



HAL
open science

Développement d'accumulateur nouvelle génération Mg ion

Julien Richard

► **To cite this version:**

Julien Richard. Développement d'accumulateur nouvelle génération Mg ion. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI125 . tel-01864508

HAL Id: tel-01864508

<https://theses.hal.science/tel-01864508>

Submitted on 30 Aug 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Julien RICHARD

Thèse dirigée par **Sébastien MARTINET** et
codirigée par **Jean-François COLIN** et **Anass BENAYAD**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux (CEA)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Énergétique, Procédés, Production (I-MEP2)**

Développement d'accumulateur nouvelle génération Mg-Ion

Thèse soutenue le **15 décembre 2017**,
devant le jury composé de :

Mme. Valérie PRALONG

Directeur de recherche, CRISMAT - Caen (Présidente)

Mme. Fannie ALLOIN

Directeur de recherche, LEPMI - Grenoble (Membre)

M. Romain BERTHELOT

Chargé de recherche, ICGM - Montpellier (Membre)

M. Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS

Directeur de recherche, ICMPE - Paris (Rapporteur)

M. Arnaud ETCHEBERRY

Directeur de recherche, ILV - Versailles (Rapporteur)

M. Claude DELMAS

Directeur de recherche émérite, ICMCB - Bordeaux (Membre invité)

M. Sébastien MARTINET

Ingénieur de recherche, CEA – Grenoble (Membre)

M. Jean-François COLIN

Ingénieur de recherche, CEA – Grenoble (Membre)

M. Anass BENAYAD

Ingénieur de recherche, CEA – Grenoble (Membre)



Remerciements

Je tiens à remercier M. Sébastien MARTINET mon directeur de thèse et mes encadrants Jean-François COLIN et Anass BENAYAD pour leur disponibilité, leur réactivité et leurs remarques pertinentes au cours de ces travaux de thèse.

Je remercie M. Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, directeur de recherche au GESMAT et M. Arnaud ETCHEBERRY, directeur de recherche à l'ILV d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Je remercie également Mme Fannie ALLOIN, directrice de recherche au LEPMI, Mme Valérie PRALONG, directrice de recherche au CRISMAT, M. Romain BERTHELOT, chargé de recherche à l'ICGM et M. Claude DELMAS, directeur de recherche émérite à l'ICMCB, d'avoir participé à ce jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à ceux avec qui j'ai pu travailler de près ou de loin (Carole, Agnès, JB, Sylvie, Jean-Fred, Daniel, Claude, Michel BARDET, ...) et bien évidemment à l'ensemble de mes collègues thésards/alternants/ingénieurs confirmés : Guillaume GLe, Alice, Camille, Oggy, Xavier, Guillaume T, Gaëlle, Laurent, Natacha, Yagmur, Raphaël, Vincent, Pierre-Etienne et Claire.

J'exprime ma gratitude à Sébastien PATOUX chef du Service des Technologies de Batterie et Didier BLOCH chef du Laboratoire des Matériaux de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes pour mener à bien cette thèse.

En dehors du laboratoire j'aimerais remercier les colocs de l'île verte Mathieu et Antonin mais également ceux dont j'ai fait la connaissance cette année et que j'ai l'impression maintenant de connaître depuis toujours : JP, Florian, Robin, Marvin, Fredo, Raf, ...

Mes dernières pensées vont à ma famille, mes parents, ma tante et ma sœur pour leur soutien sans failles.

Table des matières

Introduction générale.....	9
Chapitre I : Les batteries et l'état de l'art de la technologie Mg-Ion	13
1) Les accumulateurs rechargeables	15
2) La technologie Li-Ion.....	16
3) Les technologies « Post Li-Ion ».....	19
4) Etat de l'art de la technologie des batteries Mg-Ion.....	21
a. Les électrolytes	21
b. Les anodes alternatives au magnésium métal.....	27
c. Les cathodes.....	30
Conclusion	49
Chapitre II : Les techniques expérimentales	51
1) Techniques de synthèse des matériaux d'électrode	53
a. Synthèse en four tubulaire	53
b. Synthèse hydrothermale.....	54
2) Caractérisations des matériaux	54
a. Analyse de structure	54
b. Analyse Chimique.....	55
c. Analyse de morphologie et de surface	56
3) Tests électrochimiques.....	61
a. Préparation des électrodes.....	61
b. Systèmes de tests électrochimiques.....	62
c. Tests électrochimiques	65

Chapitre III : Caractérisations des électrolytes et du comportement du magnésium métal vis-à-vis de ces électrolytes	75
Introduction :	77
1) Protocoles de synthèse des électrolytes	78
a. Sels de magnésium dissous dans l'acétonitrile.....	78
b. Electrolyte organomagnésien All Phenyl Complex (APC)	78
c. Conductivités et taux d'hydratation	79
2) Caractérisation des électrolytes	80
3) Réactivité des électrolytes vis-à-vis du Mg métal	86
a. Dépôt/dissolution en pile bouton symétrique Mg vs. Mg.....	87
b. Dépôt/dissolution en pile bouton 3 électrodes symétriques Mg vs. Mg avec référence Mg.....	90
4) Caractérisation de l'interface Mg / électrolyte	93
a. Spectroscopie d'impédance électrochimique	93
b. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	98
5) Stabilité de l'électrode de magnésium comme électrode de référence.....	109
6) Limite de stabilité des électrolytes en fonction de la nature des collecteurs de courant	115
Conclusion	121
Chapitre IV : Insertion électrochimique des ions Mg ²⁺ dans les phases de Chevrel Mo ₆ S ₈ et Mo ₆ Se ₈	122
Introduction.....	124
1) Synthèse.....	125
2) Structure et morphologie	126
3) Caractérisations électrochimiques	129

a.	Mise en évidence du caractère biphasique des phases Mo ₆ S ₈ et Mo ₆ Se ₈	129
b.	Caractérisations par voltampérométrie cyclique	138
c.	La titration potentiostatique intermittente (PITT)	148
4)	Caractérisation par XPS <i>ex-situ</i>	153
	Conclusion	175
Chapitre V : Insertion des ions Mg ²⁺ dans deux structures de l'oxyde MnO ₂ , hollandite et birnessite		
	Introduction.....	180
1)	Synthèse.....	181
2)	Caractérisations des matériaux	182
3)	Insertion électrochimique du cation Mg ²⁺	188
4)	Caractérisations <i>ex-situ</i>	197
	Conclusion	213
	Conclusions et perspectives	214
	Annexe.....	220
	Bibliographie	230
	Liste des figures.....	242
	Liste des tableaux.....	254

Introduction générale

Pour répondre aux besoins croissants de stockage de l'énergie, diverses technologies d'accumulateurs sont disponibles, Plomb-Acide, Nickel-Cadmium, Nickel-Hydrure Métallique et Lithium-Ion. En termes de densité d'énergie, les accumulateurs Li-Ion sont de loin les plus performants et équipent la majeure partie des systèmes embarqués correspondants. Bien que leur prix ait déjà baissé significativement grâce aux effets d'échelle provoqués par l'augmentation significative des capacités de production, il reste encore un frein pour des applications telles que le véhicule électrique où le coût du pack batterie peut représenter plus d'un tiers de celui du véhicule. Parallèlement, les performances en densité d'énergie des accumulateurs Li-Ion tendent actuellement à plafonner et limitent l'autonomie des véhicules. Enfin, les batteries Li-Ion s'appuient sur des matériaux tels que le cobalt et le lithium dont la disponibilité et/ou le coût peuvent poser problème. Il existe donc un réel besoin d'une nouvelle technologie permettant de lever ces verrous (coût, performance et disponibilité). C'est dans cet objectif que de nombreux travaux de recherche se sont tournés récemment vers les accumulateurs au magnésium. Le magnésium présente l'avantage d'être abondant, non toxique pour l'environnement et ne forme pas de dendrites lors de son dépôt. Néanmoins deux verrous majeurs empêchent la technologie d'atteindre ses pleines performances : l'absence d'électrolytes stables vis-à-vis des collecteurs de courants et efficaces pour dissoudre et déposer le Mg métal et le développement de matériau d'insertion réversible à haut potentiel pour le cation divalent Mg^{2+} . Le matériau le plus réversible à ce jour, la phase de Chevrel Mo_6S_8 présente une densité d'énergie massique de 135 Wh.kg^{-1} de matériau actif face à une électrode de magnésium métal.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur un des 2 verrous, le développement des matériaux de cathode pour accumulateurs Mg-Ion. Après une étude bibliographique particulièrement détaillée sur cette électrode, nous expliciterons les techniques expérimentales utilisées. S'agissant de la première étude sur ce système au CEA-LITEN, nous avons tout d'abord travaillé sur la mise au point de conditions de test fiables qui seront détaillées au troisième chapitre. Le chapitre suivant concernera l'étude des matériaux de référence, les phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 , en couplant électrochimie et analyse XPS, afin d'élucider le mécanisme d'insertion/désinsertion du magnésium dans ces composés. Nous essaierons ensuite

dans le chapitre V d'appliquer une démarche similaire dans le cas de 2 polymorphes du dioxyde de manganèse pouvant théoriquement présenter de meilleures densités d'énergie.

Ces travaux permettront d'ouvrir des perspectives dans la mise au point de nouveaux accumulateurs Mg-Ion

**Chapitre I : Les batteries et
l'état de l'art de la technologie
Mg-Ion**

1) Les accumulateurs rechargeables

Les accumulateurs rechargeables sont des dispositifs de stockage de l'énergie capable de convertir l'énergie chimique qu'ils contiennent en énergie électrique. Ils sont constitués principalement de deux électrodes, l'une positive l'autre négative, immergées dans un électrolyte. La tension mesurée entre les deux pôles est directement liée aux équilibres électrochimiques des électrodes et de l'électrolyte. Les accumulateurs désignent les piles dites « secondaires » capables de se charger et de se décharger successivement. Lors de la décharge l'accumulateur libère spontanément des électrons de l'électrode négative vers l'électrode positive pour alimenter le circuit électrique extérieur. Pour assurer le passage du courant au sein de l'accumulateur, les ions migrent dans l'électrolyte d'une électrode à une autre au même moment. Lors de la charge, ce sont les phénomènes inverses qui se produisent, les électrons passant de l'électrode positive à la négative. Il s'agit d'une réaction forcée afin de stocker l'énergie électrique injectée dans l'accumulateur. La capacité d'un accumulateur s'exprime en Ah : 1 Ah correspond à la charge associée au passage du courant de 1A pendant 3600s, soit 3600C. Pour répondre aux besoins des différentes applications, il est fréquemment nécessaire d'avoir des tensions de fonctionnement supérieures aux accumulateurs unitaires, et d'avoir des capacités stockées importantes. Pour cela les accumulateurs sont assemblés en série/parallèle afin de constituer des packs batteries.

Il existe différentes technologies de batteries, offrant un large choix de densités d'énergie suivant les éléments chimiques constituant les électrodes et l'électrolyte (Figure 1a). Par exemple, la batterie au plomb est la technologie la plus répandue comme batterie de démarrage des véhicules thermiques. Les technologies Ni-Cd et Ni-MH sont adoptées dans l'aéronautique et le spatial ainsi que les véhicules hybrides pour les accumulateurs Ni-MH. Depuis les années 2000, la technologie Li-ion, qui supprime toutes les autres technologies en termes de densité massique d'énergie, a suscité un engouement particulier comme le montre le nombre de cellules vendues chaque année (Figure 1b).

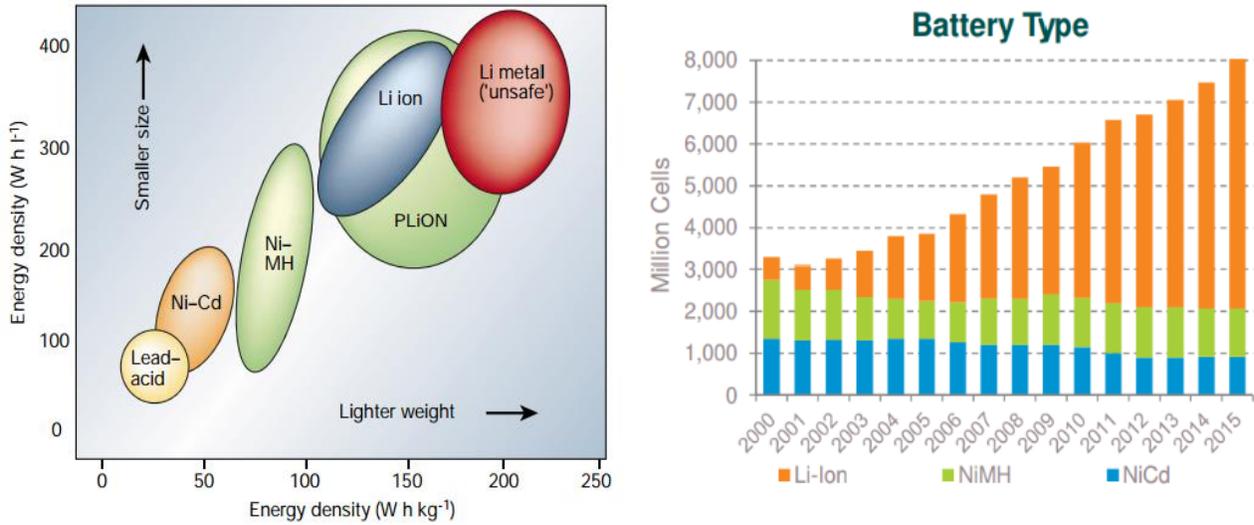


Figure 1. a) diagramme de Ragone des différentes technologies de batteries [1] b) évolution du nombre de cellules de batteries produites par technologie depuis 2000 [2]

2) La technologie Li-Ion

La première batterie Li-Ion commerciale a été lancée en 1991 par Sony [3] (

Figure 2) avec un matériau de cathode de formule LiCoO_2 , une anode initialement constituée de coke ou de carbone dur avant d'être remplacée par du graphite et un électrolyte composé de sel de lithium LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonates (éthylène carbonate, propylène carbonate, diméthyle carbonate, ...).

Durant la charge, l'électrode positive constituée de LiCoO_2 est le siège d'une oxydation qui libère des électrons dans le circuit extérieur et des ions lithium (Li^+) dans l'électrolyte. Ceux-ci traversent le séparateur pour s'insérer dans le matériau hôte de l'électrode négative qui est réduit en consommant les électrons du circuit extérieur. Les réactions électrochimiques décrivant le processus de charge aux électrodes positive et négative s'écrivent alors :



Durant la décharge, ce sont les réactions inverses qui se produisent.

De nouveaux matériaux de cathodes tels que les oxydes lamellaires mixtes $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), le spinelle LiMn_2O_4 (LMO) ou l'olivine LiFePO_4 (LFP) sont développés et commercialisés pour augmenter les performances et/ou la sécurité des batteries Li-Ion tout en réduisant les coûts.

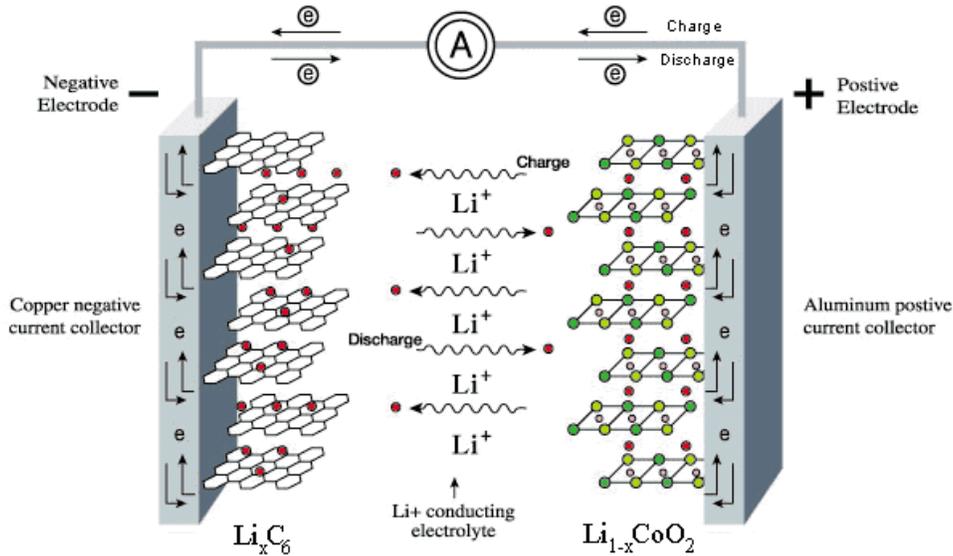


Figure 2. Schéma de principe de fonctionnement de la batterie Li-Ion $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{Li}_x\text{C}$ [4]

Depuis quelques années les performances des batteries Li-ion semblent avoir atteint un plafond [5], d'autre part la rareté du lithium et sa répartition géographique très localisée (principalement en Amérique latine, Tableau 1) ainsi que la tendance à la hausse du prix du carbonate de lithium sur le marché (Figure 3) posent question en cas de déploiement massif des batteries Li-Ion pour le véhicule électrique.

	Mine production		Reserves ⁵
	2015	2016 ^e	
Argentina	3,600	5,700	2,000,000
Australia	14,100	14,300	1,600,000
Brazil	200	200	48,000
Chile	10,500	12,000	7,500,000
China	2,000	2,000	3,200,000
Portugal	200	200	60,000
Zimbabwe	900	900	23,000
World total (rounded)	⁶ 31,500	⁶ 35,000	14,000,000

Tableau 1. Répartition de la production de lithium dans le monde [6]

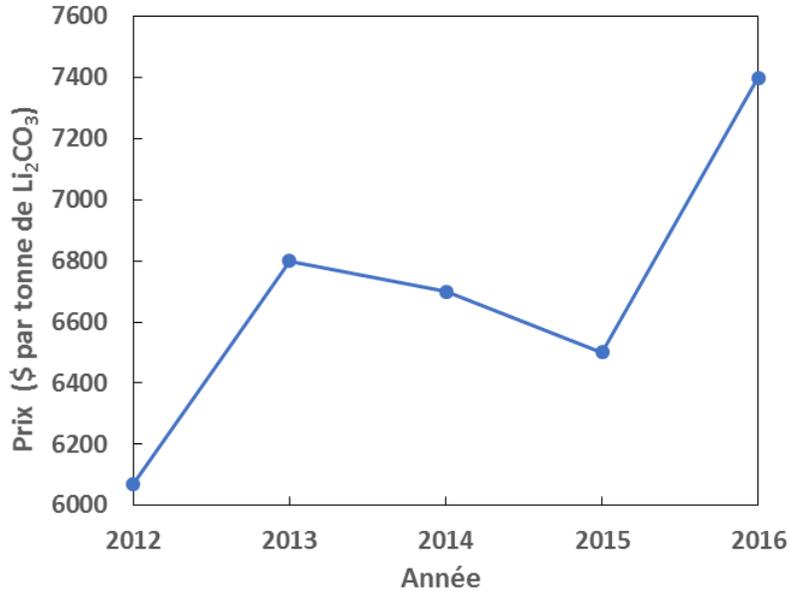


Figure 3. Evolution du prix du carbonate de lithium (grade batterie) sur les cinq dernières années [6]

D'autres éléments alcalins ou alcalinoterreux, présents en plus grande quantité dans la croûte terrestre, peuvent potentiellement remplacer le lithium dans les batteries (

Figure 4). Ainsi de nouveaux programmes de recherche sont menés sur les technologies de batterie dites « Post Li-Ion ».

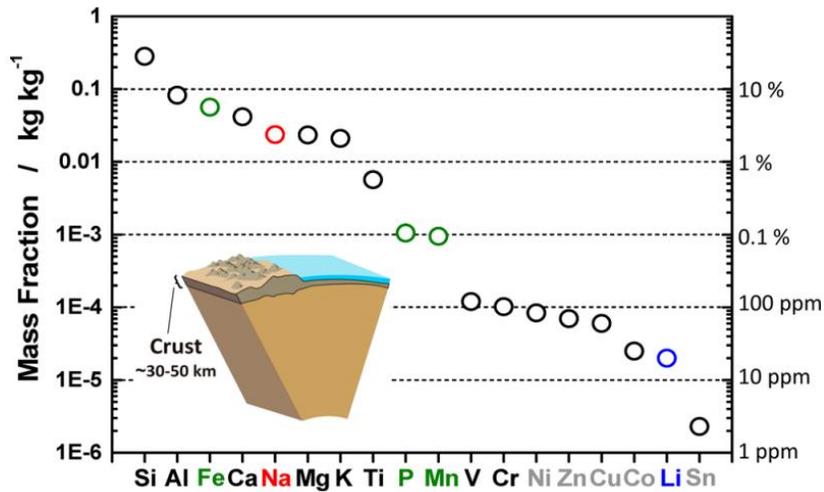


Figure 4. Proportion des éléments dans la croûte terrestre [7]

3) Les technologies « Post Li-Ion »

Dans cette partie, nous avons choisi d'aborder brièvement les technologies d'accumulateurs utilisant d'autres ions que le lithium, et ne mentionnons pas d'autres alternatives telles que les technologies à électrode négative de lithium métal (Lithium-Soufre, Lithium-Air, etc...)

La technologie Na-Ion

La première insertion électrochimique de Na^+ dans le matériau TiS_2 a lieu en 1980 [8] quelque temps après le lithium. En 1981, Delmas *et al.* ont publié les premiers travaux sur l'intercalation électrochimique des ions Na^+ dans Na_xCoO_2 [9] quelques années après LiCoO_2 . Cependant, une différence notable avec la technologie Li-Ion est que le graphite se révèle être un très mauvais matériau d'insertion de l'ion Na^+ [10]. L'essor de la technologie Li-Ion au début des années 90 associé dans une certaine mesure aux difficultés pratiques de manipulation du sodium a conduit à réduire les activités de recherche sur le système Na-Ion. La technologie connaît cependant un regain d'intérêt en 2000 avec l'utilisation par Stevens et Dahn [11] du carbone dur en tant qu'anode pour le Na-Ion, suivi de la synthèse du matériau de cathode NaFeO_2 [12] actif électro-chimiquement pour le couple Na^+/Na contrairement à son homologue LiFeO_2 .

Plus récemment, un premier prototype de format 18650 a été réalisé par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA Grenoble) en utilisant un matériau de cathode polyanionique proposé par le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) en partenariat avec le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) [13].

Dans l'état actuel des développements de la technologie Na-Ion, il ne semble pas envisageable de dépasser les densités d'énergie des accumulateurs Li-Ion, ce qui oriente une partie des recherches de la communauté scientifique vers d'autres systèmes.

Les technologies à ions multivalents

Derrière la désignation de technologies « Post Li-Ion », de nombreuses recherches sur les batteries à ions multivalents sont également menées. Dans ce domaine, quelques recherches concernent les systèmes utilisant les ions calcium Ca^{2+} [14] [15], zinc Zn^{2+} [16] [17] et aluminium

Al³⁺ [18]. Cependant les systèmes multivalents les plus avancés et étudiés restent ceux utilisant l'ion magnésium divalent Mg²⁺. Depuis la publication des travaux de l'équipe du professeur Aurbach en 2000 sur l'insertion du Mg²⁺ dans la phase de Chevrel Mo₆S₈, le nombre de publications sur le sujet a augmenté fortement (Figure 5).[19]

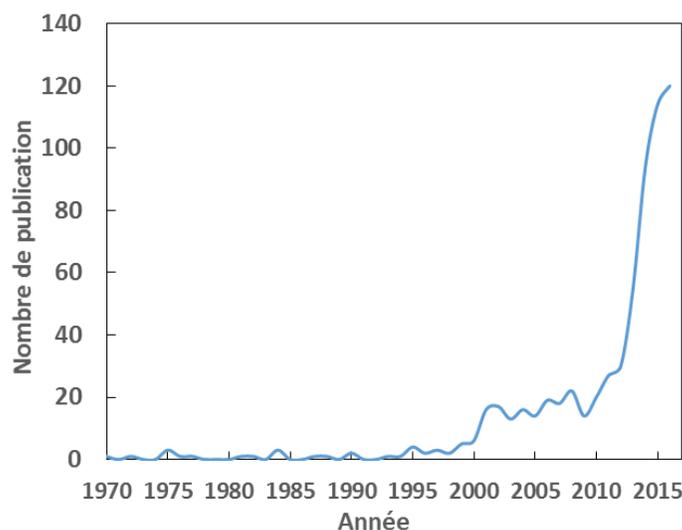


Figure 5. Evolution du nombre de publications portant sur les batteries Mg-Ion depuis 1970 (Source : Scopus)

	Li	Na	Mg	Ca	Zn	Al
Charge	1+	1+	2+	2+	2+	3+
Masse (g.mol⁻¹)	6,9	23,0	24,3	40,1	65,4	27,0
Rayon (pm)	145	180	150	180	135	125
Masse volumique (g.cm⁻³)	0,534	0,968	1,738	1,54	7,134	2,690
Potentiel (V vs. ESH)	-3,04	-2,7	-2,37	-2,9	-0,8	-1,7
Capacité massique (Ah.kg⁻¹)	3861	1166	2205	1337	820	2980
Capacité volumique (Ah.L⁻¹)	2062	1128	3833	2073	5851	8046

Tableau 2. Tableau comparatif des divers cations potentiellement utilisables pour les technologies de batteries

Le magnésium est le septième élément le plus abondant de la croûte terrestre (

Figure 4). Uniformément réparti à la surface de la Terre, il se trouve sous différentes formes (magnésite $MgCO_3$, brucite $Mg(OH)_2$) ou encore dans les océans sous forme de sel $MgCl_2$. Le magnésium est non toxique pour l'environnement, et est bien moins réactif que le lithium et le sodium vis-à-vis de l'eau et de l'air. Sa masse molaire ($54,3 \text{ g.mol}^{-1}$) est à peu près quatre fois supérieure au lithium ($6,9 \text{ g.mol}^{-1}$) d'où une capacité massique de Mg métal plus faible bien que deux électrons soient échangés au lieu d'un. En revanche la taille de l'ion Mg^{2+} (150 pm) est semblable à celle de Li^+ (145 pm) engendrant une capacité volumique de Mg métal supérieure à Li métal. Enfin le potentiel du couple Mg^{2+}/Mg se situe à $-2,37 \text{ V}$ vs. Electrode Standard à Hydrogène (ESH) soit 670 mV au-dessus du couple Li^+/Li ($-3,04 \text{ V}$ vs. ESH) (Tableau 2).

4) Etat de l'art de la technologie des batteries Mg-Ion

a. Les électrolytes

L'un des avantages du magnésium dans les batteries par rapport au lithium est la possibilité d'utiliser le magnésium métal comme anode permettant ainsi de s'affranchir de la formation de dendrites lors des cycles de dépôt/ dissolution [20]. Le développement des électrolytes pour la technologie Mg-ion s'est vite heurté à des limitations de compatibilité chimique et électrochimique par rapport à la plupart des électrodes conventionnelles : faible réversibilité du processus dépôt/dissolution, instabilité par rapport aux collecteurs de courants et faible conductivité ionique liée à la complexation des ions magnésium formant des couples ioniques.

Les premiers travaux sur des électrolytes capable de déposer et de dissoudre le Mg métal en 1927 [21], 1957 [22] et 1971 [23] ont permis d'électrodéposer le magnésium sur une électrode de platine (Pt) par l'intermédiaire de réactifs de Grignard. Ces réactifs sont des organomagnésiens de structure R-Mg-X avec R une chaîne carbonée et X un halogène. Les molécules en question sont des bromures de phénylmagnésium et de ses dérivés éthyle et butyle dissous dans un solvant étheré.

En 1986, Genders *et al.* [24] ont quant à eux utilisé une microélectrode de cuivre pour déposer et dissoudre le magnésium métal. L'électrolyte, un réactif de Grignard C_5H_5MgBr dissous dans le tétrahydrofuran (THF) permet une électrodéposition réversible.

Les solvants aprotiques de type éthers tels que le THF ne sont pas réactifs vis-à-vis de Mg métal. Les réactifs de Grignard semblent donc les meilleurs candidats mais leur fort caractère réducteur engendre une fenêtre de stabilité électrochimique étroite. En combinant un réactif de Grignard (dibutylmagnesium Bu_2Mg) avec un acide de Lewis ($AlCl_2Et$), Aurbach *et al.*[19] ont mis au point un électrolyte organohaloaluminate $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ stable en oxydation jusqu'à 2V vs. Mg^{2+}/Mg . Cet électrolyte contient de nombreux complexes dissous tels que $MgCl^+$, $Mg_2Cl_3^+$ ou $AlCl_3Bu^-$ et il est dénommé ButylEthyl Complex (BEC) ou DiChloro Complex (DCC). En 2008, Mizrahi *et al.*[25] ont développé une nouvelle génération d'électrolytes de type Grignard stable à plus haut potentiel. En substituant les groupes alkyles de l'électrolyte précédent par un groupement phényle ils obtiennent l'électrolyte *All Phenyl Complex* (APC) produit du mélange entre $PhMgCl$ et $AlCl_3$ dans le solvant THF présenté comme stable en oxydation jusqu'à 3V vs. Mg^{2+}/Mg (Figure 6).

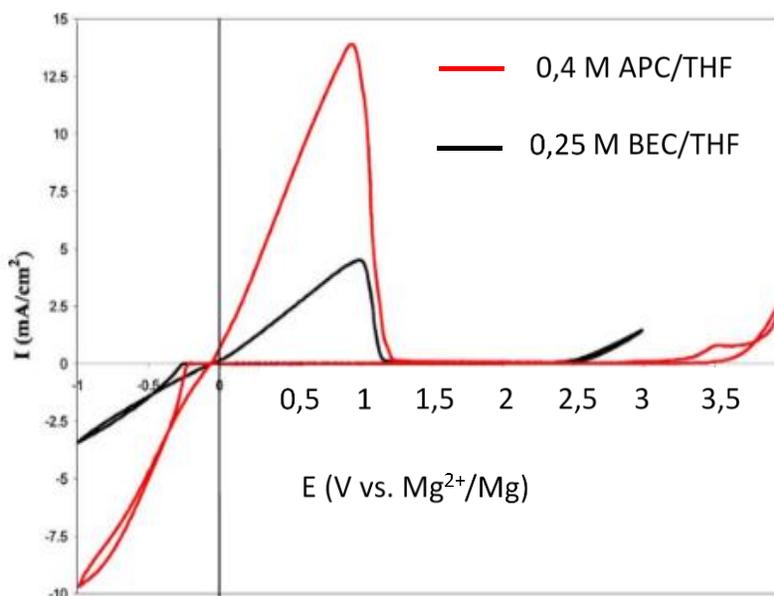


Figure 6. Voltampérométries cycliques sur électrode de Pt à $25mV.s^{-1}$ et $25^{\circ}C$ des deux électrolytes à base de réactif de Grignard [25]

Néanmoins cet électrolyte reste très corrosif vis-à-vis des collecteurs de courant, en effet la présence de nombreux anions chlorés engendre une corrosion par piqûration dès 0,8V vs. Mg^{2+}/Mg pour Al et dès 1,2V vs. Mg^{2+}/Mg pour l'acier inoxydable [26] (Tableau 3).

Electrode	Anodic stability limit V vs. Mg	Chemical reversibility of Mg deposition/dissolution
(a) Pt	N/A(stable)	High
(b) Cu	1.7	High
(c) Ni	1.4	High
(d) Stainless Steel	1.2	High
(e) Ti	1.1	High
(f) Al	0.8	High
(g) Glassy carbon	N/A(stable)	Low

Tableau 3. Limites de stabilité en corrosion de plusieurs matériaux dans l'électrolyte 0,4 M APC/THF à 25°C [26]

Ces électrolytes sont également très sensibles à l'air et très nucléophiles ce qui les rend particulièrement réactifs vis-à-vis de certains matériaux de cathode tels que le soufre par exemple [27]. Il s'agit donc dans ces cas-là de remplacer le réactif de Grignard par une base de Hauser non nucléophile, ainsi le mélange de HMDSMgCl avec $AlCl_3$ donne un nouvel électrolyte aussi efficace que ceux à base de réactifs de Grignard et utilisable pour les batteries Mg/S.

Pour dissoudre le sel $MgCl_2$ dans le THF ou les glymes certains ont utilisé la base de Lewis $AlCl_3$ obtenant un électrolyte de type « Magnesium Aluminium Chloride Complex » (MACC) contenant plusieurs complexes en solution tels que $MgCl^+$ et $AlCl_4^-$. Cet électrolyte a permis de déposer le magnésium de manière réversible mais les ions chlorures présents en solution ont engendré la corrosion de l'acier inoxydable dès 2V vs. Mg^{2+}/Mg . [28]

En parallèle de ces études sur les organomagnésiens, des électrolytes plus conventionnels ont été développés constitués des sels de magnésium dissous dans des solvants carbonates, acétonitrile, glyme ou diméthylformamide.

Brown *et al.* [29] [30], se sont intéressés à la stabilité du Mg métal à température ambiante dans différents solvants aprotiques tels que le diméthylformamide (DMF), le carbonate de propylène (PC) et l'acétonitrile (AN) (Figure 7). Le potentiel d'abandon du magnésium métal dans

ces solvants présente de fortes fluctuations dues à leurs réductions au contact du magnésium métal ainsi que de fortes surtensions d'oxydation liées à la formation d'espèces insolubles en surface.

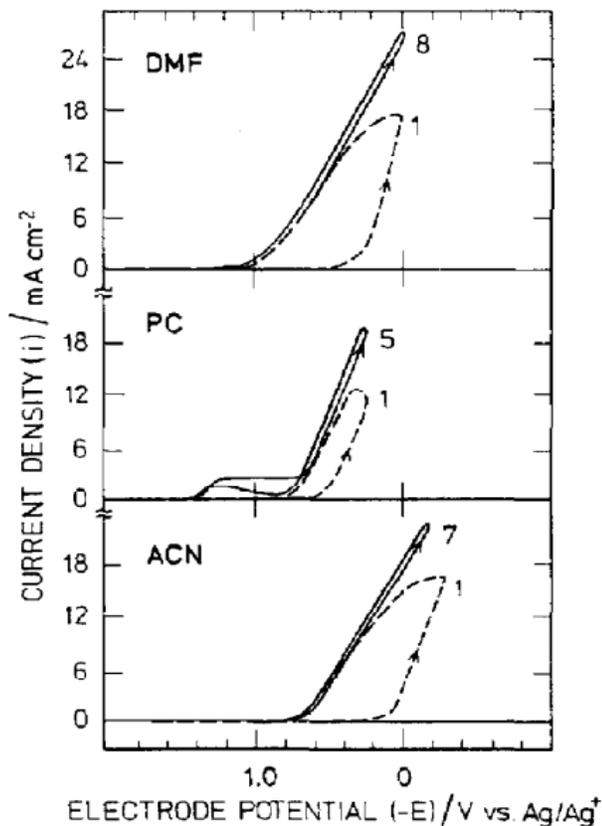


Figure 7. Courbes de polarisation du Mg métal dans les solutions organiques contenant 0,5M $Mg(ClO_4)_2$ à $30mV.s^{-1}$ $25^{\circ}C$ [29]

Finalement, Lu *et al.* [31] ont mis en évidence la forte réactivité du magnésium métal avec les solvants de type carbonate et acétonitrile entraînant la formation d'espèces en surface de type MgO , $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ ou encore $Mg(N=C=CH_2)_2$. Contrairement à Li métal, la couche passive du Mg métal ne laisse pas passer les ions Mg^{2+} conduisant à une forte surtension à l'oxydation pour rompre cette interface isolante tandis que la réduction tend à reformer ce film au lieu de déposer Mg métal. Bien que le dépôt de magnésium métal ne semble pas avoir lieu avec ces solvants, l'insertion électrochimique de Mg^{2+} est quand même possible dans l'oxyde de vanadium [32], l'oxyde de manganèse [33] et la phase de Chevrel [34] en utilisant le magnésium comme contre-électrode. Un autre sel utilisé dans l'acétonitrile est le magnésium bis

trifluorosulfonimide ($\text{Mg}(\text{TFSI})_2$). Tran *et al.* [35] ont démontré que l'électrolyte 0,5M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ est stable en oxydation vis-à-vis de l'acier inoxydable jusqu'à 2,8V vs. Mg^{2+}/Mg et permet l'insertion de cations Mg^{2+} dans une cathode. Cependant, là aussi, à cause de la réactivité du solvant le dépôt de magnésium n'a pas lieu, remplacé par la décomposition de l'acétonitrile à -0,2V vs. Mg^{2+}/Mg .

En remplaçant le solvant acétonitrile par un mélange glyme/diglyme, S-H. Ha *et al.* [36] ont développé un électrolyte stable en oxydation jusqu'à 4V vs. Mg^{2+}/Mg vis-à-vis de l'acier inoxydable de grade 316L et capable de dissoudre/déposer le magnésium métal. Mais une autre étude fait état de la corrosion de l'acier inoxydable 314L dès 2,5 V vs. Mg^{2+}/Mg . [37]

Le sel de magnésium non chloré $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ a également été étudié en tant qu'électrolyte. Malheureusement les solvants éthers, inertes vis-à-vis de Mg métal, comme le THF, le diméthyle éther (DME) ou les glymes sont apolaires et dissolvent mal ce sel. Mohtadi *et al.* [38] sont parvenus à dissoudre/déposer du magnésium dans une solution à 0,5M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ avec une efficacité coulombique de 40%, l'ajout de sel de lithium $\text{Li}(\text{BH}_4)$ a permis d'améliorer la solubilité du sel de magnésium et l'efficacité du dépôt à 94% [39] : Il s'agit alors d'un électrolyte mixte 0,1M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ + 1,5M $\text{Li}(\text{BH}_4)$ dans THF. Des caractérisations par DRX et XPS de l'électrode de platine après dépôt ont démontré un dépôt de Mg métal sans trace de Li métal.

Un autre électrolyte mixte a été développé contenant le sel $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ et un dérivé du sel $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ où trois hydrogènes sont remplacés par des groupement phénols $\text{Mg}(\text{B}(\text{Oph})_3\text{H})_2$ [40]. Les sels sont dissous dans le diglyme. L'électrolyte obtenu est stable en oxydation jusqu'à 3,4 V vs. Mg^{2+}/Mg vis-à-vis de l'aluminium et il est capable de dissoudre et déposer le Mg métal avec une efficacité coulombique de 90%.

Une manière originale de solvater $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ dans le THF est d'utiliser un additif de type éther couronne (18-crown-6) qui permet de solvater les cations Mg^{2+} dans les éthers [41]. Ainsi un électrolyte composé de 0,5M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ + 0,5M 18-Crown-6 dans THF permet le dépôt et la dissolution du Mg sur platine avec une faible efficacité (27%) mais avec une stabilité en oxydation de l'ordre de 3,5V vs. Mg^{2+}/Mg .

Une autre solution envisagée est d'utiliser des molécules de type carborane $\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, des électrolytes stables en oxydation jusqu'à 4,6V vs. Mg^{2+}/Mg , mais leur synthèse en plusieurs étapes est complexe et les précurseurs onéreux [42]. L'ensemble des électrolytes passés en revue sont regroupés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Concentration du Sel	Solvant	Stabilité en oxydation sur Pt (V vs. Mg^{2+}/Mg)	Conductivité (mS.cm^{-1})	Remarques	Référence
0,25M $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$	THF	2,2	1-2	Corrosion acier 316L > 1V vs. Mg^{2+}/Mg	[19]
0,4M $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$	THF	3,0	3-4	Corrosion acier 316L > 1,2V vs. Mg^{2+}/Mg	[25]
0,5 M $3(\text{HMDSMgCl})\text{-AlCl}_3$	THF	3,2	1-2	Stabilité en corrosion non spécifiée	[27]
$2\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$	THF	3,0	2	Corrosion acier 304L > 2,0V vs. Mg^{2+}/Mg	[28]
0,5M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$	AN	Non spécifiés	Non spécifiés	Stabilité sur acier inox jusqu'à 2,8V vs. Mg^{2+}/Mg	[35]
0,3M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$	Glyme/diglyme	4,0	3	Stabilité sur acier 316L jusqu'à 2,5 V vs. Mg^{2+}/Mg	[36][37]
0,1M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-1,5M Li}(\text{BH}_4)$	diglyme	2,0	Non spécifiée	Electrolyte hybride $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$	[38][39]

Tableau 4. Récapitulatif des électrolytes les plus couramment utilisés en demi pile Mg-Ion

b. Les anodes alternatives au magnésium métal

Les différentes études sur les électrolytes montrent que le magnésium métal n'est stable que dans certains types de solvant : les éthers. Les carbonates et l'acétonitrile passivent le magnésium métal en engendrant une interface bloquante aux ions. Aussi des recherches sont menées sur des anodes alternatives au magnésium.

Des anodes à partir d'éléments du bloc p formant des alliages avec le Mg ont notamment été développées [43]-[49].

En 2011, Arthur *et al.* [43] ont utilisé des nanoparticules de Bi et Sb face à Mg métal dans un électrolyte de type organohaloaluminate. Les électrodes restituent respectivement 330 et 650 mAh.g⁻¹ en 1^{ère} décharge pour un potentiel de travail de 0,25V et 0,32V vs. Mg²⁺/Mg. Les cycles successifs montrent un effondrement des performances de l'antimoine tandis que le bismuth reste stable à 250 mAh.g⁻¹. Devant les performances prometteuses du bismuth, Shao *et al.*[44] ont synthétisé des nanotubes de ce métal permettant d'obtenir ainsi une capacité plus élevée en diminuant la polarisation (voir Figure 8a) et ralentissant la chute de capacité (Figure 8b).

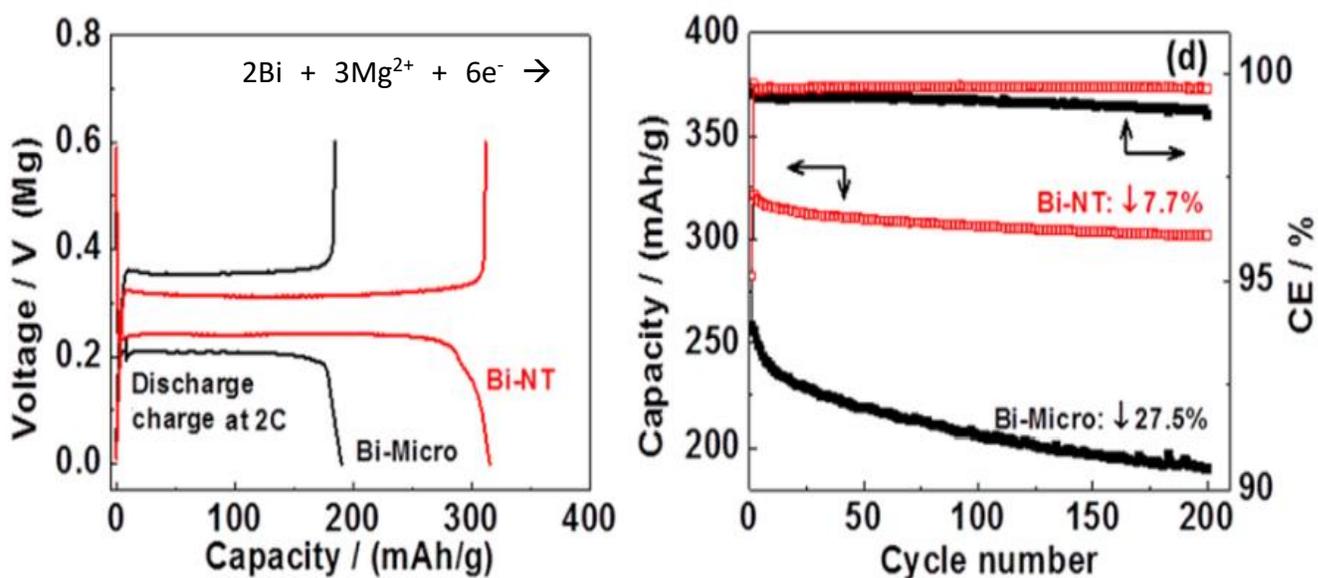
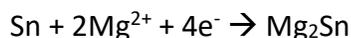


Figure 8. a) courbes de cyclage galvanostatiques de Bi vs. Mg b) cyclabilité de Bi vs. Mg dans l'électrolyte Mg(BH₄)₂-Li(BH₄)/diglyme [44]

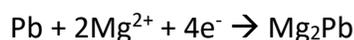
F. Murgia *et al.* [45] ont approfondi la compréhension de cette réaction d'alliage en réalisant de la diffraction des rayons X (DRX) *operando* pour mettre en évidence le caractère biphasique du mécanisme et l'absence d'amorphisation pendant la magnésiation.

L'élément étain a également attiré l'attention comme il forme un alliage avec Mg suivant la réaction :



La capacité théorique est de 911 mAh.g^{-1} et le potentiel de travail est situé à $0,15\text{V}$ vs. Mg^{2+}/Mg . Mais le matériau souffre d'une expansion volumique de l'ordre de 200% durant la magnésiation ce qui engendre de fortes chutes de la capacité avec les cycles [46].

Periyapperuma *et al.* [47] ont quant à eux utilisé du plomb comme électrode qui suit la réaction :



Sa capacité théorique est de 517 mAh.g^{-1} , et une capacité de 400 mAh.g^{-1} réversible est obtenue à 60°C pour un potentiel de travail de $0,1\text{V}$ vs. Mg^{2+}/Mg (Figure 9). Mais l'électrode de plomb tend à se passiver avec les cycles.

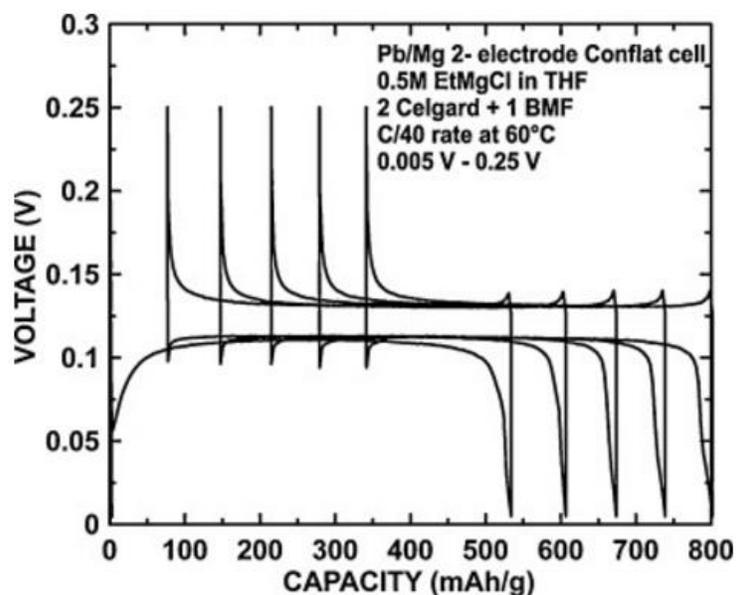


Figure 9. Courbes de cyclage galvanostatique de Pb vs. Mg [47]

Enfin l'indium, de capacité théorique 470 mAh.g^{-1} , a été utilisé pour la 1^{ère} fois comme matériau d'anode en demi-pile Mg-Ion par F. Murgia *et al* [48]. Une capacité de 425 mAh.g^{-1} est obtenue pour un potentiel de travail de $0,1\text{V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$. De même que pour le bismuth le comportement de magnésiation est biphasique sans amorphisation ce qui permet une meilleure cyclabilité (Figure 10).

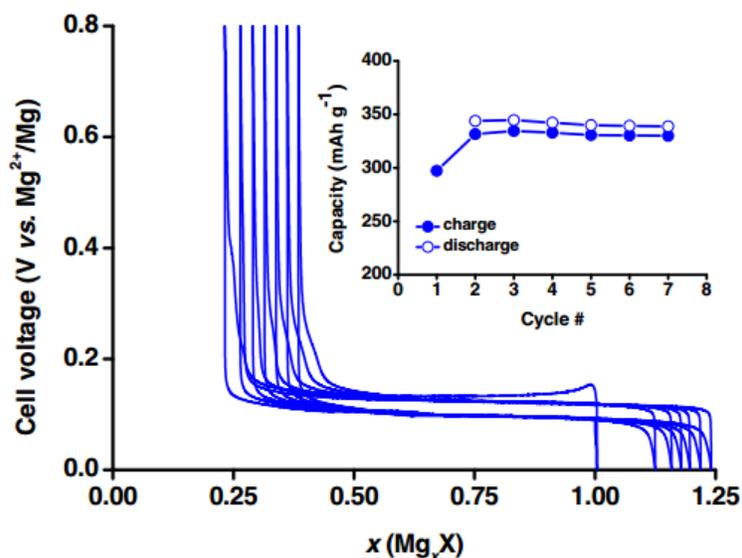


Figure 10. Courbes de cyclage galvanostatique et cyclabilité de MgIn vs. Mg dans un électrolyte de type organohaloluminate à C/100 et 25°C [48]

Un alliage intermétallique InBi a également été testé mais les performances ne bénéficient pas d'une synergie des éléments et restent en dessous de celles du bismuth [49].

Il est important de remarquer que les différentes alternatives au magnésium métal étudiées, qui présentent des performances à fort régime limitées, sont généralement testées dans des électrolytes favorables de type organohaloaluminates (à l'exception de Bi). Cependant, ces électrolytes se révèlent inutilisables pour des cathodes travaillant au-dessus de 2V vs. Mg^{2+}/Mg , nécessitant des électrolytes différents tels que des sels de magnésium dissous dans les glymes ou l'acétonitrile. En outre, l'intérêt majeur de la technologie Mg réside dans l'utilisation du magnésium métal de forte densité d'énergie ne formant pas de dendrites lors de son dépôt contrairement au lithium métal. C'est pourquoi dans cette thèse aucune de ces anodes ne sera utilisée.

Les travaux sur les anodes évoquées sont regroupés dans le Tableau 5 ci-dessous.

Anode	Electrolyte(s)	Capacité obtenue	Potentiel de travail (vs. Mg ²⁺ /Mg)	Référence
Bi	(EtMgCl)—Et ₂ AlCl/THF Mg(TFSI) ₂ /AN Mg(BH ₄) ₂ -Li(BH ₄)/glyme	Jusqu'à 300mAh.g ⁻¹	250 à 320 mV	[43] [44]
Pb	EtMgCl-AlCl ₃ /THF	400 mAh.g ⁻¹ réversible	110 à 140 mV	[47]
In	EtMgCl-Et ₂ AlCl/THF	400 mAh.g ⁻¹ à C/100 0 mAh.g ⁻¹ au-delà de C/2	100 à 150 mV	[48]
InBi	EtMgCl-Et ₂ AlCl/THF	400 mAh.g ⁻¹ à C/100 jusqu'à 150 mA.g ⁻¹ à 2C	100 à 400 mV	[49]

Tableau 5. Récapitulatif des anodes en demi-pile Mg-Ion les plus prometteuses

c. Les cathodes

En raison du caractère divalent des ions magnésium, les matériaux d'insertion candidats en tant qu'électrode positive sont assez peu nombreux. Nous présenterons tout d'abord les phases de Chevrel, les premiers composés proposés, puis nous évoquerons les autres matériaux sulfures étudiés avant de passer en revue les oxydes (MnO₂ et V₂O₅) et d'évoquer les matériaux silicates.

i. La phase de Chevrel

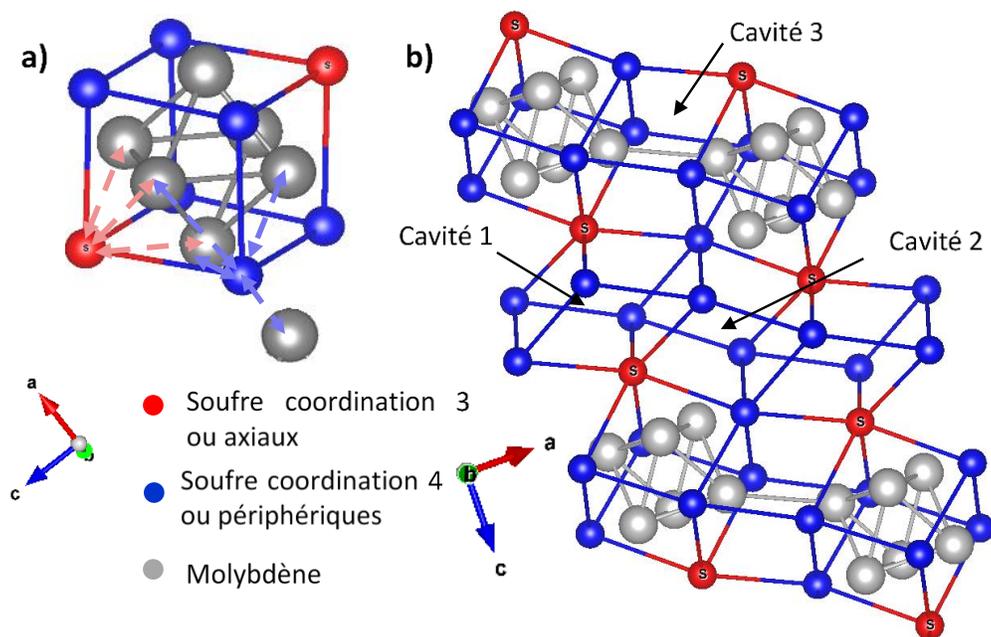
La majorité des structures inorganiques ne permettent pas une diffusion rapide des ions Mg²⁺ à cause des fortes interactions électrostatiques entre le magnésium et l'anion d'une part et la mauvaise redistribution des charges dans le cristal lors de l'insertion du cation bivalent d'autre part.

Les matériaux de type phase de Chevrel Mo_6T_8 (avec $\text{T} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te) sont connus pour insérer de nombreux ions multivalents tels que Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+} . [50][51]

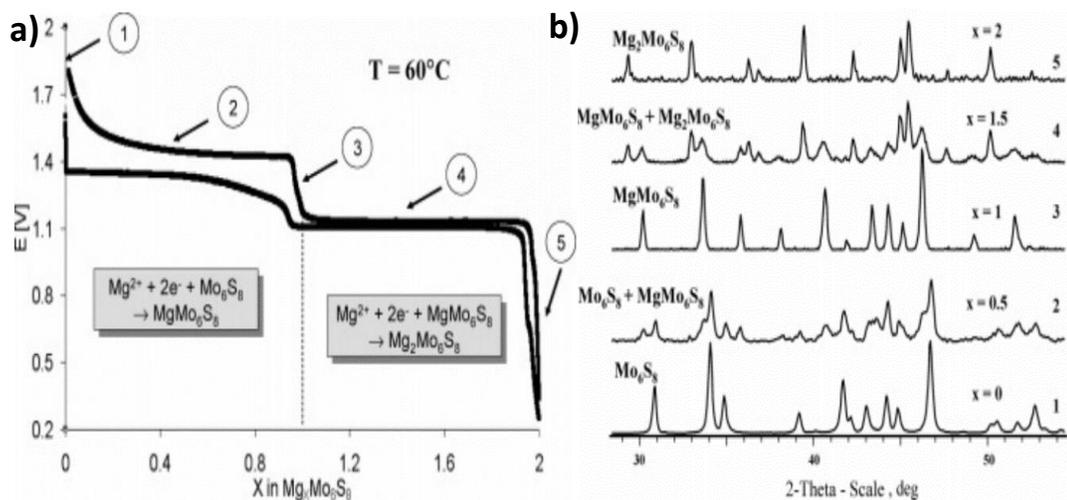
La phase soufrée Mo_6S_8 est synthétisée pour la 1^{ère} fois par R. Chevrel *et al.* [52] Le motif Mo_6S_8 est constitué d'un octaèdre de molybdène inscrit dans un cube de soufre. On distingue deux types de positions pour les atomes de soufre dans le cube : les soufres axiaux coordonnés par 3 molybdènes proches voisins et les soufres périphériques coordonnés par 4 molybdènes proches voisins (Figure 11 a). Il existe trois cavités différentes de part et d'autre des motifs Mo_6S_8 . La cavité 1 ne partage aucune face avec un motif, mais parmi ses huit atomes de soufre, deux sont constitués de soufres de coordination 3 de deux motifs voisins. Les cavités 2 sont l'ensemble des cages de soufre partageant une face commune avec la cavité 1 tandis que les cavités 3 partagent deux faces avec deux motifs Mo_6S_8 voisins (Figure 11 b). Les cavités 1 et 2 peuvent accueillir des ions contrairement aux cavités 3 pour lesquelles les interactions avec les atomes Mo sont trop fortes. [53]

Ce matériau à la structure particulière est le candidat idéal pour insérer des ions divalents pour application aux batteries. Le groupement métallique Mo_6 permet une bonne délocalisation des charges et la structure ouverte est constituée de nombreux chemins de diffusion pour les cations. La phase de Chevrel présente également une conductivité électronique élevée et enfin le soufre (comme le sélénium et le tellure) est un anion avec une ionicité plus faible que celle de l'oxygène permettant de diminuer les interactions électrostatiques entre cations insérés et anions.

En 2000, Aurbach *et al.* [19] ont utilisé pour la 1^{ère} fois la phase de Chevrel soufrée comme matériau d'insertion pour l'ion Mg^{2+} avec un électrolyte organomagnésien. Deux cations Mg^{2+} par motif sont insérés pour une capacité théorique maximale de $128,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ et une tension de travail située à $1,1 \text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$. A 60°C le profil de décharge à courant constant est représentatif d'une succession de deux domaines biphasiques observés par la même équipe [53] en analyse *ex-situ* par DRX.



Ainsi pour un taux d'insertion de l'ion Mg^{2+} x compris entre 0 et 1 on observe deux phases Mo_6S_8 et $\text{Mg}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ tandis que pour x compris entre 1 et 2 les phases $\text{Mg}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ et $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ coexistent (Figure 12).



Il y a 12 sites d'insertion potentiels pour les ions Mg^{2+} entre les motifs Mo_6S_8 . La cavité 1 accueille 6 sites d'insertion décrivant un anneau dénommé *anneau interne* tandis que les cavités 2 accueillent les 6 autres sites d'insertion désignés par *l'anneau externe* (Figure 13). Le remplissage des anneaux internes et externes correspond respectivement à la formation des phases $Mg_1Mo_6S_8$ et $Mg_2Mo_6S_8$ avec pour chaque site des énergies potentielles différentes à l'origine de l'écart de potentiel des deux paliers. [54]

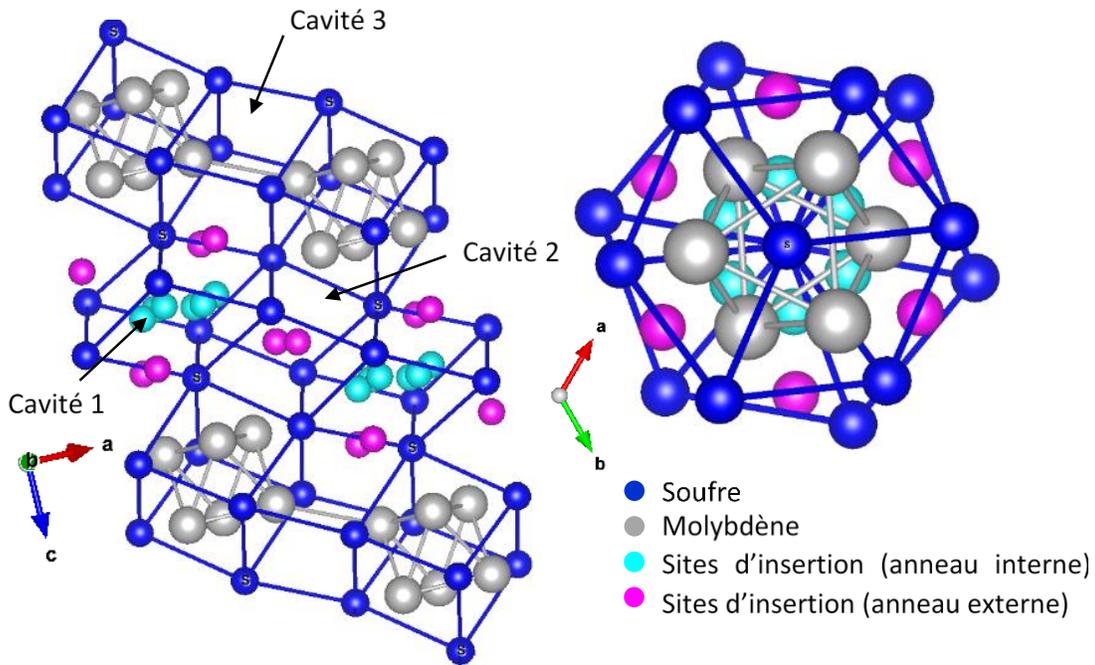


Figure 13. Structure de la phase de Chevrel $Mg_2Mo_6S_8$ après insertion a) les trois types de cavités (1, 2 et 3) avec les sites d'insertion du magnésium b) projection sur l'axe des soufres de coordination 3

Les douze sites d'insertion situés dans les anneaux internes et externes forment un réseau tridimensionnel infini. Le cation Mg^{2+} progresse dans la structure en partant de l'anneau externe puis diffuse par « hoping » vers le site adjacent de l'anneau interne. Une fois dans l'anneau interne qui est plus resserré le cation peut circuler de site en site puis diffuse à nouveau vers le site de l'anneau externe adjacent. Mais du fait que l'anneau interne soit très resserré il arrive que le cation préfère circuler sur l'anneau interne sans retourner sur l'anneau externe, le cation ne progresse alors plus dans le matériau. Ce sont les répulsions Mg-Mg engendrées par les cations

qui permettent de forcer les ions Mg^{2+} piégés dans l'anneau interne à sauter sur l'anneau externe (Figure 14 a) [53].

Lors de la désinsertion, le cation passe de site en site et d'anneau en anneau de la même manière, mais les derniers cations restent piégés dans l'anneau interne faute de répulsion Mg-Mg avec d'autres cations pour les forcer à sauter sur l'anneau externe (Figure 14 b).

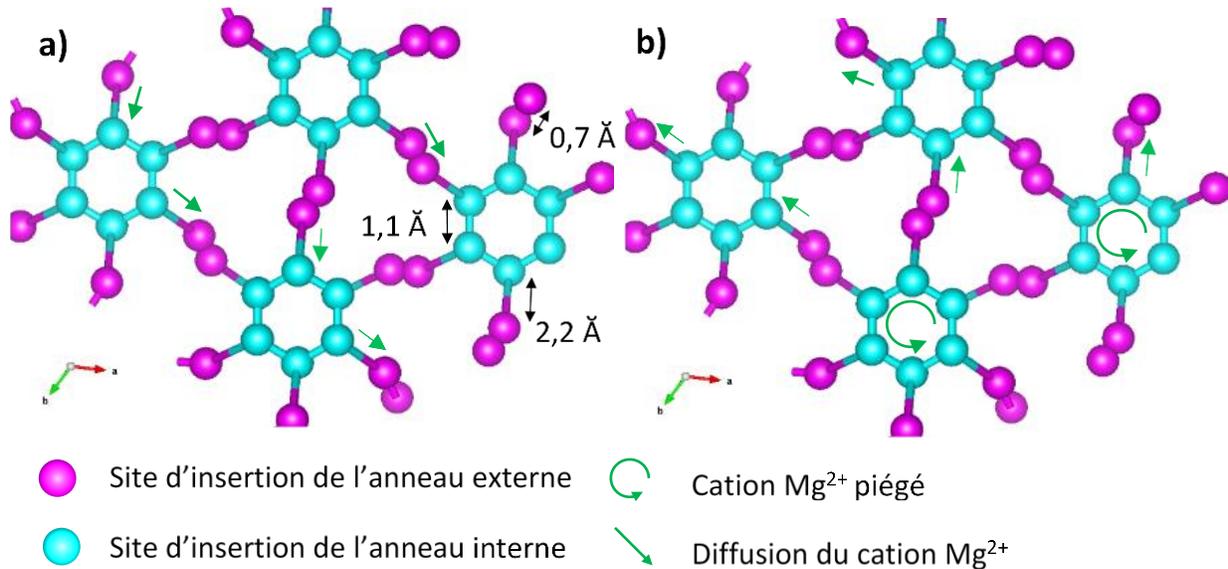


Figure 14. Arrangement des sites d'insertion des cations Mg^{2+} a) insertion du magnésium dans la structure b) désinsertion du magnésium et rétention de charge

Ce phénomène de rétention de charge a lieu à température ambiante et fait diminuer la capacité de 30 à 40% lors du premier cycle. Lorsque le matériau est porté à $60^{\circ}C$ la barrière énergétique pour passer de l'anneau interne à l'anneau externe faiblit et le phénomène n'a plus lieu.

En substituant le soufre par un anion plus polarisable tel que le sélénium ou le tellure, la symétrie des sites d'insertion évolue, il n'y a plus d'anneaux internes et externes ce qui évite le phénomène de rétention de charge. En outre les potentiels d'insertion/désinsertion sont plus bas et la polarisation entre charge et décharge est plus faible sous l'influence du réseau anionique [55] [56].

La phase au sélénium est isostructurale à celle du soufre (Figure 15). Néanmoins l'anion Se^{2-} est plus grand que l'anion S^{2-} , respectivement 115 pm et 100 pm. Le réseau anionique de sélénium est donc plus polarisable ce qui présente un avantage pour l'insertion de cations divalents.

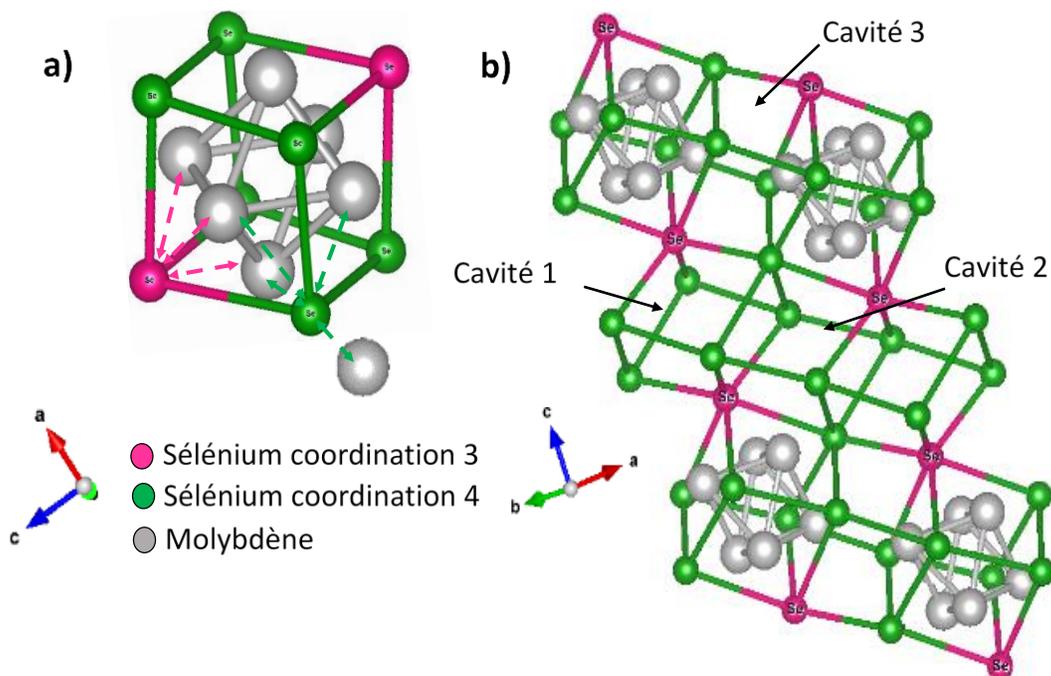


Figure 15. Structure de la phase de Chevrel au sélénium vide : a) motif Mo_6Se_8 avec les deux types de sélénium b) organisation des motifs avec les cavités 1,2 et 3

Au sein de la phase au sélénium la symétrie évolue lors de l'insertion des cations passant d'une symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}$) à une symétrie triclinique ($P\bar{3}$) pour les phases $\text{Mg}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ et $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$.

Lors de l'insertion du 1^{er} Mg^{2+} les sites d'insertion sont localisés dans la cavité 1 comme pour la phase soufrée mais ils ne forment pas un anneau interne. Il n'y a que deux sites possibles au sein de la cavité 1 pour le cation (Figure 16). Lors de l'insertion du 2^{ème} Mg^{2+} les cavités 1 et 2 ne peuvent pas être occupées simultanément comme c'est le cas dans la phase Mo_6S_8 à cause des répulsions électrostatiques. Les deux cations se répartissent alors entre les six sites situés dans les six cavités de type 2 qui partagent une face avec la cavité 1. Une différence notable avec la phase à base de soufre est que les cavités 2 ne sont pas équivalentes du point de vue de la

géométrie et donc des interactions électrostatiques. Elles sont dénommées cavité 2-1, cavité 2-2 et cavité 2-3 avec un environnement un peu plus favorable pour cette dernière.

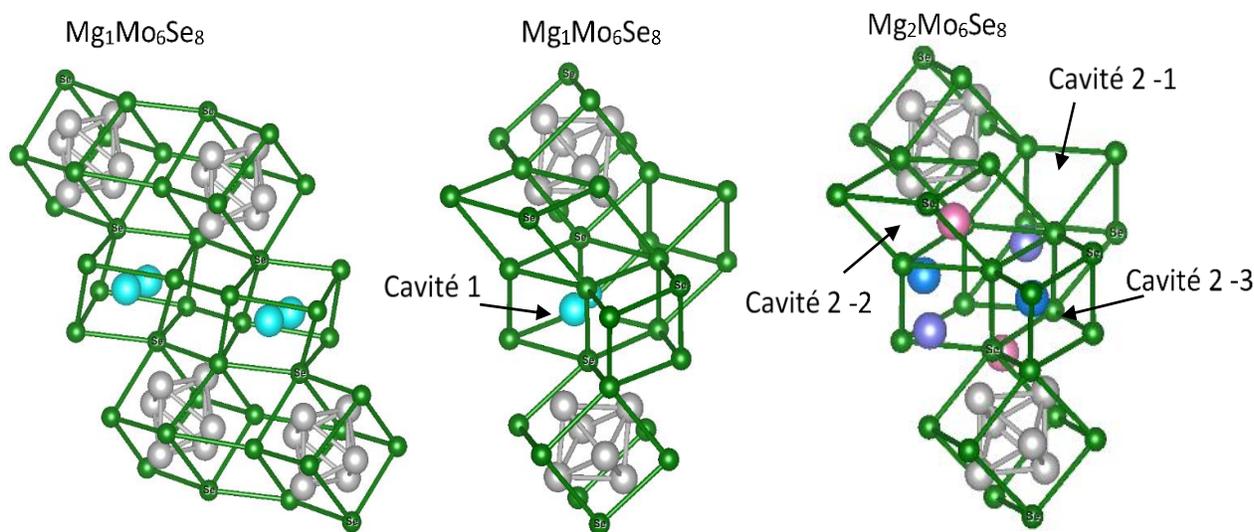


Figure 16. Localisation de sites d'insertion de Mg^{2+} dans les phases $Mg_1Mo_6Se_8$ et $Mg_2Mo_6Se_8$

La phase de Chevrel à base de sélénium est une alternative à la phase de Chevrel soufrée grâce à son réseau anionique plus polarisable encore que le soufre mais aussi par son changement de symétrie lors de la magnésiation. Les sites d'insertion ne sont plus répartis en anneau interne et anneau externe ce qui supprime l'effet de rétention de charge qui a lieu au sein de l'anneau interne.

Les phases de Chevrel sont produites via de nombreuses voies de synthèse telles que la voie en sel fondu [57], la synthèse en tube de quartz scellé [52] ou bien la synthèse en four tubulaire sous atmosphère inerte [58]. Le composé magnésié se révèle trop instable pour envisager une synthèse directe et forme une couche de passivation constituée de MgO au contact de l'air. Classiquement il est nécessaire de passer par une phase cuivrée $Cu_2Mo_6S_8$ qui est ensuite décuvrée chimiquement en solution acide. La phase de Chevrel Mo_6S_8 , utilisée avec un électrolyte de type organomagnésien APC, reste encore actuellement le matériau d'insertion présentant la meilleure réversibilité en cyclage en demi-pile Mg-Ion, avec des capacités de l'ordre de 90 mAh.g^{-1} ($\sim 1,4$ ion Mg^{2+} inséré) à C/8 stables sur 150 cycles (Figure 17). [59]

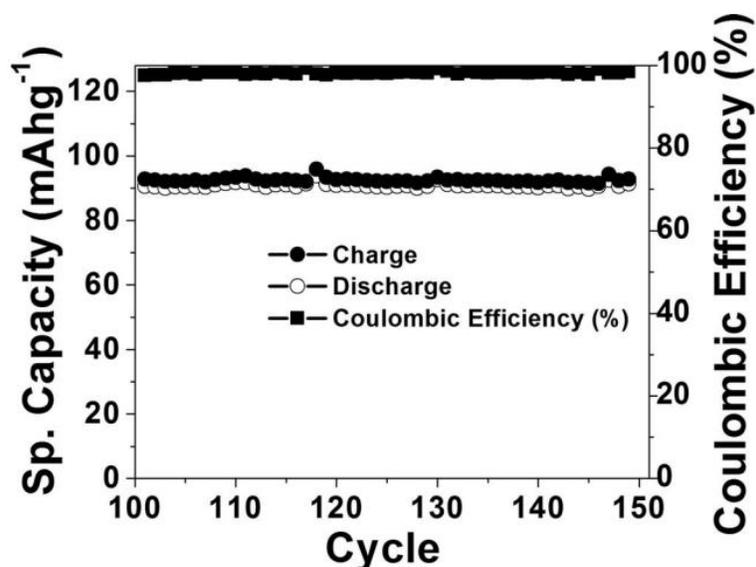


Figure 17. Capacités de charge – décharge de la phase de Chevrel Mo₆S₈ à C/8 dans l'électrolyte 0,4M APC/THF à 25°C [59]

Néanmoins, sa capacité théorique faible et son potentiel de travail ne permettent pas de répondre aux besoins de densité d'énergie pour la commercialisation. Ce matériau reste malgré tout une référence pour commencer à mettre en place des systèmes de test en demi-pile Mg-Ion et pour tester divers électrolytes. Bien que de nombreuses caractérisations aient été réalisées, le mécanisme de transfert de charge reste encore flou et certaines caractérisations complémentaires telles que l'analyse par XPS (spectroscopie des photoélectrons X) n'ont pas été menées durant la magnésiation. C'est ce que nous avons choisi de réaliser dans le cadre de cette thèse. La compréhension des mécanismes d'oxydoréduction à l'œuvre dans ce type de matériau permettra de donner des clés pour le design de nouveaux matériaux d'insertion pour la technologie Mg-Ion.

ii. Sulfures et séléniures : TiS₂, WSe₂ et MoS₂

D'autres matériaux soufrés ont été passés en revue en tant que matériau d'insertion pour le magnésium (Tableau 6). Toutefois certains utilisent des électrolytes organomagnésiens à des potentiels élevés qui posent question sur les résultats et la faisabilité du système [60][61]. Les sulfures de titanes présentent de bonnes capacités réversibles [62] [63], mais leur potentiel de travail reste bas entre 0,5V et 1,5V vs. Mg²⁺/Mg.

Ainsi l'étude des composées de type sulfures et sélénures avec des capacités théoriques plus élevées que la phase de Chevrel n'a pas permis à ce jour de révéler un matériau prometteur.

Cathode	Electrolyte	Capacité	Potentiel de travail	Référence
WeSe₂ nano files	0,25M Mg(AlCl ₂ EtBu) ₂ /THF	220 mAh.g ⁻¹ (~1,4 ion Mg ²⁺ inséré) à 50mA.g ⁻¹	[0,4 V – 3V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[60]
MoS₂ structure graphène	0,25M Mg(AlCl ₂ EtBu) ₂ /THF	170 mAh.g ⁻¹ (~0,5 ion Mg ²⁺ inséré) à 20mA.g ⁻¹	[0,5V – 3V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[61]
TiS₂ nanotube	1M Mg(ClO ₄) ₂ /AN	236 mAh.g ⁻¹ (~0,5 ion Mg ²⁺ inséré) à 10mA.g ⁻¹ Chute de capacité de 20% au bout de 80 cycles	[0,5 V – 1,6 V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[62]
Thiospinel Ti₂S₄	APC/tétraglyme	160 mAh.g ⁻¹ (~0,7 ion Mg ²⁺ inséré) à C/5 12% de perte de capacité au bout de 40 cycles	[0,5 V – 1,6V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[63]

Tableau 6. Tableau récapitulatif des matériaux de cathodes de type sulfure et sélénure testés en demi-pile Mg-Ion

iii. Le dioxyde de manganèse MnO₂

L'oxyde de manganèse MnO₂ a suscité un grand intérêt pour la technologie Mg-Ion. L'abondance et la faible toxicité du manganèse en font un candidat idéal pour les matériaux d'insertion comme en témoigne le matériau commercial LiMn₂O₄ en système Li-Ion. De plus, le dioxyde de manganèse forme de nombreux polymorphes de type hollandite, birnessite, todorokite ou encore spinelle (Figure 18). Les structures hollandite et todorokite présentent des canaux de différentes tailles pour une diffusion des cations dans une dimension. La structure birnessite constituée de feuillets permet une diffusion des cations dans le plan et la structure spinelle est ouverte à la diffusion des ions dans les 3 dimensions. Chaque polymorphe a fait l'objet de tests en demi-pile Mg-ion afin de déterminer la structure la plus favorable à l'insertion des cations Mg²⁺.

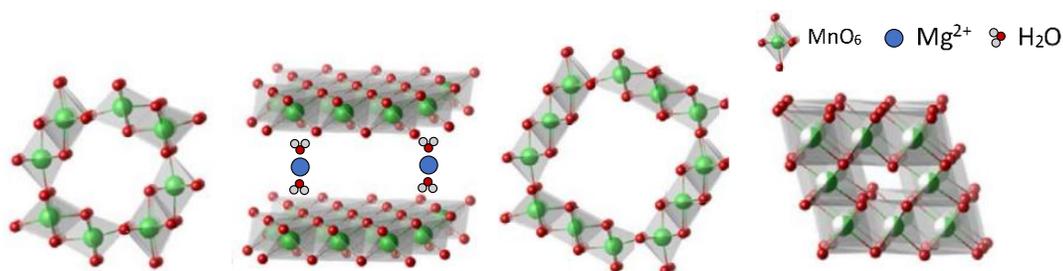


Figure 18. Différentes structures du matériau MnO₂. De gauche à droite, Hollandite (α-MnO₂), Birnessite (δ-MnO₂), Todorokite (OMS-1) et Spinelle (λ-MnO₂) [64]

Structure de type canaux : MnO₂ hollandite et todorokite

Le matériau hollandite, couramment noté α-MnO₂, est constitué de canaux de cotés 2 motifs MnO₆ x 2 motifs MnO₆ (Figure 18). Zhang *et al.* [65] ont réussi à insérer électrochimiquement l'ion Mg²⁺ avec une capacité de 1^{ère} décharge atteignant 280 mAh.g⁻¹ (~0,45 ion Mg²⁺ inséré) dans l'électrolyte Mg-HMDS. Malheureusement la capacité chute drastiquement avec les cycles à cause de l'effondrement partiel de la structure qui est probablement dû à l'effet Jahn-Teller (phénomène de déformation des liaisons Mn-O dans un octaèdre MnO₆ avec un manganèse trivalent [66]). En passant à l'électrolyte Mg(ClO₄)₂/AN Rasul *et al.* [33] ont atteint des capacités de première décharge et première charge de respectivement 85 mAh.g⁻¹ (~0,14 ion Mg²⁺ inséré) et 45 mAh.g⁻¹ (~0,07 ion Mg²⁺ inséré) pour le matériau sans enrobage carbone tandis que le composite α-MnO₂/noir d'acétylène a atteint 210 mAh.g⁻¹ (~0,34 ion Mg²⁺ inséré) en 1^{ère} décharge et 145 mAh.g⁻¹ en charge (Figure 19). Mais là encore la capacité s'effondre avec les cycles dans ce matériau.

Arthur *et al.* [67] se sont appuyés sur différentes techniques de caractérisation (Microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie de l'énergie dispersive des rayons X (EDS) et la spectroscopie d'absorption par rayon X (SAX)) pour mettre en évidence le mécanisme redox particulier lors de la magnésiation de la hollandite. En effet, d'après la publication, il s'agit ici non pas d'insertion mais de conversion de α-MnO₂ en Mn₂O₃ et MnO entraînant une différence de composition de type cœur-coquille dans les grains. Ce mécanisme de conversion se révèle plus favorable thermodynamiquement que l'insertion [68].

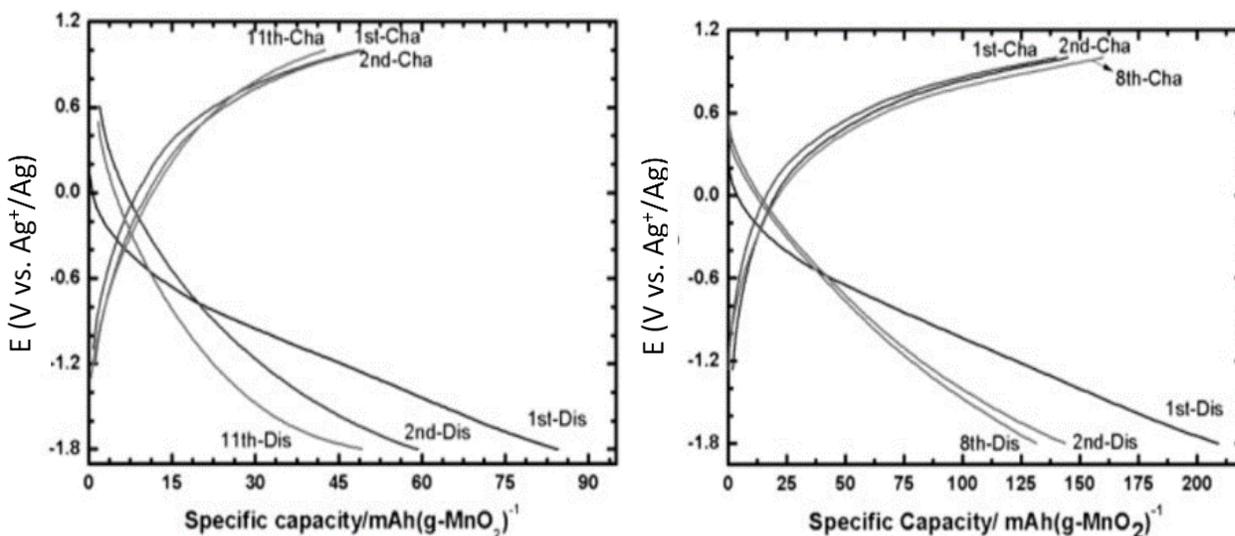


Figure 19. Profils de charge – décharge du matériau MnO_2 hollandite b) et $\alpha\text{-MnO}_2$ hollandite/noir d'acetylene (à droite) face au Mg métal dans l'électrolyte $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 25°C avec électrode de référence en Ag [33]

Le matériau MnO_2 de structure todorokite (constitué de canaux de cotés 3 motifs $\text{MnO}_6 \times 3$ motifs MnO_6 voir Figure 18) fait également l'objet de tests en demi-pile Mg-Ion. Dans la première publication [69], seule une unique décharge est présentée, avec 90 mAh.g^{-1} ($\sim 0,14$ ion Mg^{2+} inséré) dans l'électrolyte $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$. La structure suscite un regain d'intérêt en 2017 où une capacité de 300 mAh.g^{-1} ($\sim 0,49$ ion Mg^{2+} inséré) est atteinte en 1^{ère} décharge dans un électrolyte aqueux constitué de $0,5\text{M MgCl}_2$ dissous dans l'eau [70] [71].

Structure lamellaire : MnO_2 birnessite

Le polymorphe de type birnessite a une structure lamellaire contenant initialement des molécules d'eau et des ions Mg^{2+} entre les feuillets de MnO_6 (Figure 18). Les tests avec l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ permettent d'atteindre une capacité de décharge de 72 mAh.g^{-1} ($\sim 0,12$ ion Mg^{2+} inséré) pour une charge de 109 mAh.g^{-1} [72] (Figure 20). K-W. Nam *et al.* [73] ont mis au point une démarche originale en faisant de l'insertion/désinsertion électrochimique de l'ion Mg^{2+} en milieu aqueux dans un matériau spinelle Mn_3O_4 pour le transformer peu à peu en un matériau birnessite hydraté. Le matériau birnessite est ensuite testé face à Mg métal dans l'électrolyte

0,5M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ avec différentes concentrations d'eau allant de 0 à 10 mol.L⁻¹. Une capacité de 230 mAh.g⁻¹ (~0,37 ion Mg^{2+} inséré) réversible est obtenue avec cette dernière concentration. Le matériau MnO_2 birnessite est également testé dans l'électrolyte 0,4M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2 + 2,4\text{M H}_2\text{O} / \text{AN}$ [74] avec une 1^{ère} décharge à 140 mAh.g⁻¹ (~0,23 ion Mg^{2+} inséré).

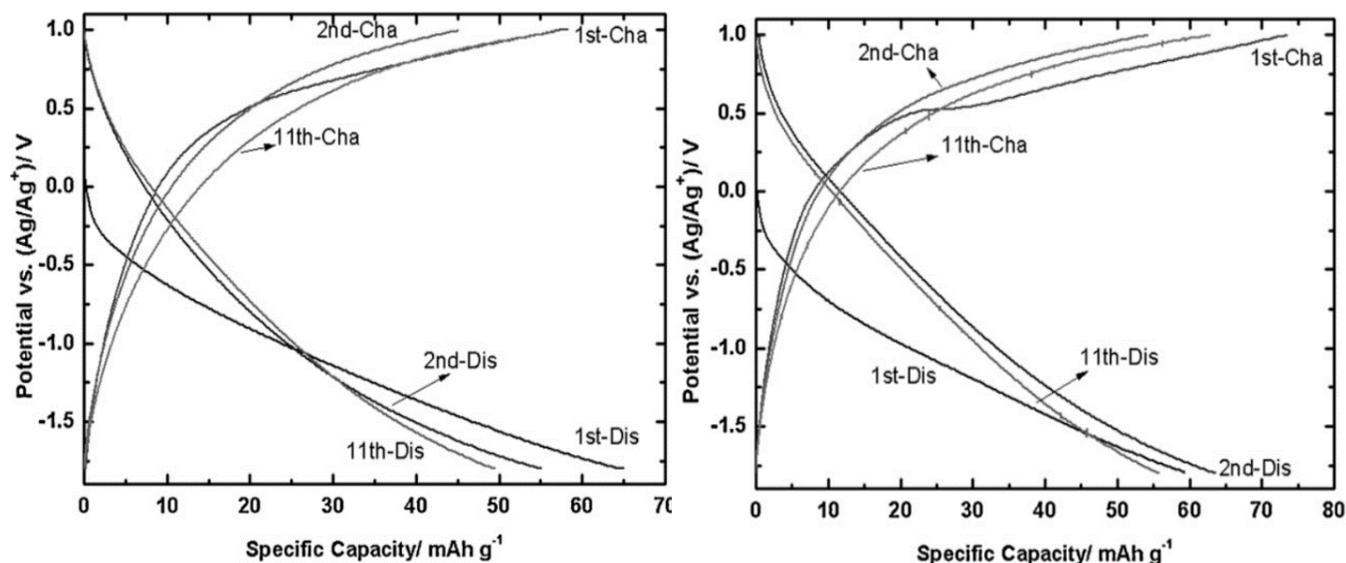


Figure 20. Profils de charge – décharge du matériau MnO_2 birnessite b) MnO_2 birnessite/noir d'acétylène face au Mg métal dans l'électrolyte 1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 25°C avec électrode de référence en Ag [72]

Le rôle prépondérant sur les performances de l'eau et de l'additif di-propylène glycol diméthyle éther dans l'électrolyte est ici mis en évidence. Les coefficients de diffusion mesurés dans ce composé ont indiqué une valeur dix fois plus faible pour l'ion Mg^{2+} que pour l'ion Li^+ et l'ion Na^+ . Pour conclure et mettre en parallèle ces électrolytes organiques et aqueux, Sun *et al.* [75] ont testé la même phase MnO_2 birnessite avec un électrolyte de type 0,5M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ d'un côté et un autre de composition 0,25 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{diglyme}$. En électrolyte aqueux, le 1^{er} cycle atteint 150 mAh.g⁻¹ (~0,24 ion Mg^{2+} inséré) avec une chute de capacité rapide en cyclage tandis que l'électrolyte organique permet d'atteindre 80 mAh.g⁻¹ (~0,13 ion Mg^{2+} inséré) au 1^{er} cycle pour ensuite augmenter jusqu'à 150 mAh.g⁻¹ (~0,24 ion Mg^{2+} inséré) au 25^{ème} cycle. La publication met en avant deux phénomènes : en électrolyte aqueux il se produirait une insertion/désinsertion

des cations Mg^{2+} entre les feuillets tandis qu'en électrolyte organique il s'agirait d'une réaction de conversion entraînant la formation de $MnOOH$, MnO et $Mn(OH)_2$.

Structure spinelle : MnO_2 spinelle

Le polymorphe de type spinelle permet une diffusion dans les 3 dimensions (Figure 18). Un matériau MnO_2 spinelle synthétisé par micro-ondes a fourni une 1^{ère} décharge à 80 mAh.g^{-1} ($\sim 0,13$ ion Mg^{2+} inséré) dans l'électrolyte $0,1M \text{ Mg(ClO}_4)_2 - 0,5M \text{ H}_2\text{O}$ dissous dans THF [76]. Un autre article fait état d'un spinelle produit par attaque acide de $LiMn_2O_4$ [77] qui fournit 542 mAh.g^{-1} ($\sim 0,88$ ion Mg^{2+} inséré) dans un électrolyte aqueux composé de $0,5M \text{ MgCl}_2$ dissous dans H_2O avec une contre électrode de graphite et une électrode de référence au calomel saturé. Par ailleurs J-S Kim *et al.* [78] ont testé une phase spinelle $MgMn_2O_4$ obtenue par la méthode Pechini. La 1^{ère} décharge en cellule 3-électrodes atteint 320 mAh.g^{-1} ($\sim 0,52$ ion Mg^{2+} inséré) dans l'électrolyte $0,5M \text{ Mg(ClO}_4)_2/\text{AN}$. Dans toutes ces publications, les cycles qui suivent voient leur capacité s'effondrer rapidement. L'ensemble des polymorphes du matériau MnO_2 cités sont répertoriés dans le Tableau 7 et le Tableau 8.

Cathode	Electrolyte	Capacité	Potentiel de travail	Référence
α-MnO_2 hollandite/acétylène noire	$1M \text{ Mg(ClO}_4)_2/\text{AN}$	210 mAh.g^{-1} (100 mA.g^{-1})	$[-1,8V - 1V \text{ vs.}$ $\text{Ag}^+/\text{Ag}]$	[33]
α-MnO_2 hollandite	$0,2M \text{ Mg-HMDS}$ $/\text{THF}$	280 mAh.g^{-1} $(36\mu\text{A.cm}^{-2})$	$[0,8 \text{ V and } 3,0 \text{ V}$ $\text{vs. } \text{Mg}^{2+}/\text{Mg}]$	[65]
MnO_2 todorokite	$1M \text{ Mg(ClO}_4)_2/\text{PC}$	90 mAh.g^{-1}	$[1,3 \text{ V} - 1,9 \text{ V vs.}$ $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}]$	[69]
	$0,5M \text{ MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	$300 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ C}/50$	$[-0,7 - 0,8V \text{ vs.}$ $\text{ECS}] \text{ Electrolyte}$ <i>aqueux</i>	[70] [71]
	$0,5M \text{ Mg(SO}_4)/\text{H}_2\text{O}$			
$0,5M \text{ Mg(NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$				

Tableau 7. Récapitulatif des oxydes MnO_2 de structures canaux testées en demi-pile Mg-Ion

Cathode	Electrolyte	Capacité	Potentiel de travail	Référence
MnO₂ birnessite	1M Mg(ClO ₄) ₂ /AN	72 mAh.g ⁻¹ en décharge (100mA.g ⁻¹) 109 mAh.g ⁻¹ en charge	[-1,8V – 1V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[72]
	0,5M Mg(ClO ₄) ₂ + 10M H ₂ O /AN	230 mAh.g ⁻¹ (0,44C)	[-0,6 – 0,8 V vs. Ag ⁺ /Ag]	[73]
	0,4M Mg(TFSI) ₂ + 2,4M H ₂ O / AN	140 mAh.g ⁻¹ (0,2C)	[-0,8 – 1,2V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[74]
	0,5M Mg(ClO ₄) ₂ /H ₂ O 0,25M Mg(TFSI) ₂ /diglyme	140 mAh.g ⁻¹ (2C) 140 mAh.g ⁻¹ (C/10)	[-0,3V – 1,3V vs. AgCl/Ag] [-1,2V – 1V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[75]
λ-MnO₂ spinelle	0,1M Mg(ClO ₄) ₂ – 0,5M H ₂ O / THF	80 mAh.g ⁻¹ (voltampérométrie)	[-0,5V – 2V vs. Mg ²⁺ /Mg]	[76]
	1M Mg(SO ₄) /H ₂ O 1M Mg(NO ₃) ₂ / H ₂ O 1M MgCl ₂ / H ₂ O	450 à 542 mAh.g ⁻¹ C/50	[-0,8V – 1V vs. ECS] <i>Electrolyte aqueux</i>	[77]
	0,5M Mg(ClO ₄) ₂ /AN	320 mAh.g ⁻¹ C/10	[-1,8V - 0,9 vs. Ag ⁺ /Ag]	[78]

Tableau 8. Récapitulatif des oxydes MnO₂ de structures lamellaires et spinelles testées en demi-pile Mg-Ion

Malgré les nombreuses publications sur le dioxyde de manganèse en tant que matériau de cathode pour les batteries Mg-Ion, peu d'éléments de compréhension ressortent. Il apparaît néanmoins que l'oxygène interagit fortement avec les cations Mg²⁺ entraînant de fortes chutes

de capacités avec les cycles. Les molécules d'eau semblent diminuer ces interactions en solvatant les cations Mg^{2+} mais le rôle de l'eau dans le mécanisme d'insertion pose encore question. Le phénomène même d'insertion est remis en cause par certaines publications privilégiant plutôt une réaction de conversion. Nous nous sommes penchés sur ces matériaux et sur le véritable rôle de l'eau dans le cadre de cette thèse.

iv. Les oxydes de vanadium V_2O_5

L'oxyde de vanadium est le 2^{ème} type d'oxyde le plus étudié dans la technologie Mg-Ion après les oxydes de manganèse. Sa forme hydratée (appelée xérogel) a suscité beaucoup d'intérêt pour diminuer les interactions électrostatiques Mg –oxygène que l'on observe dans les oxydes. L'oxyde de vanadium est constitué de couches de polyèdres VO_5 pyramidaux à base carrée (Figure 21) où l'eau (dans le cas d'un gel $V_2O_5 \cdot xH_2O$) est présente de part et d'autre des couches. Les ions Mg^{2+} viennent s'insérer entre ces feuillets, l'eau présente dans l'électrolyte peut aider à solvater ces ions divalents et à « écranter » leur charge afin de favoriser l'insertion/désinsertion dans la structure.

La 1^{ère} insertion électrochimique de l'ion Mg^{2+} dans l'oxyde de vanadium V_2O_5 a été réalisée à 150°C par J-P. Peirera-Ramos *et al.*[79] Un oxyde ternaire de bronze $Mg_{0,2}V_2O_5$ a été obtenu après insertion en employant un électrolyte composé de 1M $Mg(ClO_4)_2$ dissous dans le diméthylsulfone.

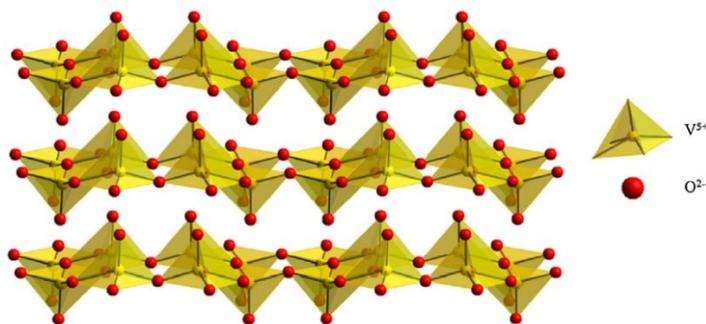


Figure 21. Structure cristalline du matériau V_2O_5 [80]

En 1993, Novak *et al.* [81] ont testé le matériau V_2O_5 dans des électrolytes contenant 1M $Mg(ClO_4)_2$ dissous dans différents solvants organiques. L'oxyde de vanadium présente une

insertion réversible avec une capacité de 170 mAh.g^{-1} dans un électrolyte de type $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Acétonitrile} + 1\text{M H}_2\text{O}$. L'impact de l'eau dans l'insertion de l'ion Mg^{2+} dans les oxydes a été ici mis en évidence pour la première fois.

Des publications [82] [83] ont montré que l'utilisation d'un xérogel $\text{V}_2\text{O}_5.x\text{H}_2\text{O}$ avec l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ permet d'atteindre 170 mAh.g^{-1} en 1^{ère} décharge ($\sim 0,6$ ion Mg^{2+} inséré) tandis que le matériau pur V_2O_5 sans H_2O plafonne à 50 mAh.g^{-1} en 1^{ère} décharge ($\sim 0,17$ ion Mg^{2+} inséré). Néanmoins les molécules d'eau sortent peu à peu de la structure avec les cycles entraînant une chute de capacité drastique en quelques cycles.

En améliorant la conductivité électronique par l'intermédiaire de matériaux composites $\text{V}_2\text{O}_5/\text{carbone}$ [83] et xérogel $\text{V}_2\text{O}_5.x\text{H}_2\text{O}/\text{carbone}$ [32], il a été possible d'atteindre 540 mAh.g^{-1} ($1,8 \text{ Mg}^{2+}$ inséré par motif) mais avec une forte chute de capacité lors des cycles successifs. La voltampérométrie suggère l'existence de deux sites d'insertion comme cela a été mis en évidence pour l'insertion de Li^+ [84].

Une synthèse de xérogel magnésié a également été mise au point [85] pour un composé de formule $\text{Mg}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5x1,8\text{H}_2\text{O}$. Une 1^{ère} capacité de décharge de 300 mAh.g^{-1} ($\sim 1,2$ ion Mg inséré) est obtenue stable à 250 mAh.g^{-1} (~ 1 ion Mg^{2+} réversible) sur 8 cycles dans $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ (Figure 22). Le magnésium initialement présent permet de stabiliser la structure pendant les insertions/désinsertions successives. Ainsi la structure xérogel de V_2O_5 est celle qui fournit les meilleures performances en demi-pile Mg-Ion, probablement grâce à l'effet conjugué de la surface développée élevée et des molécules d'eau présentes dans la structure.

Pour mettre en évidence le rôle de l'eau, N. Sa *et al.* [86] ont utilisé l'électrolyte $1\text{M Mg}(\text{TFSI})_2$ dans le diglyme avec 15 ppm d' H_2O pouvant être considéré comme anhydre dans un cas et 2600 ppm d' H_2O ($\sim 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'autre cas. L'oxyde de vanadium a été testé en pile bouton face à une contre-électrode en noir de carbone pour s'affranchir des limitations au niveau du dépôt et de la dissolution du Mg métal.

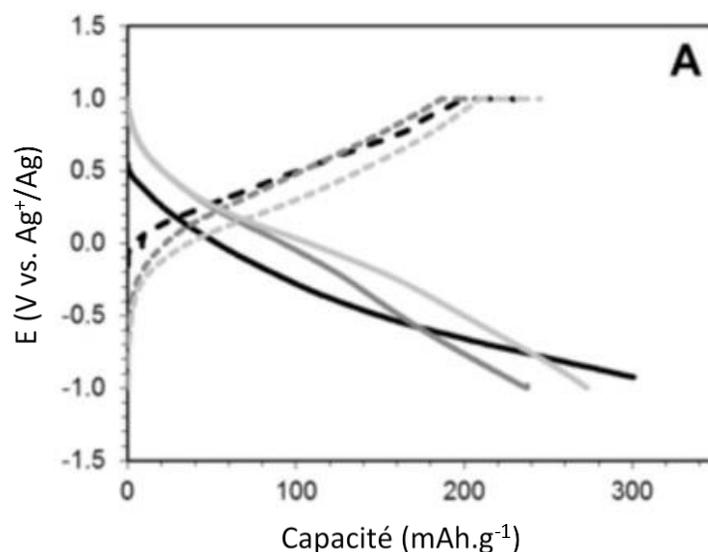


Figure 22. Profils de charge/décharge du matériau V_2O_5 vs. Mg avec référence Ag^+/Ag dans 1M $Mg(ClO_4)_2/AN$ [85]

Les performances en électrochimie face au noir de carbone sont de 60 mAh.g^{-1} ($\sim 0,2$ ion Mg^{2+} inséré) dans le 1^{er} cas et 250 mAh.g^{-1} (~ 1 ion Mg^{2+} inséré) avec l'électrolyte hydraté. L'eau semble donc améliorer les performances mais une analyse RMN du solide met en évidence une insertion réversible des protons dans le matériau V_2O_5 dans le cas de l'électrolyte à 2600 ppm. Ainsi le rôle exact de l'eau dans l'insertion de l'ion Mg^{2+} dans l'oxyde reste encore pour le moment flou.

L'ensemble des tests réalisés sur l'oxyde de vanadium sont récapitulés dans le Tableau 9 . L'oxyde de vanadium souffre des mêmes limitations que les oxydes de manganèse : l'interaction électrostatique magnésium-oxygène ralentit fortement les cinétiques d'insertion. De la même manière, les molécules d'eau, que ce soit dans l'électrolyte ou dans la structure, ont un impact non négligeable sur les performances même si les dernières études évoquent une intercalation du proton réversible qui aurait lieu dans le cas des systèmes hydratées. Dans le cadre de la thèse on concentrera notre étude sur la famille des oxydes de manganèse qui offre une plus grande diversité de structure. De plus le manganèse présente l'avantage d'avoir un coût faible et une faible toxicité en comparaison du vanadium.

Cathode	Electrolyte	Capacité	Potentiel de travail	Référence
$V_2O_5 \cdot xH_2O$ /carbone	1M $Mg(ClO_4)_2/AN$	540 mAh.g ⁻¹ d'après voltampérométrie à 0,1mV.s ⁻¹	[-1V – 0,4V vs. Ag ⁺ /Ag]	[32]
V_2O_5 V_2O_5/C	1M $Mg(ClO_4)_2$ + 1M H ₂ O/AN	170 mAh.g ⁻¹	[-1,4V – 0,5V vs. Ag ⁺ /Ag]	[81]
$V_2O_5 \cdot xH_2O$ xérogel	1M $Mg(ClO_4)_2/AN$	170 mAh.g ⁻¹	[-1,4V – 0,4V vs. Ag ⁺ /Ag]	[82]
$Mg_{0,1}V_2O_5 \cdot x1,8H_2O$ xerogel	1M $Mg(ClO_4)_2/AN$	300 mAh.g ⁻¹ 1 ^{ere} décharge C/10 250 mAh.g ⁻¹ ensuite pendant 7 cycles	[-1V - 1V vs. Ag ⁺ /Ag]	[85]

Tableau 9. Récapitulatif des tests de l'oxyde V_2O_5 en demi pile Mg-Ion dans la littérature

v. Les silicates de structure olivine $MgMSiO_4$ (M=Fe,Mn,Co)

Parmi les derniers matériaux passés en revue, les silicates sont les plus prometteurs (Tableau 10).

Cathode	Electrolyte	Capacité	Potentiel de travail	Référence
$Mg_{1,03}Mn_{0,97}SiO_4$	0,5M $Mg(TFSI)_2/AN$	110 mAh.g ⁻¹ C/20 55°C	[-1,2V – 1,5V vs. Ag ⁺ /Ag]	[87]
$MgFeSiO_4$	0,5M $Mg(TFSI)_2/AN$ 0,5M $Mg(TFSI)_2$ /triglyme	330mAh.g ⁻¹ charge/décharge C/50 55°C 160 mAh.g ⁻¹ charge/décharge C/50 100°C	[-0,9V – 1V vs. Ag ⁺ /Ag]	[88]

Tableau 10. Récapitulatif des matériaux type silicates en demi pile Mg-Ion

Leur charpente polyanionique permet d'atténuer l'électronégativité de l'oxygène lors de l'insertion des cations Mg^{2+} . Ils présentent des capacités théoriques et des potentiels de travail élevés (jusqu'à 4V vs. Mg^{2+}/Mg) qui en font de bons candidats pour des matériaux de cathodes. Néanmoins il n'est pas encore clairement prouvé que l'on ait bien une insertion électrochimique réversible des cations Mg^{2+} dans la structure. Le manque d'électrolyte stable à haut potentiel (> 3V vs. Mg^{2+}/Mg) et la réactivité du Mg métal nous empêche d'accéder aux pleines performances de ces matériaux.

Conclusion

Contrairement au cas du sodium, il est difficile de transposer les connaissances des accumulateurs au lithium aux accumulateurs au magnésium. Alors qu'un sel de lithium ou de sodium dissous dans un mélange de carbonates permet d'obtenir un électrolyte efficace, le magnésium se révèle plus difficile à dissoudre/déposer. Les espèces chimiques les plus efficaces en tant qu'électrolyte se révèlent également extrêmement corrosives ce qui les rend inutilisables pour les matériaux à plus haut potentiel et dans une optique de développement à plus grande échelle. Le meilleur compromis pour l'électrolyte en termes de simplicité de mise en œuvre et de stabilité en corrosion est d'utiliser les sels de magnésium $Mg(ClO_4)_2$ ou $Mg(TFSI)_2$ dissous dans l'acétonitrile. L'acétonitrile a une stabilité jusqu'à 3,2V vs. Mg^{2+}/Mg en oxydation, néanmoins ce solvant n'est pas stable vis-à-vis du Mg métal et forme des espèces à sa surface. Ce manque d'électrolyte stable a en parti limité les études sur les familles de matériaux d'insertion

Ce qui ressort des stratégies engagées est que l'environnement anionique joue un rôle prépondérant à cause des fortes interactions cation Mg^{2+} -anion lors de l'insertion. Les éléments de type sulfure et séléniure semblent donc plus appropriés. Mais c'est la phase de Chevrel qui combine anion faiblement ionique, structure ouverte et constituée de groupements métalliques Mo_6 et conductivité électronique intrinsèque élevée qui reste encore aujourd'hui le matériau d'insertion aux cations Mg^{2+} le plus réversible.

La famille des oxydes fait l'objet de nombreux travaux et les différents polymorphes MnO_2 semblent prometteurs au vu des capacités théoriques. Leur potentiel de travail se situe au-dessus de la phase de Chevrel, mais il n'y a pas de preuve rigoureuse dans l'état de l'art actuel d'un véritable mécanisme d'insertion réversible des ions Mg^{2+} dans ces oxydes.

Les silicates semblent prometteurs également de par leur capacité et leur structure plus stable en magnésium qu'en lithium mais leur potentiel de travail élevé nous empêche à ce jour d'accéder à leur pleine capacité.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons tout d'abord mis au point un système de test fiable et reproductible des matériaux d'insertion pour le magnésium. Cette partie sera décrite dans le chapitre III.

Une fois ce système mis en place, nous avons mené une étude de compréhension complète du mécanisme d'insertion du magnésium dans la phase de Chevrel, matériau de référence pour la technologie Mg-Ion, en réalisant notamment une étude couplée électrochimie / XPS *ex-situ*. Elle sera présentée dans le chapitre IV avec comme but de comprendre les mécanismes à l'œuvre lors de la magnésiation et d'en tirer des pistes pour le développement de nouveaux matériaux pour l'insertion du magnésium.

Le chapitre V sera dédié à l'étude de l'insertion de l'ion Mg^{2+} dans différentes structures de MnO_2 . Il s'agira de mettre en évidence le rôle de la structure mais aussi de l'eau dans l'insertion des cations Mg^{2+} dans le matériau et de prouver rigoureusement par différentes techniques d'analyse l'insertion du cation dans la structure.

Chapitre II : Les techniques expérimentales

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques expérimentales utilisées et se structure en trois parties, les méthodes de synthèses mises en œuvre, les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées et les tests électrochimiques.

1) Techniques de synthèse des matériaux d'électrode

Les voies de synthèses adoptées dans ce travail sont des méthodes usuelles de synthèse de matériaux inorganiques : la synthèse en voie solide en four tubulaire, la synthèse hydrothermale et la synthèse en solution. Deux familles de matériaux d'électrode sont étudiées dans le cadre de cette thèse, les phases de Chevrel et les polymorphes d'oxyde de manganèse.

a. Synthèse en four tubulaire

La synthèse en four tubulaire est la voie de synthèse choisie pour les matériaux dits phase de Chevrel. Le principe consiste à déposer des précurseurs préalablement mélangés dans une nacelle d'alumine et à chauffer ce mélange à une température cible pendant une durée définie sous un flux continu d'argon. La Figure 23 présente le matériel utilisé : la nacelle en alumine et le demi-tube de quartz avec l'entrée et la sortie de gaz.



Figure 23. Nacelle d'alumine et demi tube de quartz utilisé pour la synthèse en four tubulaire

b. Synthèse hydrothermale

La synthèse par voie hydrothermale est une synthèse en milieu aqueux sous pression et température modérées. Elle consiste à dissoudre les réactifs dans l'eau avant de verser le mélange dans une bombe hermétique. La bombe est ensuite placée en étuve à température modérée (<250°C). La pression générée lors de la chauffe permet d'obtenir la phase voulue à température modérée. Cette voie de synthèse a été utilisée pour produire de l'oxyde MnO₂ de structure hollandite.

Les réacteurs utilisés sont des bombes PAAR® de 60 mL avec une enceinte en téflon.

2) Caractérisations des matériaux

a. Analyse de structure

Diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse de la structure d'un matériau. Des rayons X de longueur d'onde λ vont irradier un échantillon constitué de familles de plans cristallin hkl parallèles séparés d'une distance d . Les rayons X sont alors diffractés dans une direction donnée pour chaque famille de plans réticulaire hkl qui vérifie la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Avec n l'ordre de réflexion et θ le demi angle de diffraction.

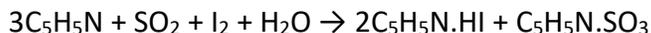
Il en résulte un diffractogramme, avec des pics d'intensités aux angles où la diffraction a eu lieu, caractéristique pour chaque structure cristalline existante. Deux diffractomètres Brüker AXS D8 utilisant une anticathode Cu K α ont été utilisés au cours de la thèse l'un avec un montage θ - θ (porte échantillon fixe) et l'autre en montage θ - 2θ (porte échantillon mobile).

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour l'identification de phase après chaque synthèse de matériau et après insertion électrochimique.

b. Analyse Chimique

Titration de l'eau par la méthode Karl-Fisher

La méthode Karl-Fisher est une technique de titration chimique de l'eau dans un liquide. La méthode consiste à injecter un volume connu de liquide à titrer dans une solution de pyridine (C_5H_5N), dioxyde de soufre SO_2 et d'iode dans le méthanol. L'eau réagit alors suivant la réaction :



Un suivi ampérométrique calcule alors la quantité de molécules d'eau ayant réagi et donne ainsi la concentration en eau dans l'échantillon. Cette technique a été utilisée pour mesurer la teneur en eau dans nos électrolytes. L'appareil utilisé est *l'Aquamax KF plus* de GRScientific®.

L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une mesure de la variation de masse d'un échantillon selon la température. Cela permet de déterminer la proportion d'éléments volatils dans le matériau comme le taux d'hydratation. Mais également de déterminer les températures d'oxydation ou de transition de phase si elle est accompagnée d'une variation de masse. La thermo-balance utilisée est le modèle SETSYS® du fabricant SETARAM®.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le principe de la spectroscopie RMN consiste à utiliser un champ magnétique statique extérieur B_0 qui permet d'orienter des spins nucléaires magnétiques de l'échantillon conduisant à une aimantation M_0 parallèle aux champs magnétique B_0 . En appliquant une onde de radiofréquence le système est perturbé et conduit à une rotation de l'aimantation M_0 : on observe alors le retour de M_0 à l'équilibre.

Les atomes observés ne sont pas isolés mais entourés d'autres atomes avec des cortèges d'électrons distincts. Afin de comparer les fréquences de résonances d'un spectromètre à l'autre on utilise le rapport des fréquences de résonance sur les fréquences des déplacements chimiques, ce qui nous donne une échelle en parties par million (ppm).

Ces valeurs en ppm sont caractéristiques de l'environnement chimique et structural des noyaux étudiés. Par cette technique, on peut donc, pour un noyau donné, préciser la nature chimique de ses voisins les plus proches et les différents modes de coordination présents.

Lorsque l'on travaille avec des échantillons liquides, le mouvement rapide des molécules permet d'obtenir des résonances fines. En RMN du solide sur poudre, ce n'est pas le cas. Pour pallier à ce problème, l'échantillon doit être mis en rotation rapide avec une inclinaison de 54.74° par rapport à la direction du champ magnétique B_0 : on parle de rotation à l'angle magique [89].

Le spectromètre utilisé est le modèle Bruker® 500 opérant à un champ magnétique de 11.7 T. Pour ce champ magnétique, la fréquence de résonance des ^1H appliquée a été de 500 MHz. Une sonde dédiée à la RMN en phase solide a été utilisée avec des rotors en zircone de 4 mm de diamètre dans lesquels des « inserts » (tubes étanches contenant la poudre à analyser) en polychlorotrifluoroéthylène peuvent être introduits.

La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à une référence. Dans notre cas pour la RMN du proton nous avons utilisé de l'éthanol pur comme référence.

c. Analyse de morphologie et de surface

Mesure de surface développée par adsorption d'azote

Les surfaces développées de nos matériaux ont été mesurées par adsorption d'azote. Cette mesure s'appuie sur le phénomène d'adsorption des molécules d'azote à la surface d'un échantillon créant des liaisons Van der Waals. En connaissant le volume d'une molécule d'azote, le nombre total de molécules peut être calculé et il est alors possible d'en déduire la surface totale de l'échantillon. L'isotherme d'adsorption permet de déterminer la surface spécifique en passant notamment par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par Microscope électronique à balayage est une observation de la topologie de surface d'un matériau avec des résolutions jusqu'à 5 nm.

Un faisceau d'électron primaire excite la surface d'un matériau afin de collecter à l'aide d'un détecteur les électrons émis et les retranscrire en image de la surface. Plusieurs types d'électrons sont émis :

- Les électrons secondaires qui sont des électrons de l'échantillon excités par le flux d'électron primaire par interactions inélastiques et éjectés de l'échantillon
- Les électrons rétrodiffusés sont excités par interactions élastiques et sont les plus énergétiques

Les électrons secondaires et rétrodiffusés, donnent des informations différentes et complémentaires sur l'échantillon. Les électrons secondaires renseignent sur le contraste topographique, c'est-à-dire sur l'état de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés donnent, quant à eux, des informations sur le contraste chimique. Cette technique nous permet ici d'observer la forme et la taille des particules de matériau de cathode synthétisée. L'appareil utilisé est le microscope LEO 1530 FE-SEM équipé avec un canon à champs d'électron.

La spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X est la méthode de caractérisation majeure utilisée au cours de cette thèse. Elle a été réalisée sur des électrodes à différents états de charge afin de mettre en évidence les processus d'oxydoréduction en jeu au sein de l'électrode lors de la magnésiation/démagnésiation et nous a permis d'ébaucher un mécanisme de transfert de charge dans le matériau d'électrode

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS), occupe parmi les techniques modernes d'étude de la matière une place unique par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle apporte. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50Å) ce qui peut représenter un avantage ou un inconvénient selon les cas. Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence ou des spectres de seconde ionisation appelés transitions Auger.

Une description détaillée de la théorie et l'instrumentation XPS sera reportée dans l'Annexe 1.

Le principe consiste à exciter la surface à l'aide d'un faisceau de rayons X et de collecter les électrons émis en retour. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à l'énergie de liaison E_l ou potentiel d'ionisation par la relation :

$$h\nu + E_n^k(N) = E_n^k(N - 1) + E_{cin}(k)$$

D'où

$$E_l = E_n^k(N - 1) - E_n^k(N) = h\nu - E_{cin}(k)$$

E_l et E_f étant les énergies du système dans les états fondamentaux initiaux (neutre à N électrons) et finaux (ionisé à $N-1$ électrons). Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison. D'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides.

On distingue généralement les potentiels d'ionisation de cœur (~ 30 à 1000 eV) et de valence (~ 0 à 30 eV). L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement chimique des atomes. La notion de déplacement chimique (ou variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée) peut être appréhendée sachant que pour une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Or, extraire un électron d'un environnement enrichi en électrons requiert moins d'énergie, l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome le plus électronégatif est donc augmentée, par suite le pic de cœur correspondant apparaît sur le spectre à une énergie de liaison plus basse.

De telles considérations ont conduit au modèle des charges électrostatiques qui exprime une corrélation entre la variation d'énergie de liaison et la charge de l'atome A ionisé. Il faut toutefois noter que trois facteurs peuvent perturber de telles corrélations :

- Le potentiel électrostatique associé à la distribution de charge sur les atomes voisins du site ionisé.
- Les effets d'état final liés à la réorganisation du cortège électronique suite à l'éjection du photoélectron.
- Les différences de fonction de travail.

De façon globale et sur la base de références, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques...

La mesure de l'intensité des pics de cœur XPS (surface), la connaissance des sections efficaces de photo-ionisation et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire de surface d'un matériau.

L'analyse des spectres de valence et des transitions Auger, bien que moins courante que celle des pics de cœur, n'en est pas moins riche d'informations. Les spectres de valence correspondent à la visualisation expérimentale des densités électroniques occupées et sont ainsi susceptibles de renseigner sur la nature des liaisons chimiques et les interactions interatomiques. Les spectres associés aux transitions Auger sont le résultat d'un processus mettant en jeu un électron d'une orbitale plus externe comblant la lacune électronique laissée par le photoélectron et qui communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion. Les transitions Auger sont en général désignées par les niveaux d'énergie impliqués dans l'émission Auger précédés du symbole de l'élément en question (KLL, LMM, MNN etc.). Lorsque le niveau électronique évoqué se trouve dans la bande de valence, il sera souvent noté V (par exemple O KLL ou Si LVV). Leur position dépend de l'énergie cinétique de l'électron Auger et varie selon l'environnement chimique dans lequel l'atome se trouve. L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$). Ainsi les spectres Auger, décrivent le system électronique dans un état final doublement ionisé à partir de l'énergie cinétique de l'électron Auger mettant en jeu les niveaux XYZ suivant la relation algébrique :

$$E_k(XYZ) \approx E_l(X) - E_l(Y) - E_l(Z)$$

Où, $E_i(X)$, $E_i(Y)$ et $E_i(Z)$ sont les énergies de liaison des niveaux X, Y et Z impliqués dans le processus Auger. Cette équation ne prend pas en compte les contributions des énergies d'interactions entre les lacunes électroniques dans les niveaux Y et Z ainsi que les relaxations interatomiques et extra-atomiques. Etant donné que l'énergie de liaison (et effet de relaxation) dépend de l'environnement chimique de l'atome sondé, le changement de l'énergie cinétique des électrons Auger peut informer sur les variations de l'environnement chimique des atomes (le shift en énergie cinétique des électrons Auger est de quelques eV).

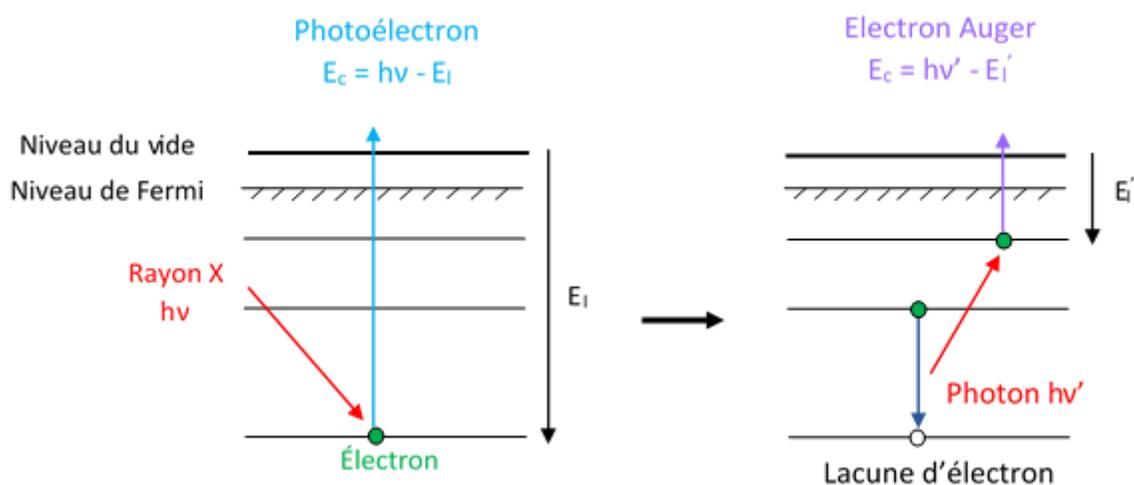


Figure 24. Principe d'émission du photoélectron et de l'électron Auger

Le spectromètre XPS utilisé dans ces travaux est un PHI *VersaProbe*® II (Figure 25).



Figure 25. Photo du spectromètre *VersaProbe*® II

3) Tests électrochimiques

a. Préparation des électrodes

Formulation d'encre et enduction

La formulation d'une encre consiste à mélanger le matériau actif d'électrode avec du carbone pour la conduction électronique et du liant pour la tenue mécanique le tout dans un solvant. Un bon mélange est très important pour optimiser au maximum la percolation électronique de l'électrode.

Deux types de formulation ont été utilisés : la formulation utilisant le liant polyfluorure de vinylidène (PVdF) et une autre utilisant le polytétrafluoroéthylène (PTFE). La formulation PVdF utilise le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) capable de dissoudre le liant polymère. C'est la voie de formulation classique pour préparer des électrodes. La formulation PTFE consiste à faire une pâte avec le PTFE, le matériau actif et le carbone dans un mélange eau/éthanol. Cette voie est utilisée pour réaliser des électrodes autosupportées (sans feuillard aluminium) ou des électrodes avec un fort grammage que l'on ne peut pas obtenir en voie PVdF.

Protocole de la formulation PVdF

Le matériau actif est formulé avec du carbone Super P[®] pour la conduction électronique et le liant polymère PVdF pour la tenue mécanique. Les masses de matériau actif et de carbone sont précisément pesées sur une balance *Quantos*[®]. Les poudres sont ensuite broyées à la main à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate dans le cyclohexane. Après évaporation du solvant une solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) contenant 12% de PVdF est ajoutée dans les proportions définies. Du solvant NMP peut être rajouté par la suite afin d'ajuster la viscosité de l'encre obtenue. L'encre est ensuite enduite sur un feuillard aluminium d'épaisseur (20 µm) à l'aide d'une racle réglable, à une épaisseur de 100 µm. L'enduction est finalement placée dans une étuve à 60°C pendant 24h pour évaporer le solvant NMP.

Protocole de la formulation PTFE

Cette formulation a notamment été réalisée pour les matériaux MnO_2 afin d'augmenter la quantité de matériau actif par unité de surface et obtenir un meilleur signal de DRX de l'électrode. Le liant polymère PVdF est alors remplacé par un liant polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le solvant devient un mélange eau/éthanol. La pâte obtenue est étalée sous la forme d'un ruban à l'aide d'une spatule puis enroulée sur elle-même avant d'être écrasée et étalée à nouveau. L'opération est répétée plusieurs fois pendant 20 min jusqu'à ce qu'une bonne partie de solvant soit évaporée et que la pâte ne soit plus collante. La pâte est alors étalée sur un feuillard aluminium à l'aide d'un cylindre de manière à avoir le plus de surface possible et l'électrode la plus fine possible. L'enduction est enfin placée en étuve à 60 °C pendant 24h.

Des électrodes de diamètre 16, 14, 10 ou 8 mm sont poinçonnées sur l'enduction sèche, puis calandrées dans une presse à une pression d'une tonne pendant quelques secondes.

b. Systèmes de tests électrochimiques

Les piles boutons

La pile bouton est constituée de nombreux éléments positionnés dans un ordre précis lors du montage tel qu'indiqué en Figure 26.

Pour commencer, un joint souple en polymère est inséré sur le grand capot en acier inoxydable pour éviter les courts-circuits. L'électrode composite est ensuite déposée puis couverte par un séparateur Viledon® qui joue le rôle de réservoir d'électrolyte. Dans le cas d'une pile bouton à 3 électrodes une languette d'aluminium sur laquelle a été enroulé un film polymère isolant et à l'extrémité de laquelle se trouve un morceau de Mg métal (99,9% GalliumSource®) est positionnée à ce moment-là : il s'agit de l'électrode de référence. Un séparateur polymère *Celgard*® qui sert ici à isoler l'électrode de référence du pôle négatif est placé par-dessus. Un volume de 150 μL d'électrolyte est injecté pour bien imbiber les séparateurs avant de déposer un morceau de feuille de Mg métal au pôle négatif. La pile se termine en déposant une cale en acier inoxydable sur le magnésium métal puis un ressort avant de serrer la pile avec le petit capot en acier inoxydable pour la fermer hermétiquement.

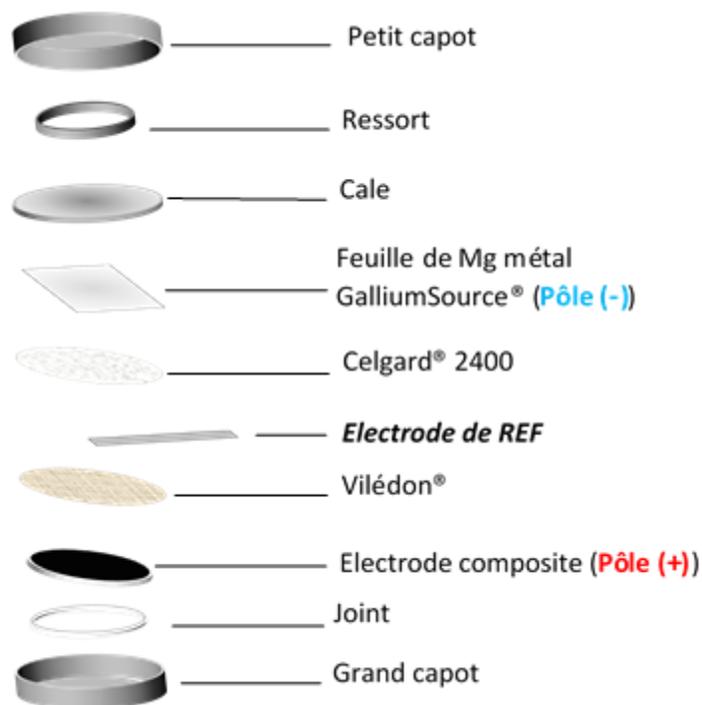


Figure 26. Schéma de montage d'une pile bouton 3 électrodes

Les piles bouton deux électrodes sont montées de la même manière à la différence qu'il n'y a pas de languette d'aluminium. Lors du branchement la référence est prise sur l'électrode négative.

Protocole de démontage et de transfert des électrodes en cellule étanche

En fin de vie, certaines piles sont démontées afin d'analyser l'électrode après cyclage (analyse *ex-situ*). Sous atmosphère inerte ($O_2 < 0,1\text{ppm}$ et $H_2O < 0,1\text{ ppm}$), les piles sont ouvertes à l'aide d'une dé-sertisseuse. L'électrode est récupérée, rincée plusieurs fois dans le solvant acétonitrile puis laissée à sécher en boîte à gant avant d'être ensuite utilisée pour des analyses *ex-situ* (DRX, XPS ou MEB). Dans le cas des analyses XPS on utilise une valise de transfert (Figure 27) pour éviter tout contact avec l'air des échantillons.



Figure 27. Valise de transfert pour analyses XPS et porte échantillon associé

La cellule électrochimique 3 électrodes

Lorsque les caractérisations ne sont pas faites en système pile bouton, une cellule électrochimique à trois électrodes est utilisée. Elle est constituée d'un réservoir d'électrolyte en verre, d'un couvercle en téflon percé de trois trous pour laisser passer les trois électrodes comme illustré sur la Figure 28.

L'électrode de travail est constituée d'une tige en acier inoxydable à l'extrémité de laquelle est attaché un morceau d'électrode composite. La contre électrode se compose de la même tige d'acier au bout de laquelle est placée une feuille de Mg métal. L'électrode de référence est un fil d'argent protégé par une double jonction avec une 1^{ère} allonge contenant une solution de 0,01M AgNO_3 + 0,1M de tétra-butyle ammonium phosphate (TBAP) dans l'acétonitrile isolée par un fritté et une 2^{ème} allonge contenant l'électrolyte du réservoir. [90] Les trois électrodes sont positionnées les plus proches possibles les unes des autres sans se toucher et immergées dans l'électrolyte. Diverses caractérisations électrochimiques sont réalisées ensuite telles que la voltampérométrie cyclique et le cyclage galvanostatique.

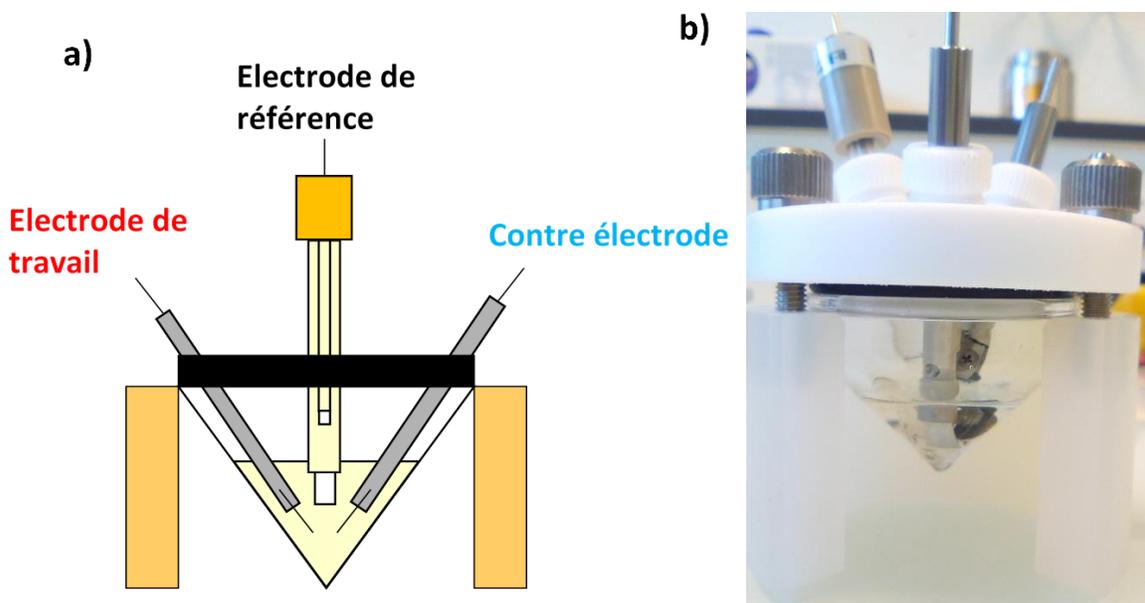


Figure 28. a) Schéma de principe de la cellule électrochimique à trois électrodes et b) photo de la cellule

c. Tests électrochimiques

Les diverses caractérisations électrochimiques présentées ici permettent d'obtenir de nombreuses informations sur les matériaux d'insertion telles que leur capacité d'insertion et de désinsertion en cyclage et leur comportement dynamique comme les coefficients de diffusion du cation Mg^{2+} dans leur structure.

La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage en potentiel linéaire sur une électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique est appliquée à un système 3 électrodes : électrode de travail, contre électrode et électrode de référence. Le balayage en potentiel met en évidence les réactions électrochimiques qui ont lieu au sein de l'électrode de travail à un potentiel précis. Cela permet de vérifier la réversibilité d'un phénomène électrochimique et sa polarisation. Pour une réaction d'oxydation un courant positif est mesuré à l'électrode de travail, pour une réaction de réduction un courant négatif est mesuré à l'électrode de travail.

La vitesse de balayage en potentiel est de l'ordre de quelques dizaines de millivolts par seconde pour caractériser des réactions à cinétiques rapides telles que le dépôt/dissolution du Mg métal (Figure 29 a) et de quelques microvolts par seconde pour des réactions lentes comme l'insertion/désinsertion de Mg^{2+} dans un matériau (Figure 29 b). Le choix des électrodes est différent selon la caractérisation : pour étudier le dépôt ou la dissolution de Mg métal dans un électrolyte un disque de platine est utilisé en électrode de travail, une contre électrode en Mg métal et une référence en Mg métal. Dans le cas d'une insertion de Mg^{2+} dans un matériau d'électrode positive, l'électrode de travail sera constituée de ce matériau, la contre électrode et l'électrode de référence en Mg métal. Classiquement le voltampérogramme est obtenu en traçant l'évolution du courant au sein de l'électrode de travail en fonction du potentiel imposé.

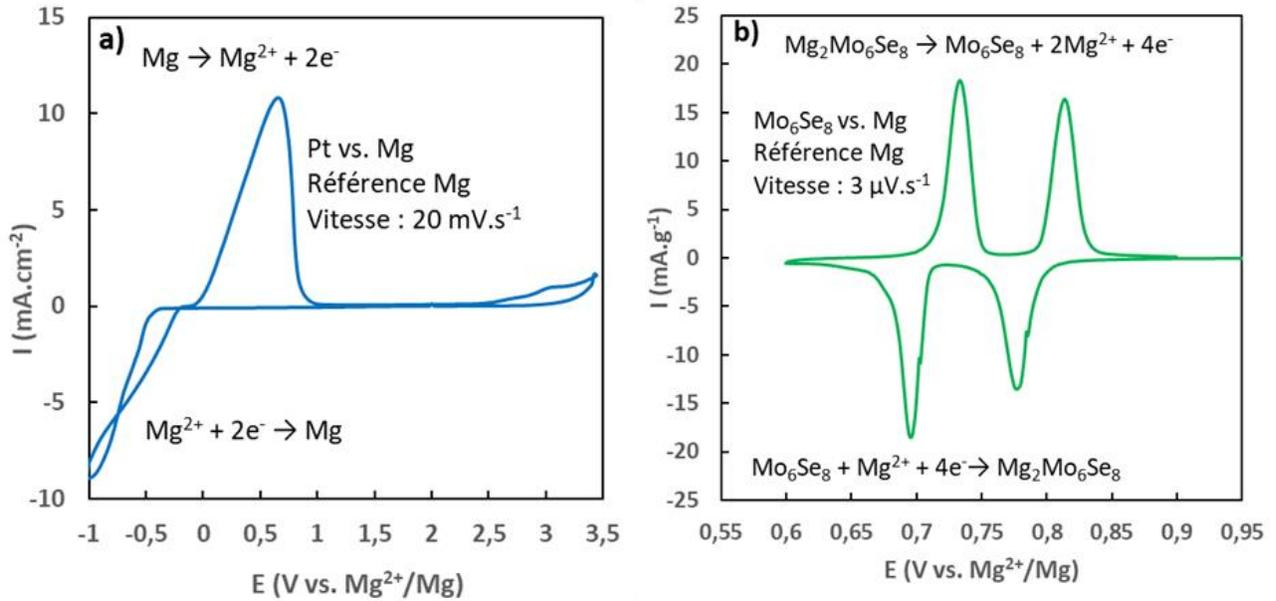


Figure 29. a) Voltampérométrie sur électrode de Pt caractérisant le dépôt et la dissolution de Mg métal dans l'électrolyte 2) Voltampérométrie sur électrode Mo₆Se₈ mettant en évidence l'insertion et la désinsertion de Mg^{2+} dans le matériau

L'évolution des courants de pic en voltampérométrie en fonction de la vitesse de balayage est guidée par la diffusion des ions Mg^{2+} dans le matériau. Ainsi l'équation de Randles-Sevcik (Équation 1) nous donne l'expression du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage :

$$\text{Équation 1.} \quad I_{pic} = 0,4463nFA\Delta C \left(\frac{nFv_bD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- n le nombre d'électrons échangés pour chaque pic égal à 2 dans notre cas
- F la constante de Faraday égale à 96500 C.mol⁻¹
- A la surface d'électrode en cm²
- ΔC la variation de concentration d'ion Mg²⁺ dans une maille de matériau en mol.cm⁻³
- v_b la vitesse de balayage en V.s⁻¹
- D le coefficient de diffusion en cm².s⁻¹
- R la constante des gaz parfait égale 8,314 J. K⁻¹.mol⁻¹
- T la température qui est de 328,15 K

Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à réaliser un ou plusieurs cycles charge – décharge à courant constant. Pour réaliser une charge, un courant positif est imposé : le potentiel de l'électrode positive va augmenter jusqu'à une valeur limite appelée tension de coupure haute où le matériau est considéré comme chargé. Pour réaliser une décharge, un courant négatif est imposé : le potentiel diminue jusqu'à atteindre la tension de coupure basse (Figure 30 a).

La capacité théorique massique d'un matériau est calculée d'après l'Équation 2 suivante :

$$\text{Équation 2.} \quad C_{\text{théorique massique}} = \frac{1}{3,6} \frac{n_e F}{M}$$

- n_e le nombre d'électrons échangés
- F la constante de Faraday arrondie à 96500 C
- M la masse molaire de matériau en g.mol⁻¹
- $C_{\text{théorique massique}}$ la capacité du matériau en mAh.g⁻¹

La capacité théorique de chaque pile est calculée d'après l'Équation 3:

Équation 3. $C_{théorique} = C_{théorique\ massique} m_{matériau\ actif}$

- $C_{théorique\ massique}$ en mAh.g⁻¹
- $m_{matériau\ actif}$ en g
- $C_{théorique}$ en mAh

Plus la valeur de courant imposée est élevée plus le cycle de charge/décharge se fera rapidement. Classiquement le régime est noté C/n avec C la capacité théorique de la pile en mAh et n le temps de charge/décharge en h, le courant imposé est alors calculé en faisant la division. La Figure 30 présente les courbes de décharges et charges d'un matériau de cathode en pile bouton avec le temps.

La capacité effective mesurée lors du cyclage galvanostatique est calculée comme suit :

Équation 4. $C_{effective} = I \Delta t$

- I le courant imposé
- Δt le temps où le courant est imposé jusqu'à ce que la tension de coupure soit atteinte
- $C_{effective}$ la capacité réelle du matériau en mAh

A partir de cette valeur de capacité effective on peut en déduire le taux d'insertion x d'ions insérés et désinsérés dans la structure :

Équation 5. $x = \frac{C_{effective}}{\frac{C_{théorique}}{x_{max\ théorique}}}$

- $C_{effective}$ la capacité réelle mesurée du matériau
- $C_{théorique}$ la capacité théorique du matériau
- $x_{max\ théorique}$ le nombre d'ions maximum inséré théoriquement dans la structure

La Figure 30 b présente la courbe de décharge charge tracée cette fois en fonction du taux d'insertion.

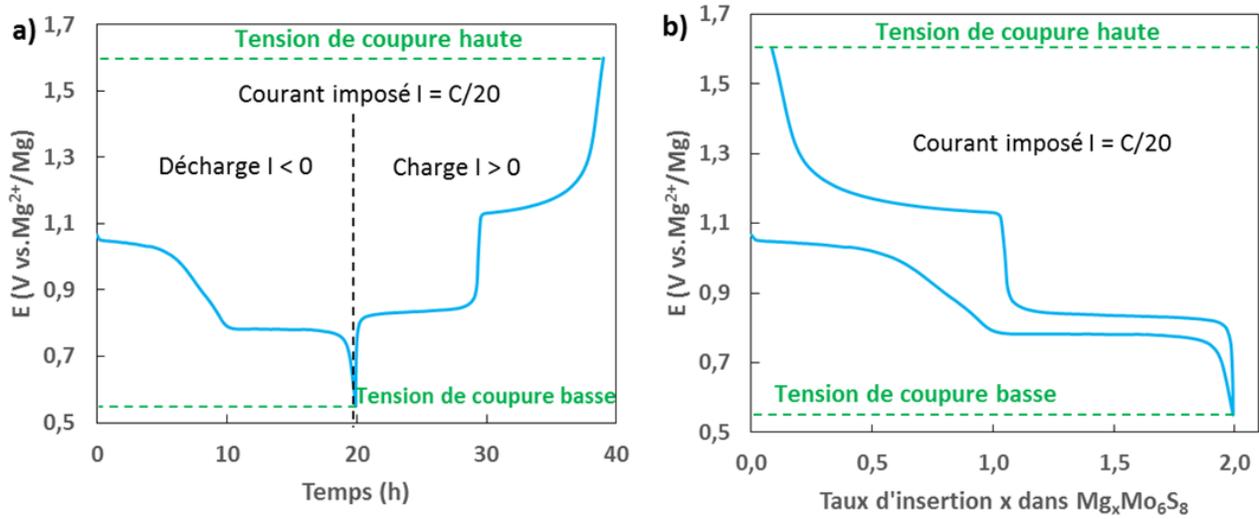


Figure 30. a) courbe de décharge/charge galvanostatique en temps b) même courbe tracée en taux d'insertion de Mg^{2+}

Tests potentiostatiques

Des mesures de courant de corrosion ont été réalisées en conditions potentiostatiques (Figure 31).

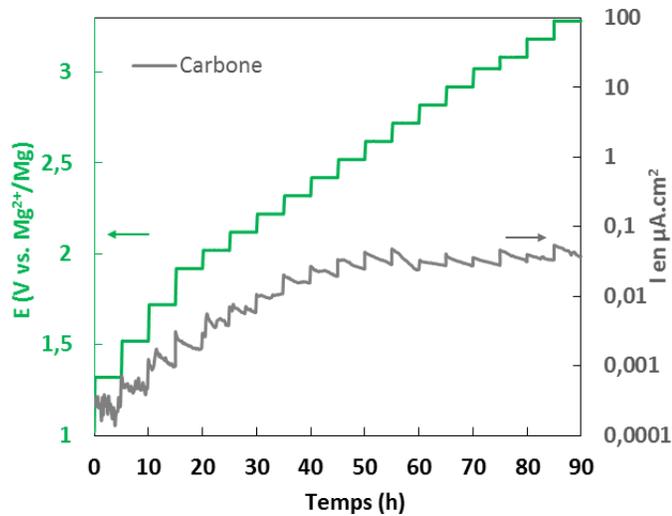


Figure 31. Evolution du potentiel imposé à l'électrode positive et réponse associée en courant dans le cas du collecteur de carbone

La Figure 31 décrit la variation de potentiel de l'électrode positive et la réponse en courant de l'électrode positive avec le temps. Le protocole de test est le suivant. Un incrément de potentiel est appliqué pendant 5h à l'électrode positive et le signal de sortie mesuré est le courant engendré à l'électrode. Le potentiel est ensuite à nouveau incrémenté jusqu'à atteindre une valeur de courant limite ou une valeur de potentiel maximum.

La technique de titration potentiostatique intermittente (PITT)

La technique de titration potentiostatique intermittente, appelée *Potentiostatic Intermittent Titration Technique* en anglais ou PITT [91][92], est une technique de caractérisation dynamique du matériau d'électrode qui donne des informations sur les cinétiques de réactions et la thermodynamique comme les coefficients de diffusion des ions dans le matériau (Figure 32).

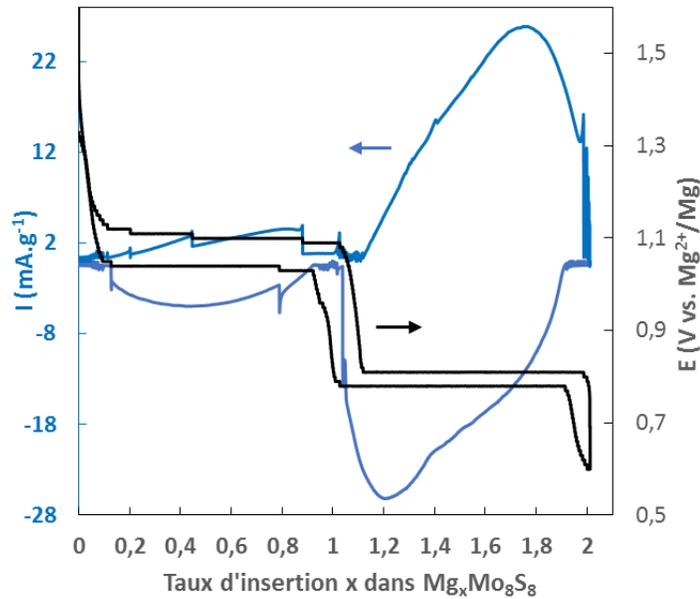


Figure 32. Incréments de potentiel imposés et réponses en courant de l'électrode avec le taux d'insertion x

Le principe consiste à imposer un incrément de potentiel ΔE de 10 mV dans notre cas. La réponse en courant est guidée par la diffusion des ions dans le matériau, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint dans l'électrode le courant tend vers 0. Un nouvel incrément de potentiel est alors imposé dès que la valeur de courant descend en dessous d'une valeur limite. Nous avons considéré que pour une valeur de courant en dessous de $C/100$ l'équilibre thermodynamique est atteint.

L'évolution de la réponse en courant avec le temps est caractéristique du mécanisme mis en jeu lors de l'insertion/désinsertion. Dans le cas d'une solution solide le courant suit une décroissance exponentielle avec le temps. Pour un matériau biphasique le courant suit une évolution en forme de cloche Figure 32, la cinétique étant limitée par l'aire de l'interface entre les deux phases en présence.

Les coefficients de diffusion des ions dans le matériau peuvent alors être déterminés grâce à l'équation de Cottrell basée sur la 2^{de} loi de diffusion de Fick [91](Équation 6) :

$$\text{Équation 6.} \quad \frac{l^2}{D} = \left(\frac{C_{int}}{\pi^{1/2} I t^{1/2}(E) / \Delta E} \right)^2$$

- l la dimension caractéristique en cm
- D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- C_{int} en $\text{C} \cdot \text{V}^{-1}$ est le ratio entre la capacité échangée pendant le palier de potentiel et l'incrément de potentiel
- $I t^{1/2}(E)$ en $\text{A} \cdot \text{s}^{0,5}$ est la valeur de $I t^{1/2}$ à l'extremum pendant le palier de potentiel
- ΔE est l'incrément de potentiel en V.

A titre d'exemple, l'évolution du paramètre $I t^{1/2}(E)$ est tracée en fonction de $\log(t)$ pendant le pallier de potentiel $E = 0,81 \text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$ (Figure 33) dans le cas de Mo_6S_8 .

L'évolution du paramètre de Cottrell fait apparaitre trois domaines. Le domaine aux temps courts traduit la limitation de la réponse par les cinétiques de réaction et la chute ohmique. Aux temps longs la diminution rapide du paramètre est liée à la limitation par la diffusion des ions. L'extremum donne alors la valeur du paramètre pour laquelle l'équation de Cottrell est valide.

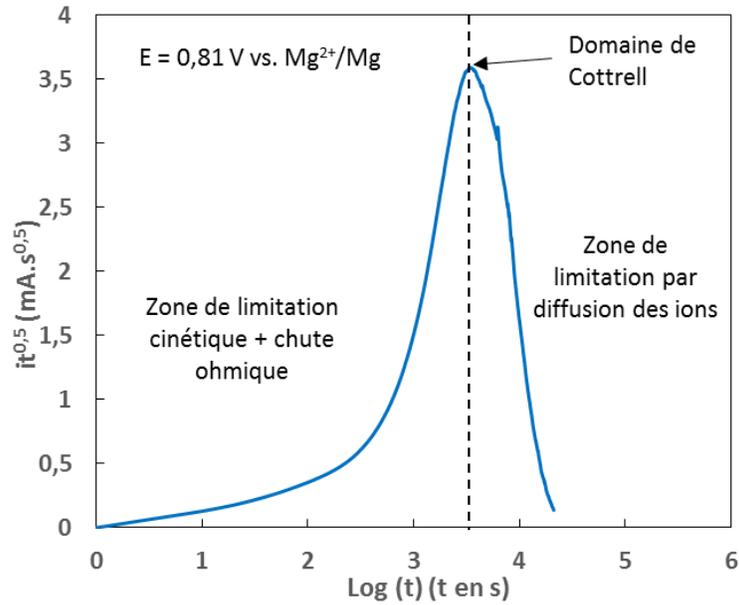


Figure 33. Evolution du paramètre de Cottrell $it^{0.5}$ avec $\log(t)$

La technique de titration galvanostatique intermittente (GITT)

La technique de titration galvanostatique intermittente, ou Galvanostatic Intermittent Titration Technique en anglais (GITT) [93], est une technique qui permet d'accéder aux potentiels d'équilibre du matériau suivant le taux d'insertion mais également aux cinétiques d'insertion des ions (Figure 34).

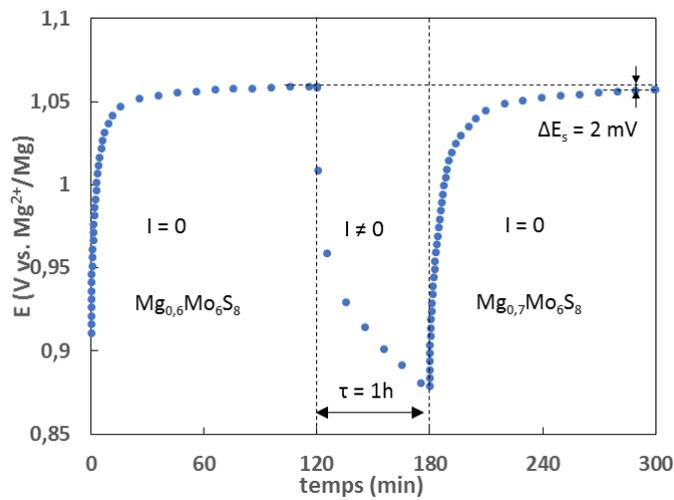


Figure 34. Réponse en potentiel du matériau d'électrode en GITT

La technique consiste à imposer un courant de décharge ou de charge à régime lent (dans notre cas $C/20$) pendant 1h suivi d'un repos jusqu'à stabilisation du potentiel. Le courant imposé a engendré un gradient de concentration dans le matériau qui est éliminé par diffusion des ions dans le matériau lors de la relaxation. La réponse en sortie est la variation de potentiel durant cette période (Figure 34). Lors de la période de relaxation le potentiel évolue jusqu'à son potentiel d'équilibre thermodynamique. Ainsi cette technique permet de mettre en évidence le potentiel d'équilibre des différents processus électrochimiques.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique au sens large du terme consiste à imposer une oscillation en courant ou en potentiel au système. Le signal de sortie mesuré est alors la réponse en potentiel ou en courant respectivement. Dans notre cas il s'agira d'imposer des oscillations sinusoïdales en potentiel de quelques millivolts centrées sur une valeur de potentiel où le système est à l'état stationnaire : on parle alors de spectroscopie d'impédance électrochimique en potentiel (PEIS pour l'acronyme anglais).

L'impédance d'une batterie s'exprime d'après la formule :

$$\text{Équation 7.} \quad U = U_0 + Z \cdot I$$

L'impédance Z^* est sensible aux cinétiques de chaque phénomène électrochimique ayant lieu. La technique permet alors de découpler chaque contribution électrochimique mises en jeu de par leur cinétique. L'impédance est représentée selon le diagramme de Nyquist : la partie réelle en abscisse et l'opposée de la partie imaginaire en ordonnée dans un repéré orthonormé (Figure 35).

Le diagramme de Nyquist est interprété par l'intermédiaire d'un circuit équivalent électrique. Ce circuit est composé de plusieurs éléments tels que des résistances, des condensateurs, des bobines et d'autres éléments plus complexes comme le *Constant Phase Element* (CPE). Le CPE est notamment utilisé lorsque le diagramme de Nyquist présente un arc de cercle déphasé, le diamètre forme alors un angle φ avec l'abscisse.

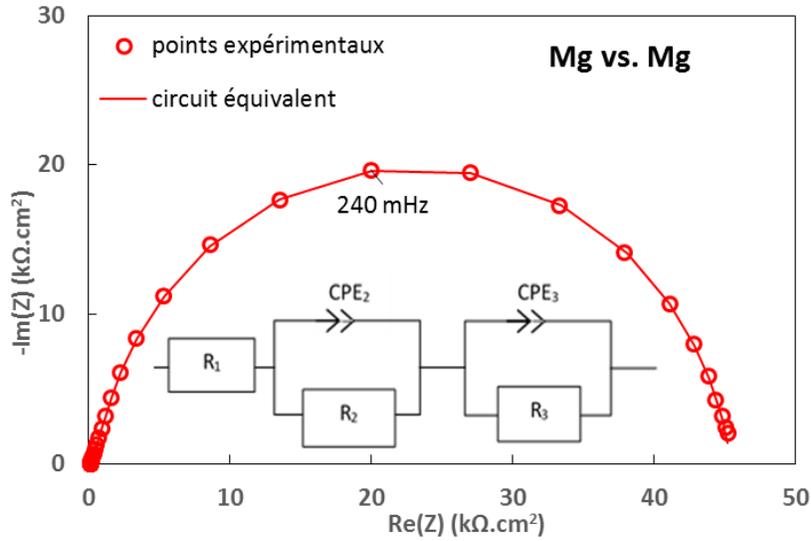


Figure 35. Diagramme de Nyquist d'une pile Mg vs. Mg et son circuit équivalent

Il caractérise ici les inhomogénéités de surface à l'électrode de travail, plus le paramètre α est proche de 1 et plus le comportement du CPE est proche d'un condensateur parfait.

Le Tableau 11 donne les paramètres caractéristiques des éléments les plus simples utilisés dans les circuits équivalents. Le premier point obtenu à haute fréquence est une résistance pure (R_1) associée à la résistivité de l'électrolyte et des connectiques. L'arc de cercle observé ensuite donne la résistance de transfert de charge à l'interface des électrodes ($R_2 + R_3$).

Élément	Paramètres caractéristiques
Résistance	R en Ω
Condensateur	Capacité en μF
CPE	Pseudo capacité en $\mu\text{F}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$ avec $0 < \alpha < 1$

Tableau 11. Paramètres caractéristiques des éléments d'un circuit équivalent

La spectroscopie d'impédance est effectuée au moyen d'un potentiostat VMP de Biologic® piloté par le logiciel EC-LAB. La fréquence des oscillations varie de 200 kHz à 5 mHz avec une amplitude de 5 mV.

**Chapitre III : Caractérisations
des électrolytes et du
comportement du magnésium
métal vis-à-vis de ces
électrolytes**

Introduction :

Comme explicité dans le chapitre I, l'électrolyte est un des verrous majeurs de la technologie Mg-Ion. En effet, la forte réactivité de Mg métal avec les solvants de type carbonate entraîne la formation, en surface, d'espèces de type MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃ ou encore Mg(N=C=CH₂)₂ [31]. Contrairement au cas du Li métal, cette couche passive est une mauvaise conductrice des ions Mg²⁺. Lors de la dissolution du magnésium en oxydation, il est donc nécessaire de rompre d'abord cette interface isolante ce qui conduit à une forte surtension. De plus lors de la réduction, cette interface tend à se reformer, ce qui entre en compétition avec le dépôt de Mg métal.

La démarche mise en œuvre dans cette thèse a été de sélectionner trois des électrolytes les plus utilisés dans la littérature : (Mg(ClO₄)₂ 1M dans l'acétonitrile, Mg(TFSI)₂ 0,5M dans l'acétonitrile et (PhMgCl)₂-AlCl₃ 0,4M dans le tétrahydrofuran), et de les caractériser afin de déterminer lequel est le plus adapté pour le test de nos matériaux d'électrode positive.

Après description des protocoles de synthèses, le chapitre décrit l'ensemble des caractérisations électrochimiques et des analyses menées afin de sélectionner le meilleur électrolyte pour la suite de la thèse. Il s'agira notamment de caractériser la capacité de nos électrolytes à dissoudre et déposer le Mg métal, de mettre en évidence la réactivité entre électrolyte et Mg métal et enfin de déterminer leurs limites de stabilité.

L'impact de la configuration de la cellule de test (nombre d'électrodes, nature de l'électrode de référence, nature des collecteurs de courant, température) sera également étudié pour déterminer les meilleures conditions pour mener les tests électrochimiques lors de cette thèse.

1) Protocoles de synthèse des électrolytes

a. Sels de magnésium dissous dans l'acétonitrile

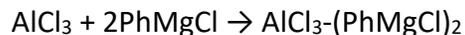
La synthèse des électrolytes de type sels de magnésium dissous dans le solvant se déroule comme suit :

Le sel $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (Sigma-Aldrich, 99,9%) (ou $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ (Solvionic, 99,9%)) est préalablement séché sous vide primaire à 100°C en büchi pendant 24h avant d'être manipulé en boîte à gants. Sous atmosphère inerte, le sel est pesé puis dissous dans l'acétonitrile. La solution ainsi préparée est versée dans un flacon d'électrolyte préalablement rempli au tiers de son volume de billes de tamis moléculaire de taille 3\AA . Le tamis va permettre d'absorber l'eau éventuellement présente dans la solution. La concentration cible de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile est de $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le sel $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ dissous.

b. Electrolyte organomagnésien All Phenyl Complex (APC)

La synthèse de l'électrolyte à base d'organomagnésien APC a lieu comme suit :

Les précurseurs sont constitués d'une poudre d' AlCl_3 (Sigma-Aldrich, 99,9% stocké sous atmosphère inerte) et d'une solution PhMgCl à $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dissous dans le THF (Sigma-Aldrich, 99,9% stocké sous atmosphère inerte). En boîte à gants sous argon, le sel AlCl_3 est pesé puis ajouté à la solution de PhMgCl . Le THF (Sigma Aldrich, 99,9%) est ajouté et la solution est agitée à l'aide d'un barreau aimanté pendant 24h. La solution est ensuite transférée dans un flacon d'électrolyte préalablement rempli au tiers de son volume de billes de tamis moléculaire de taille 3\AA . En raison de l'instabilité du précurseur PhMgCl à la lumière, la fiole jaugée et le flacon d'électrolyte utilisés sont opaques. L'électrolyte est produit par réaction dans le tétrahydrofuran entre l'organomagnésien PhMgCl et la base de Lewis AlCl_3 selon la réaction :



Communément noté $\text{AlCl}_3 - (\text{PhMgCl})_2$, l'électrolyte est en fait constitué de complexes ioniques en solution dans le THF tels que MgCl^+ , AlPh_4^- , Mg_2Cl_2 et Al_2Cl_6 . La concentration de $\text{AlCl}_3\text{-(PhMgCl)}_2$ dissous dans le tétrahydrofuran est de $0,4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

c. Conductivités et taux d'hydratation

L'électrolyte doit avoir une conductivité ionique élevée et un taux d'eau résiduelle faible afin d'éviter toutes réactions parasites avec le sel et/ou le Mg métal. Après synthèse, les 3 électrolytes ont été analysés à l'aide d'un conductimètre et d'un appareil de dosage de l'eau par la technique de Karl-Fisher. Les mesures de conductivité et de taux d'H₂O sont reportées dans le Tableau 12.

Electrolyte	Conductivité 25°C/55°C (mS.cm ⁻¹)		Taux d'eau résiduelle (ppm)
	25°C	55°C	
Mg(ClO₄)₂/AN	20	26	120
Mg(TFSI)₂/AN	20	25	40
APC/THF	4	5	10

Tableau 12. Mesures de conductivités à 25 et 55°C et des taux d'hydratation dans les électrolytes

Les conductivités ioniques sont semblables dans Mg(ClO₄)₂/AN et Mg(TFSI)₂/AN, et de l'ordre de 20 mS.cm⁻¹. La conductivité de l'électrolyte APC/THF est inférieure (4 à 5 mS.cm⁻¹), en accord avec la littérature [94]. L'ensemble des valeurs mesurées sont néanmoins dans la gamme de valeur d'un électrolyte classique pour la technologie Li-Ion [95].

Les électrolytes à base de sel de magnésium présentent des taux d'H₂O non négligeables (120 et 40 ppm) et notamment celui contenant Mg(ClO₄)₂ à cause de la forte propension du perchlorate de magnésium à absorber l'eau dans son environnement. L'électrolyte APC présente un faible taux de H₂O, 10 ppm. Ces traces d'eau sont issues des molécules d'eau adsorbées dans les sels avant dissolution. Les solvants purs présentent des taux d'hydratation < 1 ppm H₂O. Les valeurs reportées ci-dessus sont les valeurs minimales obtenues en séchant sous vide plusieurs heures les sels avant dissolution et en utilisant des billes de tamis moléculaire dans l'électrolyte.

2) Caractérisation des électrolytes

Les deux propriétés des électrolytes pour la technologie Mg-Ion caractérisés ici sont leur capacité à déposer et dissoudre le magnésium métal de manière réversible et leur fenêtre de stabilité électrochimique. Pour mettre en évidence ces propriétés dans chacun de nos électrolytes nous avons utilisé une cellule électrochimique classique constituée de trois électrodes dont le montage est représenté Figure 28 du chapitre II.

L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre 3 mm. La contre électrode et l'électrode de référence sont constituées de Mg métal (GalliumSource, 99,9%). Cette configuration permet de suivre le potentiel de l'électrode de travail en s'affranchissant des problèmes de polarisation de la contre-électrode de magnésium métal. Le potentiel mesuré sera donné par rapport à la pseudo électrode de référence en Mg présente dans l'électrolyte.

Afin de mettre en évidence les réactions de réduction et d'oxydation à la surface du platine, une voltampérométrie cyclique est réalisée avec une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les balayages en potentiels ont été menés pour chaque électrolyte à température ambiante et à 55°C afin d'augmenter les cinétiques de réaction. Le balayage en potentiel commence dans le sens de la réduction afin de déposer le Mg métal d'abord avant de l'oxyder ensuite lors du balayage en potentiel retour.

La Figure 36 présente les voltampérométries cycliques réalisées dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ entre $-2,9$ et $3,9 \text{ V}$ vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et entre $-2,7$ et $3,7 \text{ V}$ vs. Mg^{2+}/Mg à 55°C . Ces voltampérogrammes permettent également, de mettre en évidence les limites de stabilité en oxydation (Figure 36 a). Cette limite de stabilité restreint le choix des matériaux actifs d'électrode et un électrolyte doit donc avoir le potentiel de stabilité en oxydation le plus élevé possible. La limite de stabilité en oxydation de l'électrolyte est usuellement définie en traçant la tangente à la courbe d'oxydation de l'électrolyte. D'après la Figure 36 a, la limite de stabilité en oxydation de l'électrolyte $0,5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ est de $3,7 \text{ V}$ vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et $3,4\text{V}$ vs. Mg^{2+}/Mg à 55°C . La température augmente logiquement les cinétiques d'oxydation de l'électrolyte.

La Figure 36 b est un agrandissement mettant en évidence les réactions électrochimiques de dépôt et de dissolution.

En dessous de 0 V vs. Mg^{2+}/Mg des courants de réductions sont mesurés jusqu'à $-0,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 25°C et $-0,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 55°C . Il s'agit de la réduction du sel Mg^{2+} en Mg mais également de la réduction de l'électrolyte au vu de l'allure de la courbe. Entre 0 et $3,4 \text{ V}$ vs. Mg^{2+}/Mg , des courants d'oxydation sont engendrés avec notamment un pic d'oxydation à $2,9 \text{ V}$ vs. Mg^{2+}/Mg et 55°C .

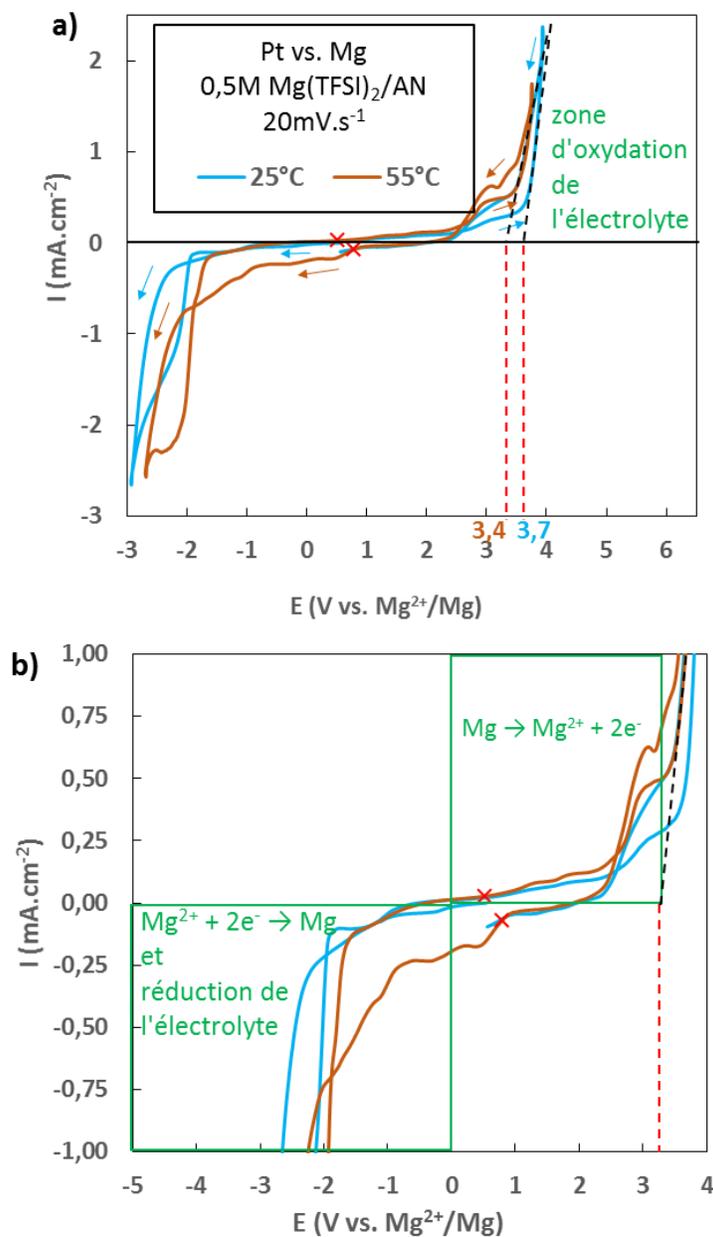


Figure 36. a) Voltampérométries cycliques à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur disque de platine dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ avec b) un agrandissement mettant en évidence les réactions électrochimiques

Une voltampérométrie a été réalisée directement entre le potentiel d'abandon et la limite en oxydation sans passer par les potentiels de dépôt du Mg métal (Figure 37). Aucun pic d'oxydation n'est observé à 25°C et 55°C avant la limite de stabilité de l'électrolyte. Le pic observé à 2,9 V vs. Mg^{2+}/Mg sur la Figure 36 est donc le pic d'oxydation d'un composé produit au préalable par réduction, il peut donc s'agir du magnésium métal ou de produits de dégradation de l'électrolyte. Le dépôt et l'oxydation de Mg métal dans cet électrolyte peut donc bien avoir lieu à 55°C, mais les réactions de dégradation de l'électrolyte concurrencent ces phénomènes.

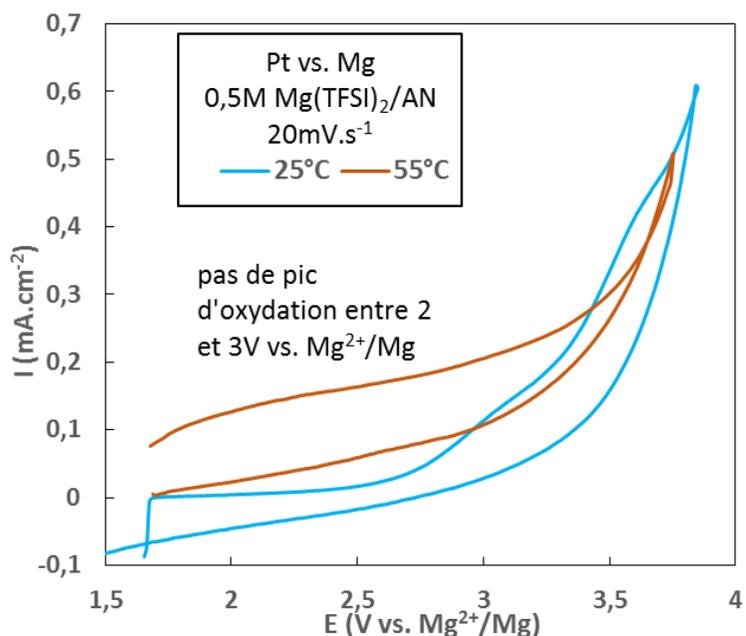


Figure 37. Voltampérométries cycliques dans l'électrolyte $Mg(TFSI)_2/AN$ entre 1,7 V et 3,7 V vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et 55°C

La Figure 38 présente les voltampérométries cycliques réalisées dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ entre -1,5 V et 3,7 V vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et 55°C. D'après cette figure, la limite de stabilité en oxydation de l'électrolyte 1 M $Mg(ClO_4)_2/AN$ est de 3,3 V vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et 55°C. La Figure 38 b est un agrandissement mettant en évidence les réactions électrochimiques de dépôt et de dissolution. En dessous de 0 vs. Mg^{2+}/Mg , les courants de réduction mesurés correspondent à la réduction du sel Mg^{2+} en Mg mais aussi à la réduction de l'électrolyte. Au balayage retour, des courants d'oxydation sont observés entre 0 V et 3,3 V vs. Mg^{2+}/Mg et notamment un pic d'oxydation à 2,5 V vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et 2,2 V vs. Mg^{2+}/Mg à 55°C.

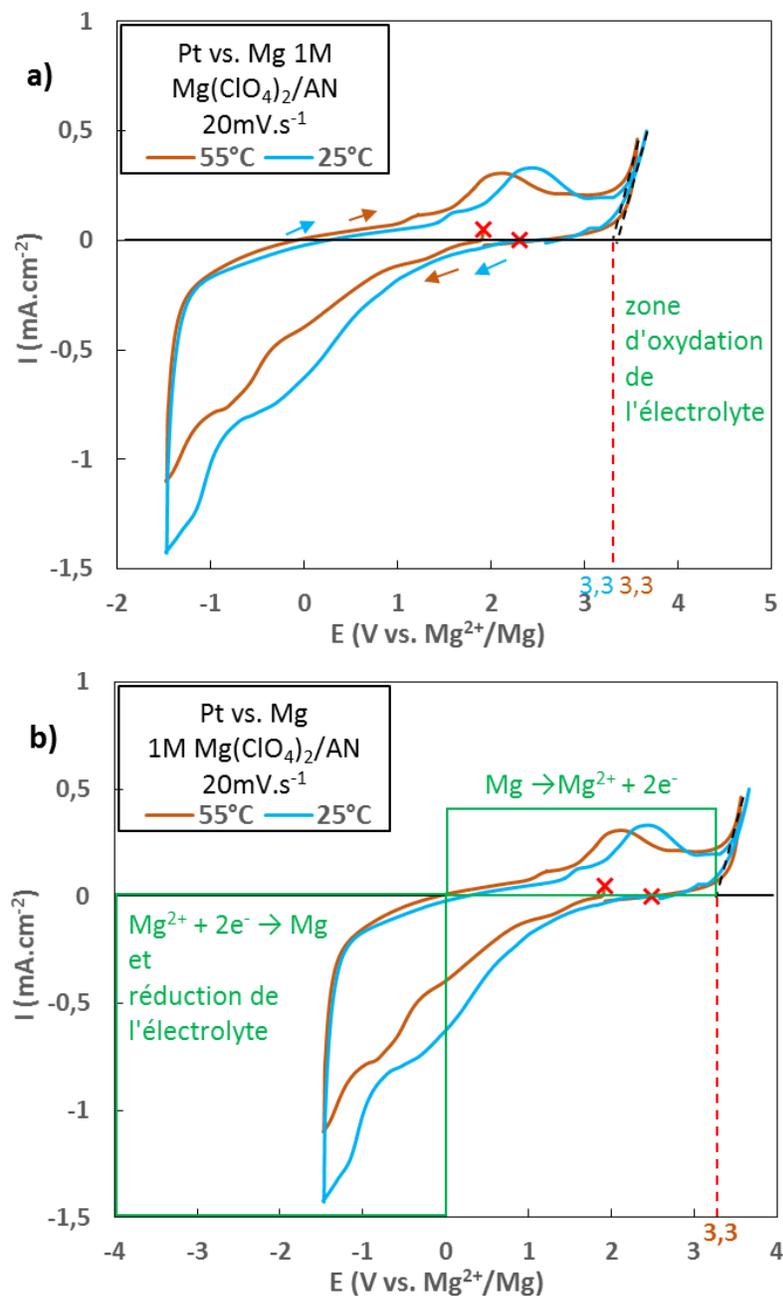


Figure 38. a) Voltampérométries cycliques à $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur disque de platine dans l'électrolyte 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et b) un agrandissement mettant en évidence les réactions électrochimiques

Comme pour l'électrolyte précédent, une autre voltampérométrie a été réalisée entre le potentiel d'abandon et la limite de stabilité en oxydation (Figure 39). Aucun pic d'oxydation n'apparaît avant la dégradation de l'électrolyte. Le pic à 2,2 et 2,5 V vs. Mg^{2+}/Mg sur la Figure 38

est donc bien le pic d'oxydation d'un composé déposé en réduction et probablement plus particulièrement celui du magnésium métal préalablement déposé.

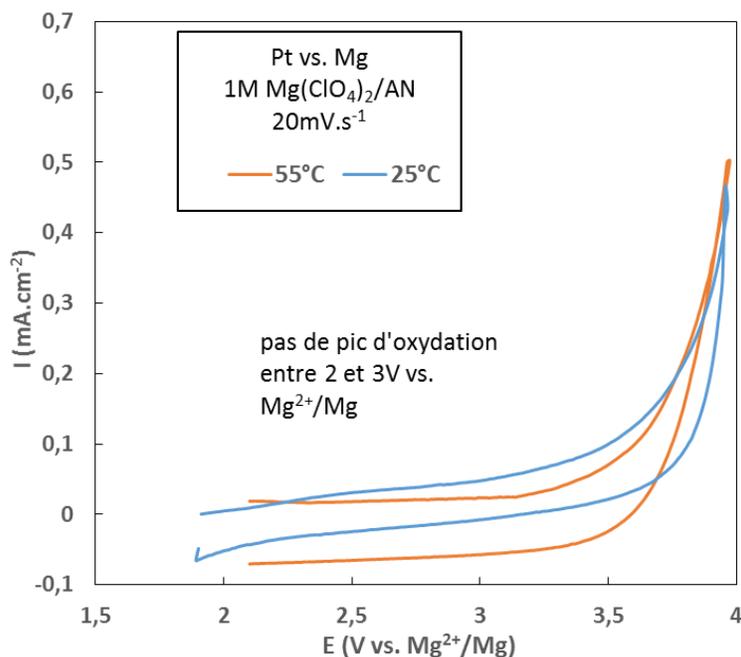


Figure 39. Voltampérométries cycliques dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ entre 1,9 V / 2,1 V et 3,9 V vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et 55°C

Le comportement électrochimique des électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ est similaire et montre qu'il y a deux phénomènes de réduction en concurrence : la réduction du sel Mg^{2+} et la réduction du solvant acétonitrile. L'oxydation du magnésium métal déposé a lieu à un potentiel élevé de 2,2 V vs. Mg^{2+}/Mg pour $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et 2,9 V vs. $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ à 55°C. Les limites de stabilité en oxydation ne sont pas les mêmes entre les électrolytes $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ alors que le solvant est le même. Cela signifie que la nature du sel influence la cinétique ou la surtension de polarisation des réactions de dégradation.

La Figure 40 présente les voltampérométries cycliques réalisées dans l'électrolyte APC/THF. D'après la Figure 40 a, la limite de stabilité en oxydation de l'électrolyte APC/THF est de 2,8 V vs. Mg^{2+}/Mg à 25°C et 55°C. La Figure 40 b fait apparaître une forte pente en réduction dès 0 V vs. Mg^{2+}/Mg qui se poursuit à des forts courants de réduction en-dessous de -1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

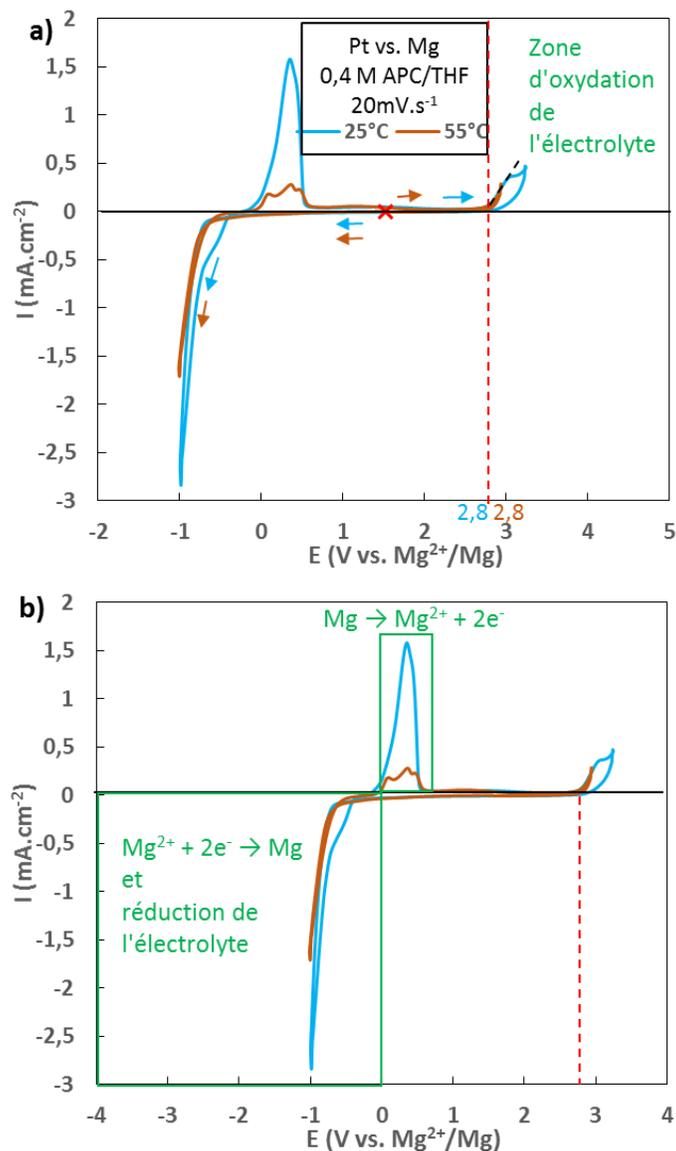


Figure 40. a) Voltampérométries cycliques dans l'électrolyte 0,4 M APC/THF à 20mV.s⁻¹ sur disque de platine et b) un agrandissement mettant en évidence les réactions de dépôt et de dissolution électrochimiques

Cette forte pente qui se superpose à l'aller et au balayage retour correspond à la réaction de dépôt de Mg métal et à la réduction du solvant THF. Au niveau des phénomènes d'oxydation entre 0 et 0,6 V vs. Mg²⁺/Mg, un pic est observé à 25°C correspondant à l'oxydation du Mg métal fraîchement déposé. A 55°C le pic d'oxydation est moins marqué et avec un courant plus faible.

A cette température, la volatilité du solvant THF dont le point d'ébullition est à 60°C est probablement en cause.

Le Tableau 13 regroupe les caractéristiques des électrolytes mesurées sur l'électrode de platine. Le dépôt et la dissolution réversible de Mg métal sont donc comme attendu plus efficaces dans l'organomagnésien APC/THF. Dans le cas des électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ les réactions de dépôt sont concurrencées par des réactions de dégradation de l'électrolyte. L'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ oxyde le Mg métal déposé à 2,2V vs. Mg^{2+}/Mg au lieu de 2,9 V vs. Mg^{2+}/Mg pour $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ à 55°C.

Electrolyte	$\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$	APC/THF
Limite de stabilité en oxydation à 25°C (vs. Mg^{2+}/Mg)	3,7 V	3,3 V	2,8 V
Limite de stabilité en oxydation à 25°C (vs. Mg^{2+}/Mg)	3,4 V	3,3 V	2,8 V

Tableau 13. Caractéristiques des électrolytes sur électrode Pt en voltampérométrie à 20 mV. s^{-1}

Bien que les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ semblent clairement moins efficaces que l'organomagnésien APC/THF, nous avons souhaité étudier le comportement de chaque électrolyte vis-à-vis de Mg métal, notamment parce que les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ présentent une limite de stabilité plus élevée en oxydation.

3) Réactivité des électrolytes vis-à-vis du Mg métal

Le magnésium métal est particulièrement réactif avec l'air ambiant mais aussi avec de nombreux solvants. Une couche d'oxyde peut se former spontanément à la surface du magnésium métal le rendant isolant. Il est donc important de caractériser cette réactivité dans les électrolytes envisagés. Dans le cadre de nos tests avec Mg métal nous avons veillé à décaper mécaniquement les feuilles de magnésium avant utilisation afin d'obtenir la surface la plus pure possible sans trace d'oxyde. Le protocole de mesure électrochimique peut également jouer un rôle, l'ordre des étapes d'oxydo-réduction pouvant être important. Pour la reproductibilité de ces tests les protocoles de cyclage galvanostatique sont identiques pour chaque expérimentation et commencent par la réduction à chaque fois.

a. Dépôt/dissolution en pile bouton symétrique Mg vs. Mg

Pour d'étudier le comportement de nos électrolytes vis-à-vis du magnésium métal au plus proche des conditions de test des matériaux de cathode, nous avons changé de système de test et utilisé une configuration en pile bouton symétrique Mg vs Mg.

Cette configuration consiste à utiliser une feuille de Mg métal au pôle positif et une seconde feuille de Mg métal au pôle négatif (électrodes de 1 cm^2 de diamètre). La référence est prise au niveau du pôle négatif. L'intérêt de ce système est de caractériser le dépôt et la dissolution du Mg sur la feuille de Mg métal, la finalité étant de sélectionner un électrolyte dans lequel le Mg métal jouera le rôle d'électrode négative en face de l'électrode positive comprenant un des matériaux que nous avons choisi d'étudier. Cela permet également d'estimer les surtensions de réduction et d'oxydation dans chaque électrolyte.

Le protocole de test suivant a été réalisé avec chaque électrolyte sur des électrodes de Mg métal de 1 cm^2 . Nous avons répété une succession d'étapes de réduction et d'oxydation de 10h chacune en utilisant une densité de courant équivalente à celle qui sera appliquée pour le test de nos matériaux d'électrode positive en pile bouton en cyclage galvanostatique à C/20, soit $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure 41). La réponse mesurée en sortie est la tension totale comprenant les surtensions de réduction et d'oxydation de chaque électrode et la chute ohmique. Cette valeur est un indicateur de la facilité de dépôt et d'oxydation de Mg métal dans les électrolytes.

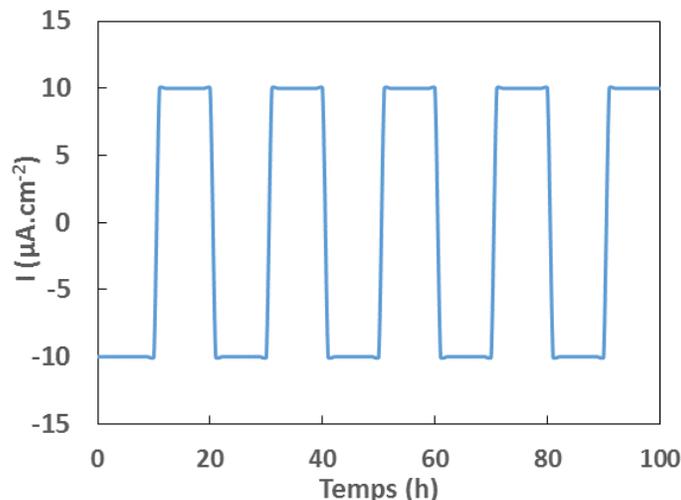


Figure 41. Courant imposé aux piles bouton symétriques Mg vs. Mg

L'évolution de la tension globale des systèmes symétriques Mg vs. Mg dans les électrolytes $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ (Figure 42), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ (Figure 43) et APC/THF (Figure 44) est présentée ci-dessous.

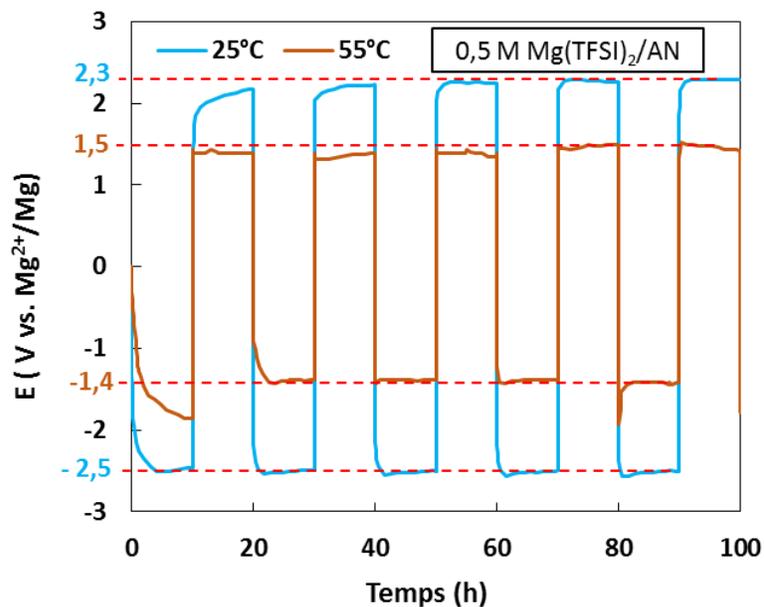


Figure 42. Evolution de la tension globale du système symétrique Mg/Mg dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$

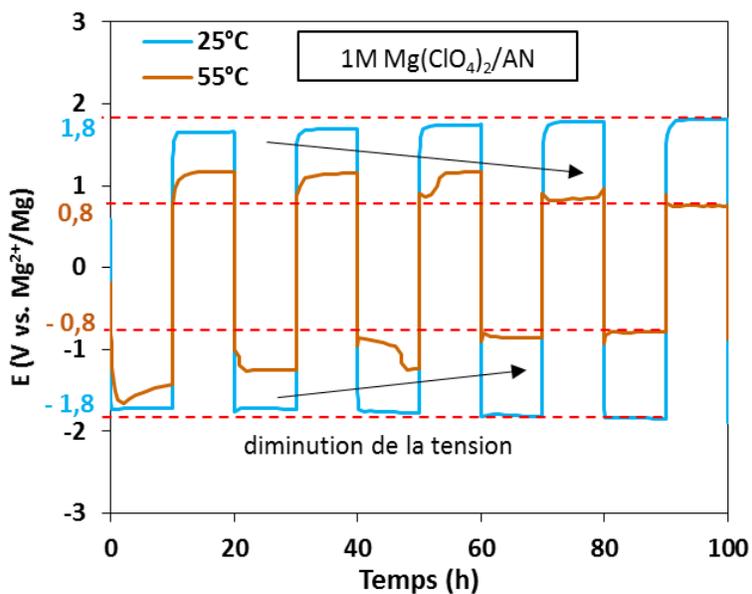


Figure 43. Evolution de la tension globale du système symétrique Mg/Mg dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$

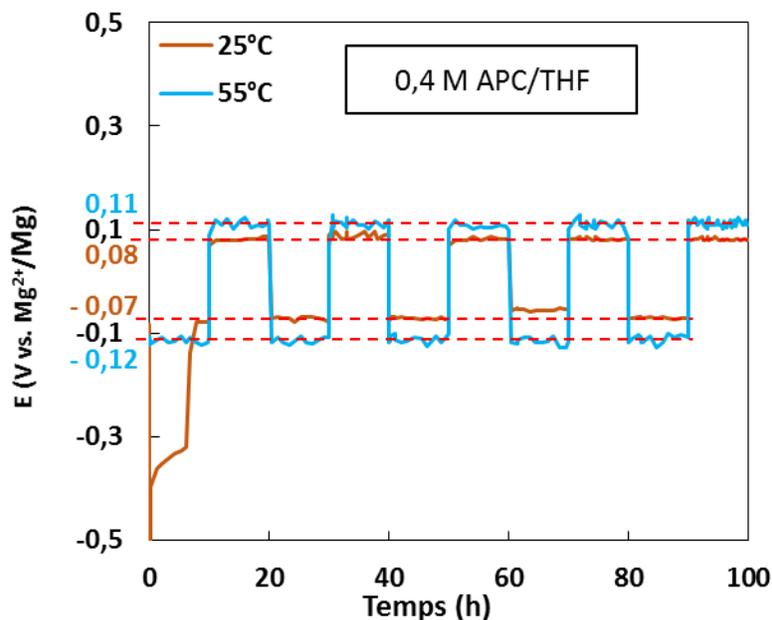


Figure 44. Evolution de la tension globale du système symétrique Mg/Mg dans l'électrolyte APC/THF

Le Tableau 14 résume les valeurs de tension globales pour chaque électrolyte.

Electrolyte	Mg(TFSI) ₂ /AN	Mg(ClO ₄) ₂ /AN	APC/THF
Tension globale 25°C	2,4 V	1,8 V	115 mV
Tension globale 55°C	1,4 V	0,8 V	75 mV

Tableau 14. Tensions globales moyennes mesurées pour une densité de courant de 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Mg métal dans chaque électrolyte

Comme nous pouvons nous y attendre, il apparait que les tensions mesurées dans les électrolytes Mg(TFSI)₂/AN et Mg(ClO₄)₂/AN sont particulièrement élevées (2,4 V et 1,8 V à 25°C, 1,4 V et 0,8 V à 55°C) comparativement à celles issues de l'électrolyte APC/THF (115 mV à 25°C et 75 mV à 55°C). Les polarisations sont néanmoins plus faibles dans le cas de Mg(ClO₄)₂/AN et diminuent avec les cycles jusqu'à se stabiliser. Il est possible que les premières étapes de réduction et d'oxydation du solvant conduisent à la formation d'espèces chimiques en surface du magnésium qui améliorent le transfert de charge à l'interface.

Ces fortes polarisations observées peuvent être liées à la réduction du solvant acétonitrile mais aussi à la formation d'une couche de passivation influencée par l'anion (ClO_4^- ou TFSI⁻). Les différences de polarisation entre $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ indiquent bien que le solvant n'est pas le seul élément à réagir lors de la dégradation de l'électrolyte. Ainsi la réactivité du solvant vis-à-vis du Mg métal entre en compétition avec le dépôt dans ces électrolytes. La dissolution du magnésium est fortement polarisée à cause de la couche passive qui doit être rompue pour oxyder le Mg métal [96]. La température joue un rôle et fait logiquement baisser la polarisation, ce paramètre semble influencer au niveau du Mg métal et de l'interface avec l'électrolyte.

Les tensions globales mesurées sur le magnésium dans l'électrolyte APC/THF sont faibles (de 115 à 75 mV) et du même ordre de grandeur que les surtensions du lithium dans un électrolyte classique [97].

Ces mesures confirment les résultats des caractérisations sur disque de platine indiquant que l'électrolyte APC/Mg est le plus apte à déposer et à dissoudre le Mg métal en pile bouton sur une anode de Mg métal. La température ne diminue que légèrement les surtensions de réduction et d'oxydation et ne permet donc pas de s'affranchir totalement des limites des électrolytes à base d'acétonitrile.

b. Dépôt/dissolution en pile bouton 3 électrodes symétriques Mg vs. Mg avec référence Mg

Le magnésium dans l'électrolyte APC/THF présente des tensions globales modérées (115 à 75 mV). Le Mg métal peut donc jouer à la fois le rôle d'anode et de pseudo-référence comme cela est fait classiquement en demi-pile Li-Ion sans que les potentiels ne soient décalés de plus de 115 mV. En revanche les piles symétriques Mg/Mg présentent des tensions allant de 0,8 V à 1,4 V à 55°C dans les électrolytes $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$. Devant de tels décalages en potentiel, il devient évident que le Mg métal ne peut jouer le rôle à la fois de contre électrode et d'électrode de référence dans ces électrolytes. Le montage en pile bouton symétrique Mg vs. Mg a donc été modifié afin d'ajouter une 3^{ème} électrode dédiée à la prise de référence.

Le potentiel mesuré correspond alors la surtension de réduction ou d'oxydation à la surface de l'électrode de Mg métal.

Un courant de réduction de $-10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est imposé au pôle positif pendant 10h suivi d'un courant de réduction de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 10h, le cyclage est répété quatre fois. Afin de diminuer au maximum les surtensions de réduction et d'oxydation les tests ont été menés directement à 55°C .

La Figure 45 présente l'évolution des surtensions de la feuille de Mg métal au pôle positif par rapport à une électrode de référence de Mg métal inerte.

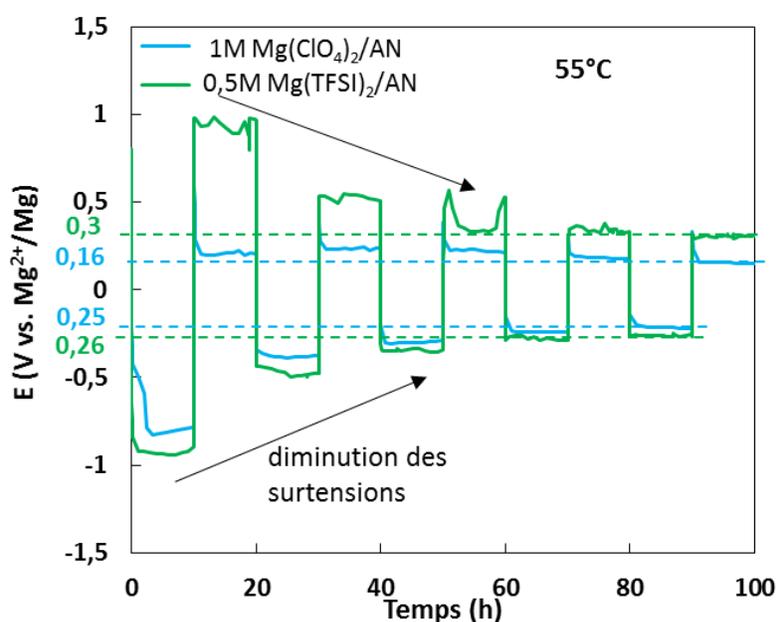


Figure 45. Evolution du potentiel du magnésium dans des piles boutons Mg vs. Mg avec 3^{ème} électrode de référence en Mg métal à 55°C

Les deux électrolytes à base d'acétonitrile ont été testés. Dans le cas de l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C , la surtension de réduction se stabilise avec les cycles à -250 mV vs. Mg^{2+}/Mg tandis que la polarisation en oxydation se situe à 160 mV vs. Mg^{2+}/Mg . Avec l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ la polarisation en réduction diminue avec les cycles jusqu'à -260 mV vs. Mg^{2+}/Mg et celle en oxydation chute à 300 mV vs. Mg^{2+}/Mg . Les polarisations se stabilisent au bout de 4 cycles galvanostatiques.

Ces variations pourraient être liées à la formation d'espèces à la surface du Mg métal qui améliorent le transfert de charge à l'interface. Ce comportement est également observé dans le cas de cellules symétriques Li vs. Li [97].

L'utilisation combinée d'une 3^{ème} électrode de Mg métal inerte en guise d'électrode de référence avec l'augmentation de la température à 55°C, permet de limiter fortement les surtensions (Figure 46). Alors que les tensions globales atteignent 1,8 V pour $Mg(ClO_4)_2$ et 2,4 V pour $Mg(TFSI)_2/AN$ à 25°C en pile deux électrodes, nous obtenons moins de 250 mV à 55°C en pile 3 électrodes.

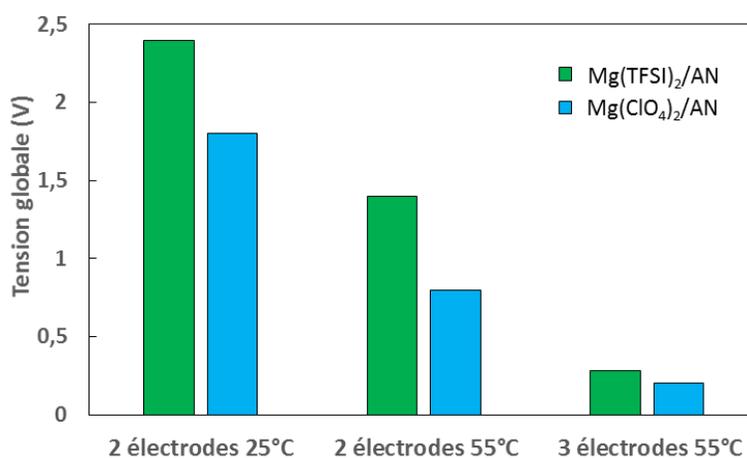


Figure 46. Comparaison des tensions globales du Mg métal en pile bouton symétrique 2 électrodes avec le potentiel mesuré en pile 3 électrodes

L'électrolyte $Mg(TFSI)_2/AN$ révèle quant à lui des polarisations plus élevées, et comme nous l'avons montré en Figure 36, sa surtension d'oxydation du Mg métal sur platine est plus élevée par rapport à l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$. L'électrolyte $Mg(TFSI)_2/AN$ ne sera donc pas sélectionné comme électrolyte de base pour tester nos matériaux d'insertion en demi-pile Mg-ion et la suite des caractérisations se concentrera sur les électrolytes $Mg(ClO_4)_2/AN$ et l'organomagnésien APC/THF.

4) Caractérisation de l'interface Mg / électrolyte

L'interface Mg / électrolyte est à l'origine des fortes surtensions de réduction et d'oxydation observées précédemment, et bien qu'elle soit également au cœur du mécanisme de dépôt et d'oxydation du Mg métal, cette interface n'a été que peu étudiée [98][99]. Dans cette partie nous avons donc employé la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour mesurer et comparer les résistances de transfert de charge au niveau du Mg métal dans les électrolytes APC/THF et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$. Cette analyse électrochimique est complétée par une analyse des composés de surface du Mg métal après contact avec les deux électrolytes par spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

c. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont réalisées sur des piles bouton 2 électrodes symétriques Mg vs. Mg dans la gamme de fréquence de 200 kHz à 5 mHz avec une oscillation en potentiel de 5mV. Le signal d'impédance obtenu en sortie correspond à la somme des contributions des deux électrodes.

Les spectroscopies d'impédance électrochimiques ont été réalisées dans trois conditions de test pour les deux électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF :

- Une pile Mg vs. Mg laissée au repos à 25°C pendant 24h
- Une pile Mg vs. Mg laissée au repos à 55°C pendant 24h
- Une pile Mg vs. Mg après un courant imposé de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 10h

L'application du courant dans une pile type 2 électrodes Mg vs. Mg engendre en parallèle la réduction de l'électrolyte et le dépôt de Mg métal sur l'électrode positive et l'oxydation de l'électrolyte et du Mg métal sur l'électrode négative. Les spectres d'impédances représentent alors la somme des contributions des deux électrodes et va permettre de mettre en évidence l'influence des réactions d'oxydoréduction sur les résistances de transfert de charge.

Les spectres d'impédances obtenus forment des arcs de cercles caractéristiques qui peuvent être modélisés par le circuit équivalent donné en Figure 47, constitué d'une résistance R_1 , et de deux circuits $R_2//CPE_2$ et $R_3//CPE_3$ en série où CPE_2 et CPE_3 sont 2 éléments à phase constante (voir chapitre II). La première résistance, R_1 , représente la résistance électrique haute-fréquence comprenant notamment la résistance électrique de connectique du dispositif de test et la résistance de l'électrolyte. Les deux boucles CPE_2/R_2 et CPE_3/R_3 permettent de modéliser l'arc de cercle qui est observé sur les diagrammes de Nyquist.

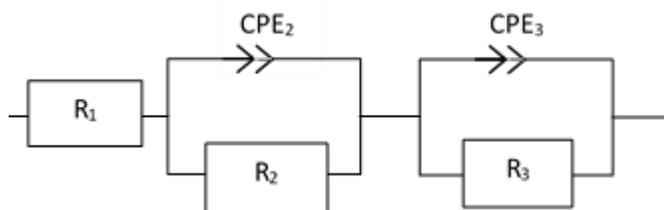


Figure 47. Circuit équivalent utilisé pour modéliser l'impédance des piles symétriques Mg vs. Mg

La somme R_2+R_3 donne alors la résistance de transfert de charge engendrée par les deux électrodes de Mg métal aux pôles positif et négatif de la pile. Le même circuit équivalent est utilisé pour modéliser la formation de l'interface électrode / électrolyte sur les électrodes de Li métal dans la littérature [97]. Les spectroscopies d'impédance électrochimique obtenues sont représentées Figure 48 et Figure 49.

Après détermination par identification paramétrique des coefficients des circuits équivalents associés aux piles symétriques Mg vs. Mg dans l'électrolytes $Mg(ClO_4)_2/AN$, les spectres modélisés sont également reportés sur la Figure 48.

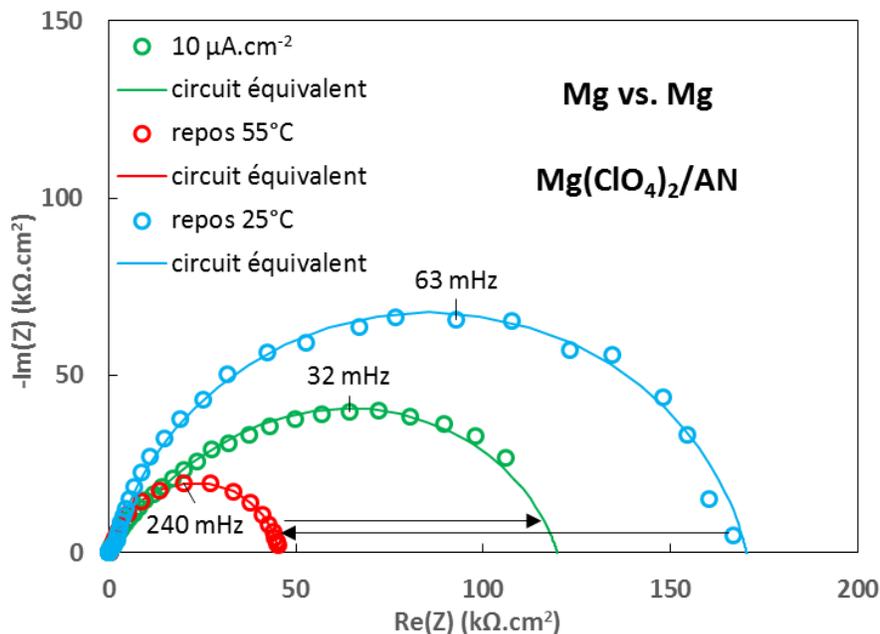


Figure 48. Diagramme de Nyquist des spectroscopies d'impédance électrochimique des piles symétriques Mg vs. Mg dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ au repos à 25°C et 55°C et après 10h de courant imposé ($10 \mu A \cdot cm^{-2}$) à 55°C

Le Tableau 15 ci-dessous donne les grandeurs caractéristiques associées à chaque élément du circuit équivalent. Le paramètre α est compris entre 0 et 1. Plus la valeur de α est proche de 1 et plus le comportement de l'élément CPE est proche d'un condensateur parfait.

D'après les grandeurs reportées dans le Tableau 15, il apparaît que les résistances liées à l'électrolyte et aux connectiques varient de $1,6 \Omega$ à 55°C au repos jusqu'à $4,3 \Omega$ à 55°C après courant imposé. La valeur de résistance d'électrolyte approximée d'après la mesure de conductivité (Tableau 12) est comprise entre 1Ω et $1,5 \Omega$. Les valeurs de R_1 sont donc en adéquation avec les premières approximations de résistance d'électrolyte.

Les électrodes de Mg métal présentent une résistance de transfert de charge très élevée, de $170 k\Omega$, à 25°C. Cette forte résistance est liée à l'interface bloquante qui se forme spontanément dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$. La résistance de transfert de charge diminue à $45 k\Omega$ à 55°C, indiquant que la montée en température à 55°C permet d'améliorer la conductivité de cette couche isolante.

Après courant imposé, la résistance de transfert de charge augmente et atteint 120 k Ω . Les réactions de réduction et d'oxydation ayant lieu à chaque électrode ont accéléré la formation de la couche passive d'où l'augmentation de la résistance interfaciale.

Eléments	Grandeurs	Mg(ClO ₄) ₂ /AN repos 25°C	Mg(ClO ₄) ₂ /AN repos 55°C	Mg(ClO ₄) ₂ /AN 10 μ A.cm ⁻² 55°C
R₁	Résistance haute fréquence incluant la contribution des connectiques et la résistance d'électrolyte (Ω)	2,9	1,6	4,3
CPE₂	Capacité (μ F.s ^{a-1})	54,5	82,1	29,7
	Paramètre α	0,68	0,72	0,81
CPE₃	Capacité (μ F.s ^{a-1})	14,9	17,7	29,9
	Paramètre α	0,86	0,93	0,79
R₂ + R₃	Résistance de transfert de charge (k Ω)	170	45	120

Tableau 15. Grandeurs caractéristiques des circuits équivalents des spectroscopies d'impédance des piles symétriques Mg vs. Mg dans Mg(ClO₄)₂/AN au repos à 25°C et 55°C et après 10h de courant imposé (10 μ A.cm⁻²) à 55°C

Les mêmes caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été menées avec l'électrolyte APC/THF (Figure 49).

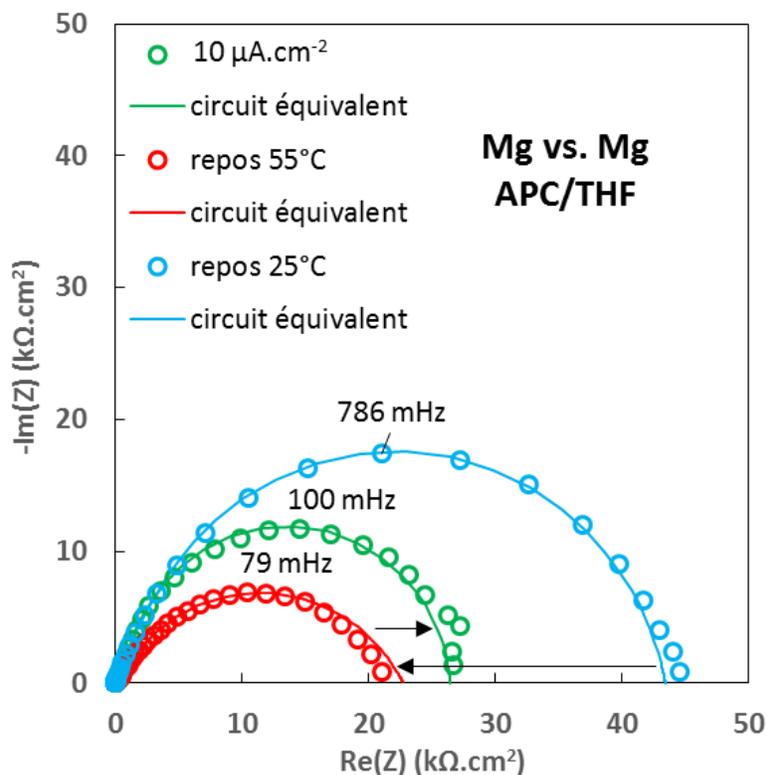


Figure 49. Diagramme de Nyquist des spectroscopies d'impédance électrochimique des piles symétriques Mg vs. Mg dans l'électrolyte APC/THF au repos à 25°C et 55°C après 10h de courant imposé ($10 \mu A \cdot cm^{-2}$) à 55°C

Le Tableau 16 ci-dessous donne les grandeurs caractéristiques associées à chaque élément du circuit équivalent. Les résistances liées à l'électrolyte et aux connectiques sont de $3,0 \Omega$ et $2,0 \Omega$ à respectivement 25 et 55°C : des valeurs du même ordre de grandeur que la valeur approximative calculée à partir des conductivités ioniques (Tableau 12) de $7,5 \Omega$ pour ces deux températures.

La valeur de résistance de transfert de charge est de $46 k\Omega$ à 25°C au repos. L'électrolyte APC/THF n'est pas inerte vis-à-vis du Mg métal, une interface bloquante se forme également mais moins isolante que dans le cas de $Mg(ClO_4)_2/AN$. A 55°C la résistance interfaciale diminue à $22 k\Omega$. La montée en température à 55°C permet d'augmenter la conductivité de la couche passive. Après courant imposé, la résistance de transfert de charge augmente à $26 k\Omega$ à 55°C. Les réactions de réduction et d'oxydation qui ont lieu aux électrodes n'amplifient que peu le caractère isolant des interfaces.

Eléments	Grandeurs	APC/THF 25°C	APC/THF 55°C	APC/THF 10 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ 55°C
R_1	Résistance Haute-Fréquence (connectiques, Résistance électrolyte...) (Ω)	3,0	2,0	2,1
CPE_2	Capacité ($\mu\text{F.s}^{-1}$)	24,8	21,6	60,3
	Paramètre α	0,67	0,89	0,69
CPE_3	Capacité ($\mu\text{F.s}^{-1}$)	6,2	80,5	52,7
	Paramètre α	0,8	0,71	0,95
$R_2 + R_3$	Résistance de transfert de charge ($\text{k}\Omega$)	46	22	26

Tableau 16. Grandeurs caractéristiques des circuits équivalents des spectroscopies d'impédance des piles symétriques Mg vs. Mg dans APC/THF à 25°C et 55°C

Le magnésium métal présente des résistances de transfert de charge élevées dans les deux électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF. Une interface isolante se forme spontanément à la surface du Mg métal. Les réactions d'oxydoréduction entre Mg métal et électrolytes favorisent cette passivation au vu des résistances de transfert de charge qui augmentent. La montée en température à 55°C permet de diminuer ces valeurs en augmentant la conductivité de la couche passive. Les valeurs de résistances interfaciales restent cependant plus faibles dans l'électrolyte APC/THF probablement dues à une réactivité plus faible de cet électrolyte vis-à-vis du Mg métal.

d. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

En parallèle des spectroscopies d'impédances électrochimique, des analyses de surface par XPS ont été menées afin de connaître la composition chimique des interfaces Mg métal / électrolyte. Les spectres sont présentés avec l'énergie de liaison en abscisse et l'intensité en unités arbitraires pour l'ordonnées car il s'agit ici d'une analyse qualitative mettant en évidence les déplacements chimiques. L'analyse a été réalisée sur des électrodes de Mg ayant subi des conditions similaires à celles étudiées dans la section précédente afin de comparer les résultats

des deux techniques. Les feuilles de Mg métal sont rincées dans le solvant de l'électrolyte puis séchées en boîte à gant et transférées dans une cellule de transfert étanche jusqu'à la chambre d'analyse XPS.

La première analyse XPS effectuée est une analyse de survol des échantillons. Le spectre de survol des échantillons est une analyse de toute la gamme des énergies de liaison (de 0 à 1100 eV) à une énergie de passage élevée (117 eV). Cela permet d'avoir une vision d'ensemble de l'état de surface de l'échantillon et de la nature des espèces en surface. La Figure 50 présente les spectres de survol enregistrés à la surface du Mg métal après stockage dans les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF. Le spectre de survol de Mg brut présente les pics de photoémission du magnésium (Mg 2p et Mg KLL), de l'oxygène (O 1s et O KLL) et du carbone de contamination (C 1s). L'analyse du magnésium métal au repos dans les électrolytes à 25°C et 55°C fait apparaître les pics de photoémission relatifs au chlore (Cl 2p) mais également du fluor issu d'une pollution. Enfin, le magnésium métal après réduction dans les électrolytes présente moins de signal avec une allure proche du spectre enregistré à la surface de Mg brut (à l'exception de traces de Na dans le cas de l'électrolyte APC issues également d'une pollution). Le courant de réduction semble avoir enlevé une partie des espèces en surface observées précédemment.

Afin d'appréhender l'environnement chimique des espèces déposée à la surface du Mg, nous avons enregistré les spectres de haute résolution de Mg 2p, O 1s, C 1s, Cl 2p, Al 2p ainsi que les transitions Auger Mg KLL. Les signaux ont été déconvolués à l'aide de fonctions Gaussiennes/Laurentziennes (GL) comme explicité en annexe. La Figure 51 présente l'orbitale Mg 2p des feuilles de Mg métal dans les quatre conditions de test. Le pic de cœur Mg 2p du Mg brut présente deux contributions aux énergies de liaison 48,2 eV et 50,0 eV attribuées respectivement au Mg métal et au Mg dans l'état d'oxydation 2+ associé aux composés de type MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la présence d'une faible quantité de MgCO_3 est également notable.

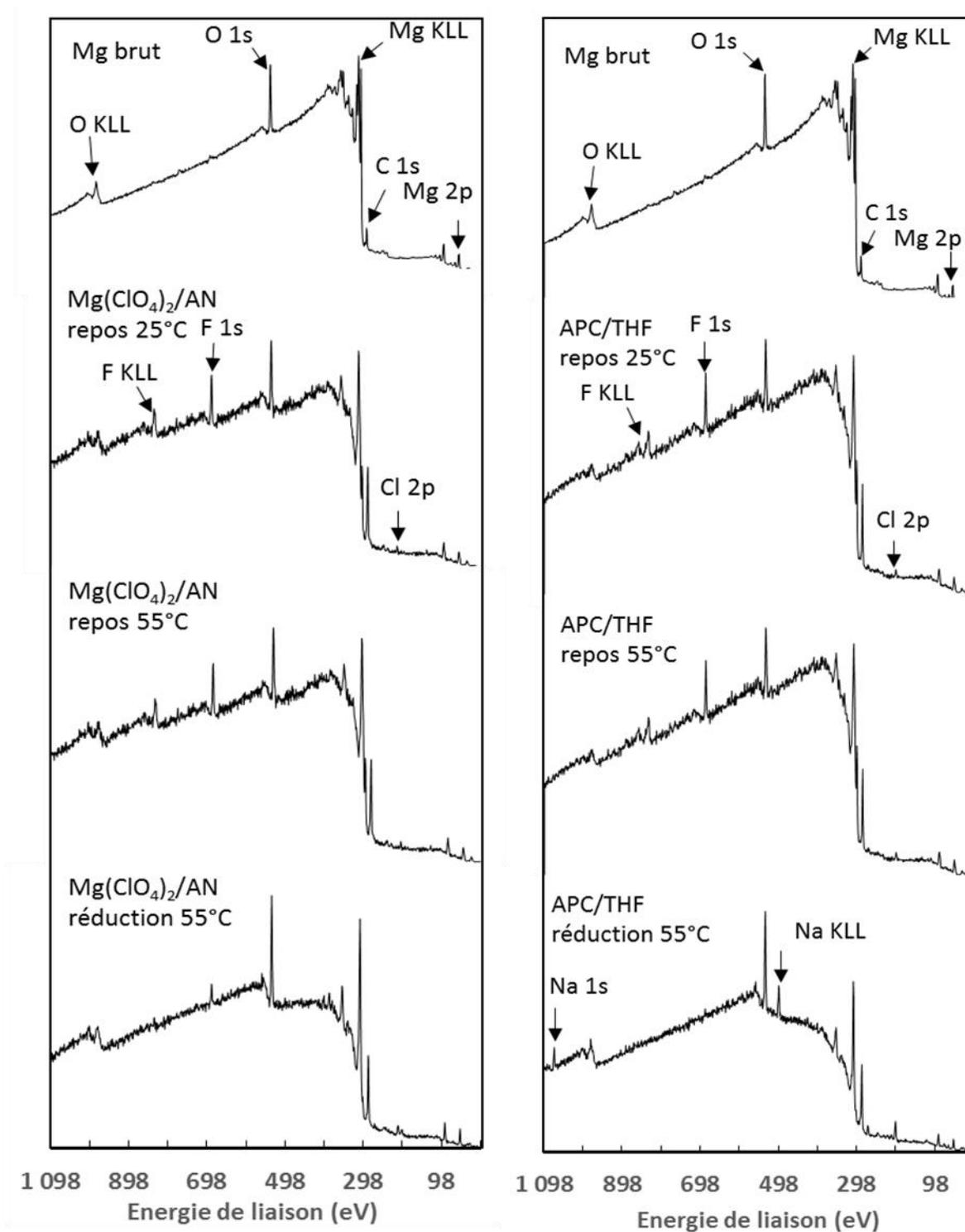


Figure 50. Spectres de survol du Mg métal dans les quatre conditions de test pour chaque électrolyte

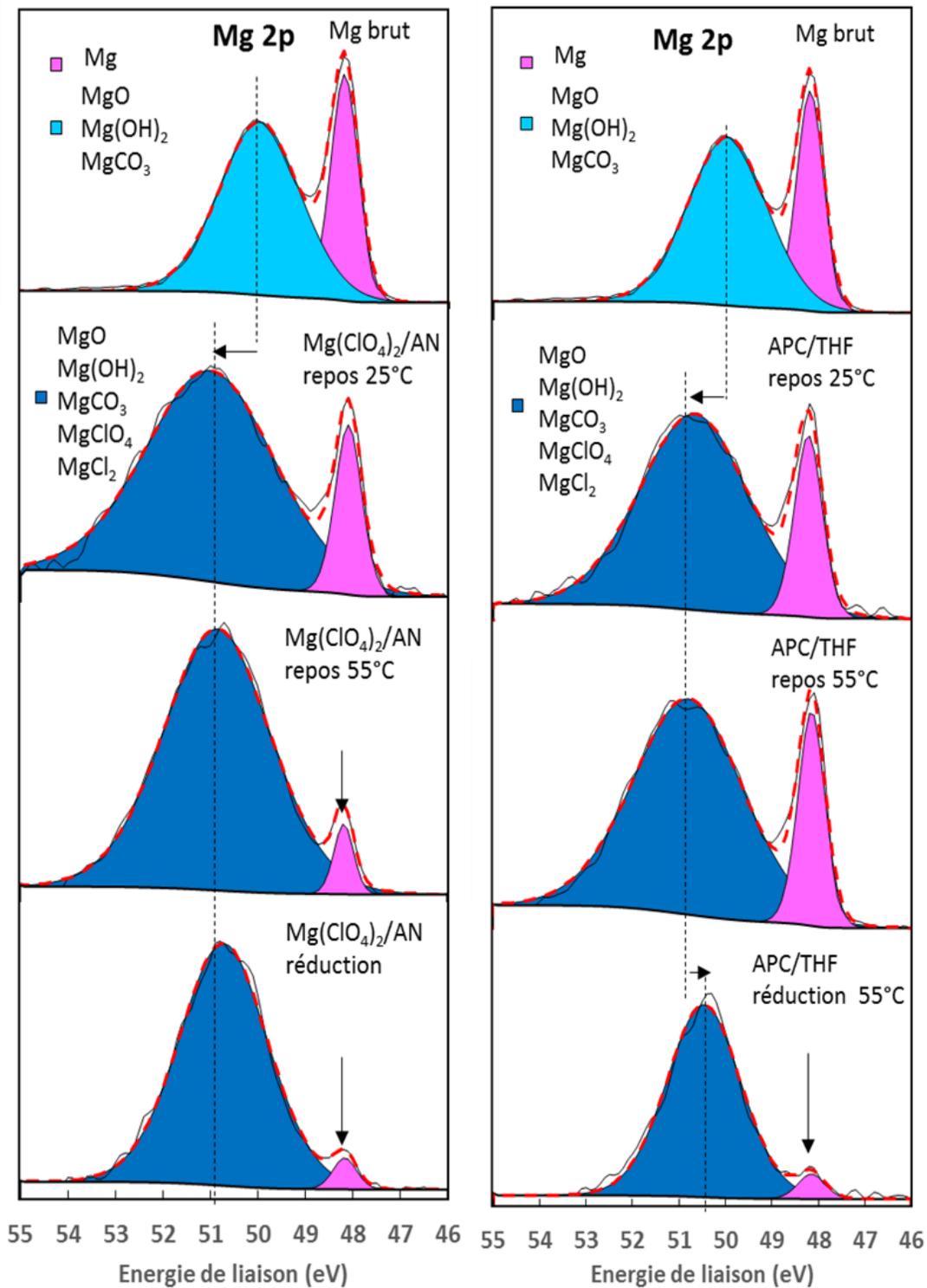


Figure 51. Spectres Mg 2p des feuilles de Mg métal brut, au repos dans les électrolytes à 25°C et 55°C et après réduction à 55°C

Après contact avec les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF , le pic associé au magnésium oxydé se décale légèrement vers les hautes énergies de liaison, 50,9 eV et devient plus large traduisant le dépôt d'espèces de type MgCl_2 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Compte tenu des énergies de liaison proches du pic Mg 2p associé aux espèces de dégradation de l'électrolyte [98][100], nous avons donc choisi d'associer l'ensemble des complexes de Mg^{2+} à une unique composante Gaussienne-Laurentzienne (GL).

Dans le cas de l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$, l'intensité du pic associé au Mg métal diminue par rapport aux pics attribués au complexe Mg^{2+} , indiquant le dépôt d'une couche d'environ 5 nm (profondeur d'analyse en XPS). Le signal de Mg métal diminue dans les deux électrolytes après que l'échantillon a subi un courant de réduction. Cela traduit la formation d'une couche passive de quelques nm d'épaisseur. Le décalage du pic des complexes du Mg indique que la couche évolue dans sa composition.

En complément de l'orbitale 2p du magnésium, la Figure 52 présente les transitions Auger KLL du magnésium. Les transitions Auger sont sensibles à l'environnement chimique de l'ion Mg^{2+} . Compte tenu de la complexité d'interprétation des spectres Auger, notre analyse de cette partie sera qualitativement succincte. La feuille de Mg brut présente des pics associés au Mg métal (transition ^1D à 299,4 eV et ^1P 310,1 eV) et au Mg oxydé (^1D 306,4 eV) [101]. Les larges contributions de Mg^{2+} contiennent les signaux de l'ensemble des complexes du Mg se formant à la surface des échantillons : MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgCO_3 dans un premier temps, puis MgCl_2 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, produits de dégradation de l'électrolyte. Après réduction, la contribution des complexes de Mg^{2+} devient plus fine indiquant que certaines espèces ne sont plus observées. De même que pour l'orbitale Mg 2p, le signal Auger du Mg métal diminue fortement indiquant que la couche passive du magnésium métal est de plus en plus épaisse.

Par la suite, les pics de cœur O 1s, C 1s, Cl 2p et Al 2p ont été mesurés afin de déterminer les produits de dégradation des électrolytes à la surface du Mg métal.

La Figure 53 présente l'évolution des pics O 1s sur les échantillons de Mg métal dans les quatre conditions de test.

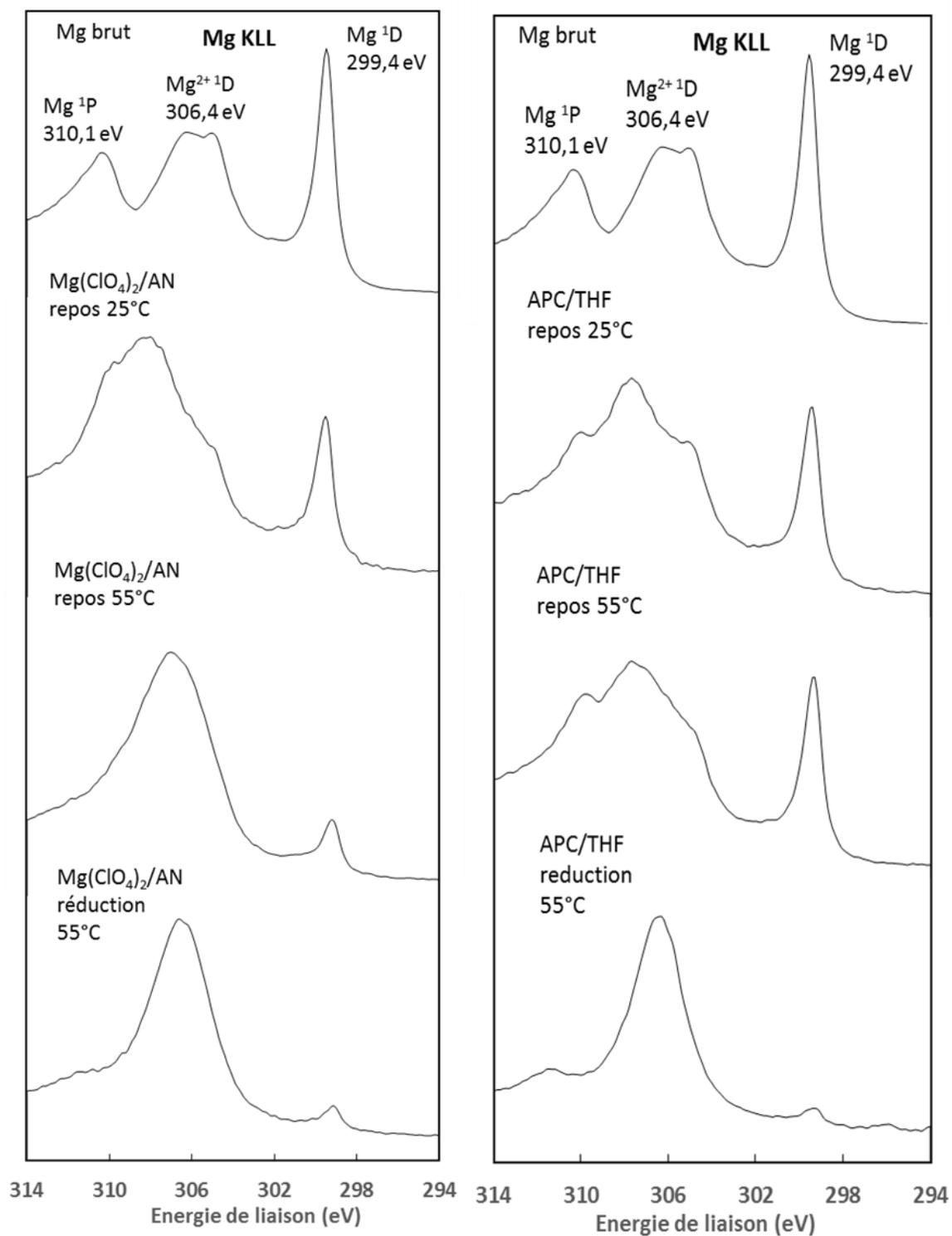


Figure 52. Transitions Auger KLL du magnésium brut, dans les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF à 25°C et 55°C et après réduction à 55°C dans les deux électrolytes

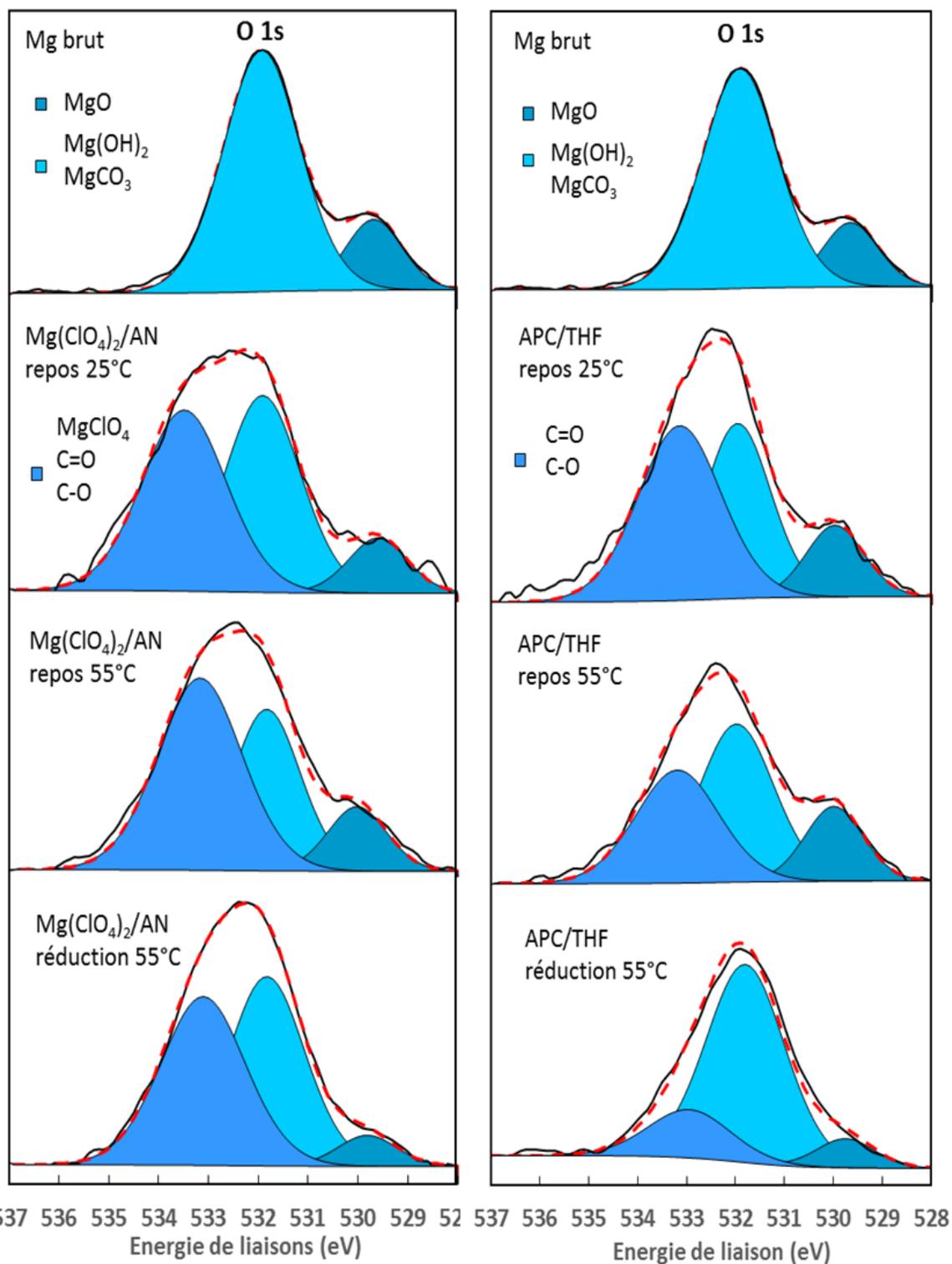


Figure 53. Evolution des pics de photoémissions 1s de l'oxygène des échantillons de magnésium métal

La déconvolution des spectres de cœurs O 1s corrobore les résultats observés sur les spectres Mg 2p. Le signal O 1s de Mg métal brut présente deux composantes, la première à 529,7 eV est associée à l'oxyde de magnésium natif présent par processus de réaction avec l'oxygène de l'air. La deuxième composante à 531,9 eV est plus importante, associée à l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et au carbonate de magnésium $MgCO_3$ qui se forme avec l'humidité et/ou le CO_2 de l'air [100] et les vapeurs de solvants carbonates dans la boîte à gant. Au contact de l'électrolyte une troisième composante apparaît à 533,2 eV associée au perchlorate de magnésium pour l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ et aux liaisons C-O et C=O qui se forment à la surface de Mg métal avec la décomposition des solvants acétonitrile et THF. La réduction du THF à la surface du magnésium métal peut notamment conduire à la formation de $Mg(C_4H_9O)_2$ par analogie avec le lithium métal [31],[102]. Après réduction, on observe une diminution du pic associé à la dégradation des solvants. Cette diminution est plus notable dans le cas de l'électrolyte APC/THF. Avec l'électrolyte APC/THF le signal O 1s après réduction est proche du signal de Mg brut. Une grande partie des espèces déposées par simple contact avec l'électrolyte est dissous pendant l'étape de réduction.

Le spectre du carbone 1s (Figure 54) permet de sonder la nature chimique des composés carbonés en surface. On note principalement à l'état initial, du carbone de contamination (liaison C-C à 285 eV) et des liaisons C-O / C=O vers 286.7 eV [31]. Le pic vers les hautes énergies de liaison (289,8 eV) est attribué aux atomes de carbone dans un environnement $MgCO_3$. Au contact de l'électrolyte une nouvelle composante à 287,7 eV apparaît associée au carbone lié à deux oxygènes. La contribution de $MgCO_3$ est faible et n'augmente pas après contact et réduction avec l'électrolyte. Cependant, on remarque une augmentation de l'intensité du pic associé aux espèces C-O/C=O au simple contact avec l'électrolyte. L'augmentation est notable à 25°C. Après réduction, on note également une diminution de l'intensité du pic associé aux carbonates. Le signal du groupement COO diminue un peu après repos à 55°C et réduction à 55°C dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ mais reste stable dans l'électrolyte APC/THF.

Les spectres 2p du chlore et de l'aluminium enregistrés à différentes conditions sont reportés dans la Figure 55.

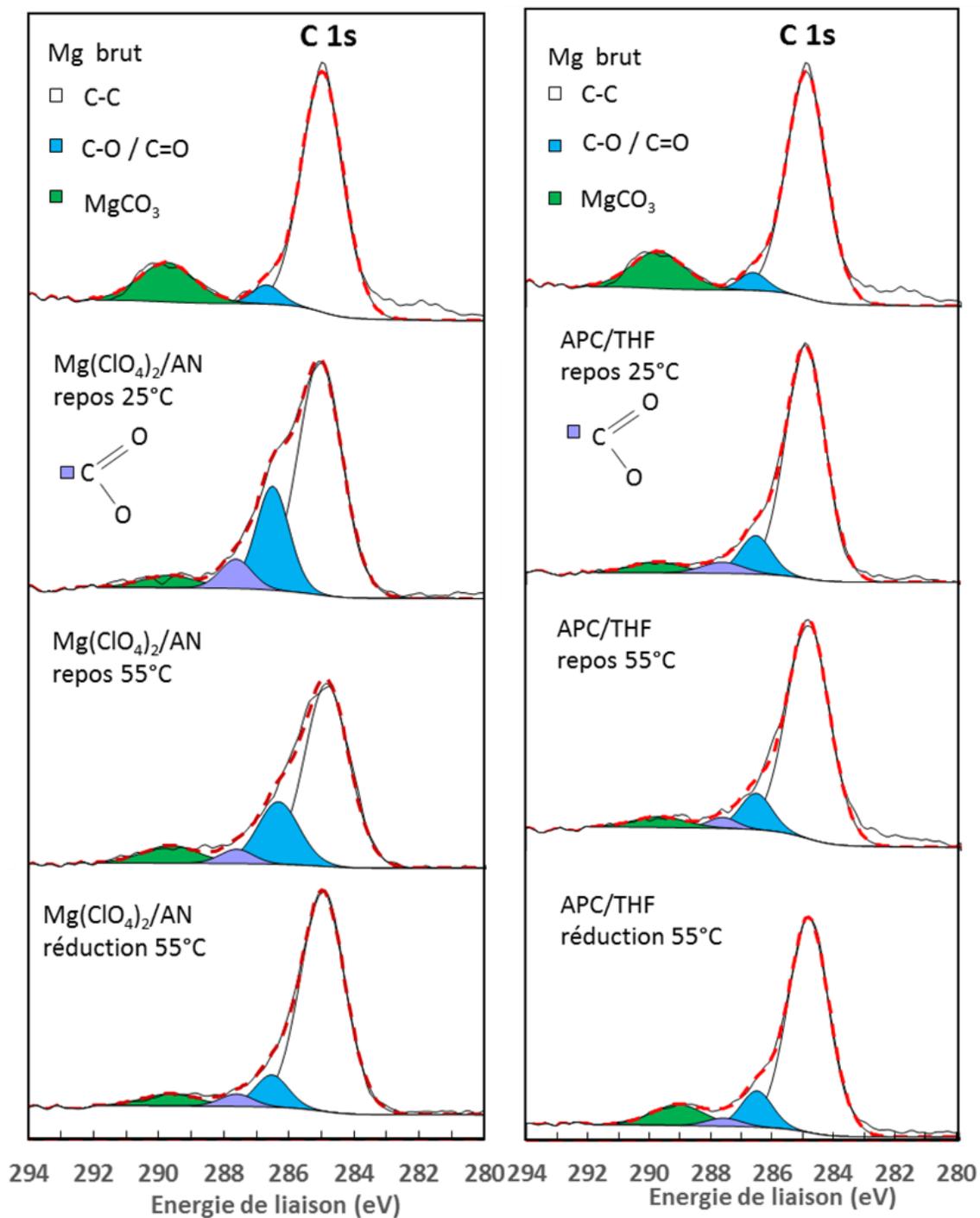


Figure 54. Pics de photoémission 1s du carbone issu du magnésium métal brut, dans les électrolytes Mg(ClO₄)₂/AN et APC/THF à 25°C et 55°C et après réduction à 55°C dans les deux électrolytes

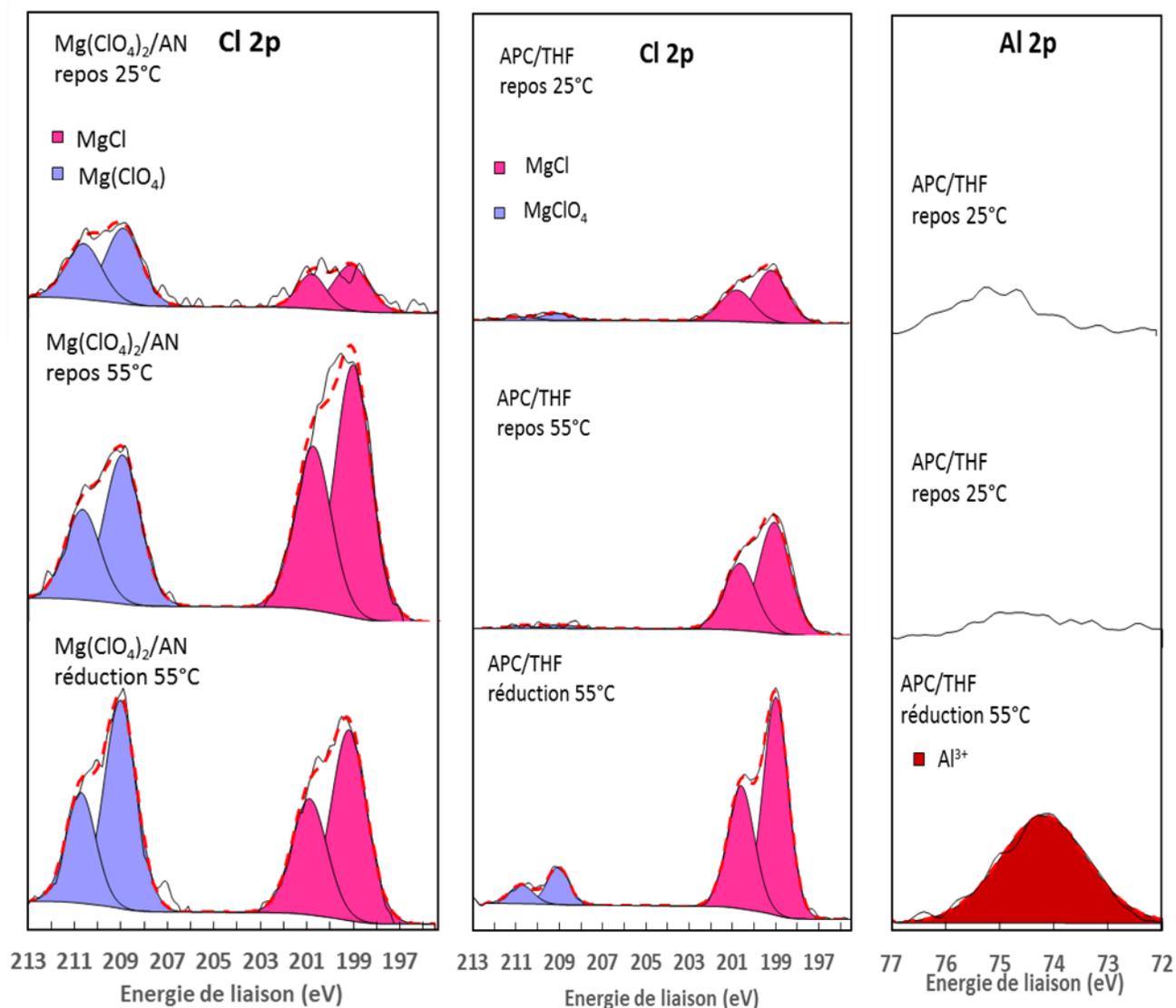


Figure 55. Orbitales Cl 2p et Al 2p de Mg métal dans les différentes conditions d'analyse

Le magnésium métal brut n'est pas présenté car il ne contient pas de chlore et d'aluminium initialement. Le spectre Cl 2p présente deux doublets à 198,8 eV et 208,6, correspondant respectivement à MgCl_2 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Pour l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ les quantités de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ et MgCl_2 déposées augmentent après vieillissement à 25°C et 55°C. Après réduction, la composante $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ augmente tandis que la composante MgCl_2 diminue légèrement. L'apparition des ions chlorures s'explique par la réduction d'une partie des anions ClO_4^- à la surface du Mg métal en ions Cl^- . Dans le cas de l'électrolyte APC/THF, la composante MgCl_2 augmente avec la température et après réduction. Des traces de chlore oxydé apparaissent

à 208,6 eV que l'on peut associer à $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ bien que l'électrolyte n'en contienne pas. Le signal reste néanmoins faible et est probablement issu d'une pollution de l'échantillon.

Le spectre de cœur Al 2p n'est détecté que dans l'électrolyte APC/THF après réduction. L'électrolyte contient déjà initialement des ions chlorures Cl^- et des cations Al^{3+} sous forme de sel AlCl_3 dissous. Mais le signal de l'aluminium n'apparaît qu'après réduction ce qui laisse penser que les chlorures sont d'abord complexés avec les ions Mg^{2+} .

L'analyse des pics de cœur Mg 2p, O 1s, C 1s et Cl 2p nous a permis de mettre en évidence l'évolution de la composition de l'interface Mg / électrolyte. Le magnésium métal brut présente déjà des impuretés en surface avant contact avec l'électrolyte. Il s'agit de MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgCO_3 qui se forment spontanément au contact de l'atmosphère. Après contact avec l'électrolyte de nouvelles espèces apparaissent. Par réduction au contact de Mg métal, le solvant acétonitrile pourrait se décomposer en $\text{Mg}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ [3] mais l'absence de signal de l'azote sur le spectre de survol infirme cette hypothèse, à moins que le produit de dégradation ne soit présent en infimes traces en-dessous de la résolution de l'appareil ($<0,1\%$ atomique). A contrario, le solvant THF se dégrade en $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$ et les anions ClO_4^- se réduisent en partie en ions Cl^- . L'épaisseur de la couche passive augmente avec la température et après réduction.

Ces analyses chimiques associées aux spectroscopies d'impédances viennent confirmer la formation d'une interface isolante à la surface du magnésium métal pour les deux électrolytes. Quel que soit l'électrolyte, cette interface est résistive et s'épaissit avec la température et après passage d'un courant de réduction. Néanmoins dans le cas de l'électrolyte APC cette interface permet un dépôt électrochimique réversible avec des surtensions modérées (Figure 44). Ces modifications de surface observées différentes de l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ sont probablement à l'origine des bonnes performances de cet électrolyte.

5) Stabilité de l'électrode de magnésium comme électrode de référence

L'utilisation d'une 3^{ème} électrode de Mg métal inerte comme référence permet de s'affranchir des surtensions liées à la contre électrode (Figure 46). Néanmoins même sans faire passer de courant dans l'électrode des réactions de surface ont lieu et la composition du magnésium d'extrême surface est modifiée au contact de l'électrolyte comme on a pu le voir par XPS. Il se pose alors la question de la fiabilité de Mg métal en tant qu'électrode de référence dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$, qui est celui réagissant le plus fortement avec le Mg métal. Pour illustrer la variabilité du potentiel du magnésium métal dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ nous avons mesuré le potentiel d'un morceau de feuille de ce métal dans l'électrolyte par rapport à une électrode de référence en argent pendant plusieurs dizaines d'heures (Figure 56). L'électrode de référence en argent est couramment utilisée en milieu organique.

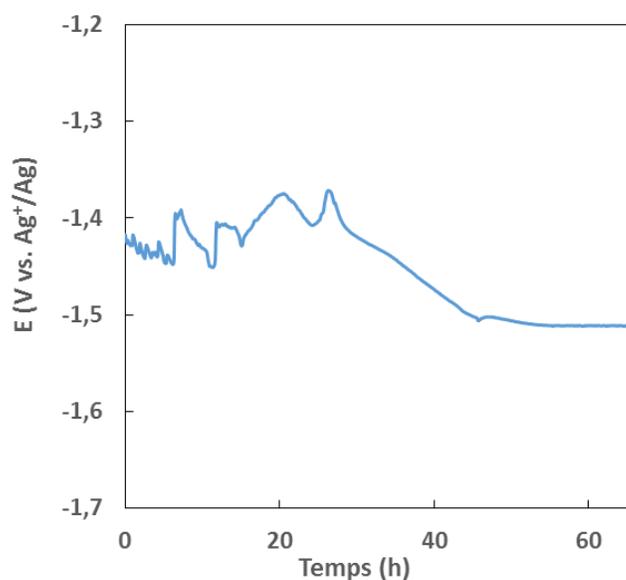


Figure 56. Evolution du potentiel du magnésium métal dans $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C face à une électrode de référence en argent

Le potentiel de Mg métal varie fortement pendant 30 h avant de se stabiliser au bout de 60 heures à une valeur de $-1,51\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$. Cette variation observée initialement est liée à la formation de la couche de passivation en surface. Le couple électrochimique qui fixe le potentiel n'est alors plus Mg^{2+}/Mg mais Mg^{2+} et un mélange de complexes du magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ et MgCl_2) et de complexes carbonés (MgCO_3 et $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$) constituant la couche

passive et observés par XPS (Figure 51). Par la suite les valeurs de potentiel mesurées avec l'électrode de référence en Mg métal seront données par rapport à la pseudo référence Mg. En effet la valeur de potentiel d'équilibre finale ne respecte pas le potentiel théorique du couple Mg^{2+}/Mg qui serait de -2,91 V vs. Ag^+/Ag en prenant les potentiels standards des deux couples :

$$E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2,37 \text{ V vs. ESH et } E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0,54 \text{ V vs. ESH [90].}$$

D'autre part la valeur de -2,5 V vs. Ag^+/Ag est couramment utilisée dans la littérature de la technologie Mg-Ion et est issue de travaux des O. R. Brown et R. McIntyre [30] sur le potentiel d'équilibre du couple $Mg^{2+}/Mg(Hg)$ dans le diméthylformamide.

Afin de mesurer le décalage réel en potentiel entre l'électrode de Mg et l'électrode d'argent dans notre électrolyte nous avons utilisé le couple ferrocène/férocénium noté Fc^+/Fc . Cet organométallique de formule $Fe(C_5H_5)_2$ (noté Fc) s'oxyde de manière réversible en $Fe(C_5H_5)_2^+$ (noté Fc^+) et est couramment utilisé comme étalon électrochimique dans les solutions organiques [103].

La cellule utilisée est la cellule électrochimique à 3 électrodes décrite dans le chapitre II (Figure 28). L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre \varnothing 3 mm et la contre électrode un fil de platine. Deux électrodes de référence seront utilisées à tour de rôle : une feuille de Mg métal et un fil d'argent dans une allonge de 0,01M $AgNO_3$ + 0,1 TBAP (voir Chapitre II).

Des voltampérométries cycliques ont été réalisées en système 3 électrodes à une vitesse de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le potentiel évolue d'abord dans le sens de l'oxydation pour oxyder le ferrocène avant de réduire l'ion férocénium ensuite lors du balayage retour. Le signal obtenu en sortie est alors le courant d'oxydation puis de réduction du couple Fc^+/Fc à la surface du disque de platine. Des voltampérogrammes obtenus se déduit, comme indiqué ci-après, la valeur du potentiel du couple électrochimique ferrocène/férocénium dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ par rapport au couple Ag^+/Ag d'abord, puis par rapport la pseudo électrode de référence Mg. L'écart de potentiel entre les deux valeurs obtenues pour chacune des 2 électrodes de référence nous donnera alors le décalage réel en potentiel entre le couple Ag^+/Ag et la pseudo REF Mg.

La Figure 57 présente les voltampérométries cycliques réalisées à 25°C avec l'électrode de référence en argent. Les deux voltampérométries cycliques successives font apparaître une réaction d'oxydo-réduction réversible et des potentiels de pics de réduction et d'oxydation stables avec les cycles. Le pic d'oxydation du ferrocène est à un potentiel de 0,09 V vs. Ag⁺/Ag tandis que le pic de réduction de l'ion ferrocénium se situe à 0,02 V vs. Ag⁺/Ag.

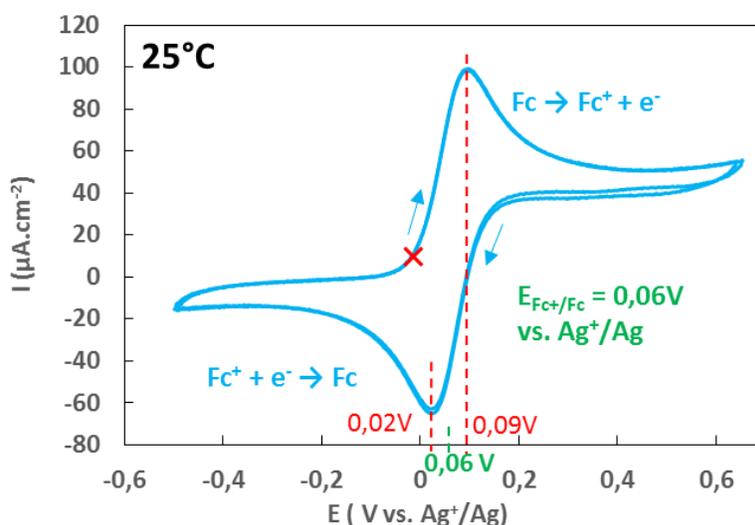


Figure 57. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc⁺/Fc à 25°C dans l'électrolyte 1 M Mg(ClO₄)₂/AN avec l'électrode de référence en argent

Le potentiel du couple Fc⁺/Fc se calcule alors d'après l'équation.

$$\text{Equation 8} \quad E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} = \frac{E_{\text{pic de réduction}} + E_{\text{pic d'oxydation}}}{2}$$

Le potentiel du couple Fc⁺/Fc dans l'électrolyte Mg(ClO₄)₂/AN à 25°C est donc de 0,06 V vs. Ag⁺/Ag.

La Figure 58 présente les voltampérométries cycliques réalisées à 25°C avec l'électrode de référence en Mg métal.

De même que pour la Figure 57, les deux voltampérométries cycliques successives de la Figure 58 font apparaître la réaction d'oxydo-réduction réversible du ferrocène. Les potentiels des pics de réduction et d'oxydation sont là aussi stables avec les cycles. Le pic d'oxydation du ferrocène est à un potentiel de 1,28 V vs. pseudo référence Mg tandis que le pic de réduction de

l'ion férrocénium se situe à 1,21 V vs. pseudo référence Mg. Le potentiel du couple Fc^+/Fc dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ à 25°C est donc de 1,25 V vs. pseudo référence Mg d'après l'Equation 8.

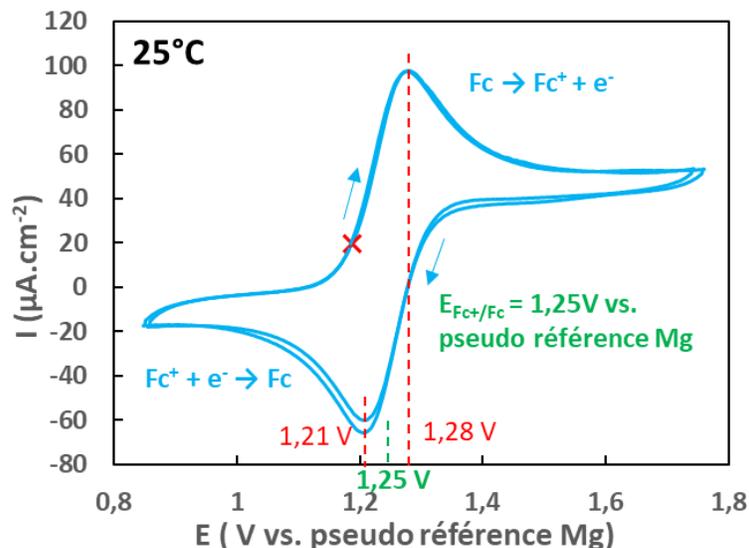


Figure 58. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc^+/Fc à 25°C dans l'électrolyte 1 M $Mg(ClO_4)_2/AN$ avec en électrode de référence en Mg métal

A 25°C le potentiel du couple Fc^+/Fc se trouve à 0,06 V vs. Ag^+/Ag tandis qu'avec la référence Mg le couple se trouve à 1,25 V vs. pseudo référence Mg soit un écart de potentiel entre les deux couples de -1,19 V. Cette valeur est différente des tables électrochimiques (-3,17 V) et de la valeur issue des travaux de O.R Brown [30] (-2,5 V). La valeur est cependant proche de celle mesurée ici expérimentalement à 55°C avec l'électrode de référence en argent (-1,51 V) (Figure 56).

Afin d'évaluer l'influence de la température sur la différence de potentiel entre le couple Ag^+/Ag et la pseudo référence Mg des tests similaires ont été réalisés à 55°C dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$.

La Figure 59 présente les voltampérométries cycliques réalisées à 55°C avec l'électrode de référence en argent. A 55°C, l'allure de la voltampérométrie est différente. Les courants de pics, évoluent en accord avec la relation de Randles-Sevcik car la réaction est majoritairement limitée par la diffusion [104]. Aussi les bornes de potentiel ont été resserrées pour l'oxydoréduction du

couple Fc^+/Fc afin de limiter les réactions d'oxydation de l'électrolyte. Les voltampérométries cycliques successives montrent la réaction réversible d'oxydoréduction du couple ferrocène/féroccénium. Dans ces conditions les mesures de potentiel des pics de réduction et d'oxydation du couple Fc^+/Fc sont moins précises car les pics sont bruités et plus larges.

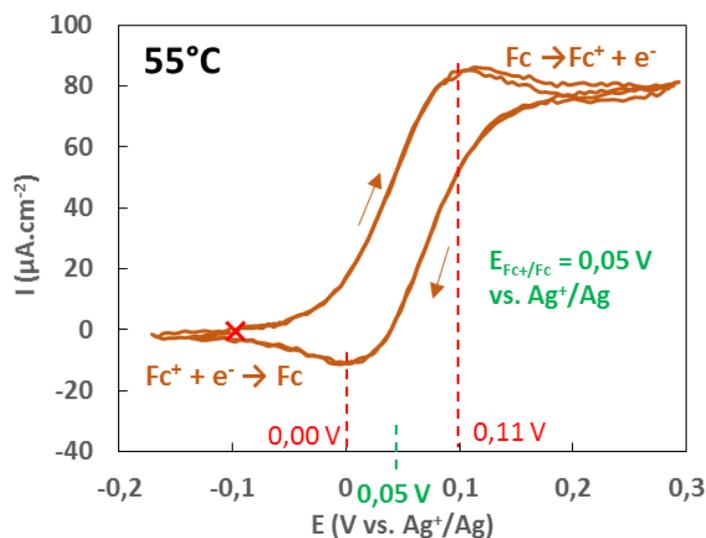


Figure 59. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc^+/Fc à 55°C dans l'électrolyte 1 M $Mg(ClO_4)_2/AN$ avec l'électrode de référence en argent

Néanmoins le potentiel du pic de réduction se situe approximativement à 0,00 V vs. Ag^+/Ag tandis que le pic d'oxydation est à 0,11 V vs. Ag^+/Ag . Le calcul du potentiel du couple Fc^+/Fc dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ à 55°C est alors de 0,05 V vs. Ag^+/Ag . Le décalage en potentiel du couple Fc^+/Fc entre 25°C et 55°C avec la référence argent est minime, de 0,01 V. La Figure 60 présente les voltampérométries cycliques réalisées à 55°C avec l'électrode de référence en Mg métal.

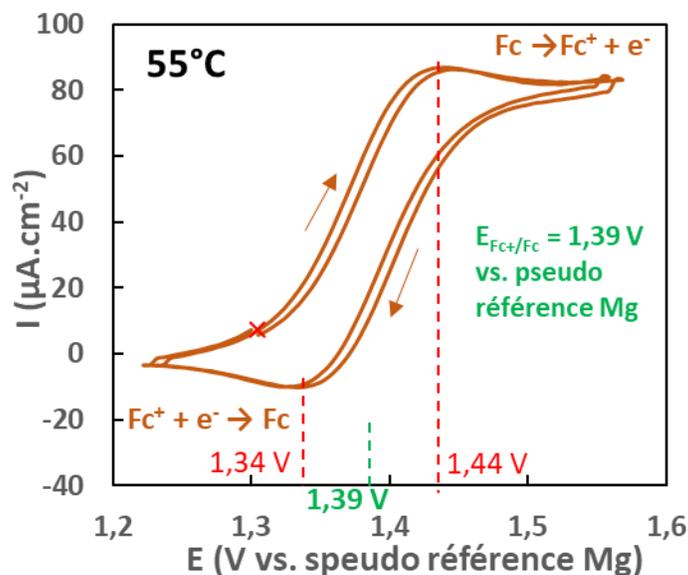


Figure 60. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc⁺/Fc à 55°C dans l'électrolyte 1 M Mg(ClO₄)₂/AN avec électrode de référence en Mg métal.

Comme pour la Figure 59 l'allure des voltampérométries Figure 60 est différente à cause de l'influence de la température sur les coefficients de diffusion de l'ion férocénium. Toutefois la réaction réversible d'oxydo-réduction du ferrocène est clairement observée. Il est possible de mesurer les potentiels des pics de réduction et d'oxydation qui se situent respectivement à 1,34 V et 1,44 V vs. pseudo référence Mg. Le potentiel du couple Fc⁺/Fc dans l'électrolyte Mg(ClO₄)₂/AN à 55°C est alors de 1,39 V vs. pseudo référence Mg. Le décalage en potentiel du couple Fc⁺/Fc entre 25°C et 55°C pour l'électrode de Mg métal est plus élevé que dans le cas de l'électrode de référence en argent soit 0,14 V. Cette différence de valeur du potentiel du couple Fc⁺/Fc entre 25°C et 55°C avec l'électrode de Mg semble indiquer que le potentiel de l'électrode de Mg métal évolue lors de l'élévation de la température. A 55°C le potentiel du couple Fc⁺/Fc se trouve à 0,054 V vs. Ag⁺/Ag contre 1,39 V vs. pseudo référence Mg soit un décalage de -1,32 V différent de celui mesuré à 25°C et essentiellement dû à l'évolution du potentiel de l'électrode de Mg métal à 55°C.

Cette différence de -1,32V entre le potentiel du couple Ag⁺/Ag et celui de la pseudo référence Mg est là encore loin de la valeur des tables électrochimiques (-3,17 V) et des travaux de O. R. Brown [30] et plus proche de la valeur mesurée en Figure 56 (-1,51 V vs. Ag⁺/Ag). Cette

différence de potentiel peut s'expliquer par la composition de notre magnésium métal en surface qui n'est pas pure mais composée d'oxyde, d'hydroxyde et de carbonate (Figure 51). L'électrode d'argent est clairement l'électrode de référence la plus fiable en milieu organique. La réactivité du magnésium avec l'électrolyte fait varier son potentiel même si aucun courant ne passe en son sein. L'électrode de référence en argent sera donc préférentiellement utilisée dans le cas de caractérisations en cellule électrochimique.

Néanmoins, pour des raisons évidentes de praticité, le système pile bouton restera le système le plus utilisé dans cette thèse car il reste simple de mise en œuvre, rapide, peu encombrant et nécessitant peu d'électrolyte. Il n'est évidemment pas possible d'utiliser l'électrode d'argent dans une pile bouton, comme ceci nécessiterait d'utiliser des électrolytes mixtes contenant à la fois des sels de magnésium et des sels d'argent qui risqueraient donc d'influencer les résultats mesurés sur les matériaux d'insertion. La référence en Mg métal reste donc l'unique solution dans les cas des caractérisations en pile bouton avec l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$.

6) Limite de stabilité des électrolytes en fonction de la nature des collecteurs de courant

Enfin la stabilité en oxydation et en réduction des électrolytes vis-à-vis des différents collecteurs de courant a été étudiée. Les fenêtres électrochimiques mesurées précédemment ont donné les bornes de potentiels au-delà desquelles les électrolytes se dégradent au contact du platine. Les piles boutons, employées usuellement comme système de test électrochimique, contiennent des matériaux moins nobles tels que du feuillard aluminium (support d'électrode), des cales en acier inoxydable et du carbone de type Super P au sein des électrodes composites. Il est alors nécessaire que nos électrolytes restent inertes au contact de ces matériaux sur la plus large plage de potentiel possible. Le système de test retenu pour ces mesures est le système pile bouton à 3 électrodes tel qu'il est décrit dans le chapitre II (Figure 26). L'électrode composite est ici remplacée par le collecteur de courant que nous souhaitons caractériser. Le protocole de test est le suivant. Un potentiel constant est appliqué pendant 5h et le signal de sortie mesuré est le courant engendré à l'électrode de travail. Le potentiel est incrémenté régulièrement jusqu'à atteindre une valeur de courant limite (10 000 μA) ou une valeur de potentiel maximum (3,3 V vs.

pseudo référence Mg en oxydation et 0 V vs. pseudo référence Mg en réduction). Afin d'exacerber au maximum les réactions d'oxydation entre les collecteurs de courant et les électrolytes, les expérimentations sont menées à 55°C. La valeur de courant de corrosion considérée comme limite acceptable est fixée à $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce qui correspond à 1% des densités de courant utilisées classiquement pour le cyclage des matériaux actifs (de l'ordre de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour C/ 20).

La Figure 61 présente le potentiel imposé au pôle positif et le courant d'oxydation mesuré en fonction du temps dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C. Trois collecteurs de courant différents ont été testés à tour de rôle : un feuillard d'aluminium, une électrode de carbone de type Super P et une cale en acier inoxydable 304L qui est le matériau constituant les éléments métalliques de la pile bouton. Les dernières valeurs de courant de chaque pallier sont reportées dans l'histogramme de la Figure 62.

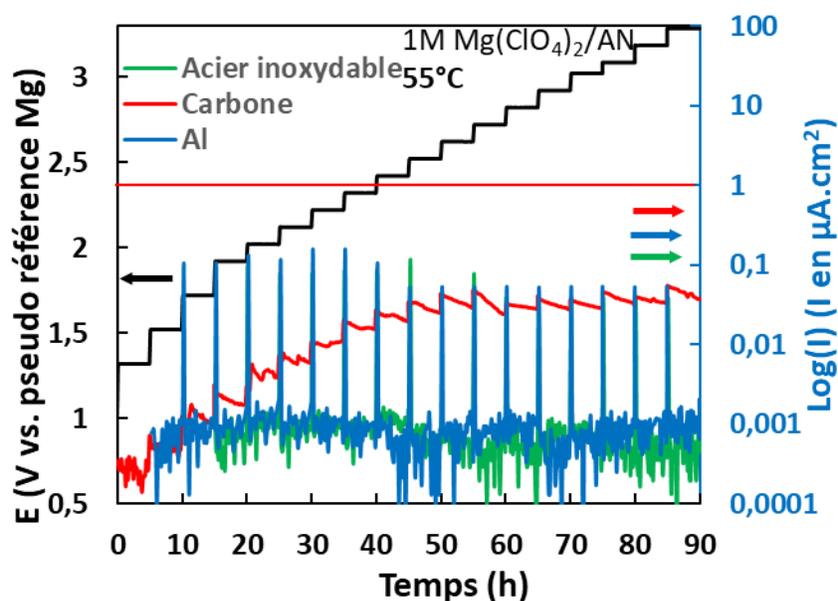


Figure 61. Evolution du potentiel imposé et du courant d'oxydation mesuré avec différents collecteurs de courant dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C

Au niveau des collecteurs, les courants d'oxydation après stabilisation ne dépassent jamais $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'électrolyte est stable vis-à-vis de ceux-ci jusqu'à 3,3 V vs. pseudo référence Mg avec des densités de courant stables à $0,002 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'acier inoxydable et l'aluminium et jusqu'à $0,04 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le carbone.

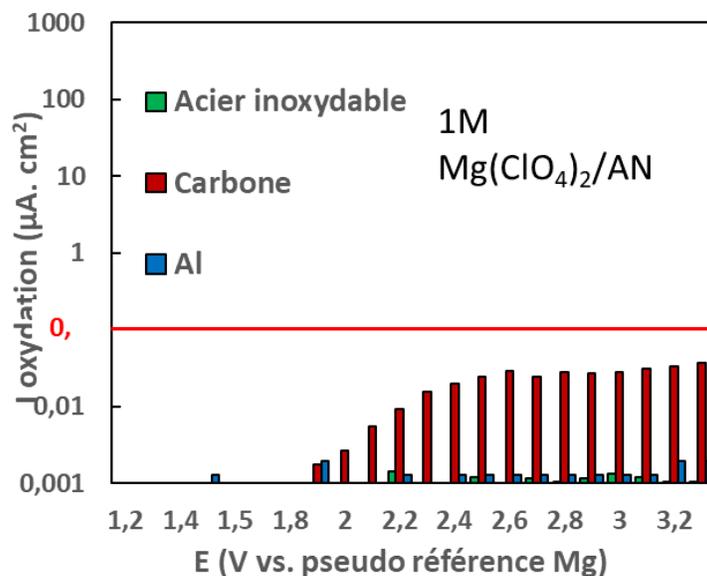


Figure 62. Evolution du courant d'oxydation mesuré en fonction du potentiel imposé au bout de 5h dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C

La stabilité en réduction a également été testée par le même protocole et avec les mêmes collecteurs de courant. La Figure 63 présente, pour les 3 collecteurs de courant, l'évolution du potentiel imposé à l'électrode de travail et le courant de réduction (en valeur absolue) mesuré en fonction du temps dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C .

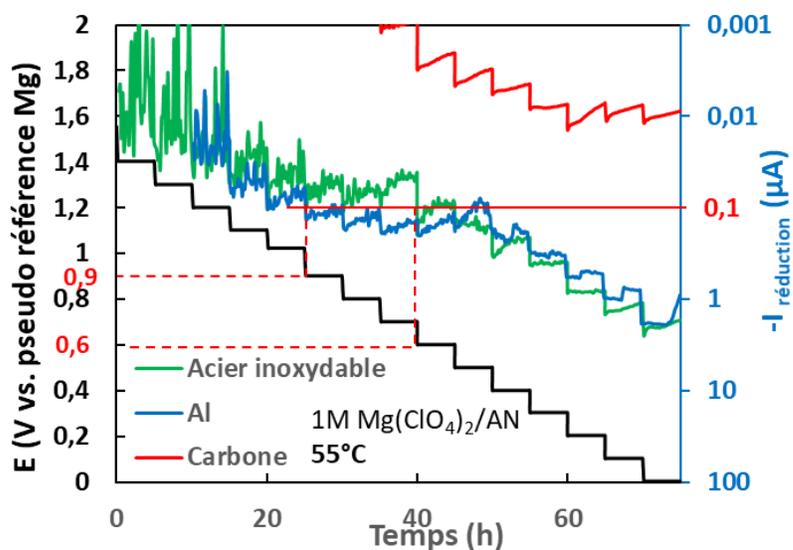


Figure 63. Evolution du potentiel imposé et du courant de réduction mesuré avec différents collecteurs de courant dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C

La courbe verte illustre l'évolution du potentiel diminuant graduellement de 1,4 V vs. pseudo référence Mg à 0 V vs. pseudo référence Mg. L'évolution des courants de réduction est représentée pour chaque collecteur. Les dernières valeurs de courant de chaque pallier sont reportées dans l'histogramme de la Figure 64. Les feuillards d'acier inoxydable et d'aluminium sont le siège d'un courant de réduction de $-0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à partir de 0,6 V et 0,9 V vs. pseudo référence Mg respectivement. Le carbone Super P qui présente une large surface développée ($65 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) présente des densités de courant de réduction en-dessous de $0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ jusqu'à 0 V vs. pseudo référence Mg. Ainsi le collecteur en acier inoxydable présente une très bonne stabilité avec l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C de 0,6 V à 3,3 V vs. pseudo référence Mg et le feuillard aluminium de 0,9 V à 3,3 V vs. pseudo référence Mg. Le carbone super P est le plus stable avec des courants inférieurs à $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 0V à 3,3 vs. pseudo référence Mg.

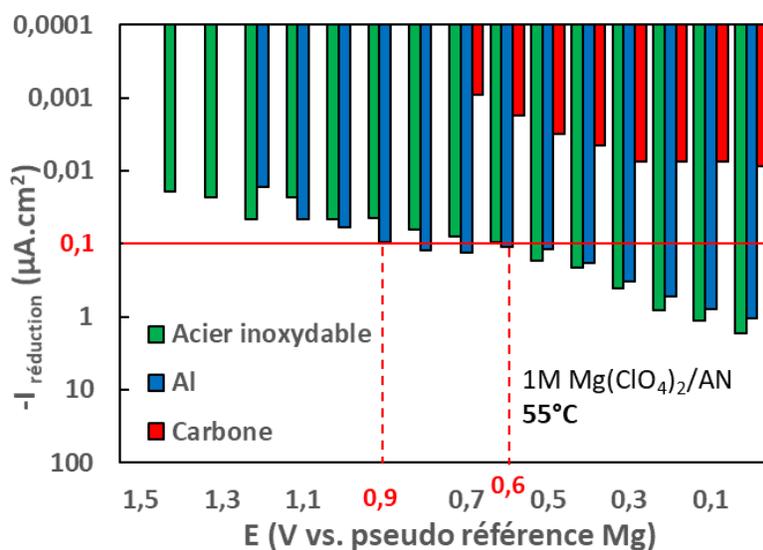


Figure 64. Evolution du courant de réduction mesuré en fonction du potentiel imposé au bout de 5h dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C

Les tests de stabilité en oxydation des trois collecteurs de courant ont également été réalisés dans l'électrolyte APC/THF à 55°C . La Figure 65 présente le potentiel imposé au pôle positif et le courant d'oxydation mesuré en fonction du temps dans l'électrolyte APC/THF à 55°C . La courbe verte illustre l'augmentation graduelle du potentiel de 0,8 V vs. pseudo référence Mg jusqu'à 2,8 V vs. pseudo référence Mg. L'évolution des courants d'oxydation pour chaque

collecteur de courant est tracée sur un axe à échelle logarithmique. Les dernières valeurs de courant mesurées à la fin de chaque pallier sont reportées Figure 66.

La corrosion des collecteurs de courant dans l'électrolyte se déclenche très rapidement. La valeur limite de $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est dépassée dès $0,9 \text{ V}$ vs. pseudo référence Mg pour le feuillard aluminium. Pour les collecteurs en acier inoxydable et en carbone le seuil de $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est dépassé dès $2,0 \text{ V}$ et $2,2 \text{ V}$ vs. pseudo référence Mg. L'utilisation de collecteur aluminium pour nos matériaux d'électrode est donc exclue avec l'électrolyte APC/THF. De plus, les piles boutons étant constituées d'acier inoxydable l'utilisation de l'électrolyte APC/THF à des potentiels supérieurs à 2V entraîne leur corrosion.

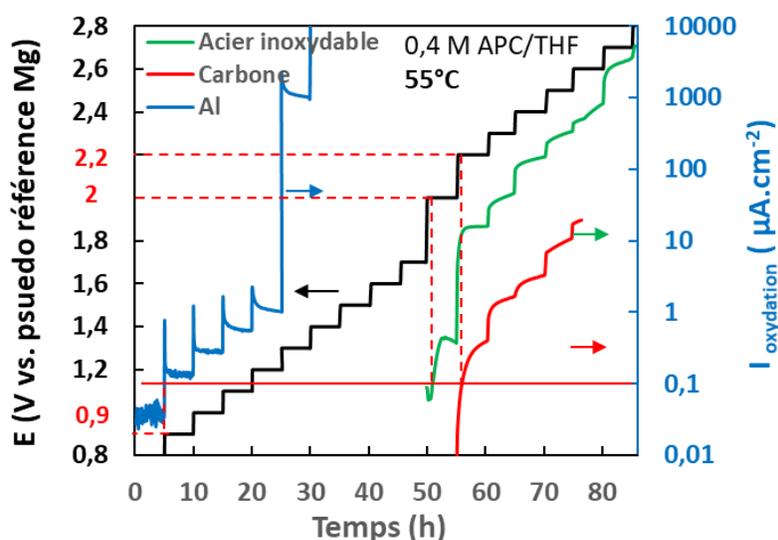


Figure 65. Evolution du potentiel imposé et du courant d'oxydation mesuré avec différents collecteurs de courant dans l'électrolyte APC/THF à 55°C

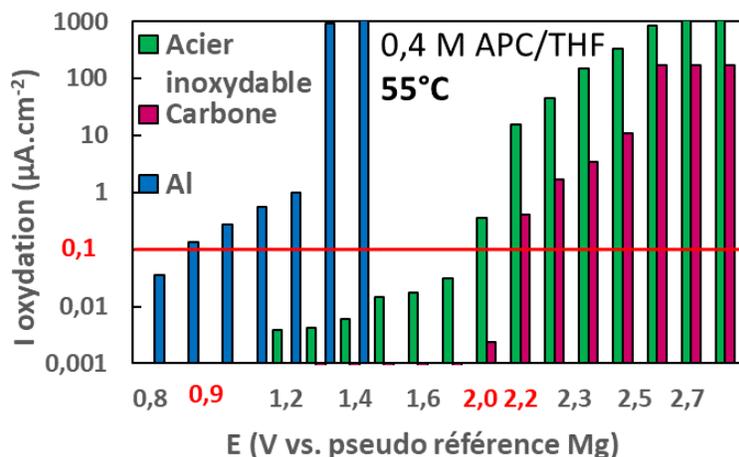


Figure 66. Evolution du courant d'oxydation mesuré en fonction du potentiel imposé au bout de 5h

Ainsi bien que l'électrolyte APC apparaisse clairement comme le plus efficace à dissoudre et déposer le Mg métal, il se révèle inutilisable dans le cadre des tests que nous aurons à mener sur nos matériaux de cathode à haut potentiel car extrêmement corrosif, corrodant même les composants en acier inoxydable de nos piles bouton. L'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ sera donc notre électrolyte de test dans la suite de cette thèse.

Conclusion

Dans ce chapitre, trois électrolytes ont été passés en revue afin de sélectionner celui qui sera utilisé dans le cadre du développement de matériaux de cathode pour batterie Mg-Ion. Les électrolytes conventionnellement utilisés en batteries Li-Ion sont constitués de sels alcalins dissous dans des mélanges de solvants de type carbonate. Ces électrolytes sont exclus dans le cas des accumulateurs au magnésium car les molécules carbonates forment une couche passive bloquante à la surface du Mg métal. Les électrolytes utilisés sont alors de deux types : des organomagnésiens dissous dans le solvant étheré THF et des sels de magnésium dissous dans l'acétonitrile.

L'électrolyte organomagnésien est, à ce jour, encore le meilleur électrolyte pour déposer et dissoudre efficacement le magnésium métal à température ambiante. L'interface qui se crée avec Mg métal est non bloquante vis-à-vis des ions Mg^{2+} . Cet électrolyte aurait été l'électrolyte idéal pour la suite des tests de cette thèse s'il ne s'était pas révélé extrêmement corrosif pour tous les éléments de la pile bouton allant de l'aluminium jusqu'à l'acier inoxydable.

L'acétonitrile est un solvant qui passive Mg métal en formant une couche isolante constituée de MgO et $Mg(OH)_2$ spontanément à sa surface. En outre, le dépôt de magnésium métal se révèle concurrencé par la réduction du solvant qui a lieu à un potentiel plus élevé. Néanmoins, la résistance de la couche passive est fortement diminuée à 55°C tandis que sa bonne conductivité, sa stabilité en oxydation élevée et sa stabilité avec les différents collecteurs de courant de la pile bouton le rendent préférable pour caractériser des matériaux d'insertion.

L'utilisation de l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ nous impose d'utiliser une 3^{ème} électrode de référence en magnésium métal pour les tests des matériaux d'électrode positive en pile bouton et en argent pour les tests en cellule électrochimique afin de s'affranchir des problèmes de polarisation à la contre-électrode de magnésium métal. L'ensemble des tests sera tout de même mené à une température de 55°C afin de diminuer la forte résistance de la couche de passivation du magnésium métal dans cet électrolyte.

**Chapitre IV : Insertion
électrochimique des ions Mg^{2+}
dans les phases de Chevrel
 Mo_6S_8 et Mo_6Se_8**

Introduction

La phase de Chevrel Mo_6S_8 a été utilisée comme matériau d'insertion pour le cation Mg^{2+} par Aurbach *et al.*[19] pour la 1ère fois en 2000. Depuis cette découverte aucun autre matériau d'insertion ne s'est révélé aussi efficace pour insérer de manière rapide et réversible les ions Mg^{2+} hormis le thiospinelle $MgTi_2S_4$ qui présente néanmoins une faible tenue en cyclage [63].

La capacité de Mo_6S_8 à pouvoir accueillir aussi facilement de nombreux cations multivalents tient à sa structure en cluster et à son réseau anionique polarisable. Les octaèdres de molybdène délocalisent facilement les charges $2+$ associées aux cations Mg^{2+} [105] tandis que les interactions entre le réseau d'anion S^{2-} et les cations Mg^{2+} sont suffisamment faibles pour permettre une insertion/désinsertion réversible. Le rôle du réseau anionique est prépondérant dans le cas de l'insertion d'ions divalents. D'autres phases de Chevrel telles que Mo_6Se_8 et Mo_6Te_8 ont été synthétisées. En substituant l'anion S^{2-} par des anions plus gros Se^{2-} voir Te^{2-} , le réseau anionique devient de plus en plus polarisable favorisant ainsi la réversibilité du processus d'insertion/désinsertion dans le matériau. Ces phases permettent également d'empêcher le phénomène de rétention de charge que l'on observe sur la phase Mo_6S_8 à température ambiante [106].

La structure et l'électrochimie de la phase de Chevrel Mo_6S_8 ont été largement étudiées par Aurbach, Levi *et al.* [53][107][108][109] dans les électrolytes organomagnésiens. Néanmoins les mécanismes de transferts de charge font encore l'objet d'interrogations. La phase Mo_6Se_8 a également été étudiée du point de vue structural mais elle n'a pas été l'objet d'autant de caractérisations électrochimiques que son homologue soufrée.

Afin de mieux comprendre les processus à l'œuvre dans ces matériaux et l'influence de l'anion sur ceux-ci, une caractérisation électrochimique poussée de ces phases a été effectuée, notamment pour déterminer les coefficients de diffusion du Mg^{2+} dans ces matériaux. Pour compléter cette étude, une analyse *ex-situ* XPS a été menée pour mieux appréhender les processus électrochimiques et les différents couples mis en jeu.

1) Synthèse

La synthèse en four tubulaire est la voie de synthèse choisie pour ces matériaux.

Protocole de synthèse des phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 :

1^{ère} étape : synthèse de la phase cuivrée $Cu_2Mo_6S_8$ ou $Cu_2Mo_6Se_8$.

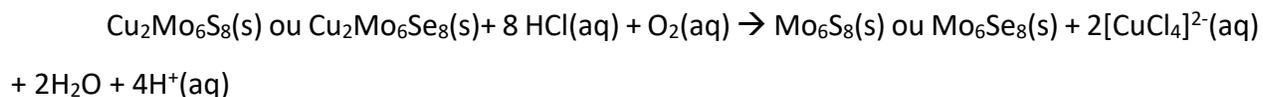
Pour la synthèse de ces phases cuivrées, toutes les étapes sont conduites en boîte à gants ou sous atmosphère inerte. Les trois précurseurs Cu (99,9%, *Alfa-Aesar*®), Mo (99,95%, *Alfa-Aesar*®) et MoS_2 (*Sigma-Aldrich*®, 99%) ($MoSe_2$ pour la phase Mo_6Se_8) sont utilisés dans les proportions stœchiométriques. Les poudres sont mélangées par spex milling (*Spex Miller*® SPX SamplePrep 8000-series) dans un bol en zirconium nitruré pendant 20 min. Après mélange, les poudres sont transférées dans une nacelle d'alumine qui elle-même est insérée dans un demi tube de quartz avec entrée/sortie de gaz. Le demi-tube contenant le mélange de précurseurs est installé dans un four tubulaire *Carbolite*® et un flux d'argon est injecté pendant 1h afin de purifier l'atmosphère dans le demi tube. Un traitement thermique sous balayage d'argon est programmé avec une montée en température de 2,5°C/min jusqu'à 1100°C, puis un palier de 24h avant refroidissement.

Lors du traitement thermique, les réactions mises en jeu sont :



2^{ème} étape : désinsertion chimique du cuivre

La phase de Chevrel cuivrée obtenue par traitement thermique est placée dans un bécher contenant une solution de HCl 6M afin d'extraire chimiquement les ions Cu^{2+} d'après la réaction ci-dessous :



La solution est placée sous agitation magnétique pendant 9 jours. Une fois le mélange filtré, la poudre est lavée 3 fois à l'eau distillée puis à l'éthanol et séchée sous vide 24h à 120°C. La Figure 67 décrit l'ensemble des étapes de la synthèse des phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 .

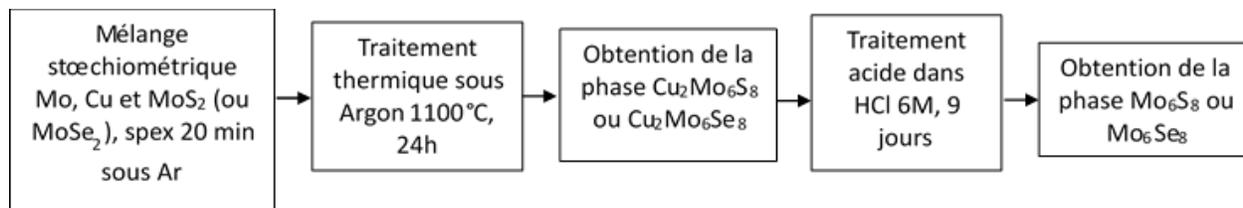


Figure 67. Etapes de la synthèse des phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8

2) Structure et morphologie

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) afin de s'assurer que la phase attendue a été obtenue et que cette phase est pure. La morphologie des particules a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la surface développée déterminée par une mesure BET. La Figure 68 présente les diffractogrammes des poudres de Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 issues de la synthèse.

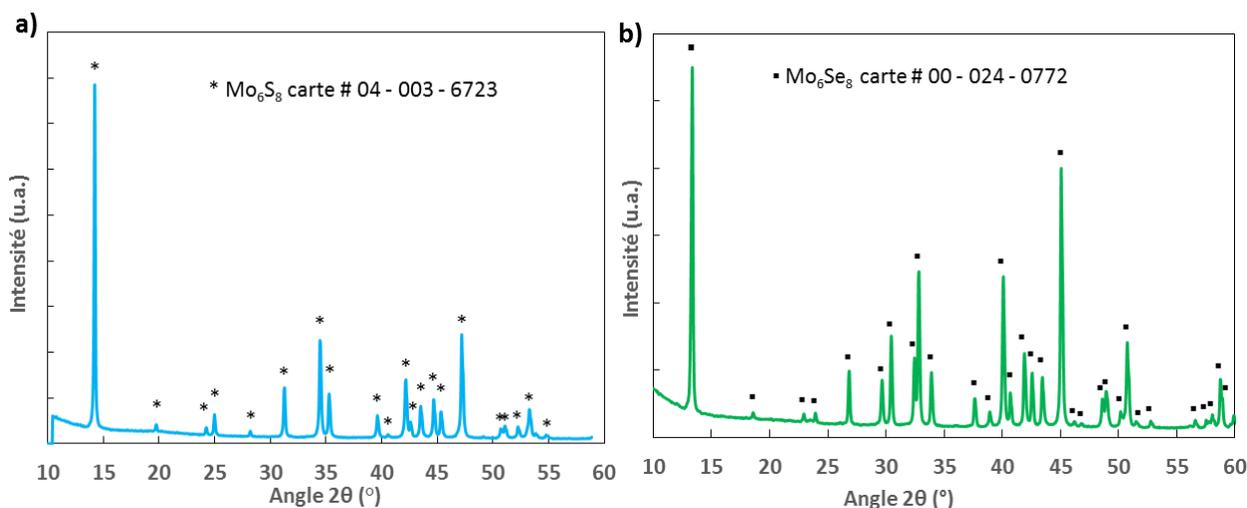


Figure 68. Diffractogrammes des poudres synthétisées a) Mo_6S_8 et b) Mo_6Se_8

Les matériaux s'indexent sur leurs cartes respectives PDF # 04 – 003 – 6723 et PDF # 00 – 024 – 0772 dont les paramètres sont reportés dans le Tableau 17.

Les phases de Chevrel synthétisées présentent bien la structure attendue et sont pures. La symétrie entre les phases à base de soufre et de sélénium est identique (R3) avec un volume de maille supérieur pour la phase au sélénium, dû au rayon ionique plus important de celui-ci relativement au soufre.

Matériaux	Carte	Symétrie	Paramètres	Référence
Mo_6S_8	04 – 003 – 6723	Rhomboédrique R3 (148)	$8,0.10^2 \text{ \AA}^3$	[53]
Mo_6Se_8	00 – 024 – 0772	Rhomboédrique R3 (148)	$8,8.10^2 \text{ \AA}^3$	[110]

Tableau 17. Paramètres des cartes PDF associées aux matériaux Mo_6S_8 et Mo_6Se_8

La morphologie des particules Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 a été observée par microscopie à balayage électronique et est présentée Figure 69 et Figure 70 respectivement.

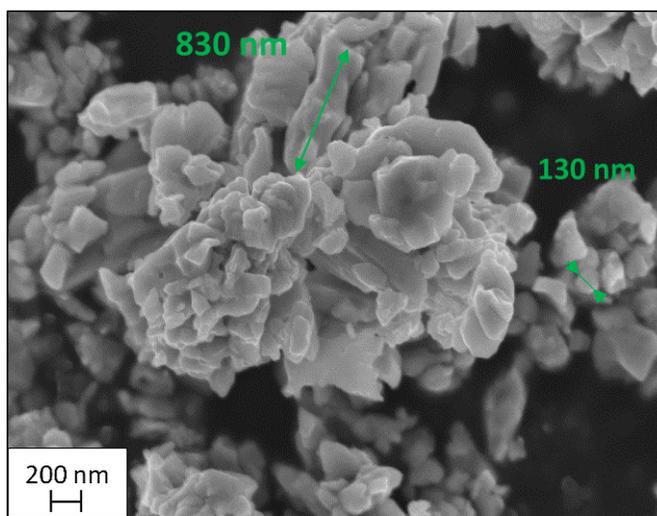


Figure 69. Image par MEB de la poudre Mo_6S_8 synthétisée

La poudre de Mo_6S_8 présente des particules en forme de pépites sub-micrométriques allant de 130 nm à 830 nm tandis que celles de Mo_6Se_8 ont des tailles sub-micrométriques (140 nm) à micrométriques (1 μ m).

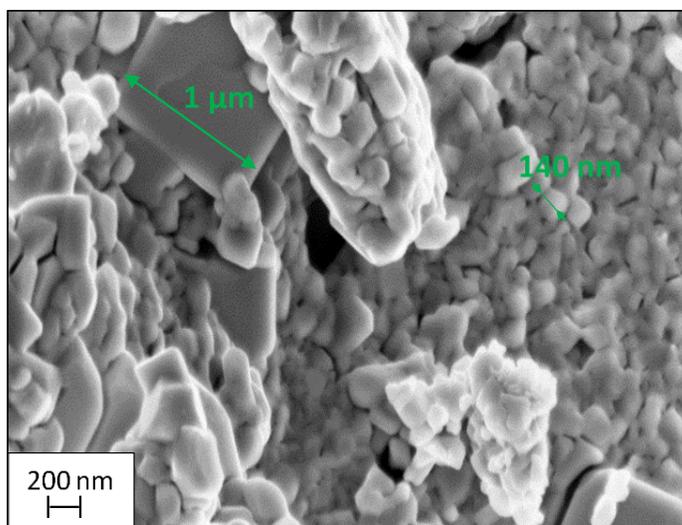


Figure 70. Image par MEB de la poudre Mo_6Se_8 synthétisée

En complément des observations par MEB, des mesures de la surface développée par BET ont été réalisées sur les poudres et reportées dans le Tableau 18.

	Surface développée ($m^2.g^{-1}$)
Mo_6S_8	6,8
Mo_6Se_8	2,6

Tableau 18. Surfaces développées des poudres Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 synthétisées

La surface développée de la phase soufrée est plus élevée ce qui peut s'expliquer par le fait que ses particules semblent plus petites que celles de la phase de type séléniure. Les caractérisations structurales et morphologiques ont montré que nous avons bien obtenu des phases de Chevrel pures avec des tailles de particule sub-micrométriques pour la phase soufrée et micrométriques pour la phase au sélénium.

La suite de cette étude consiste à étudier l'insertion électrochimique des ions Mg^{2+} dans ces matériaux par des caractérisations électrochimiques réalisées à 55°C. Il s'agira de comparer les mécanismes d'insertion dans les deux matériaux et d'en déduire les coefficients de diffusion de Mg^{2+} dans ces structures.

3) Caractérisations électrochimiques

Afin de tester électrochimiquement ces matériaux, ils ont été formulés en électrode par voie organique. Le Tableau 19 donne les caractéristiques des formulations d'électrodes réalisées.

Matériaux actif (MA)	Formulation (% massique)	Collecteur de courant	Grammage de MA ($mg.cm^{-2}$)
Mo_6S_8	80% MA /10% C / 10% PVdF	Feuillard aluminium	3,0
Mo_6Se_8	80% MA /10% C / 10% PVdF	Feuillard aluminium	2,8

Tableau 19. Caractéristiques des formulations d'électrodes de Mo_6S_8 et Mo_6Se_8

a. Mise en évidence du caractère biphasique des phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8

Le caractère biphasique des phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 est mis en évidence ici par trois techniques. Un cyclage galvanostatique est réalisé afin de montrer les paliers d'insertion et de désinsertion, une analyse DRX *ex-situ* aux taux d'insertion intermédiaires ($x=0,5$; $1,5$) est ensuite réalisée afin d'observer la coexistence des deux phases lors de l'insertion. Enfin une titration électrochimique de type GITT va permettre de mesurer les potentiels d'équilibre des phases de Chevrel aux différents taux d'insertion.

i. La phase au soufre Mo_6S_8

Un cyclage galvanostatique a été réalisé avec la phase Mo_6S_8 en pile bouton 3 électrodes à un régime de C/20 à 55°C entre 0,6V et 1,6V vs. pseudo référence Mg. La Figure 71 représente le profil de décharge – charge galvanostatique de la phase Mo_6S_8 . La courbe de décharge galvanostatique présente deux paliers à respectivement 1,02 V vs. pseudo référence Mg et 0,77 V vs. pseudo référence Mg, de longueur équivalente, traduisant 2 domaines biphasiques distincts. Un taux d'insertion x de 2,06 Mg par motif est atteint à la tension de coupure basse, soit un taux légèrement supérieur à la valeur théorique qui est de 2 Mg par motif et qui s'expliquerait par une incertitude sur la masse de matériau actif dans l'électrode et la possible contribution de réactions parasites (notamment à la surface du magnésium). A la fin de l'insertion, le matériau présente une faible irréversibilité de 0,04 Mg par motif lorsque la tension de coupure haute est atteinte.

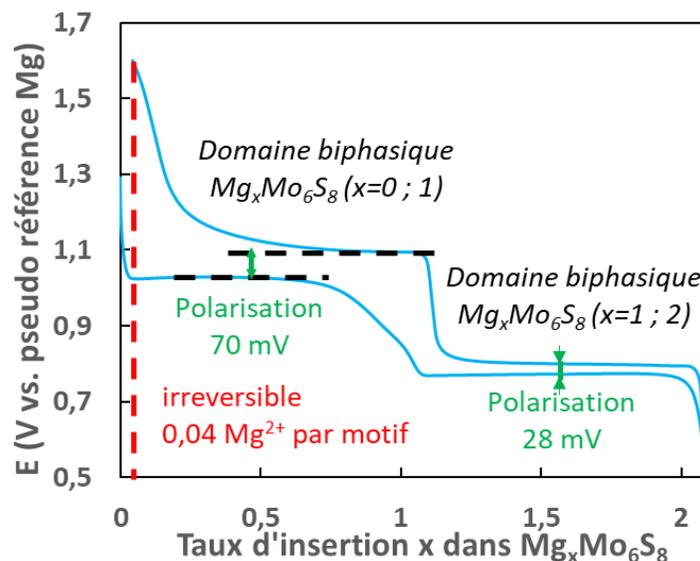


Figure 71. Courbe galvanostatiques décharge – charge de la phase de Chevrel Mo_6S_8

Chaque palier correspond à l'insertion d'un ion Mg^{2+} . La polarisation entre la décharge et la charge témoigne de la cinétique de réaction d'insertion. Ainsi le premier palier présente une polarisation de 70 mV contre seulement 28 mV pour le second palier. L'insertion du 1^{er} magnésium est donc plus lente que l'insertion du 2^{ème} magnésium. Le 1^{er} palier présente également une pente entre $x = 0,5$ et $x = 1$ qui peut s'expliquer par l'augmentation de la polarisation à la fin de la réaction biphasique. Cette polarisation pourrait être due au remplissage des derniers sites d'insertion de l'anneau interne au fur et à mesure que les chemins de diffusion se raréfient (Figure 14).

Une analyse par diffraction des rayons X *ex-situ* a été réalisée sur des électrodes de Mo_6S_8 au milieu des deux paliers afin de mettre en évidence les différentes phases en présence. La Figure 72 présente les diffractogrammes obtenus par DRX sur les électrodes de Mo_6S_8 . A $x=0,5$ deux phases coexistent: la phase Mo_6S_8 et la phase $Mg_1Mo_6S_8$, ce qui confirme le caractère biphasique de l'insertion à ce stade. De même pour $x = 1,5$ les phases $Mg_1Mo_6S_8$ et $Mg_2Mo_6S_8$ sont présentes simultanément.

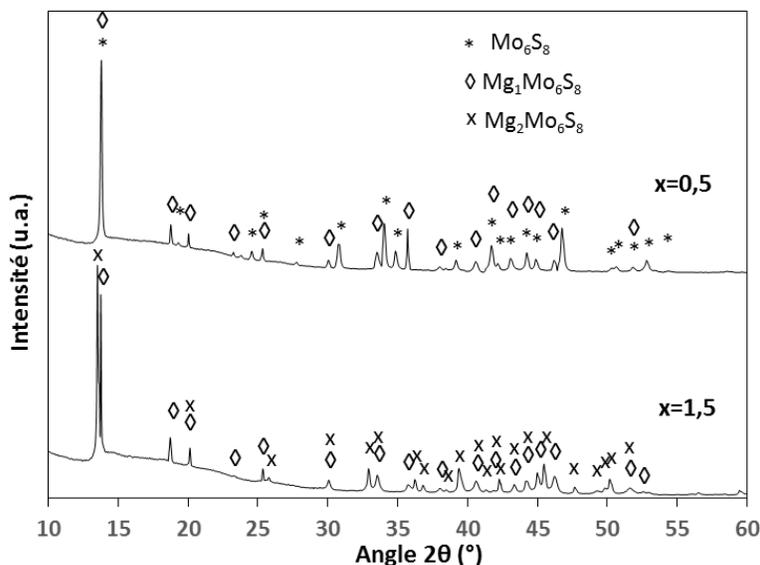


Figure 72. Diffractogrammes des électrodes $Mg_x Mo_6 S_8$ au milieu des paliers d'insertion

Ainsi pour les taux d'insertion compris entre 0 et 1 le matériau est composé de deux phases de compositions extrêmes Mo_6S_8 et $Mg_1Mo_6S_8$. De même lorsque le taux d'insertion est compris entre 1 et 2 il y a une ségrégation en deux phases de composition $Mg_1Mo_6S_8$ et $Mg_2Mo_6S_8$. C'est alors la proportion d'une phase par rapport à l'autre qui évolue lors de l'insertion. Ce caractère biphasique engendre un potentiel chimique stable qui se répercute sur le profil de charge décharge qui décrit alors des paliers en potentiel lors de la coexistence des deux phases. [111] Le Tableau 20 regroupe les paramètres des cartes de diffraction des phases magnésiées détectées.

Phase	Carte	Symétrie	Volume de la maille	Référence
Mo_6S_8	04-003-6723	Rhomboédrique R3 (148)	$8,0 \cdot 10^2 \text{ \AA}^3$	[53]
$Mg_1Mo_6S_8$	04-013-5406	Rhomboédrique R3 (148)	$8,2 \cdot 10^2 \text{ \AA}^3$	
$Mg_2Mo_6S_8$	04-013-5407	Rhomboédrique R3 (148)	$8,6 \cdot 10^2 \text{ \AA}^3$	

Tableau 20. Paramètres des cartes de symétrie associées aux phases magnésiées de Mo_6S_8

Lors de la magnésiation, la symétrie rhomboédrique du matériau est conservée. Les paramètres de maille évoluent engendrant une augmentation du volume de maille de 7% entre la phase vide et la phase complètement magnésiée.

Afin de mesurer les potentiels d'équilibre des domaines biphasiques et mettre en évidence la différence de polarisation entre les plateaux une titration galvanostatique GITT a été réalisée. Le protocole de GITT suivant a été utilisé : la pile subit d'abord un courant de décharge à un régime de C/20 pendant 1h ce qui équivaut à 0,1 Mg^{2+} inséré. Ensuite le courant s'interrompt pendant 2h et l'évolution du potentiel pendant cette phase de repos est mesurée. Au bout de 2h le courant est de nouveau imposé et maintenu pendant 1h. Les étapes de courant imposé et de repos se répètent jusqu'à ce que l'électrode positive atteigne le potentiel de coupure. Le même protocole est ensuite appliqué avec un courant de charge.

La Figure 73 présente le profil de décharge charge de l'électrode de Mo_6S_8 en fonction du taux d'insertion. L'allure de courbe obtenue est similaire à celle du cyclage galvanostatique de la Figure 71. Les pics observés correspondent aux périodes de repos du matériau où l'extrémité du pic est la valeur de potentiel à l'équilibre du matériau pour le taux d'insertion donné. Ainsi en comparant les potentiels d'équilibres obtenus en décharge et en charge, cela donne les véritables potentiels d'équilibre des domaines biphasiques des matériaux sans les surtensions d'activation et la chute ohmique.

Entre $x=0$ et $x=1$, l'enveloppe de la courbe est identique à celle obtenue lors d'un cyclage galvanostatique classique (Figure 71), et montre une décroissance de plus en plus importante du potentiel au fur et à mesure de la magnésiation. Ceci semble en contradiction avec le processus biphasique observé en diffraction et dans la littérature. Néanmoins, cette étude en GITT permet de vérifier que le potentiel à l'équilibre observé sur cette zone est bel et bien constant, ce qui confirme le caractère biphasique du processus. Les différences de polarisations observées en cyclage galvanostatique lors de l'insertion du 1^{er} Mg^{2+} et du 2^{ème} Mg^{2+} (Figure 71) se confirment ainsi sur la courbe enveloppe. Pour le premier palier l'écart de potentiel entre le profil de décharge et le potentiel d'équilibre varie de 60 mV à 190 mV selon la proportion des 2 phases. Pour le deuxième palier l'écart avec le potentiel d'équilibre est stable à moins de 10 mV.

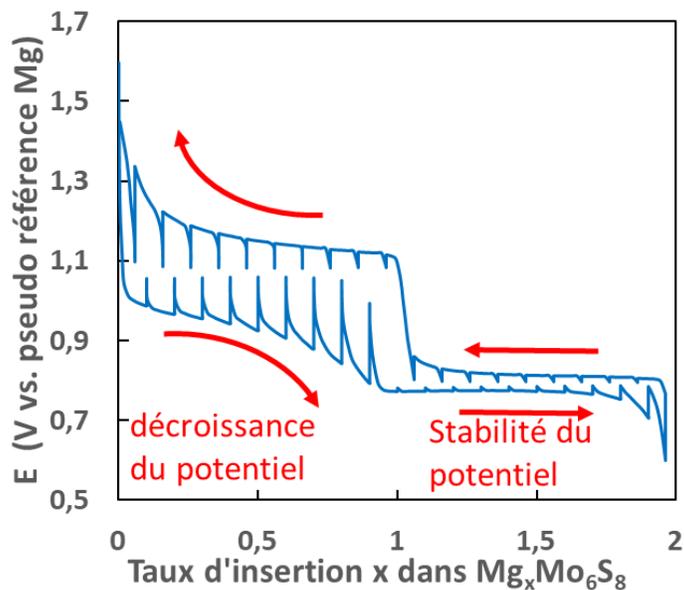


Figure 73. Profil de décharge – charge en GITT de la phase de Chevrel Mo_6S_8

Les potentiels d'équilibre des domaines $Mg_x Mo_6 S_8$ ($x=0 ; 1$) et $Mg_x Mo_6 S_8$ ($x=1 ; 2$) sont tracés en Figure 74.

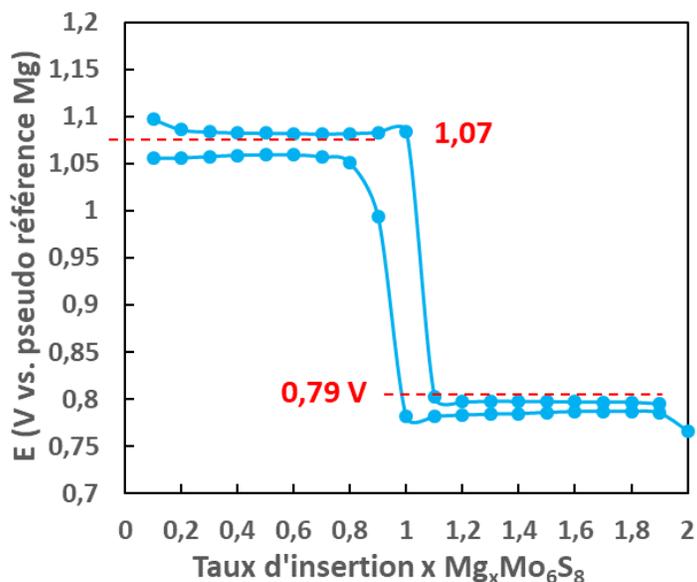


Figure 74. Variation des potentiels d'équilibres de la phase de Chevrel Mo_6S_8 avec le taux d'insertion

Les potentiels d'équilibre des domaines biphasiques sont stables avec le taux d'insertion et tendent vers la valeur de potentiel de 1,07 V vs. pseudo référence Mg pour les phases $Mg_x Mo_6 S_8$ ($x=0 ; 1$) et 0,79 V vs. pseudo référence Mg pour les phases $Mg_x Mo_6 S_8$ ($x=1 ; 2$).

ii. La phase au sélénium Mo_6Se_8

Le matériau Mo_6Se_8 est cyclé en pile bouton 3 électrodes au régime C/20 entre 0,6V et 1,2V vs pseudo référence Mg. La Figure 75 présente le profil de décharge charge en fonction du taux d'insertion.

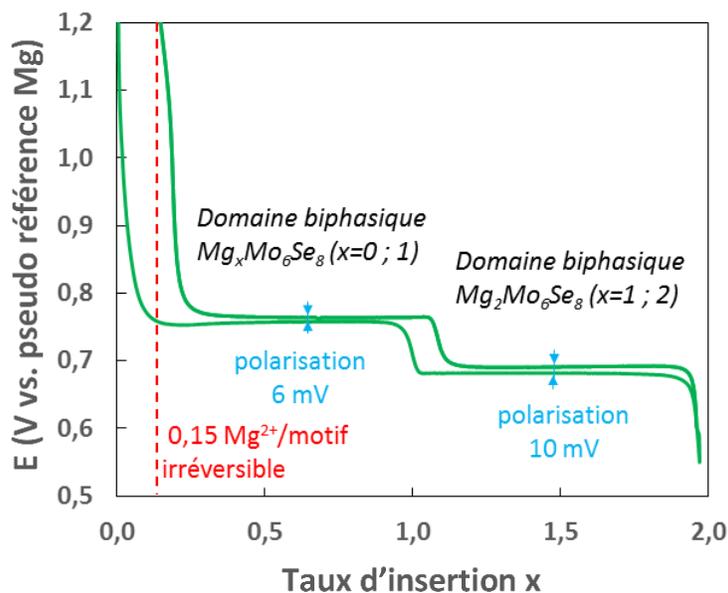


Figure 75. Profil de décharge – charge de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 au régime C/20

Pour ce matériau, un profil similaire à la phase au soufre est observé avec deux paliers d'insertion à 0,76 V vs. pseudo référence Mg et 0,68 V vs. pseudo référence Mg, comptant pour un magnésium chacun. La baisse du potentiel d'insertion lors du passage des phases au soufre à celles au sélénium est liée au caractère moins ionique du réseau d'anion sélénium comparé au soufre. Des observations similaires ont été faites par étude *ab initio* sur le composé d'insertion pour batterie Li-Ion CoX_2 ($X = O, S$ et Se) [112].

Le taux d'insertion atteint en fin de décharge est de 1,97 Mg, cohérent avec le taux d'insertion théorique, qui est de 2 Mg par motif. A la fin de la charge, le taux d'insertion irréversible est de 0,15 Mg par motif une valeur non négligeable et très supérieure à celle observée avec la phase de Chevrel soufrée. Ce taux d'insertion irréversible plus élevé dans la phase au sélénium va à rebours des résultats attendus car la substitution du soufre par le sélénium a notamment été développée pour éliminer les phénomènes de rétention de charge.

Les polarisations au niveau des paliers sont respectivement de 6 mV pour l'insertion/désinsertion du 1^{er} Mg^{2+} et de 10 mV pour le 2^{ème} Mg^{2+} . Ces valeurs sont proches et nettement plus faibles que dans le cas de la phase soufrée. La cinétique d'insertion de Mg^{2+} semble donc du même ordre de grandeur entre les deux paliers et plus rapide que dans le cas de Mo_6S_8 .

La Figure 76 présente les diffractogrammes obtenus par DRX sur des électrodes de Mo_6Se_8 au milieu des paliers d'insertion.

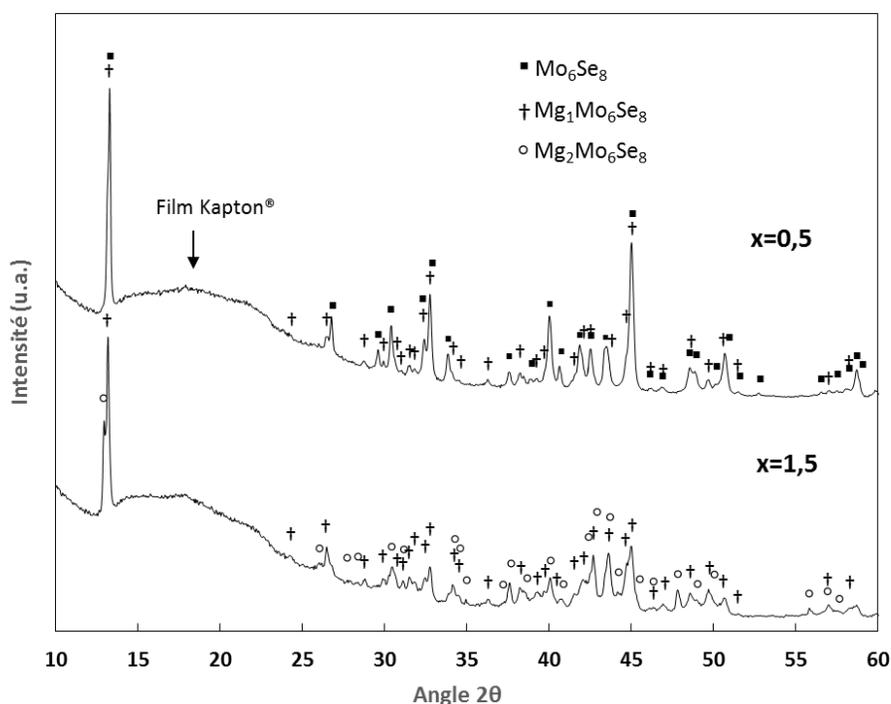


Figure 76. Diffractogrammes des électrodes $Mg_x Mo_6 Se_8$ au milieu des paliers d'insertion

De même que pour Mo_6S_8 , le matériau Mo_6Se_8 présente des domaines biphasiques pour $x = 0,5$ et $1,5$.

Le Tableau 21 regroupe les paramètres des cartes de diffraction correspondant aux phases magnésiées détectées.

Phases	Carte	Symétrie	Volume de maille	Référence
Mo_6Se_8	00 – 024 – 0772	Rhomboédrique $R\bar{3}$ (148)	$8,8.10^2 \text{ \AA}^3$	[110]
$Mg_1Mo_6Se_8$	04 – 013 - 5427	Triclinique PI (2)	$3,1.10^2 \text{ \AA}^3$	[55]
$Mg_2Mo_6Se_8$	04 – 015 - 5583	Triclinique PI (2)	$3,2.10^2 \text{ \AA}^3$	[56]

Tableau 21. Paramètres des cartes de symétrie associées aux phases magnésiées de Mo_6Se_8

Durant la magnésiation, la symétrie rhomboédrique $R\bar{3}$ pour la phase vide évolue en symétrie triclinique PI pour les phases magnésiées. La phase rhomboédrique contient trois motifs Mo_6Se_8 par maille, en passant en symétrie triclinique on ne compte plus qu'un seul motif $Mg_xMo_6Se_8$ par maille. En prenant en compte les nombres de motif cela donne une expansion volumique de 9% entre la phase vide et la phase complètement magnésiée, une variation similaire à la phase au soufre.

Une analyse par GITT a été réalisée sur la phase Mo_6Se_8 suivant le même protocole que celui appliqué à la phase au sélénium Mo_6S_8 . La Figure 77 présente le profil de décharge et charge en GITT de l'électrode de Mo_6S_8 en fonction du taux d'insertion.

L'allure de la courbe est similaire à la courbe de cyclage galvanostatique (Figure 75). Les faibles valeurs de polarisation entre les plateaux de décharge et charge observées lors du cyclage galvanostatique se confirment sur la courbe déterminée par GITT. En effet l'écart de potentiel entre le palier d'insertion et le potentiel d'équilibre est de 5 mV seulement ce qui entraîne des relaxations du potentiel plus rapides. Les potentiels d'équilibre des domaines $Mg_xMo_6Se_8$ avec ($0 < x < 1$) et $Mg_xMo_6Se_8$ avec ($1 < x < 2$) sont tracés en Figure 78. Les potentiels d'équilibre des domaines biphasiques oscillent autour de 0,76 V vs. pseudo référence Mg pour les phases $Mg_xMo_6Se_8$ ($x=0 ; 1$) et 0,68 V vs. pseudo référence Mg pour les phases $Mg_xMo_6Se_8$ ($x=1 ; 2$). Les phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 présentent donc un comportement biphasique similaire. Néanmoins l'analyse par GITT de la phase au soufre (Figure 73), et plus particulièrement les valeurs de polarisation, révèlent des cinétiques d'insertion différentes entre les deux plateaux. A contrario la phase au sélénium semble insérer les 2 cations Mg^{2+} à la même vitesse mais plus rapidement que la phase soufrée.

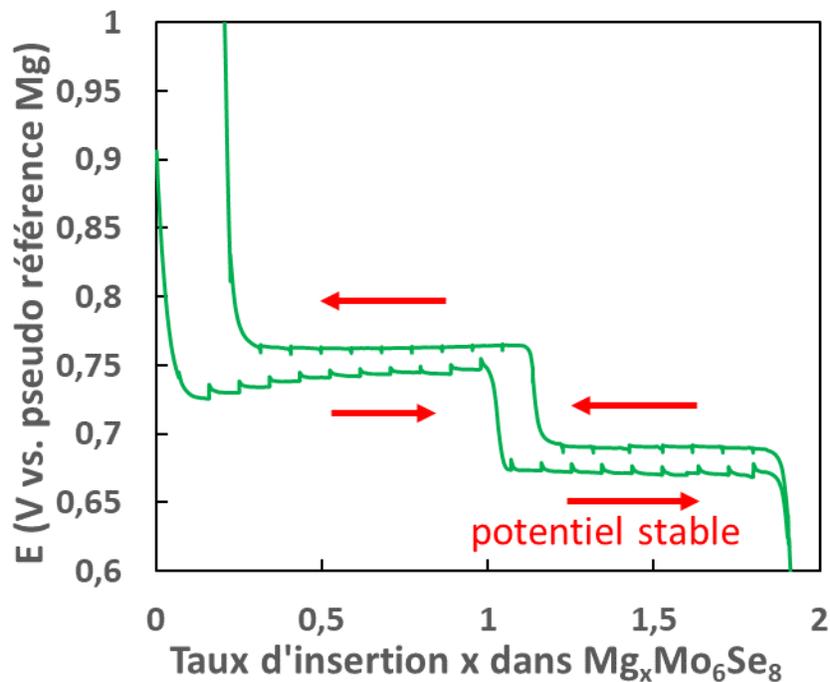


Figure 77. Profil de décharge – charge obtenu par GITT de la phase de Chevrel Mo_6Se_8

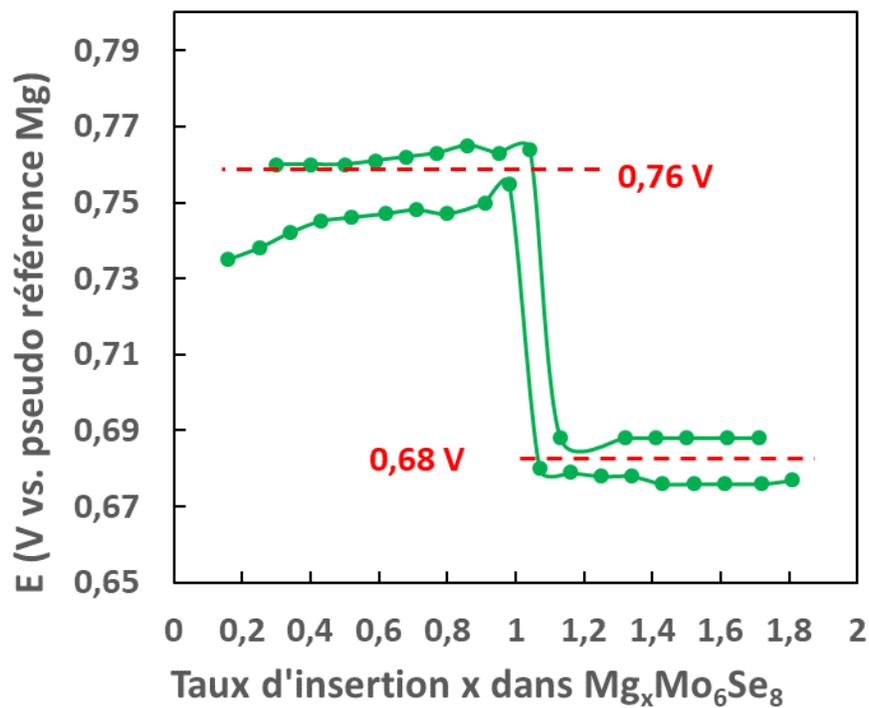


Figure 78. Variations des potentiels d'équilibre de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 avec le taux d'insertion

Afin de comparer les cinétiques d'insertion des ions Mg^{2+} entre les deux phases nous avons entrepris des études de voltampérométries cycliques et de titration par potentiel intermittent (*potential intermittent titration technique* ou PITT) dans le but d'en extraire les coefficients de diffusion des ions Mg^{2+} dans les structures. Les formules utilisées (Equation de Cottrell et Relation de Randles-Sevcik) sont vérifiées dans le cas de la diffusion d'un ion dans une solution solide. Les coefficients de diffusion calculés ici seront des combinaisons linéaires des coefficients de diffusion de chaque phase en présence, une sorte de coefficient de « front de phase ».

b. Caractérisations par voltampérométrie cyclique

L'intérêt de cette technique est de mettre en évidence les réactions d'insertion et de désinsertion des ions Mg^{2+} dans les structures, leurs cinétiques mais également d'accéder aux coefficients de diffusions des ions dans le matériau en appliquant différentes vitesses de balayage en potentiel tout en suivant l'évolution du courant. Le protocole de test est le suivant : la pile décrit cinq balayages en potentiel successifs avec des vitesses de balayages croissantes commençant par $5\mu V.s^{-1}$ puis 10, 20, 30 et $40\mu V.s^{-1}$. Afin de permettre l'échange des 2 cations Mg^{2+} , les bornes de balayage sont fixées à 0,6 V vs. pseudo référence Mg et 1,6 V vs. pseudo référence Mg pour Mo_6S_8 et 0,6 V vs. pseudo référence Mg et 1,0 V vs. pseudo référence Mg pour Mo_6Se_8 . Le balayage commence dans le sens de la réduction afin d'insérer les cations dans la phase initialement vide.

La Figure 79 présente les voltampérométries successives réalisées avec la phase de Chevrel Mo_6S_8 . Le profil du cyclovoltamogramme à $5\mu V.s^{-1}$ (Figure 79) est cohérent avec le profil galvanostatique présenté précédemment (Figure 71) : aux deux paliers observés entre $x=0$ et 1 et entre $x=1$ et 2 correspondent deux couples de pics, notés respectivement a/a' et b/b'. Comme en cyclage galvanostatique, les phénomènes ayant lieu entre $x=0$ et 1 semblent plus limités cinétiquement avec des pics très larges alors que les phénomènes ayant lieu entre $x=1$ et 2 sont caractérisés par un pic étroit qui témoigne d'une cinétique assez rapide. L'évolution de l'écart entre les pics de réduction et d'oxydation avec la vitesse de balayage est un autre indicateur de

la cinétique de réaction. Cependant le pic *a* de réduction (domaine $Mg_xMo_6S_8$ avec $x = 0 ; 1$) est de moins en moins bien défini avec les vitesses de balayage.

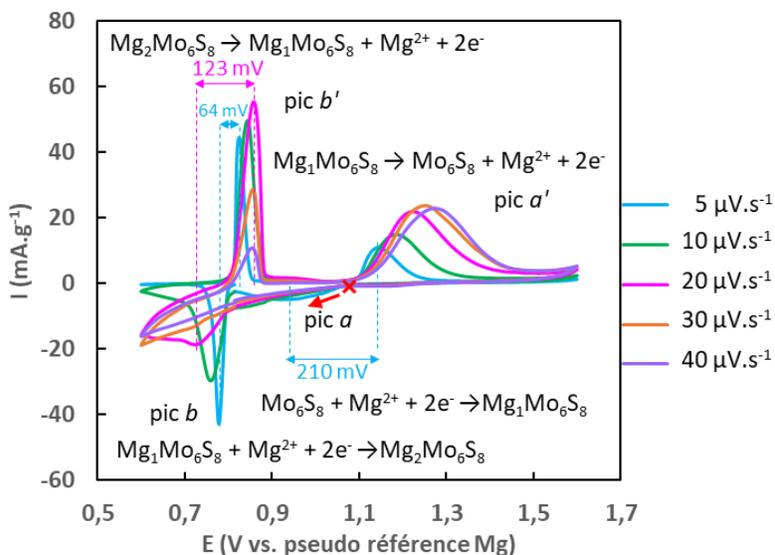


Figure 79. Voltampérométries successives réalisées à des vitesses de balayages croissantes de Mo_6S_8

Seule la polarisation observée lors du balayage à $5\mu V.s^{-1}$ est mesurable de l'ordre de 210 mV, une valeur bien plus élevée que pour les pics *b/b'*. Ces derniers en revanche restent suffisamment définis pour l'ensemble des vitesses de balayage. La Figure 80 trace l'évolution de la polarisation des pics *b/b'* avec la vitesse de balayage.

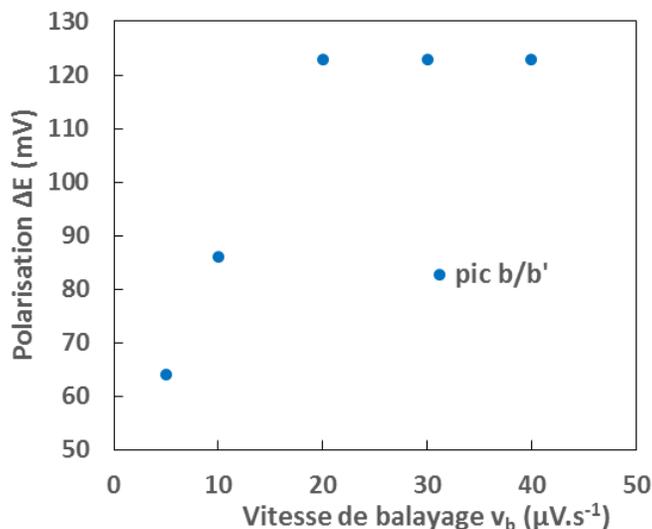


Figure 80. Evolution de la polarisation des pics *b* et *b'* avec la vitesse de balayage

La polarisation entre les pics de réduction b et d'oxydation b' augmente linéairement avec la vitesse de balayage jusqu'à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ traduisant une cinétique d'insertion lente influencée par la vitesse de balayage. Au-delà de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les pics de réduction b sont moins bien définis et les pics d'oxydation b' sont stables en potentiel.

L'évolution des courants de pic en voltampérométrie avec la vitesse de balayage est guidée par la diffusion des ions Mg^{2+} dans le matériau. Ainsi, l'équation de Randles-Sevcik (Équation 1) nous donne l'expression du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage :

$$I_{pic} = 0,4463nFA\Delta C \left(\frac{nFv_bD}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

- n le nombre d'électrons échangés pour chaque pic égal à 2
- F la constante de Faraday prise égale à $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- A la surface d'électrode en cm^2
- ΔC la variation de concentration d'ion Mg^{2+} dans une maille de matériau en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
- v_b la vitesse de balayage en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$
- D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- R la constante des gaz parfait égale $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- T la température qui est de $328,15 \text{ K}$

La formule fait intervenir le coefficient de diffusion de Mg^{2+} dans le matériau D . Afin d'extraire ce coefficient nous traçons l'évolution du courant de pic en fonction de la racine de la vitesse de balayage. Si les conditions de Randles-Sevcik sont réalisées l'évolution de $I_{pic}=f(\sqrt{v_b})$ est une droite passant par l'origine dont la pente va nous permettre d'extraire le coefficient de diffusion. La valeur de la pente s'écrit $\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}}$ et la formule de Randles-Sevcik devient alors :

$$\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}} = 0,4463n^{\frac{3}{2}}F^{\frac{3}{2}}A\Delta C \left(\frac{D}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\left(\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}}\right)^2 = 0,1992n^3F^3A^2\Delta C^2 \frac{D}{RT}$$

$$DA^2 = \frac{\left(\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}}\right)^2}{0,1992n^3 F^3 \Delta C^2} RT$$

$$D = \frac{\left(\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}}\right)^2}{0,1992n^3 F^3 A^2 \Delta C^2} RT$$

Le paramètre DA^2 peut être calculé sans faire intervenir la grandeur dimensionnelle A . En effet, dans le cas d'une électrode poreuse la surface A peut être assimilée à la surface développée du matériau actif au sein de l'électrode. L'électrode en question est une formulation contenant du carbone Super P et du liant PVdF qui recouvrent une partie de la surface du matériau actif. Une approximation de la surface développée est donc utilisée pour calculer le coefficient de diffusion D en $cm^2.S^{-1}$. Pour comparer les différentes valeurs de coefficients de diffusion obtenues avec la technique de la voltampérométrie cyclique, le paramètre DA^2 en $cm^4.s^{-1}$ sera utilisé afin de ne pas être influencé par les approximations de la surface développée.

Le calcul des coefficients de diffusion nécessite donc les valeurs des pentes $\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}}$ pour chaque pic, les variations de concentration de Mg^{2+} dans le matériau ΔC et la surface développée du matériau actif de l'électrode A .

Toutefois seuls les courants des pics a' et b' augmentent avec la vitesse de balayage. En effet, les courants de pics de réduction (a et b) s'effondrent avec les vitesses de balayage, il devient impossible d'en extraire un coefficient de diffusion. Cette limitation est peut-être être un artefact lié à la cinétique de dissolution du magnésium à la contre électrode lors de l'insertion. Ce comportement de la phase Mo_6S_8 en voltampérométrie cyclique a également été reporté par Levi *et al.* [107] dans les électrolytes organomagnésiens à température ambiante.

La Figure 81 présente l'évolution des courants de pics a' et b' de Mo_6S_8 avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Les courants de pic b' décrivent une droite avec les trois premières vitesses de balayage mais le courant s'effondre à partir de $30 \mu V.s^{-1}$. La limite de diffusion des ions semble atteinte pour $20 \mu V.s^{-1}$. En outre les trois premiers points ne peuvent permettre de tracer une droite de régression linéaire passant par l'origine. La relation de Randles-Sevcik n'est donc pas vérifiée pour le pic b' .

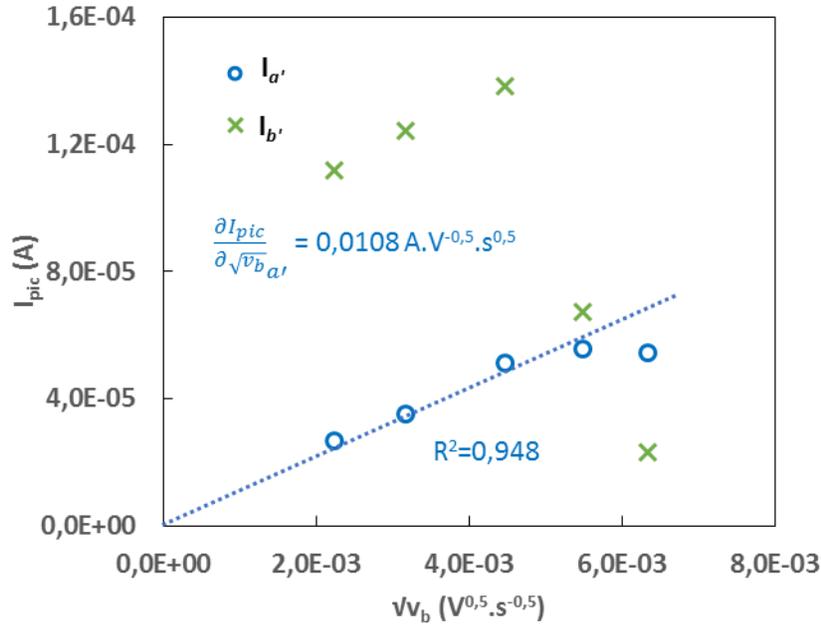


Figure 81. Evolution des courants de pic d'oxydation $I_{a'}$ (phases $Mg_xMo_6S_8$ avec $x=0 ; 1$) et $I_{b'}$ (phases $Mg_xMo_6S_8$ avec $x=1 ; 2$) avec la racine carrée de la vitesse de balayage

Les courants de pic a' évoluent linéairement avec les quatre premières vitesses de balayage. Une courbe de tendance linéaire passant par l'origine a pu être tracée permettant d'extraire la valeur de la pente.

$$\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}} = 0,0108 A \cdot V^{-0,5} \cdot s^{0,5}$$

La concentration d'ion Mg^{2+} dans la maille de la phase $Mg_1Mo_6S_8$ notée C_1 se calcule d'après l'Équation 9:

Équation 9
$$C_1 = \frac{\text{nombre de } Mg^{2+} \text{ dans la maille}}{\frac{N_A}{V_1}}$$

Avec :

- Le nombre de Mg^{2+} par maille dans la phase $Mg_xMo_6S_8$ est de $3x$ et $Mg_xMo_6Se_8$ de x
- N_A le nombre d'Avogadro égal à $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- V_1 le volume de maille en cm^{-3} (Tableau 20)

L'application numérique donne le résultat suivant :

$$C_1 = 6,1.10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$$

La variation de concentration de Mg^{2+} dans la maille est calculée d'après l'Équation 10:

$$\text{Équation 10. } \Delta C_{i/i-1} = C_i - C_{i-1}$$

Dans le cas du pic α' , le matériau passe de la phase $Mg_1Mo_6Se_8$ à la phase $Mg_0Mo_6Se_8$. La variation de concentration de Mg^{2+} se note $\Delta C_{\alpha'}$.

Nous avons alors :

$$\Delta C_{\alpha'} = C_1 - 0 = 6,1.10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$$

Enfin pour déterminer la surface développée effective du matériau actif de l'électrode l'Équation 11 utilisée est la suivante :

$$\text{Équation 11. } A = S_{\text{développée}} \cdot m$$

Avec

- $S_{\text{développée}}$ la surface développée du matériau en $cm^2.g^{-1}$ mesurée par BET précédemment (Tableau 18)
- m la masse de phase de Chevrel Mo_6S_8 dans l'électrode en g

L'application numérique donne :

$$A = 17,3 \text{ cm}^2$$

Les valeurs de l'ensemble des paramètres ayant été définies, le coefficient de diffusion peut donc être calculé :

$$D_{\alpha'} A^2 = 6.10^{-12} \text{ cm}^4.s^{-1} \qquad D_{\alpha'} = 2.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$$

La valeur de D se situe en dessous de celle de la littérature entre 10^{-12} et $10^{-13} \text{ cm}^2.s^{-1}$ [113].

En guise de comparaison la même analyse a été menée sur la phase au sélénium Mo_6Se_8 dont les voltampérométries successives ont été représentées en Figure 82.

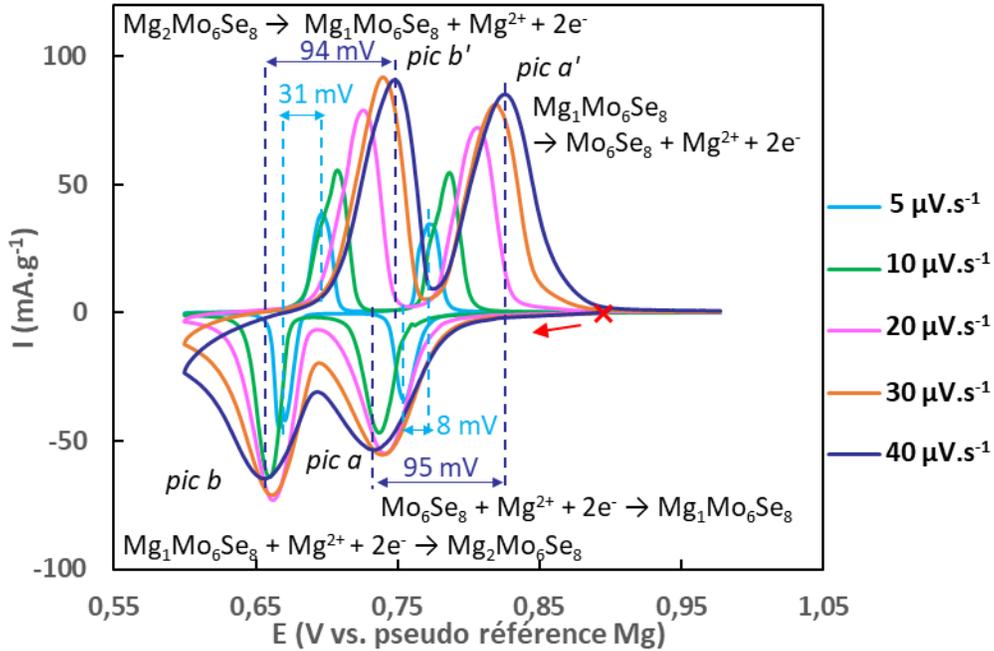


Figure 82. Voltampérométries cycliques de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 à différentes vitesses de balayages

Les pics de réduction a et b et d'oxydation a' et b' sont associés à l'insertion et à la désinsertion des cations Mg^{2+} . Les pics sont étroits, en adéquation avec les paliers d'insertion et de désinsertion de la courbe galvanostatique (Figure 75).

Les évolutions des écarts de potentiel entre les pics a/a' ($Mg_xMo_6Se_8$ avec $x=0 ; 1$) et b/b' ($Mg_xMo_6Se_8$ avec $x=1 ; 2$) avec la vitesse de balayage sont tracées Figure 83. A $5 \mu V.s^{-1}$ la polarisation entre les pics a/a' (8 mV) est similaire à celle mesurée entre les paliers sur le profil de décharge charge galvanostatique (6 mV, Figure 75) mais la polarisation entre les pics b/b' de réduction et d'oxydation est plus élevée (31 mV au lieu de 10 mV). L'augmentation de la vitesse de balayage entraîne une augmentation des polarisations entre les pics de réduction et d'oxydation. Les valeurs de polarisation sont proches entre les pics a/a' et b/b' et l'évolution avec la vitesse de balayage est similaire ce qui traduit une cinétique d'insertion identique entre les pics a/a' et b/b' . Les écarts de potentiels mesurés sont bien inférieurs à ceux de la phase de Chevrel soufrée qui vont jusqu'à 240 mV à $40 \mu V.s^{-1}$ au lieu de 95 mV pour Mo_6Se_8 .

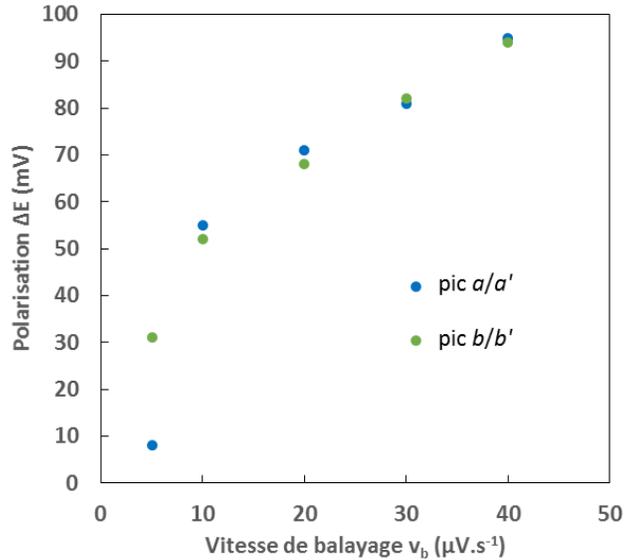


Figure 83. Evolution de la polarisation des pics a/a' et b/b' avec la vitesse de balayage

Une autre différence notable avec la phase Mo_6S_8 concerne l'évolution des courants de pic avec la vitesse de balayage. Alors que la phase soufrée voit ses courants de réduction s'effondrer lorsque la vitesse de balayage augmente, la phase au sélénium voit ses pics de courant d'oxydation et de réduction augmenter jusqu'à atteindre un plafond à $20 \mu V \cdot s^{-1}$ pour les pics de réduction a et b et $40 \mu V \cdot s^{-1}$ pour les pics d'oxydation a' et b' .

La Figure 84 présente l'évolution des courants de pic a/a' et b/b' avec la racine de la vitesse de balayage. L'évolution des courants de pic de réduction a et b avec $\sqrt{v_b}$ (Figure 84. i)) décrit une tendance linéaire avec l'origine pour les deux premières vitesses de balayages (5 et $10 \mu V \cdot s^{-1}$) mais les courants de pics n'augmentent pas assez vite, voir diminuent avec les vitesses supérieures (20 , 30 et $40 \mu V \cdot s^{-1}$) : la limitation du courant par diffusion des ions est atteinte. Une régression linéaire a été tracée avec les deux premiers points des pics a et b et l'origine :

$$\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}_a} = 0,0199 A \cdot V^{-0,5} \cdot s^{0,5} \quad \frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}_b} = 0,0269 A \cdot V^{-0,5} \cdot s^{0,5}$$

L'évolution des courants de pic d'oxydation a' et b' avec $\sqrt{v_b}$ (Figure 84 ii)) décrit une tendance linéaire pour les quatre premières vitesses de balayage (5 à $30 \mu V \cdot s^{-1}$). La limite diffusionnelle est atteinte pour $40 \mu V \cdot s^{-1}$.

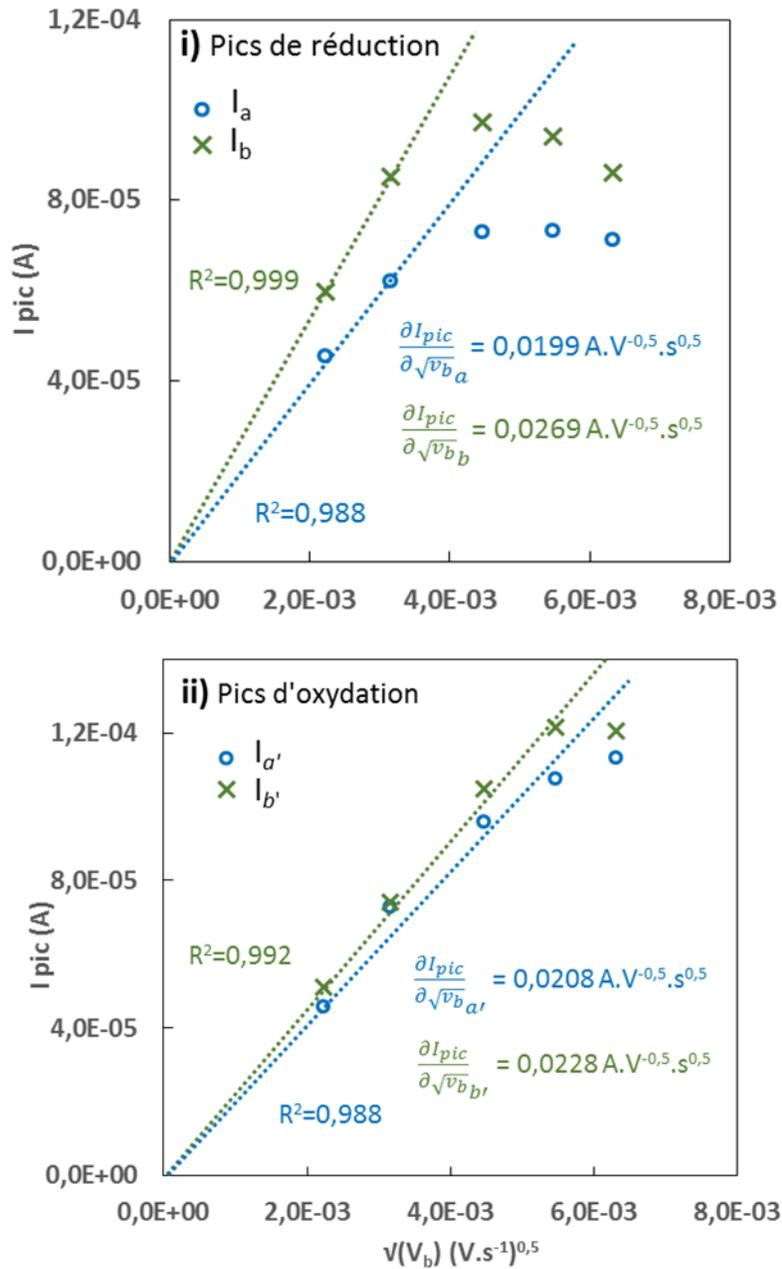


Figure 84. Evolution des courants de pics i) de réduction a et b et ii) d'oxydation a' et b' avec la racine de la vitesse de balayages

Les valeurs de pente pour les pics d'oxydation a' et b' sont les suivantes :

$$\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}_{a'}} = 0,0208 A.V^{-0,5}.s^{0,5}$$

$$\frac{\partial I_{pic}}{\partial \sqrt{v_b}_{b'}} = 0,0228 A.V^{-0,5}.s^{0,5}$$

Les variations de concentration sont calculées à partir de l'Équation 10 :

$$|\Delta C_a| = |\Delta C_{a'}| = C_1 - C_0 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$$

$$|\Delta C_b| = |\Delta C_{b'}| = C_2 - C_1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$$

Les valeurs DA^2 pour les deux phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 sont calculées d'après la formule dérivée de l'Équation 1 et reportées dans le Tableau 22.

		Mo_6S_8	Mo_6Se_8
DA² en cm⁴.s⁻¹	Pic a	x	$3 \cdot 10^{-11}$
	Pic a'	$6 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-11}$
	Pic b	x	$5 \cdot 10^{-11}$
	Pic b'	x	$4 \cdot 10^{-11}$

Tableau 22. Tableau comparatif des paramètres DA^2 des phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 calculés par voltampérométrie cyclique. Les pics a/a' correspondent au domaine $Mg_xMo_6Se_8$ avec $x=0 ; 1$ et les pics b/b' au domaine $Mg_xMo_6S_8$ avec $x=1 ; 2$

Les valeurs DA^2 de la phase Mo_6Se_8 sont du même ordre de grandeur. Les valeurs calculées pour les pics a et a' sont identiques à $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ et légèrement inférieures à celles calculées pour les pics b et b' à $5 \cdot 10^{-11}$ et $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à la seule valeur qui a pu être calculée pour Mo_6S_8 dans le cas du pic a' , la phase au sélénium présente donc des coefficients de diffusion plus élevés.

La surface développée du matériau Mo_6Se_8 est calculée d'après l'Équation 11:

$$A = 34,5 \text{ cm}^2$$

Les coefficients de diffusion de Mg^{2+} dans Mo_6Se_8 sont calculés d'après l'Équation 1 en incorporant le paramètre dimensionnel A dans le calcul:

$$D_a = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_b = 4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{a'} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{b'} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur que celui calculé pour Mo_6S_8 . En outre les valeurs de coefficient obtenues pour Mo_6Se_8 sont de deux ordres de grandeurs en dessous de ceux données dans la littérature, mesurées par PITT dans un électrolyte différent de type organomagnésien, situées entre 10^{-12} et 10^{-10} $cm^2.s^{-1}$ suivant le taux d'insertion [114].

Afin de pouvoir comparer les valeurs des coefficients de diffusion de la littérature avec les nôtres, les matériaux ont ensuite été caractérisés par la technique PITT.

c. La titration potentiostatique intermittente (PITT)

La titration par potentiel intermittent (PITT) est une technique de caractérisation électrochimique consistant à imposer une valeur de potentiel à l'électrode positive qui va varier graduellement par sauts tout en suivant l'évolution du courant.

Le protocole utilisé est le suivant : L'électrode positive voit son potentiel imposé et évoluer graduellement de 10 mV entre chaque palier jusqu'à atteindre la tension de coupure. Le potentiel est maintenu sur chaque palier jusqu'à atteindre une valeur limite en courant fixée ici à 0,8 μA qui correspond au courant échangé à un régime très lent de $C/100$.

La Figure 85 présente sur le même graphique les potentiels imposés (en noir) et les courants engendrés (en bleu) à l'électrode positive de Mo_6S_8 avec le taux d'insertion lors de la PITT.

La variation de potentiel avec le taux d'insertion a une allure similaire au profil de décharge galvanostatique (Figure 71), le taux d'insertion théorique maximum est atteint en fin de décharge suivi d'une désinsertion parfaitement réversible. Les réponses en courants en forme de cloche observées sur chaque palier sont caractéristiques d'un matériau biphasique où la surface de l'interface, qui limite la cinétique d'échange, est maximale lorsque les deux phases représentent chacune 50% du matériau.

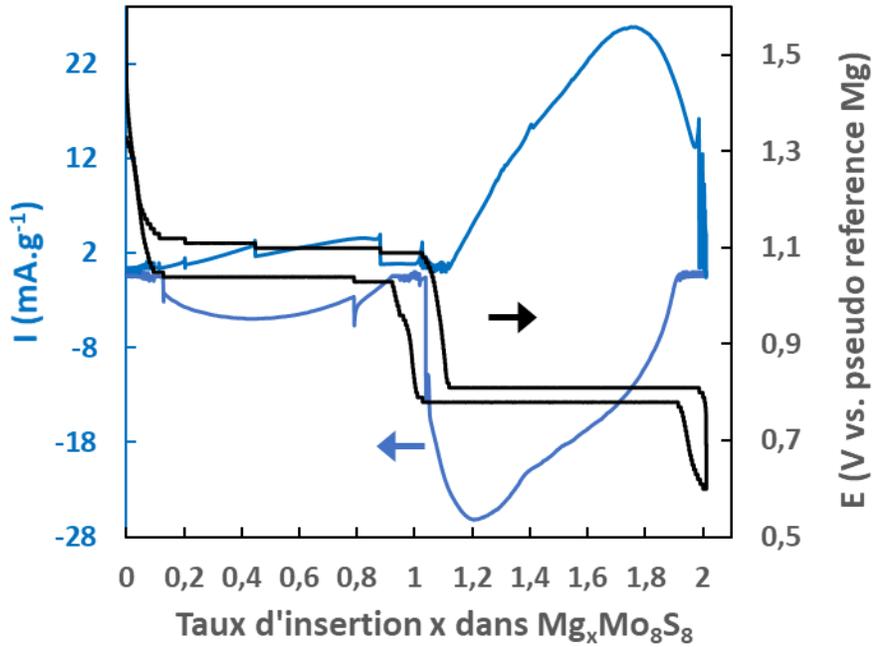


Figure 85. Evolution du potentiel et du courant au sein de l'électrode positive de Mo_6S_8 en PITT avec le taux d'insertion

L'évolution du courant avec le temps sur chaque palier de potentiel permet d'extraire le coefficient de diffusion en utilisant la formule de Cottrell (Équation 6) :

$$\frac{l^2}{D} = \left(\frac{C_{int}}{\pi^{\frac{1}{2}} I t^{\frac{1}{2}}(E) / \Delta E} \right)^2$$

$$\frac{D}{l^2} = \left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}} I t^{\frac{1}{2}}(E) / \Delta E}{C_{int}} \right)^2$$

$$D = \left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}} I t^{\frac{1}{2}}(E) / \Delta E}{C_{int}} \right)^2 l^2$$

Avec

- l la dimension caractéristique en cm
- D le coefficient de diffusion en $cm^2 \cdot s^{-1}$
- C_{int} en $C \cdot V^{-1}$ est le ratio entre la capacité échangée pendant le palier de potentiel et l'incrément de potentiel

- $It^{\frac{1}{2}}(E)$ en $A.s^{0,5}$ est la valeur de $It^{\frac{1}{2}}$ à l'extremum pendant le palier de potentiel
- ΔE est l'incrément de potentiel égal à 0,010 V.

La dimension caractéristique l peut être associée à plusieurs grandeurs dans le cas d'une électrode poreuse comme l'épaisseur de l'électrode, la taille des particules ou bien la taille des cristallites. Pour comparer les coefficients calculés par PITT dans les phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 on comparera la grandeur $\frac{D}{l^2}$ afin de ne pas être influencé par le paramètre dimensionnel. Pour les comparaisons finales des coefficients de diffusion D avec les différentes techniques une taille de particule de l'ordre de 0,5 μm , en accord avec les images MEB des particules de matériaux actifs (Figure 69 et Figure 70), sera utilisée.

La Figure 86 présente sur le même graphique les potentiels imposés (en noir) et les courants engendrés (en vert) à l'électrode positive de Mo_6Se_8 avec le taux d'insertion lors de la titration.

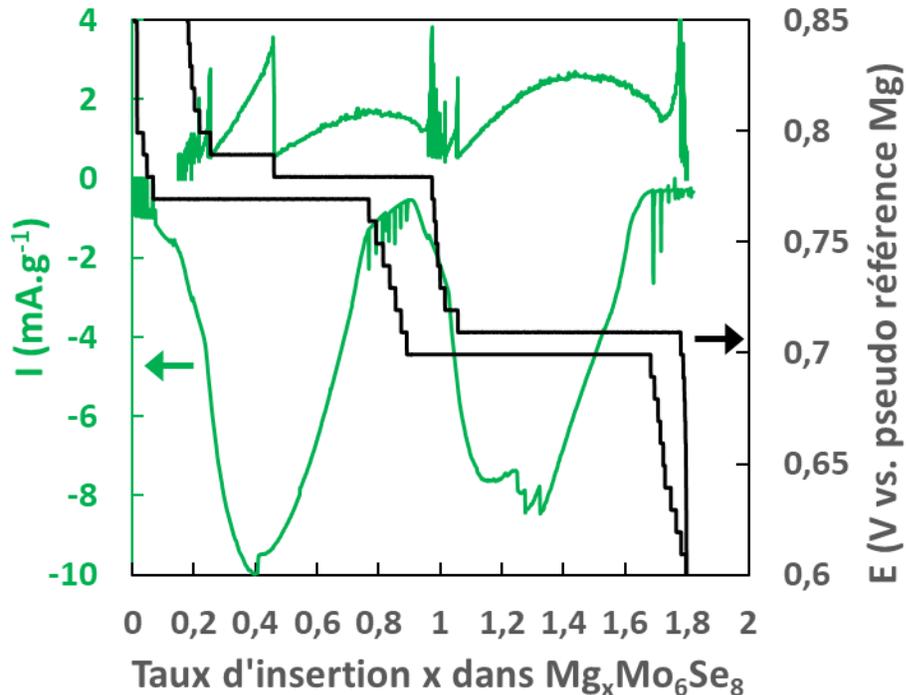


Figure 86. Evolution du potentiel et du courant au sein de l'électrode positive de Mo_6Se_8 en PITT avec le taux d'insertion

La variation de potentiel avec le taux d'insertion fait apparaître les paliers d'insertion et de désinsertion observés précédemment sur le profil de décharge charge galvanostatique (Figure 75). Un taux d'insertion de $1,8 Mg^{2+}/motif$ est atteint avec une perte irréversible de $0,17 Mg^{2+}/motif$ non désinséré. La variation de courant décrit deux cloches au niveau des paliers d'insertion et de désinsertion caractéristiques d'un matériau biphasique. L'évolution du potentiel en escalier pour x compris entre $0,8$ et $0,9$ et x compris entre $1,7$ et $1,8$ en décharge font penser à une solution solide. Cette évolution de potentiel est observée également en charge avec $1 < x < 1,1$. La phase Mo_6Se_8 semble présenter un comportement de solution solide pour ces taux d'insertion.

L'évolution du courant avec le temps pour chaque palier de potentiel associés aux pics a/a' et b/b' va nous permettre de calculer les coefficients de diffusion en utilisant l'équation de Cottrell (Équation 6).

Le Tableau 23 présente les paramètres $\frac{D}{l^2}$ calculés d'après l'Équation 6 dans les phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 .

		Mo_6S_8	Mo_6Se_8
$\frac{D}{l^2}$ en $.s^{-1}$	Pic a	8.10^{-5}	1.10^{-2}
	Pic a'	4.10^{-5}	4.10^{-5}
	Pic b	1.10^{-4}	2.10^{-3}
	Pic b'	2.10^{-4}	4.10^{-5}

Tableau 23. Valeurs des paramètres $\frac{D}{l^2}$ dans les phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 calculés par PITT

Les paramètres $\frac{D}{l^2}$ de la phase Mo_6S_8 varient d'un ordre de grandeur compris entre 10^{-4} et $4.10^{-5} s^{-1}$. Le paramètre est légèrement plus élevé pour les pic b/b' comparé aux pics a/a' .

Les paramètres $\frac{D}{l^2}$ dans la phase Mo_6Se_8 varient de trois ordres de grandeurs de 4.10^{-5} à $10^{-2} s^{-1}$. Le paramètre est particulièrement élevé en réduction (pics a et b) et plus faible en oxydation (pics a' et b') traduisant un problème de réversibilité pour la phase Mo_6Se_8 .

Néanmoins les paramètres de diffusion sont globalement plus élevés dans la phase Mo_6Se_8 comparé à la phase soufrée.

Enfin le Tableau 24 compare l'ensemble des coefficients de diffusion D calculés à partir des voltampérométries cycliques (CV) et des titrations PITT.

Technique		Mo_6S_8		Mo_6Se_8	
		CV	PITT	CV	PITT
D en $cm^2.s^{-1}$	Pic a	x	2.10^{-13}	3.10^{-14}	3.10^{-11}
	Pic a'	2.10^{-14}	1.10^{-13}	2.10^{-14}	1.10^{-13}
	Pic b	x	3.10^{-13}	4.10^{-14}	6.10^{-12}
	Pic b'	x	4.10^{-13}	4.10^{-14}	1.10^{-13}

Tableau 24. Tableau comparatif des coefficients de diffusion D calculés par voltampérométrie (CV) et PITT dans les phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8

Les coefficients de diffusion mesurés pour Mo_6S_8 sont proches, de l'ordre de $10^{-13} cm^2.s^{-1}$. Les pic b/b' présentent des coefficients un peu plus élevés que les pics a/a' ce qui semble cohérent avec les cinétiques d'insertion et de désinsertion observées. Ces valeurs sont proches de celles de la littérature mesurées dans des électrolytes organomagnésiens comprises entre 10^{-13} et $10^{-10} cm^2.s^{-1}$. [113]

Les valeurs des coefficients de diffusion de Mg^{2+} dans la phase Mo_6Se_8 sont de l'ordre de $10^{-14} cm^2.s^{-1}$ par la technique de voltampérométrie cyclique et comprises entre 10^{-13} et $10^{-11} cm^2.s^{-1}$ en titration PITT. Ces dernières valeurs obtenues en titration par potentiel intermittent sont en accord avec celles de la littérature [114].

En comparant les coefficients de diffusion issus des mesures par titration PITT, la diffusion semble un peu plus rapide dans la phase au sélénium comparativement à la phase au soufre. Cette meilleure diffusion peut s'expliquer grâce à l'organisation de ces sites d'insertion d'une part (Figure 16) et grâce à la plus faible ionicité du réseau anionique de sélénium d'autre part.

En parallèle de cette étude électrochimique des phases de Chevrel qui nous a permis de caractériser les cinétiques de diffusions des ions Mg^{2+} dans la structure une analyse XPS *ex-situ* a été réalisée afin de s'intéresser aux mécanismes de transfert de charge au sein des structures.

4) Caractérisation par XPS *ex-situ*

Des analyses par XPS *ex-situ* ont été réalisées sur des électrodes de Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 à différents taux de magnésiation.

L'XPS est une technique de caractérisation directe des mécanismes d'oxydoréduction à l'œuvre au sein du matériau actif. L'analyse permet également d'observer l'environnement chimique des ions magnésium insérés. La Figure 87 est le profil de décharge/charge galvanostatique obtenu à régime C/20, chacun des points rouges correspondant à l'une des six électrodes analysées : une électrode non insérée à l'état initial et cinq électrodes aux taux d'insertion $x = 0,5$; 1 ; $1,5$; 2 et $0,1$ après un cycle complet.

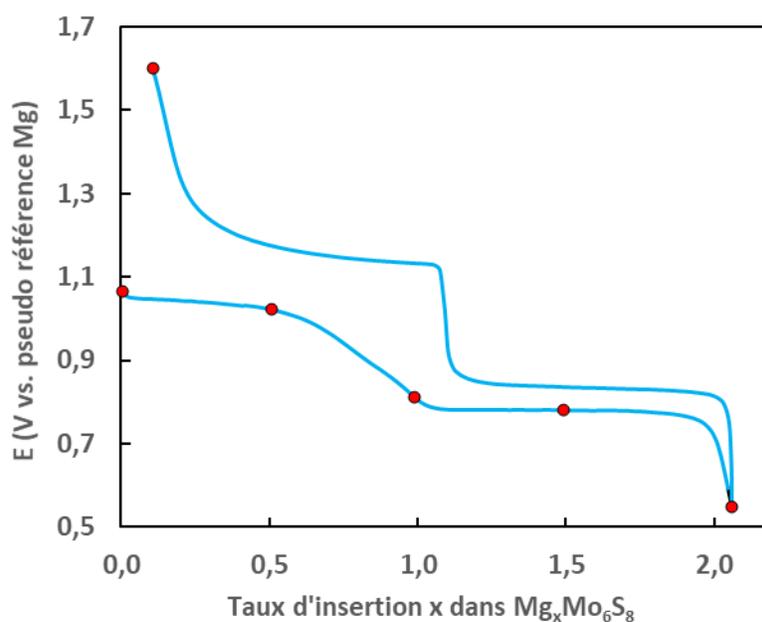


Figure 87. Profil de décharge charge galvanostatique de la phase Mo_6S_8 . Les marqueurs rouges indiquent le taux d'insertion où chaque pile a été arrêtée afin d'analyser son électrode par XPS

Pour permettre de déterminer les caractéristiques des doublets (écartement entre les doublets, rapport d'intensité et écart à mi-hauteur) qui seront utilisés pour interpréter nos

spectres, il a été procédé à une analyse des orbitales $Mo\ 3d_{5/3-3/2}$ et $S\ 2p_{3/2-1/2}$ du matériau de références MoS_2 (Figure 88).

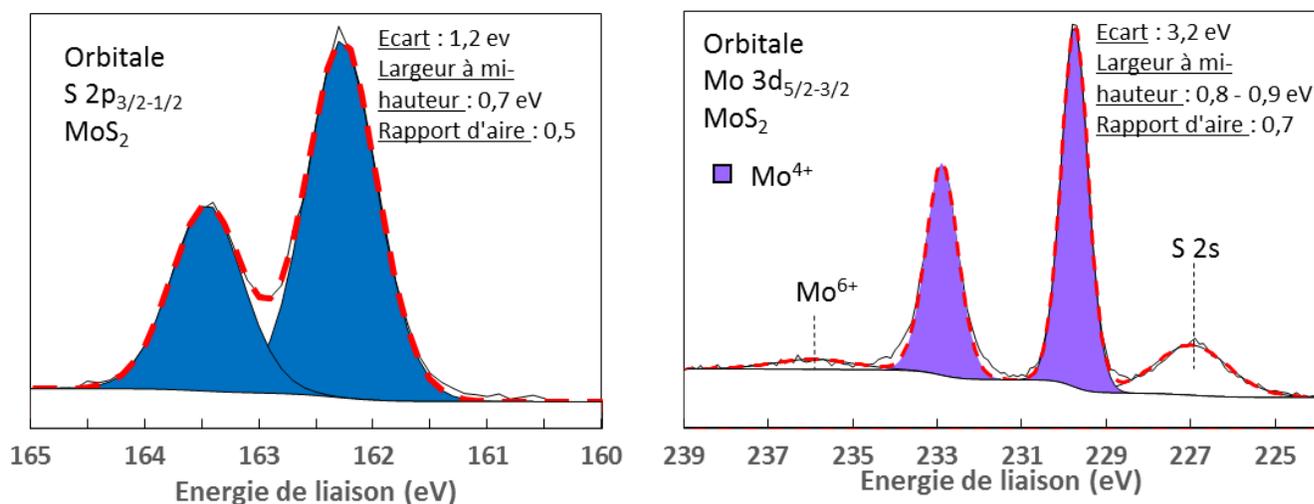


Figure 88. Spectres XPS $S\ 2p_{3/2-1/2}$ et $Mo\ 3d_{5/2-3/2}$ du matériau de référence pur MoS_2

Les orbitales $Mg\ 2p$, $S\ 2p_{3/2-1/2}$, $Mo\ 3d_{5/2-3/2}$ et les transitions Auger $Mg\ KLL$ ont été sondées sur différentes électrode de Mo_6S_8 . Les analyses sont effectuées après un léger décapage mécanique en boîte à gants pour s'affranchir des phénomènes de surface et sonder le volume du matériau.

La Figure 89 présente les pics de cœur $Mg\ 2p$ des électrodes de Mo_6S_8 à différents taux d'insertion. Pour le taux d'insertion $x = 0$ aucun signal $Mg\ 2p$ n'est observé. Par la suite le signal $Mg\ 2p$ augmente au fur et à mesure de l'insertion du magnésium dans la structure puis diminue après un cycle décharge/charge complet. Pour $x \leq 1$ le signal peut être déconvolué, sur base d'analyse de référence d'un feuillet de Mg métal et MgO , avec une unique composante Gaussienne/Lorentzienne (GL) $Mg\ A$ centrée sur une énergie de liaison de 51,4 eV (Tableau 25). Au-dessus de $x=1$, le signal s'élargit nécessitant l'introduction d'une seconde composante GL $Mg\ B$ vers les basses énergies de liaison centrée à 50,9 eV.

Pour $x \leq 1$, le cation occupe un site de l'anneau interne dans la cavité 1. Pour $x = 1,5$ et 2 le deuxième cation est inséré au niveau de l'anneau externe dans les cavités 2 (Figure 14). L'analyse du pic de cœur $Mg\ 2p$ permet d'observer l'évolution du signal de chaque Mg^{2+} inséré dans deux environnements différents.

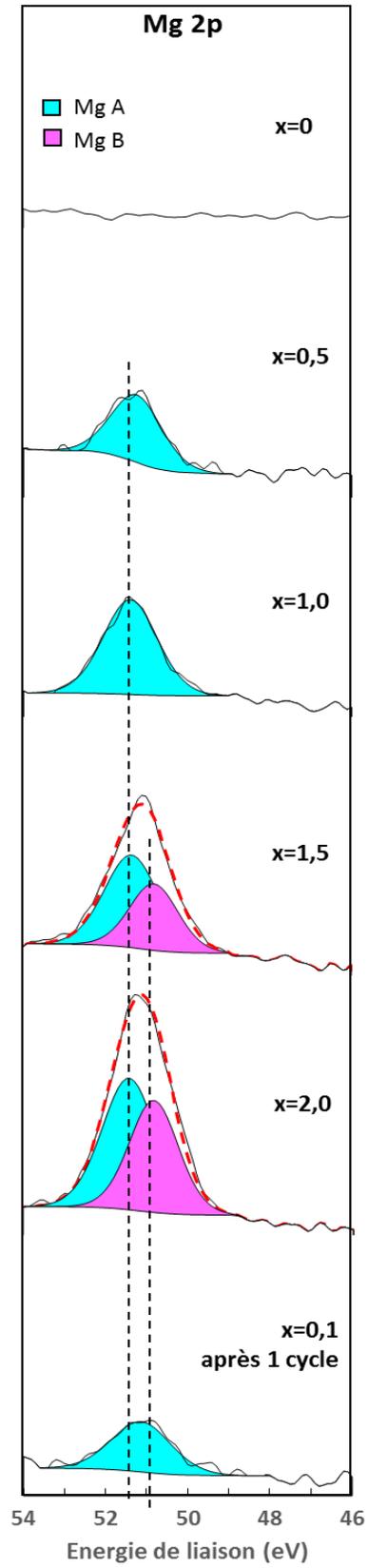


Figure 89. Spectres XPS de Mg 2p des électrodes de $Mg_x Mo_6 S_8$ à différents taux d'insertion

Le signal Mg A, en bleu à l'énergie 51,4 eV, peut ainsi être associé au magnésium inséré dans l'anneau interne et le signal qui apparaît ensuite en rose Mg B à 50,9 eV peut être associé au magnésium inséré dans l'anneau externe. Les énergies de liaison associées aux deux ions Mg^{2+} insérés dans la structure sont proches de celles enregistrées pour les complexes du magnésium (MgO , $Mg(OH)_2$) entre 50 et 52 eV (Chapitre III, Figure 51). Cependant, la différence notable d'énergie de liaison entre les deux contributions semble indiquer que l'environnement des cations Mg^{2+} insérés au niveau de l'anneau interne est plus polarisé que celui des ions insérés dans l'anneau externe. Cette différence de polarisation peut être liée aux distances interatomiques entre les cations insérés et les anions S^{2-} de l'ordre de 2,3 Å dans l'anneau interne et de 2,6 Å dans l'anneau externe [53] générant des interactions électrostatiques plus ou moins fortes. Cette différence d'environnement pourrait expliquer la différence de cinétique d'insertion entre le premier et le deuxième plateau d'insertion observée par GITT (Figure 73) et PITT (Figure 85). Le Tableau 25 résume les énergies de liaison et largeurs à mi-hauteurs après déconvolution des spectres Mg 2p sur base d'études de référence.

	Mg 2p	
	Mg A	Mg B
Mg_{0,5}Mo₆S₈	51,3 (1,4) 100%	-
Mg_{1,0}Mo₆S₈	51,4 (1,5) 100%	-
Mg_{1,5}Mo₆S₈	51,4 (1,5) 61 %	50,9 (1,4) 39,1%
Mg_{2,0}Mo₆S₈	51,4 (1,5) 56 %	50,9 (1,4) 44 %
Mg_{0,1}Mo₆S₈ après 1 cycle	51,4 (1,5) 100%	-

Tableau 25. Energies de liaison (eV) des composantes des signaux XPS Mg 2p des électrodes $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des composantes est indiqué ainsi que les largeurs à mi-hauteur (eV) entre parenthèses.

L'XPS permet d'identifier les transitions Auger Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$, impliquant des électrons des niveaux de cœurs (Mg 1s) et des niveaux moins profonds (Mg 2s et Mg 2p) présentées Figure 90.

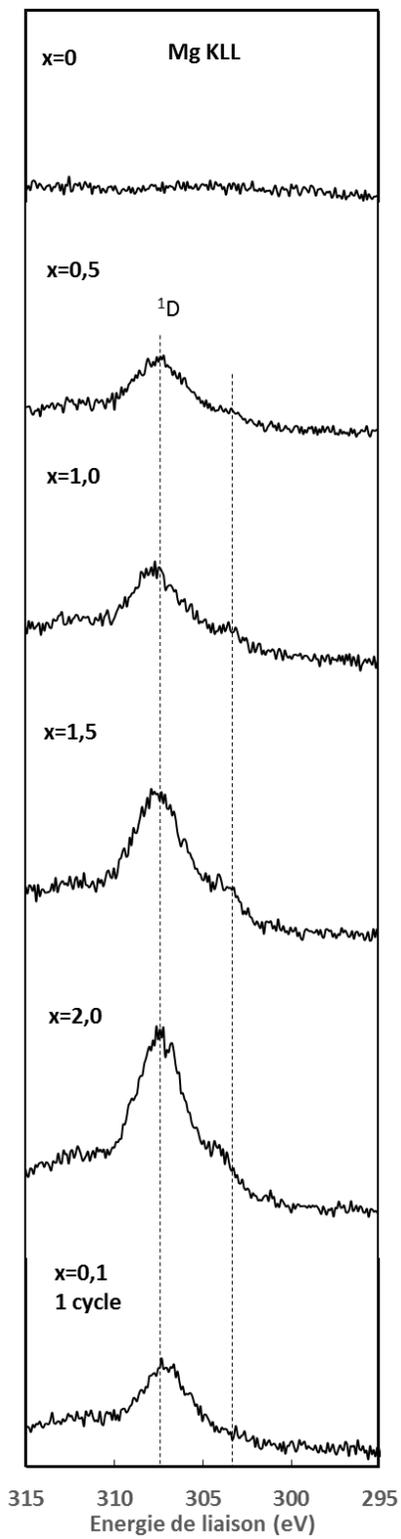


Figure 90. Spectres XPS des transitions Auger Mg $KL_{2,3}L_{-2,3}$ des électrodes $Mg_xMo_6S_8$

L'intérêt des transitions Auger réside dans leur sensibilité aux changements de la structure électronique des ions Mg dans leur environnement polarisé. Les transitions Auger de Mg métal et des composés MgX ($X = O ; (OH)_2 ; CO_3$) sont localisées dans la plage énergétique entre 304 et 308 eV (chapitre III, Figure 52). L'enveloppe des spectres Auger $KL_{2,3}L_{2,3}$ regroupe trois transitions spectrales, les pics 1S et 1D dont le plus intense est le pic 1D et qui sera considéré par la suite. [115]

Dans le cas de la phase de Chevrel $Mg_1Mo_6S_8$, une transition est observée à 307,4 eV et une seconde plus faible à 303,3 eV. Le premier signal pourrait correspondre au 1^{er} Mg^{2+} inséré dans un environnement plus polarisé que le second Mg inséré, comme déjà observé sur le signal Mg 2p. Etant donné que les spectres Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ sont très sensible aux phénomènes de relaxation extra atomiques liés aux changement d'environnement chimique des atomes de magnésium lors du processus d'insertion, [115] il semble que les variations en énergie de liaison de la transition Auger vers 303 eV sont liées à des changements d'environnement local des ions Mg^{2+} . Ainsi on note un décalage de 1 eV entre l'état $Mg_{0.5}Mo_6S_8$ et $Mg_2Mo_6S_8$, corroborant ainsi deux sites d'insertion des ions Mg^{2+} .

Afin de mieux comprendre le mécanisme de transfert de charge ayant lieu durant la décharge et la charge, une analyse XPS des niveaux de cœur Mo $3d_{5/2-3/2}$ and S $2p_{3/2-1/2}$ a été réalisée (Figure 91) à la surface des électrodes après décapage mécanique en boîte à gants à différents taux d'insertion. Dans le cas des pics de cœur du Mo $3d_{5/2-3/2}$, des fonctions asymétriques ont été utilisées pour les déconvolutions pour prendre en compte les états de transitions finaux induits durant le processus de photoémission des orbitales des métaux.

Le pic de cœur Mo $3d_{5/2-3/2}$ de l'électrode brute Mo_6S_8 peut être deconvolué avec deux doublets asymétriques, assignés aux degrés d'oxydation formels du molybdène Mo^{3+} et Mo^{2+} dans un environnement soufré aux énergies de liaison 228,5 -231,7 eV et 229,2-232,4 eV, respectivement (Tableau 26). Un troisième doublet positionné à 233,3 – 236,5 eV est attribué à l'état d'oxydation Mo^{6+} dans un environnement oxygène due à de l'oxydation de surface de l'échantillon, cette contribution disparaît durant le cyclage.

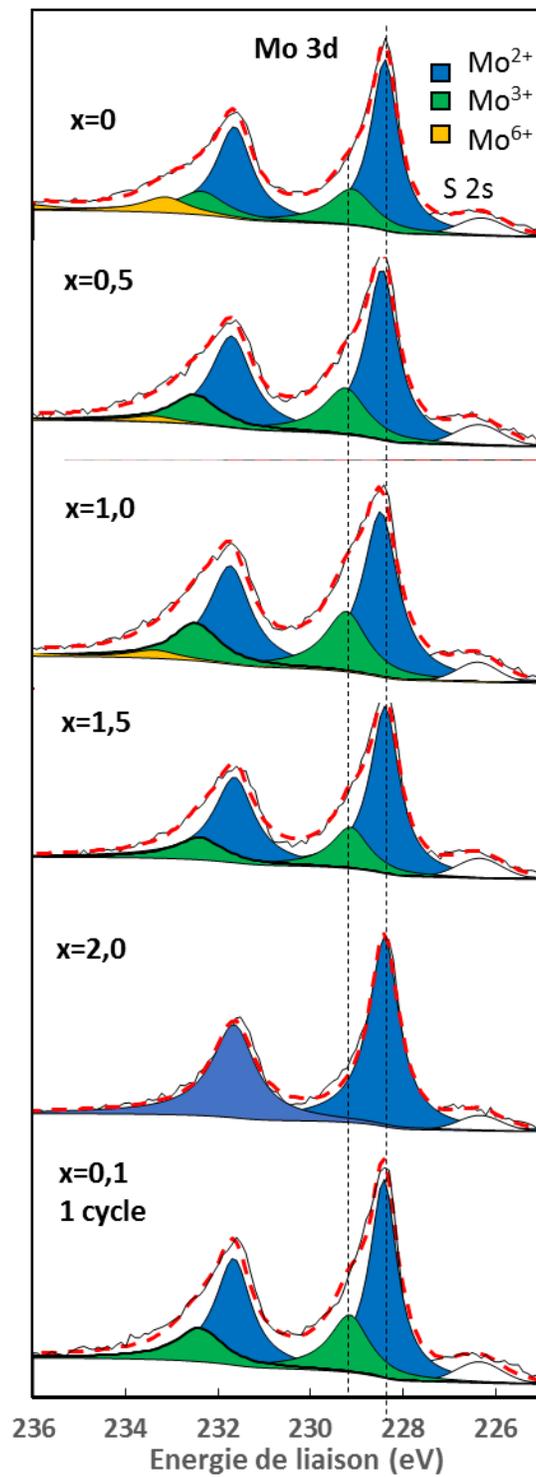


Figure 91. Spectres des orbitales Mo $3d_{5/2-3/2}$ de la phase $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion

Lors de l'insertion du premier cation Mg^{2+} , correspondant au premier plateau d'insertion, le signal Mo $3d_{5/2-3/2}$ n'évolue pas. Lorsque le second plateau d'insertion est atteint ($x > 1$), une

réduction de Mo^{3+} en Mo^{2+} est observée, l'intensité du pic de Mo^{3+} diminue tandis que le pic Mo^{2+} augmente. Le spectre XPS de Mo $3d_{5/2-3/2}$ après un cycle est similaire à celui observé à l'état initial indiquant un mécanisme d'oxydoréduction réversible.

Le Tableau 26 représente les positions des pics de cœur Mo $3d_{5/2-3/2}$ et S $2p_{3/2-1/2}$, leurs largeurs à mi-hauteur et leurs concentrations relatives.

	Mo $3d_{5/2-3/2}$		
	Mo ²⁺	Mo ³⁺	Mo ⁶⁺
Mo₆S₈	228,5 (0,7) – 231,7 (0,9) 71%	229,2 (1,1) – 232,4 (1,2) 24%	233,3 (1,2) – 236,5 (2) 5%
Mg_{0,5}Mo₆S₈	228,5 (0,8) – 231,7 (1,0) 72%	229,2 (1,1) – 232,4 (1,2) 26%	233,4 (1,2) – 236,6 (1,2) 2%
Mg_{1,0}Mo₆S₈	228,5 (0,9) – 231,7 (1,0) 68%	229,2 (1,0) – 232,4 (1,1) 30%	233,3 (1,2) – 236,5 (1,2) 2%
Mg_{1,5}Mo₆S₈	228,5 (0,74) – 231,7 (1,0) 76%	229,3 (1,0) – 232,5 (1,2) 24%	-
Mg₂Mo₆S₈	228,5 (0,74) – 231,7 (1,0) 100%	-	-
Mg_{0,1}Mo₆Se₈ après un cycle	228,5 (0,7) – 231,7 (0,9) 71%	229,2 (1,0) – 232,4 (1,2) 29 %	-

Tableau 26. Energies de liaisons (eV) des composantes du signal XPS Mo $3d_{5/2-3/2}$ mesuré sur des électrodes $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que la largeur à mi-hauteur en eV entre parenthèses

Cette réduction "décalée" du molybdène observée par XPS nous a conduits à analyser les pics de cœur S $2p_{3/2-1/2}$ aux mêmes états de magnésiation (Figure 92).

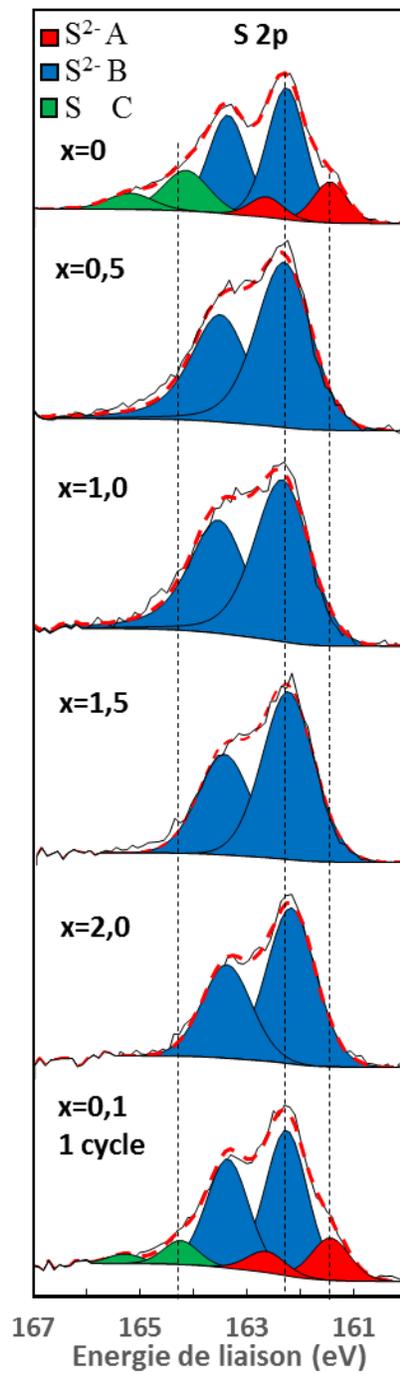


Figure 92. Spectres des orbitales $S 2p_{3/2-1/2}$ de la phase $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion

A l'état initial le spectre du soufre $S 2p_{3/2-1/2}$ présente trois contributions que nous appellerons S^{2-} A, S^{2-} B et S C.

Lors de la magnésiation, l'évolution des pics de cœur S $2p_{3/2-1/2}$ a lieu en deux étapes. Au début de la magnésiation pour $x=0$ et $x=0,5$ le pic du S^{2-} A diminue au profit du pic du soufre S^{2-} B tandis que le doublet relatif au soufre S C disparaît. Ainsi pour $x=0,5$ jusqu'à $x=2$, le signal S $2p_{3/2-1/2}$ n'évolue pas, seul le doublet associé au soufre S^{2-} B est apparent. A la fin du premier cycle, le signal S $2p_{3/2-1/2}$ est similaire à celui de l'électrode à l'état initial indiquant que le phénomène impliquant les sulfures est réversible. Le Tableau 27 donne les positions des composantes de S $2p_{3/2-1/2}$, leurs largeurs à mi-hauteur et leurs concentrations relatives.

	S $2p_{3/2-1/2}$		
	S ²⁻ A	S ²⁻ B	S C
Mo₆S₈	161,5 (0,75) – 162,7 (0,75) 14%	162,3 (0,86) – 163,4 (0,86) 60 %	164,2 (1,0) – 165,3 (1,0) 26 %
Mg_{0,5}Mo₆S₈	-	162,3 (1,2) – 163,5 (1,2) 100%	-
Mg_{1,0}Mo₆S₈	-	162,3 (1,2) – 163,5 (1,2) 100%	-
Mg_{1,5}Mo₆S₈	-	162,3 (1,2) – 163,5 (1,2) 100%	-
Mg₂Mo₆S₈	-	162,3 (1,2) – 163,5 (1,2) 100%	-
Mg_{0,1}Mo₆Se₈ après un cycle	161,5 (0,86) – 162,7 (0,86) 16 %	162,3 (0,93) – 163,4 (0,93) 76 %	164,3 (0,76) – 165,4 (0,76) 8 %

Tableau 27. Energies de liaison (eV) des composantes du signal XPS S $2p_{3/2-1/2}$ mesuré sur des électrodes $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que la largeur à mi-hauteur en eV entre parenthèses.

La nature des sulfures S^{2-} A et S^{2-} B vient de l'organisation du cube de soufre S_8 dans le motif Mo_6S_8 . La dernière composante S C n'a pas trouvé d'explication au niveau de la structure

du matériau. Elle pourrait trouver son origine dans la structure électronique instable de Mo_6S_8 déficitaire de quatre électrons pour remplir sa bande de valence. Ainsi, les atomes de soufre d'extrême surface pourraient se lier entre eux pour se stabiliser. Des comportements similaires ont été observés précédemment lors de l'étude des pics de cœur S $2p_{3/2-1/2}$ sur les films fins d'oxysulfure. [116]

Ainsi, durant l'insertion du premier magnésium dans l'anneau interne (cavité 1) pour $0 < Mg < 1$, le transfert de charge implique principalement le réseau anionique de soufre. Une étude couplée basée sur des simulations théoriques de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des analyses par *spectroscopie de structure* près du seuil d'absorption de rayons X (XANES) a mis en évidence le transfert de charge au sein des atomes de soufre lors de l'insertion dans la phase de Chevrel Mo_6S_8 . [117] Il a également été reporté que le cation inséré dans la cavité 1 crée des liaisons fortes avec les sulfures de coordination 3 (Figure 13) tandis les liaisons avec les sulfures de coordination 4 sont plus faibles. [118] Nous pouvons donc en déduire que la contribution S^{2-} A est celle des sulfures de coordination 3 avec le molybdène tandis que le soufre S^{2-} B est celui qui est coordonné par 4 atomes de molybdène. En outre dans le cas des sulfures de métaux de transition, la densité électronique des orbitales p du soufre hybride est assez proche du niveau de Fermi, permettant ainsi un transfert de charge vers les anions soufre et leur implication dans les processus d'oxydoréduction. [119][120]

Durant le second plateau d'insertion ($1 < Mg < 2$), les cavités 2 se remplissent entraînant la réduction de Mo^{3+} en Mo^{2+} et le réarrangement de l'octaèdre Mo_6 . Le cluster Mo_6 peut facilement accueillir les quatre électrons requis pour compenser l'insertion des deux cations Mg^{2+} en modifiant ses distances interatomiques Mo – Mo. [105] La grande mobilité des ions Mg^{2+} est attribuée à cette rapide redistribution des charges électroniques au sein du cluster Mo_6 .

Ainsi, contrairement aux structures conventionnelles métal – ligand (analogues aux oxydes de métal de transition), le cluster métallique présente un procédé de transfert de charge particulier. L'intercalation des ions Mg^{2+} engendre un transfert de charge au niveau des atomes de soufre. Ce type de mécanisme d'oxydoréduction en deux étapes, où le métal de transition et

l'anion participant au transfert de charge n'est pas conventionnel, mais a déjà été observé dans le cas l'insertion de lithium dans des films fins d'oxysulfure de titane. [116]

A la lumière de ces résultats, la différence de mobilité du magnésium dans la phase Mo_6S_8 entre le 1^{er} et le 2^{ème} plateau (Figure 73) pourrait trouver son origine dans la polarisation induite par les anions soufre. Une fois le 1^{er} Mg^{2+} inséré, l'énergie d'activation semble diminuer ce qui engendre une meilleure mobilité.

Pour mieux comprendre le rôle de l'anion dans ces phases, la phase Mo_6Se_8 a également fait l'objet d'une analyse XPS *ex-situ* à différents taux de magnésiation. La Figure 93 ci-dessous présente la courbe de cyclage galvanostatique de Mo_6Se_8 en pile bouton. Chaque marqueur rouge correspond à une électrode qui a été analysée par XPS après rinçage dans le solvant acétonitrile.

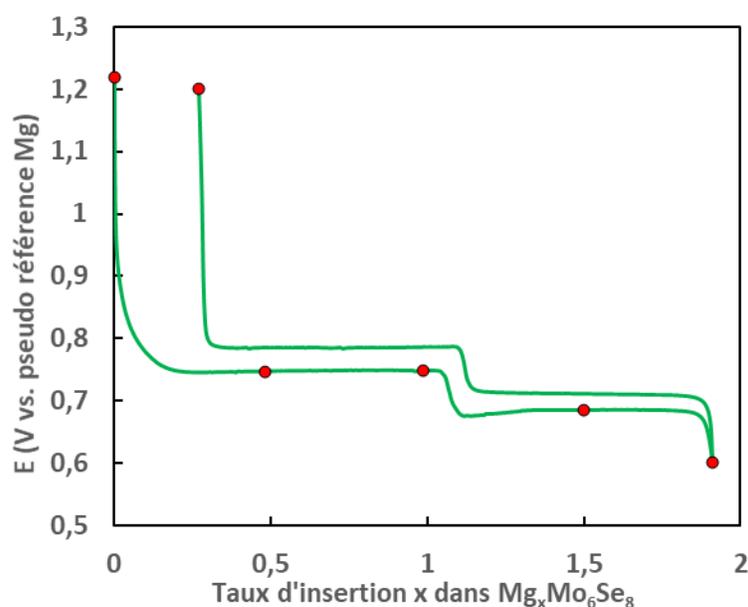


Figure 93. Profil de décharge charge galvanostatique de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 . Les marqueurs rouges symbolisent les différents taux d'insertion où les piles ont été arrêtées afin de réaliser l'analyse XPS

Comme pour la phase Mo_6S_8 , une étude pas-à-pas a été entreprise par XPS pour suivre l'évolution du processus d'oxydoréduction lors de la première décharge/charge : une électrode brute à l'état initial (appelée aussi état pristine) et cinq électrodes cyclées aux taux d'insertion $x = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 1,9$ et $0,3$ après un cycle.

Les orbitales Mg 2p, Se $3d_{5/2-3/2}$ et Mo $3d_{5/2-3/2}$ ont été sondées ainsi que les transitions Auger Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$. Il s'agira d'analyser les transferts de charge au sein des atomes de molybdène et de sélénium et d'observer l'environnement chimique des cations Mg^{2+} insérés. Les spectres seront déconvolués à partir de doublets dont les paramètres auront été fixés d'après une analyse préliminaire du matériau de référence pur $MoSe_2$ (Figure 94).

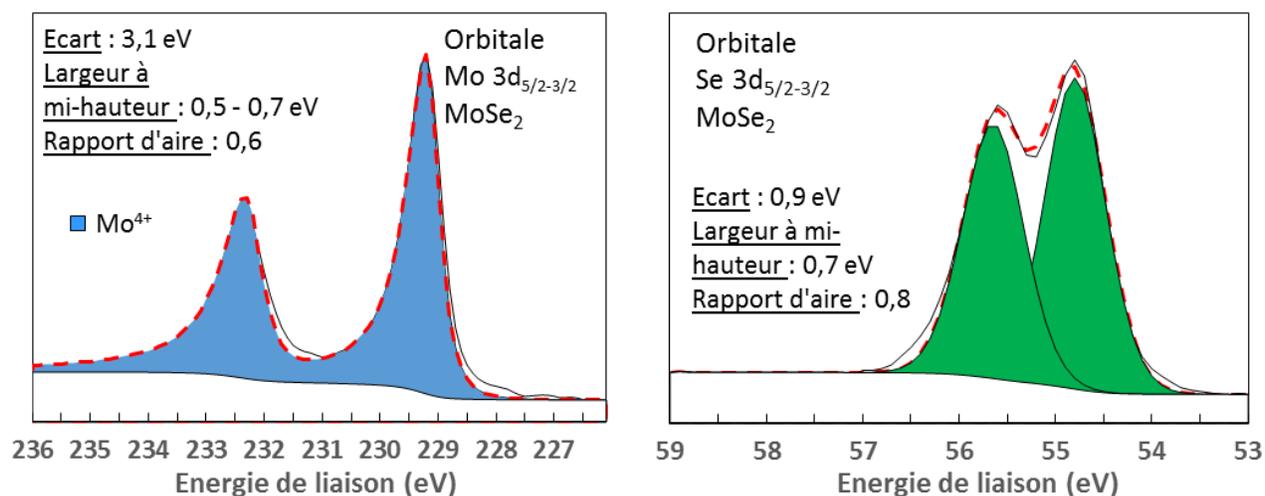


Figure 94. Spectres XPS Mo $3d_{5/2-1/2}$ et Se $3d_{5/2-3/2}$ du matériau de référence $MoSe_2$ pur

La Figure 95 présente les orbitales Mg 2p des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$ à différents taux d'insertion. Pour $x=0$, aucun signal Mg 2p n'apparaît. Lors de l'insertion du 1^{er} Mg^{2+} ($x=0,5$; 1) un signal centré sur 50,8 eV que l'on désignera Mg A est observé. Lors de l'insertion du second Mg^{2+} ($x=1,5$; 2) le signal Mg A se décale à l'énergie 51,1 eV et devient Mg B tandis qu'une nouvelle composante Mg C à 50,0 eV apparaît. Après un cycle complet, le signal Mg 2p diminue fortement et ne présente plus que la contribution Mg A. Les paramètres des contributions Mg A, Mg B et Mg C sont regroupés dans le Tableau 28.

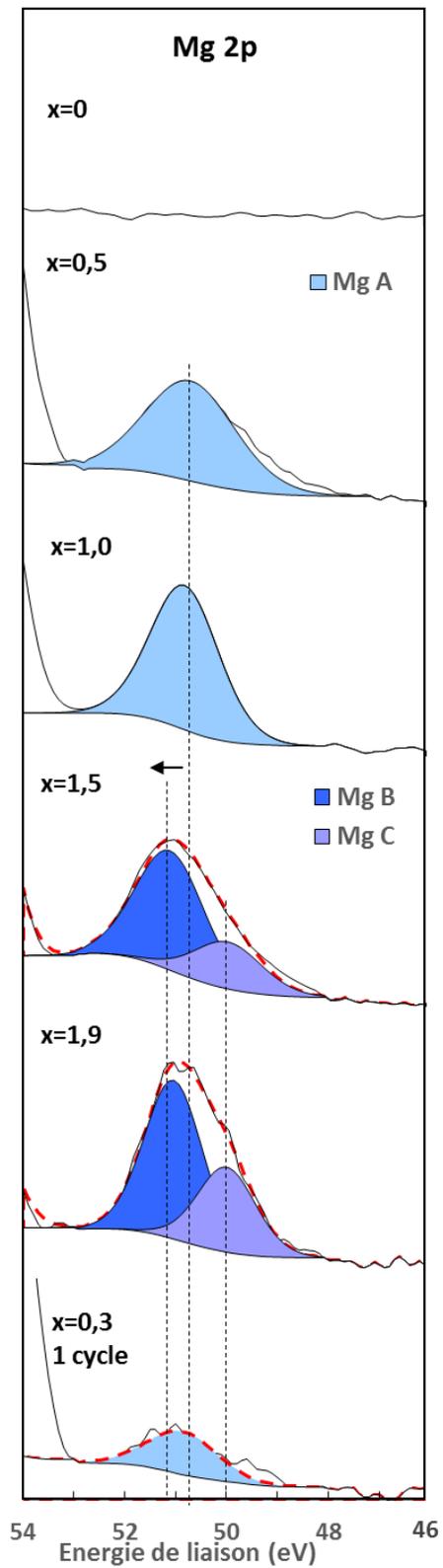


Figure 95. Signal Mg 2p des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$ à différents taux d'insertion

	Mg 2p		
	A	B	C
Mg_{0.5}Mo₆Se₈	50,8 (1,6) 100%		
Mg₁Mo₆Se₈	50,8 (1,6) 100%		
Mg_{1.5}Mo₆Se₈		51,1 (1,6) 72%	50,0 (1,6) 28%
Mg₂Mo₆Se₈		51,1 (1,4) 65%	50,0 (1,4) 35%
Mg_{0.3}Mo₆Se₈ après un cycle	50,8 (1,6) 100%		

Tableau 28. Energies de liaison (eV) et aires à mi-hauteur des fonctions GL du signal Mg 2p dans la phase $Mg_xMo_6Se_8$

Ces composantes Mg A, Mg B et Mg C correspondent aux différentes cavités (cavité 1, cavités 2-1 ; 2-2 et 2-3) accessibles pour les ions (Figure 16). Les variations d'énergie de liaison qui en résultent indiquent que les ions Mg^{2+} sont dans des environnements chimiques distincts. Ainsi lors de l'insertion du 1^{er} Mg^{2+} ($x=0,5$; 1) les ions Mg^{2+} se situent dans la cavité 1 qui correspond donc à la composante Mg A. Lors de l'insertion du second Mg^{2+} ($x=1,5$; 2) les ions magnésium commencent à occuper les cavités 2 (2-1, 2-2 et 2-3). La composante Mg B contient alors les Mg^{2+} dans la cavité 1 de la phase $Mg_1Mo_6Se_8$ et les Mg^{2+} dans une partie des cavités 2 à l'environnement polarisé similaire. La seconde composante Mg C est associée au Mg^{2+} dans l'autre partie des cavités 2 aux environnements moins polarisés. Les énergies de liaison indiquent bien ici des environnements différents entre la cavité 1 et les trois types de cavité 2. Les analyses de structures [56] indiquent que la cavité 2-3 est plus favorable. On peut supposer que la composante Mg C à l'énergie de liaison la plus faible est celle des ions dans la cavité 2-3. Les énergies de liaison des composantes Mg A, Mg B et Mg C sont globalement plus faibles que celles du magnésium dans la phase Mo_6S_8 ce qui témoigne d'un environnement moins polarisé.

La Figure 96 présente le signal Auger Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ de la phase $Mg_xMo_6Se_8$ à différents taux d'insertion.

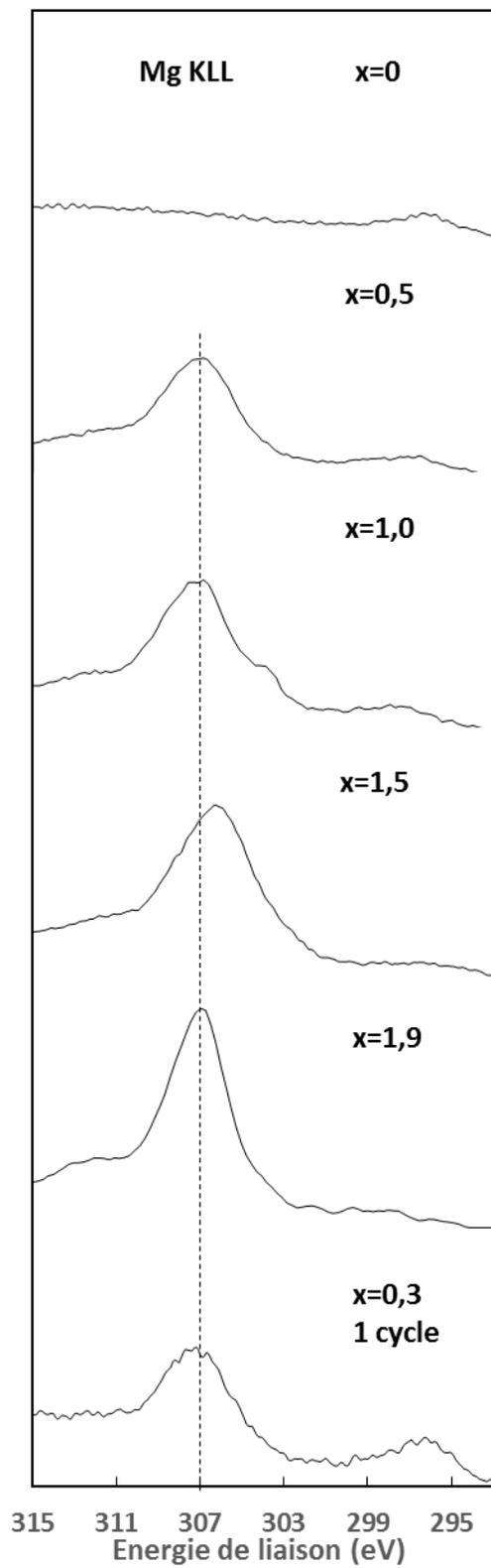


Figure 96. Spectres XPS des transitions Auger Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$

Le signal Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ présente une transition principale centrée à 307 eV (proche de la transition 1D du magnésium oxydé [101]) qui augmente en intensité au fur et à mesure de l'insertion. Un épaulement apparaît à 304 eV pour $Mg_{1,0}Mo_6Se_8$ et n'est plus observé par la suite, mais une asymétrie vers les basses énergies de liaison persiste. L'asymétrie des spectres Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ pourrait trouver son origine dans des changements d'environnement chimique local d'une cavité à l'autre, que nous ne sommes pas en mesure de différencier à ce stade de l'étude. Ainsi, le signal Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ à 307 eV est similaire à celui observé dans le cas de la phase au soufre Mo_6S_8 à 307,4 eV (Figure 90), mais l'énergie de liaison est plus faible ce qui semble indiquer que l'environnement des cations Mg^{2+} insérés est moins polarisé dans la phase Mo_6Se_8 . Cette observation pourrait expliquer les polarisations plus faibles observées en cyclage électrochimique (Figure 75).

Après avoir observé le magnésium dans ses différents environnements nous avons sondé l'orbitale Mo $3d_{5/2-3/2}$ afin de mettre en évidence les transferts de charge lors de l'insertion. La

Figure 97 présente les orbitales Mo $3d_{5/2-3/2}$ et Se $3d_{5/2-3/2}$ de la phase Mo_6Se_8 à différents taux d'insertion. Le Tableau 29 regroupe les énergies de liaison, les largeurs à mi-hauteur et les pourcentages relatifs des différentes contributions de Mo $3d_{5/2-3/2}$.

Le signal Mo $3d_{5/2-3/2}$ représente deux doublets asymétriques :

- Un doublet associé au molybdène de degré d'oxydation Mo^{2+} aux énergies de liaison 228,4 – 231,5 eV
- Un doublet associé au molybdène de degré d'oxydation Mo^{3+} aux énergies de liaison 229,3 – 232,6 eV

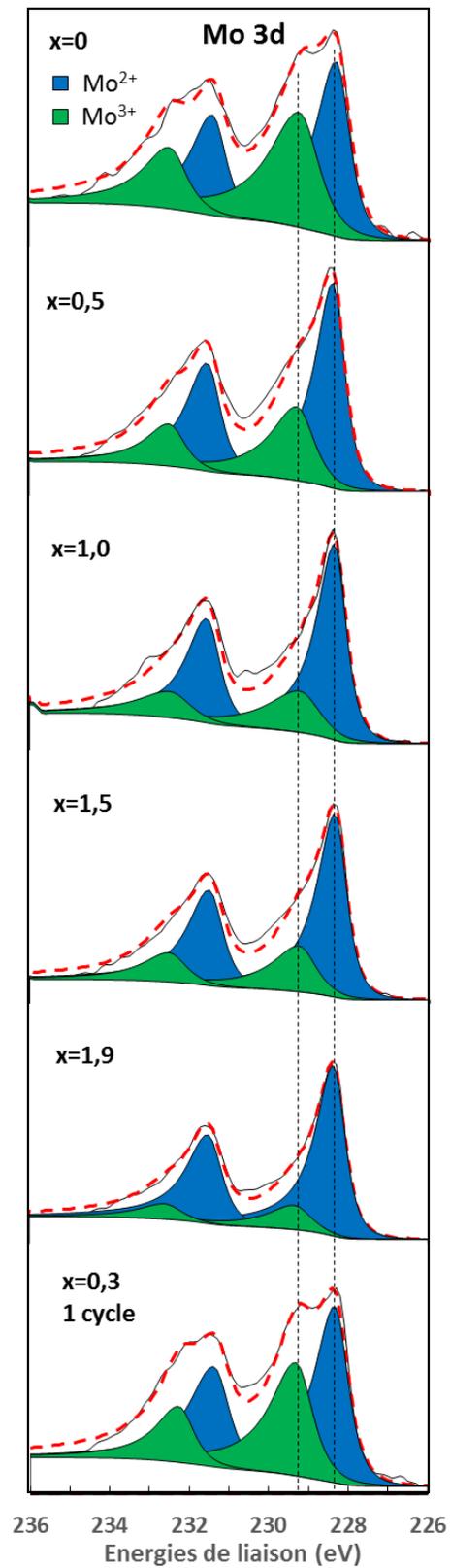


Figure 97. Spectres des orbitales Mo $3d_{5/2-3/2}$ de la phase $Mg_xMo_6Se_8$

Le molybdène présente un degré d'oxydation mixte dans la phase Mo_6Se_8 vide constitué de Mo^{2+} et Mo^{3+} . Lors de la magnésiation, Mo^{3+} est progressivement réduit en Mo^{2+} , le doublet associé au Mo^{3+} diminue au profit du doublet Mo^{2+} . Après un cycle décharge charge complet l'orbitale $Mo\ 3d_{5/3-3/2}$ présente une allure similaire au signal du matériau à l'état initial. Les énergies de liaison des cations Mo^{2+} et Mo^{3+} dans l'environnement sélénium (Tableau 29) sont similaires aux énergies des molybdènes Mo^{2+} et Mo^{3+} dans l'environnement soufre observées précédemment (Figure 91, Tableau 26).

	Mo 3d	
	Mo^{2+}	Mo^{3+}
Mo_6Se_8	228,4 (0,8) - 231,5 (0,8) 54%	229,3(1,2) - 232,6 (1,0) 46%
$Mg_{0.5}Mo_6Se_8$	228,4 (0,7) - 231,6 (0,8) 67%	229,4(1,0) - 232,6 (0,9) 33%
$Mg_1Mo_6Se_8$	228,4 (0,7) - 231,6 (0,8) 71%	229,3 (1,2) - 232,5 (1,2) 29%
$Mg_{1.5}Mo_6Se_8$	228,4 (0,7) - 231,6 (0,8) 73%	229,4 (1,0) - 232,6 (1,0) 27%
$Mg_2Mo_6Se_8$	228,4 (0,7) - 231,6 (0,8) 93%	229,4 (1,0) - 232,6 (1,0) 17%
$Mg_{0.3}Mo_6Se_8$ après un cycle	228,4 (0,8) - 231,5 (0,9) 59%	229,3 (1,0) - 232,4 (0,9) 41%

Tableau 29. Energies de liaison (eV) des composantes des signaux XPS $Mo\ 3d_{5/2-3/2}$ mesurés sur des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que l'aire à mi-hauteur en eV entre parenthèses

En parallèle du molybdène, les orbitales $3d_{5/2-3/2}$ du sélénium ont également été sondées au même taux d'insertion (Figure 98). Deux composantes Se^{2-} A et Se^{2-} B sont observées.

Lors de l'insertion du 1^{er} Mg^{2+} ($x = 0 ; 1$), le signal Se^{2-} A diminue très légèrement. A partir de $Mg_{1,0}Mo_6Se_8$ la tendance s'accélère, le signal de Se^{2-} A décroît fortement au profit de Se^{2-} B jusqu'à magnésiation complète.

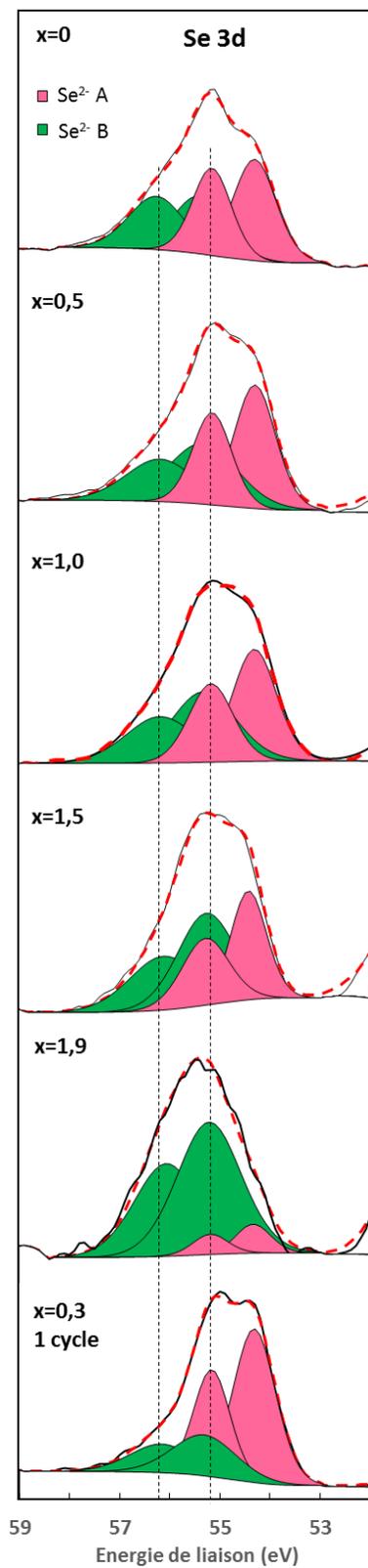


Figure 98. Spectres des orbitales Se $3d_{5/2-3/2}$ de la phase $Mg_x Mo_6 Se_8$

Après un cycle complet le signal Se $3d_{5/2-3/2}$ est similaire à l'état initial ce qui indique que le mécanisme est réversible. Les paramètres des composantes Se^{2-} A et Se^{2-} B sont regroupés dans le Tableau 30.

	Se 3d	
	Se ²⁻ A	Se ²⁻ B
Mo₆Se₈	54,4 (1,0) - 55,2 (0,9) 56%	55,4 (1,2) - 56,3 (1,3) 44%
Mg_{0.5}Mo₆Se₈	54,4 (1,0) - 55,2 (0,9) 55%	55,4 (1,5) - 56,2 (1,6) 45%
Mg₁Mo₆Se₈	54,4 (1,0) - 55,2 (1,0) 52%	55,4 (1,5) - 56,2 (1,6) 48%
Mg_{1.5}Mo₆Se₈	54,4 (0,8) - 55,2 (1,1) 44%	55,3 (1,3) - 56,1 (1,6) 56%
Mg₂Mo₆Se₈	54,4 (0,6) - 55,2 (0,8) 11%	55,3 (1,5) - 56,1 (1,5) 89%
Mg_{0.3}Mo₆Se₈ après un cycle	54,4 (1,0) - 55,2 (0,9) 69%	55,4 (1,5) - 56,2 (1,5) 31 %

Tableau 30. Energies de liaison (eV) des composantes des signaux XPS Se $3d_{5/2-3/2}$ mesurés sur des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que l'aire à mi-hauteur en eV entre parenthèses

La structure du motif Mo_6Se_8 est similaire à Mo_6S_8 avec des séléniums coordonnés par 3 molybdène et d'autres par quatre molybdènes. Le mécanisme de transfert de charge semble donc analogue avec une composante Se^{2-} A associée au Se^{2-} coordonné trois fois et Se^{2-} B associé au sélénium coordonné par 4 molybdènes. L'évolution des composantes de l'orbitale Se $3d_{5/2-3/2}$ indique alors un transfert de charge qui a lieu au niveau des séléniums de coordination 3. Peu de travaux similaires permettent de valider ou d'infirmer cette hypothèse.

En mettant en parallèle l'évolution des signaux Mo $3d_{5/2-3/2}$ et Se $3d_{5/2-3/2}$ on observe un mécanisme de transfert de charge en deux temps. Dès l'insertion du premier Mg^{2+} avec $0 < x < 1$ l'octaèdre de molybdène est le siège d'une réduction. Le molybdène Mo^{3+} est réduit en Mo^{2+} .

Lors de l'insertion du second Mg^{2+} avec $1 < x < 2$, la réduction du molybdène se poursuit avec en parallèle une accélération du transfert de charge qui s'opère au niveau du sélénium.

Ce mécanisme de transfert de charge à l'œuvre dans la phase Mo_6Se_8 présente des similitudes mais aussi des différences avec celui de la phase au soufre. Dans les deux matériaux le molybdène de degré d'oxydation Mo^{3+} est réduit en Mo^{2+} partiellement dans la phase au sélénium et entièrement dans la phase au soufre. Alors que la réduction de molybdène ne se fait qu'à l'insertion du 2^{ème} Mg^{2+} dans le cas de Mo_6S_8 , la réduction a lieu dès le 1^{er} Mg^{2+} inséré avec Mo_6Se_8 . La différence la plus notable est le comportement du réseau anionique dans les deux phases. Le réseau anionique soufré participe au transfert de charge dès l'insertion du premier magnésium. A contrario l'intervention du réseau d'anions sélénium n'intervient qu'à l'insertion du second Mg^{2+} .

La différence d'électronégativité, le caractère plus polarisable du sélénium par rapport au soufre est peut-être à l'origine de ces différences. La littérature ne contient encore que très peu d'expérimentations similaires sur la phase de Chevrel au sélénium qui pourraient appuyer nos observations.

Conclusion

Les phases de Chevrel ont été caractérisées dans un premier temps par diverses techniques électrochimiques telles que le cyclage galvanostatique, la voltampérométrie cyclique, et les techniques de titration intermittente GITT et PITT. Ces techniques nous ont apporté des informations sur les cinétiques d'insertion et, dans le cas de la voltampérométrie et de la PITT, les coefficients de diffusion de Mg^{2+} dans les phases de Chevrel ont pu être évalués. Les matériaux d'étude étant des matériaux biphasiques avec déplacement de fronts de phase lors de la magnésiation, les valeurs doivent être cependant maniées avec précaution.

La phase Mo_6S_8 présente deux types de sites d'insertion avec des cinétiques différentes. La cavité 1 qui se remplit en 1^{ère} a une cinétique plus lente tandis que les cavités 2 sont plus rapides pour l'insertion/désinsertion. A contrario la phase Mo_6Se_8 présente des sites d'insertion avec une organisation différente. L'organisation en cavité 1 / cavités 2 occupées simultanément dans la même phase n'est pas conservée. Le 1^{er} ion Mg^{2+} s'insère dans la cavité 1 tandis que pour la phase $Mg_2Mo_6Se_8$, les deux ions Mg^{2+} occupent deux cavités 2 situées à l'opposé l'une de l'autre. Cette organisation différente des sites d'insertion couplée à une polarisabilité plus élevée du sélénium par rapport au soufre confère à la phase Mo_6Se_8 des cinétiques d'insertion du Mg^{2+} plus rapides encore. Les calculs de coefficient de diffusion ont confirmé ces observations. La technique PITT est la plus adaptée aux matériaux biphasiques et donne des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'insertion/désinsertion du 1^{er} ion Mg^{2+} dans la phase Mo_6S_8 et de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 2^{ème} ion Mg^{2+} dans Mo_6S_8 ainsi que pour les deux ions Mg^{2+} dans la phase Mo_6Se_8 .

L'analyse comparative des phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 par XPS a permis de mettre au jour un mécanisme de transfert de charge non conventionnel et des environnements électroniques des magnésiums insérés différents.

Dans le cas de la phase soufrée le magnésium inséré présente clairement deux environnements plus ou moins polarisés suivant la cavité où ils sont insérés. Ces deux environnements font écho aux cinétiques d'insertion/désinsertion différentes observées par électrochimie en GITT (Figure 73) et PITT (Figure 85) pour les deux magnésiums insérés.

Cependant la phase sélénium présente des cations avec des environnements différents également mais globalement moins polarisés que dans le cas de la phase soufrée. C'est peut-être là une des explications de la cinétique d'insertion/désinsertion meilleure de la phase Mo_6Se_8 pour ses deux magnésiums comparativement à la phase Mo_6S_8 .

Le mécanisme de transfert de charge en deux temps observé est également une des clés du caractère particulièrement favorable des phases de Chevrel pour l'insertion des ions divalents. L'octaèdre de molybdène permet une délocalisation des charges rapides tandis le réseau anionique s'accommode également d'une partie de ces charges pour se stabiliser.

Le réseau anionique joue un rôle non négligeable dans l'insertion des cations divalents Mg^{2+} . Le caractère moins électronégatif et plus polarisable permet de limiter les interactions électrostatiques avec les cations Mg^{2+} . En outre le réseau anionique est plus déformable pour permettre des insertions/désinsertions d'ions divalents plus faciles.

Afin de se rapprocher de matériaux d'insertion plus conventionnels et présentant potentiellement de meilleures capacités que les phases de Chevrel, le chapitre V s'intéressera à l'insertion des cations Mg^{2+} dans les oxydes de manganèses. L'influence de l'anion oxygène, de la structure et des molécules d'eau insérées seront notamment étudiées.

**Chapitre V : Insertion des
ions Mg^{2+} dans deux structures
de l'oxyde MnO_2 , hollandite et
birnessite**

Introduction

L'étude de la phase de Chevrel du chapitre IV a mis en avant le rôle prépondérant de l'anion (S vs. Se) dans les matériaux d'insertion pour le Mg^{2+} . Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux oxydes, des matériaux d'insertion couramment utilisés en accumulateurs Li-Ion et plus particulièrement aux phases MnO_2 . MnO_2 présente une large variété de polymorphes possédant des structures allant de la structure en canaux (pyrolusite, hollandite, todorokite) permettant une diffusion dans une dimension en passant par des structures lamellaires comme la birnessite avec diffusion des ions dans deux dimensions jusqu'à la structures spinelle ouverte sur trois dimensions [64].

Les matériaux MnO_2 ont fait l'objet de quelques publications pour application à la technologie Mg-Ion, avec des capacités d'insertion-désinsertion élevées, jusqu'à 500 mAh.g^{-1} , mais qui s'effondrent rapidement avec les cycles [33][72][78]. Néanmoins, le phénomène d'insertion n'a pas vraiment été clairement mis en évidence, certains évoquant plutôt des réactions de conversion [67].

L'idée de ce chapitre est d'évaluer l'influence de la structure sur la capacité à insérer réversiblement les ions Mg^{2+} . Deux structures seront évaluées en parallèle : la structure hollandite constituée de canaux et la structure birnessite organisée en feuillets. Les performances électrochimiques de ces matériaux, ainsi que l'influence du taux d'hydratation de l'électrolyte sur celles-ci, seront évaluées par cyclage galvanostatique et voltampérométrie. Ces matériaux seront également caractérisés *ex-situ* par DRX, MEB et XPS afin de mieux appréhender les mécanismes à l'œuvre lors des réactions électrochimiques.

1) Synthèse

Les phases hollandite et birnessite ont été synthétisées d'après les protocoles suivants.

Protocole de synthèse de la phase hollandite α - MnO_2

La phase hollandite est synthétisée par voie hydrothermale d'après le protocole reporté par Gao Y. *et al.* [121].

1,0 mmol de $KMnO_4$ et 1,0 mmol de NH_4Cl sont dissoutes dans 50 mL d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à former une solution limpide. La solution est versée dans un autoclave en Téflon de capacité 100 mL. L'autoclave est fermé et maintenu à $140^\circ C$ pendant 24h puis refroidi à température ambiante naturellement. Le produit final est récupéré par filtration, puis rincé à l'eau distillée et à l'alcool plusieurs fois avant d'être séché à $60^\circ C$ pendant 4h (Figure 99).

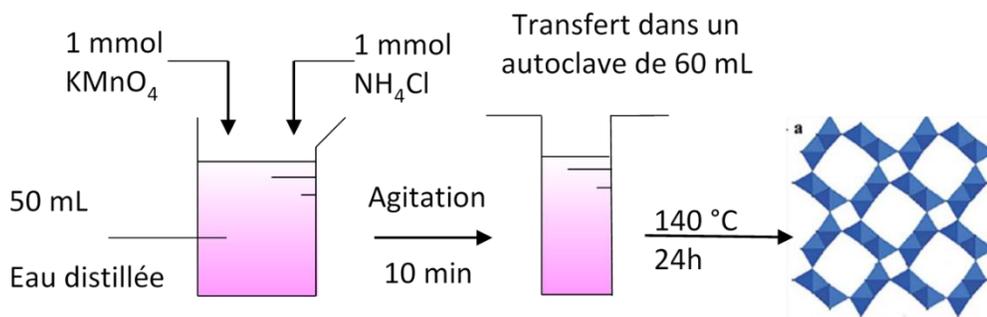


Figure 99. Etapes de la synthèse de la hollandite α - MnO_2

Protocole de synthèse de la birnessite δ - MnO_2

La phase birnessite est synthétisée en solution aqueuse d'après le protocole de Shen. Y-F. *et al.* [122] :

Une solution de 50 mL de $NaOH$ 5M est ajoutée goutte à goutte à une solution de 40mL contenant $Mn(SO_4)$ 0,5M. Après 20 min d'agitation, une suspension brune de $Mn(OH)_2$ est obtenue. Le manganèse est oxydé en ajoutant 40 mL d'une solution à 0,1M $Mg(MnO_4)_2$, la suspension noire qui en résulte correspond à un MnO_2 birnessite.

La suspension obtenue est filtrée, lavée à l'eau distillée puis ajoutée de 50 mL d'eau distillée. La solution est transférée dans un autoclave de 100mL et chauffée en étuve à 140°C pendant 24h. Le mélange obtenu est filtré, le filtrat est lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol et séché sous vide à 100°C. Les étapes de la synthèse de δ - MnO_2 sont regroupées dans la Figure 100.

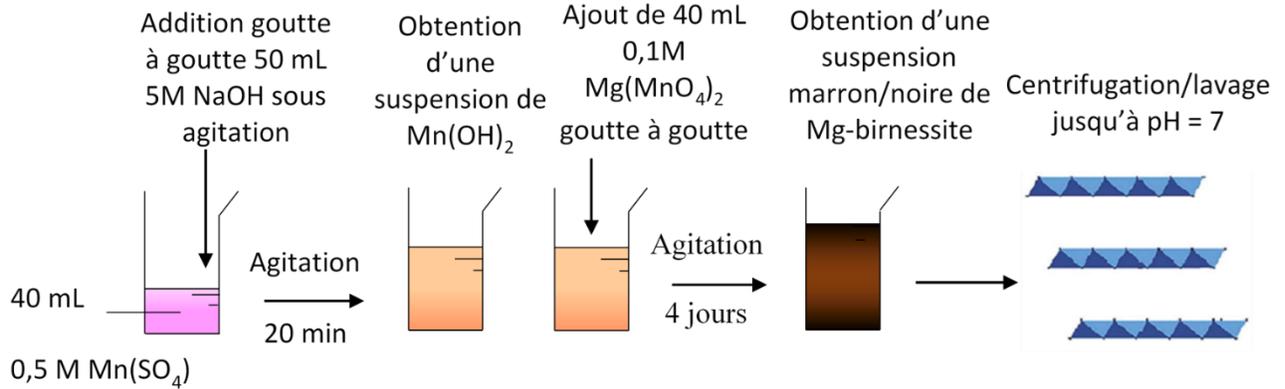


Figure 100. Etapes de la synthèse de la birnessite δ - MnO_2

2) Caractérisations des matériaux

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par diverses techniques afin de vérifier leurs structures, leurs morphologies, leurs tailles de particule, leurs taux d'hydratation et leurs compositions chimiques.

Les diffractogrammes des poudres des matériaux synthétisés sont présentés Figure 101.

La poudre α - MnO_2 synthétisée présente les pics de diffraction caractéristiques d'une phase hollandite de formule $\alpha\text{-(H}_2\text{O)}_{0,08}\text{K}_{0,09}\text{MnO}_2$ d'après la carte de diffraction PDF #00-063-0101 [123]. Le diffractogramme de la poudre δ - MnO_2 est légèrement décalé par rapport à la carte PDF #04-012-1344 [124] correspondant à une phase birnessite magnésinée et hydratée $\delta\text{-Mg}_{0,25}\text{(H}_2\text{O)}_{0,8}\text{MnO}_2$. La phase synthétisée a la bonne structure mais doit contenir moins de Mg^{2+} et H_2O entre ses feuillets, les pics de diffraction associés aux plans 001, 002 et 003 sont décalés vers un angle de diffraction plus élevé. Les compositions chimiques exactes des deux phases seront analysées par la suite.

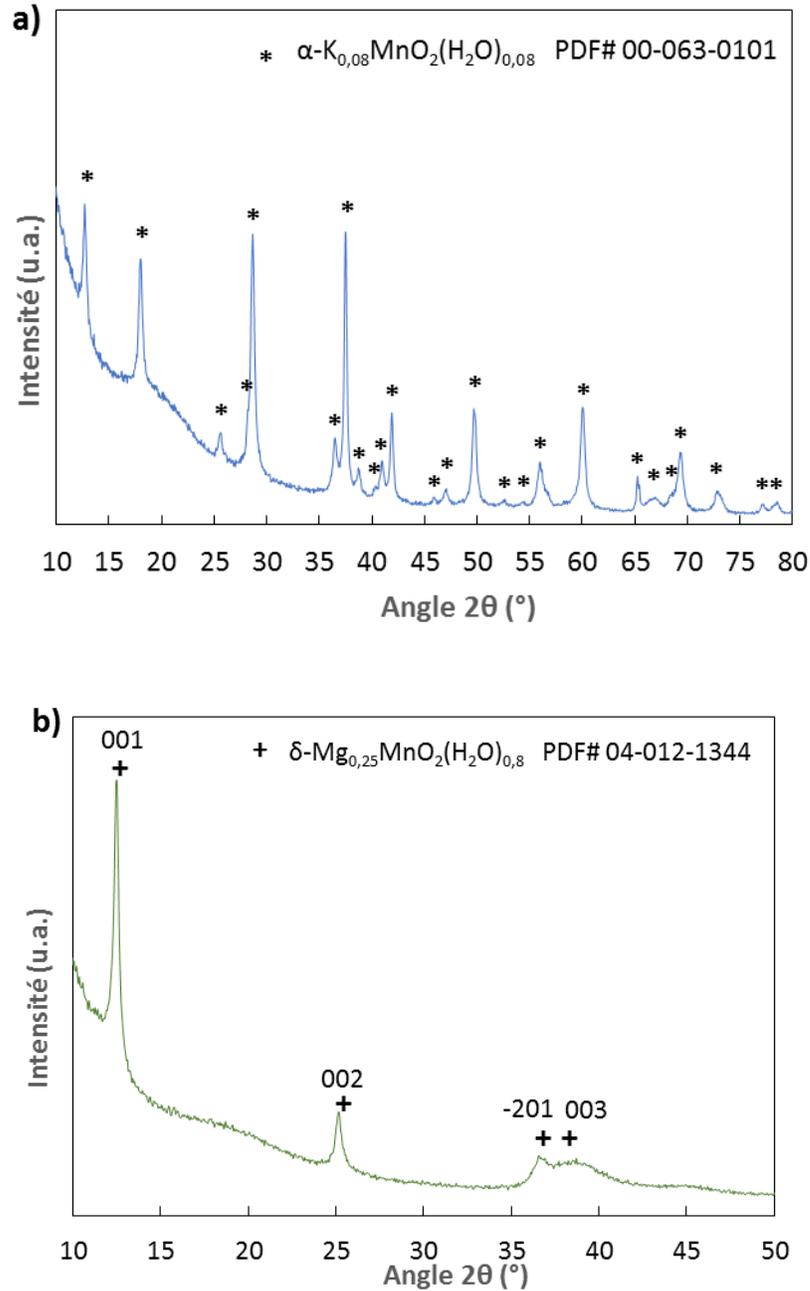


Figure 101. Comparaison des diffractogrammes des poudres de α - MnO_2 (a) et δ - MnO_2 (b) synthétisées avec leurs cartes de diffraction respectives et les indexations des plans pour δ - MnO_2

Les images MEB des poudres α - MnO_2 et δ - MnO_2 synthétisées sont présentées Figure 102 et Figure 103. La phase hollandite α - MnO_2 présente des particules en forme de ruban de largeur 100 nm. La phase birnessite δ - MnO_2 a des particules en forme de plaquettes de 150 nm de côté

et de 10 à 20nm d'épaisseur. Les deux matériaux synthétisés présentent des particules de tailles nanométriques.

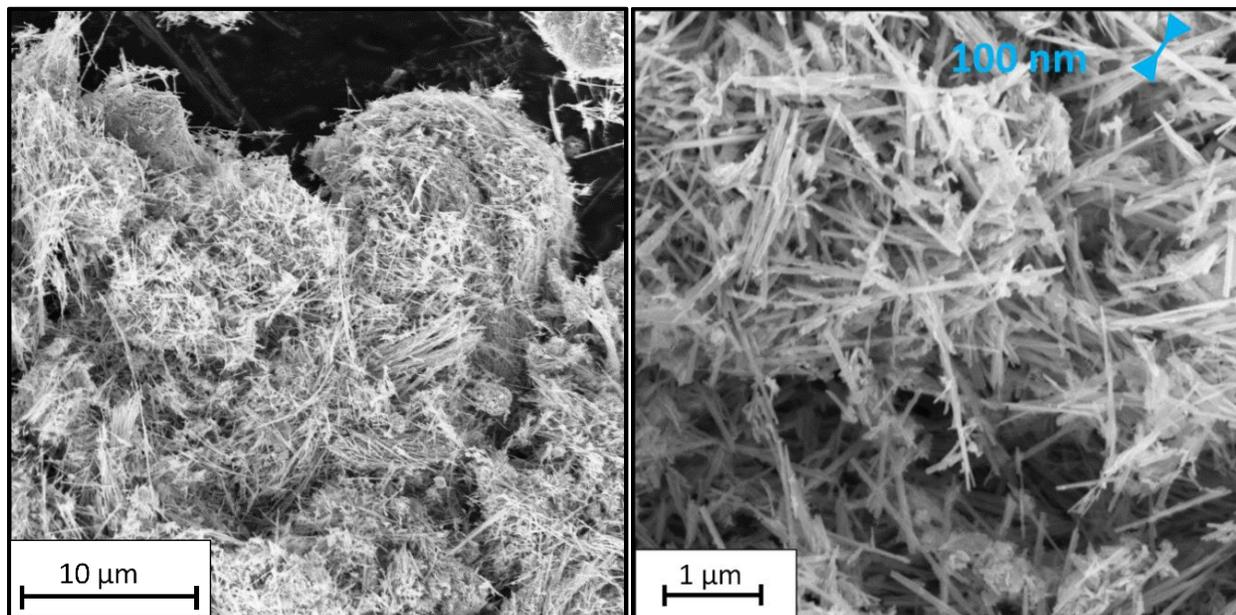


Figure 102. Images MEB de la poudre α - MnO_2 synthétisée

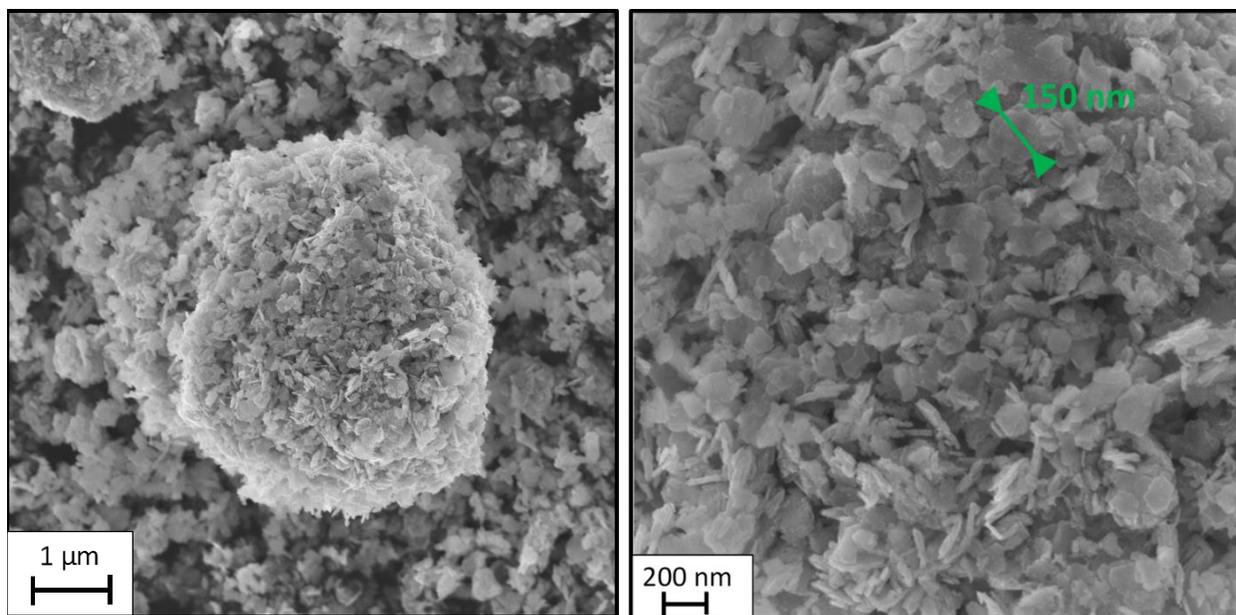


Figure 103. Images MEB de la poudre δ - MnO_2 synthétisée

La surface développée des matériaux a été mesurée par BET. Le Tableau 31 donne les valeurs de surface développée obtenues pour chaque phase.

Phase	BET ($m^2.g^{-1}$)
$\alpha-MnO_2$	77,3
$\delta-MnO_2$	66,7

Tableau 31. Valeurs des surfaces développées mesurées pour les poudres $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$.

Les valeurs obtenues sont élevées et sont cohérentes avec le caractère nanométrique des particules observées précédemment.

Des mesures thermogravimétriques ont été réalisées sur les matériaux afin de mesurer la quantité d'eau présente dans chacune des structures. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'argon avec une rampe en température de $10^\circ C.min^{-1}$ de $25^\circ C$ à $600^\circ C$. Les variations de masse de chaque matériau en fonction de la température sont présentées Figure 104 et Figure 105.

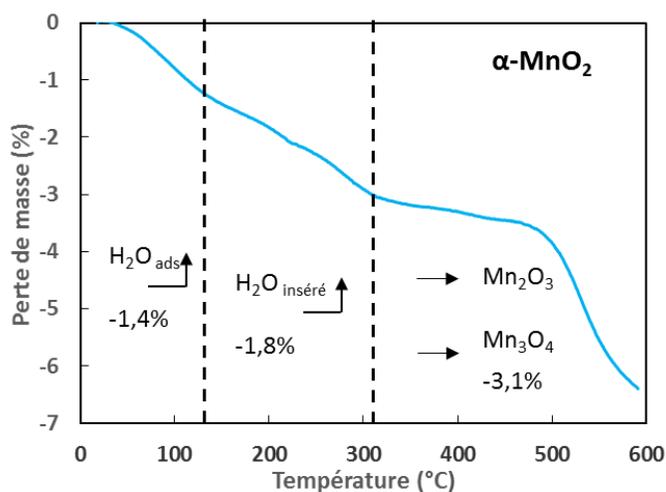


Figure 104. Variation de la masse en pourcentage du matériau $\alpha-MnO_2$ avec la température

Pour $\alpha-MnO_2$, il apparait une première variation de masse entre $25^\circ C$ et $120^\circ C$ liée à la perte des molécules d'eau adsorbées en surface. Entre $120^\circ C$ et $310^\circ C$ les molécules d'eau insérées dans la structure se retirent du matériau. Une rupture de pente marquée est observée après $310^\circ C$: la limite de stabilité thermique du matériau est atteinte, la phase birnessite subit une perte d'oxygène pour former des phases Mn_2O_3 et Mn_3O_4 [125]. Dans notre cas la proportion d'eau insérée est donc de 1,8% massique dans la phase $\alpha-MnO_2$ ce qui correspond à un taux

d'hydratation compris entre 0,09 et 0,13 en prenant un taux d'insertion de K^+ compris entre 0 et 1.

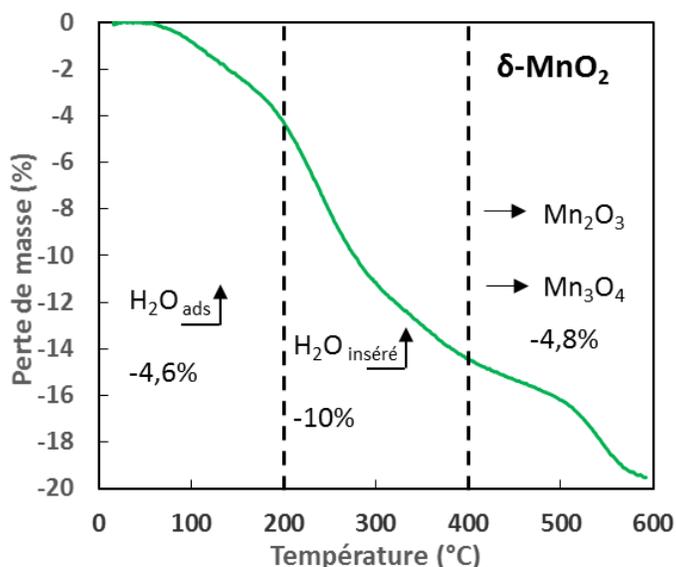


Figure 105. Variation de la masse en pourcentage du matériau δ - MnO_2 avec la température

Pour δ - MnO_2 , la perte de masse de 10% entre 200°C et 400°C est celle de l'eau insérée dans la structure. Le taux d' H_2O inséré est dépendant du taux de Mg^{2+} x initialement présent dans la structure. En prenant les valeurs extrêmes $x=0$ et $x=1$ le taux d'hydratation y est compris entre $0,6 < y < 0,76$.

Les poudres ainsi synthétisées sont analysées par XPS pour quantifier le manganèse et le potassium pour la phase α - MnO_2 (Figure 106). L'analyse XPS des orbitales 2p de Mn et K (Figure 106) indique la présence d'ion K^+ dans la structure d'une quantité de l'ordre de 0,08 K^+ pour un Mn. La phase α - MnO_2 a donc la formule chimique α - $(H_2O)_{0,09}K_{0,08}MnO_2$, les ions potassium issus de la synthèse sont nécessaires au maintien de la structure. La quantification chimique réalisée par XPS est proche de la formule chimique de la carte de diffraction indexant la phase (Figure 101a). L'analyse du pic de cœur Mn 2p_{3/2} met en évidence un degré d'oxydation formel +4 des ions manganèse. L'asymétrie du pic vers les basses énergies pourrait être attribuée à une réduction partielle des ions manganèse liée à la présence de potassium dans la structure.

Le magnésium, le sodium et le manganèse a été sondé pour la phase δ - MnO_2 (Figure 107).

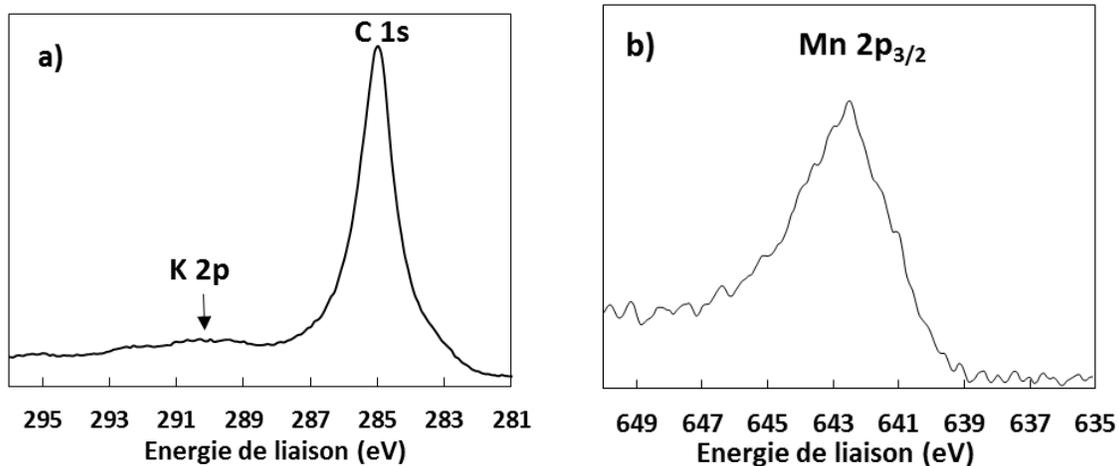


Figure 106. Orbitales XPS K 2p (b) et Mn 2p (a) de la poudre α - MnO_2 synthétisée

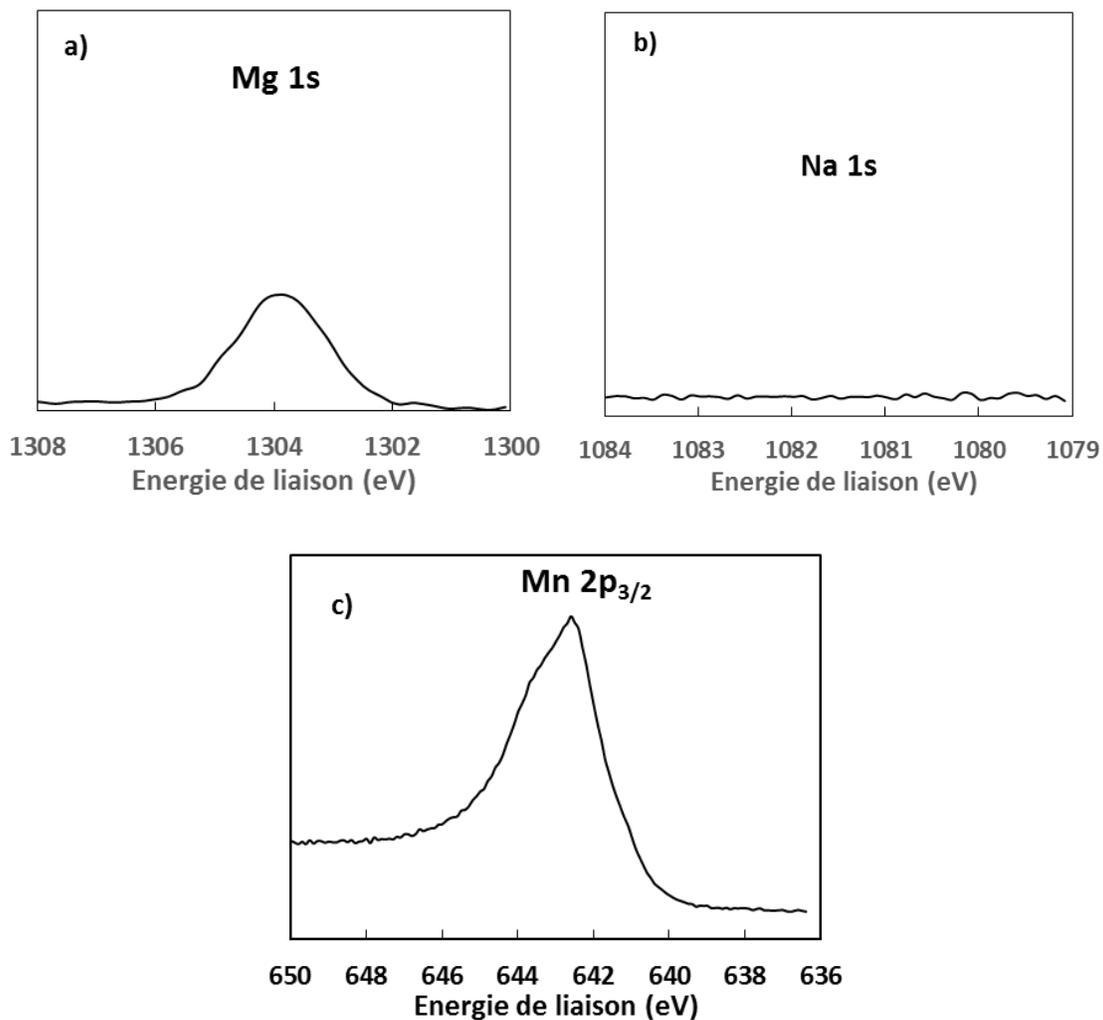


Figure 107. Pics de cœur XPS de Mg 1s (a), Na 1s (b) et Mn 2p_{3/2} (c) de la poudre δ - MnO_2 synthétisée

L'analyse XPS indique la présence de magnésium de l'ordre de $0,02 Mg^{2+}$ par Mn et aucune trace d'ions sodium Na^+ présents lors de la synthèse. La phase birnessite initialement hydratée et magnésinée de par sa synthèse s'écrit alors $\delta-Mg_{0,02}(H_2O)_{0,6}MnO_2$. Le taux de magnésium mesuré est inférieur à la composition de la carte de diffraction sur laquelle est indexée la phase (Figure 101 b), ce qui explique le décalage des pics. Dans ce cas également les ions manganèse sont dans un degré d'oxydation formel +4.

A la suite de ces analyses, les poudres ont été caractérisées électrochimiquement.

3) Insertion électrochimique du cation Mg^{2+}

Les encres de $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$ ont été formulées en voie organique et enduites sur un feuillard aluminium en guise de collecteur de courant. Le Tableau 32 ci-dessous donne les paramètres de chaque enduction

Matériau actif (MA)	Formulation	Grammage MA
$\alpha-MnO_2$	50% MA / 25% carbone Super P / 25% PVdF	$0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$
$\delta-MnO_2$	80% MA / 10% carbone Super P / 10% PVdF	$0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$

Tableau 32. Paramètres des formulations organiques de $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$

Il est apparu que les performances optimales étaient obtenues avec des formulations différentes pour $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$, à savoir 50% de matériau actif avec le premier matériau et 80% de matière active pour le second. Les électrodes obtenues à partir de ces enductions ont été montées en pile bouton 3 électrodes dans l'électrolyte $1M Mg(ClO_4)_2/AN$.

La Figure 108 présente les voltampérométries cycliques obtenues à $55^\circ C$ avec la phase $\alpha-MnO_2$ dans l'électrolyte $1M Mg(ClO_4)_2/AN$ anhydre ($<0,01 M H_2O/AN$) et hydraté ($0,4 M H_2O/AN$). Rappelons, pour faciliter les correspondances, que l'échange d'un ion Mg^{2+} dans la structure MnO_2 correspond à une capacité de 617 mAh.g^{-1} . Les 1^{ers} tests préliminaires dans l'électrolyte anhydre ne montrent qu'une faible insertion en voltampérométrie cyclique ($0,04 Mg^{2+}$ inséré soit 20 mAh.g^{-1}), ce n'est qu'après hydratation de l'électrolyte qu'une insertion électrochimique significative est observée.

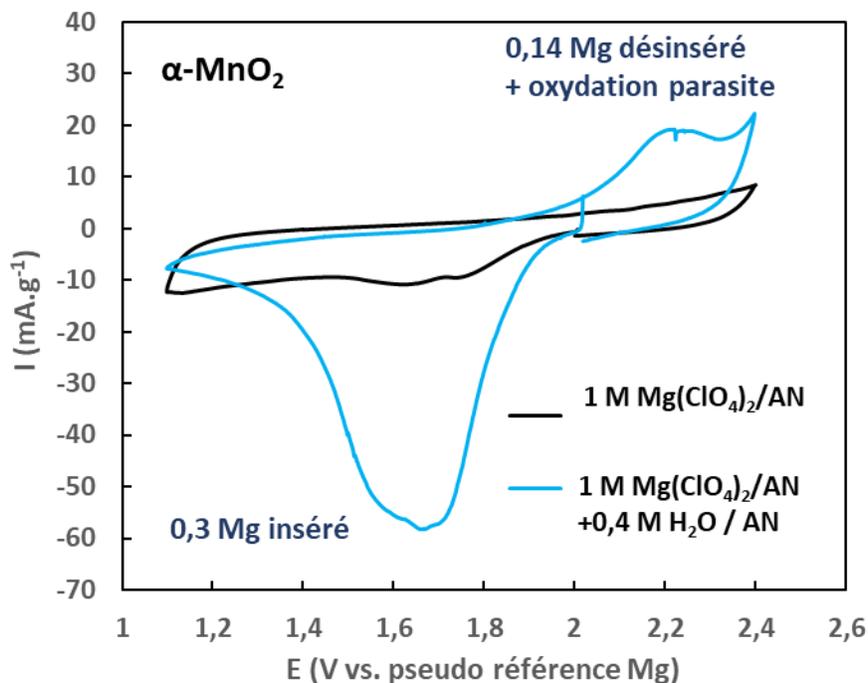


Figure 108. Voltampérométries cycliques à $50 \mu V.s^{-1}$ et $55^{\circ}C$ de $\alpha-MnO_2$ vs. Mg avec pseudo référence Mg métal

Un taux d'insertion de $0,3 Mg^{2+}$ par motif ($185 mAh.g^{-1}$) est atteint pour $\alpha-MnO_2$. La désinsertion est cependant très faible et les réactions d'oxydation se voient favorisées par l'eau présente dans l'électrolyte.

Les mêmes voltampérométries ont été réalisées en pile bouton 3 électrodes avec la phase $\delta-MnO_2$ dans les électrolytes anhydre et hydraté (Figure 109).

A l'instar de la phase $\alpha-MnO_2$, la phase $\delta-MnO_2$ ne montre qu'une faible insertion ($\sim 0,1 Mg^{2+}$ par motif soit $60 mAh.g^{-1}$) dans l'électrolyte anhydre. Après hydratation à hauteur de $0,4 M H_2O/AN$ un taux d'insertion de $0,27 Mg^{2+}$ par motif est atteint soit $166 mAh.g^{-1}$. Mais la désinsertion reste faible et confondue avec des réactions parasites favorisées par l'eau présente dans l'électrolyte.

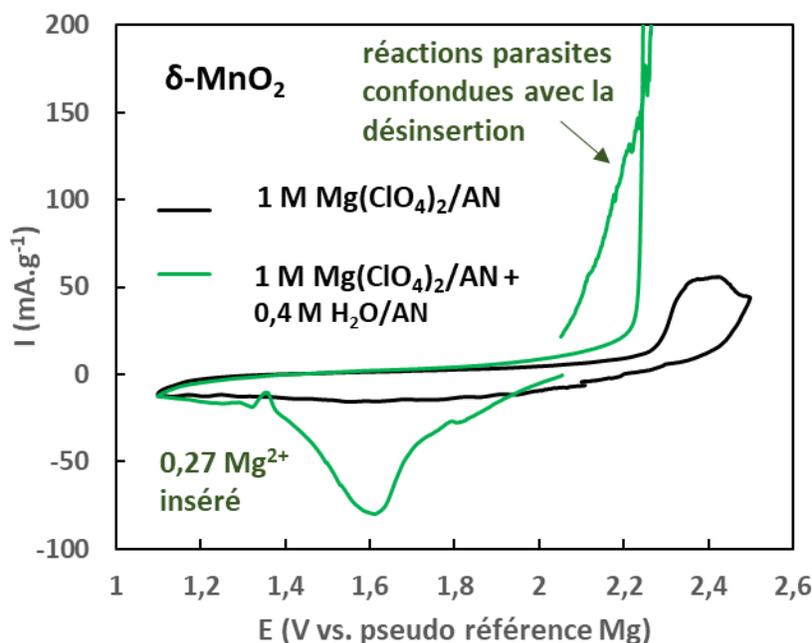


Figure 109. Voltampérométries cycliques à $50 \mu V \cdot s^{-1}$ et $55^\circ C$ de $\delta-MnO_2$ vs. Mg avec pseudo référence Mg métal

La Figure 110 présente les profils de décharge-charge galvanostatiques obtenus en pile bouton trois électrodes dans les électrolytes hydratés à $0,4 M H_2O/AN$ pour $\alpha-MnO_2$. Deux piles bouton 3 électrodes identiques ont subi un cycle décharge-charge à $C/50$ à $55^\circ C$. Les taux d'insertion obtenus sont semblables à ceux mesurés en voltampérométrie. L'allure de courbe est cependant différente entre les deux piles, avec notamment un comportement en charge très différent d'une pile à l'autre. Alors que pour la pile 1 la courbe de charge ressemble à une courbe classique de solution solide, la courbe de charge de la pile 2 est différente et semble perturbée par des réactions parasites. La teneur en eau élevée peut générer des réactions parasites et faire varier le potentiel de l'électrode de référence en Mg métal. Dans cette configuration, nos tests ne sont alors plus reproductibles d'une pile à l'autre. Le même test de reproductibilité a été mené avec la phase $\delta-MnO_2$ en pile bouton 3 électrodes et montre les mêmes problèmes de réversibilité.

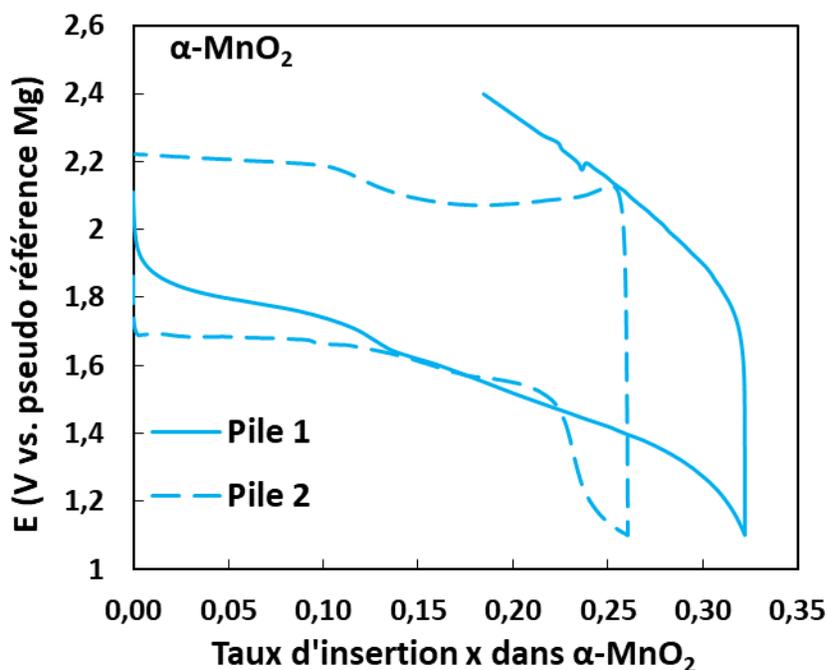


Figure 110. Deux profils décharge charge galvanostatiques (C/50) de $\alpha\text{-MnO}_2$ vs. Mg en pile bouton dans $1M Mg(ClO_4)_2/AN + 0,4M H_2O/AN$

Le système pile bouton à 3 électrodes élaboré pour caractériser les phases de Chevrel n'est plus utilisable pour ces valeurs de potentiels et avec des taux d'hydratation élevés de l'électrolyte. Dans la suite de cette étude sur les composés MnO_2 nous utiliserons donc la cellule électrochimique à trois électrodes décrite dans le chapitre II (Figure 28) avec une électrode de référence en argent.

La Figure 111 présente les voltampérométries cycliques obtenues avec cette cellule pour une électrode de $\alpha\text{-MnO}_2$ ou $\delta\text{-MnO}_2$ à l'électrode de travail et du magnésium métal en contre électrode. L'électrolyte utilisé est la version hydratée à 0,4 M H_2O/AN . La cellule trois électrodes avec électrode de référence en argent permet d'avoir une mesure de potentiel logiquement plus stable et ainsi d'éviter les réactions parasites. Les performances des matériaux sont en revanche toujours limitées avec des taux d'insertion de 0,34 et 0,24 Mg^{2+} par motif et de fortes pertes irréversibles.

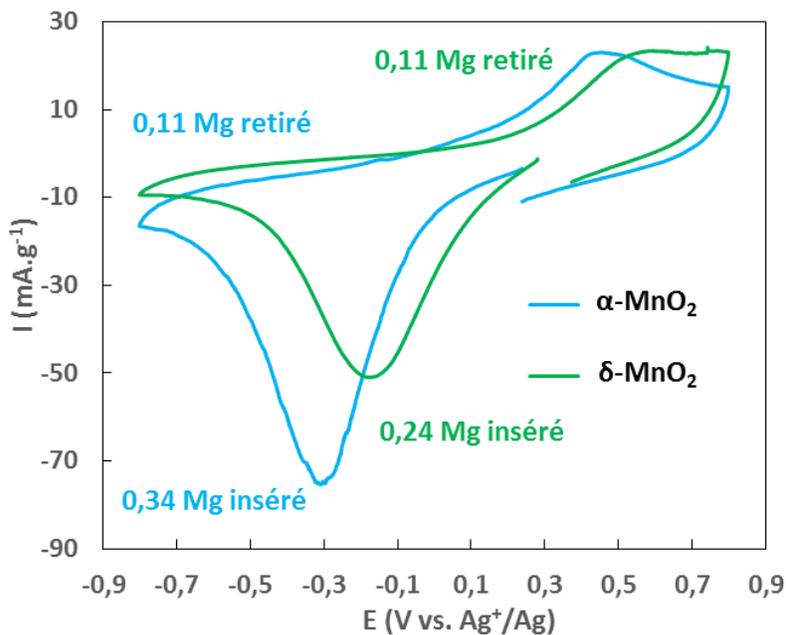


Figure 111. Voltampérométries cycliques à $50 \mu V \cdot s^{-1}$ de $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$ vs. Mg à $55^\circ C$ dans la cellule trois électrodes avec référence Ag^+/Ag dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN + 0,4 M H_2O/AN$

Une série de cyclages galvanostatiques a été réalisée à différentes concentrations d'eau dans l'électrolyte allant de $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ à $2,4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, le but étant de trouver la valeur de concentration d'eau optimale pour maximiser l'insertion et la désinsertion dans les structures MnO_2 . Le régime de cyclage est de C/50 et les tests sont menés à $55^\circ C$.

La Figure 112 présente le premier cycle décharge-charge de la phase $\alpha-MnO_2$ dans chaque électrolyte utilisé. Les profils de décharge charge galvanostatiques varient fortement en fonction de l'hydratation de l'électrolyte. Le taux d'insertion le plus élevé semble être atteint avec l'électrolyte anhydre ($120 \text{ ppm } H_2O$ soit $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2O/AN$). Néanmoins l'allure de la courbe et les faibles capacités obtenues en voltampérométrie cyclique (Figure 108) semblent indiquer que le comportement observé n'est pas un phénomène d'insertion électrochimique mais plutôt un phénomène capacitif lié à la surface développée élevée du matériau. En effet après hydratation, l'allure de la courbe galvanostatique change et ressemble d'avantage à la courbe d'insertion d'une solution solide typique du matériau MnO_2 [126] avec une rupture de pente nette au niveau de la tension de coupure basse.

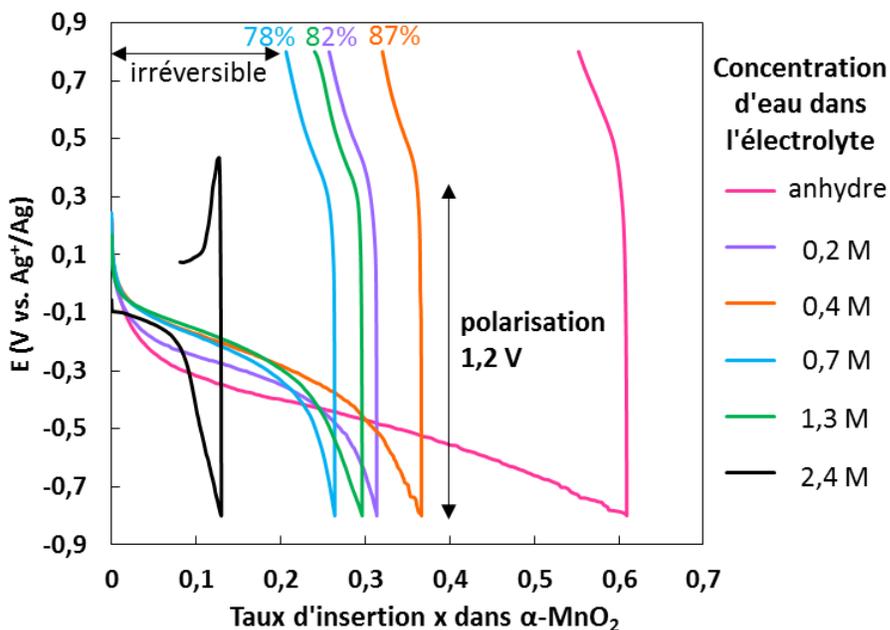


Figure 112. Cycles décharge charge de α - MnO_2 vs Mg dans l'électrolyte 1M $Mg(ClO_4)_2/AN$ à C/50 et $55^\circ C$ avec différentes concentrations d'eau

Des taux d'insertion allant de $0,26 Mg^{2+}$ ($160 mAh.g^{-1}$) à $0,37 Mg^{2+}$ ($228 mAh.g^{-1}$) par motif sont atteints. Le matériau présente cependant une très forte capacité irréversible en charge allant de 78% à 87% du taux de magnésium inséré avec une polarisation particulièrement élevée de 1,2 V. Au-delà d'une valeur seuil de $2,4 mol.L^{-1} H_2O/AN$, le taux d'insertion s'effondre alors à $0,13 Mg^{2+}$ par motif et la charge est parasitée par des réactions liées à l'eau.

La Figure 113 donne les taux d'insertion et de désinsertion sur les cinq premiers cycles avec les électrolytes hydratés les plus performants. Les taux d'insertion s'effondrent dès le deuxième cycle et ne dépassent pas les $0,15 Mg^{2+}$ inséré par motif. La désinsertion reste également très faible en dessous de $0,05 Mg^{2+}$ et décroît avec les cycles. L'hydratation de l'électrolyte semble influencer le taux d'insertion dans le matériau mais n'améliore cependant pas la rétention de charge en cyclage. Les ions Mg^{2+} insérés restent piégés dans la structure.

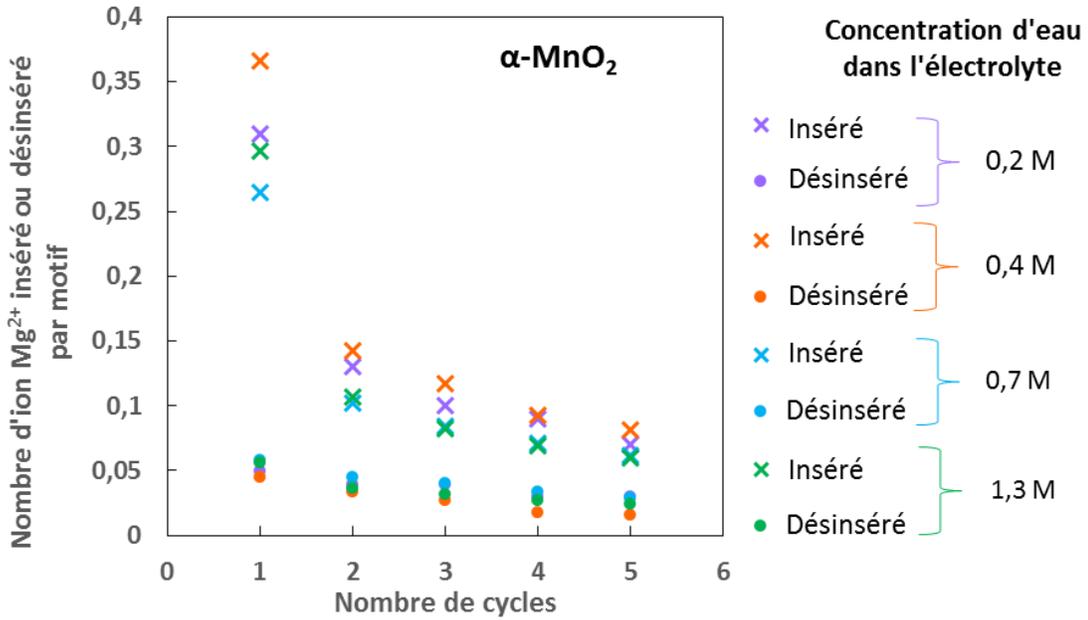


Figure 113. Taux d'insertion et de désinsertion dans la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ avec les cycles dans les différents électrolytes hydratés

La même étude a été réalisée sur la phase birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ (Figure 114 et Figure 115).

Les profils de décharge-charge obtenus varient fortement avec l'hydratation de l'électrolyte comme pour la phase hollandite. Là aussi, l'allure de la décharge avec l'électrolyte anhydre (120 ppm H_2O , soit 0,01 M H_2O/AN) ne ressemble pas à un phénomène d'insertion et fait plutôt penser à des réactions de surface avec le matériau, liées à sa forte surface développée. Lorsque l'électrolyte est hydraté (0,2 et 0,4 M H_2O/AN) l'allure de courbe obtenue est plus caractéristique d'une réaction faradique avec une rupture de pente marquée à la tension de coupure basse. Les taux d'insertion obtenus sont de 0,21 (129 mAh.g^{-1}) et 0,44 Mg^{2+} (271 mAh.g^{-1}) par motif. Cependant la charge présente la encore des pertes irréversibles élevées de 49% et 53% respectivement. A partir de 0,7 mol.L^{-1} H_2O/AN dans l'électrolyte, les taux d'insertion s'effondrent et des réactions parasites ont lieu en charge avec 2,4 M H_2O/AN .

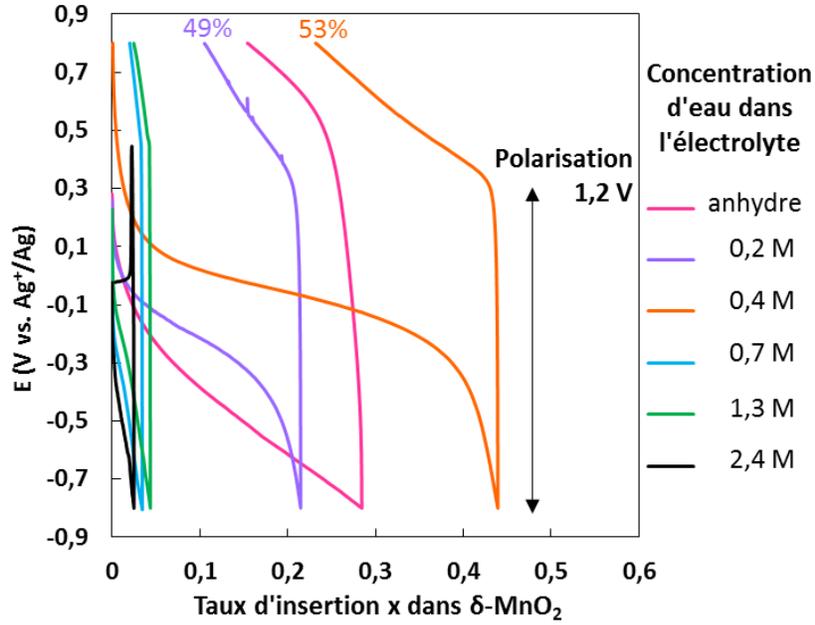


Figure 114. Cycles décharge-charge à C/50 et 55°C de δ - MnO_2 vs Mg dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ avec différentes concentrations d'eau

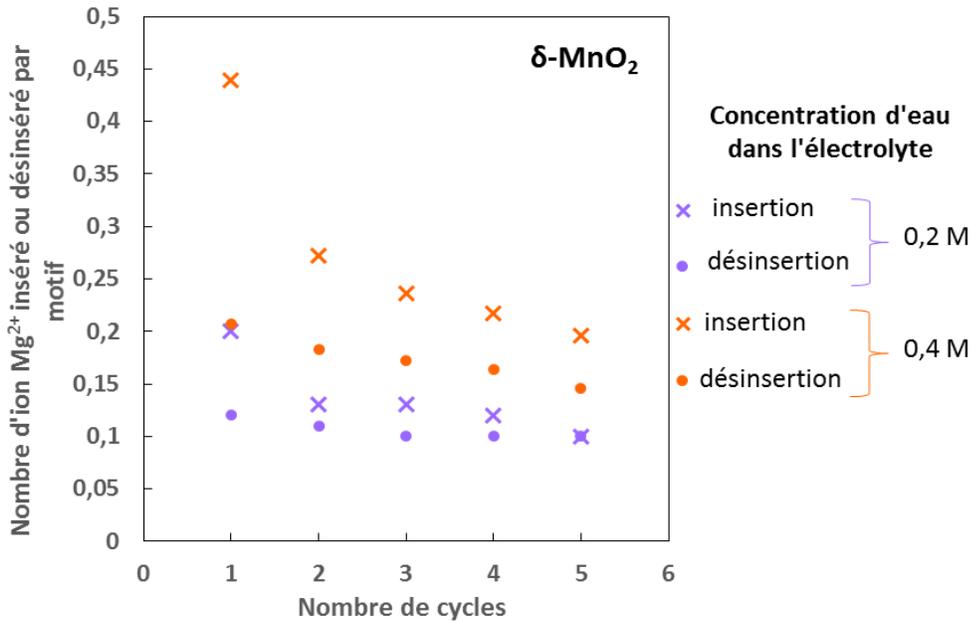


Figure 115. Taux d'insertion et de désinsertion dans la phase δ - MnO_2 avec les cycles dans les électrolytes hydratés optimisés

A l'instar de la phase α - MnO_2 , les taux d'insertion diminuent rapidement avec les cycles passant sous la barre des 0,2 Mg^{2+} par motif au cinquième cycle. L'hydratation de l'électrolyte

semble influencer sur le taux d'insertion mais aussi sur la capacité de désinsertion qui augmente pour l'électrolyte le plus hydraté. Il convient de noter que dans le cas de l'électrolyte hydraté à 0,2M la capacité semble tout de même se stabiliser aux alentours de 0,1 Mg^{2+} soit 60 $mAh.g^{-1}$,

Les deux phases $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$ présentent un taux d'insertion maximal pour l'électrolyte 1M $Mg(ClO_4)_2/AN$ + 0,4M H_2O . Les deux matériaux présentent cependant une forte perte irréversible dès le 1^{er} cycle de l'ordre de 87% pour la hollandite et 53% pour la birnessite. La capacité irréversible est plus faible avec la phase $\delta-MnO_2$ et diminue avec l'hydratation mais reste néanmoins importante. Au vu de ces différences d'irréversibilités, il semblerait que l'eau ne joue pas le même rôle dans les deux matériaux. L'évolution des taux d'insertion et de désinsertion montre un effondrement des capacités avec les cycles associés, dans la littérature, soit à l'effet Jahn-Teller [127] soit à l'amorphisation du matériau [67].

L'anion est peut-être aussi lié à cette rétention de charge élevée, en effet l'oxygène est un élément particulièrement électronégatif ce qui conduit à une forte interaction avec les cations Mg^{2+} divalents. Les molécules d'eau permettraient alors « d'écranter » la charge des cations Mg^{2+} afin d'atténuer les interactions électrostatiques [128] et il y aurait donc co-insertion des molécules d'eau avec les cations Mg^{2+} dans les matériaux. Le rôle de l'eau dans l'insertion des oxydes MnO_2 n'est pas clairement défini dans la littérature et l'amélioration des capacités serait liée à l'insertion réversible de protons H^+ d'après certaines publications [86].

Afin de mieux comprendre le rôle de l'eau et de mettre en évidence l'insertion des ions Mg^{2+} dans les phases $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$ des caractérisations *ex-situ* ont été réalisées sur des électrodes avant insertion électrochimique, après insertion électrochimique et après un cycle complet insertion/désinsertion.

4) Caractérisations *ex-situ*

Afin d'acquérir un maximum de signal par analyse DRX sur les électrodes, des formulations plus épaisses avec liant PTFE (co-solvants eau et éthanol) ont été réalisées pour augmenter significativement le grammage de matériau actif. Le Tableau 33 ci-dessous donne les paramètres de ces formulations.

Matériau actif (MA)	Formulation	Grammage MA
α - MnO_2	40% MA / 20% carbone Super P / 40% PTFE	5 $mg.cm^{-2}$
δ - MnO_2	80% MA / 10% carbone Super P / 10% PTFE	10 $mg.cm^{-2}$

Tableau 33. Paramètres des formulations semi aqueuses semi organiques des phases α - MnO_2 et δ - MnO_2

Les électrodes ainsi formulées ont été utilisées en cellule trois électrodes pour l'insertion électrochimique de Mg^{2+} dans l'électrolyte optimisé 1 M $Mg(ClO_4)_2/AN$ + 0,4 M H_2O/AN . La Figure 116 présente les profils de décharge galvanostatique obtenus à un régime de C/90.

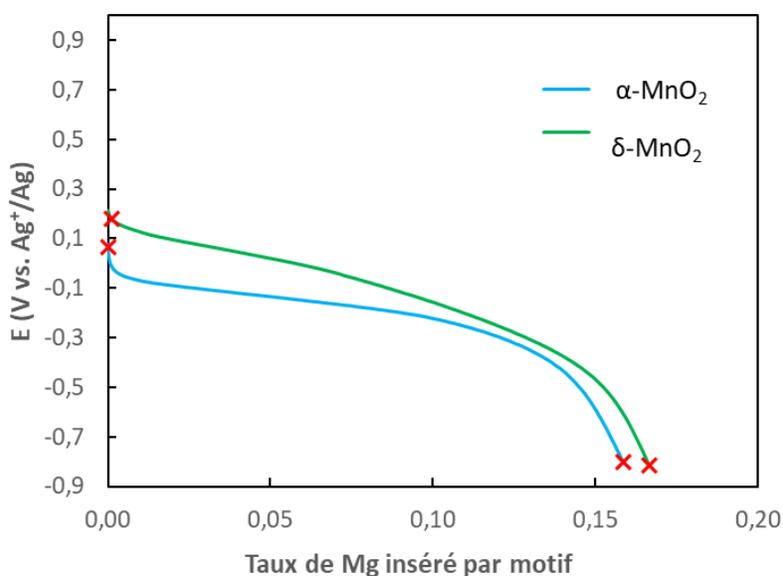


Figure 116. Profils de décharge des phases α - MnO_2 et δ - MnO_2 en formulation semi aqueuse semi organique. Les croix rouges indiquent les taux d'insertion pour lesquels les électrodes ont été analysées par DRX *ex-situ*

Des taux d'insertion de 0,16 et 0,17 Mg^{2+} par motif sont obtenus pour les phases α - MnO_2 et δ - MnO_2 , des taux inférieurs à ceux obtenus précédemment probablement à cause de l'épaisseur plus élevée des électrodes rendant difficile une insertion homogène en son sein.

La Figure 117 a présente les diffractogrammes des électrodes de α - MnO_2 avant et après insertion ainsi que celui de la poudre α - MnO_2 . La Figure 117 b est un agrandissement au niveau des pics de diffraction de α - MnO_2 les plus intenses.

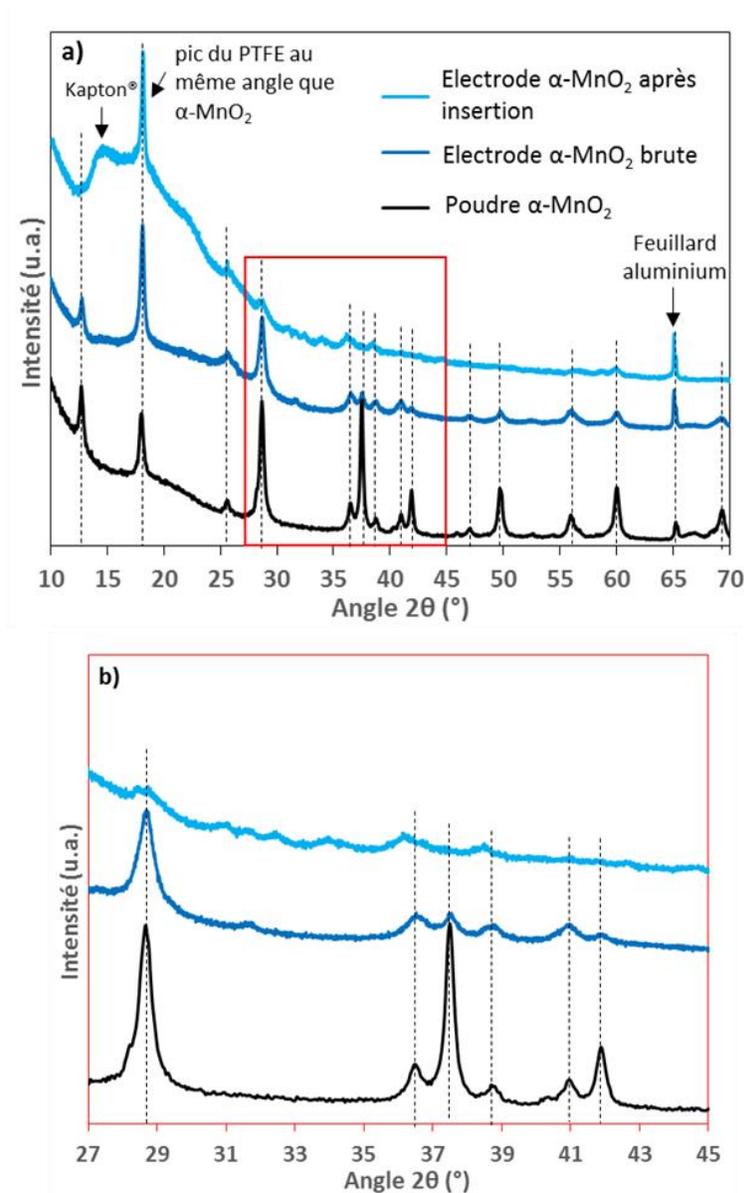


Figure 117. a) Diffractogrammes de la poudre α - MnO_2 et des électrodes PTFE α - MnO_2 à l'état brute et après insertion b) agrandissement mettant en évidence le décalage des pics après insertion

Le diffractogramme de l'électrode initiale présente un pic intense à $18,1^\circ$ issu du liant PTFE, les pics de la phase $\alpha-MnO_2$ sont indiqués en pointillé. L'électrode brute formulée avec le liant PTFE conserve les pics caractéristiques de la phase hollandite avec une baisse des intensités liée à la formulation pauvre en matériau (40% de $\alpha-MnO_2$). Après insertion électrochimique les pics de la phase $\alpha-MnO_2$ sur électrode diminuent fortement. Le zoom Figure 117b laisse apercevoir un léger décalage des pics vers une augmentation des paramètres de maille. Cette extinction des pics est peut-être due à une amorphisation du matériau.

La Figure 118 présente les diffractogrammes des électrodes de $\delta-MnO_2$ avant et après insertion.

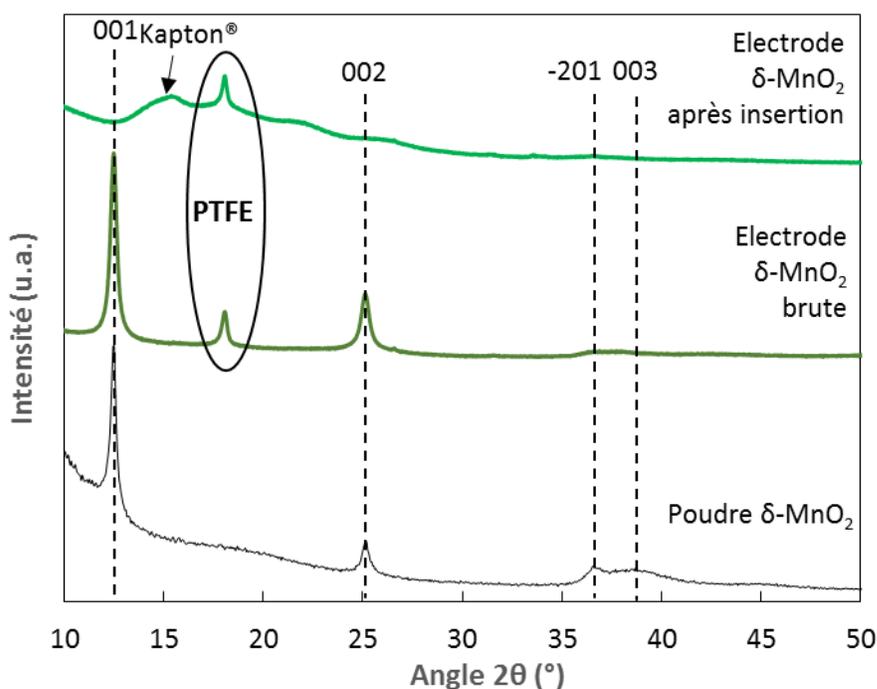


Figure 118. Diffractogrammes de la poudre $\delta-MnO_2$ et des électrodes PTFE $\delta-MnO_2$ brute et $\delta-MnO_2$ après insertion

Le diffractogramme de l'électrode initiale présente les pics caractéristiques du matériau birnessite et le pic intense du PTFE à $18,1^\circ$. De même que pour la phase hollandite, les pics du matériau birnessite s'éteignent après insertion empêchant la moindre caractérisation de la phase.

Afin d'observer l'évolution de la morphologie des matériaux après insertion, des images MEB ont été réalisées sur les électrodes avant et après insertion et présentées en Figure 119 pour α - MnO_2 et Figure 120 pour δ - MnO_2 .

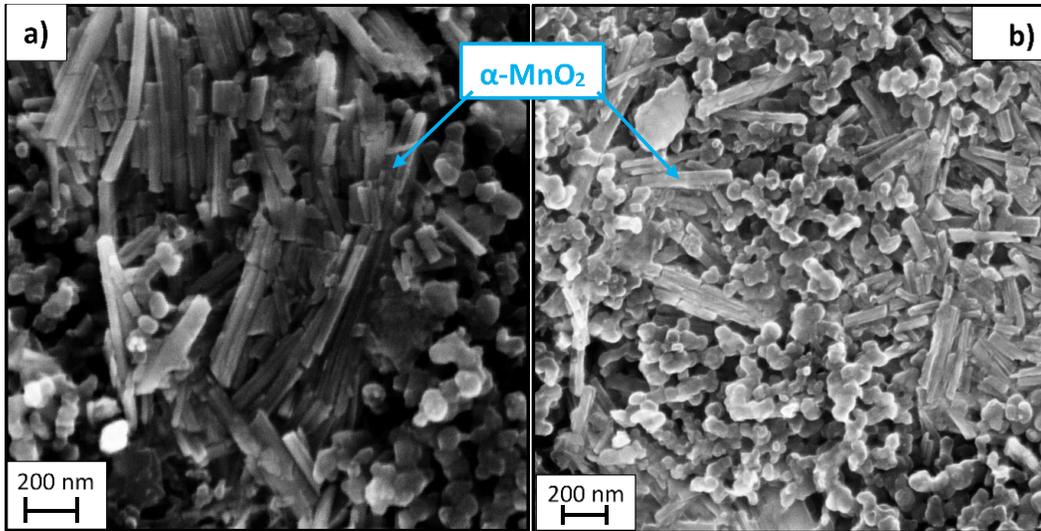


Figure 119. Images MEB des électrodes α - MnO_2 brute (a) et après insertion (b)

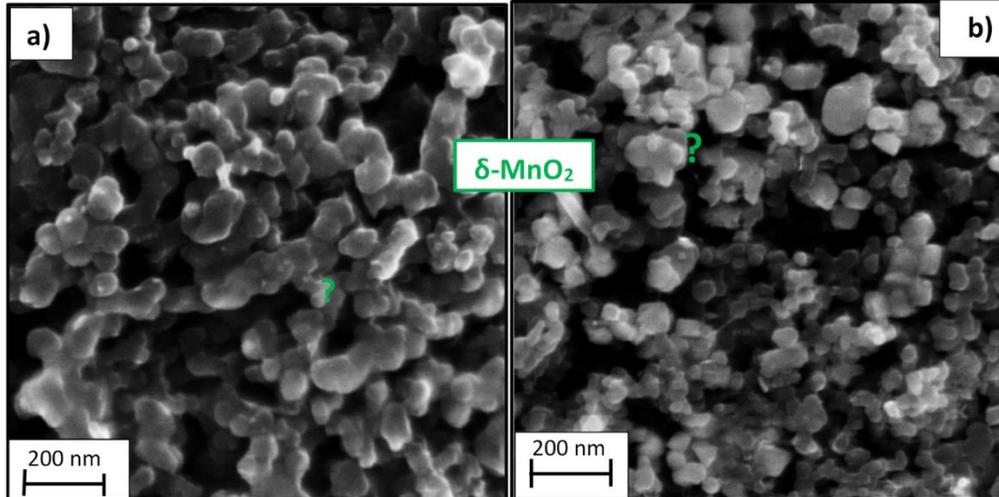


Figure 120. Images MEB des électrodes δ - MnO_2 brute (a) et après insertion (b)

L'électrode brute de α - MnO_2 est constituée d'un mélange de grains de super P sphériques et de rubans de α - MnO_2 . Après insertion l'électrode présente la même morphologie, les rubans de hollandite sont toujours reconnaissables et de taille similaire. Ces observations témoignent de la conservation de la morphologie de la hollandite après insertion.

Il est possible de distinguer des grains de carbone super P sur l'électrode brute, mais les particules de $\delta-MnO_2$ sous forme de plaquettes (Figure 103) ne sont pas apparentes. De même, après insertion, le matériau actif ne peut être discerné par MEB. Il y a peut-être une ségrégation des particules après l'enduction qui fait ressortir le super P à la surface des électrodes, ou bien une modification de la morphologie des particules lors de la préparation de l'encre avec la formulation avec la NMP et le PVdF. Ces observations MEB ne permettent donc pas d'évaluer le rôle de l'insertion électrochimique de Mg^{2+} sur la morphologie et de mettre en évidence une éventuelle exfoliation du matériau lamellaire.

Après les analyses de structure et de morphologie, nous avons analysé la chimie des matériaux après insertion et après un cycle complet. Une analyse XPS *ex-situ* a été réalisée sur les électrodes de $\alpha-MnO_2$ et $\delta-MnO_2$. L'orbitale Mg 1s a été sondée afin de mettre en évidence le phénomène de magnésiation (Figure 121).

Après insertion, l'électrode $\alpha-MnO_2$ présente un pic à 1304,4eV correspondant à un ion Mg^{2+} , ce qui témoigne de l'insertion électrochimique de Mg^{2+} dans la structure. Le spectre présente une asymétrie vers les basses énergies de liaison attribuée à des sels de magnésium $Mg(ClO_4)$. Enfin après un cycle complet un signal à la même énergie de liaison et d'intensité similaire est détecté sur l'électrode, signature d'une irréversibilité du processus d'insertion/désinsertion des ions Mg^{2+} . Cette observation confirme le résultat observé en cyclage galvanostatique (Figure 112).

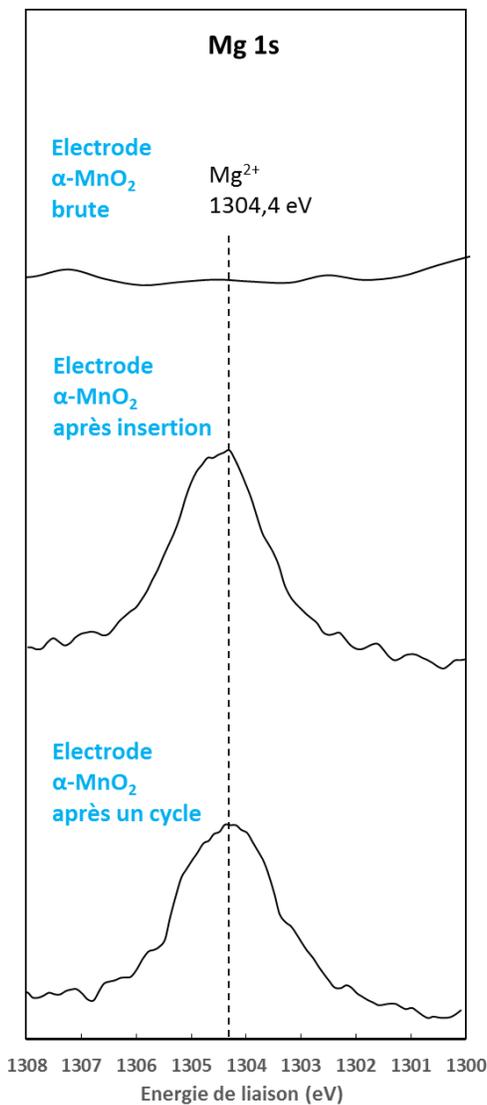


Figure 121. Spectres XPS Mg 1s des électrodes α - MnO_2 brute, après insertion et après un cycle

L'orbitale $Mn 2p_{3/2}$ a également été sondée afin d'observer les transferts de charge au sein du métal de transition (Figure 122). Le signal $Mn 2p_{3/2}$ est difficile à déconvoluer avec des fonctions GL car il ne contient pas moins de cinq états finaux. On se contentera ici de commenter l'allure du signal sans insérer de composantes GL.

Le signal $Mn 2p_{3/2}$ à l'état initial contient les contributions de Mn^{4+} dont les deux pics caractéristiques se situent à 642,8 et 643,8 eV. Un épaulement situé à 641 eV pourrait correspondre à une réduction partielle du manganèse vers un état Mn^{3+} .

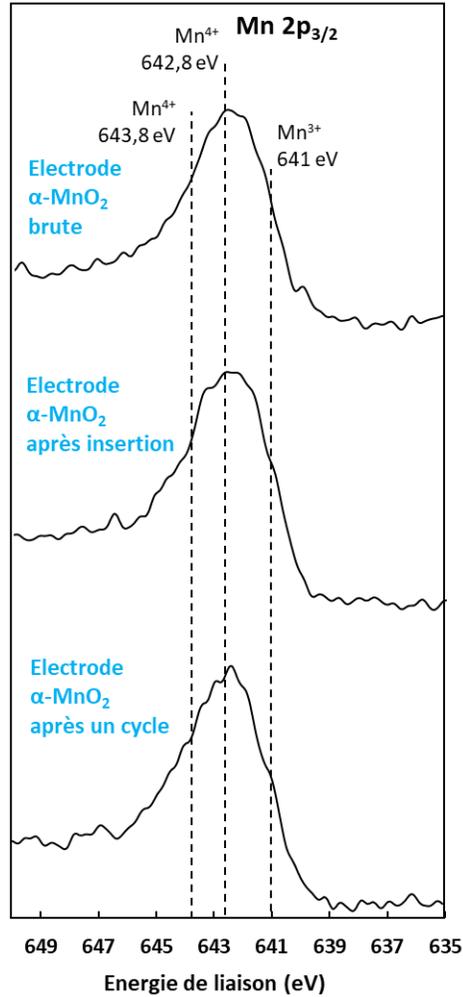


Figure 122. Spectres XPS $Mn\ 2p_{3/2}$ des électrodes $\alpha\text{-MnO}_2$ brute, après insertion et après un cycle

Après magnésiation et après un cycle complet l'allure des orbitales $Mn\ 2p_{3/2}$ évolue légèrement et présente un épaulement vers les basses énergies de liaison associé à une réduction partielle des ions Mn^{4+} . Après un cycle complet, les spectres $Mn\ 2p_{3/2}$ évoluent peu, signature d'une faible réversibilité du processus de désinsertion. Le suivi de spectres de cœurs $Mn\ 2p_{3/2}$ ne permet pas d'observer les éventuels transferts de charge qui se sont opérés sur le manganèse dans la phase $\alpha\text{-MnO}_2$.

Enfin les pics de cœur $O\ 1s$ ont été sondés afin d'évaluer la co-insertion de l'eau avec le magnésium (Figure 123).

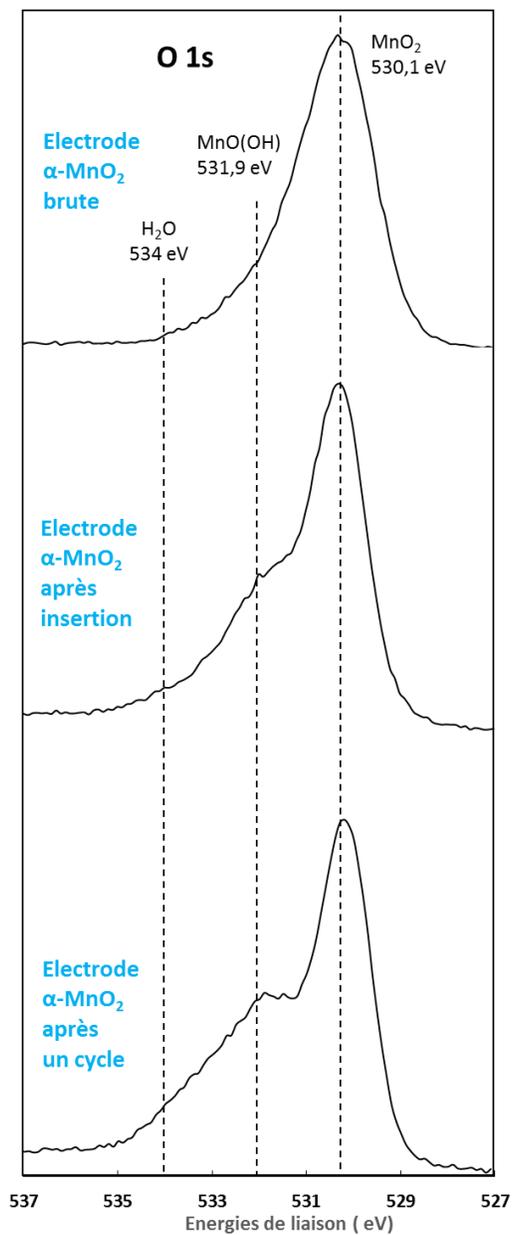


Figure 123. Spectres XPS O 1s des électrodes α -MnO₂ brute, après insertion et après un cycle

L'électrode α -MnO₂ brute présente une contribution principale à 530,1 eV liée à l'oxygène 2- de la structure MnO₂. Un petit épaulement est observé à 531,9 eV qui peut être associé à des oxygènes d'extrême surface MnO(OH). Après insertion électrochimique, l'intensité de la composante à 531,9 eV augmente indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche MnO(OH) relativement à MnO₂. On note également un élargissement du pic vers les hautes énergies de liaison qui pourrait s'expliquer par la présence de molécules d'eau vers 534 eV [129].

Après un cycle, le signal associé à $MnO(OH)$ reste peu ou prou le même ce qui confirme l'irréversibilité du mécanisme.

L'analyse XPS *ex-situ* des électrodes α - MnO_2 permet de mettre en évidence la co-insertion de Mg^{2+} et H_2O dans la structure mais également son caractère fortement irréversible. Néanmoins l'étude de l'orbitale du manganèse $Mn2p_{3/2}$ ne permet pas de voir les transferts de charges qui s'opèrent. La réduction est peut-être trop partielle pour être observable. En revanche une réaction de conversion déjà répertoriée [67] formant le composé $MnO(OH)$ semble avoir lieu en extrême surface.

La phase δ - MnO_2 a également fait l'objet de la même étude *ex-situ* par XPS. L'orbitale $Mg\ 1s$ a donc été sondée afin d'observer la magnésiation du matériau (Figure 124).

Le signal de l'électrode δ - MnO_2 à l'état initial indique la présence de magnésium en faible quantité à l'énergie de liaison 1303,8 eV : il s'agit du magnésium présent initialement dans la structure. Après insertion électrochimique le signal voit son intensité augmenter, le pic se décale à l'énergie de liaison 1304,4 eV. Le taux de magnésium dans la structure augmente et l'énergie de liaison de ce magnésium est la même que pour celui inséré dans la phase α - MnO_2 ce qui témoigne d'un environnement chimique similaire. Après un cycle complet le signal $Mg\ 1s$ diminue légèrement ce qui confirme les fortes pertes irréversibles observées en cyclage galvanostatique (Figure 114).

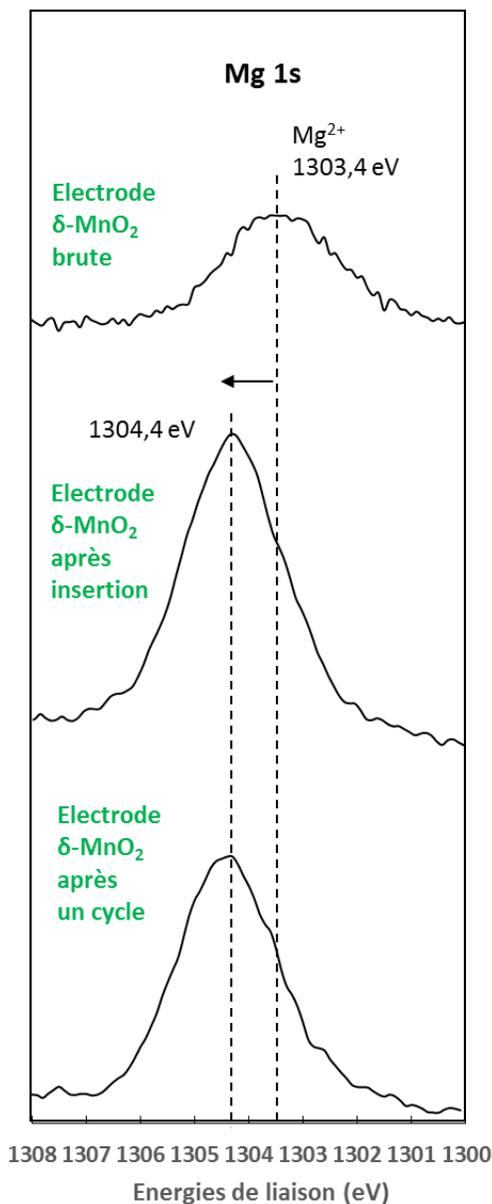


Figure 124. Spectres XPS Mg 1s des électrodes $\delta-MnO_2$ brute, après insertion et après un cycle

A la suite de ces observations les orbitales Mn $2p_{3/2}$ ont été sondées également (Figure 125) afin de de mettre en évidence les mécanismes d'oxydoréduction au sein du manganèse. L'électrode brute $\delta-MnO_2$ présente les deux pics caractéristiques du Mn^{4+} à 643,8 et 642,8 eV. Après insertion électrochimique l'épaulement à 643,8 eV du Mn^{4+} décroît légèrement au profit d'un signal à 641 eV associé au Mn^{3+} . Il s'agit ici d'une réduction partielle du Mn^{4+} en Mn^{3+} . Le Mn^{2+} n'est pas atteint car son pic satellite caractéristique entre 646 et 647 eV [130] n'est pas

observé. Après un cycle complet, l'épaulement du Mn^{3+} diminue légèrement mais le manganèse reste de degré d'oxydation mixte Mn^{4+}/Mn^{3+} preuve supplémentaire de l'irréversibilité du mécanisme d'oxydoréduction.

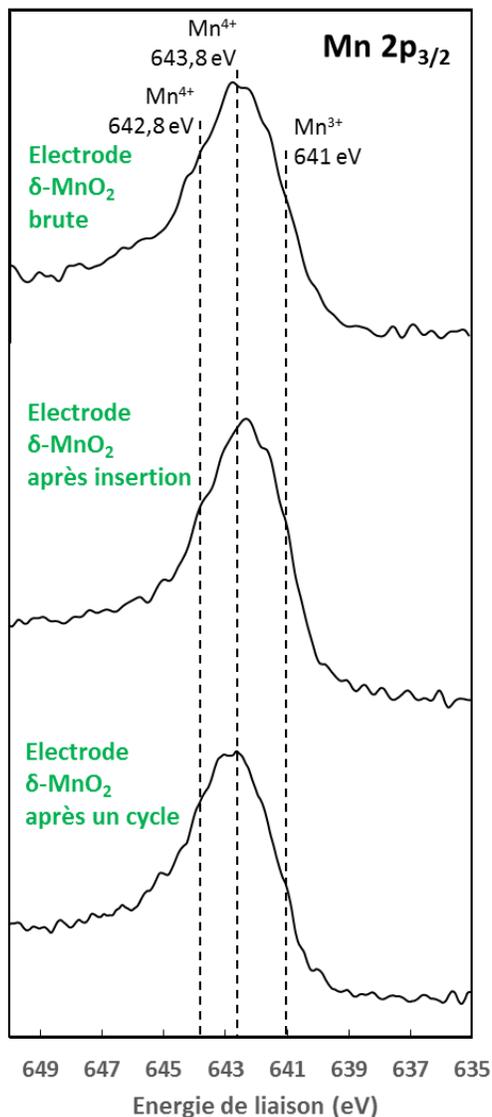


Figure 125. Spectres XPS $Mn2p_{3/2}$ des électrodes $\delta-MnO_2$ brute, après insertion et après un cycle

Enfin les orbitales XPS O 1s ont été passées en revue afin de caractériser la co-insertion de l'eau et du magnésium lors du cyclage galvanostatique (Figure 126).

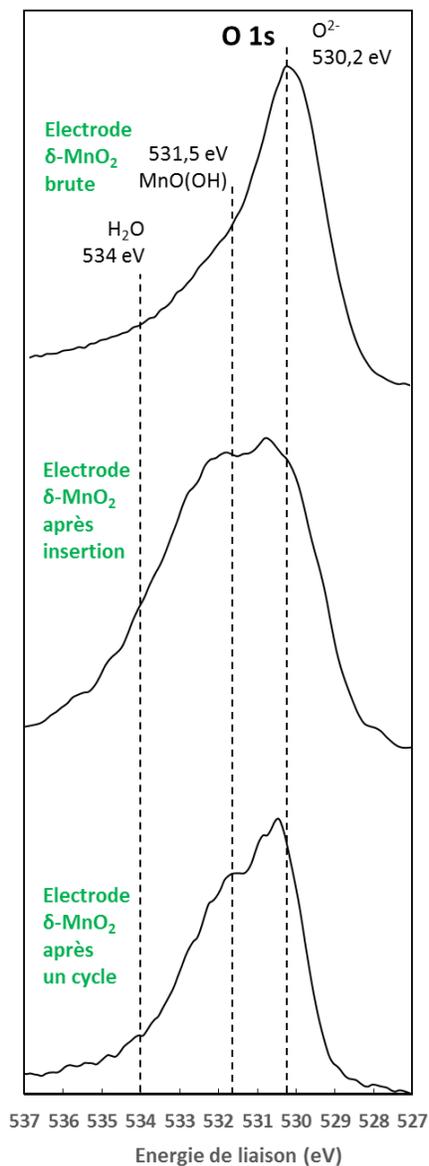


Figure 126. Spectres XPS O 1s des électrodes δ -MnO₂ brute, après insertion et après un cycle

Le signal O 1s de l'électrode δ -MnO₂ brute à 530,2 eV est caractéristique d'un oxygène O²⁻ de la structure MnO₂ [129]. L'épaule à 531,5 eV est lié aux oxygènes d'extrême surface MnO(OH) et à des molécules d'eau vers 534 eV. Après insertion la contribution à 531,5 eV augmente et présente un élargissement plus important vers les hautes énergies de liaison, ce qui témoigne d'une insertion de molécules d'eau dans la structure. Après un cycle complet le signal à 531,5 eV diminue indiquant que l'insertion est partiellement réversible.

A l'instar de la phase α - MnO_2 , la phase δ - MnO_2 présente un mécanisme similaire avec une co-insertion des ions Mg^{2+} et de l'eau. Le mécanisme de réduction d'extrême surface est là aussi observé comme reporté dans la littérature [75]. Le transfert de charge est difficilement visible au niveau du manganèse mais va dans le sens d'une réduction partiel. L'irréversibilité de la réduction du manganèse et de la co-insertion de Mg^{2+} et H_2O est également observée mais un peu plus faiblement que dans la phase α - MnO_2 .

Enfin dans le but de confirmer la co-insertion de l'eau dans le mécanisme d'insertion, des analyses *ex-situ* par RMN 1H solide ont été effectuées sur les électrodes. Ce sont les électrodes formulées avec le liant PTFE ne contenant pas de proton qui ont été utilisées. De la même manière que pour l'analyse XPS, des électrodes brute, après insertion et après un cycle pour les deux matériaux ont été analysées.

La Figure 127 présente le spectre RMN 1H de l'électrode à base de α - MnO_2 brute.

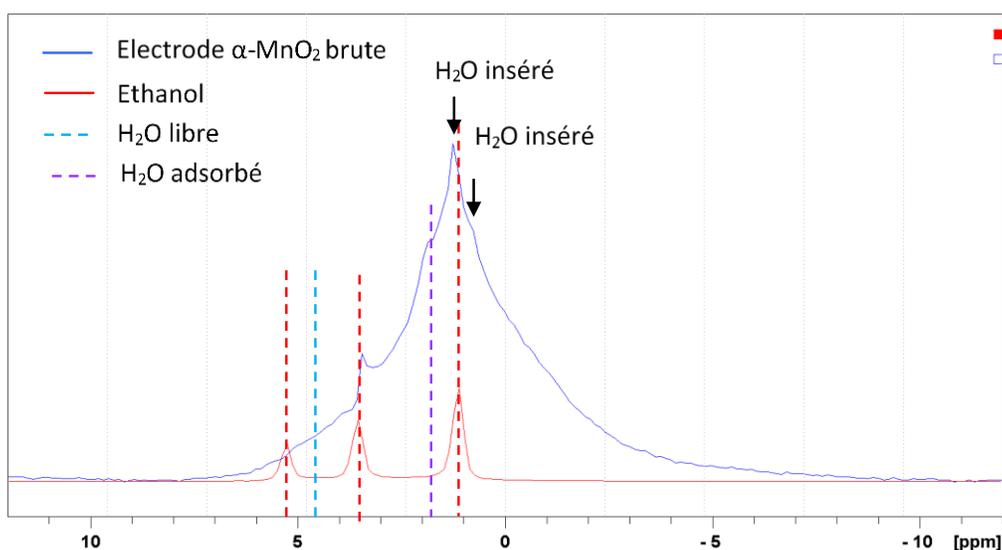


Figure 127. Spectres RMN 1H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique de l'électrode α - MnO_2 brute et de l'éthanol

Le signal observé contient la somme des contributions des protons présents dans l'électrode dans différents environnements. La position des pics RMN sur l'axe des ppm renseigne sur l'environnement chimique des protons. Le signal en rouge (trois pics à 5,09 ; 3,4 et 0,99 ppm) est celui des protons de l'éthanol, le co-solvant lors de la formulation. Les positions des pics de

l'éthanol coïncident avec des pics que l'on peut observer sur le signal de l'électrode ce qui indique qu'il reste des traces d'éthanol dans l'électrode. Curieusement, l'eau libre (pic à 4,85 ppm) qui est le deuxième solvant de formulation ne ressort pas du signal RMN de l'électrode. D'après les données de la littérature [86], le pic à 1,8 ppm peut être associé à l'eau adsorbée. Le pic le plus intense est à 1,3 ppm. Ce pic et le petit épaulement à 0,9 ppm peuvent par élimination être associés à l'eau insérée dans le matériau. Le matériau α - MnO_2 contient donc initialement de l'eau dans sa structure avant d'être en contact avec l'électrolyte ce qui a été observé également avec la mesure thermogravimétrique (Figure 104).

Les spectres 1H RMN des électrodes α - MnO_2 brute, après insertion et après un cycle sont ensuite comparés (Figure 128).

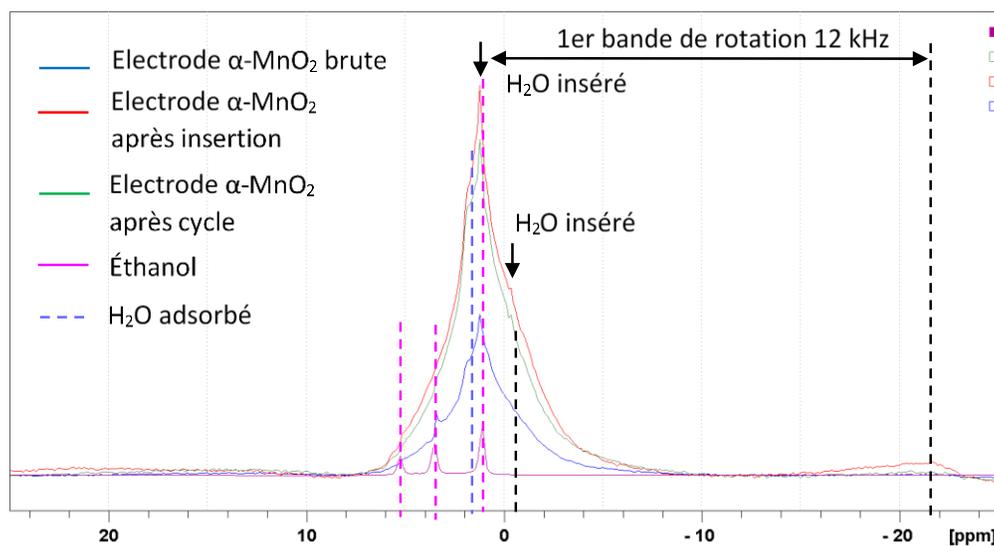


Figure 128. Spectres RMN 1H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique des électrodes α - MnO_2 brute, après insertion, après un cycle et de l'éthanol

L'intensité du signal est directement reliée à la quantité de protons détectés, en outre chaque spectre est normalisé par rapport à sa masse de matière active. Il apparaît qu'entre l'état initial et l'état inséré le signal augmente fortement ce qui témoigne de la co-insertion de l'eau avec le cation Mg^{2+} . En revanche après un cycle complet l'intensité du signal est légèrement inférieure, ce qui laisse penser que l'insertion de l'eau est fortement irréversible et qu'une partie reste piégée dans la structure. La disparition du pic de l'éthanol à 3,4 ppm indique que l'éthanol présent dans la structure a été échangé au profit des molécules d'eau. Après insertion et après

un cycle, un pic apparaît à 0,4 ppm et témoigne de l'apparition d'un proton dans un environnement particulier. Le peu d'études similaires ne permet pas d'en savoir plus sur ce nouvel environnement. Enfin un signal apparaît à 22 ppm avec un écart de 12 kHz par rapport au pic principal, il s'agit ici d'une bande de rotation liée à l'interaction de proton avec des spins électroniques non appariés qui peuvent être issus du manganèse partiellement réduit. Cependant peu de travaux similaires ont été trouvés dans la littérature pour confirmer cette hypothèse.

L'analyse RMN 1H des électrodes $\alpha-MnO_2$ confirme les observations XPS précédentes. La quantité de protons augmente dans le matériau après insertion électrochimique, des protons issus de molécules d'eau insérées d'après l'échelle des déplacements chimiques. Il y a donc bien co-insertion de molécules d'eau avec les ions Mg^{2+} . Cette insertion est irréversible au vu de l'intensité du signal RMN 1H sur l'électrode $\alpha-MnO_2$ après un cycle.

La même analyse RMN 1H du solide a été menée sur des électrodes de $\delta-MnO_2$. La Figure 129 présente les spectres RMN 1H de l'électrode $\delta-MnO_2$ initiale et de l'éthanol.

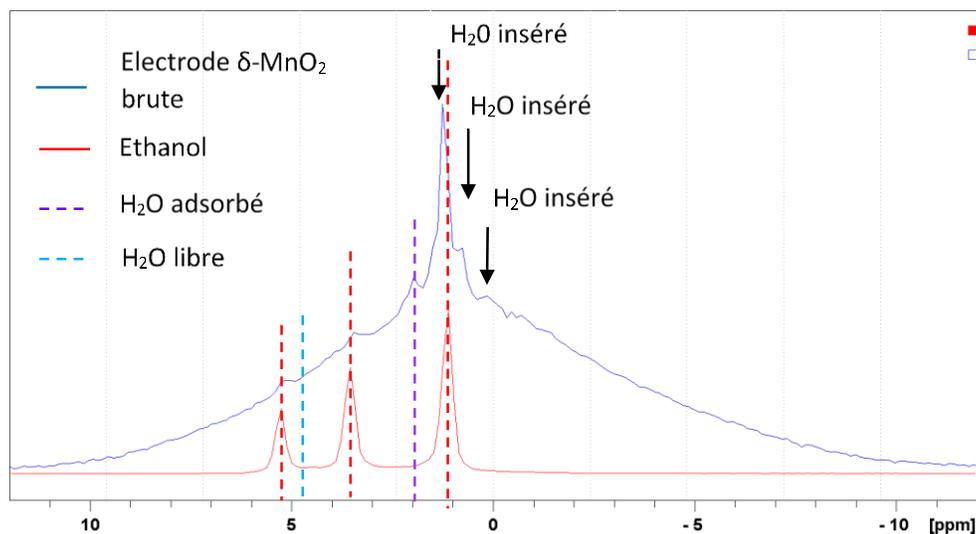


Figure 129. Spectres RMN 1H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique de l'électrode $\delta-MnO_2$ à l'état brute et de l'éthanol

Le spectre RMN 1H de $\delta-MnO_2$ brut contient les pics de l'éthanol à 5,09 ; 3,4 et 0,99 ppm. Le pic de l'eau libre à 4,8 ppm ne ressort pas sur le spectre. Le pic associé à l'eau adsorbée apparaît à 1,8 ppm. Le pic le plus intense à 1,3 ppm et les deux épaulements à 0,5 ppm et 0 ppm contiennent

d'autres contributions qui peuvent être associées par élimination à l'eau insérée dans la structure. Le matériau contient donc déjà initialement de l'eau dans sa structure comme attendu.

La Figure 130 compare les spectres RMN 1H des électrodes à base de δ - MnO_2 dans les états initiaux, après insertion et après un cycle décharge charge.

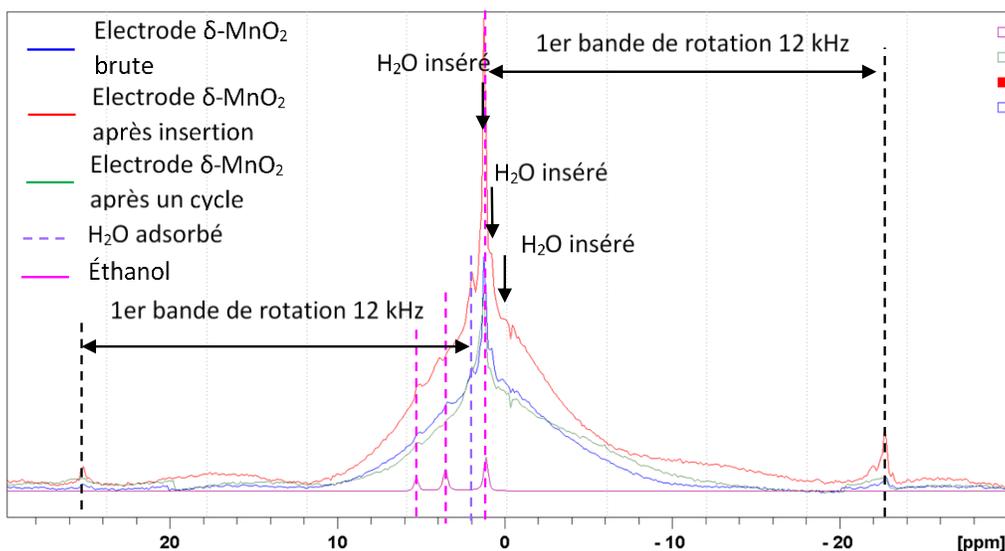


Figure 130. Spectres RMN 1H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique des électrodes δ - MnO_2 brute, après insertion, après un cycle et de l'éthanol

Il apparaît qu'entre les électrodes δ - MnO_2 brute et après insertion le signal augmente brusquement. A contrario après un cycle complet le signal RMN 1H diminue et revient à une intensité similaire à celle de l'électrode brute. Il semble qu'il y ait donc co-insertion de Mg^{2+} et de H_2O dans le matériau, et que l'insertion des molécules d'eau soit cette fois-ci réversible car le signal diminue après un cycle complet. Les bandes de rotation sont également observables à 22,5 ppm.

En conclusion, l'analyse RMN 1H du solide des électrodes de δ - MnO_2 confirme les observations faites par XPS. L'insertion électrochimique entraîne une augmentation de la quantité de protons de l'eau dans la structure conjointement à celle des ions Mg^{2+} . En revanche l'insertion semble très réversible à en juger par l'intensité du signal RMN 1H de l'électrode cyclée similaire à l'électrode brute.

Conclusion

Contrairement aux phases de Chevrel l'insertion électrochimique des ions Mg^{2+} dans les oxydes de manganèse n'est possible qu'avec une hydratation de l'électrolyte. La concentration d'eau dans l'électrolyte 1M $Mg(ClO_4)_2/AN$ semble optimum aux alentours de 0,4 M H_2O/AN pour une capacité d'ions Mg^{2+} insérés de 0,37 Mg^{2+} pour α - MnO_2 et 0,44 Mg^{2+} pour δ - MnO_2 soit respectivement 228 $mAh.g^{-1}$ et 271 $mAh.g^{-1}$. Ces résultats sont à comparer à la capacité réversible de la phase de Chevrel Mo_6S_8 qui est limitée à 120 $mAh.g^{-1}$ à 55°C.

Les analyses par XPS et RMN 1H ont permis de montrer que les molécules d'eau interviennent dans le processus d'insertion et sont présentes dans le matériau après insertion électrochimique. Elles pourraient former un cortège autour des cations Mg^{2+} afin d'atténuer les interactions avec le réseau oxygène du matériau lors de l'insertion. Cependant cette insertion se révèle plus ou moins irréversible selon la structure du matériau. En effet la structure hollandite en canaux présente des pertes irréversibles de l'ordre de 80% au lieu de 50% pour les MnO_2 birnessite en feuillets. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la structure birnessite est plus facilement déformable avec des feuillets pouvant s'écarter pour insérer le Mg^{2+} et les molécules d'eau tandis que la structure hollandite est beaucoup plus rigide. Cette irréversibilité pourrait être liée à une modification des structures α - MnO_2 et δ - MnO_2 après insertion car les analyses DRX font état d'une extinction des pics de diffraction des structures à la fin de la décharge galvanostatique. La forte attraction électrostatique entre les cations Mg^{2+} et les oxygènes pourrait également jouer un rôle dans ce phénomène. Une autre voie de recherche serait de passer à des matériaux de type oxysulfures. La substitution d'une partie de l'oxygène très électronégatif par des sulfures plus polarisables pourrait en effet améliorer la réversibilité.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer de nouveaux matériaux de cations pour batterie Mg-ion. Cette technologie a commencé à susciter l'intérêt à partir des années 2000 et des travaux d'Aurbach *et al.* [19]. L'avantage majeur de la technologie serait de pouvoir utiliser le magnésium métal directement comme anode car c'est un matériau bon marché, abondant, non toxique et qui ne forme pas de dendrites lors de son dépôt. Mais la technologie présente encore deux verrous majeurs pour permettre d'atteindre réellement des performances intéressantes : trouver un électrolyte efficace et non corrosif et développer des matériaux d'insertion réversibles pour le cation Mg^{2+} à haut potentiel.

Afin de développer et caractériser des matériaux d'insertion pour les batteries Mg-Ion nous avons dû commencer par sélectionner un électrolyte adapté et mettre en place un dispositif de test électrochimique. L'électrolyte organomagnésien se révèle être le plus efficace pour dissoudre et déposer le magnésium métal mais il est également extrêmement corrosif vis-à-vis des collecteurs de courant en aluminium et en acier inoxydable. Notre choix s'est ainsi porté sur un électrolyte plus conventionnel et plus simple de mise en œuvre : le perchlorate de magnésium dissous dans l'acétonitrile. Cet électrolyte n'est cependant pas parfait, puisqu'il n'est efficace qu'à une température de 55°C et génère des surtensions élevées pour le dépôt et la dissolution du magnésium métal. Cela nous a conduit à utiliser des piles boutons à 3 électrodes avec une électrode de référence en Mg métal afin d'avoir une mesure de potentiel stable. Après cette première étape, les travaux de thèse se sont ensuite concentrés sur deux familles de matériaux d'électrode positive, les phases de Chevrel et les dioxydes de manganèse.

Le matériau d'insertion de référence pour les accumulateurs Mg-ion est la phase de Chevrel Mo_6S_8 [19]. Sa structure et son électrochimie dans les électrolytes organomagnésiens ont été largement étudiées par Aurbach, Levi *et al.* [53][107][108][109] mais les mécanismes de transferts de charge qui s'opèrent lors de la magnésiation restaient encore méconnus. Une étude de compréhension couplée électrochimie / XPS *ex-situ* des phases de Chevrel au soufre et au sélénium a par conséquent été réalisée afin de comprendre les mécanismes d'oxydoréduction à l'œuvre et de mettre en évidence l'influence du réseau anionique dans ses structures.

La phase de Chevrel est un matériau de capacité théorique 129 mAh.g^{-1} qui présente deux domaines biphasiques lors de l'insertion progressive de deux cation Mg^{2+} avec les phases Mo_6S_8 et $\text{Mg}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ pour $0 < x < 1$ et $\text{Mg}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ et $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ pour $1 < x < 2$. Des techniques électrochimiques telles que la titration galvanostatique intermittente (GITT), la voltampérométrie cyclique et la titration potentiostatique intermittente (PITT) ont permis de mettre en évidence deux cinétiques d'insertion différentes entre les deux ions Mg^{2+} insérés. A contrario la phase au sélénium présente des cinétiques d'insertion similaires pour les deux ions Mg^{2+} et plus rapides que pour la phase au soufre.

En complément de l'analyse électrochimique, l'étude par XPS *ex-situ* a révélé que les ions Mg^{2+} dans la phase Mo_6S_8 ne sont pas dans le même environnement chimique et que la cinétique d'insertion électrochimique la plus rapide correspond au cation dans l'environnement le moins polarisé. De la même manière, les cations insérés dans la phase Mo_6Se_8 présentent des environnements chimiques différents, un peu moins polarisés que ceux dans la phase au soufre, ce qui confirme leur cinétique d'insertion légèrement meilleure.

L'analyse XPS a également permis de mettre à jour un mécanisme d'oxydoréduction non conventionnel lors de l'insertion des cations divalents. Dans le cas de la phase de Chevrel Mo_6S_8 les transferts de charge se font en deux temps : lors de l'insertion du premier magnésium le réseau anionique se réorganise et accueille une partie des charges mises en jeu. Lors de l'insertion du deuxième magnésium le transfert de charge se fait au niveau du métal de transition comme il est d'usage dans les matériaux d'insertion pour batterie Li-Ion. Ce mécanisme particulier met en avant le rôle prépondérant du réseau anionique des phases de Chevrel. En parallèle la phase au sélénium Mo_6Se_8 présente un mécanisme différent encore. Le métal de transition va accueillir les charges mises en jeu tout au long de la réduction et le réseau anionique n'interviendra qu'à l'insertion du 2^{ème} ion Mg^{2+} . Ces comportements lors des transferts de charge témoignent d'un partage des charges entre le métal de transition et le réseau anionique qui est probablement à l'origine de la grande réversibilité de ce matériau pour l'insertion des ions divalents. Le caractère polarisable des anions soufre et sélénium joue un rôle prépondérant face à un cation divalent tel que Mg^{2+} .

Après les phases de Chevrel, les matériaux MnO_2 ont été testés pour l'application aux accumulateurs Mg-Ion. Les oxydes MnO_2 offrent une large variété de structures pouvant influencer l'insertion des ions Mg^{2+} . Des oxydes de manganèse de type hollandite ($\delta\text{-MnO}_2$) et birnessite ($\alpha\text{-MnO}_2$) ont été testés en parallèle. Ces matériaux ne montrent qu'une très faible insertion dans notre électrolyte sans hydratation au préalable. Avec une concentration de 0,4 M $\text{H}_2\text{O}/\text{AN}$ dans l'électrolyte des taux d'insertion de 0,38 et 0,42 Mg^{2+} par motif, soit 234 mAh.g^{-1} et 259 mAh.g^{-1} , sont atteints dans les phases hollandite et birnessite. Les analyses *ex-situ* par XPS et RMN ^1H mettent en évidence la co-insertion de Mg^{2+} et H_2O dans les structures MnO_2 . Néanmoins ces insertions sont irréversibles à hauteur de 80% pour la hollandite et 50% pour la birnessite. Cette irréversibilité pourrait trouver son origine dans la destruction des structures hollandite et birnessite lors de la co-insertion $\text{Mg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ ou alors dans le caractère très électronégatif du réseau anionique oxygène qui génère de fortes interactions avec les cations Mg^{2+} les empêchant de sortir de la structure.

Pour améliorer ses performances la technologie Mg-ion doit se développer sur deux fronts : l'électrolyte et les matériaux d'insertion. De nouvelles générations d'électrolytes moins corrosifs et plus efficaces pour dissoudre et déposer le magnésium sont en cours d'élaboration et pourraient changer la donne [40][42]. Au niveau des matériaux d'insertion, il faudra s'inspirer des phases de Chevrel pour développer de nouvelles structures. L'anion oxygène seul est à exclure car trop électronégatif pour l'ion Mg^{2+} . Les matériaux silicates avec leur groupement SiO_4 moins électronégatifs pourraient être une alternative à condition d'avoir des électrolytes suffisamment stables pour accéder à leur plein potentiel. Les matériaux où l'oxygène est en partie substitué par du soufre (oxysulfures) pourraient également être une voie de développement pour des matériaux d'insertion réversibles. La technologie Mg-S est également une perspective prometteuse où des développements d'électrolyte ont déjà été présentés.

S'agissant des techniques de caractérisation qui pourraient compléter ces travaux, la spectroscopie d'impédance électrochimique des phases de Chevrel pourrait apporter des informations supplémentaires sur les transferts de charge aux interfaces matériaux / électrolyte et sur les mécanismes de rétention de charge. La RMN ^1H des matériaux MnO_2 aurait également pu être réalisée en utilisant de l'eau deutéré pour hydrater l'électrolyte. L'analyse ^1H RMN nous

aurait ainsi permis de différencier les protons de l'eau présents initialement et ceux issus de l'électrolyte.

Annexe

La spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)

Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X permet un accès direct aux raies de cœur correspondantes à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique. Elles émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisées (Al K_{α} =1486,6 eV; Mg K_{α} =1253,6 eV) permettent l'analyse d'au moins une raie de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Les niveaux de cœurs 1s, 2p, 2s, ... sont détectés selon le positionnement de l'atome dans le tableau périodique. La multitude de sonde permet ainsi une analyse fine de l'environnement chimique de l'atome sondé. D'une manière générale un pic de cœur enregistré par XPS est influencé par sa position et sa largeur de raie.

Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Voici à titre d'exemple dans le Tableau 34 quelques valeurs de déplacement chimique pour des dérivés sulfurés.

Composé	$E_1 S 2p_{3/2-1/2}$ (eV)	$\Delta E_1 (2p_{3/2})$ (eV)
Na ₂ S	160,0 – 161,2	-4,0
Li ₂ S	160,7 – 161,9	-3,3
GeS ₂	162,8 – 164,0	-1,2
SiS ₂	163,0 – 164,2	-1,0
S ₈ (référence neutre)	164,0 – 165,2	0
SO ₄ ⁻	168,5	+4,5

Tableau 34. Déplacements chimiques de l'orbitale $2p_{3/2-1/2}$ du soufre dans différents environnements

[131]

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre).

Parmi les approches théoriques développées pour estimer ces effets, la plus rigoureuse découle de la définition même de l'énergie de liaison et consiste à évaluer, pour chaque site considéré, caractérisé par un environnement chimique donné, les énergies totales des états finaux ionisés et initiaux neutres.

$$E_l = E_f - E_i$$

Le déplacement chimique s'exprime alors simplement comme une différence d'énergie de liaison ΔE_l . Toutefois, ce type de calcul qui prend en compte le phénomène de relaxation ou de réorganisation électronique de l'ion suite à la photoionisation, demeure limité à des systèmes excessivement simples et n'est que très rarement utilisé compte tenu en particulier de la difficulté d'accès aux énergies des états ionisés de cœur.

A côté de ces approches basées sur l'évaluation directe de l'énergie de liaison, les modèles d'évaluation qui ont été utilisés sont les modèles de potentiel [132][133].

Largeur de la raie

A ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_{1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = h/2\pi\Delta t$$

Donc plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court ; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

Le couplage spin-orbite

En termes de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation:

$$J=L\pm S$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s unique puisque $L=0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J+1$. Ainsi, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de soufre, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié

et unique pour chaque niveau électronique; ainsi, l'éclatement entre les composantes S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ est de l'ordre de 1,2 eV.

Outre les déplacements chimiques et les élargissements de raies ; les spectres XPS peuvent être influencés par des phénomènes de relaxation liés à la présence d'une lacune électronique lors du processus de photoémission. Ces phénomènes de relaxation, peuvent engendrer des raies additionnelles associées à des structures multiplet dites pics satellites. Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques. Quand la photoextraction d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite "shake-up"; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a une double ionisation et on parle de satellite "shake-off". Les transitions shake-up sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand; elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétrie).

Intensités des pics et analyses semi-quantitative

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé. Parmi les premiers figurent la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [134]. L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre – par opposition au fond continu – proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance montre que dans la gamme d'énergie

utilisée en XPS (100-1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [135]. Ceci implique que, pour un même composé, les niveaux de cœur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds. De même, l'analyse des niveaux de cœur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas-limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B . Enfin θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur.

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot H_B \left[1 + \frac{\beta_B}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot H_A \left[1 + \frac{\beta_A}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}$$

Appareillage et conditions d'analyse

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons ont été effectuées au moyen d'un spectromètre VersaProbe II de chez ULVAC-PHI. L'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV).

Le rayonnement X est focalisé de façon satisfaisante puisque l'irradiation de l'échantillon peut être réduite à une tâche de 100µm de diamètre. Sur un plan pratique, il existe quatre possibilités de dimension pour la surface analysée (10, 20, 30, 50, 100 et 200µm en terme de diamètre associé à des puissances de radiation respectives d'environ 1.25, 5, 7, 12,5, 25 et 50W).

La totalité des spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés avec un diamètre de tâche de 100µm (bon compromis entre résolution et intensité) avec une pression résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ $7 \cdot 10^{-8}$ Pa.

La chambre d'analyse est donc sous ultravide et assortie d'un blindage magnétique pour éviter tout champ résiduel susceptible d'influencer les électrons. La Figure 131 décrit le principe de fonctionnement d'un spectromètre à photoélectron.

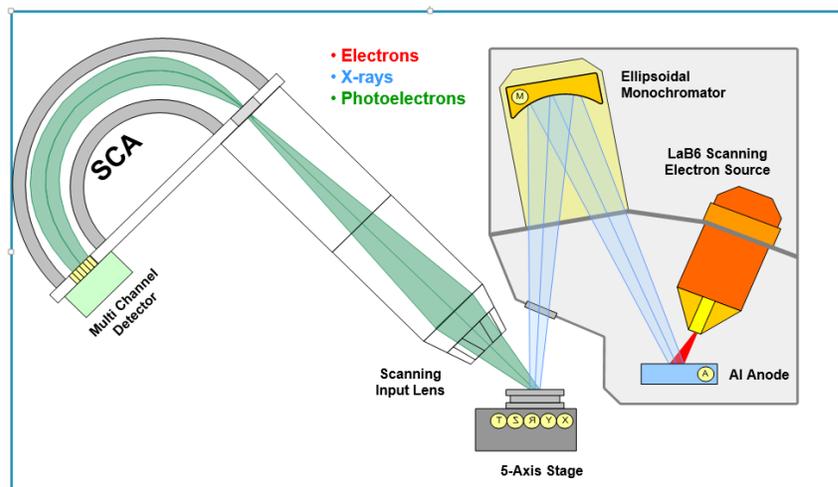


Figure 131. Schéma de principe d'un spectromètre à photoélectron (ULVAC-PHI)

Le spectre XPS obtenu nous donne l'intensité du signal mesuré en fonction de l'énergie cinétique (ou l'énergie de liaison) des photoélectrons.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussienne, dérivée de la fonction du spectre, et à caractère lorentzienne venant du processus photo-électronique lui-même (largeur naturelle du niveau associée au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80% de fonction gaussienne, 20% de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés. Dans le cas des pics de cœur du Mo 3d, une fonction asymétrique modulée par une fonction de type Voigt a été utilisée aux basses énergies cinétiques pour prendre en compte les états de transitions finaux induits durant le processus de photoémission des orbitales des métaux.

Pour les déconvolutions, nous avons travaillé avec des largeurs de bande à mi-hauteur, des écarts entre les composantes des doublets et des rapports d'intensité déterminés au niveau des composés de référence.

La Figure 132 présente le signal 2p du soufre issu du matériau MoS₂ qui nous sert de référence pour l'analyse de la phase de Chevrel Mo₆S₈. Le couplage spin-orbite conduit à l'éclatement des raies en 2p_{3/2} et 2p_{1/2}. Pour déconvoluer le signal deux fonctions gaussiennes/laurentziennes (GL) ont été utilisées avec un écart d'énergie fixé à 1,2 eV, un rapport d'aire de ½ et des largeurs à mi-hauteur identiques.

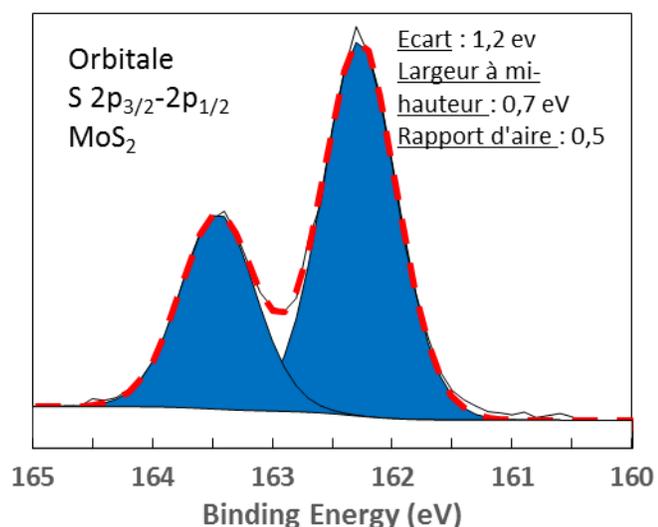


Figure 132. Signal XPS de S 2p_{3/2-1/2} d'une poudre de MoS₂ traité à l'aide de deux fonctions GL

Pour les différents matériaux analysés, deux zones sont systématiquement étudiées :

- une zone décapée mécaniquement au préalable pour étudier les mécanismes électrochimiques se produisant au cœur de l'électrode
- une zone non décapée pour des informations sur les phénomènes intervenant en surface au cours du cyclage.

Dans tous les cas, nous avons effectué plusieurs analyses afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Le pic 1s du carbone de contamination fixé à 285 eV a été choisi pour la calibration des spectres. Des contrôles ont été effectués avec le pic de l'élément métallique sans qu'aucun changement significatif n'ait été observé.

Bibliographie

- [1] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359–367, 2001.
- [2] T. Matich, "Global Lithium Market Outlook 2016 <http://investingnews.com/daily/resource-investing/energy-investing/lithium-investing/lithium-outlook-2016-analysts/>." Décembre-2015.
- [3] A. Yoshino, K. Sanechika, and T. Nakajima, "Secondary Battery," US4668595 A.
- [4] "<http://www1.ict.fraunhofer.de/deutsch/scope/ae/liakkum.html>."
- [5] R. Van Noorden, "The rechargeable revolution: A better battery," *Nature*, vol. 507, no. 7490, pp. 26–28, Mar. 2014.
- [6] "U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2017-lithi.pdf>." Jan-2017.
- [7] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, "Research Development on Sodium-Ion Batteries," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23, pp. 11636–11682, Dec. 2014.
- [8] G. H. Newman, "Ambient Temperature Cycling of an Na-TiS₂ Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 10, p. 2097, 1980.
- [9] C. Delmas, J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, "Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 165–169, Aug. 1981.
- [10] P. Ge, "Electrochemical intercalation of sodium in graphite," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 1172–1175, Sep. 1988.
- [11] D. A. Stevens and J. R. Dahn, "High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 4, p. 1271, 2000.
- [12] J. Zhao, L. Zhao, N. Dimov, S. Okada, and T. Nishida, "Electrochemical and Thermal Properties of -NaFeO₂ Cathode for Na-Ion Batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 5, pp. A3077–A3081, Mar. 2013.
- [13] "<http://www.energie-rs2e.com/fr/news/batteries-sodium-ion-prototype-plein-promesses>."
- [14] M. Cabello *et al.*, "Advancing towards a veritable calcium-ion battery: CaCo₂O₄ positive electrode material," *Electrochemistry Communications*, vol. 67, pp. 59–64, Jun. 2016.
- [15] N. Kuperman, P. Padigi, G. Goncher, D. Evans, J. Thiebes, and R. Solanki, "High performance Prussian Blue cathode for nonaqueous Ca-ion intercalation battery," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 414–418, Feb. 2017.
- [16] M. H. Alfaruqi *et al.*, "Electrochemical Zinc Intercalation in Lithium Vanadium Oxide: A High-Capacity Zinc-Ion Battery Cathode," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 1684–1694, Feb. 2017.
- [17] B. Jiang, C. Xu, C. Wu, L. Dong, J. Li, and F. Kang, "Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery with High Capacity and Long Cycle Life," *Electrochimica Acta*, vol. 229, pp. 422–428, Mar. 2017.
- [18] S. Gu, H. Wang, C. Wu, Y. Bai, H. Li, and F. Wu, "Confirming reversible Al³⁺ storage mechanism through intercalation of Al³⁺ into V₂O₅ nanowires in a rechargeable aluminum battery," *Energy Storage Materials*, vol. 6, pp. 9–17, Jan. 2017.
- [19] D. Aurbach *et al.*, "Prototype systems for rechargeable magnesium batteries," *Nature*, vol. 407, no. 6805, pp. 724–727, Oct. 2000.

- [20] M. Matsui, "Study on electrochemically deposited Mg metal," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 7048–7055, Aug. 2011.
- [21] L. W. Gaddum and H. E. French, "THE ELECTROLYSIS OF GRIGNARD SOLUTIONS ¹," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, no. 5, pp. 1295–1299, May 1927.
- [22] J. H. Connor, W. E. Reid, and G. B. Wood, "Electrodeposition of Metals from Organic Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, no. 1, p. 38, 1957.
- [23] A. Brenner and J. Sligh, "Elektrolytische Abscheidung von Magnesium und Beryllium aus organischen Bädern," *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 49, p. 71, 1971.
- [24] J. D. Genders and D. Pletcher, "Studies using microelectrodes of the Mg(II)/Mg couple in tetrahydrofuran and propylene carbonate," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 199, no. 1, pp. 93–100, Feb. 1986.
- [25] O. Mizrahi *et al.*, "Electrolyte Solutions with a Wide Electrochemical Window for Rechargeable Magnesium Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 2, p. A103, 2008.
- [26] S. Yagi, A. Tanaka, Y. Ichikawa, T. Ichitsubo, and E. Matsubara, "Electrochemical Stability of Magnesium Battery Current Collectors in a Grignard Reagent-Based Electrolyte," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 3, pp. C83–C88, Jan. 2013.
- [27] H. S. Kim *et al.*, "Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode," *Nature Communications*, vol. 2, p. 427, Aug. 2011.
- [28] R. E. Doe *et al.*, "Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 2, pp. 243–245, 2014.
- [29] O. R. Brown and R. McIntyre, "The magnesium and magnesium amalgam electrodes in aprotic organic solvents a kinetic study," *Electrochimica Acta*, vol. 30, no. 5, pp. 627–633, May 1985.
- [30] O. R. Brown and R. McIntyre, "Standard potential determinations for the magnesium and magnesium amalgam electrodes and conductance data for magnesium salts in selected aprotic solvents," *Electrochimica Acta*, vol. 29, no. 7, pp. 995–1002, Jul. 1984.
- [31] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, and D. Aurbach, "On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 466, no. 2, pp. 203–217, May 1999.
- [32] D. Imamura, M. Miyayama, M. Hibino, and T. Kudo, "Mg Intercalation Properties into V₂O₅ gel/Carbon Composites under High-Rate Condition," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 6, p. A753, 2003.
- [33] S. Rasul, S. Suzuki, S. Yamaguchi, and M. Miyayama, "Synthesis and electrochemical behavior of hollandite MnO₂/acetylene black composite cathode for secondary Mg-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 542–546, Oct. 2012.
- [34] M. D. Levi *et al.*, "Kinetic and Thermodynamic Studies of Mg²⁺ and Li⁺ Ion Insertion into the Mo₆S₈ Chevrel Phase," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 7, p. A1044, 2004.
- [35] T. T. Tran, W. M. Lamanna, and M. N. Obrovac, "Evaluation of Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂/Acetonitrile Electrolyte for Use in Mg-Ion Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, pp. A2005–A2009, Oct. 2012.

- [36] S.-Y. Ha *et al.*, "Magnesium(II) Bis(trifluoromethane sulfonyl) Imide-Based Electrolytes with Wide Electrochemical Windows for Rechargeable Magnesium Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 6, pp. 4063–4073, Mar. 2014.
- [37] A. L. Lipson *et al.*, "Practical Stability Limits of Magnesium Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 10, pp. A2253–A2257, 2016.
- [38] R. Mohtadi, M. Matsui, T. S. Arthur, and S.-J. Hwang, "Magnesium Borohydride: From Hydrogen Storage to Magnesium Battery," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 39, pp. 9780–9783, Sep. 2012.
- [39] Y. Shao *et al.*, "Coordination Chemistry in magnesium battery electrolytes: how ligands affect their performance," *Scientific Reports*, vol. 3, Nov. 2013.
- [40] S. Hebié *et al.*, "Electrolyte Based on Easily Synthesized, Low Cost Triphenolate–Borohydride Salt for High Performance Mg(TFSI)₂-Glyme Rechargeable Magnesium Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 34, pp. 28377–28385, Aug. 2017.
- [41] F. Sagane, K. Ogi, A. Konno, M. Egashira, and K. Kanamura, "The Effect of the Cyclic Ether Additives to the Ethereal Electrolyte Solutions for Mg Secondary Battery," *Electrochemistry*, vol. 84, no. 2, pp. 76–78, 2016.
- [42] S. G. McArthur, L. Geng, J. Guo, and V. Lavallo, "Cation reduction and comproportionation as novel strategies to produce high voltage, halide free, carborane based electrolytes for rechargeable Mg batteries," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 2, no. 12, pp. 1101–1104, 2015.
- [43] T. S. Arthur, N. Singh, and M. Matsui, "Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 16, no. 1, pp. 103–106, Mar. 2012.
- [44] Y. Shao *et al.*, "Highly Reversible Mg Insertion in Nanostructured Bi for Mg Ion Batteries," *Nano Letters*, vol. 14, no. 1, pp. 255–260, Jan. 2014.
- [45] F. Murgia, L. Stievano, L. Monconduit, and R. Berthelot, "Insight into the electrochemical behavior of micrometric Bi and Mg₃Bi₂ as high performance negative electrodes for Mg batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 32, pp. 16478–16485, 2015.
- [46] N. Singh, T. S. Arthur, C. Ling, M. Matsui, and F. Mizuno, "A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 2, p. 149, 2013.
- [47] K. Periyapperuma, T. T. Tran, M. I. Purcell, and M. N. Obrovac, "The Reversible Magnesiumation of Pb," *Electrochimica Acta*, vol. 165, pp. 162–165, May 2015.
- [48] F. Murgia, E. T. Weldekidan, L. Stievano, L. Monconduit, and R. Berthelot, "First investigation of indium-based electrode in Mg battery," *Electrochemistry Communications*, vol. 60, pp. 56–59, Nov. 2015.
- [49] F. Murgia, L. Monconduit, L. Stievano, and R. Berthelot, "Electrochemical magnesiumation of the intermetallic InBi through conversion-alloying mechanism," *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 730–736, Aug. 2016.
- [50] E. Gocke, W. Schramm, P. Dolscheid, and R. Schöllhorn, "Molybdenum cluster chalcogenides Mo₆X₈: Electrochemical intercalation of closed shell ions Zn²⁺, Cd²⁺, and Na⁺," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 71–81, Sep. 1987.
- [51] C. Fischer, E. Gocke, U. Stege, and R. Schöllhorn, "Molybdenum Cluster Chalcogenides: In Situ X-Ray Studies on the Formation of Cu_xMo₆S₈ via Electron/Ion Transfer," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 102, no. 1, pp. 54–68, Jan. 1993.

- [52] R. Chevrel, M. Sergent, and J. Prigent, "Un nouveau sulfure de molybdène: Mo_3S_4 préparation, propriétés et structure cristalline," *Materials Research Bulletin*, vol. 9, no. 11, pp. 1487–1498, Nov. 1974.
- [53] E. Levi *et al.*, "Phase Diagram of Mg Insertion into Chevrel Phases, $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (T = S, Se). 1. Crystal Structure of the Sulfides," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 23, pp. 5492–5503, Nov. 2006.
- [54] K. R. Kganyago, P. E. Ngoepe, and C. R. A. Catlow, "Voltage profile, structural prediction, and electronic calculations for $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$," *Physical Review B*, vol. 67, no. 10, Mar. 2003.
- [55] E. Levi, E. Lancry, A. Mitelman, D. Aurbach, O. Isnard, and D. Djurado, "Phase Diagram of Mg Insertion into Chevrel Phases, $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (T = S, Se). 2. The Crystal Structure of Triclinic MgMo_6Se_8 ," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 16, pp. 3705–3714, Aug. 2006.
- [56] E. Levi, A. Mitelman, O. Isnard, M. Brunelli, and D. Aurbach, "Phase Diagram of Mg Insertion into Chevrel Phases, $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (T = S, Se). 3. The Crystal Structure of Triclinic $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, no. 6, pp. 1975–1983, Mar. 2008.
- [57] E. Lancry, E. Levi, A. Mitelman, S. Malovany, and D. Aurbach, "Molten salt synthesis (MSS) of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ —New way for large-scale production of Chevrel phases," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 6, pp. 1879–1882, Jun. 2006.
- [58] S.-H. Choi *et al.*, "Role of Cu in Mo_6S_8 and Cu Mixture Cathodes for Magnesium Ion Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 7016–7024, Apr. 2015.
- [59] P. Saha, P. H. Jampani, M. K. Datta, C. U. Okoli, A. Manivannan, and P. N. Kumta, "A Convenient Approach to Mo_6S_8 Chevrel Phase Cathode for Rechargeable Magnesium Battery," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 4, pp. A593–A598, Feb. 2014.
- [60] B. Liu, T. Luo, G. Mu, X. Wang, D. Chen, and G. Shen, "Rechargeable Mg-Ion Batteries Based on WSe_2 Nanowire Cathodes," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 8051–8058, Sep. 2013.
- [61] Y. Liang, R. Feng, S. Yang, H. Ma, J. Liang, and J. Chen, "Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS_2 Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 5, pp. 640–643, Feb. 2011.
- [62] Z.-L. Tao, L.-N. Xu, X.-L. Gou, J. Chen, and H.-T. Yuan, " TiS_2 nanotubes as the cathode materials of Mg-ion batteries," *Chemical Communications*, no. 18, p. 2080, 2004.
- [63] X. Sun *et al.*, "A high capacity thiospinel cathode for Mg batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 2273–2277, 2016.
- [64] M. R. Lukatskaya, B. Dunn, and Y. Gogotsi, "Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage," *Nature Communications*, vol. 7, p. 12647, Sep. 2016.
- [65] R. Zhang *et al.*, " $\alpha\text{-MnO}_2$ as a cathode material for rechargeable Mg batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 23, pp. 110–113, Sep. 2012.
- [66] T. Ohzuku, "Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, no. 9, p. 2556, 1991.
- [67] T. S. Arthur *et al.*, "Understanding the Electrochemical Mechanism of $\text{K}\alpha\text{-MnO}_2$ for Magnesium Battery Cathodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 10, pp. 7004–7008, May 2014.
- [68] C. Ling, R. Zhang, T. S. Arthur, and F. Mizuno, "How General is the Conversion Reaction in Mg Battery Cathode: A Case Study of the Magnesiumation of $\alpha\text{-MnO}_2$," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 16, pp. 5799–5807, Aug. 2015.

- [69] N. Kumagai, S. Komaba, H. Sakai, and N. Kumagai, "Preparation of todorokite-type manganese-based oxide and its application as lithium and magnesium rechargeable battery cathode," *Journal of Power Sources*, vol. 97–98, pp. 515–517, Jul. 2001.
- [70] H. Zhang *et al.*, "Preparation of $\text{Mg}_{1.1}\text{Mn}_6\text{O}_{12}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ with nanobelt structure and its application in aqueous magnesium-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 338, pp. 136–144, Jan. 2017.
- [71] H. Zhang *et al.*, "Octahedral magnesium manganese oxide molecular sieves as the cathode material of aqueous rechargeable magnesium-ion battery," *Electrochimica Acta*, vol. 229, pp. 371–379, Mar. 2017.
- [72] S. Rasul, S. Suzuki, S. Yamaguchi, and M. Miyayama, "High capacity positive electrodes for secondary Mg-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 82, pp. 243–249, Nov. 2012.
- [73] K. W. Nam *et al.*, "The High Performance of Crystal Water Containing Manganese Birnessite Cathodes for Magnesium Batteries," *Nano Letters*, vol. 15, no. 6, pp. 4071–4079, Jun. 2015.
- [74] J. Yin, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, and A. C. Marschilok, "Synthetic control of manganese birnessite: Impact of crystallite size on Li, Na, and Mg based electrochemistry," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 453, pp. 230–237, Nov. 2016.
- [75] X. Sun, V. Duffort, B. L. Mehdi, N. D. Browning, and L. F. Nazar, "Investigation of the Mechanism of Mg Insertion in Birnessite in Nonaqueous and Aqueous Rechargeable Mg-Ion Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 534–542, Jan. 2016.
- [76] H. Kurihara, T. Yajima, and S. Suzuki, "Preparation of Cathode Active Material for Rechargeable Magnesium Battery by Atmospheric Pressure Microwave Discharge Using Carbon Felt Pieces," *Chemistry Letters*, vol. 37, no. 3, pp. 376–377, 2008.
- [77] C. Yuan, Y. Zhang, Y. Pan, X. Liu, G. Wang, and D. Cao, "Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg^{2+} , Zn^{2+}) into $\lambda\text{-MnO}_2$ for rechargeable aqueous battery," *Electrochimica Acta*, vol. 116, pp. 404–412, Jan. 2014.
- [78] J.-S. Kim *et al.*, "High-capacity nanostructured manganese dioxide cathode for rechargeable magnesium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 210–215, Jan. 2015.
- [79] J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, and J. Perichon, "Electrochemical formation of a magnesium vanadium bronze $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ in sulfone-based electrolytes at 150°C ," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 218, no. 1–2, pp. 241–249, Feb. 1987.
- [80] R. Enjalbert and J. Galy, "A refinement of the structure of V_2O_5 ," *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, vol. 42, no. 11, pp. 1467–1469, Nov. 1986.
- [81] P. Novák, "Electrochemical Insertion of Magnesium in Metal Oxides and Sulfides from Aprotic Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 1, p. 140, 1993.
- [82] P. Novák, "Electrochemical Insertion of Magnesium into Hydrated Vanadium Bronzes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 8, p. 2544, 1995.
- [83] D. Imamura, "Characterization of magnesium-intercalated V_2O_5 /carbon composites," *Solid State Ionics*, vol. 161, no. 1–2, pp. 173–180, Jul. 2003.
- [84] M. Ugaji, "Evaluation of a New Type of Vanadium Oxide from Peroxo-polyvanadate as a Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 11, p. 3664, 1995.

- [85] S. H. Lee, R. A. DiLeo, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, and E. S. Takeuchi, "Sol Gel Based Synthesis and Electrochemistry of Magnesium Vanadium Oxide: A Promising Cathode Material for Secondary Magnesium Ion Batteries," *ECS Electrochemistry Letters*, vol. 3, no. 8, pp. A87–A90, May 2014.
- [86] N. Sa *et al.*, "Is alpha-V₂O₅ a cathode material for Mg insertion batteries?," *Journal of Power Sources*, vol. 323, pp. 44–50, Aug. 2016.
- [87] T. Mori *et al.*, "Anti-site mixing governs the electrochemical performances of olivine-type MgMnSiO₄ cathodes for rechargeable magnesium batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 19, pp. 13524–13529, 2016.
- [88] Y. Oriyasa *et al.*, "High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements," *Scientific Reports*, vol. 4, Jul. 2014.
- [89] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed," *Nature*, vol. 182, no. 4650, pp. 1659–1659, Dec. 1958.
- [90] V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 298, pp. 97–102, 2000.
- [91] C. J. Wen, "Thermodynamic and Mass Transport Properties of 'LiAl,'" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, p. 2258, 1979.
- [92] A. H. Thompson, "Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 4, p. 608, 1979.
- [93] W. Weppner, "Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 124, no. 10, p. 1569, 1977.
- [94] N. Pour, Y. Gofer, D. T. Major, and D. Aurbach, "Structural Analysis of Electrolyte Solutions for Rechargeable Mg Batteries by Stereoscopic Means and DFT Calculations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 16, pp. 6270–6278, Apr. 2011.
- [95] L. O. Valoén and J. N. Reimers, "Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 5, p. A882, 2005.
- [96] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, and D. Aurbach, "On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 466, no. 2, pp. 203–217, May 1999.
- [97] G. Bieker, M. Winter, and P. Bieker, "Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 14, pp. 8670–8679, 2015.
- [98] Y. Gofer, R. Turgeman, H. Cohen, and D. Aurbach, "XPS Investigation of Surface Chemistry of Magnesium Electrodes in Contact with Organic Solutions of Organochloroaluminate Complex Salts," *Langmuir*, vol. 19, no. 6, pp. 2344–2348, Mar. 2003.
- [99] Q. Yang, J. Xu, L. Chen, Y. Gong, X. Sun, and C. Chen, "The Effects of NaHCO₃ on the Voltage Delay of Mg Cell with AZ31B Magnesium Alloy in Mg(ClO₄)₂ Electrolytic Solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 4, pp. A630–A637, 2017.
- [100] V. Fournier, P. Marcus, and I. Olefjord, "Oxidation of magnesium," *Surface and Interface Analysis*, vol. 34, no. 1, pp. 494–497, Aug. 2002.

- [101] R. Hoogewijs, L. Fiermans, and J. Vennik, "Electronic relaxation processes in the KLL' auger spectra of the free magnesium atom, solid magnesium and MgO," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 11, no. 2, pp. 171–183, Jan. 1977.
- [102] D. Aurbach, "Identification of Surface Films Formed on Lithium in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, no. 8, p. 1863, 1988.
- [103] R. R. Gagne, C. A. Koval, and G. C. Lisensky, "Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements," *Inorganic Chemistry*, vol. 19, no. 9, pp. 2854–2855, Sep. 1980.
- [104] O. P. Siclovan, G. Zappi, and G. L. Soloveichik, "High-Temperature Cyclic Voltammetry in Non-Aqueous Solvents," *ECS Electrochemistry Letters*, vol. 3, no. 12, pp. H41–H43, Oct. 2014.
- [105] K. Yvon and A. Paoli, "Charge transfer and valence electron concentration in Chevrel phases," *Solid State Communications*, vol. 24, no. 1, pp. 41–45, Oct. 1977.
- [106] N. Amir, Y. Vestfrid, O. Chusid, Y. Gofer, and D. Aurbach, "Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry," *Journal of Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 1234–1240, Dec. 2007.
- [107] M. D. Levi *et al.*, "Kinetic and Thermodynamic Studies of Mg²⁺ and Li⁺ Ion Insertion into the Mo₆S₈ Chevrel Phase," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 7, p. A1044, 2004.
- [108] M. . Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Y. Gofer, E. Levi, and D. Aurbach, "Phase transitions and diffusion kinetics during Mg²⁺- and Li⁺-ion insertions into the Mo₆S₈ chevrel phase compound studied by PITT," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 19, pp. 3201–3209, Aug. 2004.
- [109] M. D. Levi, H. Gizbar, E. Lancry, Y. Gofer, E. Levi, and D. Aurbach, "A comparative study of Mg²⁺ and Li⁺ ion insertions into the Mo₆S₈ Chevrel phase using electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 569, no. 2, pp. 211–223, Aug. 2004.
- [110] M. O. Bars, J. Guillevic, and D. Grandjean, "Étude structurale de combinaisons sulfurées et sélénées du molybdène: I. Structure cristalline de Mo₃Se₄," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 48–57, Jan. 1973.
- [111] D. Li and H. Zhou, "Two-phase transition of Li-intercalation compounds in Li-ion batteries," *Materials Today*, vol. 17, no. 9, pp. 451–463, Nov. 2014.
- [112] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, "Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides," *Physical Review B*, vol. 56, no. 3, pp. 1354–1365, Jul. 1997.
- [113] M. . Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Y. Gofer, E. Levi, and D. Aurbach, "Phase transitions and diffusion kinetics during Mg²⁺- and Li⁺-ion insertions into the Mo₆S₈ chevrel phase compound studied by PITT," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 19, pp. 3201–3209, Aug. 2004.
- [114] M. Levi, E. Lancry, E. Levi, H. Gizbar, Y. Gofer, and D. Aurbach, "The effect of the anionic framework of MoX Chevrel Phase (X=S, Se) on the thermodynamics and the kinetics of the electrochemical insertion of Mg ions," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 19–22, pp. 1695–1699, Jun. 2005.
- [115] G. Moretti, "Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 95, no. 2–3, pp. 95–144, Oct. 1998.

- [116] M. H. Lindic *et al.*, "XPS investigations of TiO_yS_z amorphous thin films used as positive electrode in lithium microbatteries," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17–18, pp. 1529–1537, May 2005.
- [117] L. F. Wan *et al.*, "Revealing electronic structure changes in Chevrel phase cathodes upon Mg insertion using X-ray absorption spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 26, pp. 17326–17329, 2016.
- [118] R. Chevrel and M. Sergent, *Topics in Current Physics: Superconductivity in Ternary Compounds I, Chemistry and Structure of Ternary Molybdenum Chalcogenides*, vol. 32. 1982.
- [119] C. Umrigar, D. E. Ellis, D.-S. Wang, H. Krakauer, and M. Posternak, "Band structure, intercalation, and interlayer interactions of transition-metal dichalcogenides: TiS_2 and LiTiS_2 ," *Physical Review B*, vol. 26, no. 9, pp. 4935–4950, Nov. 1982.
- [120] Y.-S. Kim, H.-J. Kim, Y.-A. Jeon, and Y.-M. Kang, "Theoretical Study on the Correlation between the Nature of Atomic Li Intercalation and Electrochemical Reactivity in TiS_2 and TiO_2 ," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 6, pp. 1129–1133, Feb. 2009.
- [121] Y. Gao, Z. Wang, J. Wan, G. Zou, and Y. Qian, "A facile route to synthesize uniform single-crystalline $\delta\text{-MnO}_2$ nanowires," *Journal of Crystal Growth*, vol. 279, no. 3–4, pp. 415–419, Jun. 2005.
- [122] Y.-F. Shen, S. L. Suib, and C.-L. O'Young, "Effects of Inorganic Cation Templates on Octahedral Molecular Sieves of Manganese Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 24, pp. 11020–11029, Nov. 1994.
- [123] J. E. Post, R. B. Von Dreele, and P. R. Buseck, "Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite," *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 38, no. 4, pp. 1056–1065, Apr. 1982.
- [124] J. E. Post and D. R. Veblen, "Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method," *American Mineralogist*, vol. 75, no. 5–6, pp. 477–489, 1990.
- [125] M. Qin, H. Zhao, W. Yang, Y. Zhou, and F. Li, "A facile one-pot synthesis of three-dimensional microflower birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) and its efficient oxidative degradation of rhodamine B," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 28, pp. 23905–23912, 2016.
- [126] N. Kijima *et al.*, "Synthesis and lithium ion insertion/extraction properties of hollandite-type MnO_2 prepared by acid digestion of Mn_2O_3 ," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 6–8, pp. 616–620, May 2009.
- [127] R. Zhang *et al.*, " $\alpha\text{-MnO}_2$ as a cathode material for rechargeable Mg batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 23, pp. 110–113, Sep. 2012.
- [128] L. Yu and X. Zhang, "Electrochemical insertion of magnesium ions into V_2O_5 from aprotic electrolytes with varied water content," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 278, no. 1, pp. 160–165, Oct. 2004.
- [129] E. S. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling, and S. N. Kerisit, "XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides," *Applied Surface Science*, vol. 366, pp. 475–485, Mar. 2016.
- [130] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and

- hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, Jan. 2011.
- [131] A. Benayad, "Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux potentiels d'électrode positive pour microaccumulateurs au lithium," Université de Bordeaux, 2005.
- [132] D. A. Shirley, "ESCA," in *Advances in Chemical Physics*, vol. 23, I. Prigogine and S. A. Rice, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1973, pp. 85–159.
- [133] C. . Brundle and A. . Baker, "Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications." 1978.
- [134] J. H. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, Jan. 1976.
- [135] T. N. Rhodin and C. F. Brucker, "Effect of surface deactivation on molecular chemisorption: Co on α -Fe(100) surfaces," *Solid State Communications*, vol. 23, no. 5, pp. 275–279, Aug. 1977.

Liste des figures

Figure 1. a) diagramme de Ragone des différentes technologies de batteries [1] b) évolution du nombre de cellules de batteries produites par technologie depuis 2000 [2].....	16
Figure 2. Schéma de principe de fonctionnement de la batterie Li-Ion $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{Li}_x\text{C}$ [4]	17
Figure 3. Evolution du prix du carbonate de lithium (grade batterie) sur les cinq dernières années [6]	18
Figure 4. Proportion des éléments dans la croûte terrestre [7]	18
Figure 5. Evolution du nombre de publications portant sur les batteries Mg-Ion depuis 1970 (Source : Scopus)	20
Figure 6. Voltampérométries cycliques sur électrode de Pt à $25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 25°C des deux électrolytes à base de réactif de Grignard [25].....	22
Figure 7. Courbes de polarisation du Mg métal dans les solutions organiques contenant $0,5\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2$ à $30\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 25°C [29].....	24
Figure 8. a) courbes de cyclage galvanostatiques de Bi vs. Mg b) cyclabilité de Bi vs. Mg dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Li}(\text{BH}_4)/\text{diglyme}$ [44]	27
Figure 9. Courbes de cyclage galvanostatique de Pb vs. Mg [47].....	28
Figure 10. Courbes de cyclage galvanostatique et cyclabilité de MgIn vs. Mg dans un électrolyte de type organohaloluminate à C/100 et 25°C [48]	29
Figure 11. Structure de la phase de Chevrel vide a) motif Mo_6S_8 avec les deux types de soufres b) organisation des motifs avec les cavités 1, 2 et 3	32
Figure 12. a) Profil de charge – décharge galvanostatique de Mo_6S_8 dans xxx (préciser l'électrolyte) b) diffractogrammes de la phase de Chevrel à différents taux de magnésiation [53]	32
Figure 13. Structure de la phase de Chevrel $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ après insertion a) les trois types de cavités (1, 2 et 3) avec les sites d'insertion du magnésium b) projection sur l'axe des soufres de coordination 3	33
Figure 14. Arrangement des sites d'insertion des cations Mg^{2+} a) insertion du magnésium dans la structure b) désinsertion du magnésium et rétention de charge.....	34
Figure 15. Structure de la phase de Chevrel au sélénium vide : a) motif Mo_6Se_8 avec les deux types de sélénium b) organisation des motifs avec les cavités 1,2 et 3	35
Figure 16. Localisation de sites d'insertion de Mg^{2+} dans les phases $\text{Mg}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ et $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$.	36

Figure 17. Capacités de charge – décharge de la phase de Chevrel Mo_6S_8 à C/8 dans l'électrolyte 0,4M APC/THF à 25°C [59].....	37
Figure 18. Différentes structures du matériau MnO_2 . De gauche à droite, Hollandite ($\alpha\text{-MnO}_2$), Birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$), Todorokite (OMS-1) et Spinelite ($\lambda\text{-MnO}_2$) [64]	39
Figure 19. Profils de charge – décharge du matériau MnO_2 hollandite b) et $\alpha\text{-MnO}_2$ hollandite/noir d'acétylène (à droite) face au Mg métal dans l'électrolyte 1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 25°C avec électrode de référence en Ag [33].....	40
Figure 20. Profils de charge – décharge du matériau MnO_2 birnessite b) MnO_2 birnessite/noir d'acétylène face au Mg métal dans l'électrolyte 1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 25°C avec électrode de référence en Ag [72].....	41
Figure 21. Structure cristalline du matériau V_2O_5 [80]	44
Figure 22. Profils de charge/décharge du matériau V_2O_5 vs. Mg avec référence Ag^+/Ag dans 1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ [85].....	46
Figure 23. Nacelle d'alumine et demi tube de quartz utilisé pour la synthèse en four tubulaire .	53
Figure 24. Principe d'émission du photoélectron et de l'électron Auger	60
Figure 26. Photo du spectromètre <i>VersaProbe</i> ® II.....	60
Figure 26. Schéma de montage d'une pile bouton 3 électrodes	63
Figure 27. Valise de transfert pour analyses XPS et porte échantillon associé	64
Figure 28. a) Schéma de principe de la cellule électrochimique à trois électrodes et b) photo de la cellule	65
Figure 29. a) Voltampérométrie sur électrode de Pt caractérisant le dépôt et la dissolution de Mg métal dans l'électrolyte 2) Voltampérométrie sur électrode Mo_6Se_8 mettant en évidence l'insertion et la désinsertion de Mg^{2+} dans le matériau.....	66
Figure 30. a) courbe de décharge/charge galvanostatique en temps b) même courbe tracée en taux d'insertion de Mg^{2+}	69
Figure 31. Evolution du potentiel imposé à l'électrode positive et réponse associée en courant dans le cas du collecteur de carbone	69
Figure 32. Incréments de potentiel imposés et réponses en courant de l'électrode avec le taux d'insertion x	70

Figure 33. Evolution du paramètre de Cottrell $it^{0,5}$ avec $\log(t)$	72
Figure 34. Réponse en potentiel du matériau d'électrode en GITT	72
Figure 35. Diagramme de Nyquist d'une pile Mg vs. Mg et son circuit équivalent	74
Figure 36. a) Voltampérométries cycliques à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur disque de platine dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ avec b) un agrandissement mettant en évidence les réactions électrochimiques	81
Figure 37. Voltampérométries cycliques dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ entre 1,7 V et 3,7 V vs. pseudo référence Mg à 25°C et 55°C	82
Figure 38. a) Voltampérométries cycliques à $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur disque de platine dans l'électrolyte 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et b) un agrandissement mettant en évidence les réactions électrochimiques	83
Figure 39. Voltampérométries cycliques dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ entre 1,9 V / 2,1 V et 3,9 V vs. pseudo référence Mg à 25°C et 55°C	84
Figure 40. a) Voltampérométries cycliques dans l'électrolyte 0,4 M APC/THF à $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur disque de platine et b) un agrandissement mettant en évidence les réactions de dépôt et de dissolution électrochimiques	85
Figure 41. Courant imposé aux piles bouton symétriques Mg vs. Mg	87
Figure 42. Evolution de la tension globale du système symétrique Mg/Mg dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$	88
Figure 43. Evolution de la tension globale du système symétrique Mg/Mg dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$	88
Figure 44. Evolution de la tension globale du système symétrique Mg/Mg dans l'électrolyte APC/THF	89
Figure 45. Evolution du potentiel du magnésium dans des piles boutons Mg vs. Mg avec 3 ^{ème} électrode de référence en Mg métal à 55°C	91
Figure 46. Comparaison des tensions globales du Mg métal en pile bouton symétrique 2 électrodes avec le potentiel mesuré en pile 3 électrodes	92
Figure 47. Circuit équivalent utilisé pour modéliser l'impédance des piles symétriques Mg vs. Mg	94

Figure 48. Diagramme de Nyquist des spectroscopies d'impédance électrochimique des piles symétriques Mg vs. Mg dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ au repos à 25°C et 55°C et après 10h de courant imposé ($10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à 55°C	95
Figure 49. Diagramme de Nyquist des spectroscopies d'impédance électrochimique des piles symétriques Mg vs. Mg dans l'électrolyte APC/THF au repos à 25°C et 55°C après 10h de courant imposé ($10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à 55°C.....	97
Figure 50. Spectres de survol du Mg métal dans les quatre conditions de test pour chaque électrolyte	100
Figure 51. Spectres Mg 2p des feuilles de Mg métal brut, au repos dans les électrolytes à 25°C et 55°C et après réduction à 55°C	101
Figure 52. Transitions Auger KLL du magnésium brut, dans les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF à 25°C et 55°C et après réduction à 55°C dans les deux électrolytes.....	103
Figure 53. Evolution des pics de photoémissions 1s de l'oxygène des échantillons de magnésium métal.....	104
Figure 54. Pics de photoémission 1s du carbone issu du magnésium métal brut, dans les électrolytes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ et APC/THF à 25°C et 55°C et après réduction à 55°C dans les deux électrolytes.....	106
Figure 55. Orbitales Cl 2p et Al 2p de Mg métal dans les différentes conditions d'analyse	107
Figure 56. Evolution du potentiel du magnésium métal dans 1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ à 55°C face à une électrode de référence en argent	109
Figure 57. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc^+/Fc à 25°C dans l'électrolyte 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ avec l'électrode de référence en argent.....	111
Figure 58. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc^+/Fc à 25°C dans l'électrolyte 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ avec en électrode de référence en Mg métal	112
Figure 59. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc^+/Fc à 55°C dans l'électrolyte 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ avec l'électrode de référence en argent.....	113
Figure 60. Voltampérométries cycliques sur Pt du couple Fc^+/Fc à 55°C dans l'électrolyte 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ avec électrode de référence en Mg métal.	114

Figure 61. Evolution du potentiel imposé et du courant d'oxydation mesuré avec différents collecteurs de courant dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ à $55^\circ C$	116
Figure 62. Evolution du courant d'oxydation mesuré en fonction du potentiel imposé au bout de 5h dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ à $55^\circ C$	117
Figure 63. Evolution du potentiel imposé et du courant de réduction mesuré avec différents collecteurs de courant dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ à $55^\circ C$	117
Figure 64. Evolution du courant de réduction mesuré en fonction du potentiel imposé au bout de 5h dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2/AN$ à $55^\circ C$	118
Figure 65. Evolution du potentiel imposé et du courant d'oxydation mesuré avec différents collecteurs de courant dans l'électrolyte APC/THF à $55^\circ C$	119
Figure 66. Evolution du courant d'oxydation mesuré en fonction du potentiel imposé au bout de 5h.....	120
Figure 67. Etapes de la synthèse des phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8	124
Figure 68. Diffractogrammes des poudres synthétisées : 2a) Mo_6S_8 et 2b) Mo_6Se_8	124
Figure 69. Image par MEB de la poudre Mo_6S_8 synthétisée	127
Figure 70. Image par MEB de la poudre Mo_6Se_8 synthétisée	128
Figure 71. Courbe galvanostatiques décharge – charge de la phase de Chevrel Mo_6S_8	130
Figure 72. Diffractogrammes des électrodes $Mg_xMo_6S_8$ au milieu des paliers d'insertion	131
Figure 73. Profil de décharge – charge en GITT de la phase de Chevrel Mo_6S_8	133
Figure 74. Variation des potentiels d'équilibres de la phase de Chevrel Mo_6S_8 avec le taux d'insertion	133
Figure 75. Profil de décharge – charge de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 au régime C/20	134
Figure 76. Diffractogrammes des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$ au milieu des paliers d'insertion	135
Figure 77. Profil de décharge – charge obtenu par GITT de la phase de Chevrel Mo_6Se_8	137
Figure 78. Variations des potentiels d'équilibre de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 avec le taux d'insertion	137
Figure 79. Voltampérométries successives réalisées à des vitesses de balayages croissantes de Mo_6S_8	139
Figure 80. Evolution de la polarisation des pics b et b' avec la vitesse de balayage	139

Figure 81. Evolution des courants de pic d'oxydation $I_{a'}$ (phases $Mg_xMo_6S_8$ avec $x=0$; 1) et $I_{b'}$ (phases $Mg_xMo_6S_8$ avec $x=1$;2) avec la racine carrée de la vitesse de balayage.....	142
Figure 82. Voltampérométries cycliques de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 à différentes vitesses de balayages.....	144
Figure 83. Evolution de la polarisation des pics a/a' et b/b' avec la vitesse de balayage	145
Figure 84. Evolution des courants de pics i) de réduction a et b et ii) d'oxydation a' et b' avec a racine de la vitesse de balayages	146
Figure 85. Evolution du potentiel et du courant au sein de l'électrode positive de Mo_6S_8 en PITT avec le taux d'insertion	149
Figure 86. Evolution du potentiel et du courant au sein de l'électrode positive de Mo_6Se_8 en PITT avec le taux d'insertion	150
Figure 87. Profil de décharge charge galvanostatique de la phase Mo_6S_8 . Les marqueurs rouges indiquent le taux d'insertion où chaque pile a été arrêtée afin d'analyser son électrode par XPS	153
Figure 88. Spectres XPS S $2p_{1/2-3/2}$ et Mo $3d_{5/2-3/2}$ du matériau de référence pur MoS_2	154
Figure 89. Spectres XPS de Mg 2p des électrodes de $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion ...	155
Figure 90. Spectres XPS des transitions Auger Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ des électrodes $Mg_xMo_6S_8$	157
Figure 91. Spectres des orbitales Mo $3d_{5/2-3/2}$ de la phase $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion	159
Figure 92. Spectres des orbitales S $2p_{1/2-3/2}$ de la phase $Mg_xMo_6S_8$ à différents taux d'insertion	161
Figure 93. Profil de décharge charge galvanostatique de la phase de Chevrel Mo_6Se_8 . Les marqueurs rouges symbolisent les différents taux d'insertion où les piles ont été arrêtées afin de réaliser l'analyse XPS.....	164
Figure 94. Spectres XPS Mo $3d_{5/2-1/2}$ et Se $3d_{5/2-3/2}$ du matériau de référence $MoSe_2$ pur.....	165
Figure 95. Signal Mg 2p des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$ à différents taux d'insertion	166
Figure 96. Spectres XPS des transitions Auger Mg $KL_{2,3}L_{2,3}$ des électrodes $Mg_xMo_6Se_8$	168
Figure 97. Spectres des orbitales Mo $3d_{5/2-3/2}$ de la phase $Mg_xMo_6Se_8$	170
Figure 98. Spectres des orbitales Se $3d_{5/2-3/2}$ de la phase $Mg_xMo_6Se_8$	172

Figure 99. Etapes de la synthèse de la hollandite α -MnO ₂	181
Figure 100. Etapes de la synthèse de la birnessite δ -MnO ₂	182
Figure 101. Comparaison des diffractogrammes des poudres de α -MnO ₂ (a) et δ -MnO ₂ (b) synthétisées avec leurs cartes de diffraction respectives et les indexations des plans pour δ -MnO ₂	183
Figure 102. Images MEB de la poudre α -MnO ₂ synthétisée.....	184
Figure 103. Images MEB de la poudre δ -MnO ₂ synthétisée	184
Figure 104. Variation de la masse en pourcentage du matériau α -MnO ₂ avec la température .	185
Figure 105. Variation de la masse en pourcentage du matériau δ -MnO ₂ avec la température..	186
Figure 106. Orbitales XPS K 2p (b) et Mn 2p (a) de la poudre α -MnO ₂ synthétisée.....	187
Figure 107. Pics de cœur XPS de Mg 1s (a), Na 1s (b) et Mn 2p _{3/2} (c) de la poudre δ -MnO ₂ synthétisée	187
Figure 108. Voltampérométries cycliques à 50 μ V.s ⁻¹ et 55°C de α -MnO ₂ vs. Mg avec référence Mg métal.....	189
Figure 109. Voltampérométries cycliques à 50 μ V.s ⁻¹ et 55°C de δ -MnO ₂ vs. Mg avec référence Mg métal.....	190
Figure 110. Deux profils décharge charge galvanostatiques (C/50) de α -MnO ₂ vs. Mg en pile bouton dans 1M Mg(ClO ₄) ₂ /AN + 0,4M H ₂ O/AN.....	191
Figure 111. Voltampérométries cycliques à 50 μ V.s ⁻¹ de α -MnO ₂ et δ -MnO ₂ vs. Mg à 55°C dans la cellule trois électrodes avec référence Ag ⁺ /Ag dans l'électrolyte Mg(ClO ₄) ₂ /AN + 0,4 M H ₂ O/AN	192
Figure 112. Cycles décharge charge de α -MnO ₂ vs Mg dans l'électrolyte 1M Mg(ClO ₄) ₂ /AN à C/50 et 55°C avec différentes concentrations d'eau.....	193
Figure 113. Taux d'insertion et de désinsertion dans la phase α -MnO ₂ avec les cycles dans les différents électrolytes hydratés	194
Figure 114. Cycles décharge-charge à C/50 et 55°C de δ -MnO ₂ vs Mg dans l'électrolyte Mg(ClO ₄) ₂ /AN avec différentes concentrations d'eau	195
Figure 115. Taux d'insertion et de désinsertion dans la phase δ -MnO ₂ avec les cycles dans les électrolytes hydratés optimisés	195

Figure 116. Profils de décharge des phases α -MnO ₂ et δ -MnO ₂ en formulation semi aqueuse semi organique. Les croix rouges indiquent les taux d'insertion pour lesquels les électrodes ont été analysées par DRX <i>ex-situ</i>	197
Figure 117. a) Diffractogrammes de la poudre α -MnO ₂ et des électrodes PTFE α -MnO ₂ à l'état brute et après insertion b) agrandissement mettant en évidence le décalage des pics après insertion	198
Figure 118. Diffractogrammes de la poudre δ -MnO ₂ et des électrodes PTFE δ -MnO ₂ brute et δ -MnO ₂ après insertion	199
Figure 119. Images MEB des électrodes α -MnO ₂ brute (a) et après insertion (b).....	200
Figure 120. Images MEB des électrodes δ -MnO ₂ brute (a) et après insertion (b).....	200
Figure 121. Spectres XPS Mg 1s des électrodes α -MnO ₂ brute, après insertion et après un cycle	202
Figure 122. Spectres XPS Mn 2p _{3/2} des électrodes α -MnO ₂ brute, après insertion et après un cycle	203
Figure 123. Spectres XPS O 1s des électrodes α -MnO ₂ brute, après insertion et après un cycle	204
Figure 124. Spectres XPS Mg 1s des électrodes δ -MnO ₂ brute, après insertion et après un cycle	206
Figure 125. Spectres XPS Mn2p _{3/2} des électrodes δ -MnO ₂ brute, après insertion et après un cycle	207
Figure 126. Spectres XPS O 1s des électrodes δ -MnO ₂ brute, après insertion et après un cycle	208
Figure 127. Spectres RMN ¹ H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique de l'électrode α -MnO ₂ brute et de l'éthanol	209
Figure 128. Spectres RMN ¹ H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique des électrodes α -MnO ₂ brute, après insertion, après un cycle et de l'éthanol	210
Figure 129. Spectres RMN ¹ H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique de l'électrode δ -MnO ₂ à l'état brute et de l'éthanol	211
Figure 130. Spectres RMN ¹ H 500 MHz en phase solide en rotation (12 kHz) à l'angle magique des électrodes δ -MnO ₂ brute, après insertion, après un cycle et de l'éthanol.....	212
Figure 131. Schéma de principe d'un spectromètre à photoélectron (ULVAC-PHI).....	227

Figure 132. Signal XPS de S $2p_{3/2-1/2}$ d'une poudre de MoS_2 traité à l'aide de deux fonctions GL
.....228

Liste des tableaux

Tableau 1. Répartition de la production de lithium dans le monde [6].....	17
Tableau 2. Tableau comparatif des divers cations potentiellement utilisables pour les technologies de batteries	20
Tableau 3. Limites de stabilité en corrosion de plusieurs matériaux dans l'électrolyte 0,4 M APC/THF à 25°C [26].....	23
Tableau 4. Récapitulatif des électrolytes les plus couramment utilisés en demi pile Mg-Ion	26
Tableau 5. Récapitulatif des anodes en demi-pile Mg-Ion les plus prometteuses.....	30
Tableau 6. Tableau récapitulatif des matériaux de cathodes de type sulfure et séléniure testés en demi-pile Mg-Ion.....	38
Tableau 7. Récapitulatif des oxydes MnO ₂ de structures canaux testées en demi-pile Mg-Ion ...	42
Tableau 8. Récapitulatif des oxydes MnO ₂ de structures lamellaires et spinelles testées en demi-pile Mg-Ion	43
Tableau 9. Récapitulatif des tests de l'oxyde V ₂ O ₅ en demi pile Mg-Ion dans la littérature.....	47
Tableau 10. Récapitulatif des matériaux type silicates en demi pile Mg-Ion	47
Tableau 11. Paramètres caractéristiques des éléments d'un circuit équivalent.....	74
Tableau 12. Mesures de conductivités à 25 et 55°C et des taux d'hydratation dans les électrolytes	79
Tableau 13. Caractéristiques des électrolytes sur électrode Pt en voltampérométrie à 20 mV. s ⁻¹	86
Tableau 14. Tensions globales moyennes mesurées pour une densité de courant de 10 μA.cm ⁻² sur Mg métal dans chaque électrolyte.....	89
Tableau 15. Grandeurs caractéristiques des circuits équivalents des spectroscopies d'impédance des piles symétriques Mg vs. Mg dans Mg(ClO ₄) ₂ /AN au repos à 25°C et 55°C et après 10h de courant imposé (10 μA.cm ⁻²) à 55°C	96
Tableau 16. Grandeurs caractéristiques des circuits équivalents des spectroscopies d'impédance des piles symétriques Mg vs. Mg dans APC/THF à 25°C et 55°C.....	98
Tableau 17. Paramètres des cartes PDF associées aux matériaux Mo ₆ S ₈ et Mo ₆ Se ₈	127
Tableau 18. Surfaces développées des poudres Mo ₆ S ₈ et Mo ₆ Se ₈ synthétisées.....	128
Tableau 19. Caractéristiques des formulations d'électrodes de Mo ₆ S ₈ et Mo ₆ Se ₈	129

Tableau 20. Paramètres des cartes de symétrie associées aux phases magnésiées de Mo_6S_8 ...	131
Tableau 21. Paramètres des cartes de symétrie associées aux phases magnésiées de Mo_6Se_8 .	136
Tableau 22. Tableau comparatif des paramètres DA^2 des phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 calculées par voltampérométrie cyclique. Les pics a/a' correspondent au domaine $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ avec $x=0$; 1 et les pics b/b' au domaine $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ avec $x=1$; 2	147
Tableau 23. Valeurs des paramètres Dl^2 dans les phases Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 calculées par PITT	151
Tableau 24. Tableau comparatif des coefficients de diffusion D calculés par voltampérométrie (CV) et PITT dans les phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8	152
Tableau 25. Energies de liaison (eV) des composantes des signaux XPS Mg 2p des électrodes $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des composantes est indiqué ainsi que les largeurs à mi-hauteur (eV) entre parenthèses.	156
Tableau 26. Energies de liaisons (eV) des composantes du signal XPS Mo $3d_{5/2-3/2}$ mesuré sur des électrodes $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que la largeur à mi-hauteur en eV entre parenthèses	160
Tableau 27. Energies de liaison (eV) des composantes du signal XPS S $2p_{3/2-1/2}$ mesuré sur des électrodes $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que la largeur à mi-hauteur en eV entre parenthèses.	162
Tableau 28. Energies de liaison (eV) et aires à mi-hauteur des fonctions GL du signal Mg 2p dans la phase $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$	167
Tableau 29. Energies de liaison (eV) des composantes des signaux XPS Mo $3d_{5/2-3/2}$ mesurés sur des électrodes $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que l'aire à mi-hauteur en eV entre parenthèses	171
Tableau 30. Energies de liaison (eV) des composantes des signaux XPS Se $3d_{5/2-3/2}$ mesurés sur des électrodes $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ à différents taux d'insertion. Le pourcentage relatif des différents doublets est indiqué ainsi que l'aire à mi-hauteur en eV entre parenthèses	173
Tableau 31. Valeurs des surfaces développées mesurées pour les poudres $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\delta\text{-MnO}_2$	185
Tableau 32. Paramètres des formulations organiques de $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\delta\text{-MnO}_2$	188

Tableau 33. Paramètres des formulations semi aqueuses semi organiques des phases α -MnO ₂ et δ -MnO ₂	197
Tableau 34. Déplacements chimiques de l'orbitale 2p _{3/2-1/2} du soufre dans différents environnements [131].....	223

Développement d'accumulateur nouvelle génération Mg-Ion

Cette thèse a pour but de développer des matériaux de cathode pour les batteries Mg-Ion. Après avoir sélectionné l'électrolyte et les conditions de caractérisations électrochimiques, deux familles de matériau d'insertion ont été étudiées : les phases de Chevrel et les dioxydes de manganèse.

Les phases de Chevrel Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 ont été l'objet d'une étude de compréhension couplant électrochimie et analyse XPS *ex-situ*. Les deux phases ont ainsi été caractérisées par voltampérométrie, GITT et PITT donnant des coefficients de diffusion de l'ordre de 10^{-11} à $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Des mécanismes d'oxydoréduction non conventionnels ont été observés par analyse XPS indiquant un transfert de charge au niveau de l'anion en plus de la réduction des métaux de transition. La comparaison des deux matériaux Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 indique que le soufre participe d'avantage au transfert de charge que le sélénium.

Dans le second volet une étude comparative est menée sur deux structures prometteuses du MnO_2 , la hollandite et la birnessite. Il a été mis en évidence qu'une hydratation de l'électrolyte est nécessaire pour permettre l'insertion des ions Mg^{2+} dans les différentes structures de MnO_2 . Des analyses par RMN ^1H et XPS ont ainsi révélées un phénomène de co-insertion des cations Mg^{2+} et des molécules d'eau. Cependant la cyclabilité de ces composés reste limitée et des capacités irréversibles de 50 à 80% sont mesurées. Ces travaux de compréhension sont cependant un premier pas pour la conception de nouveaux matériaux d'insertion réversibles pour les accumulateurs Mg-Ion.

Mots clés : Batterie Mg-Ion, Phase de Chevrel, MnO_2 , Electrochimie, XPS

Development of Mg ion new generation secondary battery

This PhD thesis aims to develop Mg-Ion secondary batteries cathode materials. Once the electrolyte selected and the electrochemical characterization system established, two insertion materials families were studied: Chevrel phases and manganese dioxides.

The Chevrel phases Mo_6S_8 and Mo_6Se_8 have been the subject of a coupled electrochemistry / XPS *ex-situ* understanding study. The two phases were characterized by voltammetry, GITT and PITT showing diffusion coefficients ranging from 10^{-11} to $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Unconventional redox mechanisms were observed by XPS studies indicating a charge transfer inside the anions in addition to the reduction of the transition metals. The comparison of the two materials Mo_6S_8 and Mo_6Se_8 indicate the sulfur is more involved in the charge transfer than the selenium.

In the second part, two MnO_2 promising structures have been selected and studied: hollandite and birnessite. We evidenced that electrolyte hydration is needed to allow the insertion inside the different MnO_2 structures. RMN ^1H and XPS analyses revealed a co-insertion phenomenon involving Mg^{2+} cations and H_2O molecules. However, these compounds exhibit a poor cyclability and irreversible capacities of 50% to 80%. This understanding work is a first step towards the design of new reversible insertion materials for Mg-Ion batteries.

Key words: Mg-Ion secondary battery, Chevrel phase, MnO_2 , Electrochemistry, XPS