la cinétique de corrosion au bénéfice de la réaction de sodiation. Ceci est peut être dû à la formation d'une couche de passivation en surface de l'électrode.

Le fait que cette première zone n'apparaisse pas lorsque la densité de courant employée est plus importante laisse à penser que la présence d'oxyde de bismuth en surface de l'électrode (non formé à des régimes de courants plus élevés) favorise la cinétique de décomposition de l'électrolyte à 1,4 V.

La deuxième zone (incréments 34 à 45) se caractérise par une stabilisation du système et un fonctionnement impliquant quasi exclusivement la réaction  $\text{Bi} + \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NaBi}$ . En effet, le potentiel se stabilise rapidement à 0,69 V sous courant et la relaxation conduit à une valeur stable de 0,75 V (la différence entre ces deux potentiels provient de la polarisation). De plus, la capacité totale associée à cette zone correspond bien à la réaction d'un ion sodium par atome de Bi. Lors des derniers incréments, la valeur du potentiel sous courant finit par diminuer sensiblement pour atteindre 0,49 V ce qui traduit le début de la formation de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  et l'entrée dans la troisième zone.

La troisième zone, dans laquelle le potentiel sous courant se situe à une valeur de 0,49 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , représente la zone de la réaction  $\text{NaBi} + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Na}_3\text{Bi}$ . Cependant, la valeur du potentiel mesuré en circuit ouvert reste figée à la valeur atteinte dans la deuxième zone ( $\text{Bi} \leftrightarrow \text{NaBi}$ ). Ceci semble indiquer qu'une désodiation spontanée se produit en surface lors des phases de relaxation, résultant d'un phénomène de corrosion similaire à celui mis en évidence dans la première zone. Le fait que la quantité apparente de sodium inséré soit proche de 2 (par atome de Bi) lors de cette étape, semble montrer que la quantité de sodium désinséré dans ces conditions par le mécanisme de corrosion est relativement faible et que ce phénomène ne se répercute ici que dans la zone superficielle de l'électrode.

Il apparaît donc que les fortes remontées en potentiel lors de la relaxation en circuit ouvert (particulièrement dans la première et la troisième zones) indiquant une désodiation spontanée du matériau peuvent expliquer les faibles variations structurales observées sur les diffractogrammes des couches minces déchargées présentés précédemment. Cette désodiation (oxydation) spontanée intervient très certainement du fait d'une réaction possible de l'électrode avec l'électrolyte. En effet, il est probable que le potentiel de nos électrodes ait évolué après l'arrêt du courant, du fait d'une modification de l'état de décharge et donc de la composition moyenne de l'électrode. Ainsi, les couches minces déchargées à différents potentiels, présentent toutes la structure du bismuth lors de l'analyse *ex situ* (les échantillons correspondant à la première zone). Cette hypothèse explique pourquoi Su *et al.* n'observent pas la formation des composés d'alliages  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  lors de leurs analyses *ex situ*, tandis que l'étude par DRX *in situ* menée par Ellis *et al.* les faisaient apparaître clairement<sup>159,156</sup>. Le fait que nous ayons pu observer les phases  $\text{Na}_3\text{Bi}$  et  $\text{NaBi}$  lors de l'analyse *ex situ* d'une électrode massive de bismuth déchargée en court-circuit s'explique par le fait que l'application d'un potentiel très réducteur (ici 0 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) permet de stabiliser la composition de surface de l'électrode, et de shunter notamment la réaction de décomposition de l'électrolyte à 1,4 V, semble-t-il favorisée par la présence d'oxyde de bismuth. De même, Ellis *et al.* ont réussi à caractériser l'insertion et la désinsertion du sodium dans l'étain en imposant un fort courant en début de 1<sup>ère</sup> décharge<sup>169</sup>.

Comme évoqué précédemment, des mesures d'impédance ont été réalisées de manière intriquée avec les mesures de titration GITT. La spectroscopie d'impédance permet en principe de suivre et de quantifier les phénomènes se déroulant au niveau des électrodes en réalisant des

---

<sup>169</sup> Ellis, Hatchard, and Obrovac, 'Reversible Insertion of Sodium in Tin'. *Journal of The Electrochemical Society* (2012) n°11, A1801-A1805

mesures sur un système autour de l'équilibre : formation d'une SEI (*solid electrolyte interphase*), transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, diffusion des espèces dans l'électrode. Les spectres sont usuellement représentés dans le plan de Nyquist en traçant, pour chaque valeur de fréquence, l'opposé de la valeur imaginaire de l'impédance mesurée en fonction de la partie réelle de l'impédance. Il est préférable de tracer ces spectres dans un repère orthonormé (un circuit RC parallèle y apparaissant comme un demi-cercle). Les fréquences les plus élevées apparaissent alors proches de l'origine, alors que les basses fréquences en sont plus éloignées. Ainsi, la partie des courbes située près de l'origine témoigne des phénomènes ayant des temps caractéristiques courts (transfert de charge). Pour une étude complète par spectroscopie d'impédance, il est nécessaire d'affiner les spectres expérimentaux en utilisant des circuits équivalents permettant de déconvoluer les différentes contributions. Dans le cas présent, la persistance de réactions de corrosion de l'électrode en circuit ouvert ne permet pas d'atteindre un état d'équilibre effectif et complexifie sensiblement l'interprétation de ces mesures. C'est pourquoi, nous nous contenterons de décrire qualitativement l'évolution des spectres au cours de la décharge.

Les trois zones décrites précédemment sur la courbe de GITT se distinguent également de manière franche en examinant l'évolution des spectres d'impédance (Figure 100, Figure 101 et Figure 102). Au sein de chacune de ces zones, l'évolution des spectres d'impédance est en effet continue et progressive, tandis que le passage d'une zone à l'autre se traduit par un changement significatif de l'évolution des spectres (exemple des spectres des cycles 32 et 33 marquant la transition de la première à la deuxième zone sur la Figure 101). Pour les trois zones, chaque spectre semble constitué d'au moins 3 contributions : 2 demi-cercles aux fréquences élevées et une remontée dont le profil varie selon la zone. En outre, l'absence de remontée capacitive aux basses fréquences, usuellement représentative de la saturation du matériau en espèce insérée, est vraisemblablement due à des réactions de désodiation spontanée se déroulant pendant les mesures.

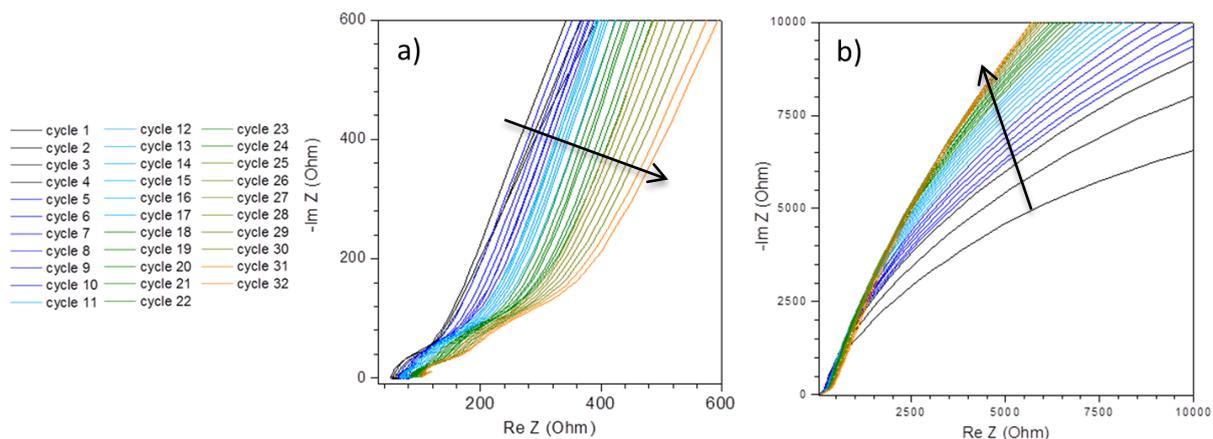


Figure 100 – Spectres d'impédances de la première zone (cycles 2 à 32)  
a) hautes fréquences et b) basses fréquences

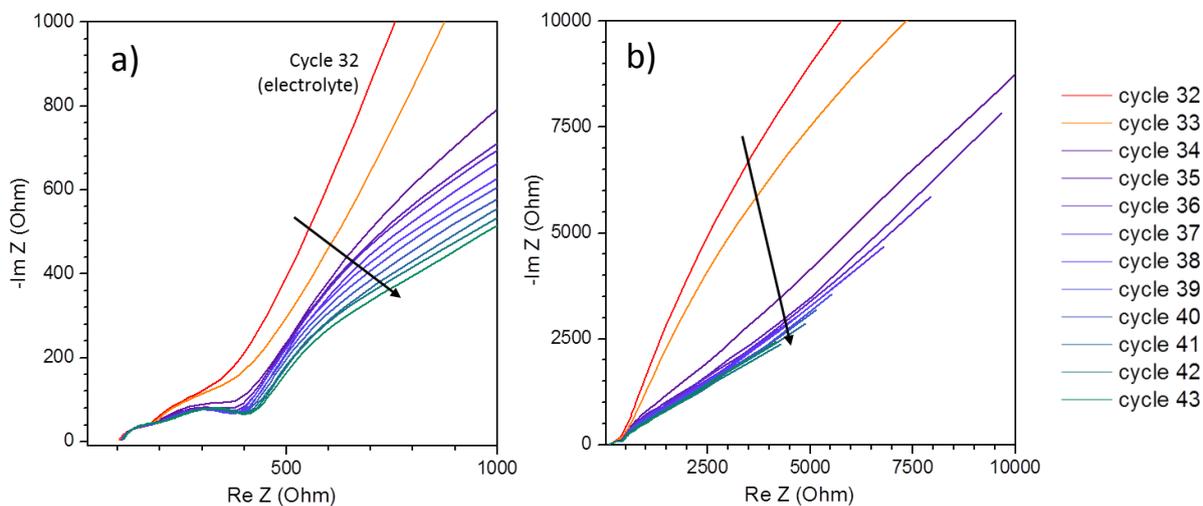


Figure 101 - Spectres d'impédances de la deuxième zone (cycles 34 à 43)  
a) hautes fréquences et b) basses fréquences

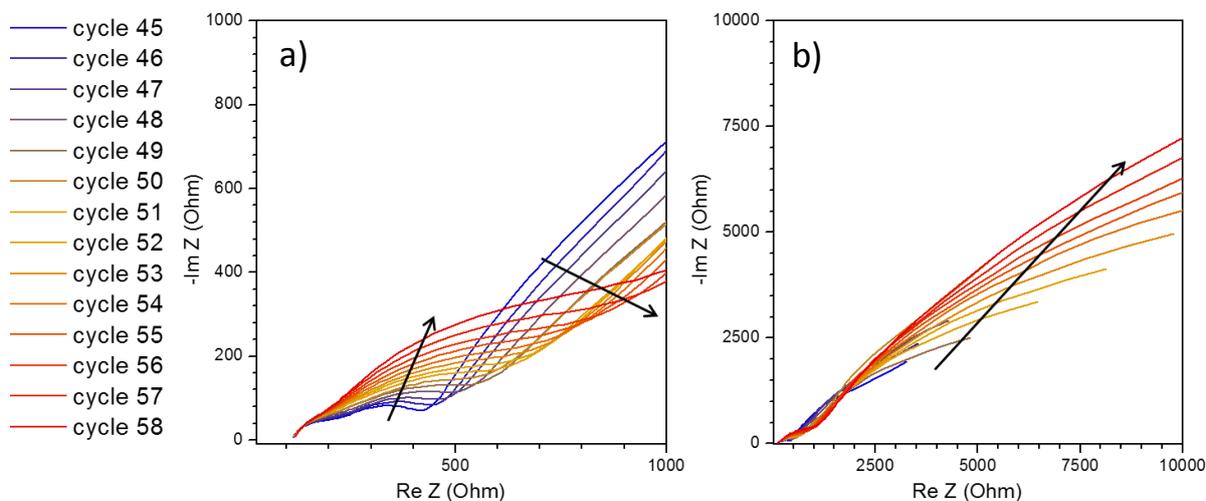


Figure 102 - Spectres d'impédances de la troisième zone (cycles 45 à 58)  
a) hautes fréquences et b) basses fréquences

A partir des spectres d'impédance et des mesures en GITT, nous avons mis en évidence l'existence de réactions parasites entre l'électrode et l'électrolyte liquide. Ces dernières n'apparaissent pas ou ont un impact limité lors du cyclage galvanostatique si le régime est au moins égal à  $C/20$ , ce qui semble montrer que leur cinétique est plutôt lente. Nous nous sommes ensuite intéressés aux mécanismes se produisant lors de l'insertion du lithium dans les couches minces de bismuth.

### III.2.6. Mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces de Bi

Afin d'établir des comparaisons pertinentes, nous avons procédé au cyclage de couches minces de bismuth identiques face au lithium et face au sodium avec des électrolytes équivalents ( $\text{LiPF}_6$  et  $\text{NaPF}_6$  1M dans EC:DMC 1:1 respectivement) et un régime de  $C/20$  (Figure 103). La courbe en décharge face au lithium est caractérisée par un plateau à 1,4 V suivi de 2 plateaux attribués aux réactions  $\text{Bi} + \text{Li} \rightarrow \text{LiBi}$  et  $\text{LiBi} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{Bi}$ . Comme nous l'avons indiqué précédemment, ce premier plateau traduit la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode de Bi. Il faut noter qu'à ce régime de courant ( $C/20$ ), ce plateau n'est en revanche pas observé lors de l'insertion du Na, quel que soit le sel utilisé dans l'électrolyte ( $\text{NaPF}_6$  ici ou  $\text{NaClO}_4$  utilisé lors des caractérisations précédentes). Seuls les plateaux correspondant à la formation du  $\text{NaBi}$  puis du  $\text{Na}_3\text{Bi}$  sont observés.

La présence d'un plateau similaire à 1,4 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  a été reportée par Ellis *et al.* pour des couches minces d'étain et de plomb cyclées face au sodium<sup>156,158</sup>. Ce phénomène avait été précédemment observé par Beattie *et al.*<sup>170</sup> lors du cyclage de couches minces d'étain face au lithium, les auteurs employant l'anagramme AHVIC (*Anomalous High Voltage Irreversible Capacity*) pour désigner ce processus<sup>157</sup>. Ce plateau est attribué par les auteurs à une décomposition catalytique de l'électrolyte par la surface de l'électrode. Il est intéressant de noter que ce phénomène a surtout été reporté pour des électrodes en couche mince. Un autre aspect de cette réaction de l'électrolyte, mentionné précédemment, est sa cinétique apparemment dépendante de la nature de la surface de l'électrode ou de son potentiel et le fait qu'elle puisse être shuntée en imposant une densité de courant plus élevée.<sup>156,157</sup>

<sup>170</sup> Beattie et al., 'Anomalous, High-Voltage Irreversible Capacity in Tin Electrodes for Lithium Batteries'. *Journal of The Electrochemical Society* (2003) n°6, A701-A705

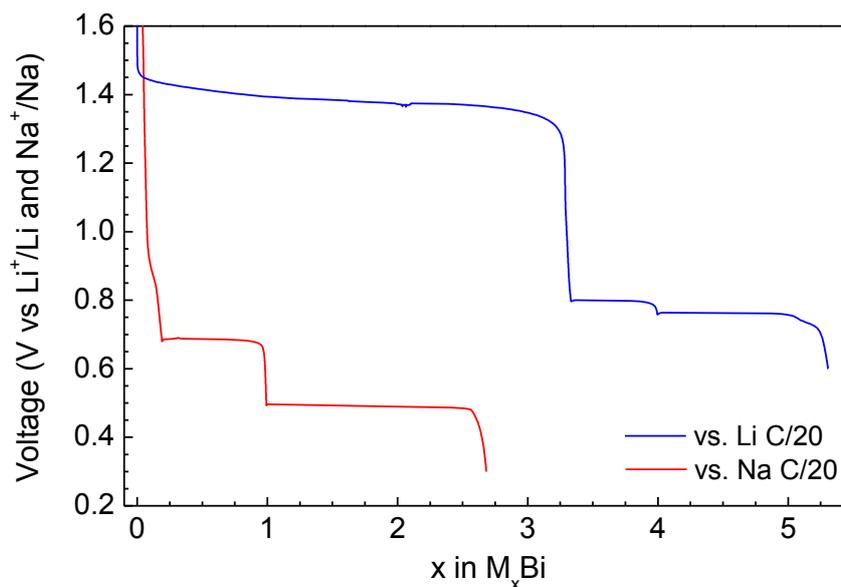


Figure 103 - Comparaison de la signature électrochimique d'une électrode de bismuth face au sodium (électrolyte EC:DMC 1:1 ; 1M NaPF<sub>6</sub>) et au lithium (électrolyte EC:DMC 1:1 ; 1M LiPF<sub>6</sub>)

L'absence de ce plateau, lors du cyclage avec un électrolyte équivalent au sodium, indique, selon nous, que la cinétique d'insertion du sodium dans le bismuth est plus lente que celle du lithium. Ainsi, l'accumulation d'espèces sodées en surface permet d'amplifier le taux de réduction de l'électrode en surface et donc d'éviter la persistance d'oxyde de bismuth, ce qui empêche la réaction électrolytique parasite de se produire. Lors du cyclage face au lithium, si le régime de courant est augmenté à une valeur de C/5, le plateau à 1,4 V correspondant à la réaction avec l'électrolyte n'apparaît plus (Figure 104). Toutefois, la polarisation est accrue de manière significative et un seul plateau est visible pour l'insertion du lithium dans l'électrode de bismuth, ne permettant plus de distinguer la formation intermédiaire du LiBi.

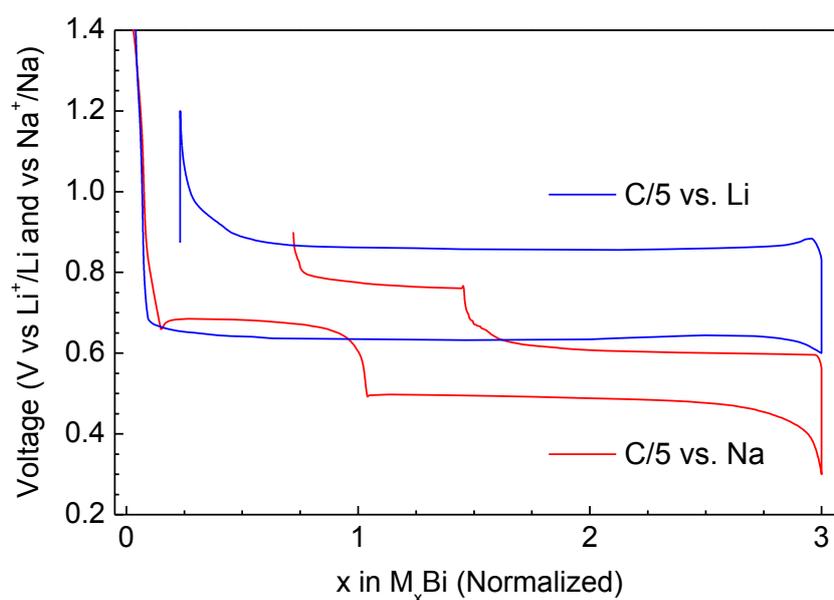


Figure 104 - Comparaison du cyclage galvanostatique de couches minces de Bi (500nm) face au Li et au Na à C/5 (Electrolyte : LiPF<sub>6</sub> / NaClO<sub>4</sub> 1M ; EC: DMC 1:1) - Les taux de Na insérés sont normalisés pour que leurs maximum valent 3

Outre le régime de cyclage, l'apparition de l'AHVIC lors de l'insertion du lithium dans le bismuth semble être influencée par la nature du solvant utilisé pour l'électrolyte. Nous avons pu le vérifier en faisant varier le sel et le solvant des électrolytes utilisés pour le cyclage face au lithium. En effet, le cyclage galvanostatique à C/20 avec des électrolytes à base de carbonates (EC : DMC, avec un sel  $\text{LiPF}_6$  ou  $\text{LiTFSI}$ ) conduit à l'apparition du plateau à 1,4 V, tandis que ce plateau est absent lors du cyclage à C/20 avec d'un électrolyte à base de glymes ( $\text{LiPF}_6$  ou  $\text{LiTFSI}$  1M dans TEGDME:dioxolane 1:1) (Figure 105).

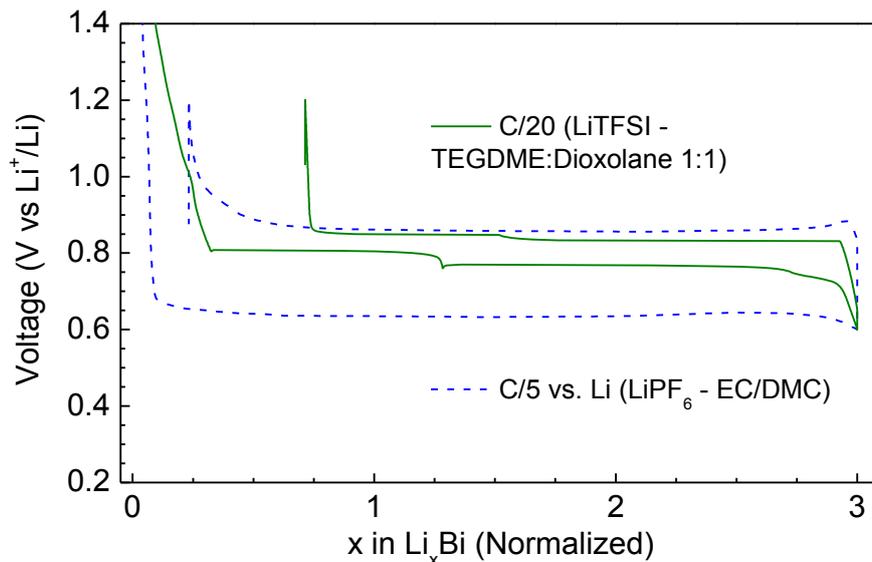


Figure 105 - Comparaison du cyclage galvanostatique de couches minces de Bi (500nm) face au Li à C/5 en fonction de l'électrolyte employé :  $\text{LiPF}_6$  1M dans EC: DMC 1:1 et  $\text{LiTFSI}$  1M dans TEGDME: dioxolane 1:1. Les taux de Na insérés sont normalisés pour que leurs maximums valent 3

Nous conduisons actuellement des analyses par spectroscopie XPS en collaboration avec R. Grissa et H. Martinez (IPREM) pour caractériser l'interface électrode de bismuth/électrolyte liquide à différentes étapes de cyclage face au sodium et face au lithium avec différents électrolytes. Nous espérons ainsi mieux comprendre le mécanisme de la réaction catalytique responsable de l'apparition de l'AHVIC dans certaines conditions.

### III.2.7. Empilements complets Bi/LiPON/Li

Par ailleurs, des empilements tout solide Bi/LiPON/Li ont été réalisés et caractérisés. Sur la courbe de cyclage électrochimique présentée sur la Figure 106, l'absence du plateau à 1,4 V confirme que la réaction parasite est liée à l'électrolyte liquide et ne se produit pas lors du cyclage avec le LiPON. De bonnes performances électrochimiques n'ont été obtenues qu'avec de faibles épaisseurs de bismuth (< 100 nm). Pour des épaisseurs supérieures (typiquement 500 nm), nous obtenons des pertes de capacités importantes en raison d'un décollement du bismuth du substrat lié aux fortes variations volumiques lors de l'insertion du lithium et de la désinsertion du lithium.

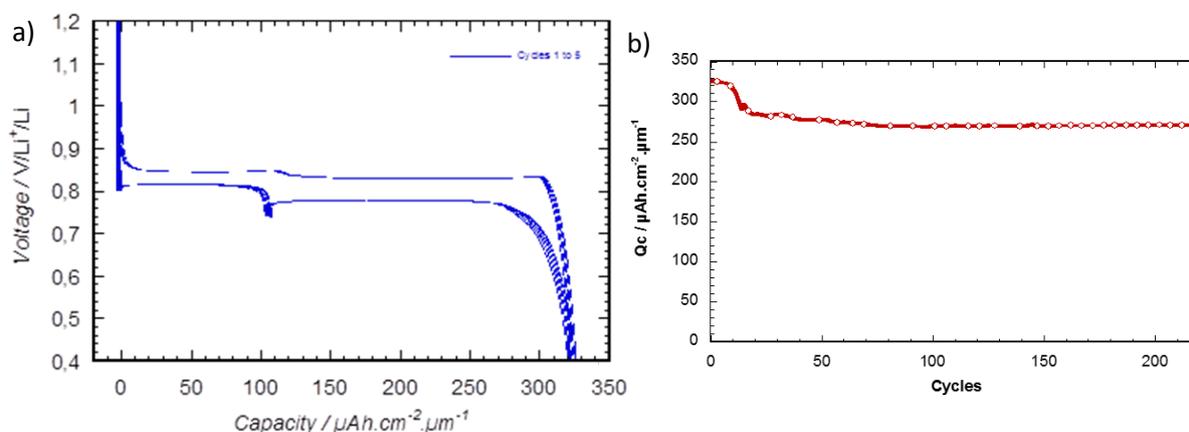


Figure 106 - Cyclage galvanostatique d'un accumulateur tout solide Bi (60 nm)/LiPON/Li ( $10 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ )  
a) Courbe galvanostatique des 5 premiers cycles et b) tenue en cyclage

Des études approfondies de l'interface électrode-électrolyte et électrode-collecteur de courant sont menées actuellement pour élucider les mécanismes limitant l'insertion du lithium pour des épaisseurs supérieures. Au vu de la bonne tenue en cyclage obtenue avec l'électrolyte solide, nous sommes optimistes quant à l'amélioration dont pourrait bénéficier la tenue en cyclage de nos couches minces face au sodium, en employant un électrolyte solide conducteur des ions sodium.

### III.2.8. Conclusion intermédiaire

En conclusion, nous avons pu démontrer les propriétés électrochimiques prometteuses du bismuth en couche mince face au sodium et au lithium. L'insertion de 3 ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$  par atome de bismuth a pu être confirmée en électrolyte liquide. La décharge et la charge sont marquées par deux plateaux correspondant à  $1/3$  et  $2/3$  de la capacité totale, ce qui confirme le mécanisme prévu, avec la formation des composés  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  (respectivement  $\text{LiBi}$  et  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ). Nous avons mis en évidence une cinétique plus lente lors de l'insertion du sodium, permettant de prévenir l'apparition du plateau à 1,4 V dès un régime de  $C/20$  caractérisant une décomposition de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Ces réactions parasites nous ont toutefois empêchés de mener à bien les analyses *ex situ* par diffraction des rayons X et spectroscopie XPS, l'électrode étant partiellement oxydée avant son analyse. Ce phénomène parasite (désigné par l'acronyme AHVIC) avait été mis en évidence précédemment sur des électrodes de plomb et d'étain, mais pas avec le bismuth. Il est attribué à une décomposition électro-catalytique du solvant carbonaté de l'électrolyte en surface de l'électrode mais la réaction exacte de décomposition n'a jamais été étudiée. Nous procédons actuellement à des analyses par spectroscopie XPS de l'interface électrode/électrolyte afin de mieux caractériser l'apparition de ce mécanisme.

Les bonnes performances obtenues lors du cyclage de microbatteries tout-solide Bi/LiPON/Li confirment l'intérêt du bismuth dans le cadre de notre étude, l'emploi de l'électrolyte solide permettant d'améliorer considérablement la tenue en cyclage des électrodes en couche mince.

### III.3. Synthèse des composés d'alliage Na-Bi

Dans l'optique de préparer un accumulateur sodium-ion, nous avons commencé une étude des composés NaBi et Na<sub>3</sub>Bi comme possibles matériaux d'électrodes négatives sodés.

#### III.3.1. Les composés d'alliages NaBi et Na<sub>3</sub>Bi : contexte bibliographique

Les composés intermétalliques NaBi et Na<sub>3</sub>Bi ont été principalement étudiés dans la littérature pour leurs propriétés physiques.

La structure cristallographique de la phase tétragonale NaBi stable dans les conditions ambiantes a été reportée pour la première fois par Zeitzl *et al.* en 1936, mais peu d'études ont depuis été consacrées à ce matériau. Récemment, il a été montré que le NaBi est un supraconducteur, avec une température critique basse (2,2 K), son intérêt principal étant sa faible conductivité thermique<sup>171, 172</sup>. A notre connaissance, il n'y a pas eu d'étude de ce matériau en couche mince.

Le semimétal Na<sub>3</sub>Bi a connu récemment un regain d'intérêt important de la part de la communauté scientifique depuis la découverte de ses propriétés électroniques particulières en faisant l'un des premiers semi-métaux de Dirac en trois dimensions (3D). Les semimétaux de Dirac 3D constituent un état quantique de la matière peu courant comparable à un « graphène 3D » (le graphène s'apparentant à un semimétal en 2D). Contrairement aux fermions de Dirac 2D du graphène, ou ceux en surface des isolants topologiques 3D (matériaux isolants dans le volume mais conducteurs en surface), les semi-métaux de Dirac 3D possèdent des fermions au sein du volume du matériau. Ce caractère, reposant sur le croisement des bandes de valence et de conduction en des points précis, avait été prévu théoriquement pour le Na<sub>3</sub>Bi et a pu être confirmé expérimentalement par Liu *et al.* en 2014<sup>173</sup>. Depuis, le Na<sub>3</sub>Bi est considéré comme un matériau modèle pour l'étude des semi-métaux de Dirac 3D et des transitions de phase quantiques et a été l'objet de multiples études. L'intérêt de ce type de matériaux réside dans une nouvelle voie de développement pour la réalisation de phénomènes de haute énergie en physique de la matière condensée et en spintronique. Jusqu'ici, une seule étude a été publiée

---

<sup>171</sup> R.Li et al., 'Topological Metal of NaBi with Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Electron-Phonon Superconductivity', *Scientific Reports* 5 (2015): 8446.

<sup>172</sup> S.K. Kushwaha et al., 'Superconducting Properties and Electronic Structure of NaBi', *Journal of Physics Condensed Matter* 26, no. 21 (2014).

<sup>173</sup> Z.K. Liu et al., 'Discovery of a Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal, Na<sub>3</sub>Bi', *Science* 343, n°6173 (2014) 864–67.

sur le dépôt de couches minces de  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , la technique utilisée étant l'épitaxie par jet moléculaire (à partir de bismuth et sodium purs)<sup>174</sup>.

Ainsi, bien que notre intérêt initial soit lié au développement de ces matériaux pour leurs propriétés électrochimiques, leur synthèse sous forme massive ou en couche mince pourrait bénéficier plus largement à d'autres domaines de recherche.

Les composés  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  étant étudiés pour leurs propriétés électroniques particulières, la plupart des travaux de la littérature se concentrent sur des monocristaux préparés par différentes techniques. Ceci ne se justifie pas et nous avons donc employé d'autres techniques de synthèse pour obtenir ces matériaux sous forme de poudre.

### III.3.2. Mécano-synthèse

Dans un premier temps, nous avons privilégié la mécano-synthèse par broyage planétaire pour synthétiser les composés visés à partir de poudre de bismuth et de sodium métallique. Les réactifs et les composés  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  visés étant tous très sensibles à l'oxydation, nous avons choisi d'utiliser une jarre et des billes en acier inoxydable. Des morceaux de sodium ont donc été mélangés avec de la poudre de bismuth en proportions stœchiométriques 1:1 ou 3:1 en atmosphère inerte (Argon), la jarre étant scellée avant le broyage. Des mélanges de 5 ou 10 g ont été préparés, avec un volume de billes ( $\varnothing$  10 mm) adapté. Dans la suite, seuls les résultats obtenus avec des mélanges de 10 g seront présentés, cette masse étant mieux adaptée au volume de la jarre utilisée.

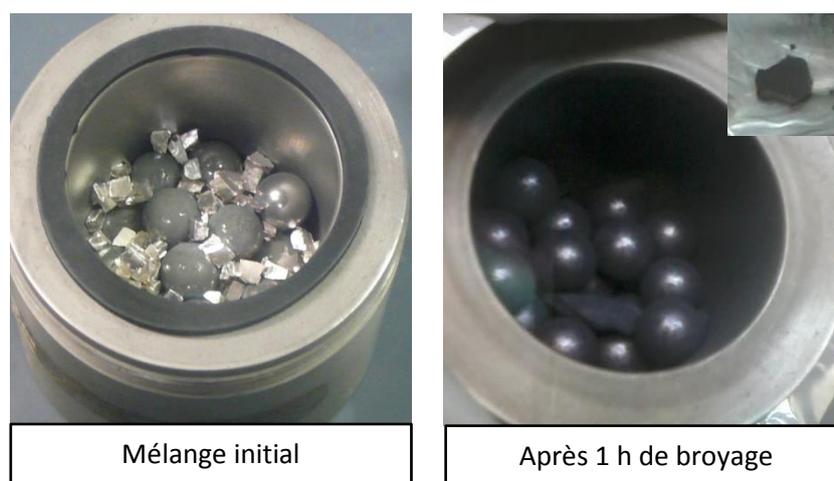


Figure 107 - Photographies de la jarre de broyage : mélange initial et prélèvement après 1h (rapport massique Na:Bi 3:1)

<sup>174</sup> Jing Wen et al., 'Synthesis of Semimetal  $\text{A}_3\text{Bi}$  (A=Na, K) Thin Films by Molecular Beam Epitaxy', *Applied Surface Science* 327 (2015): 213–17.

### Chapitre III – Bismuth

La vitesse de rotation a été fixée à 250 rpm, en alternant des temps de broyage de 5 min, avec 3 min de pause et un changement du sens de rotation, pour limiter l'agrégation de la poudre formée. Afin de suivre l'évolution de la réaction, nous avons effectué des prélèvements après chaque heure de broyage pour effectuer des caractérisations par DRX en cellule étanche préparée en boîte à gants. Les quantités de poudre prélevées sont suffisamment faibles pour ne pas modifier la stœchiométrie du mélange et les conditions de synthèse. La Figure 107 montre l'aspect du mélange de précurseurs avant le broyage et après une heure de broyage pour la composition correspondant au composé  $\text{Na}_3\text{Bi}$ . Après 1h de broyage, les réactifs se sont agrégés au fond de la jarre pour former une coque dense. Cette agrégation est facilitée par la ductilité de la poudre de bismuth ainsi qu'à la consistance du sodium métallique. Le matériau tapisse la surface des billes de broyage ainsi que l'intérieur de la jarre. L'agrégat de matériau formé est détaché du fond de la jarre et manuellement broyé à chaque ouverture de la jarre.

Les diffractogrammes des poudres correspondant aux 3 premières heures de broyage sont présentés sur la Figure 108 (composition  $\text{Na}_3\text{Bi}$  visée) et la Figure 109 (composition  $\text{NaBi}$  visée), avec les diffractogrammes de référence (fiches JCPDS de  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$ ). Dans les deux cas, il apparaît que les précurseurs réagissent très rapidement et que la composition évolue peu au-delà d'une heure de broyage dans les conditions testées. Les deux composés  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  sont cependant présents lors des deux synthèses, sans trace de sodium cristallisé. Ainsi, il n'a été possible d'obtenir aucune de ces deux phases pures.

Il est rassurant de constater que, malgré la forte tendance à l'oxydation des phases étudiées, aucune trace d'oxyde n'est détectée, indiquant que le protocole est adéquat. Toutefois, la présence de  $\text{NaBi}$  dans le mélange  $\text{Na}:\text{Bi}$  3:1 (et réciproquement de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  dans le mélange 1:1) implique que la stœchiométrie de la poudre prélevée ne correspond pas à celle du mélange initial. Nous attribuons cet écart au dépôt de matière sur les parois de la jarre et sur la surface des billes sans toutefois comprendre pourquoi ce n'est pas le même élément qui est excédentaire dans les deux cas. Pour l'instant infructueuse, cette voie de synthèse est la plus susceptible de permettre de préparer facilement des quantités importantes de  $\text{NaBi}$  ou  $\text{Na}_3\text{Bi}$  et peut rester une option pour réaliser une cible de composition mixte, les conditions de dépôt pouvant permettre d'ajuster en aval la composition des couches minces.

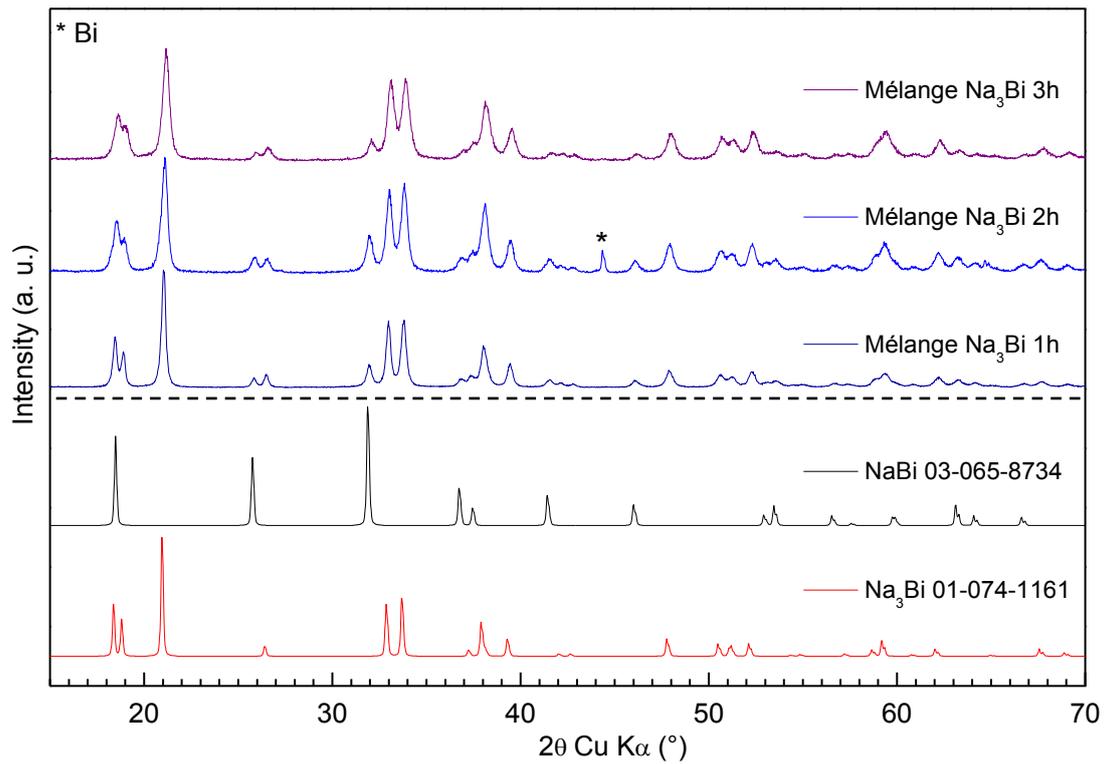


Figure 108 - Evolution des diffractogrammes DRX de poudre en fonction du temps de broyage pour la composition de précurseurs Na:Bi 3:1 (les fiches JCPDS des composés NaBi et Na<sub>3</sub>Bi sont montrées en référence)

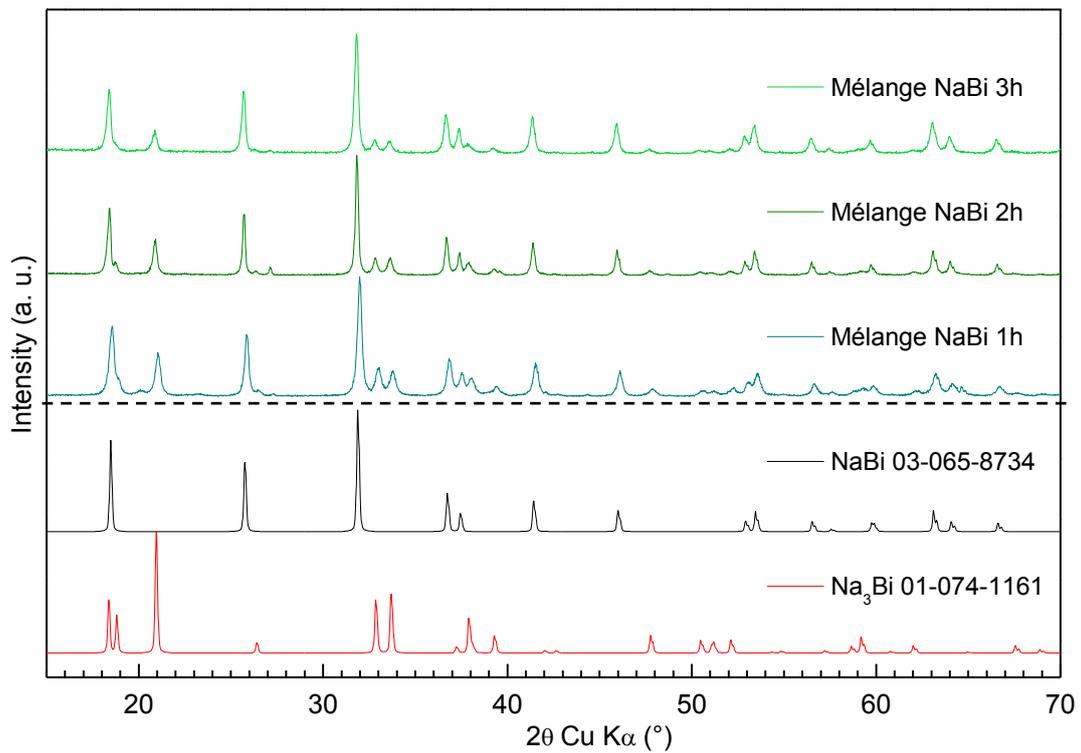


Figure 109 - Evolution des diffractogrammes DRX de poudre en fonction du temps de broyage pour la composition de précurseurs Na:Bi 1:1 (les fiches JCPDS des composés NaBi et Na<sub>3</sub>Bi sont montrées en référence)

### III.3.3. Synthèse par recuit en tube scellé

Grâce à l'aide de N. Penin et O. Viraphong du centre de ressources de l'ICMCB, nous avons pu effectuer la synthèse des composés NaBi et Na<sub>3</sub>Bi par traitement thermique en tubes métalliques scellés. Cette méthode est décrite dans la littérature pour la synthèse de poudre de Na<sub>3</sub>Bi et NaBi par le groupe de Cava<sup>172, 175</sup>. Toutefois, seules des poudres biphasées ont été obtenues par les auteurs, le NaBi présentant des traces de Bi et la poudre de Na<sub>3</sub>Bi contenant du NaBi.

Nous avons donc fabriqué des tubes en fer et en cuivre fermés à une extrémité. Le tube en cuivre, de diamètre plus faible sert de creuset à l'intérieur du tube en fer qui peut être fermé en boîte à gants avant d'être scellé par soudage TIG à l'arc hors de boîte à gants. Le creuset en cuivre est préalablement rempli de sodium métallique et de morceaux de bismuth métallique (Neyco, Bi 5N, préféré à la poudre pour limiter le risque d'oxydation en réduisant la surface exposée). Par la suite, nous avons fait évoluer ce procédé en utilisant un creuset en graphite ou en tantale, et des tubes en cuivre de plus gros diamètre (en remplacement du tube en fer), scellés directement en boîte à gants (par soudage TIG), afin de préparer de plus grosses quantités (de 5 à 10 g) comme montré sur la Figure 110.



Figure 110 - Exemple de tube en cuivre (longueur ~10 cm) utilisé pour les synthèses de poudre

Les différentes conditions de recuit ont été sélectionnées à partir du diagramme binaire Na-Bi et sont regroupées dans le Tableau 12. Nous avons choisi de nous concentrer sur la synthèse du composé Na<sub>3</sub>Bi dans un premier temps, car présentant le plus d'intérêt pour l'application visée. Par ailleurs, le rendement de pulvérisation du bismuth étant bien supérieur à celui du sodium, il devrait être possible de déposer des couches minces avec des compositions intermédiaires Na<sub>x</sub>Bi (avec  $x \leq 3$ ) avec une cible riche en sodium. Après le traitement thermique, les tubes scellés sont réintroduits en boîte à gants pour être ouverts et la poudre est introduite dans un capillaire pour réaliser son analyse par DRX.

---

<sup>175</sup> Satya K. Kushwaha et al., 'Bulk Crystal Growth and Electronic Characterization of the 3D Dirac Semimetal Na<sub>3</sub>Bi', *APL Materials* 3, no. 4 (2015): 41504.

Tableau 12 - Conditions de synthèse par voie thermique des différents échantillons préparés

	Composition Na : Bi	Traitement thermique	Tube / Creuset
NaBi - 1	1 : 1	600°C 12h (2°C/min) Trempe eau glacée	Tube en fer / creuset cuivre
Na <sub>3</sub> Bi - 1	3 : 1	900°C 6h (2°C/min) puis palier à 720°C (6h)	Tube en fer / creuset graphite
Na <sub>3</sub> Bi - 2	3,3 : 1 (excès de 10% de Na)	900°C 6h (2°C/min) puis palier à 720°C (6h)	Tube en fer / creuset cuivre
Na <sub>3</sub> Bi - 3	3 : 1	740°C 60h (2°C/min)	Tube en cuivre
Na <sub>3</sub> Bi - 4 (2° recuit)	Excès de Na pour compenser les 4% de NaBi	740°C 60h (2°C/min)	Tube en cuivre

Après réaction et ouverture du tube, le matériau se présente sous la forme d'un lingot dans le fond du creuset qui peut être récupéré, broyé facilement et réduit en poudre. Les diffractogrammes des matériaux résultant des différentes synthèses sont regroupés sur la Figure 111. L'échantillon Na<sub>3</sub>Bi-1, recuit selon le traitement utilisé par le groupe de J. Cava, est majoritairement composé de Na<sub>3</sub>Bi avec une part de NaBi dont les pics sont visibles. Nous avons donc effectué le même recuit avec un mélange préparé avec un excès de 10% de sodium (Na<sub>3</sub>Bi-2) afin d'obtenir uniquement la phase Na<sub>3</sub>Bi. Selon la configuration du montage, il est prévu que l'éventuel excédent de sodium se condense sur la paroi du tube hors du creuset lors de la descente en température (la température d'ébullition du sodium étant de 880°C). Toutefois, malgré cet excès de sodium, les pics caractéristiques de la phase NaBi sont également observés, sans diminution notable de leur intensité relative par rapport aux pics du Na<sub>3</sub>Bi. En reprenant le diagramme binaire Na-Bi, nous avons choisi, pour l'échantillon Na<sub>3</sub>Bi-3 de diminuer la température du recuit, pour qu'elle soit inférieure à la température de fusion du Na<sub>3</sub>Bi (845°C). Ce recuit a permis une diminution notable de la quantité de NaBi (4% de NaBi restant, estimée par la méthode de Rietveld) par rapport aux conditions de synthèse précédentes.

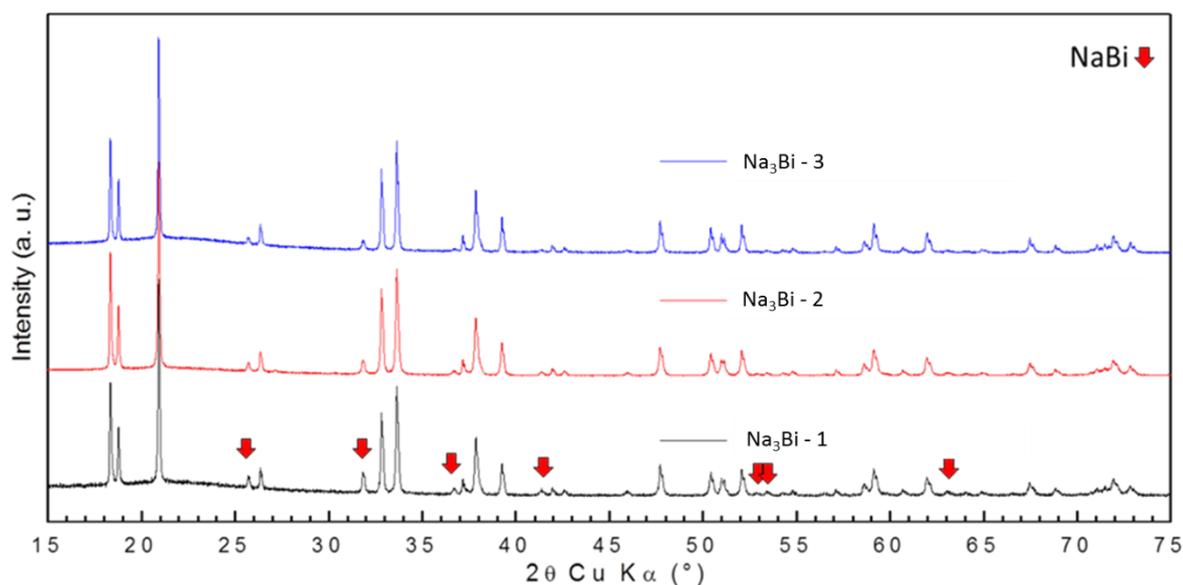


Figure 111 – Influence des conditions de recuit sur la composition des échantillons préparés à partir d'un mélange Na : Bi 3 : 1

A partir de l'échantillon Na<sub>3</sub>Bi-3, auquel nous avons ajouté un excès de sodium visant à compenser l'impureté de NaBi restant, un second recuit identique à 740°C a été effectué en tube de cuivre. La Figure 112 montre que ce 2<sup>ème</sup> recuit (Na<sub>3</sub>Bi-4) améliore encore la pureté du Na<sub>3</sub>Bi obtenu.

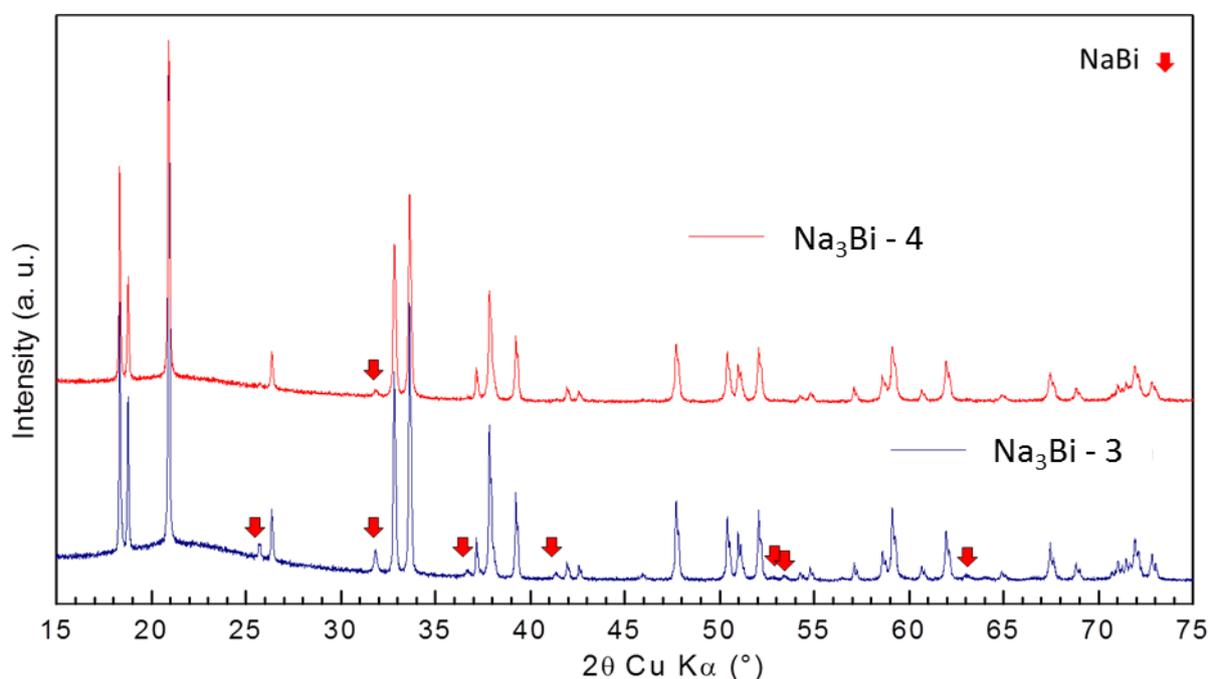


Figure 112 - Influence du second recuit sur la poudre de « Na<sub>3</sub>Bi » synthétisée par voie thermique - Diffractogrammes RX des poudres en capillaire

En effet, seuls quelques pics peu intenses sont observés, indiquant que le composé NaBi est présent en très faible quantité (< 2%, certains diffractogrammes enregistrés ne faisant pas apparaître cette impureté). Surtout, nous avons pu réaliser ce traitement thermique sur des

échantillons de 5 g, laissant entrevoir la possibilité de produire suffisamment de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  pour fabriquer une cible. Nous travaillons actuellement sur un montage permettant le recuit de cibles de 50 mm sous argon afin de pouvoir finaliser cette étude. Parallèlement à ces synthèses, nous étudions également la synthèse des composés  $\text{LiBi}$  et  $\text{Li}_3\text{Bi}$  pour lesquels nous avons obtenus des résultats proches de ceux présentés ici avec les composés sodés.

### III.3.4. Propriétés électrochimiques du $\text{Na}_3\text{Bi}$ synthétisé

Par ailleurs, nous avons voulu vérifier le comportement électrochimique de la poudre de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  obtenue. Une électrode massive composite a été fabriquée à partir de la poudre de  $\text{Na}_3\text{Bi}$ -3 avec du PTFE et du carbone (80% de matériau actif en masse, 16 % de carbone, 4% de PTFE) et a été caractérisée électrochimiquement en pile-bouton face à une électrode de sodium métallique en électrolyte liquide ( $\text{NaClO}_4$  1:1 dans EC:DMC). Contrairement aux autres expériences de cyclage menées auparavant, le matériau de départ est ici déjà sodé, il faut donc démarrer le cyclage par une charge pour extraire le sodium de cette électrode. Le 1<sup>er</sup> cycle est présenté sur la Figure 113.

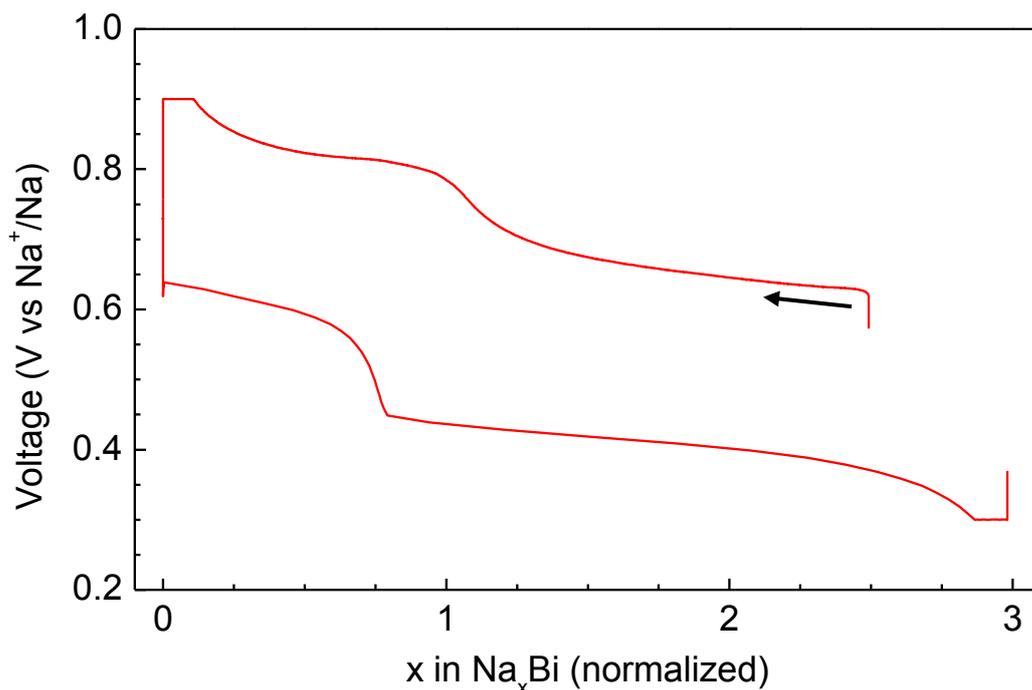


Figure 113 - Cyclage galvanostatique (C/20) en électrolyte liquide d'une électrode composite de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  (abscisse normalisée pour que le taux maximum de sodium inséré soit égal à 3)

La signature galvanostatique de l'électrode composite massive de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  rappelle l'allure de la courbe de cyclage de nos couches minces de bismuth avec 2 étapes en charge correspondant aux réactions  $\text{Na}_3\text{Bi} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{NaBi}$  et  $\text{NaBi} \rightarrow \text{Na} + \text{Bi}$  (et aux réactions inverses en décharge). Le cyclage de l'électrode massive de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  est caractérisé par une polarisation

### Chapitre III – Bismuth

plus grande (environ 0,06 V supplémentaire en charge et 0,1 V en décharge) et par des plateaux moins bien marqués que lors du cyclage de nos couches minces de bismuth. Ces différences sont aussi liées à la formulation de l'électrode, par rapport à une électrode en couche mince, ne contenant que le matériau actif et pourraient être optimisées. La capacité massique obtenue en charge (normalisée sur la courbe ci-dessus) correspond en réalité à la moitié de la capacité théorique indiquant qu'une partie importante du matériau actif ne participe pas aux réactions redox. Cela peut être dû à une mauvaise percolation de l'électrode limitant la conduction électronique ou ionique. En optimisant davantage la préparation de l'électrode (quantité d'additifs, masse totale) et en changeant d'électrolyte il devrait être possible d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau massif, toutefois, nous prévoyons plutôt de nous concentrer sur la préparation de couches minces de  $\text{Na}_3\text{Bi}$  et  $\text{NaBi}$ .

En se fiant à la signature électrochimique du  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , et à la ressemblance avec le profil obtenu pour les électrodes de bismuth cyclées plus haut, nous pouvons conclure rétroactivement que le cyclage d'électrode de bismuth implique bien la formation du composé  $\text{Na}_3\text{Bi}$ . Cette conclusion vient renforcer les hypothèses retenues dans la première partie de ce chapitre expliquant l'absence des phases  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$  au sein des électrodes analysées par DRX *ex situ*.

### III.4. Conclusion

Ce chapitre, consacré à l'étude du bismuth comme matériau d'électrode pour microbatterie au sodium ou au lithium, nous a permis d'aborder plusieurs caractéristiques d'un matériau d'alliage. Étudié presque exclusivement comme matériau d'électrode pour l'insertion du lithium ou du sodium sous forme de nanocomposite, le bismuth présente une capacité théorique importante mais l'existence de fortes variations volumiques sont responsables de sa mauvaise tenue en cyclage dans la plupart des configurations.

Au cours de notre étude, nous avons été en mesure de déposer des couches minces de bismuth cristallisées et pures. En adaptant les conditions de dépôt employées, nous avons pu optimiser la rugosité des dépôts, et prévenir la croissance de défauts de surfaces (souvent rencontrés pour le dépôt du bismuth).

Ces couches minces ont été caractérisées électrochimiquement face au sodium et au lithium en pile-bouton avec un électrolyte liquide. La signature électrochimique de nos électrodes face au sodium est proche des résultats de la littérature sur des nanocomposites, les plateaux obtenus confirment la formation des phases NaBi et Na<sub>3</sub>Bi au cours du cyclage. Toutefois, l'emploi des couches minces nous permet de présenter la courbe de cyclage d'électrode de bismuth pur (sans additif) face au lithium et au sodium. Par rapport au cyclage réalisé avec des nanocomposites, les plateaux sont mieux définis et la polarisation est réduite avec des couches minces. En caractérisant de manière approfondie les propriétés électrochimiques de nos couches minces de bismuth face au lithium et au sodium, nous avons pu mettre en évidence l'apparition de réactions parasites avec l'électrolyte carbonaté. Face au sodium, ce phénomène n'apparaît que pour des vitesses de cyclage très faibles, indiquant une meilleure cinétique de la réaction d'insertion du sodium dans le bismuth. Ces réactions parasites sont responsables de la difficulté de caractériser par des méthodes *ex situ* l'insertion du sodium et du lithium dans le bismuth. En utilisant un électrolyte solide, nous avons également montré les excellentes performances électrochimiques de couches minces de bismuth en accumulateur tout-solide au lithium.

La seconde partie de nos travaux a été consacrée à la synthèse des composés NaBi et Na<sub>3</sub>Bi par voie solide à partir des éléments Na et Bi. La mécano-synthèse permet d'obtenir rapidement des mélanges NaBi et Na<sub>3</sub>Bi. Par traitement thermique, nous sommes parvenus à synthétiser la phase Na<sub>3</sub>Bi quasi-pure et à montrer que sa signature électrochimique correspond à celle du bismuth, ce qui confirme le chemin réactionnel.







# Chapitre IV - Sulfures

---



Afin d'augmenter l'énergie pouvant être stockée et délivrée par les microbatteries, tout en diminuant leur tension de fonctionnement, il convient d'employer des matériaux d'électrode présentant une forte capacité. Dans ce chapitre sont présentés deux sulfures de métaux de transition étudiés comme matériaux d'électrode positive pouvant répondre à cette problématique.

Le premier matériau étudié est le composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  qui est susceptible d'échanger 2 ions sodium par métal de transition (ce qui implique la participation des espèces soufrées aux processus redox). L'existence de ce matériau n'ayant été évoquée que dans une seule publication parue en 1978, une étude approfondie de sa synthèse et de ses propriétés structurales nous est apparue comme un préalable nécessaire au dépôt de couches minces. L'étude de ce nouveau sulfure lamellaire massif nous a finalement mobilisés sur une durée trop longue pour permettre d'aborder le dépôt de couches minces.

Le second matériau abordé dans ce chapitre est la pyrite  $\text{FeS}_2$ , matériau de conversion bénéficiant d'un regain d'intérêt depuis quelques années et dont nous avons prouvé les excellentes propriétés électrochimiques en microbatteries tout solide au lithium suite à une étude entamée pendant mon stage de Master. L'insertion du sodium dans la pyrite n'a été étudiée de manière approfondie (que récemment) et aucune étude n'a jusqu'ici été menée en couches minces.

### IV.1. Etude du $\text{Na}_2\text{TiS}_3$

#### IV.1.1. Etude bibliographique

Notre étude du composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  s'inspire du développement de l'oxyde lamellaire  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Ce dernier est considéré comme un oxyde surlithié par rapport aux oxydes lamellaires de métaux de transition  $\text{LiMO}_2$ , sa formule pouvant s'exprimer sous la forme  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$  avec  $x = 1/3$ . La structure du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  présente une alternance de feuillets de lithium et de feuillets  $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  au sein desquels les sites sont occupés par une alternance régulière d'ions lithium et manganèse comme montré sur la Figure 114.

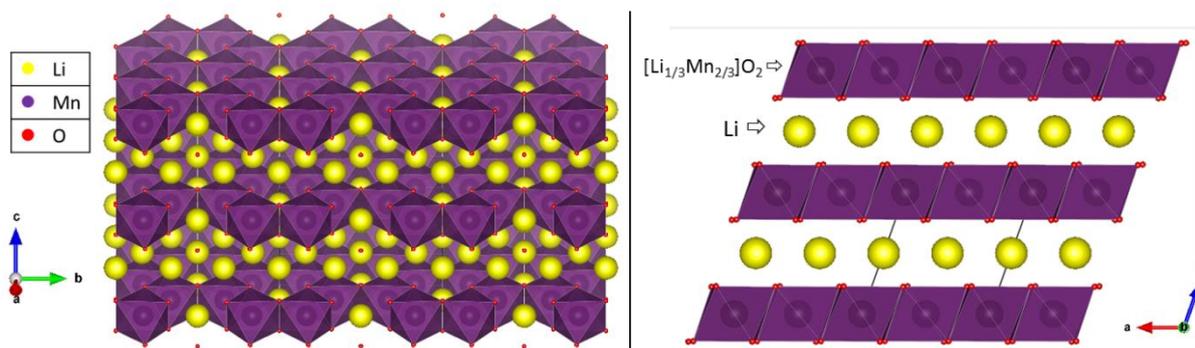


Figure 114 - Représentation structurale du composé surlithié  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ <sup>176</sup>

Toutefois, le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  présente des propriétés électrochimiques médiocres en raison de ses mauvaises conductivités électronique (car tout le manganèse est au même degré d'oxydation) et ionique (en l'absence de lacune)<sup>177, 178</sup>. Contrairement aux oxydes lamellaires 'classiques'  $\text{LiMeO}_2$  (où  $Me$  correspond un ou plusieurs métaux de transition) contenant des cations 'oxydables', dans ce composé, c'est l'anion oxygène et non le métal de transition (le manganèse étant déjà au degré d'oxydation (+ IV)) qui s'oxyde. L'oxydation de l'oxygène conduit à un dégagement d'oxygène gazeux en surface des particules et à une réorganisation structurale menant à une perte de capacité et à une baisse progressive du potentiel. Pour pallier la mauvaise tenue en cyclage du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , tout en améliorant la capacité et la stabilité des électrodes, des composés surlithiés  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMeO}_2$  ont été étudiés comme électrode pour accumulateur Li-ion<sup>179</sup>. La similarité structurale entre les deux oxydes lamellaires employés permet d'obtenir de bonnes propriétés électrochimiques, ce qui a provoqué un intérêt renouvelé pour cette famille de composés et leur évolution structurale lors du cyclage. Un exemple de caractérisation électrochimique d'une électrode  $0,5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5 \text{LiMn}_{0,31}\text{Ni}_{0,44}\text{Co}_{0,25}\text{O}_2$  est présenté sur la Figure 115 démontrant les fortes valeurs de capacité et la bonne tenue en cyclage pouvant être atteinte<sup>180</sup>. Il existe toutefois des subtilités, que nous ne détaillerons pas ici, relatives à l'activation chimique ou électrochimique de la réaction d'oxydation lors de la première charge pouvant imposer des précautions quant au cyclage de ces matériaux<sup>179,180</sup>.

<sup>176</sup> Pierre Strobel and Bernadette Lambert-Andron, 'Crystallographic and Magnetic Structure of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ', *Journal of Solid State Chemistry* 75, no. 1 (1988): 90–98.

<sup>177</sup> M.M. Thackeray, 'Manganese Oxides for Lithium Batteries', *Progress in Solid State Chemistry* 25, no. 1–2 (1997): 1–71.

<sup>178</sup> J. Rana et al., 'Structural Changes in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Cathode Material for Li-Ion Batteries', *Advanced Energy Materials* 4, no. 5 (2014).

<sup>179</sup> Michael M. Thackeray et al., ' $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Stabilized  $\text{LiMO}_2$  (M = Mn, Ni, Co) Electrodes for Lithium-Ion Batteries', *Journal of Materials Chemistry* 17, no. 30 (2007): 3.

<sup>180</sup>S.-H. Kang et al., 'The Effects of Acid Treatment on the Electrochemical Properties of  $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiNi}_{0,44}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,31}\text{O}_2$  Electrodes in Lithium Cells', *Journal of The Electrochemical Society* 153, no. 6 (2006): A1186–92,.

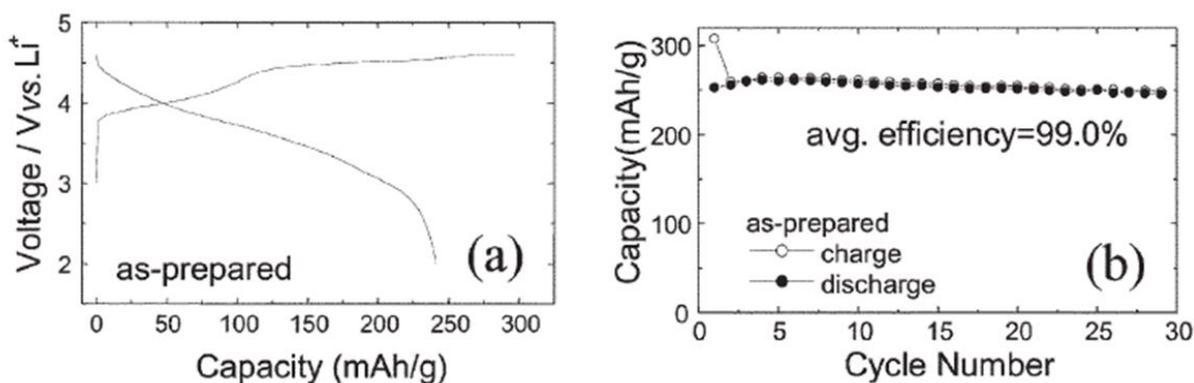


Figure 115 - Cyclage galvanostatique d'une électrode  $0,5 \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5 \text{ LiMn}_{0,31}\text{Ni}_{0,44}\text{Co}_{0,25}\text{O}_2$  face au lithium<sup>180</sup>

Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a permis la synthèse directe de l'équivalent sodé  $\text{Na}_2\text{MnO}_3$  et son étude électrochimique. Malgré leurs échecs pour synthétiser directement cette phase, Jian *et al.* sont toutefois parvenus à délithier l'oxyde surlithié ( $0,5 \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5 \text{ LiMn}_{0,42}\text{Ni}_{0,42}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$ ) puis à faire cycliser le composé formé face au sodium, obtenant ainsi un composé ' $x \text{ Na}_2\text{MnO}_3 \cdot y \text{ NaMnO}_2$ ' délivrant une capacité maximale de 234 mAh/g avec une bonne tenue en cyclage. Afin de pallier l'absence de composés sur-sodés, et en nous appuyant sur les travaux du laboratoire portant sur les sulfures de titane lithiés, nous avons entrepris d'étudier la synthèse et les propriétés du composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ . De plus, le potentiel d'oxydation du soufre est plus faible que celui de l'oxygène, indiquant la possibilité d'abaisser la fenêtre de potentiel de cyclage par rapport au  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . En outre, dans le cas des sulfures, nous pouvons nous attendre à limiter le phénomène de dégagement gazeux puisque les paires  $\text{S}_2^{2-}$  sont plus stables que  $\text{O}^-$  et ne sont pas susceptibles d'évoluer à l'extérieur du matériau.

Parmi les matériaux étudiés au cours de cette thèse, le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  est considéré comme un « nouveau » matériau, sa synthèse n'ayant été rapportée qu'une seule fois, en 1978 de manière incomplète et sa structure n'ayant, quant à elle, été que très succinctement décrite<sup>181</sup>. Colombet *et al.* ont isolé ce matériau en explorant les phases stables du système  $\text{Na}_2\text{S-TiS}_2$ , et ne mentionne l'obtention d'aucune autre phase. Le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  est décrit dans cette étude comme un matériau lamellaire, présentant une structure similaire au composé  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ , étudié de manière approfondie par les auteurs. Les auteurs sont parvenus à synthétiser la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  dont le diffractogramme (non montré dans le diffractogramme) présente des raies de forte intensité pouvant être indexées dans une maille rhomboédrique, auxquelles s'ajoutent des réflexions de sur-structure attribuées à une maille hexagonale six fois plus grande. Les paramètres de maille

<sup>181</sup> Pierre Colombet et al., 'Sur Les Systèmes  $\text{TiS}_2 - \text{A}_2\text{S}$  (A=Na et K)', *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1978, Série C.

sont reportés dans le Tableau 13 ci-dessous, avec les données cristallographiques correspondant au  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  pour comparaison, attestant de la proximité entre les deux structures. Selon l'usage, les paramètres de maille de sur-structure sont notés avec une majuscule.

Tableau 13 – Paramètres cristallographiques des phases  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  décrites par Colombet *et al.* <sup>181, 182</sup>

$\text{Na}_2\text{TiS}_3$		$\text{Na}_2\text{SnS}_3$	
Maille rhomboédrique	Maille « réelle » hexagonale	Maille rhomboédrique	Maille « réelle » hexagonale
A = 3,708 Å	a = 6,422 Å	A = 3,834 Å	a = 6,640 Å
C = 19,58 Å	c = 39,17 Å	C = 19,876 Å	c = 39,75 Å
V = 233 Å <sup>3</sup>	V = 1398 Å <sup>3</sup>	V = 253 Å <sup>3</sup>	V = 1518 Å <sup>3</sup>
Z = 2	Z = 12	Z = 2	Z = 12

En l'absence d'autres études portant sur le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , nous nous baserons sur des composés chimiquement proches (comme le  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ , le  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  et  $\text{K}_2\text{TiS}_3$ ) pour tenter de résoudre la structure de ce matériau. Bien que cela n'ait jamais été testé expérimentalement, s'il était possible de procéder à l'oxydation correspondant à l'extraction de 2 ions sodium par unité formulaire, le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  serait capable de délivrer une capacité théorique en première charge de 227 mAh/g.

Le  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ , équivalent lithié du matériau nous intéressant ici, a récemment été l'objet d'une étude structurale et électrochimique. Toutefois, le matériau caractérisé par les auteurs ne cristallise pas dans une structure lamellaire, mais selon le groupe d'espace Fm-3m (type NaCl). En effet, Sakuda *et al.* sont parvenus à synthétiser et à faire cycliser des électrodes massives composite de  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  en électrolyte liquide. Il est possible de désinsérer 1,5  $\text{Li}^+$  lors de la première charge, les cycles suivants impliquant environ 2,5 ions  $\text{Li}^+$  soit une capacité de 425 mAh/g<sup>183</sup>. Les auteurs ont également réussi à améliorer la tenue en cyclage du  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  en employant un électrolyte solide, attestant des bonnes propriétés électrochimiques du matériau.

<sup>182</sup> W. Mark et al., 'The OD Structure of  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ . Determination and Refinement of an MDO Structure', *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 30, no. 11 (1974): 2620–28.

<sup>183</sup> A. Sakuda et al., 'Rock-Salt-Type Lithium Metal Sulphides as Novel Positive-Electrode Materials', *Scientific Reports* 4 (2014).

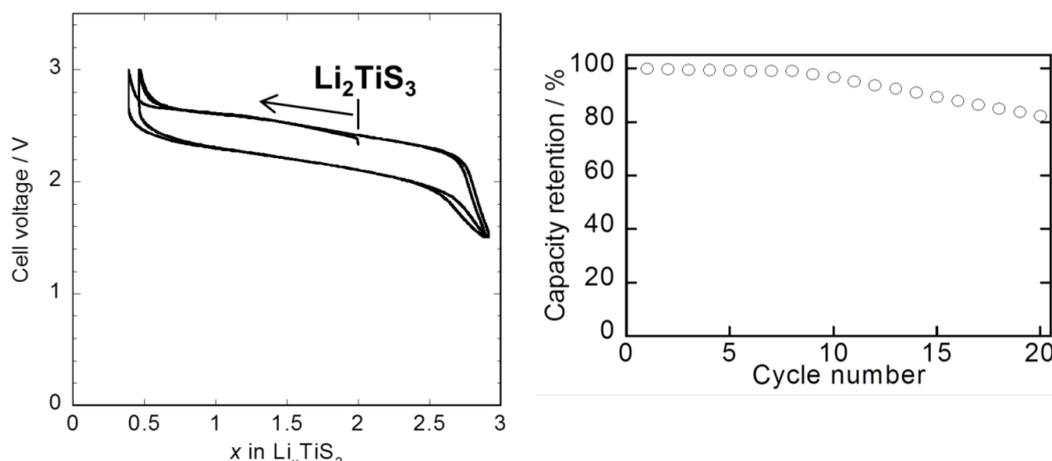


Figure 116 - Courbes de cyclage galvanostatique obtenues par Sakuda *et al.* lors du cyclage d'une électrode composite de  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  en électrolyte liquide ( $\text{LiPF}_6$  1 M dans EC:DMC 1:1) <sup>183</sup>

L'objectif de notre étude est donc de synthétiser la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , d'en étudier finement la structure et de caractériser ses propriétés électrochimiques vis-à-vis de l'insertion/la désinsertion du sodium.

#### IV.1.2. Protocole de synthèse du matériau massif

Pour élaborer le composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , nous avons privilégié la synthèse par réaction à l'état solide en ampoules de quartz scellées. En effet, les sulfures et le titane présentent une forte réactivité à l'air. Des mélanges stœchiométriques de poudres de  $\text{Na}_2\text{S}$  (Sigma Aldrich) et  $\text{TiS}_2$  (Sigma Aldrich, 99.9%) sont homogénéisés manuellement en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. Ce mélange est ensuite pressé sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre. Chaque pastille (d'environ 300 à 400 mg) est ensuite disposée dans un creuset en carbone vitreux surmonté d'un second creuset servant de capuchon et placé dans une ampoule de quartz scellée au chalumeau ( $\text{O}_2$  + butane) (Figure 117). Les traitements thermiques sont ensuite effectués dans un four tubulaire vertical à des températures allant jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , l'échantillon étant placé au niveau de la zone chaude. En fin de recuit, l'ampoule est rentrée en boîte à gants pour être ouverte, et l'échantillon peut ainsi être récupéré en étant maintenu sous atmosphère inerte. La pastille obtenue est ensuite broyée afin de permettre la caractérisation de la poudre. Ce protocole permet de prendre toutes les précautions permettant d'éviter l'exposition à l'air des précurseurs et du matériau synthétisé.

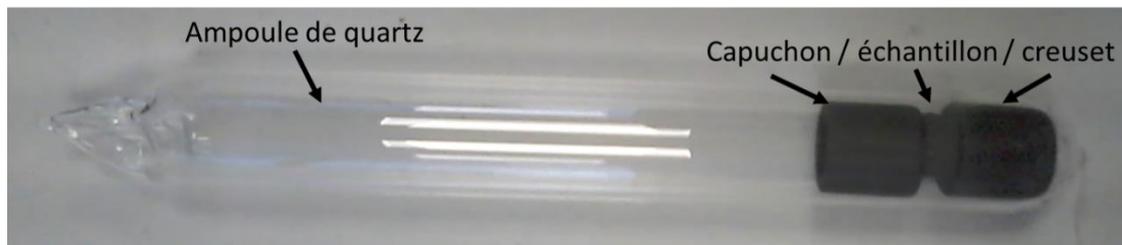


Figure 117 - Exemple d'ampoule de quartz préparée pour le recuit d'un échantillon de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  (photographie prise après recuit à  $800^\circ\text{C}$ )

Afin d'étudier la formation et la structure du matériau visé après les différents traitements thermiques, les pastilles ont été broyées finement manuellement, et la poudre a été tamisée (tamis  $60\ \mu\text{m}$ ), avant d'être introduite dans un capillaire ( $\varnothing\ 2\text{mm}$ ) pour être analysée par DRX.

### IV.1.3. Influence du recuit

A partir de notre expérience sur la synthèse de composés sulfurés et en reprenant les conditions de synthèse utilisées par Colombet *et al.* (chauffage à  $350^\circ\text{C}$  pendant 1 jour, suivi d'un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 6 jours), nous avons procédé à la synthèse de plusieurs échantillons en faisant varier certaines conditions comme cela est indiqué dans le Tableau 14. Les rampes de montée et de descente en température sont fixées à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour les recuits présentant 2 étapes, celles-ci se font sans retour intermédiaire à température ambiante.

Tableau 14 - Conditions de recuit employées pour la synthèse du  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  - échantillons NTS 1 à 5

échantillon	$\text{Na}_2\text{S} : \text{TiS}_2$	Etape 1		Etape 2	
		Température	Temps	Température	Temps
NTS1	1 : 1	$800^\circ\text{C}$	48h	-	-
NTS2	1 : 1	$600^\circ\text{C}$	6 jours	-	-
NTS3	1 : 1	$350^\circ\text{C}$	24h	$600^\circ\text{C}$	6 jours
NTS4	1.05 : 1	$350^\circ\text{C}$	24h	$600^\circ\text{C}$	6 jours
NTS5	1 : 1	$500^\circ\text{C}$	48h	-	-

Les diffractogrammes (avec les contributions  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ) de ces différents échantillons sont présentés sur la Figure 118.

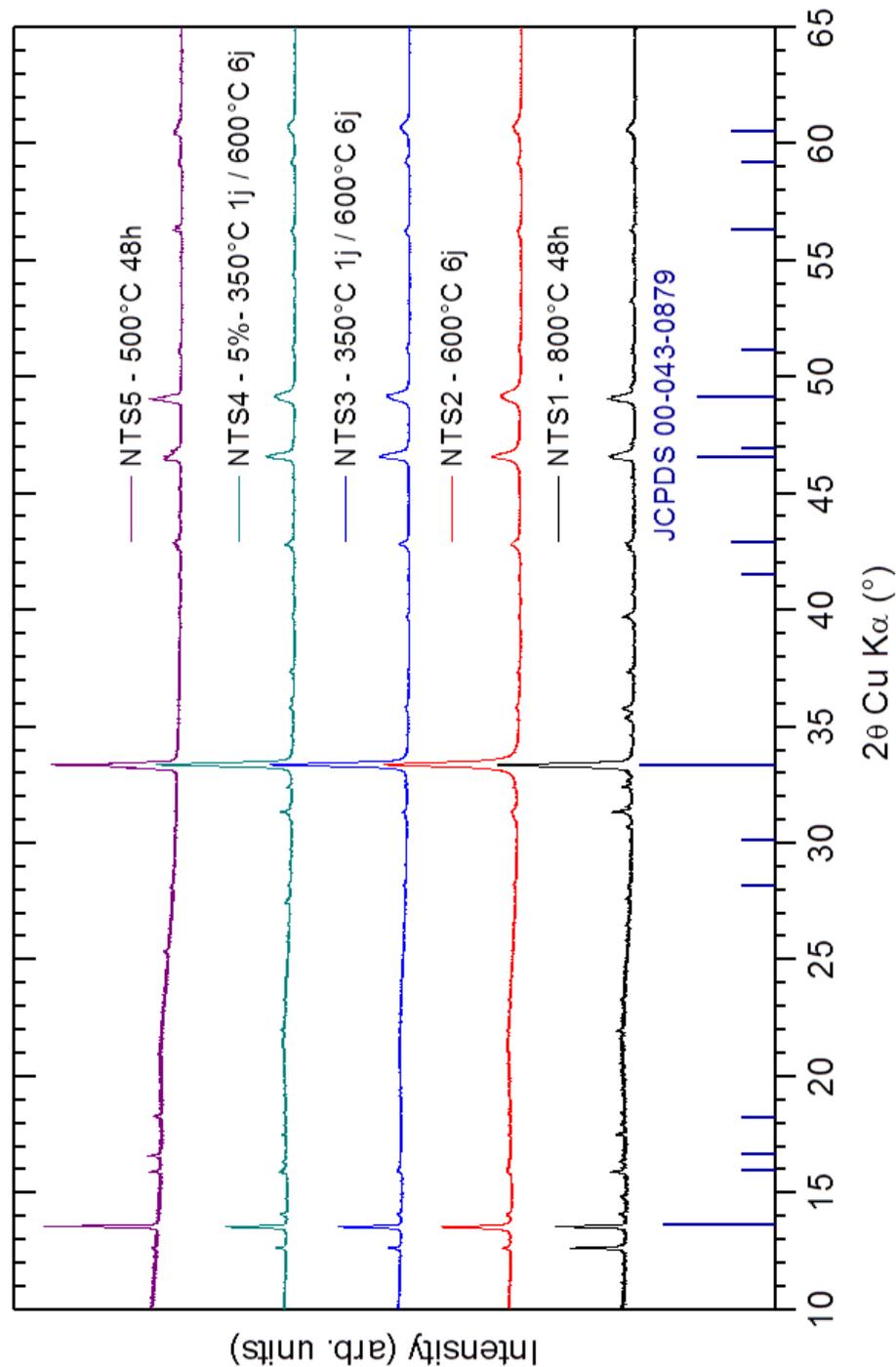


Figure 118 - Diffractogrammes RX obtenus à partir des échantillons NTS1-5 et fiche JCPDS de référence du  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$

Les réflexions rapportées par Colombet *et al.* (fiche JCPDS 00-043-0879) pour la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  sont indiquées et constituent notre unique référence à ce stade pour témoigner de la formation du composé visé. Nous observons que les pics caractéristiques du  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  sont bien présents pour l'échantillon NTS1, accompagnés d'au moins une seconde phase non identifiée (caractérisée par un pic principal à  $12,6^\circ$ ) et d'impuretés de  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutilé et srilankite correspondant aux pics supplémentaires de faible intensité entre  $20^\circ$  et  $40^\circ$ ). La diminution de la température de recuit (NTS2 à 5) provoque une diminution de la quantité de phase non

identifiée, au profit de la phase recherchée. Nous avons donc privilégié des températures inférieures à 600°C pour synthétiser la phase Na<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> recherchée. En abaissant la température de recuit jusqu'à 500°C et en abandonnant le recuit intermédiaire à 350°C (inspiré par les conditions de synthèse de Colombet *et al.*, mais qui visiblement n'apporte aucune amélioration pour la synthèse de nos échantillons), nous sommes parvenus à améliorer la pureté de la phase recherchée comme en témoigne l'échantillon NTS5 recuit à 500°C pendant 48h.

Afin d'améliorer la répétabilité de la synthèse et de pouvoir préparer de plus grosses quantités du mélange des précurseurs Na<sub>2</sub>S:TiS<sub>2</sub> 1:1, nous avons préféré, par la suite, utiliser le broyage planétaire.

Comme il sera montré dans ce qui suit, nous avons, en réalité, mis en évidence deux phases de type Na<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub>, l'une préparée à 500°C que nous appellerons phase « basse température » qui correspond à la phase décrite par Colombet *et al.* et la seconde se formant à une température plus élevée, désignée comme phase « haute température » mise en évidence pour la première fois dans notre étude. Cette seconde phase est notamment caractérisée en DRX par une réflexion de forte intensité apparaissant à  $2\theta_{Cu} = 12,6^\circ$  (visible sur les diffractogrammes de la Figure 118).

#### IV.1.3.1. Phase « basse température »

Notre objectif premier consistant à obtenir la phase Na<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> décrite par Colombet *et al.*, nous avons cherché à optimiser davantage le traitement thermique en augmentant la durée du recuit (échantillon NTS6 recuit à 500°C pendant 6j) ou en diminuant davantage la température de recuit (échantillon NTS7 recuit à 450°C pendant 6j). Comme en témoignent les diffractogrammes des échantillons correspondant (Figure 119), ceci permet dans les deux cas de faire disparaître complètement la réflexion à 12,6°, et permet d'obtenir les pics de la phase recherchée ainsi que quelques pics peu intenses attribuables aux impuretés de TiO<sub>2</sub>. Le titane étant très avide d'oxygène, il n'a pas été possible d'éliminer totalement ces impuretés, malgré toutes les précautions prises. L'échantillon traité à 500°C présente ainsi des réflexions sensiblement mieux définies que l'échantillon traité à 450°C. Nous avons donc choisi de résoudre la structure à partir de cet échantillon, en intégrant les informations relatives aux différentes impuretés de TiO<sub>2</sub> identifiées.

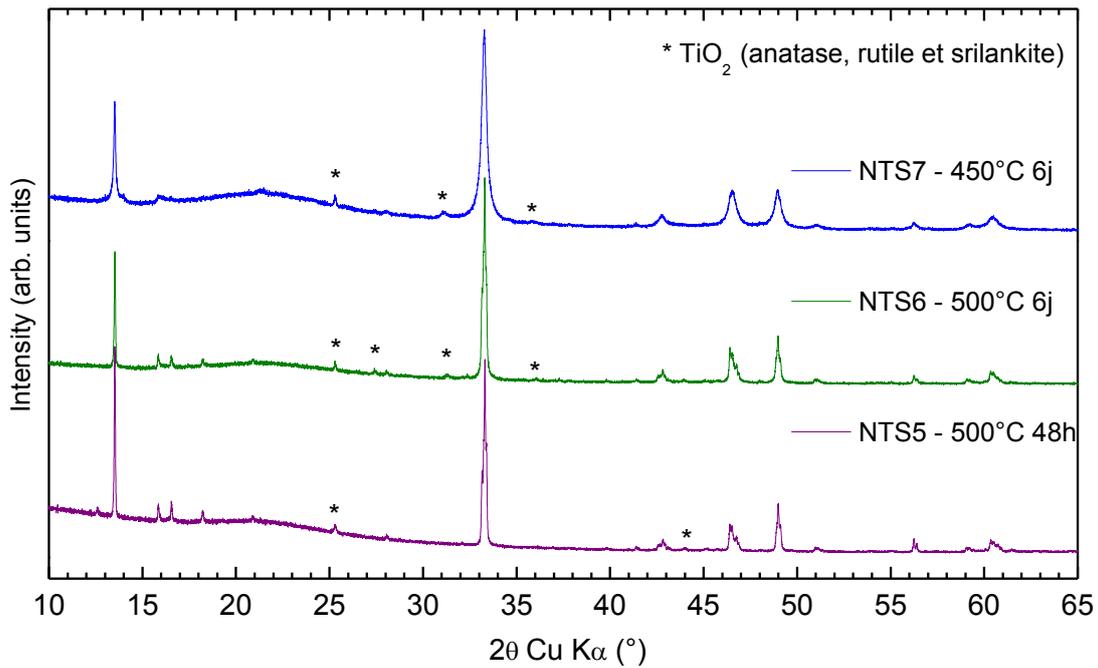


Figure 119 - Diffractogrammes ( $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ) RX obtenus à partir des échantillons NTS5 à 7 -  
- Optimisation du recuit de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  "basse température"

En observant le pic principal de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , centré à  $33.3^\circ$  il est intéressant de constater que son profil évolue en fonction des conditions de traitement thermique. Il s'avère qu'il est en réalité composé d'au moins trois réflexions (alors que la description de Colombet *et al.* ne considère qu'une seule réflexion) apparaissant plus clairement sur les diffractogrammes des échantillons recuits à  $500^\circ\text{C}$ . Cette observation est aussi valable pour plusieurs autres pics de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  et confirme que le recuit à  $500^\circ\text{C}$  permet d'obtenir la meilleure cristallinité et une bonne résolution pour cette phase.

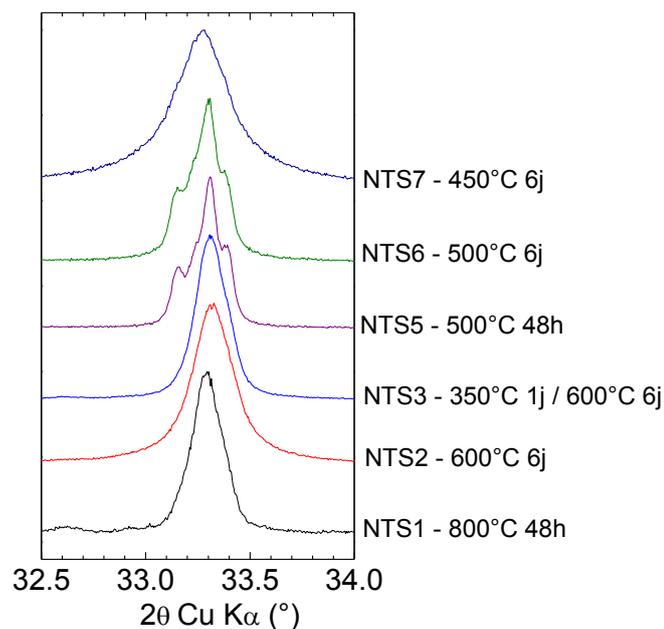


Figure 120 - Détail du pic principal de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  des diffractogrammes RX ( $\text{CuK}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$ ) pour les différents recuits

IV.1.3.2. Phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « haute température »

Comme montré précédemment sur la Figure 118, les diffractogrammes des matériaux recuits à  $600^\circ\text{C}$  et au-delà font apparaître une seconde phase (dont le pic le plus intense est localisé à  $12,6^\circ$ ). A notre connaissance, cette phase n'a jamais été mentionnée dans la littérature. La proportion de cette phase augmente lorsque la température de recuit augmente et que la proportion de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température » diminue. Afin d'identifier cette phase et de l'isoler, nous avons cherché à la stabiliser en effectuant une trempe sur des échantillons recuits à  $800^\circ\text{C}$  pendant 48 h. Nous avons ainsi trempé une ampoule contenant un échantillon à l'air ambiant (NTS8) tandis qu'une seconde a été trempée à l'eau glacée (NTS9). Les diffractogrammes de ces échantillons sont présentés sur la Figure 121 avec ceux des échantillons NTS1 et NTS 6, ce dernier servant de référence pour identifier la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température ». Les trempes permettent bien de stabiliser la phase, la trempe à l'eau glacée conduisant même à l'obtention de cette phase quasi pure (seule une faible quantité de  $\text{TiO}_2$  est détectée).

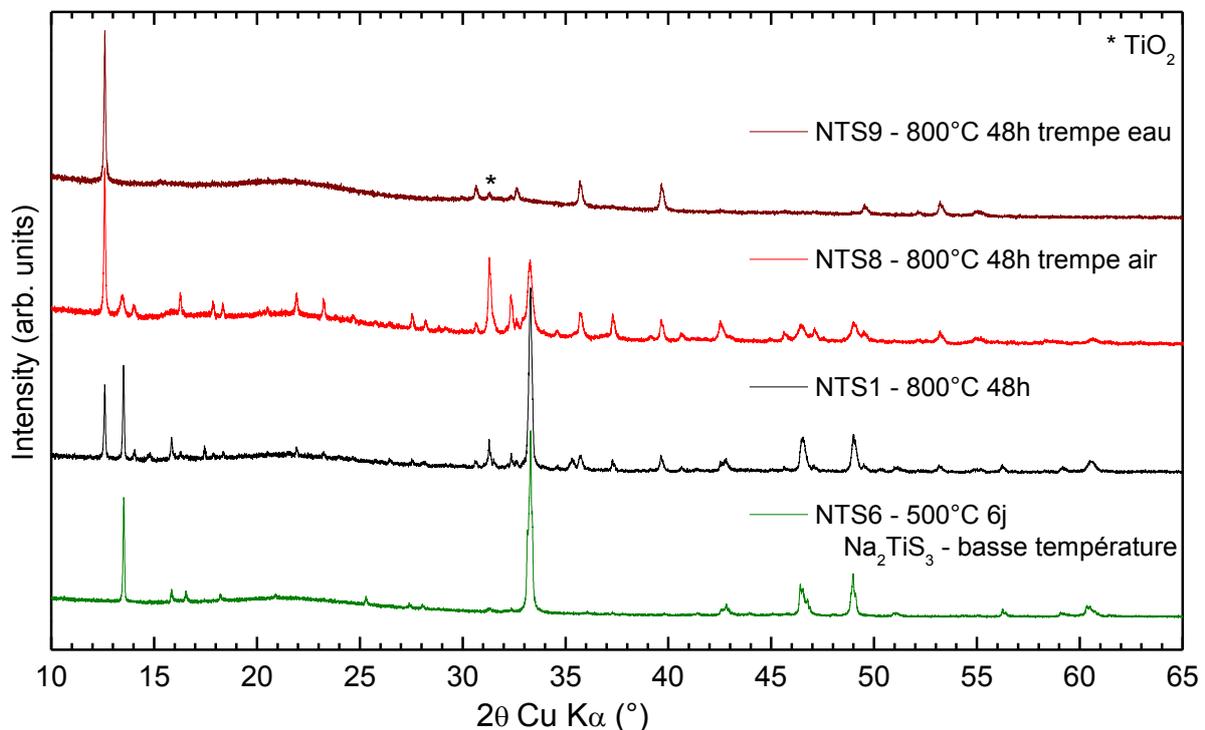


Figure 121 – Diffractogrammes RX ( $\text{CuK}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$ ) des échantillons recuits et trempés NTS8 et NTS9 - Optimisation du recuit de la phase "haute température"-

L'existence de la phase « haute température » n'a jamais été décrite auparavant pour le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , mais il existe une transition allotropique pour le composé  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  à  $540^\circ\text{C}$  identifiée par Vernot-Gaud-Daniel et Jumas<sup>184</sup>. Cependant, les pics listés par les auteurs pour la phase haute température du  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  sont assez différents de ceux que nous obtenons pour le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « haute température ».

Afin de préciser la température de transition entre les 2 phases  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , nous avons effectué des analyses par DRX *in situ* en température. A partir de l'échantillon de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  (basse température) synthétisé à  $450^\circ\text{C}$ , (NTS7) disposé dans un capillaire en quartz ( $\varnothing$  3 mm), nous avons enregistré les diffractogrammes RX à différentes température : 50, 200, 400, 450, 475, 500, 525, et  $550^\circ\text{C}$ . Afin d'identifier clairement la transition se produisant a priori autour de  $500^\circ\text{C}$ , nous avons resserré l'intervalle en température autour de cette valeur et réalisé 2 acquisitions à cette température. Les rampes de montée en température sont fixées à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  et une stabilisation de la température de 20 minutes est réalisée avant chaque acquisition. Les acquisitions initialement prévues jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  ont été stoppées à  $550^\circ\text{C}$  suite à l'explosion du capillaire ; ce qui semble indiquer une montée en pression importante (possible dégagement de soufre) dans cette zone.

Les diffractogrammes obtenus aux différentes températures sont présentés sur la Figure 122. La transition de phase se produit précisément entre 500 et  $525^\circ\text{C}$ . En effet, entre les diffractogrammes obtenus à ces températures, nous observons une forte diminution de l'intensité des réflexions de la phase « basse température » et l'apparition de nouvelles réflexions (en particulier de celle ben visible à  $12,4^\circ$ ) attribuées à la phase « haute température ». Les acquisitions réalisées en température font apparaitre une évolution des paramètres de maille aussi bien de la phase « basse température », que de la phase « haute température » (par rapport à la référence à température ambiante) révélée par le déplacement des réflexions (Figure 123). Ceci a notamment pour effet de mettre davantage en évidence la nature complexe du massif à  $33^\circ$ .

---

<sup>184</sup> F. Vernot-Gaud-Daniel and J.-C. Jumas, 'Etude Radiocristallographique Du Système  $\text{SnS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ ', *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1972, sec. série C.

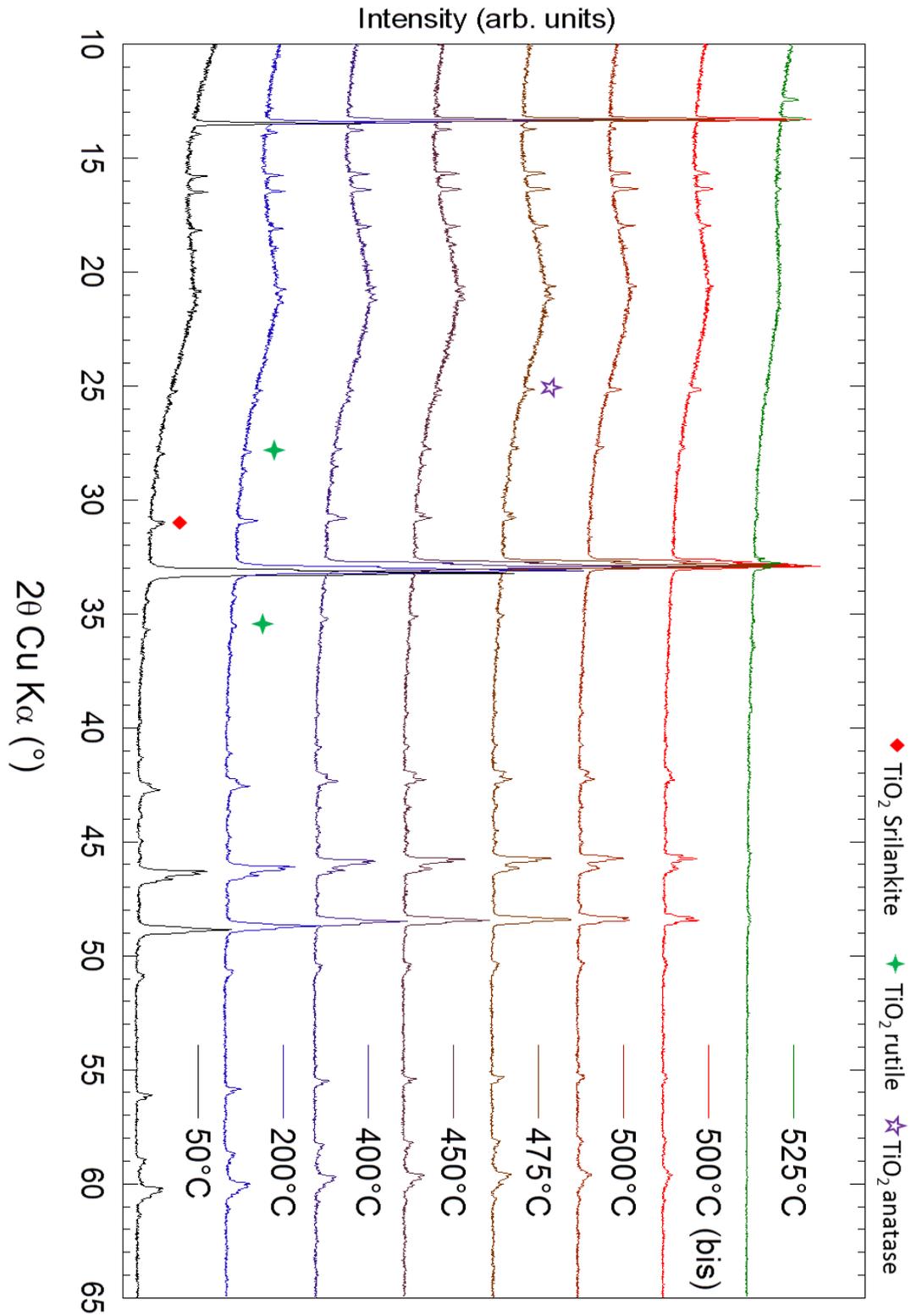


Figure 122 – Diffractogrammes de rayons X (CuK $\alpha_1$  et K $\alpha_2$ ) *in situ* en température enregistrés à partir d'un échantillon recuit préalablement à 450°C (NTS 7)

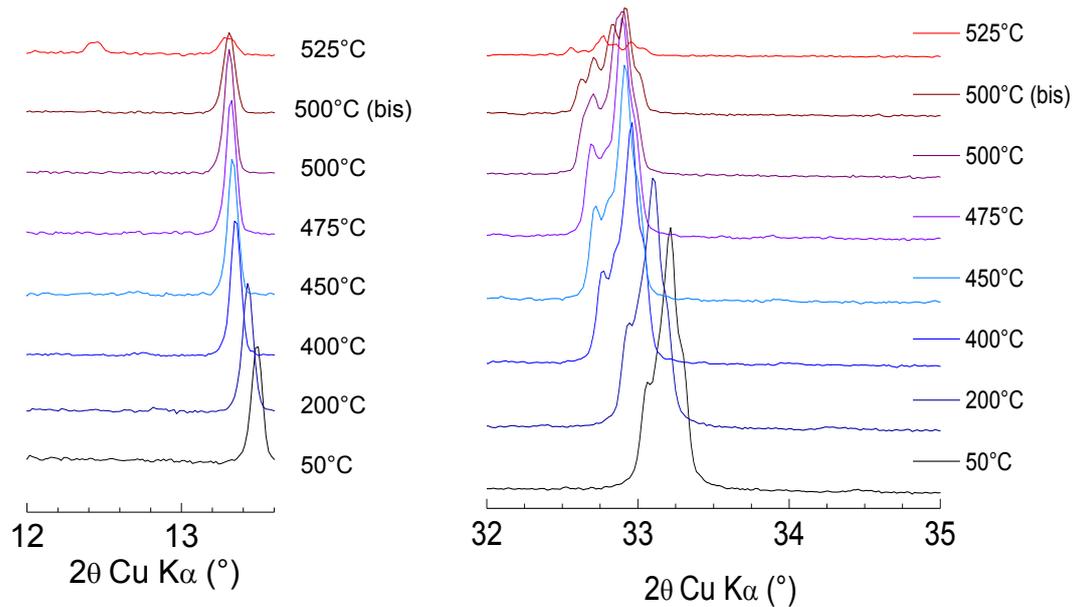


Figure 123 – Détails des diffractogrammes RX *in situ* en température enregistrés à partir d'un échantillon recuit préalablement à 450°C (NTS 7)

En complément de cette caractérisation *in situ* en température, nous prévoyons de procéder à une analyse thermique par DSC pour identifier plus précisément la température et la nature de la transition de phase. En raison de la forte sensibilité à l'oxydation des précurseurs, il est indispensable d'effectuer cette analyse en creuset scellé.

En tentant de synthétiser le composé identifié par Colombet *et al.*, nous sommes donc parvenus à isoler deux phases allotropiques du  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ , dont l'une n'avait jamais été mise en évidence auparavant. Nous avons donc cherché à caractériser ces deux phases de manière approfondie.

#### IV.1.4. Caractérisations de la phase $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ « basse température »

##### IV.1.4.1. Morphologie de la poudre

Pour étudier plus en détail la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température », nous avons privilégié les échantillons traités à 500°C pendant 6 jours. Des clichés de microscopie électronique obtenus sur cet échantillon sont présentés sur la Figure 124. La poudre apparaît relativement fine, avec des grains de taille micrométrique formant des agrégats de quelques dizaines de microns.

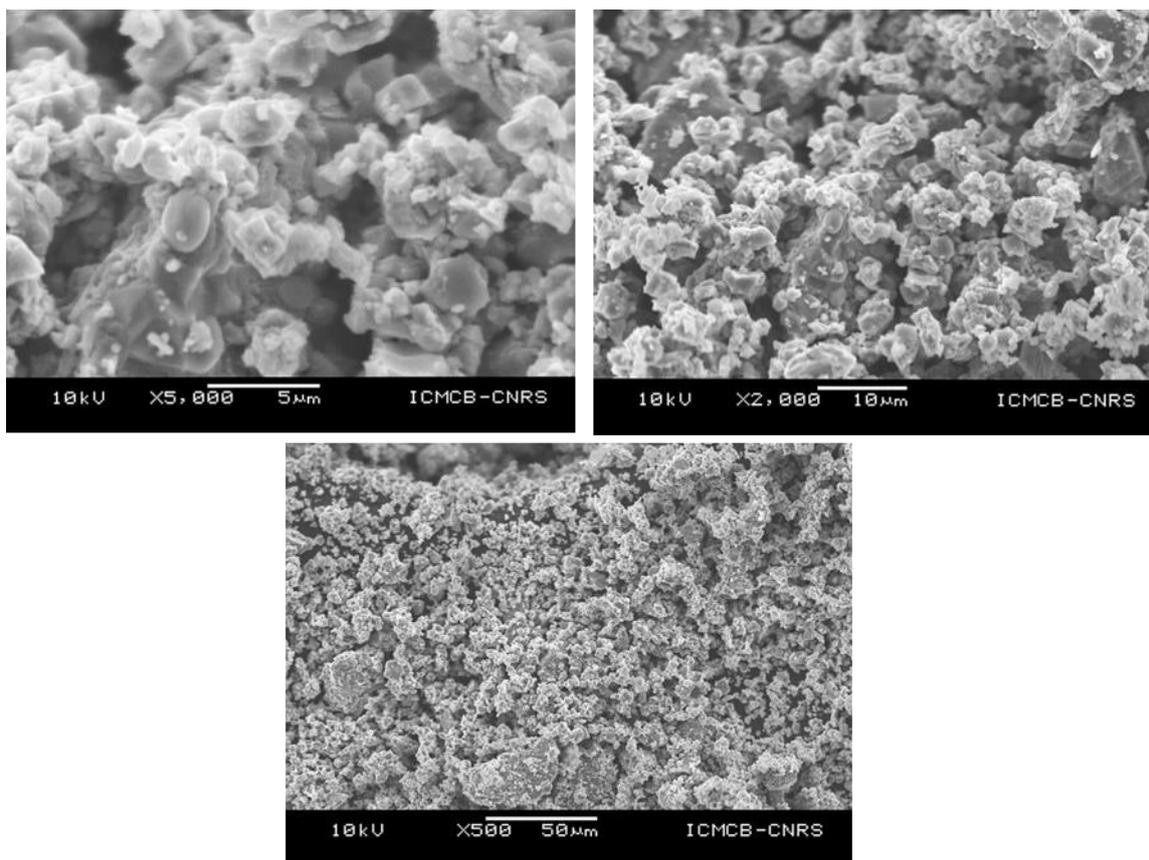


Figure 124 – Clichés obtenus par microscopie MEB de la poudre de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température » (échantillon NTS 6)

#### IV.1.4.2. Etude structurale par diffraction des rayons X

Nous précisons que, pour les affinements de diffractogrammes, nous désignons par « méthode de Le Bail » l’affinement de profil (prenant en compte le groupe d’espace et les dimensions de la maille) et par « méthode de Rietveld » la résolution d’une structure (incluant le positionnement et la nature des atomes dans la maille).

Afin de résoudre la structure de la phase « basse température », nous avons procédé à une acquisition sur un domaine angulaire plus étendu avec un temps d’acquisition plus long pour chaque point. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 125 sur laquelle sont indiquées les positions des raies correspondant aux impuretés de  $\text{TiO}_2$  anatase (fiche JCPDS 01-071-1166), rutile (01-072-1148) et srilankite (00-021-1236). L’identification des pics attribués aux impuretés de  $\text{TiO}_2$  nous permet d’isoler les pics de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température ». Pour faciliter l’affinement de cette structure, nous avons défini des domaines angulaires exclus, correspondant aux pics de ces impuretés.

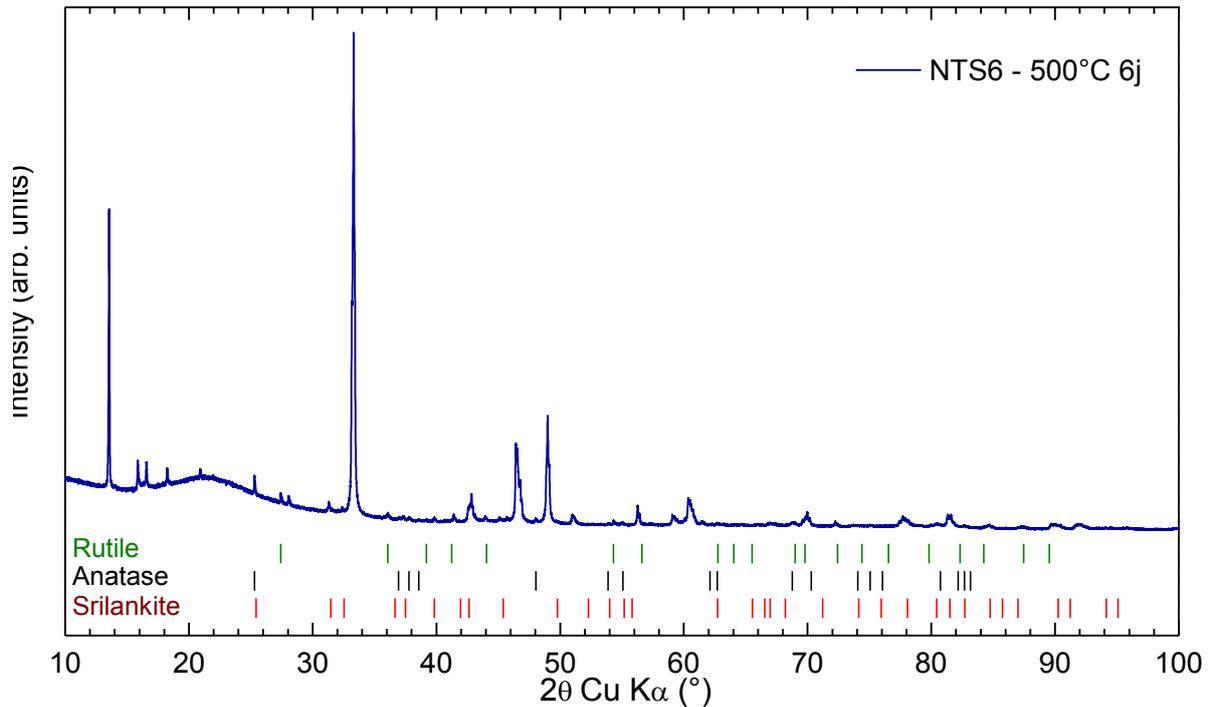


Figure 125 – Diffractogramme de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température » accompagné des positions des raies des impuretés de  $\text{TiO}_2$

Afin d'affiner la structure de la phase « basse température », nous avons au préalable étudié les structures des phases  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  et le  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  susceptibles d'être proches de notre phase. Pour rappel, d'après Colombet *et al.*, la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température » serait isotype de  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ . La maille rhomboédrique (R-3m), telle que décrite par les travaux de Jumas<sup>182</sup>, est présentée sur la Figure 126. La structure est constituée de feuillets d'octaèdres  $\text{SnS}_6$ , les ions sodium sont présents à la fois entre et au sein de ces feuillets. Il s'agit donc en réalité d'une alternance de feuillets de sodium et de feuillets ordonnés  $[\text{Na}_{1/3}\text{Sn}_{2/3}]\text{S}_2$ .

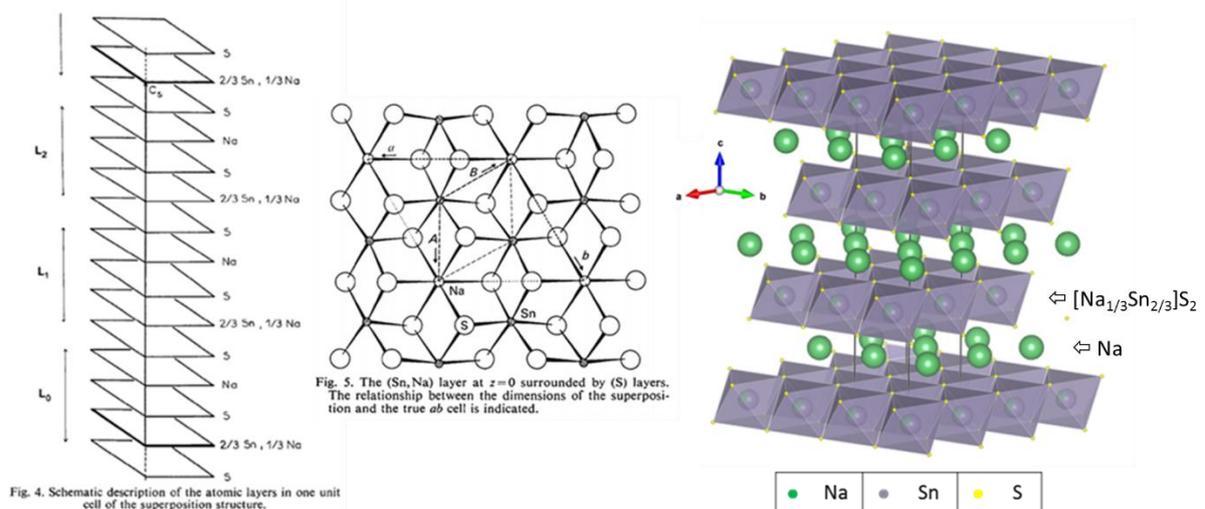


Figure 126 - Représentations de la structure rhomboédrique du  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  (adapté de <sup>182</sup>)

En remplaçant les atomes d'étain par des atomes de titane, il est possible de procéder à l'affinement du diffractogramme étudié, en dehors des raies de sur-structure qui apparaissent notamment entre 15 et 21°. Par la méthode de Le Bail (sans positionnement des atomes), en excluant ce domaine angulaire, nous obtenons un facteur de mérite  $\chi^2 = 13$  avec les paramètres de maille suivants :  $A = 3,7165 \text{ \AA}$  et  $C = 19,6104 \text{ \AA}$ . En plus d'omettre les raies de sur-structure, cette description ne semble pas pouvoir permettre de décrire correctement le profil des massifs de pics obtenus sur le diffractogramme expérimental puisqu'en réalité, le groupe d'espace utilisé (R-3m) ne permet pas de distinguer les sites de l'étain et du sodium au sein des feuillets.

Pour pouvoir considérer la totalité des pics de la phase « basse température », y compris les raies de 'sur-structure', nous avons considéré le groupe d'espace monoclinique C2/m correspondant à la structure du  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  décrite par Lissner et Schleid<sup>185</sup> (Figure 127). Ce groupe d'espace, utilisé également pour décrire la structure du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , permet de distinguer les sites occupés par le sodium et le titane au sein des feuillets  $[\text{Na}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$  de notre phase.

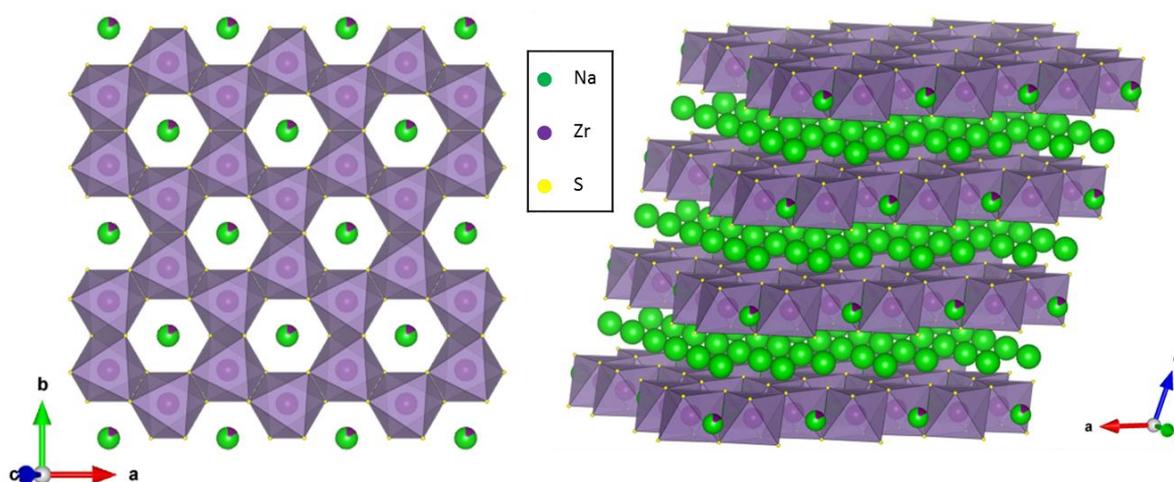


Figure 127 - Représentation de la structure du  $\text{Na}_{2-x}\text{ZrS}_{3+x}$  C2/m adaptée de <sup>5</sup>

Avec ce groupe d'espace, il devient possible d'affiner la totalité des pics de la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température ». En utilisant la méthode de Le Bail, notre affinement conduit aux paramètres de maille suivants :  $a = 6,4338 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1631 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8904 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,54^\circ$  ( $\chi^2 = 3,48$  – Figure 128) soit une maille plus petite que celle du  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  ( $a = 6,6469 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,525 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9548 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,78^\circ$ ). Les paramètres de maille obtenus correspondent à une distance inter feuillet  $h_{\text{C2/m}} = 6,533 \text{ \AA}$  très proche de la valeur que nous avons obtenue en utilisant le groupe d'espace R-3m ( $h_{\text{R-3m}} = C/3 = 6,537 \text{ \AA}$ ).

<sup>185</sup> F. Lissner and T. Schleid, 'Na<sub>2</sub>ZrS<sub>3</sub>: Ein Ternäres Sulfid Des Zirconiums Mit Aufgefüllter AlCl<sub>3</sub>-Struktur', *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 625, no. 2 (1999): 195–96,.

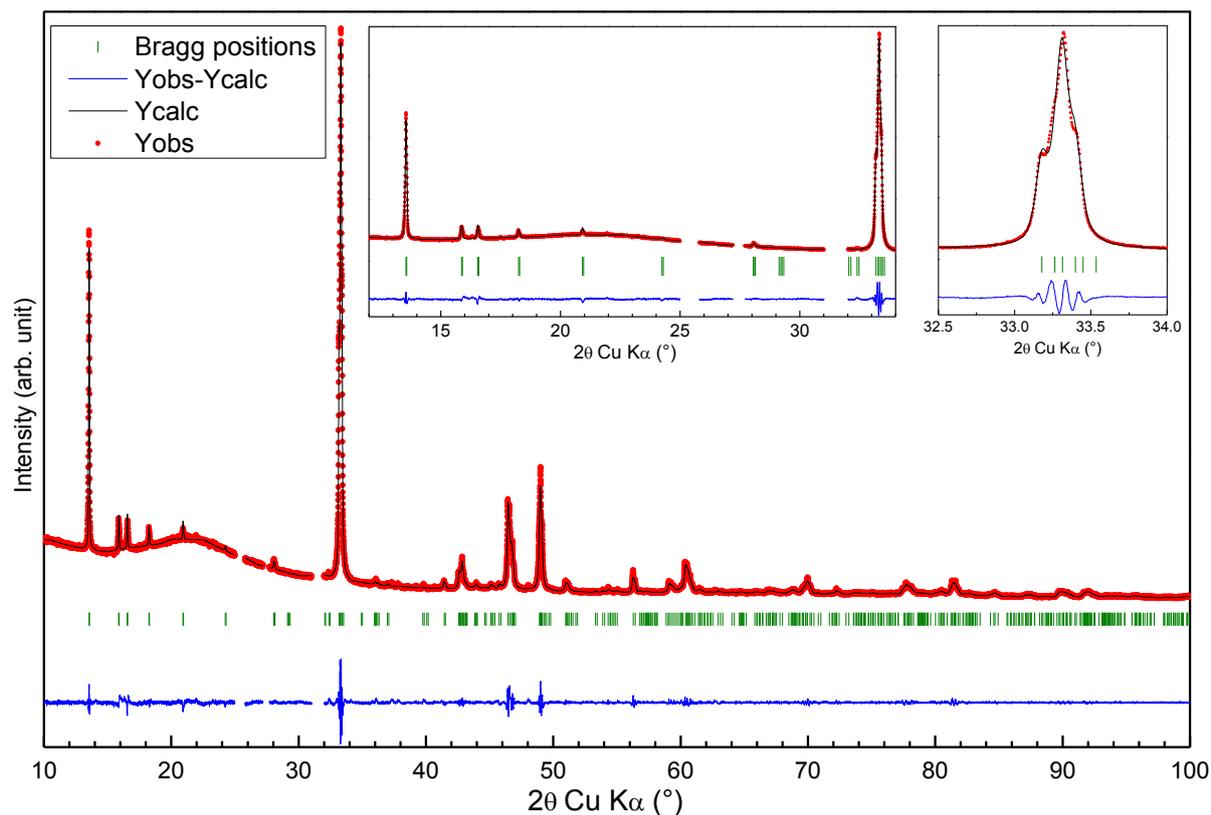


Figure 128 - Affinement de la structure  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  par la méthode de Le Bail à partir de la structure du  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  (les zones exclues correspondent aux pics principaux des impuretés de  $\text{TiO}_2$  listées précédemment)

Afin d'augmenter encore la résolution des données utilisées pour l'affinement, nous avons enregistré les diffractogrammes RX de nos échantillons au synchrotron d'Alba grâce à Edouard Boivin de l'ICMCB et F. Fauth (Experiments Division, Cells Alba). Les acquisitions ont été réalisées avec une longueur d'onde  $\lambda = 0,9532 \text{ \AA}$ . Le rapport signal/bruit augmente d'un facteur proche de 15 par rapport aux diffractogrammes enregistrés au laboratoire. A partir de la maille obtenue par la méthode de Le Bail et du positionnement des atomes issu de la structure  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$ , nous avons pu proposer une description complète de la maille pour procéder à l'affinement par la méthode de Rietveld. L'affinement effectué confirme que la structure proposée (Figure 129), inspirée de la phase  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  est correcte. Les paramètres de maille affinés à partir des données synchrotron sont les suivants :

$$\mathbf{a} = 6,4430 \text{ \AA}, \mathbf{b} = 11,178, \mathbf{c} = 6,8926 \text{ \AA}, \mathbf{\beta} = 108,56^\circ$$

Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues par l'affinement Le Bail à partir des données acquises avec le diffractomètre de laboratoire. L'existence de fautes d'empilement inhérentes à ce type de structures (voir clichés MET plus loin) empêche la résolution complète de la structure par des méthodes classiques ne prenant pas en compte ces défauts.

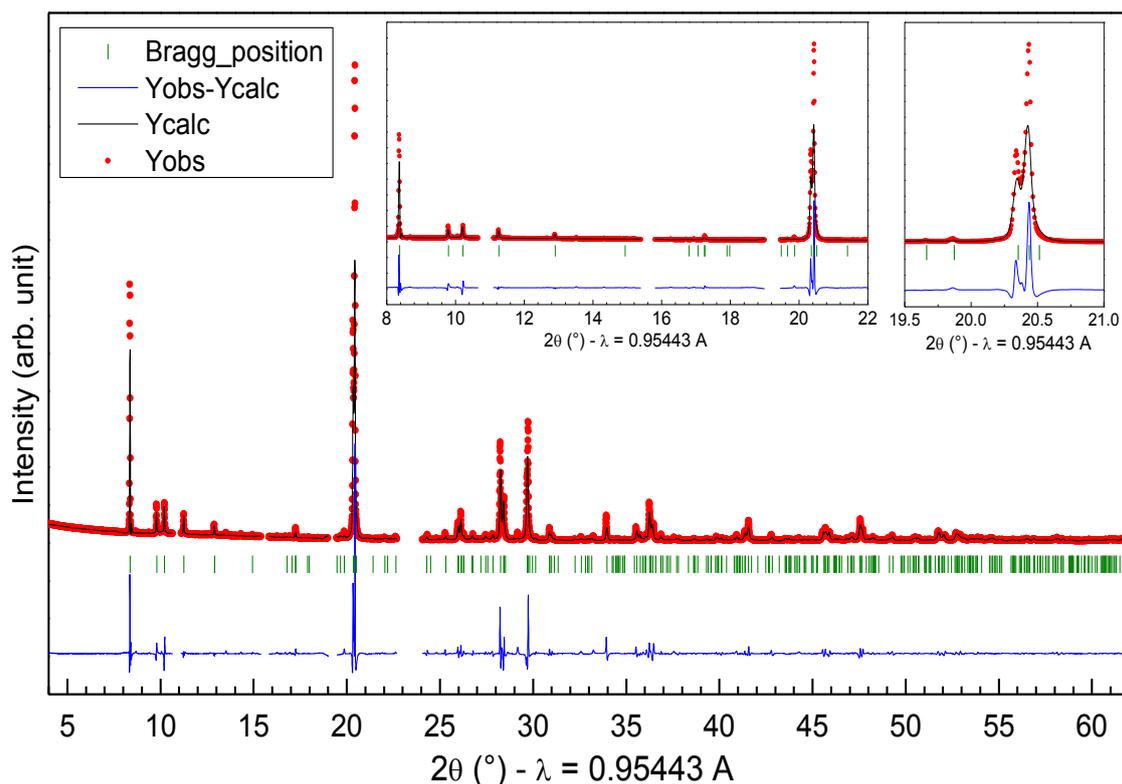


Figure 129 - Affinement de la structure  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$   $C2/m$  par la méthode de Rietveld à partir de données DRX acquises au synchrotron d'Alba.

#### IV.1.4.3. Etude structurale par microscopie électronique en transmission

Parmi les composés ternaires cristallisant dans le groupe d'espace  $C2/m$ , le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  a été particulièrement étudié, et sa structure résolue à partir de données de DRX enregistrées sur synchrotron et de microscopie électronique<sup>186</sup>. La thèse d'A. Boulineau (encadré par F. Weill) confirme l'apport de la microscopie électronique en transmission pour résoudre ce type de structure<sup>187</sup>.

Pour compléter notre étude structurale de la phase « basse température », nous avons donc effectué des analyses par microscopie électronique en transmission (sur un microscope conventionnel JEOL 2100) en collaboration avec F. Weill (ICMCB). Nous avons préparé nos échantillons sur des grilles de cuivre sous atmosphère d'Argon, avant de les introduire dans le microscope grâce à une canne de transfert, ce qui permet de limiter l'exposition à l'air. Parmi les grains observés, nous avons pu confirmer la présence des 3 types d'impuretés de  $\text{TiO}_2$ .

<sup>186</sup> Y. S. Meng et al., 'Cation Ordering in Layered O3  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ) Compounds', *Chemistry of Materials* 17, no. 9 (2005): 2386–94.

<sup>187</sup> Adrien Boulineau, 'Contribution À La Compréhension de La Structure de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , de Ses Défauts et de Phases Dérivées' (Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00378262/>.

Nous présenterons ici les clichés réalisés sur 3 grains différents permettant de confirmer le groupe d'espace  $C2/m$  et de mettre en évidence la présence de fautes d'empilement. Les clichés en champ clair présentés sur la Figure 130, la Figure 131 et la Figure 132 montrent que le cœur des grains est bien cristallisé tandis que leur pourtour paraît amorphe sur quelques nanomètres. Pour les 3 grains étudiés, les clichés de diffraction ont été obtenus en effectuant des rotations autour de l'axe présentant les tâches de diffraction les plus intenses. Ainsi, il est possible de se rapprocher de l'axe permettant de prendre des clichés présentant les tâches de diffraction correspondant aux basses symétries. Par cette méthode nous avons pu nous placer selon l'axe de zone  $[-110]$  pour prendre les clichés de diffraction présentés ici.

Le premier grain, dont les clichés en mode diffraction et en champ clair sont présentés sur la Figure 130, est un cristal quasi parfait car il ne comporte presque aucune faute d'empilement dans la zone analysée. En effet, toutes les taches de diffraction sont bien définies, les lignes de diffusion n'étant que très peu visibles. Grâce au cliché de diffraction enregistré sur ce grain présenté sur la Figure 130 a) et b) il est possible de conclure que l'hypothèse de Colombet *et al.* proposant le groupe d'espace  $R-3m$  pour la phase « basse température » est erronée. Selon ce groupe d'espace, seule une partie des tâches de diffraction peuvent être indexées et attribuées aux familles de plans (003) et (210), comme montré sur la Figure 130 a). Les taches intermédiaires, formant des lignes parallèles à l'axe  $c^*$  ne correspondent à aucune réflexion du système  $R-3m$ . Au contraire, le groupe d'espace  $C2/m$  permet bien d'indexer l'ensemble des réflexions observées qui correspondent toutes, selon cet axe de zone, à une combinaison linéaire des familles de plans (001) et (110), comme montré sur la Figure 130 b). Par exemple, la tâche attribuée au plan (2-10) avec le groupe d'espace  $R-3m$  correspond en réalité au plan (-331) dans le groupe d'espace  $C2/m$ . Des observations similaires ont pu être faites dans les études portant sur la structure  $Li_2MnO_3$ .<sup>187,188</sup> Nous avons également vérifié que les mesures des distances et des angles dans l'espace réciproque sont en accord avec la structure issue des affinements présentés précédemment.

---

<sup>188</sup> M. M. Thackeray et al., 'Comments on the Structural Complexity of Lithium-Rich  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  Electrodes (M = Mn, Ni, Co) for Lithium Batteries', *Electrochemistry Communications* 8, no. 9 (2006): 1531–38.

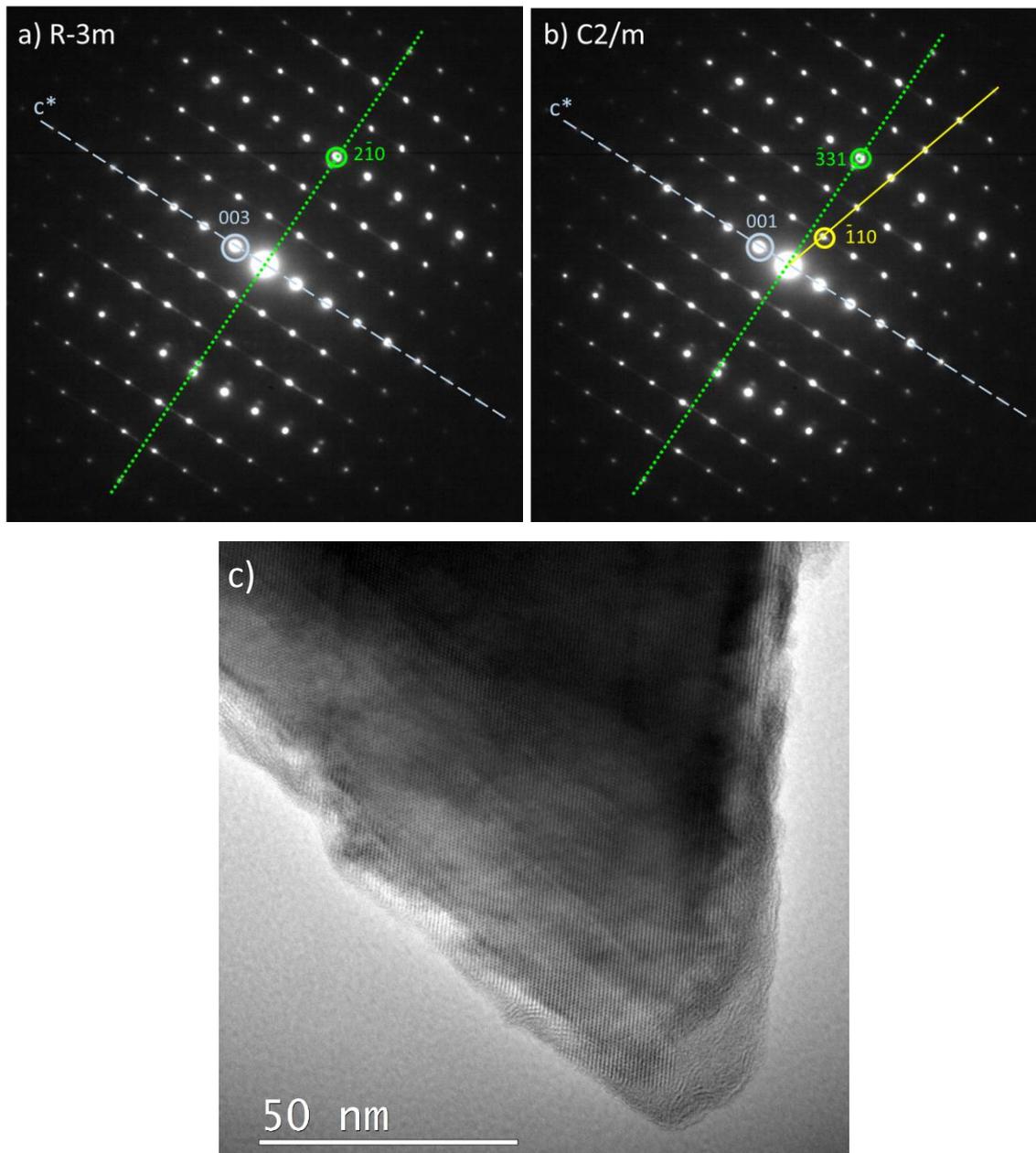


Figure 130 - Clichés de microscopie en transmission d'un grain de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  - cristal quasi parfait. Cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[-110]$  avec indexation selon les groupes d'espace (a) R-3m et (b) C2/m et (c) cliché en champ clair

L'étude de deux autres grains permet de caractériser davantage les propriétés structurales de notre matériau. Ces grains, présentés sur la Figure 131 et la Figure 132, présentent des fautes d'empilements visibles sur les clichés en champ clair et dont la présence se traduit sur les clichés de diffraction par l'apparition de lignes de diffusion. Plus le désordre est grand entre les feuillettes  $[\text{Na}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$  successifs (qui peuvent avoir tourné de  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres), plus les domaines pouvant être indexés avec une seule orientation sont réduits (une partie de ces domaines sont marqués par les lignes de couleurs sur les clichés en champ clair). Les tâches de diffraction correspondant aux réflexions propres au groupe d'espace C2/m sont alors plus diffuses, d'où l'apparition de lignes de diffusion.

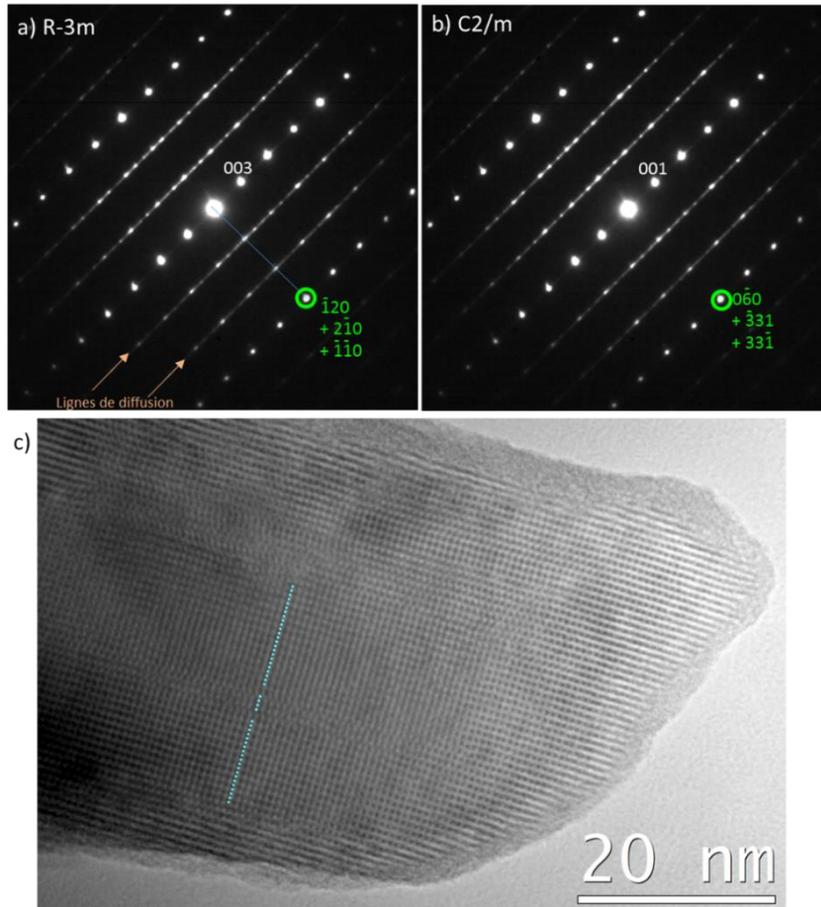


Figure 131 - Clichés MET d'un grain de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  présentant principalement un domaine de type  $[-120]_{R-3m}$ . Cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[-110]$  avec indexation (a) R-3m et (b) C2/m et (c) cliché en champ clair

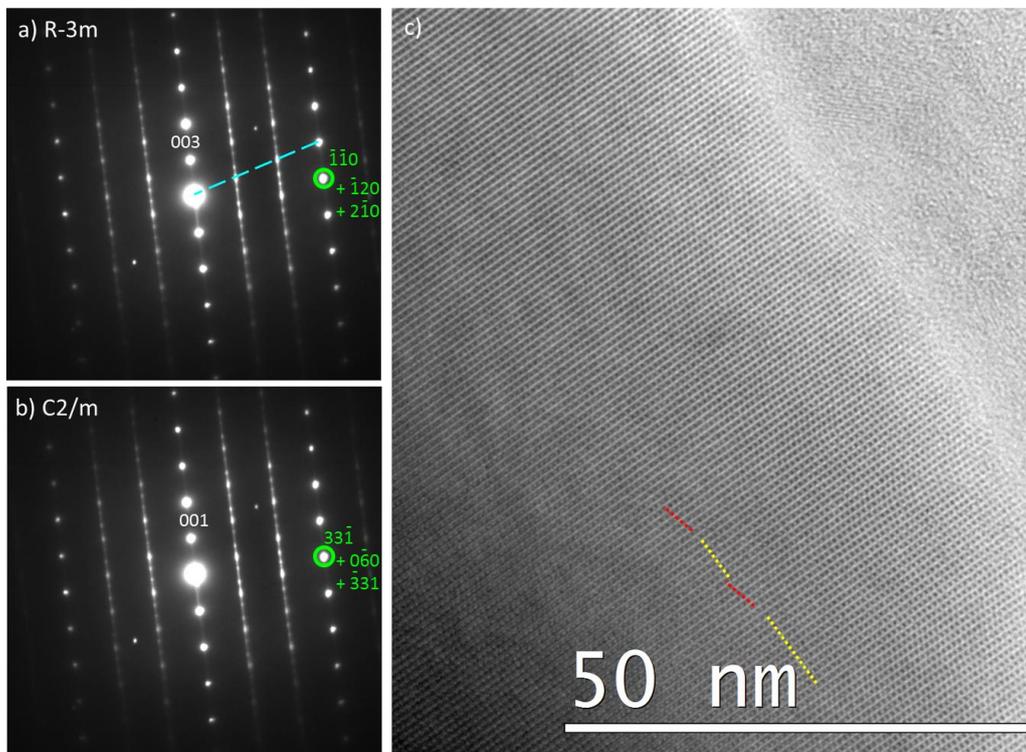


Figure 132 - Clichés MET d'un grain de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  présentant principalement un domaine de type  $[-1-10]_{R-3m}$ . Cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[-110]$  avec indexation (a) R-3m et (b) C2/m et (c) cliché en champ clair

En s'inspirant de l'étude réalisée par Genevois *et al.*<sup>189</sup> sur le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , nous pouvons mettre en évidence les orientations des domaines majoritaires des grains étudiés sur la Figure 131 et la Figure 132. Dans cette étude, les auteurs expliquent l'observation de plusieurs types de clichés de diffraction par les différentes directions d'observation possibles (à savoir  $[120]$ ,  $[210]$  et  $[\bar{1}10]$ ) comme représenté sur la Figure 133 et la Figure 134 extraites de cet article. Afin de pouvoir décrire les domaines quel que soit l'ordre entre les feuillet, les indexations sont affectées à partir du groupe d'espace  $R\text{-}3m$ .

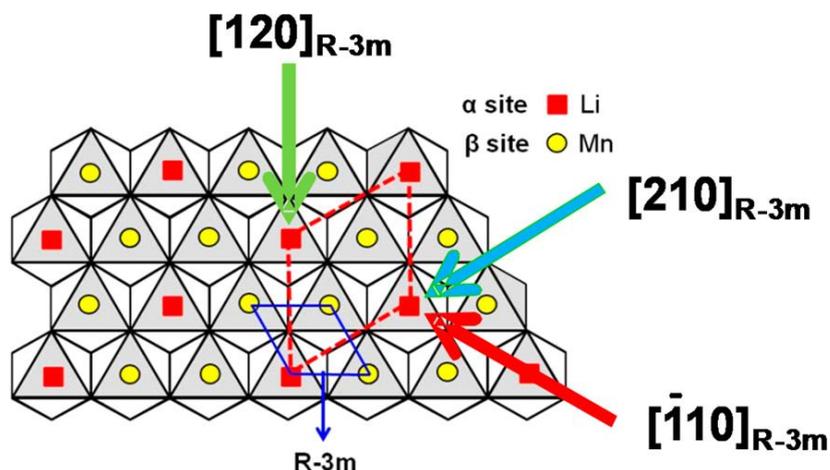


Figure 133 - Représentation de l'ordre Li/Mn existant au sein des feuillet du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . La maille correspondant au groupe d'espace  $R\text{-}3m$  est marquée par la ligne bleue. La sur-structure, résultant de l'ordre entre les sites occupés par le lithium est marquée par la ligne en pointillés rouges. Les flèches matérialisent les directions d'observation permettant de réaliser les clichés de diffraction selon les axes de zone indiqués<sup>189</sup>.

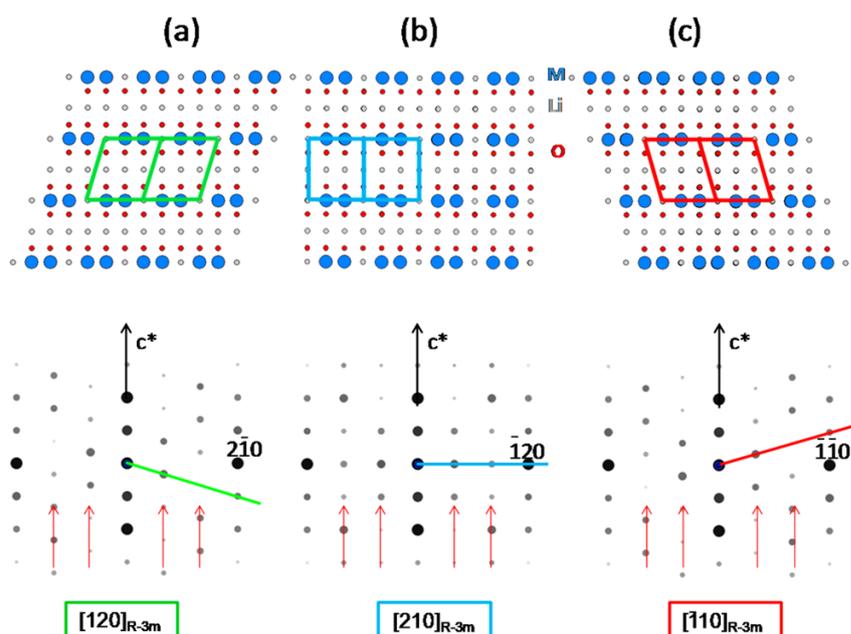


Figure 134 - Projection de la structure du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  selon les 3 directions indiquées sur la Figure 133 et diagrammes de diffraction correspondant. Les flèches rouges indiquent les réflexions résultant de l'ordre au sein des feuillet.<sup>189</sup>

<sup>189</sup> C. Genevois *et al.*, 'Insight into the Atomic Structure of Cycled Lithium-Rich Layered Oxide  $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  Using HAADF STEM and Electron Nanodiffraction', *The Journal of Physical Chemistry C* 119, no. 1 (2015): 75–83.

La Figure 134 met en évidence l'influence des directions d'observation sur les diagrammes de diffraction, l'ordre entre les feuillets conditionnant la position des tâches de diffraction propres au groupe d'espace  $C2/m$ , marquées par les flèches rouges. Les 3 types d'ordre conduisent chacun à un type de diagramme de diffraction qu'il est possible de distinguer grâce à ces tâches. En reprenant cette méthodologie nous avons pu déterminer que le grain de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  étudié sur les clichés de la Figure 131 présente principalement des domaines de type  $[-120]_{R-3m}$ , comme en témoigne l'alignement des tâches de diffraction les plus intenses matérialisé par la ligne en pointillés. L'existence simultanée des trois types de domaines sur le troisième grain (même si l'orientation  $[-1-10]_{R-3m}$  est majoritaire) se traduit par un cliché présentant les 3 alignements combinés (le plus marqué, correspondant à l'orientation  $[-110]_{R-3m}$  est matérialisé par la ligne en pointillés) sur la Figure 132. Ce grain est également caractérisé par des lignes de diffusion plus marquées sur le cliché de diffraction, indiquant une taille de domaines plus faible que pour les autres grains, ce qui est cohérent avec l'observation des 3 orientations.

La qualité des clichés étant très bonne, il est possible de distinguer les plans atomiques de la structure. En utilisant le logiciel ImageJ, nous avons pu estimer la distance inter feuillet. En considérant une trentaine de feuillets, nous obtenons une distance inter-feuillet de 6,8 Å correspondant aux valeurs précédemment obtenues à partir de notre affinement.

A partir des caractérisations structurales effectuées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique, il a été possible de résoudre la structure de la phase « basse température »  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ . Cette structure est très proche de celle décrite par Lissner et Schleid<sup>185</sup> pour  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$ . La structure proposée est représentée sur la Figure 135 et les positions atomiques retenues (affinement partiel) sont regroupées dans le Tableau 15. Cette structure peut être décrite comme une alternance de feuillets  $[\text{Na}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$  composés d'octaèdres  $\text{TiS}_6$  et  $\text{NaS}_6$  entre lesquels sont situés des feuillets de sodium.

Cependant, de même que pour le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , les cristallites comportent des fautes d'empilement qui empêchent une résolution complète, sans une méthode adaptée, à même de prendre en compte ces défauts. Afin de caractériser au mieux ces fautes d'empilement, nous prévoyons d'étudier la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  par microscopie en transmission à haute résolution.

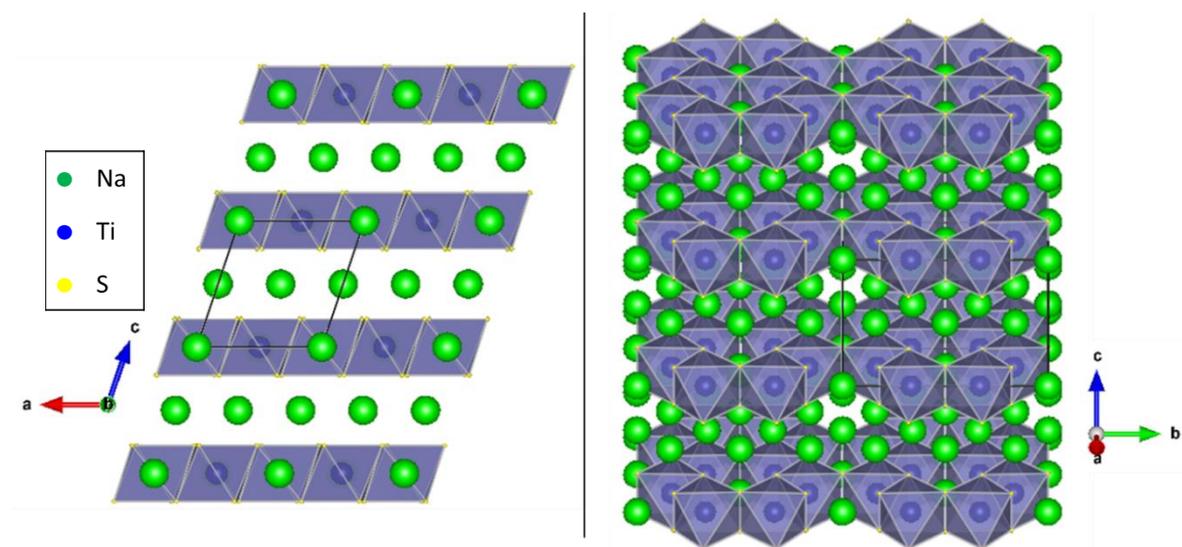


Figure 135 - Représentation de la structure proposée pour la phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  "basse température" -  
 $a = 6,443 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1780 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8926 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,56^\circ$

Tableau 15 - Positions atomiques utilisées pour la structure du  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  "basse température"

Atome	Nom	x	y	z	Site
S	S1	0.283	0.00000	0.779	4i
S	S2	0.253	0.179	0.222	8j
Ti	Ti	0.000	0.332	0.000	4g
Na	Na1	0.000	0.00000	0.000	2a
Na	Na2	0.000	0.50000	0.500	2d
Na	Na3	0.000	0.15930	0.500	4h

#### IV.1.5. Caractérisation structurale de la phase « haute température »

Pour rappel, nous avons isolé une seconde phase, apparaissant au-delà de  $525^\circ\text{C}$  et non reportée jusqu'ici dans la littérature. Nous avons été en mesure de stabiliser cette phase en trempant un échantillon synthétisé à  $800^\circ\text{C}$  (NTS9). En étudiant l'aspect des échantillons synthétisés à  $800^\circ\text{C}$ , les pastilles apparaissent dilatées par rapport aux échantillons de la phase basse température, et sont composées de grains d'aspect brillant (avant broyage).

Afin de résoudre la structure de cette phase « haute température », nous avons enregistré le diffractogramme RX d'un échantillon NTS9 au synchrotron d'Alba. En dehors d'un pic apparaissant à  $19,2^\circ$ , attribué à une impureté de  $\text{TiO}_2$ , tous les pics peuvent s'indexer dans le groupe d'espace hexagonal  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Par affinement selon la méthode de Le Bail (Figure 136), nous obtenons les paramètres de maille suivant pour notre échantillon NTS9 :  $a = 3,444 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,03 \text{ \AA}$ .

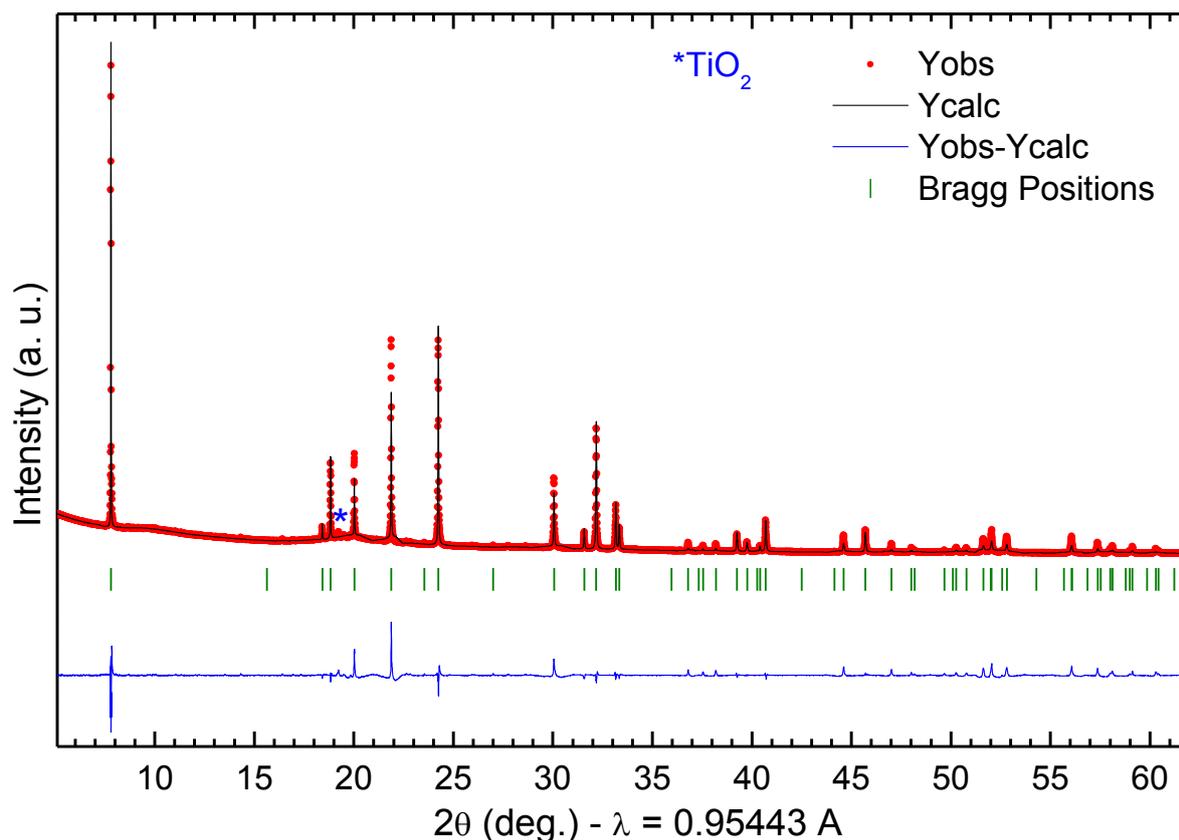


Figure 136 – Affinement Le Bail du diffractogramme RX (données synchrotron) de la phase haute température NTS9 ( $P6_3/mmc$  -  $a = 3,444 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,03 \text{ \AA}$ )

Le composé  $\text{NaTiS}_2$ , qui cristallise à température ambiante dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  ( $a_{(R\bar{3}m)} = 3,4340 \text{ \AA}$ ,  $c_{(R\bar{3}m)} = 20,58 \text{ \AA}$  - fiche JCPDS 03-065-3661)<sup>190</sup> similaire à celle observée pour le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « basse température », présente également une phase haute température obtenue par traitement thermique au-delà de  $571^\circ\text{C}$  (et trempe) cristallisant selon le groupe d'espace hexagonal  $P6_3/mmc$  ( $a_{(P6_3/mmc)} = 3,484 \text{ \AA}$ ,  $c_{(P6_3/mmc)} = 13,90 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS 00-034-0930)<sup>191</sup>. Ces 2 structures sont représentées sur la

Figure 137. La phase  $\text{NaTiS}_2$  haute température (de maille  $P6_3/mmc$ ) présente deux positions possibles dans l'espace inter-feuillet pour les ions sodium, mais seule l'une de ces positions peut être occupée en raison de la faible distance les séparant. Entre les deux structures  $\text{NaTiS}_2$ , la distance inter-feuillet varie légèrement, valant  $c_{(R\bar{3}m)} / 3 = 6,85 \text{ \AA}$  et  $c_{(P6_3/mmc)} / 2 = 6,95 \text{ \AA}$ . Ainsi, les composés  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  et  $\text{NaTiS}_2$  présentent des mailles voisines et une transition de phase similaire entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ .

<sup>190</sup> Jean Rouxel, Michel Danot, and Jean Bichon, 'Les Composés Intercalaires  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$ . Etude Structurale Générale Des Phases  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$  et  $\text{K}_x\text{TiS}_2$ .', *Bull. Soc. Chim. Fr.*, no. n°11 (1971): 3930–35.

<sup>191</sup> HAANGE, RJ et al., 'Structures and phase relations for  $\text{NaTiS}_2$  and compounds  $\text{Na}_x\text{TiSe}_2$ , prepared at temperatures of 200-800 degrees c', *Annales de Chimie France* 3, no. 3 (1978): 201–7.

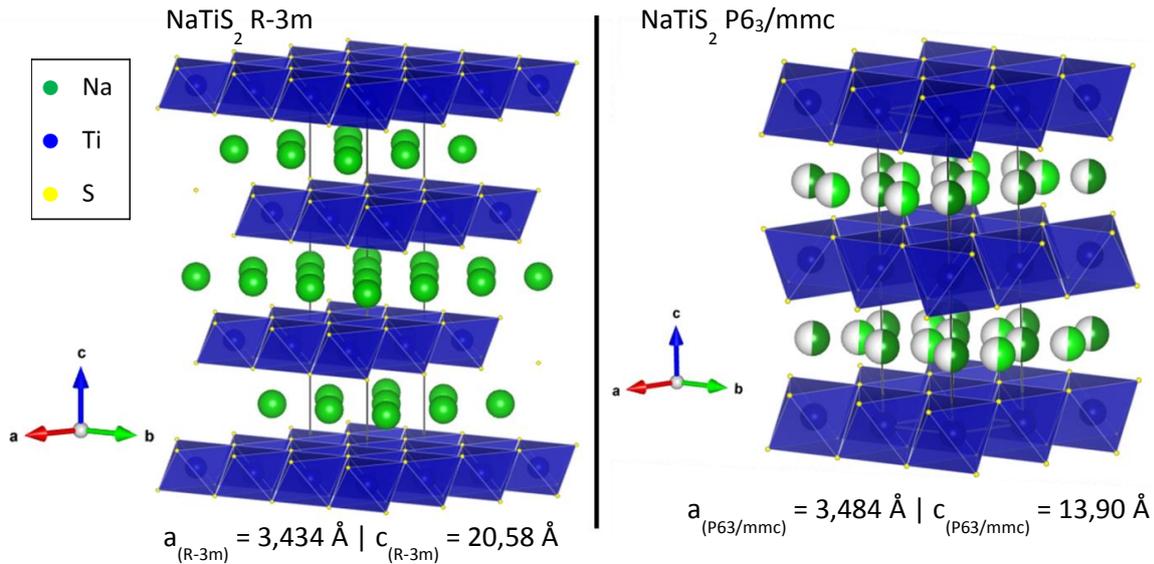


Figure 137 - Représentations structurales des deux phases NaTiS<sub>2</sub> cristallisant selon les groupes d'espace R-3m et P6<sub>3</sub>/mmc

De manière similaire à la phase « basse température », nos affinements des données synchrotron se heurtent aux différences d'intensités relatives de certaines réflexions. Pour compléter cet affinement, il nous faut adapter les positions atomiques et les occupations des sites au sein de la maille, pour retrouver la composition Na<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> en s'inspirant de la structure de la phase NaTiS<sub>2</sub> P6<sub>3</sub>/mmc. Cependant, le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc ne permet pas d'attribuer une position atomique avec une occupation complète au sodium au sein des feuillets où se situe le titane. Une option serait donc de chercher un nouveau groupe d'espace permettant de placer des ions sodium au sein des feuillets de titane. Cependant, afin de respecter un rapport Na/Ti égal à 2, une partie du Ti est probablement substituée par du Na dans les feuillets.

En complément de ces affinements, nous avons étudié la phase « haute température » par microscopie électronique en transmission pour supporter les descriptions structurales obtenues. Seulement, nous nous sommes heurtés à plusieurs difficultés empêchant une étude complète. En effet, les grains observables présentent tous la même orientation semblant indiquer que ceux-ci sont sous forme de plaquettes posées parallèlement à la grille et se recouvrant ce qui rend impossible une véritable attribution des taches de diffraction. Nous attribuons cela à une possible fragilité des liaisons inter-feuillets pouvant être rompues lors du broyage nécessaire à la préparation des grilles. La rupture de ces liaisons entraîne alors une sorte de faux maillage responsable de l'apparition de plusieurs orientations au sein d'un même grain. Les mesures issues des clichés de diffraction exploitables (tous avec la même orientation) peuvent correspondre à certaines réflexions de la structure P6<sub>3</sub>/mmc avec les paramètres de maille affinés précédemment.

#### IV.1.6. Etude électrochimique de la phase $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ « basse température »

Le comportement électrochimique des matériaux quasi-purs NTS6 et NTS7 a été testé en pile bouton avec un électrolyte liquide : électrode positive (80% massique de matériau actif, 15% d'espèces carbonées et 5% liant PTFE) électrode négative de sodium et électrolyte  $\text{NaPF}_6$  1M dans TEGDME (tétraéthylène glycol diméthyléther). L'utilisation de solvant de type glyme permet de limiter la dégradation des sulfures lors du cyclage (ils sont notamment utilisés dans les accumulateurs Li/S). La courbe de cyclage galvanostatique du NTS7 est présentée sur la Figure 138. Lors de la première charge, marquée par un plateau proche de 2,8 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , il est possible de retirer 2 ions sodium par unité formulaire, soit une capacité de 223 mAh/g. Cependant, lors de la décharge suivante, seul un ion sodium peut être inséré. Le cyclage ne s'effectue ensuite que sur un ion sodium. Par ailleurs, le plateau observé lors de la première charge n'apparaît plus, et est remplacé par une allure de courbe caractéristique d'une réaction monophasée entre 2,0 et 2,6 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Un profil semblable est obtenu pour le cyclage des échantillons NTS6, mais avec une tenue en cyclage plus limitée.

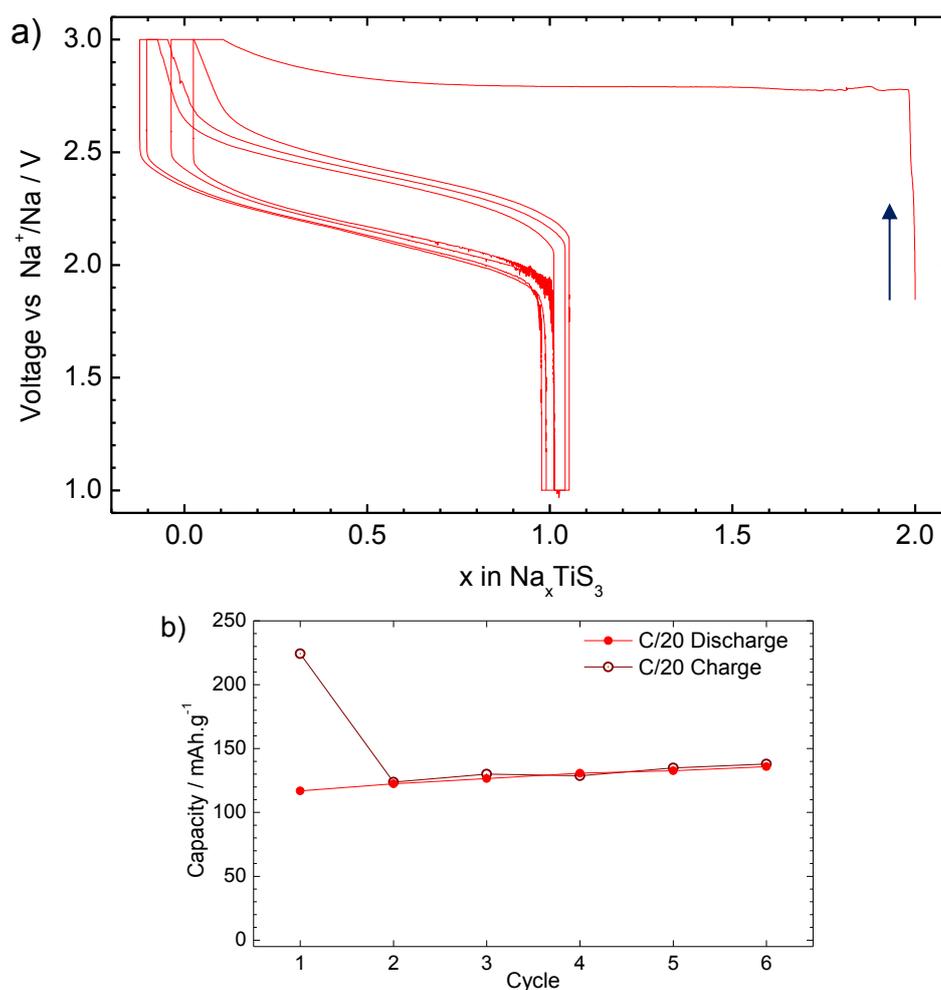


Figure 138 – Cyclage galvanostatique d'une électrode composite de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  (NTS7) à C/20 (a) courbe de cyclage et (b) tenue en cyclage (électrolyte  $\text{NaPF}_6$  1M dans TEGDME)

Nous précisons que les plateaux de potentiel observés en fin de charge et de décharge résultent des conditions de cyclage choisies, un maintien du potentiel à la borne (ou *floating*) étant imposé pour tendre vers l'équilibre en fin d'oxydation et de réduction. Lors du cyclage de certains échantillons (notamment pour la phase « haute température »), des accidents de potentiels récurrents ont été observés, limitant la reproductibilité des résultats obtenus et leur interprétation. L'origine de ce « bruit » en potentiel n'est pas élucidée mais nous espérons qu'une optimisation de la formulation de l'électrode et de l'électrolyte (préparé au laboratoire) permettra de pallier ces problèmes.

#### IV.1.7. Conclusion et perspectives

Notre étude du composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  a conduit à plusieurs résultats inédits. Les différentes synthèses par voie solide à partir des précurseurs  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{TiS}_2$  ont notamment permis de mettre en évidence l'existence de deux phases distinctes.

Un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$  permet d'obtenir la phase « basse température » (dont l'existence n'a été mentionné que dans une publication en 1977), cristallisant dans le groupe d'espace  $C2/m$  avec une structure semblable à celles des composés  $\text{Na}_2\text{ZrS}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Notre étude par DRX (données enregistrées avec un diffractomètre de laboratoire et au synchrotron d'Alba) permet de proposer un modèle structural. L'interprétation des clichés par microscopie en transmission confirme la structure proposée. Une étude électrochimique préliminaire a permis de montrer qu'il est possible de désintercaler 2 ions sodium en première charge, avec une capacité particulièrement importante pour un matériau sodé d'électrode positive. Cependant, dès le deuxième cycle, seul un ion sodium peut être échangé réversiblement.

Un traitement thermique à une température supérieure à  $525^\circ\text{C}$  conduit à la formation d'une nouvelle phase que nous avons pu isoler par recuit à  $800^\circ\text{C}$ , suivi d'une trempe. Le diffractogramme obtenu pour cette phase « haute température » a permis d'indexer la maille de ce composé dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  mais il n'a pas été possible pour le moment de pousser plus avant la résolution de cette structure.

Des études complémentaires par spectroscopies XPS et RMN du sodium sont en cours pour préciser les différences de structure locale entre ces deux phases. Nous prévoyons de procéder à l'élaboration d'une cible de  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  pour pouvoir déposer des couches minces de ce matériau.

## IV.2. Etude de la pyrite FeS<sub>2</sub>

### IV.2.1. Introduction

Les sulfures de métaux de transition réagissent avec le lithium suivant un processus de conversion et sont capables d'insérer davantage d'ions lithium par atome de métal que les composés d'intercalation<sup>192</sup>. Le domaine de tension dans lequel ces réactions se déroulent (1 – 2,5 V/Li<sup>+</sup>/Li) est en outre parfaitement adapté aux applications des microbatteries. La pyrite (de formule FeS<sub>2</sub>), matériau naturel et abondant, a notamment déjà été utilisé comme électrode positive pour des piles au lithium commercialisées. Il présente l'avantage de pouvoir insérer jusqu'à 4 ions lithium par atome de Fe, ce qui permet d'obtenir une forte capacité théorique (894 mAh.g<sup>-1</sup> ou 435 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>). La réduction complète de la pyrite conduit à la formation des nano-agrégats de fer au sein d'une matrice de Li<sub>2</sub>S selon la réaction globale :  $4 \text{Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$ . Des travaux antérieurs ont montré que la décharge et la charge se déroulent généralement en plusieurs étapes, à des potentiels variant de manière significative selon les conditions de synthèse et de cyclage<sup>193</sup>. Il a été mis en évidence que le début de la décharge correspond à une réaction d'intercalation de lithium conduisant à la formation d'un composé intermédiaire de type Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>. La bonne réversibilité globale des processus, impliquant notamment une réaction de conversion, a été mise en évidence par Strauss *et coll.* pour des films minces de pyrite déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Bien que la capacité de ces électrodes n'ait atteint que 175 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> en première décharge, cette capacité a pu être maintenue au-dessus de 140 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> sur 150 cycles en utilisant un électrolyte polymère sec à 120°C<sup>194,195</sup>.

Dans ce contexte, une étude de ce matériau a été initiée au cours de mon stage de master (en 2013). Ce travail a permis, après une étude en électrode composite, puis en couche mince, l'investigation des mécanismes réactionnels et la réalisation d'empilements complets tout solide (Li/LiPON/FeS<sub>2</sub>). Le bon fonctionnement de ces microbatteries et leur caractère inédit ont fait l'objet d'une publication, mettant en évidence une excellente réversibilité liée à l'utilisation de l'électrolyte solide, couplée à une très bonne capacité massique et volumique

<sup>192</sup> Jordi Cabana et al., 'Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions', *Advanced Materials* 22, no. 35 (2010)

<sup>193</sup> Yang Shao-Horn, Steve Osmialowski, and Quinn C. Horn, 'Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in FeS<sub>2</sub> Pyrite at Ambient Temperature', *Journal of The Electrochemical Society* 149, no. 12 (2002): A1547

<sup>194</sup> E Strauss, 'To the Electrochemistry of Pyrite in Li/Solid Composite-Polymer-Electrolyte Battery', *Journal of Power Sources* 115, no. 2 (2003): 323–31.

<sup>195</sup> E. Peled et al., 'Li/CPE/FeS<sub>2</sub> Rechargeable Battery', *Electrochimica Acta* 43, no. 10–11 (1998): 1593–99

(cinq fois supérieure à la capacité du  $\text{LiCoO}_2$ , utilisé habituellement dans les microbatteries commercialisées) (Figure 139)<sup>196</sup>. Ces résultats ont fait des couches minces de pyrite un candidat privilégié pour évaluer l'insertion / la désinsertion du sodium.

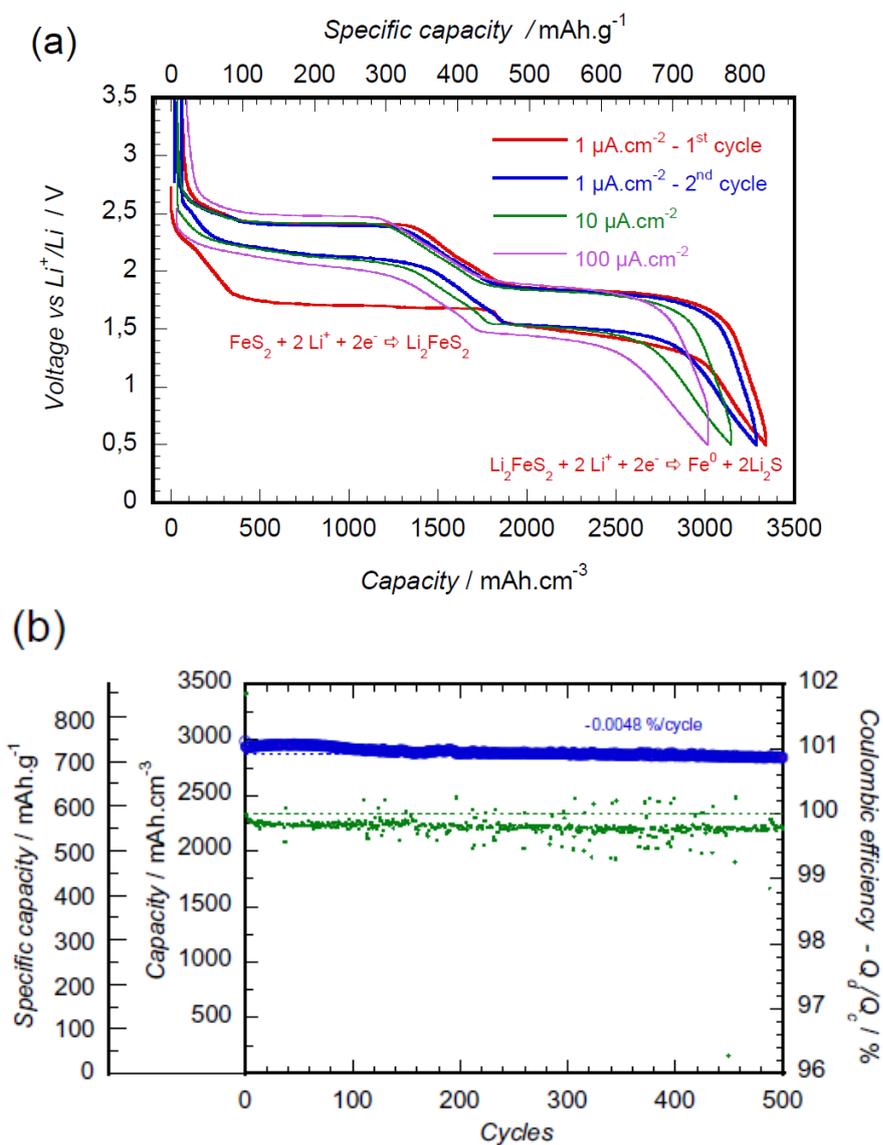
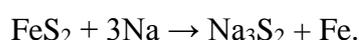


Figure 139 - Courbes de cyclage galvanostatique (a) et de tenue en cyclage à  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $\sim 1\text{C}$ ) (b) d'une microbatterie  $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{FeS}_2$ <sup>196</sup>

<sup>196</sup> V. Pelé et al., 'Perfect Reversibility of the Lithium Insertion in  $\text{FeS}_2$ : The Combined Effects of All-Solid-State and Thin Film Cell Configurations', *Electrochemistry Communications* 51 (2015): 81–84.

### IV.2.2. Etude bibliographique de l'insertion du sodium

Le comportement électrochimique de la pyrite massive vis-à-vis de l'insertion du sodium en pile bouton confirme la possibilité de son utilisation avec des capacités prometteuses mais les hypothèses formulées quant aux mécanismes réactionnels semblent différer. Ainsi, Kim *et al.* ont été les premiers à publier des travaux portant sur le cyclage de batteries Na/FeS<sub>2</sub>, entre 2,8 et 0,8 V vs Na<sup>+</sup>/Na, atteignant une capacité de première décharge allant jusqu'à 630 mAh/g<sup>197,198</sup>. A partir des valeurs de capacité atteintes et se basant sur le rapport Na/S obtenu par cartographie chimique MEB-EDS, les auteurs formulent une hypothèse quant à la réaction se produisant, proposant le bilan suivant :



Les courbes de cyclage galvanostatique publiées présentent un plateau à 1,2 V vs. Na<sup>+</sup>/Na dont la longueur correspond à l'insertion d'environ 2 ions Na<sup>+</sup> (soit une capacité voisine de 400 mAh/g) (Figure 140). Cette allure rappelle fortement le comportement mis en évidence face au lithium (plateau au même potentiel si l'on prend en compte le décalage induit par le remplacement du lithium par du sodium). Aussi, le lecteur peut s'interroger sur l'équation proposée et la pertinence de limiter le cyclage à 0,8 V, ce qui semble interrompre la seconde étape du plateau de décharge et ainsi limiter la capacité.

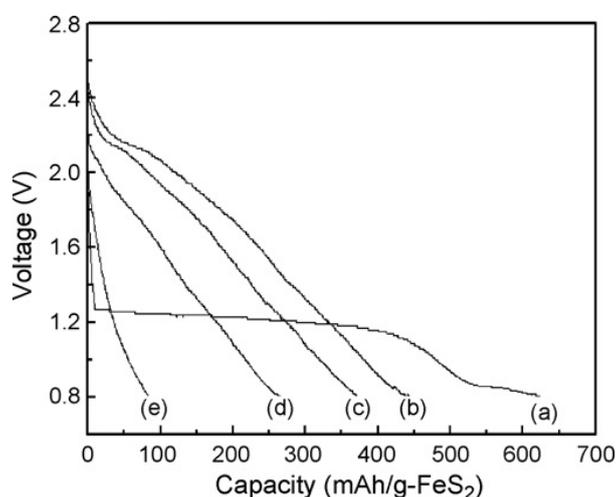


Figure 140 - Cyclage galvanostatique d'une batterie sodium/pyrite massive<sup>197</sup>  
 (a) 1<sup>ère</sup> décharge, (b) 2<sup>ème</sup> décharge, (c) 3<sup>ème</sup> décharge, (d) 5<sup>ème</sup> décharge, (e) 50<sup>ème</sup> décharge

<sup>197</sup> T. B. Kim et al., 'Electrochemical Properties of Sodium/Pyrite Battery at Room Temperature', *Journal of Power Sources*, 13th International Meeting on Lithium Batteries, 174, no. 2 (2007): 1275–78.

<sup>198</sup> T.B. Kim et al., 'Electrochemical Characteristics of Na/FeS<sub>2</sub> Battery by Mechanical Alloying', *Journal of Alloys and Compounds* 449, no. 1–2 (2008): 304–7.

En effet, les études postérieures, menées par Kitajou *et al.*<sup>199</sup> et par Shadike *et al.*<sup>200</sup>, publiées en 2014, montrent que la réaction se poursuit bien jusqu'à l'insertion d'environ 4 ions sodium avec une capacité en première décharge atteignant 760 mAh/g (capacité théorique de 893 mAh/g pour 4 ions Na<sup>+</sup>). L'ensemble de ces travaux indique un changement d'allure des courbes de cyclage entre la première décharge et les décharges ultérieures, s'accompagnant d'une baisse relativement rapide de la capacité avec le nombre de cycles, phénomène déjà observé lors du cyclage face au lithium. Cette mauvaise tenue en cyclage est attribuée (comme pour les études face au Li) à la formation de polysulfures qui se dissolvent dans l'électrolyte liquide. La perte d'une partie du matériau actif entraîne alors une diminution rapide de la capacité. En s'appuyant sur des résultats d'analyses menées par spectroscopies XPS, XANES et par diffraction des rayons X, Kitajou *et al.* proposent un autre mécanisme pour la réaction de conversion, similaire à celui rapporté pour le lithium :



Par analogie avec nos connaissances quant à l'insertion du lithium, nous pouvons associer la première étape à un mécanisme d'intercalation et la seconde au mécanisme de conversion. La décharge complète conduirait à la formation de Na<sub>2</sub>S (détecté par DRX) et de fer (Fe<sup>0</sup> présent sur les spectres XPS d'électrodes déchargées). On peut attribuer la première réaction au premier plateau. Le cyclage entre des bornes de potentiel réduites [0,8 – 2,8 V vs. Na<sup>+</sup>/Na] conduit à une tenue en cyclage accrue, avec une polarisation réduite et une capacité de l'ordre de 450 mAh/g. (Figure 141)

<sup>199</sup> Ayuko Kitajou et al., 'Discharge/Charge Reaction Mechanism of a Pyrite-Type FeS<sub>2</sub> Cathode for Sodium Secondary Batteries', *Journal of Power Sources* 247 (2014): 391–95.

<sup>200</sup> Zulipiya Shadike et al., 'The New Electrochemical Reaction Mechanism of Na/FeS<sub>2</sub> Cell at Ambient Temperature', *Journal of Power Sources* 260 (2014): 72–76.

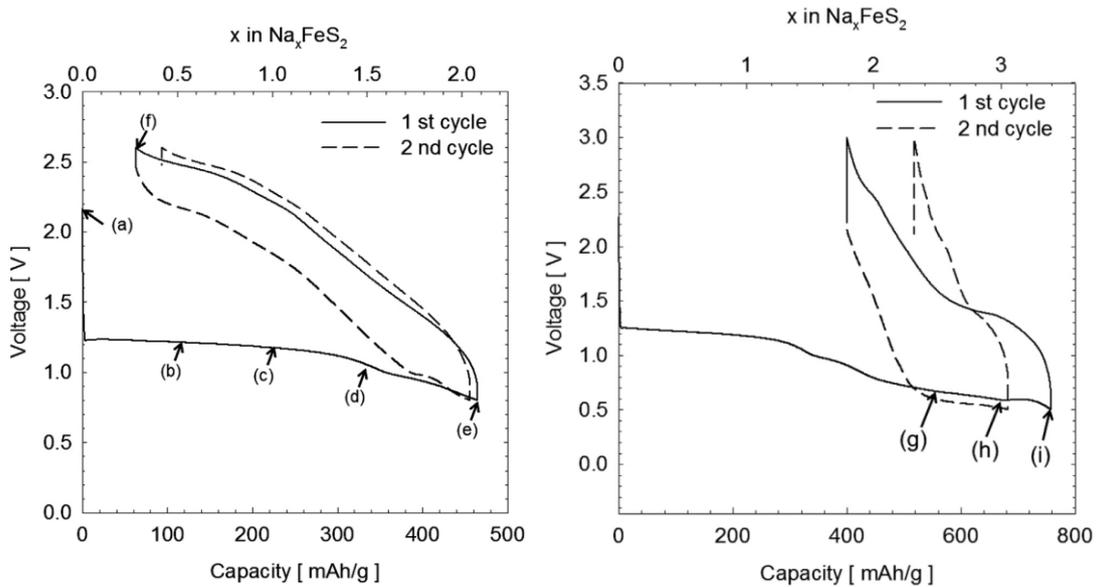


Figure 141 - Courbes de cyclage d'une batterie Na/FeS<sub>2</sub> sur une gamme de potentiel correspondant à la moitié de la capacité [0,8 – 2,8 V vs. Na<sup>+</sup>/Na] et sur la totalité de la capacité [0,5 – 3,2 V vs. Na<sup>+</sup>/Na]

L'étude menée par Shadike *et al.* dans la gamme de potentiel réduite confirme la présence d'une phase intermédiaire Na<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub> mais les diffractogrammes ne montrent pas de Fe ni de Na<sub>2</sub>S cristallisé.<sup>200</sup> Les auteurs précisent que cela n'indique pas nécessairement que ces phases ne sont pas présentes en fin de décharge et qu'elles pourraient être constituées de nanodomaines cristallisés, trop petits pour être détectés par diffraction des rayons X. En effet, des études en microscopie électronique en transmission font apparaître du Na<sub>2</sub>S et du fer en fin de décharge et une phase Na<sub>x</sub>FeS<sub>2</sub> en fin de première charge. En plus de confirmer le mécanisme de première décharge proposé par Kitajou *et al.*, ces résultats permettent de proposer un mécanisme pour la première charge :



Ainsi, le FeS<sub>2</sub> n'est pas recouvert à la fin de la charge. Le comportement électrochimique au cours des cycles suivants diffère de la signature électrochimique de la pyrite. Il est attribué aux réactions d'insertion / désinsertion de la phase Na<sub>x</sub>FeS<sub>2</sub> ainsi qu'aux réactions de conversion impliquant le fer métallique et le Na<sub>2</sub>S.

Plus récemment, en 2015, des performances électrochimiques accrues ont été obtenues par plusieurs groupes de recherche, mettant en évidence les améliorations apportées par la nanostructuration et l'emploi d'électrolytes à base de glyme. Walter *et al.* ont ainsi obtenu une capacité supérieure à 900 mAh/g en première décharge avec des nanocristaux de FeS<sub>2</sub> et sont parvenus à augmenter sensiblement la tenue en cyclage par rapport au matériau massif

(Figure 142)<sup>201</sup>. Dans des études indépendantes, Hu *et al.*<sup>202</sup> et Zhu *et al.*<sup>203</sup> sont parvenus à améliorer considérablement la tenue en cyclage d'électrodes massives de pyrite en cyclant sur une fenêtre de potentiel limitée avec l'électrolyte : NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> dans diglyme, l'emploi de glyme limitant le phénomène de dissolution de polysulfures.

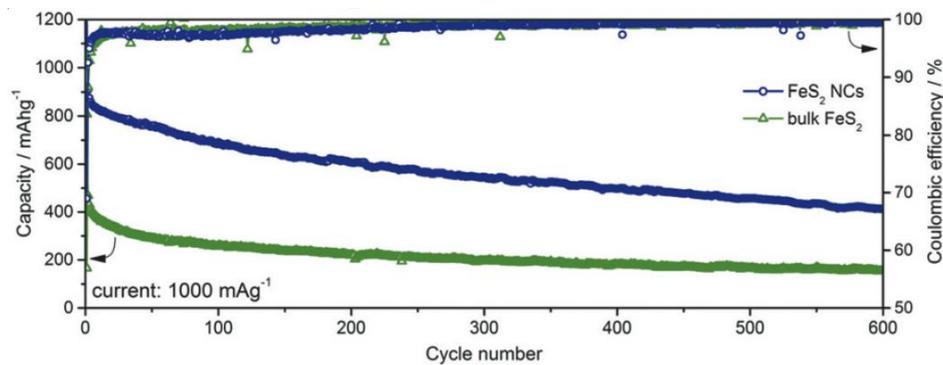


Figure 142 – Comparaison de la tenue en cyclage face au sodium d'électrodes composites préparées à partir de poudre et de nanocristaux de pyrite

A notre connaissance, ce sont les seuls travaux publiés portant sur la pyrite comme matériau d'électrode positive pour accumulateur au sodium. Cependant, aucune étude n'a été menée sur l'insertion de Na dans les couches minces de pyrite. Il nous a paru intéressant de caractériser les propriétés électrochimiques de telles couches minces et de comparer leur comportement avec celui obtenu en électrode massive.

### IV.2.3. Préparation des couches minces

Une cible de FeS<sub>2</sub> a été fabriquée à partir de poudre commerciale de pyrite (Alfa Aesar 99,9 %) par pressage uniaxial. Cette cible (75% de compacité), a été utilisée pour réaliser les dépôts par pulvérisation cathodique dans une enceinte s'ouvrant en boîte à gants (permettant d'éviter la dégradation des couches minces) avec une puissance de 25 W sous une pression de 2 Pa d'argon. Ces conditions avaient été déterminées comme optimales lors de notre étude sur la pyrite comme matériau d'électrode pour microbatteries tout-solide au lithium.

<sup>201</sup> Marc Walter, Tanja Zünd, and Maksym V. Kovalenko, 'Pyrite (FeS<sub>2</sub>) Nanocrystals as Inexpensive High-Performance Lithium-Ion Cathode and Sodium-Ion Anode Materials', *Nanoscale* 7, no. 20 (2015): 9158–63

<sup>202</sup> Zhe Hu et al., 'Pyrite FeS<sub>2</sub> for High-Rate and Long-Life Rechargeable Sodium Batteries', *Energy & Environmental Science* 8, no. 4 (2015): 1309–16.

<sup>203</sup> Yujie Zhu et al., 'Ether-Based Electrolyte Enabled Na/FeS<sub>2</sub> Rechargeable Batteries', *Electrochemistry Communications* 54 (2015): 18–22.

#### IV.2.4. Caractérisations physico-chimiques des couches minces

Les couches minces obtenues après optimisation des paramètres de dépôt présentent une morphologie dense (compacité mesurée : 91%) et homogène, sont caractérisées par une croissance colonnaire (Figure 143). Les caractérisations par diffraction RX, spectroscopie Raman (en collaboration avec L. Bourgeois de l'ISM Bordeaux) et microsonde de Castaing (en collaboration avec M. Lahaye de PLACAMAT), montrent que la structure et la composition des couches minces correspondent à la phase FeS<sub>2</sub> désirée, les impuretés (pyrrhotite et soufre) détectées au sein de la poudre commerciale n'étant pas détectées dans les dépôts (Figure 144). Toutes les bandes de vibration obtenues en spectroscopie Raman peuvent également être attribuées à la structure de la pyrite FeS<sub>2</sub>.<sup>196</sup>

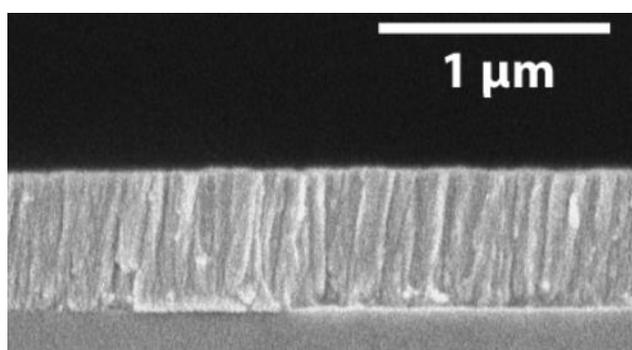


Figure 143 - Couches minces de pyrite déposées sur silicium - clichés MEB de la tranche

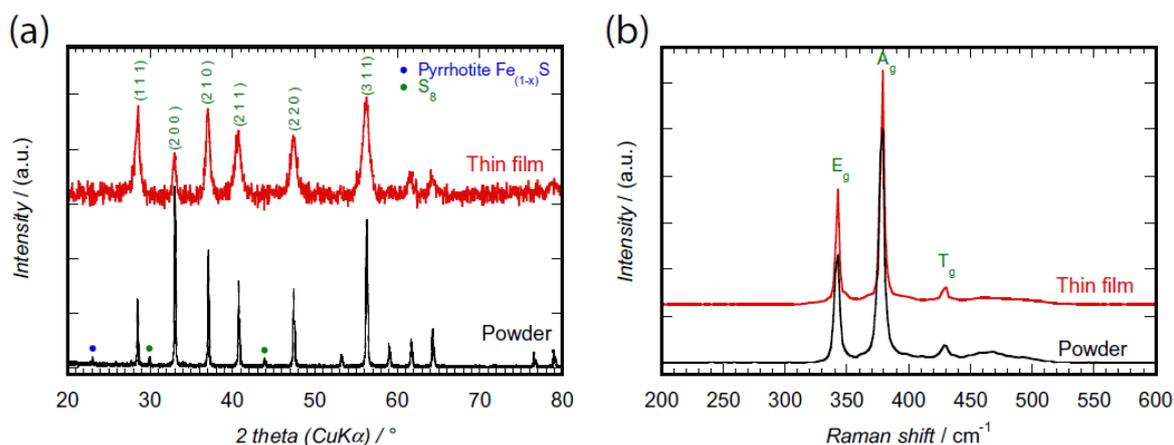


Figure 144 - Comparaison des (a) diffractogrammes RX et (b) spectres Raman (514.5 nm) de poudre et de couches minces de FeS<sub>2</sub>. Tous les pics de diffraction et les bandes de vibration des couches minces peuvent être attribués à la structure pyrite FeS<sub>2</sub>

Le spectre Mössbauer d'une couche mince de FeS<sub>2</sub>, enregistré en collaboration avec M. Sougrati (ICGM Montpellier) est montré sur la Figure 145. Le double pic obtenu confirme que le pic est présent au degré d'oxydation (+II), ce qui est attendu pour la pyrite dont la structure est composée de paires disulfures S<sub>2</sub><sup>2-</sup> et d'ions Fe<sup>2+</sup>. Toutefois, le spectre laisse apparaître une dissymétrie des pics, attribuée à la présence de contraintes au sein de la couche

mince. Celles-ci ne provoquant pas l'apparition de défauts de surface notables, nous n'avons choisi de ne pas les caractériser davantage.

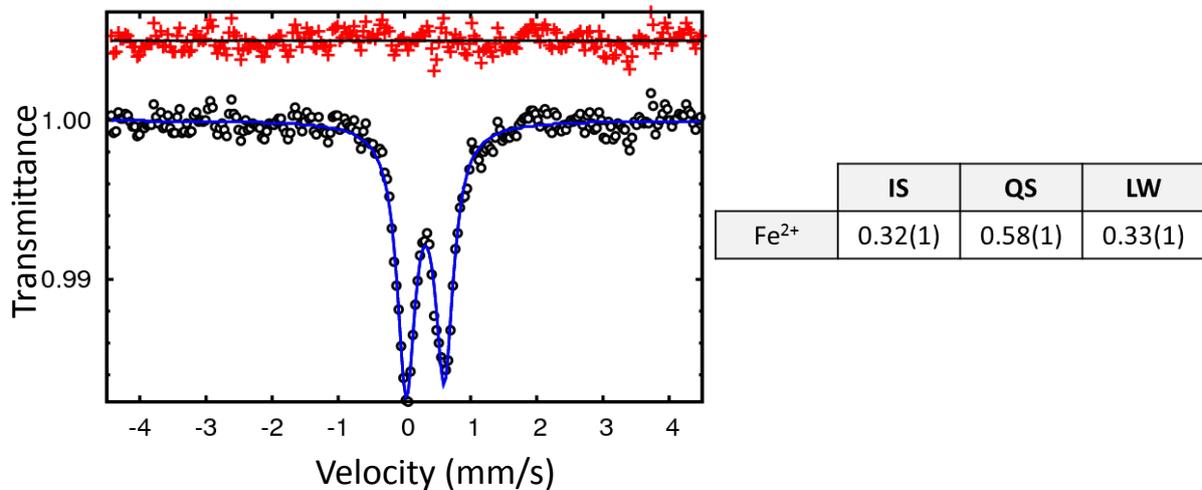


Figure 145 - Spectre Mössbauer d'une couche mince de FeS<sub>2</sub> et valeurs des coefficients de l'affinement du spectre.

#### IV.2.5. Caractérisation électrochimique des couches minces

Des couches minces de FeS<sub>2</sub> (d'épaisseur proche de 500 nm) ont été caractérisées électrochimiquement face au sodium et au lithium en pile-bouton. Les courbes de cyclage galvanostatique et de tenue en cyclage obtenues sont présentées sur la Figure 146. Tant pour le Li que pour le Na, nous confirmons la possibilité d'insérer 4 cations par groupement formulaire FeS<sub>2</sub> lors de la première réduction, ce qui permet d'obtenir de fortes capacités massiques et volumiques. Malgré une capacité irréversible relativement importante, la première charge et la seconde décharge impliquent encore environ 3,6 Na et 3,4 Li, avant que la capacité ne s'effondre (dissolution des polysulfures dont nous détaillons le mécanisme dans la partie suivante). La capacité de 1<sup>ère</sup> décharge face au sodium est parmi les plus importantes jamais obtenues pour la pyrite (950 mAh/g ou 350 μAh/(cm<sup>2</sup>.μm)). Ces résultats sont comparables à ceux présentés en 2015 par Walter *et al.* sur des nanocomposites de FeS<sub>2</sub><sup>201</sup>.

La première décharge est marquée, pour les deux cations, par un plateau de potentiel identique (au décalage près de 0,3 V correspondant à la différence des potentiels des couples Li<sup>+</sup>/Li et Na<sup>+</sup>/Na) correspondant à l'insertion de 2 Li/Na. Puis, un second processus électrochimique se produit à plus bas potentiel. Ainsi, il semblerait que le processus de la 1<sup>ère</sup> étape de réduction soit identique face au lithium et au sodium, avec la formation des composés Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>, respectivement. La suite de la décharge fait apparaître une différence de comportement entre les deux matériaux, avec une polarisation très importante face au sodium.

Ainsi, face au sodium, la transition au-delà de 2 ions  $\text{Na}^+$  insérés se produit avec une marche de potentiel plus importante. Par rapport au plateau de potentiel particulièrement plat (réaction d'intercalation biphasée  $2\text{Na}^+ + 2e^- + \text{FeS}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{FeS}_2$ ), l'inclinaison de la courbe correspondant à la seconde étape de la première décharge semble indiquer un mécanisme différent (réaction de conversion  $2\text{Na}^+ + 2e^- + \text{Na}_2\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Fe}$ ).

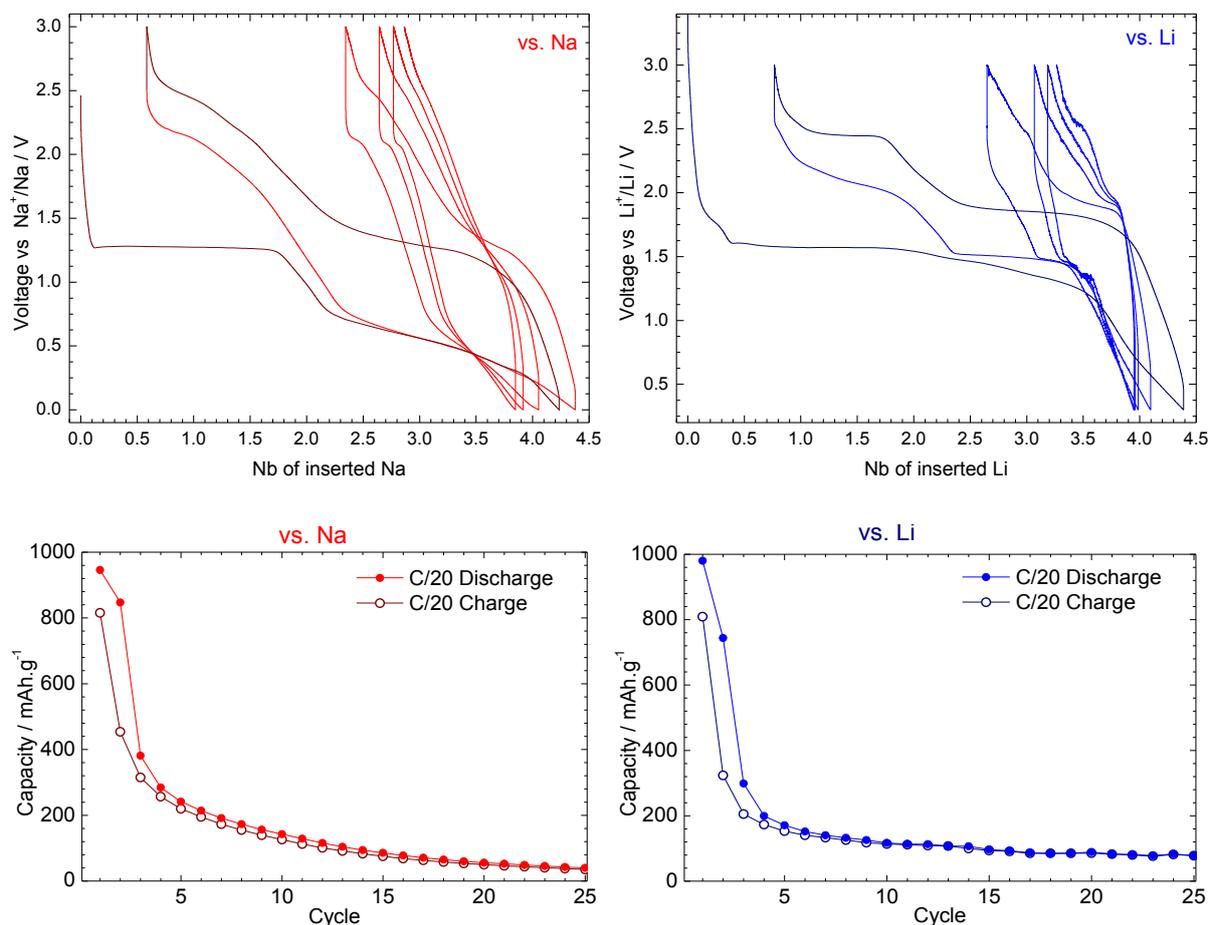


Figure 146 - Courbes de cyclage galvanostatique et de tenue en cyclage de couches minces de pyrite face au Na et au Li (C/20) en électrolyte liquide (1M  $\text{NaClO}_4$  ou 1M  $\text{LiPF}_6$  dans EC:DMC)

Les allures des courbes de 1<sup>ère</sup> charge sont un peu différentes face au sodium et au lithium, les 2 étapes étant davantage marquées face au lithium, avec deux plateaux marquant l'oxydation du fer à 1,75 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  puis du soufre à environ 2,45 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les potentiels (une fois le décalage de 0,3V corrigé), sont toutefois suffisamment différents pour que les mécanismes puissent différer. Cette différence de comportement est peut-être liée à une différence de conductivité ionique du sodium dans  $\text{Na}_2\text{S}$  par rapport au lithium dans  $\text{Li}_2\text{S}$ . En effet, si la formation de  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Fe}^0$  se produit en surface de l'électrode, le Na nécessaire à la poursuite de la réaction au cœur de l'électrode transite nécessairement par la couche de  $\text{Na}_2\text{S}$

formée. L'allure oblique relevée sous courant découle peut-être également d'une augmentation de polarisation produite par l'épaisseur accrue de cette couche.

Que ce soit face au sodium et au lithium, l'allure de la seconde décharge indique (comme décrit par la littérature) que la première charge ne conduit pas à la formation du matériau de départ  $\text{FeS}_2$  mais à un composé ayant une signature électrochimique différente.

Comme attendu, la tenue en cyclage des couches minces de pyrite cyclées en électrolyte liquide est mauvaise pour les deux alcalins.

Nous avons également comparé les mécanismes d'oxydo-réduction qui se produisent lors de l'insertion du lithium et du sodium dans des couches minces de pyrite en ayant recours au cyclage voltampérométrique (avec une vitesse de balayage lente) (Figure 147). Le plateau de potentiel à 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (1,2 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) se traduit par un pic étroit et intense qui n'apparaît plus lors du second cycle. La fin de la décharge se produit en une double étape entre 0,5 et 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cette double étape, avec un pic fin contenu dans un pic plus étalé, se retrouve au second cycle. En effet, sur la Figure 146, la courbe de 2<sup>ème</sup> décharge est similaire à celle de la 1<sup>ère</sup> décharge pour la fin de la réduction. Cela tend à prouver que le mécanisme de fin de décharge (supposé être  $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- + \text{Na}_2\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Fe}$ ) se produit également, et de manière quasi identique, lors du second cycle. Ainsi, il semblerait que la première étape de la réduction lors du second cycle conduise à la formation de  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  même si le composé formé en fin de charge n'est pas la pyrite (mais un composé pas clairement identifié). Lorsque le cyclage est réalisé face au lithium, un seul massif est obtenu lors de la première réduction, alors que deux pics sont visibles en oxydation. A partir du deuxième cycle, et comme pour le cyclage face au sodium, deux pics sont clairement observés à la fois en oxydation et en réduction. Tant en charge qu'en décharge, les deux étapes face au sodium se produisent avec un écart en potentiel plus important que face au lithium.

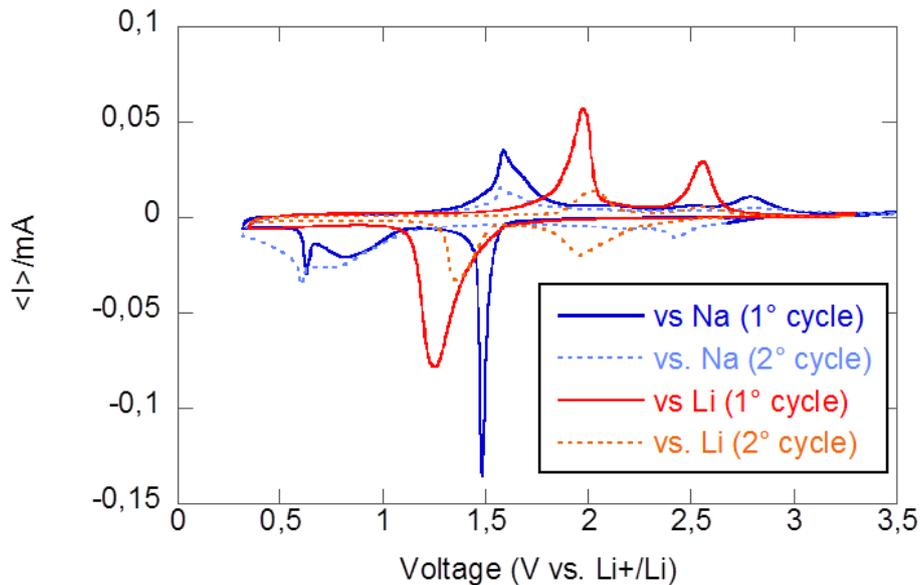


Figure 147 - Voltamétrie cyclique ( $10 \mu\text{V/s}$ ) d'électrodes de pyrite en couche mince face au sodium et au lithium en électrolyte liquide ( $1\text{M NaClO}_4$  ou  $1\text{M LiPF}_6$  dans EC:DMC). (Le potentiel du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a été pris comme référence pour faciliter la comparaison)

En raison du phénomène de dissolution des polysulfures dans l'électrolyte, il est difficile de caractériser le comportement électrochimique au-delà du deuxième cycle. Ce problème rend également difficile toute caractérisation *ex situ* d'électrodes cyclées. En effet, lorsque nous démontons les piles-boutons en fin de décharge, le matériau d'électrode positive n'adhère plus au substrat. Toutefois, des morceaux d'électrodes (moitié et fin de 1<sup>ère</sup> décharge, et fin de 1<sup>ère</sup> charge) ont pu être analysés par XPS (en collaboration avec l'IPREM), ne donnant malheureusement pas de résultats probants en raison de la présence d'une SEI (interphase électrolytique solide) trop épaisse en surface de l'électrode (la mauvaise tenue mécanique des électrodes cyclées empêchant de plus tout décapage mécanique).

Par analogie avec certains travaux publiés dans la littérature, le cyclage sur une gamme de potentiel réduite [ $1,2 - 3 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ ] a été réalisé (Figure 148). L'allure de la courbe est très semblable à celle obtenue par Kitajou *et al.*<sup>199</sup>, avec une capacité légèrement inférieure car nous avons interrompu la décharge à un potentiel plus élevé. Nous observons également une amélioration de la tenue en cyclage (Figure 149). L'allure de la courbe de cyclage obtenue avec des bornes réduites est semblable à celle observée (première moitié de courbe) sur la fenêtre de potentiel large, avec une polarisation relativement faible. Ainsi, même en limitant la réduction à l'insertion d'environ 2 ions sodium, la formation du composé initial  $\text{FeS}_2$  n'a pas lieu lors de la première charge. Cela tend à indiquer que la réduction de la pyrite, menant a priori à la formation de la phase  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$ , n'est pas réversible à température ambiante.

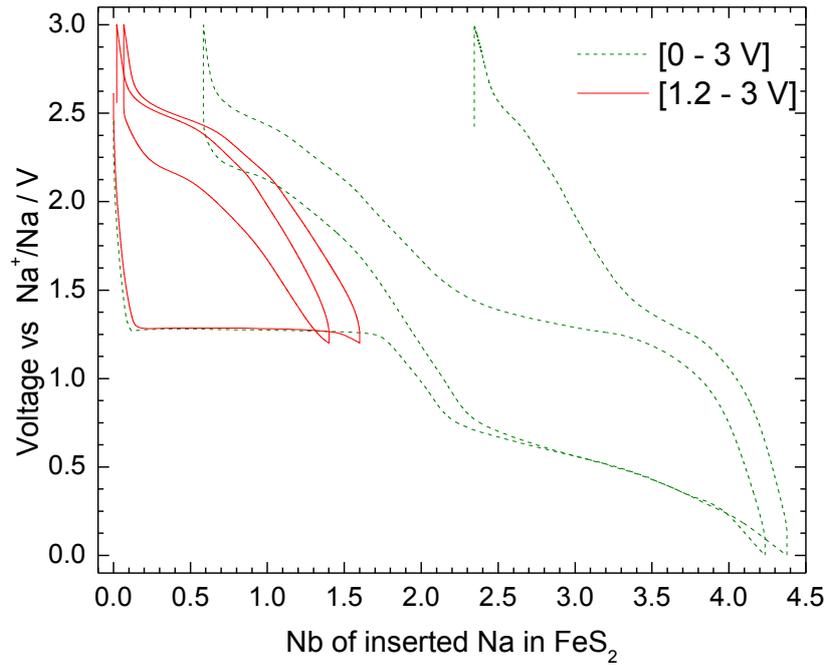


Figure 148 - Cyclage galvanostatique (C/20) de couches minces de pyrite en électrolyte liquide (1M NaClO<sub>4</sub> ou 1M LiPF<sub>6</sub> dans EC:DMC) - Fenêtre de potentiel réduite.

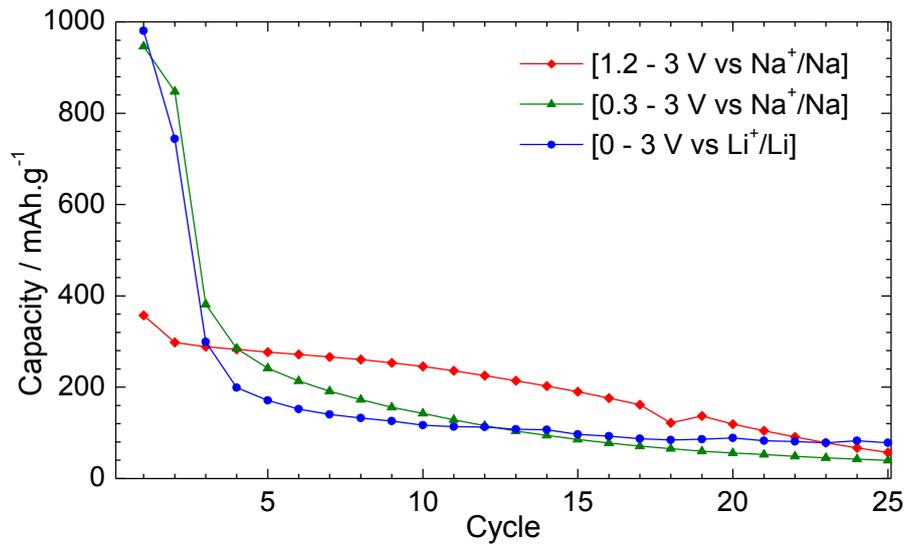


Figure 149 - Evolution de la capacité lors du cyclage de couches minces de pyrite face au lithium et au sodium (fenêtre de potentiel complète ou réduite correspondant au plateau à haut potentiel)

#### IV.2.6. Influence de la nature de l'électrolyte sur les propriétés électrochimiques

Comme nous l'avons mentionné précédemment, une difficulté liée au cyclage des sulfures en électrolyte liquide (en particulier pour ceux à base de carbonates) réside dans la dissolution des espèces soufrées et la déconnection des particules de matériau actif du collecteur de courant, qui conduisent à une chute drastique de la capacité. Aussi, nous avons préparé un électrolyte dépourvu de carbonates (1M NaTFSI dans TEGDME) afin de limiter ces phénomènes parasites et d'améliorer la tenue en cyclage face au sodium. Bien que nous ne disposions pas d'électrolyte solide conducteur d'ions sodium, nous avons cependant testé l'effet d'une couche protectrice de LiPON (de 50 nm ou 500 nm) sur les performances électrochimiques de couches minces de FeS<sub>2</sub> face au sodium. Nous avons donc procédé au cyclage galvanostatique de 3 couches minces de FeS<sub>2</sub> en électrolyte liquide (1M NaTFSI dans TEGDME), l'une de ces électrodes étant préalablement recouverte de 50 nm de LiPON et une autre de 500 nm.

Par rapport à l'électrolyte avec un solvant carbonate utilisé précédemment, l'électrolyte à base de glyme conduit à un ralentissement de la perte de capacité en cyclage (Figure 150), même si la capacité obtenue en première décharge est plus faible. Les dépôts de LiPON ne semblent pas bloquer le transfert des ions sodium vers l'électrode. Si le dépôt de LiPON est fin, cela n'apporte pas d'amélioration de la tenue en cyclage. En revanche, le dépôt plus épais conduit à une nette amélioration de la tenue en cyclage.

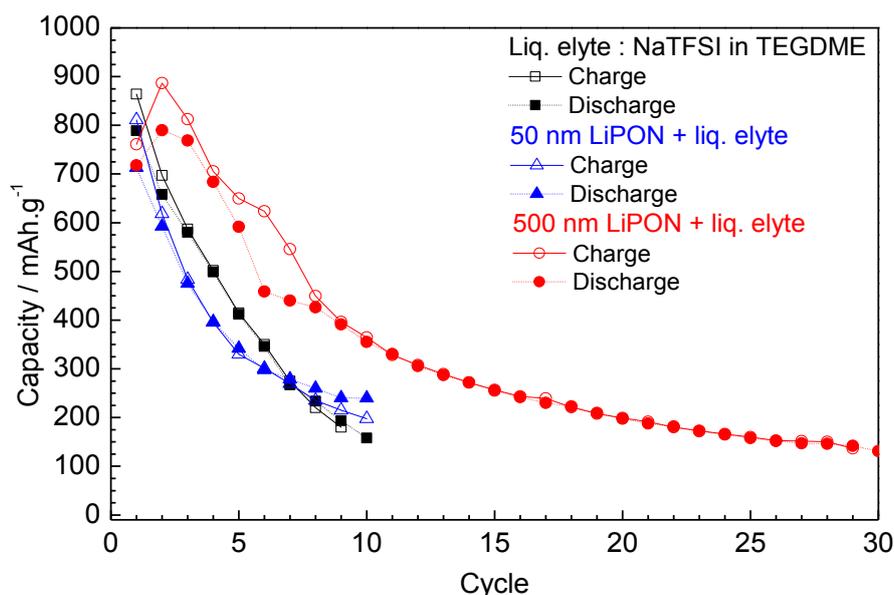


Figure 150 - Influence du choix de l'électrolyte sur la tenue en cyclage galvanostatique d'électrodes de FeS<sub>2</sub> en couche mince face au sodium. (Régime de C/20)

Toutefois, les couches de LiPON augmentent considérablement la polarisation lors de la première décharge, principalement pour le premier plateau de potentiel (Figure 151). Cet abaissement de potentiel est plus important pour la couche de LiPON plus épaisse et est attribuable à la plus faible conductivité ionique (des ions sodium) dans le LiPON par rapport aux électrolytes liquides employés. En dehors de ce phénomène, les mécanismes électrochimiques sont bien conservés. Sur les cycles suivants, les courbes de cyclage galvanostatique obtenues avec ces nouveaux électrolytes ont la même allure que celle enregistrée avec l'électrolyte à base de carbonates (Figure 146), avec une polarisation variable.

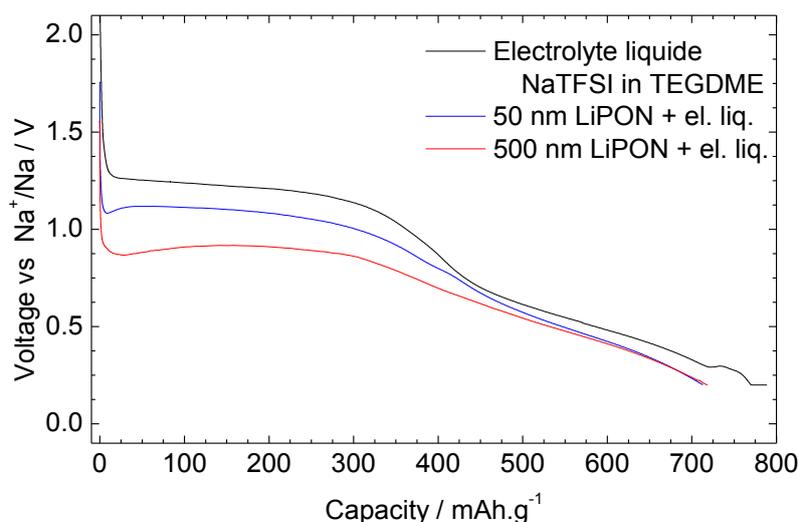


Figure 151 - Influence du choix de l'électrolyte sur la courbe de 1<sup>ère</sup> décharge galvanostatique d'électrodes de FeS<sub>2</sub> en couche mince face au sodium. (C/20)

Si nous parvenons à confirmer que le sodium traverse la couche de LiPON, cela signifierait qu'un échange ionique entre le sodium et le lithium est au moins en partie possible dans le LiPON, ce qui pourrait permettre de réaliser un électrolyte conducteur des ions sodium basé sur le LiPON.

### IV.2.7. Conclusions & Perspectives

A partir des travaux menés dans le cadre de mon stage de fin d'étude, des couches minces de FeS<sub>2</sub> stœchiométriques ont été préparées par pulvérisation cathodique sous argon pur. Les couches minces obtenues sont cristallisées. Ces dernières ont fait l'objet de caractérisations électrochimiques face à une électrode de sodium métallique.

L'excellente capacité obtenue avec nos couches minces de pyrite cyclées face au sodium (capacité volumique proche de 400  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  en 1<sup>ère</sup> décharge entre 2 et 0,3 V vs Na<sup>+</sup>/Na) ainsi que les fortes similitudes de son comportement électrochimique avec celui face au lithium sont encourageantes pour poursuivre les travaux sur la pyrite.

Ainsi, nous prévoyons d'étudier plus avant les mécanismes régissant l'insertion du lithium et du sodium dans ce matériau. Notamment, nous avons pu observer que notre électrolyte à base de glymes permet de conserver l'intégrité des couches minces (bonne adhésion sur le collecteur de courant), ce qui nous permet d'envisager plusieurs caractérisations *ex situ* pour étudier les mécanismes d'oxydo-réduction (spectroscopies Mössbauer et XPS notamment). Parmi les caractérisations envisagées, la microscopie électronique en transmission sur des dépôts fins (50 nm environ) nous semble particulièrement intéressante pour accéder à la microstructure de l'électrode, notamment en fin de décharge (répartition des nanoparticules de Fe dans la matrice de Na<sub>2</sub>S). L'amélioration de la tenue en cyclage permise par le dépôt de LiPON sur l'électrode en couche mince de pyrite nous interroge quant aux propriétés de conductivité ionique et de stabilité chimique du LiPON vis-à-vis du sodium. Nous prévoyons de caractériser davantage ces grandeurs.







# Conclusion générale

---



Dans un contexte d'utilisation croissante de composants microélectroniques et de leur miniaturisation perpétuelle, le besoin en source d'énergie de faible encombrement, intégrables sur les circuits électroniques apparaît de plus en plus essentiel. La microbatterie est une solution potentielle permettant de répondre à cette problématique. Toutefois, la diversification des applications envisagées, avec des composants fonctionnant à des tensions plus faibles, nécessite le développement de nouvelles générations de microbatteries. Dans cette optique, et en s'inscrivant dans l'élan actuel de recherche d'alternatives à la technologie Li-ion, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux d'électrode en couche mince pour accumulateurs au Na ou Na-ion.

Le molybdate de fer  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , réagit avec le lithium et le sodium selon des mécanismes d'intercalation différents à des valeurs de potentiel adaptées à certaines applications visées. Notre étude a permis de déterminer les paramètres de dépôt optimisés de ce matériau à partir d'une cible pure et dense, synthétisée et frittée par nos soins. Les couches minces déposées avec une puissance de 60 W, une pression totale de 2 Pa sous une atmosphère mixte Ar:O<sub>2</sub> (0,95:0,05) sont pures et stœchiométriques. Un recuit des couches minces à 400°C permet d'augmenter sensiblement leur cristallinité, ce qui est indispensable pour l'obtention de bonnes propriétés électrochimiques. Nous avons pu obtenir une capacité correspondant à l'intercalation (puis la désintercalation) de 2 ions sodium ou lithium, maintenue sur une vingtaine de cycles. Grâce aux caractérisations *ex situ* (par spectroscopie XPS et Mössbauer) de couches minces cyclées, nous avons pu confirmer que, dans la fenêtre de potentiel choisie, seul le fer est impliqué dans les réactions redox. En approfondissant l'étude de l'insertion du sodium, nous avons mis en évidence une variation de la signature électrochimique entre une électrode composite massive et une électrode en couche mince, attribuée à leur différence de cristallinité. Nous avons également montré que le processus d'insertion est bien plus complexe que ce qui est décrit dans la littérature, car il implique en réalité deux étapes biphasées et une réaction monophasée intermédiaire. Finalement, nous avons pu proposer une première résolution de la structure cristallographique du matériau déchargé, de composition  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , en cyclant une électrode massive.

Le bismuth a fait l'objet d'une étude en tant que potentiel matériau d'électrode négative réagissant avec le sodium et le lithium selon une réaction d'alliage, et susceptible de délivrer une forte capacité. Nous sommes parvenus à minimiser la rugosité des couches minces de

## Conclusion générale

bismuth déposées par pulvérisation cathodique en optimisant la pression totale et la composition du gaz plasmagène. Les couches minces déposées sous une pression totale de 4 Pa avec un mélange Ar:He 1:1 à une puissance de 60 W ont été caractérisées en pile-bouton face au lithium et face au sodium. Bien que la signature électrochimique face au sodium confirme le mécanisme de réaction (alliage) et la formation des composés définis  $\text{Na}_x\text{Bi}$  attendus, certaines caractérisations *ex situ* ainsi que le cyclage par titration galvanostatique intermittente (GITT) ont clairement mis en évidence la présence de réactions spontanées entre le matériau d'électrode et l'électrolyte. En particulier, une réaction électrocatalytique a lieu en présence de solvant carbonates. Cette réaction est vraisemblablement favorisée par la présence d'oxyde de bismuth en surface de l'électrode et peut être shuntée par une augmentation du courant appliqué ou par un passage à des potentiels très réducteurs. Nous avons pu confirmer, en outre, l'excellente tenue en cyclage de microbatteries tout solide Bi/LiPON/Li confirmant la pertinence de ce matériau pour notre étude. Par ailleurs, nous avons élaboré un protocole permettant la synthèse des composés sodés  $\text{Na}_3\text{Bi}$  et  $\text{NaBi}$  afin d'explorer la faisabilité de microbatteries sodium-ion en utilisant ce composé comme électrode négative. Les premières caractérisations électrochimiques du composé  $\text{Na}_3\text{Bi}$  montrent qu'il est possible de désinsérer 1,5 ions lors de la première charge (avec une électrode massive dont la formulation n'a pas été optimisée).

En s'inspirant des travaux menés sur l'oxyde lamellaire surlithié  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , nous avons synthétisé un nouveau matériau d'électrode sodé : le sulfure lamellaire  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ . Notre étude a montré l'existence de deux phases allotropiques de ce composé. En combinant les caractérisations par diffraction de rayons X et par microscopie en transmission, nous avons étudié la structure de ces deux phases. Nous avons pu déterminer que la structure du composé  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  stable jusqu'à 500°C était similaire à celle du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , et qu'elle présentait le même type de fautes d'empilement. Sa caractérisation électrochimique a montré que les deux ions  $\text{Na}^+$  contenus par unité formulaire pouvaient être désintercalés, mais que par la suite le cyclage effectif ne conduit à l'échange que d'un seul ion  $\text{Na}^+$ . Une nouvelle phase  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  « haute température », jamais présentée dans la littérature et se formant dès 525°C, a fait l'objet de caractérisations cristallographiques permettant de débiter la résolution de sa structure.

A partir de travaux effectués précédemment ayant montré les excellentes performances de microbatteries tout-solide  $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ , il nous a semblé intéressant de consacrer la dernière partie de nos travaux à l'étude de l'insertion du sodium dans des couches minces de pyrite  $\text{FeS}_2$ . Les électrodes de pyrite en couche mince permettent d'atteindre une capacité particulièrement élevée en première décharge grâce au mécanisme de conversion impliquant l'insertion de 4 ions  $\text{Na}^+$ . De même que pour l'insertion du lithium, nous avons pu mettre en évidence que la pyrite ne se reforme pas en fin de première charge et que la capacité s'effondre rapidement en raison de phénomènes inhérents à la dissolution des sulfures dans l'électrolyte à base de carbonates employé. L'utilisation d'un électrolyte à base de glymes associé à un dépôt de LiPON en surface de l'électrode permet d'améliorer la tenue en cyclage de la pyrite face au Na et de maintenir une cohésion mécanique de l'électrode laissant envisager la possibilité de conduire des analyses *ex situ*, impossibles à réaliser jusque-là. L'apport d'un tel dépôt de LiPON sur les performances électrochimiques face au sodium ouvre la possibilité d'obtenir de meilleures tenues en cyclage et de faciliter les caractérisations *ex situ* avec les autres matériaux étudiés au cours de cette thèse.

D'un point de vue global, les travaux regroupés dans ce manuscrit soulignent l'apport des couches minces pour la caractérisation de l'insertion et la désinsertion du sodium (et du lithium) dans un matériau donné. En effet, contrairement aux électrodes composites incluant des additifs, une électrode en couche mince ne contient que le matériau actif, permettant de mieux identifier les mécanismes électrochimiques propres à ce matériau. Ainsi, l'utilisation de couches minces permet de bénéficier des avantages de la nanostructuration (indispensable au cyclage du bismuth, par exemple) sans avoir recours à des nanocomposites. Par le choix des matériaux étudiés dans ces travaux, nous avons pu également adresser les spécificités liées aux différents types de mécanismes régissant l'insertion des alcalins. Il reste toutefois difficile d'apporter un verdict définitif quant aux bénéfices apportés par le sodium par rapport au lithium dans les accumulateurs en général et les microbatteries en particulier. Pour ce faire, il faudrait compléter notre étude en menant des comparaisons systématiques pour l'ensemble des matériaux d'électrode étudiés dans la littérature.

Les résultats obtenus dans ce manuscrit et les problématiques soulevées n'ont pu l'être que grâce à l'apport des caractérisations et des compétences issues de collaborations internes et externes à l'ICMCB.





## **Titre : Nouveaux matériaux d'électrodes pour microbatteries au sodium**

### **Résumé :**

Les futures générations de microbatteries devant fonctionner à des tensions plus faibles, ces travaux sont dédiés à l'étude de matériaux d'électrodes en couche mince pour accumulateurs au Na et Na-ion pouvant répondre à ce nouveau cahier des charges. Ce manuscrit décrit ainsi le choix, l'élaboration et la caractérisation de matériaux d'électrode massifs et en couches minces. Les matériaux présentés ont été sélectionnés pour leur potentiel de fonctionnement et du mécanisme régissant l'insertion des ions alcalins. Pour chaque matériau, notre démarche a impliqué l'élaboration d'une cible permettant le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron RF. Les différents paramètres de dépôt ont été optimisés pour obtenir les propriétés physico-chimiques et électrochimiques désirées et dresser une comparaison entre la configuration massive et en couche mince. L'étude du  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  montre les différences de mécanismes selon l'ion alcalin employé. Le bismuth (mécanisme d'alliage), étudié en couches minces, nous a permis d'élucider des réactions électrolytiques parasites ; nos travaux s'attardant également sur les composés  $\text{NaBi}$  et  $\text{Na}_3\text{Bi}$ . Enfin, cette thèse présente 2 sulfures, le matériau « de conversion »  $\text{FeS}_2$  et un nouveau matériau lamellaire : le  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ .

### **Mots clés :**

- |  |                                   |                             |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|
| - Couches minces                                 | - Accumulateurs au sodium         |                             |
| - Pulvérisation cathodique magnétron             | - Microbatteries                  | - $\text{FeS}_2$            |
| - Molybdate de fer $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ | - Bismuth, $\text{Na}_x\text{Bi}$ | - $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ |

---

## **Title: New electrode materials for sodium microbatteries**

### **Abstract :**

As the next generations of microbatteries are expected to power microelectronics devices working at lower voltages, we address the elaboration and characterization of electrode materials for sodium microbatteries. The described materials were selected according to several criterions including their working potentials and insertion mechanisms. For each material, the deposition of thin films was performed using RF magnetron sputtering, the deposition parameters being optimised in order to reach the targeted properties and to highlight the special features of thin film electrodes. The study of the intercalation compound  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  shows the differences in mechanism between Li and Na insertion; while the alloying compound Bi undergoes parasitic electrolytic reactions. Our work also addresses two sulphides: the conversion compound  $\text{FeS}_2$  and the new layered material  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ .

### **Keywords:**

- |  |                                   |                             |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|
| - Thin films                                   | - Sodium batteries                |                             |
| - Magnetron sputtering                         | - Microbatteries                  | - $\text{FeS}_2$            |
| - Iron molybdate $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ | - Bismuth, $\text{Na}_x\text{Bi}$ | - $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ |

---

## **Unité de recherche**

ICMCB - CNRS - UPR9048  
87, Avenue du Docteur Schweitzer - 33608 PESSAC cedex (France)