

### Génération de nouvelles structures de type « rock salt » pour le stockage de l'énergie

**Résumé** La synthèse par réactions chimiques redox ou électrochimiques de nouvelles structures de type NaCl peut générer la formation de nouveaux conducteurs ioniques pouvant être utilisés comme matériau d'électrode pour le stockage d'énergie (batteries à ions Li ou Na). À travers quelques exemples, la possibilité de générer de nouvelles structures de type NaCl, ordonnées ou désordonnées en fonction de la structure de la phase mère, est présentée dans cet article. Cette approche permet de trouver de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'oxydes de manganèse :  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ .

**Mots-clés** Matériaux d'électrode, batteries Li-ion et Na-ion, réactions d'insertion topotactiques, structure NaCl.

**Abstract** Generation of new rock salt structures for energy storage

Using chemical redox reaction or electrochemistry, rock salt-type new structure, new ionic conductor could be prepared and used as electrode material for energy storage (Li/Na-ion batteries). These reactions and the possibility to generate new ordered or disordered rock salt-type structures depending on the structure of the mother phase are presented in this article. Such approach allows to find new electrode materials based on manganese oxides:  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ .

**Keywords** Electrode materials, Li-ion and Na-ion batteries, insertion reaction, rock salt type structure.

L'énergie est l'une des préoccupations majeures du XXI<sup>e</sup> siècle. En effet, la consommation énergétique qui était de 16 TW en 2015 passera à 28 TW en 2050. L'anticipation de cette forte demande énergétique doit également prendre en compte la raréfaction des ressources fossiles et leur impact nocif sur l'environnement. La production de cette énergie doit donc passer par l'utilisation d'énergies renouvelables (éolien, solaire, marémotrice...). La mise en œuvre de ces dernières pour la production d'électricité nécessitera ainsi une croissance de la production de systèmes de stockage d'énergie peu coûteux et efficaces. En 2015, l'énergie totale stockée était de 430 GWh. L'utilisation des batteries, qui est aujourd'hui le mode le plus courant de stockage d'électricité sous forme chimique, va donc fortement augmenter à mesure que la production d'énergies renouvelables deviendra plus courante et pleinement intégrée dans le réseau électrique. Même si aujourd'hui encore les batteries au plomb représentent la plus grosse part de marché (système de démarrage), ce sont les batteries au lithium qui montrent la plus forte croissance (+ 22 % en volume) et la quantité d'énergie stockée atteindra 210 GWh en 2025 [1]. Néanmoins, même si des matériaux déjà connus sont actuellement largement utilisés et toujours développés, la communauté scientifique reste unanime pour dire qu'il est nécessaire de trouver des matériaux moins toxiques, moins coûteux, sans sacrifier la densité d'énergie de ces systèmes.

C'est dans ce contexte que nous avons focalisé nos travaux de recherche sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux, notamment d'oxydes de métaux de transition conducteurs ioniques, susceptibles d'être utilisés pour le stockage de l'énergie dans le domaine des batteries. En effet, la conductivité ionique est la propriété intrinsèque aux matériaux pour batteries qui peut être modeste pour les matériaux d'électrode (de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  S/cm) à l'équivalent de la conductivité ionique des liquides pour les électrolytes solides ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  S/cm).

#### Notre approche : les relations propriétés-structure

La génération de nouvelles structures et la formulation de nouvelles compositions doivent tenir compte d'une stratégie basée sur des considérations structurales, thermodynamiques et chimiques (le potentiel redox de l'élément de transition impliqué, le caractère ouvert de la structure cristallographique de l'oxyde ainsi que l'arrangement anionique). L'insertion d'ions alcalins est au cœur de nombreuses réactions. La plupart du temps, la réaction d'insertion des ions alcalins est une transition topotactique, c'est-à-dire une réaction induisant certaines modifications structurales tout en maintenant une relation étroite entre le matériau de départ et celui formé. De nombreux travaux ont été menés dans le domaine des matériaux de stockage de l'énergie sur différentes familles d'oxydes/chalcogénures (nickel, cobalt, fer, manganèse, vanadium, titane, niobium, tungstène et molybdène), dont le potentiel redox est en adéquation avec les applications de type batteries. Dans la plupart de ces études, la structure mère choisie pour l'intercalation électrochimique est bi- ou tridimensionnelle, avec des cages ou des tunnels permettant une intercalation réversible de l'ion alcalin sans modification drastique de la structure [2]. Fait intéressant, après insertion de l'ion alcalin, le matériau d'électrode complètement réduit présente pour les meilleurs d'entre eux une structure cristallographique de type NaCl (« rock salt »). Ce type de structure se caractérise par un réseau anionique compact dans lequel tous les cations se trouvent en site octaédrique avec autant d'anion que de cation de composition type  $\text{A}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}$ . C'est le cas par exemple pour les matériaux utilisés actuellement dans nos batteries Li-ion ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  NMC,  $\text{Li}_{4+3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  LTO...).

Sur la base de ces observations, notre stratégie de recherche s'est donc focalisée sur la synthèse de matériaux dont la composition à l'état réduit correspondait à la composition d'un matériau de type NaCl avec autant d'anion que de cation.

Tableau I - Compositions  $\{A_{(1-x)}M_xO\}_y$  pouvant être trouvées après insertion chimique ou électrochimique (les phases ainsi obtenues ont autant d'anions que de cations). En orange et en vert, les compositions déjà étudiées pour le lithium et le sodium, respectivement, dont les structures sont de type NaCl ordonnées. Ces compositions pourraient être générées par insertion chimique ou électrochimique d'un ion alcalin monovalent  $A = \text{Li}$  ou  $\text{Na}$ .

$A_xM_yO_{x+y}$		Contenu de l'élément de transition										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...
Contenu alcalin (x)	1	AM <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	AM <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AM <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	AM <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	AM <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	AM <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	AM <sub>7</sub> O <sub>8</sub>	AM <sub>8</sub> O <sub>9</sub>	AM <sub>9</sub> O <sub>10</sub>	AM <sub>10</sub> O <sub>11</sub>	...
	2	A <sub>2</sub> M <sub>1</sub> O <sub>3</sub>		A <sub>2</sub> M <sub>3</sub> O <sub>5</sub>		A <sub>2</sub> M <sub>5</sub> O <sub>7</sub>		A <sub>2</sub> M <sub>7</sub> O <sub>9</sub>		A <sub>2</sub> M <sub>9</sub> O <sub>11</sub>		...
	3	A <sub>3</sub> M <sub>1</sub> O <sub>4</sub>	A <sub>3</sub> M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		A <sub>3</sub> M <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	A <sub>3</sub> M <sub>5</sub> O <sub>8</sub>		A <sub>3</sub> M <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	A <sub>3</sub> M <sub>8</sub> O <sub>11</sub>		A <sub>3</sub> M <sub>10</sub> O <sub>13</sub>	...
	4	A <sub>4</sub> M <sub>1</sub> O <sub>5</sub>		A <sub>4</sub> M <sub>3</sub> O <sub>7</sub>		A <sub>4</sub> M <sub>5</sub> O <sub>9</sub>		A <sub>4</sub> M <sub>7</sub> O <sub>11</sub>		A <sub>4</sub> M <sub>9</sub> O <sub>13</sub>		...
	5		A <sub>5</sub> M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A <sub>5</sub> M <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	A <sub>5</sub> M <sub>4</sub> O <sub>9</sub>		A <sub>5</sub> M <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	A <sub>5</sub> M <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	A <sub>5</sub> M <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	A <sub>5</sub> M <sub>9</sub> O <sub>14</sub>		...
	6					A <sub>6</sub> M <sub>5</sub> O <sub>11</sub>		A <sub>6</sub> M <sub>7</sub> O <sub>13</sub>		A <sub>6</sub> M <sub>9</sub> O <sub>15</sub>		...
	7		A <sub>7</sub> M <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	A <sub>7</sub> M <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	A <sub>7</sub> M <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	A <sub>7</sub> M <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	A <sub>7</sub> M <sub>6</sub> O <sub>13</sub>		A <sub>7</sub> M <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	A <sub>7</sub> M <sub>9</sub> O <sub>16</sub>	A <sub>7</sub> M <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	...
	8			A <sub>8</sub> M <sub>3</sub> O <sub>11</sub>		A <sub>8</sub> M <sub>5</sub> O <sub>13</sub>		A <sub>8</sub> M <sub>7</sub> O <sub>15</sub>		A <sub>8</sub> M <sub>9</sub> O <sub>17</sub>		...
	9				A <sub>9</sub> M <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	A <sub>9</sub> M <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	A <sub>9</sub> M <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	A <sub>9</sub> M <sub>7</sub> O <sub>16</sub>	A <sub>9</sub> M <sub>8</sub> O <sub>17</sub>		A <sub>9</sub> M <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	...
	10			A <sub>10</sub> M <sub>3</sub> O <sub>13</sub>				A <sub>10</sub> M <sub>7</sub> O <sub>17</sub>		A <sub>10</sub> M <sub>9</sub> O <sub>19</sub>		...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	

Dans un premier temps, nous avons complété un tableau avec des compositions possibles dans le système A-M-O :  $\{A_{(1-x)}M_xO\}_y$ , où A est un ion alcalin monovalent et M un élément de transition (tableau I). Bien sûr, comme aucun élément de transition ne présente un état d'oxydation supérieur à +6 en coordination octaédrique, nous avons limité les compositions possibles à cette valeur.

Dans un second temps, nous avons cherché à préparer ces matériaux et à les étudier comme matériaux d'électrode pour batteries Li-ion ou Na-ion en nous concentrant sur des éléments de transition adaptés à cette application tels que le manganèse ou le vanadium par exemple. Dans la littérature, de nombreuses compositions de type  $\{A_{(1-x)}M_xO\}_y$  avec  $A = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$  et  $M = \text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$ ... sont reportées ; néanmoins, très peu d'entre elles ont la composition désirée de type «  $A_{(1-x)}M_xO$  ». À partir de matériaux connus avec des structures ouvertes déjà rapportées d'un point de vue structural mais jamais étudiées pour leurs propriétés d'insertion, nous nous sommes « amusés » à les réduire et/ou les oxyder de façon à générer une structure de type rock salt par réaction chimique ou électrochimique, générant ainsi des nouvelles phases par réactions topotactiques.

Afin de générer une nouvelle structure jamais décrite auparavant ou de préparer chimiquement le matériau totalement oxydé ou totalement réduit, l'utilisation d'un agent chimique est un moyen extrêmement simple, efficace et complémentaire aux études électrochimiques. En effet, les réactions redox chimiques ont été largement utilisées pour simuler le comportement électrochimique du matériau de l'électrode dans divers systèmes, tels que les batteries Ni/H<sub>2</sub>, Ni/MH ou Li-ion, et plus récemment les batteries Na-ion. Les potentiels redox répertoriés figure 1 ont été vérifiés expérimentalement au laboratoire et correspondent aux valeurs issues de l'article de référence de N.G. Connelly et W.E. Geiger [3]. À titre d'exemple, nous pourrions citer l'utilisation de NaBH<sub>4</sub> en tant qu'agent réducteur ou de NaClO comme agent oxydant dans un milieu alcalin, afin de simuler le processus redox impliqué dans l'électrode positive de piles alcalines à base d'hydroxyde

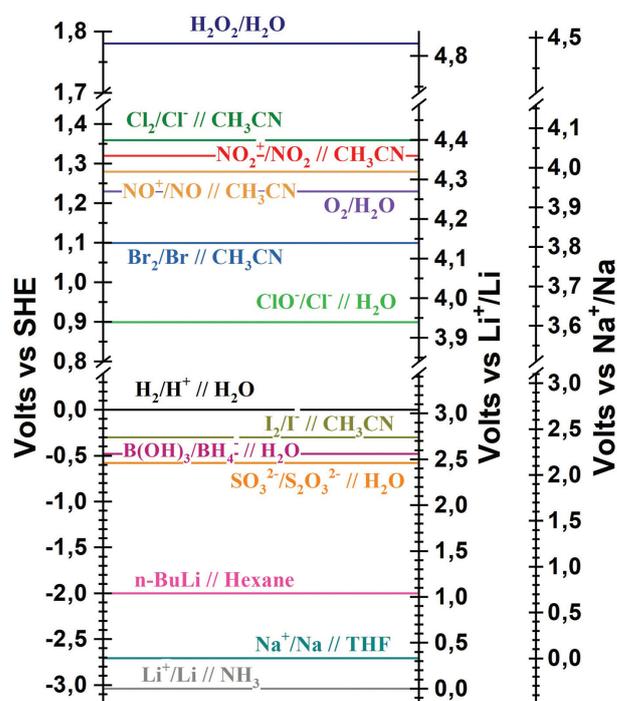


Figure 1 - Potentiels approximatifs vs électrode à hydrogène standard (SHE) des agents oxydants et réducteurs, en milieux aqueux et non aqueux. La plupart des potentiels redox ont été obtenus à partir du Handbook [5], à l'exception de  $\text{I}^3/\text{I}^-$ ,  $\text{NO}^+/\text{NO}$  et  $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$  [6].

de nickel [4]. Nous avons également utilisé ces agents redox pour générer des oxydes non stœchiométriques de métaux de transition entièrement oxydés, conduisant à des propriétés magnétiques uniques tels que NbBaCo<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ou La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CoO<sub>3</sub> [4].

## Réactions d'oxydation

À la recherche d'un nouveau matériau haute densité d'énergie dans le système Li-Mn-O avec une composition proche d'une composition de type NaCl, nous avons pu montrer

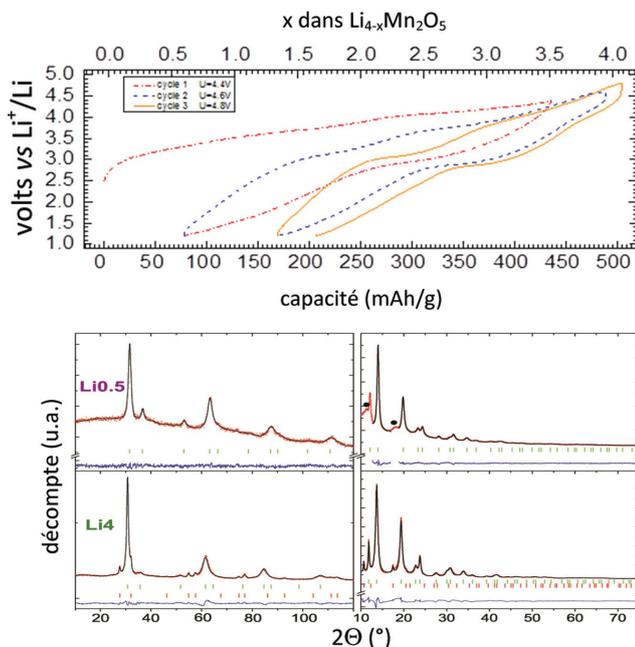


Figure 2 - Courbe potentiel-composition/capacité du composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . En oxydant le matériau jusqu'à 4,8 V, quatre électrons participent au processus redox impliquant à la fois le couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et l'oxygène; une capacité réversible de 300 mAh/g est ainsi obtenue. Évolution des diagrammes de diffraction des neutrons (gauche) et synchrotron (droite) pour la phase préparée «  $\text{Li}_4$  » et la phase complètement oxydée «  $\text{Li}_{0,5}$  » [7].

l'exceptionnel performance du composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec une capacité réversible de 300 mAh/g [7]. Nous avons préparé ce matériau nanostructuré par mécano-synthèse à partir de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}$ ; il cristallise dans le système Fm-3m et peut être décrit comme une phase de type NaCl désordonnée lacunaire en oxygène. Nous avons aussi synthétisé la phase tout oxydée  $\text{Mn}_2\text{O}_5$  par oxydation électrochimique ou chimique au moyen de tétrafluoroborate de nitronium  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  (estimée à 2,1 V vs SHE dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), selon l'équation :



Notons qu'une telle oxydation se produit sans aucun changement structural majeur, conduisant à la formation d'une phase cubique (Fm-3m,  $a = 4,07 \text{ \AA}$ ) avec près de 60 % de lacunes cationiques. Ce dernier point confirme l'intérêt de la structure de type NaCl désordonnée en tant que matériau cathodique à haute densité d'énergie pour les batteries non aqueuses puisqu'en effet, une telle performance n'avait jamais été rapportée pour un composé dans le système Li-Mn-O (figure 2).

## Réactions d'insertion du lithium

En ce qui concerne l'insertion chimique d'ions alcalins, il est très important de mentionner les travaux pionniers en chimie d'intercalation de M.S. Whittingham [8], J.B. Goodenough ( $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$  avec  $M = \text{W}, \text{Mo}$  [9]), ainsi que J. Rouxel [10] sur des hôtes chalcogénures au moyen d'un ion alcalin dissous dans l'ammoniac ou le *n*-butyllithium (*n*-BuLi) dans l'hexane. De même, il faut aussi citer les études pionnières de C. Delmas *et coll.* [11] sur l'insertion de lithium dans  $\text{V}_2\text{O}_5$ , montrant pour la première fois la formation de  $\text{Li}_{1,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_2$ , une structure de type rock salt désordonnée. Une fois la structure de type NaCl désordonnée formée lors de la première insertion, le processus d'insertion-extraction suivant est parfaitement réversible selon un processus de type solution solide, rendant ces matériaux extrêmement intéressants là encore en tant que matériau d'électrode pour batteries Li-ion. Nous avons ainsi

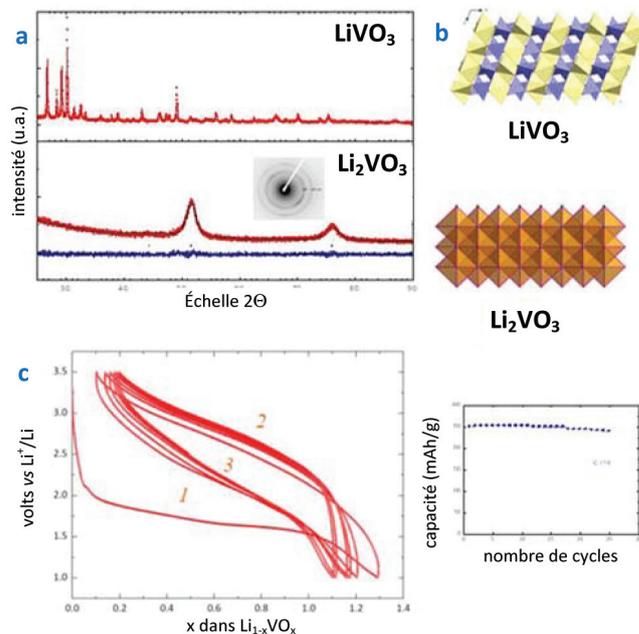


Figure 3 - (a) Diagramme de diffraction des rayons X *ex situ* de la phase réduite  $\text{Li}_2\text{VO}_3$ ; (b) structure de  $\text{LiVO}_3$  selon l'axe *a*; et (c) courbe potentiel/composition de  $\text{LiVO}_3$  au régime de C/10.

étudié l'insertion électrochimique et chimique dans la phase  $\text{LiVO}_3$ . Cette phase peut insérer réversiblement un lithium ( $Q = 25 \text{ mAh/g}$ ,  $E = 632 \text{ Wh/g}$ ) par un processus de solution solide au potentiel moyen de 2,5 V [12]. Cette réversibilité est en fait obtenue après une première réaction d'insertion non topotactique qui permet de générer *in situ* la phase riche en lithium  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  (figure 3). Dans le cas de  $\text{LiVO}_3$ , les cations (sodium et vanadium) sont situés dans des sites tétraédriques sans aucune matrice d'oxygène compacte. La phase totalement réduite  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  peut être affinée avec le groupe d'espace Fm-3m et un paramètre de maille de 4,2 Å, qui caractérise une structure de type rock salt désordonnée (figure 3b). De plus, les performances électrochimiques sont comparables à celles des matériaux les plus connus qui sont utilisés comme cathodes pour batteries Li-ion. En effet, malgré son potentiel redox faible (2,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) par rapport à d'autres matériaux cathodiques (3,2 à 4 V),  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  offre une haute énergie spécifique, à savoir 632 Wh/kg, à comparer à 400-550 Wh/kg pour les autres matériaux. Notons que la même étude a été menée sur l'insertion de sodium dans la phase isostructurale  $\text{NaVO}_3$ , menant à la phase rock salt désordonnée  $\text{Na}_2\text{VO}_3$  [13].

La réaction d'insertion chimique avec l'utilisation du *n*-BuLi nous a permis de générer de nouvelles phases et nouvelles structures [14] :  $\text{Li}_5\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{NbO}_3$ , ou encore  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ . Ce dernier exemple est intéressant puisqu'à partir d'une structure 1D de composition  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ , la phase obtenue après réduction de composition  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  révèle une structure 3D qui peut être décrite comme une structure ordonnée de type rock salt, avec donc une mise en ordre des cations Li et Mo en sites octaédriques, à la différence du matériau  $\text{Li}_3\text{MoO}_4$  formé après insertion d'un lithium à partir de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  qui présente une structure de type rock salt désordonnée dans laquelle tous les cations occupent les sites octaédriques de façon aléatoire. À ce stade, il convient de souligner que les matériaux de départ présentent des structures très différentes : les ions molybdène +6 sont situés dans des sites octaédriques pour  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  et dans des sites tétraédriques pour  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (figure 4a,c). De plus, les distances O-O diffèrent : 2,41 Å

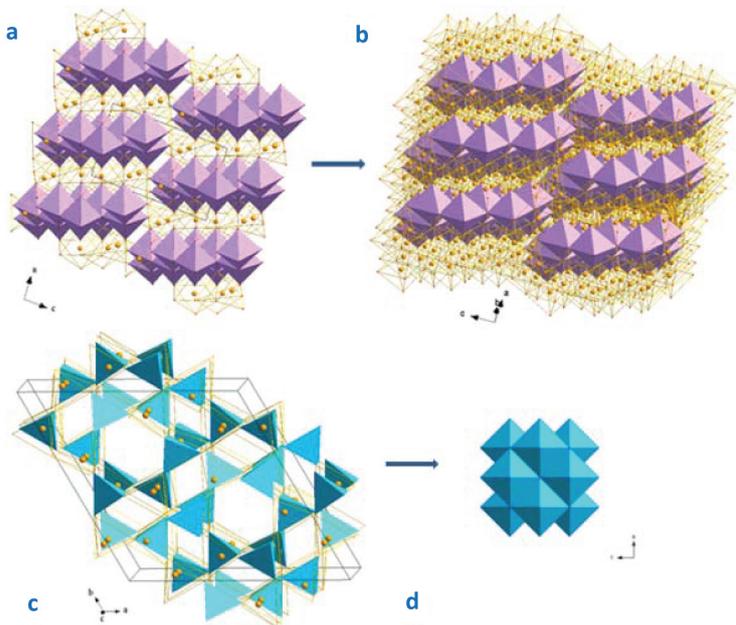


Figure 4 - Comparaison des structures de  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  (a) de la phase entièrement réduite  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  (b) ainsi que de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (c) et de la phase totalement réduite  $\text{Li}_3\text{MoO}_4$  (d). Par souci de clarté, seuls les octaèdres  $\text{MoO}_6$  et les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  sont représentés en couleur unie afin de mettre en évidence la relation entre la structure de type ruban  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  et celle de type NaCl ordonnée  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ .

$< \text{dO-O} < 2,76 \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  par rapport à  $2,81 \text{ \AA} < \text{dO-O} < 2,87 \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Le mécanisme d'insertion dans  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  peut être décrit comme suit : la phase préparée contient un élément de transition réductible localisé dans des sites octaédriques, tandis que l'ion alcalin est situé dans des sites tétraédriques, et la structure met en évidence un réseau d'oxygène compact. Au cours de l'intercalation, on observe une forte relation entre les deux structures, malgré

la migration des ions alcalins d'un site tétraédrique vers un site octaédrique, accompagnée d'une légère contraction de la structure due au caractère électropositif de l'ion alcalin. Ainsi, la phase totalement réduite pourrait être décrite comme une structure compacte dans laquelle tous les cations sont situés dans les sites octaédriques, et par ailleurs, un ordre entre l'ion alcalin et l'élément de transition est observé. Par conséquent, l'insertion est une réaction topotactique avec un déplacement de l'ion alcalin d'un site tétraédrique vers un site octaédrique. Ce déplacement conduit à la formation d'une structure ordonnée du type rock salt  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ , pour laquelle nous obtenons une valence mixte du molybdène de +4,4 (figure 4b). D'autre part, la formation d'une structure de type rock salt désordonnée  $\text{Li}_3\text{Mo}^{5+}\text{O}_4$  après l'insertion d'un lithium dans  $\text{Li}_2\text{Mo}^{6+}\text{O}_4$  entraîne un changement structural plus complexe dans lequel tous les cations (lithium et molybdène) migrent des sites tétraédriques vers des sites octaédriques (figure 4d). Ainsi, une fois que le rapport cations sur anions est égal à 1, la coordination initiale de l'élément de transition dans les matériaux de départ détermine la génération d'une structure de type rock salt ordonné ou désordonné.

### Réactions d'insertion du sodium, un filon à suivre

En ce qui concerne les batteries à ions sodium, de nombreux oxydes lamellaires [15] ont déjà été rapportés, tels que  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ ,  $\text{NaCrO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaTiO}_2$ ,  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  ou  $\text{Na}_{1+y}\text{VO}_3$ . Bien que cette liste ne soit pas exhaustive, tous ces composés dans leur état totalement réduit peuvent également être décrits comme une structure de type rock salt. Récemment, nous avons montré l'insertion électrochimique de deux sodiums dans la phase  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  (figure 5) [16] à 2,1 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , conduisant à la phase  $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ . La structure de ce nouveau matériau n'a pas

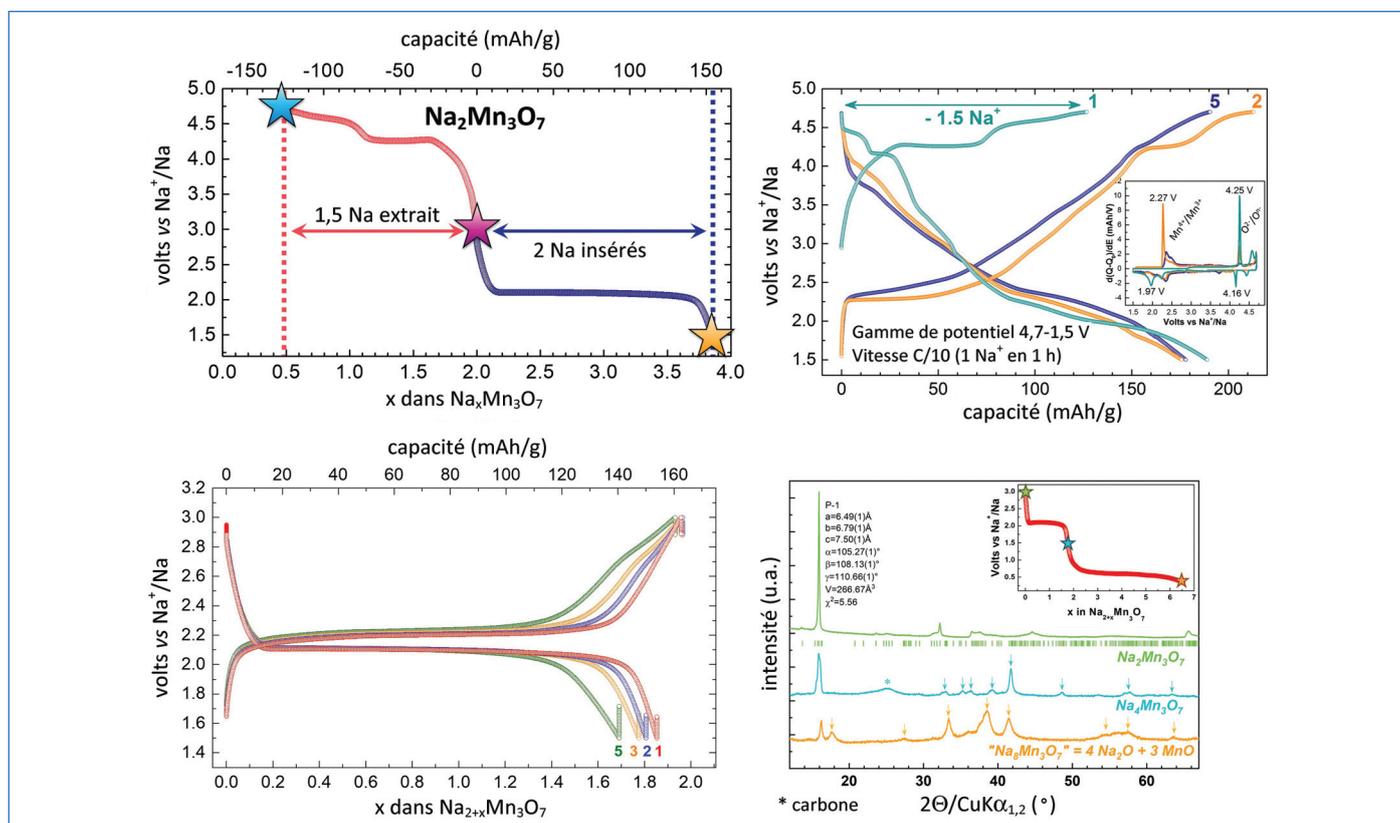


Figure 5 - Courbe tension/composition pour  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  dans une fenêtre de potentiel 3,0-0,3 V à un taux C/10 (1  $\text{Na}^+$  en 10 h) et diagrammes de diffraction des rayons X correspondants pour le matériau  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  préparé et les phases entièrement réduites  $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$  et «  $\text{Na}_8\text{Mn}_3\text{O}_7$  ».

pu être déterminée avec certitude. Néanmoins, l'hypothèse avancée est qu'il peut être décrit comme une structure de type NaCl ordonnée comme c'est le cas pour le matériau  $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$  [17]. À potentiel plus faible, un plateau supplémentaire sur la courbe électrochimique est observé à 0,6 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  pour quatre ions sodium. La sodiation chimique a été réalisée en utilisant du naphthalénide de sodium comme agent réducteur équivalent au potentiel de 0,0 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  [18]. Par cette réduction, nous observons une décomposition de la phase  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  en un mélange de MnO et de  $\text{Na}_2\text{O}$ . À partir de la structure NaCl formée dès 1,5 V, l'insertion supplémentaire de sodium conduira à la décomposition du matériau associé à la formation de  $\text{Na}_2\text{O}$  (figure 5d). Pour la formation chimique de la phase  $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ , un agent réducteur doux avec un potentiel redox compris entre 2,0 et 1,0 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  devrait être nécessaire. Le couple redox  $\text{I}^{3-}/\text{I}^-$  est un bon exemple de ce type d'agent réducteur doux (avec un potentiel de 0,06 V vs SHE) et a déjà été utilisé pour l'insertion du sodium dans  $\lambda\text{-MnO}_2$ .

D'autres études ont montré que le cyclage électrochimique, partant d'une phase en feuillets, conduisait à une structure de type NaCl lors du cyclage. Ces structures désordonnées bénéficient d'un regain d'intérêt avec la démonstration de leur utilisation en tant que matériaux cathodiques pour les batteries Li-ion à haute densité d'énergie en raison de la participation redox du métal de transition et de l'oxygène, comme l'ont démontré pour la première fois J.-M. Tarascon *et coll.* sur des oxydes lamellaires [19], et confirmé G. Ceder *et coll.* [20]. Notons aussi que les activités redox de l'oxygène et des métaux de transition avec une telle réaction d'intercalation ont été largement utilisées sur d'autres familles telles que les nitrures [21]. Il est également important de souligner que ces réactions redox basées sur des agents inorganiques, organiques ou organométalliques sont également largement utilisées par les chimistes organiciens pour préparer de nouveaux composés. Par sa structure lamellaire avec des feuillets en nid d'abeille, un processus redox centré sur l'oxygène a été démontré pour le composé  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ , générant ainsi une capacité totale de 200 mAh/g (figure 5c). Ce phénomène ouvre la voie à l'exploration d'autres familles de composés, permettant d'utiliser non seulement l'élément de transition comme centre redox actif mais aussi l'oxygène.

## Les batteries vont en profiter

L'utilisation de réactifs chimiques redox et de l'électrochimie est une méthode puissante pour préparer de nouveaux matériaux. De cette manière, nous avons montré que les phases ordonnées de type NaCl sont obtenues après l'insertion d'ions alcalins si deux conditions sont respectées : le réseau anionique présente une matrice compacte cubique et l'élément de transition se trouve dans une géométrie octaédrique. Les phases  $\text{Na}_4\text{M}_3\text{O}_7$  et  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  répondent à ces deux conditions et présentent des structures de type rock salt ordonnées dans lesquelles l'insertion se fait par une réaction topotactique. Par ailleurs, si ces conditions ne sont pas réunies, comme dans le cas de  $\text{Li}_2\text{VO}_3$ , une structure désordonnée de type rock salt est formée sans relation structurale entre le matériau de départ et le matériau totalement réduit (ou oxydé).

L'exploration des systèmes simples de type  $\{\text{A}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}\}_y$  dans lequel A est un ion alcalin monovalent et M un élément de transition non toxique, peu cher et présentant des degrés

d'oxydation variés, nous a permis de trouver de nouveaux matériaux tels que  $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$  ou  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  qui présentent des performances extrêmement intéressantes pour être utilisés comme matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion ou Na-ion et qui font l'objet de dépôt de brevets.

- [1] [www.avicenne.com](http://www.avicenne.com)
- [2] Ellis B.L., Nazar L.F., Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2012**, 16, p. 168 ; Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G., Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, **2015**, 18, p. 252 ; Pralong V., Lithium intercalation into transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.*, **2009**, 37, p. 262 ; Tarascon J.-M., Armand M., Building better batteries, *Nature*, **2001**, 414, p. 359.
- [3] Connelly N.G., Geiger W.E., Chemical redox agents for organometallic chemistry, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 877.
- [4] Sac Epée N., Self-discharge of the nickel electrode in the presence of hydrogen, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146(7), p. 2376 ; Grenier J.-C. *et al.*, Relevant examples of intercalation-deintercalation processes in solid state chemistry: application to oxides, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, p. 25 ; Pralong V., Caignaert V., Hebert S., Maignan A., Raveau B., Soft chemistry synthesis and characterizations of fully oxidized and reduced  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+d}$  phases ( $d=0, 1$ ), *Solid State Ion.*, **2006**, 177, p. 1879 ; Pralong V., Caignaert V., Hebert S., Marinescu C., Raveau B., Maignan A., Electrochemical oxidation and reduction of the  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_2$  phases: control of the itinerant ferromagnetism and magnetoresistance, *Solid State Ion.*, **2006**, 177, p. 815.
- [5] Haynes W.M., *Handbook of Chemistry and Physics*, 93<sup>rd</sup> ed., CRC Press, **2012**.
- [6] Lee K.Y., Kuchynka D.J., Kochi J.K., Redox equilibria of the nitrosonium cation and of its nonbonded complexes, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, p. 4196.
- [7] Freire M., Kosova N.V., Jordy C., Chateigner D., Lebedev O.I., Maignan A., Pralong V., A new active Li-Mn-O compound for high energy density Li-ion batteries, *Nat. Mater.*, **2016**, 15, p. 173 ; Diaz-Lopez M., Freire M., Joly Y., Colin C.V., Fischer H.E., Blanc N., Boudet N., Pralong V., Bordet P., Local structure and lithium diffusion pathways in  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  high capacity cathode probed by total scattering and XANES, *Chem Mater.*, **2018**, 30, p. 3060 ; Freire M., Diaz-Lopez M., Bordet P., Colin C.V., Lebedev O.I., Kosova N.V., Jordy C., Chateigner D., Chuvilin A.L., Maignan A. *et al.*, Investigation of the exceptional charge performance of the  $0.93\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5\cdot 0.07\text{Li}_2\text{O}$  composite cathode for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, p. 5156.
- [8] Whittingham M.S., Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts, *Prog. Solid State Chem.*, **1978**, 12, p. 41.
- [9] Manthiram A., Goodenough J.B., Lithium insertion into  $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$  frameworks: comparison of  $\text{M} = \text{W}$  with  $\text{M} = \text{Mo}$ , *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, p. 349.
- [10] Brec R., Schleich D.M., Ouvrard G., Louisy A., Rouxel J., Physical properties of lithium intercalation compounds of the layered transition-metal chalcogenophosphites, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, p. 1814.
- [11] Cocciantelli J.M., Ménétrier M., Delmas C., Doumerc J.-P., Pouchard M., Broussely M., Labat J., On the  $\delta \rightarrow \gamma$  irreversible transformation in  $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$  secondary batteries, *Solid State Ion.*, **1995**, 78, p. 143 ; Delmas C., Brèthes S., Ménétrier M.,  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , a new electrode material for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, **1991**, 34, p. 113.
- [12] Pralong V., Gopal V., Caignaert V., Duffort V., Raveau B., Lithium-rich rock-salt-type vanadate as energy storage cathode:  $\text{Li}_{2-x}\text{VO}_3$ , *Chem. Mater.*, **2012**, 24, p. 12.
- [13] Venkatesh G., Pralong V., Lebedev O.I., Caignaert V., Bazin P., Raveau B., Amorphous sodium vanadate  $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$ , a promising matrix for reversible sodium intercalation, *Electrochem. Commun.*, **2014**, 40, p. 100.
- [14] Pralong V., Venkatesh G., Malo S., Caignaert V., Baies R., Raveau B., Electrochemical synthesis of a lithium-rich rock-salt-type oxide  $\text{Li}_5\text{W}_2\text{O}_7$  with reversible deintercalation properties, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, p. 522 ; Pralong V., Reddy M.A., Caignaert V., Malo S., Lebedev O.I., Varadaraju U.V., Raveau B., A new form of  $\text{LiNbO}_3$  with a lamellar structure showing reversible lithium intercalation, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, p. 1915 ; Pop N., Pralong V., Caignaert V., Colin J.F., Malo S., Van Tendeloo G., Raveau B., Topotactic transformation of the cationic conductor  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  into a rock salt type oxide  $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ , *Chem. Mater.*, **2009**, 21, p. 3242.
- [15] Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K., Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, p. 3529.
- [16] Adamczyk E., Pralong V.,  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ : a suitable electrode material for Na-ion batteries?, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 4645.
- [17] Senguttuvan P., Rousse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacin M.R.,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, p. 4109 ; Rousse G., Arroyo-de Dompablo M.E., Senguttuvan P., Ponrouch A., Tarascon J.-M., Palacin M.R., Rationalization of intercalation potential and redox mechanism for  $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ), *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 4946.

[18] Adamczyk E., Anger E., Freire M., Pralong V., A chemical redox reaction to generate rock salt-type materials: the case of  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$ , *Dalton Trans.*, **2018**, 47, p. 3112.

[19] Sathya M., Rouse G., Ramesha K., Laïsa C.P., Vezin H., Sougrati M.T., Doublet M.-L., Foix D., Gonbeau D., Walker W. *et al.*, Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 827; Jacquet Q., Perez A., Batuk D., Van Tendeloo G., Rouse G., Tarascon J.M., The  $\text{Li}_3\text{Ru}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) system:

structural diversity and Li insertion and extraction capabilities, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 5331.

[20] Abdellahi A., Urban A., Dacek S., Ceder G., The effect of cation disorder on the average Li intercalation voltage of transition-metal oxides, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, p. 3659.

[21] Elder S.H., Doerrer L.H., DiSalvo F.J., Parise J.B., Guyomard D., Tarascon J.M., Lithium molybdenum nitride ( $\text{LiMoN}_2$ ): the first metallic layered nitride, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, p. 928.



V. Pralong

**Valérie PRALONG\***, directrice de recherche au CNRS, **Evan ADAMCZYK**, docteur (2016-19), **Emmanuel ANGER**, postdoctorant (2016-19), **Maria DIAZ-LOPEZ**, postdoctorante (2017-18), **Stanislawa EICHENDORFF**, assistante ingénieur (2015-17), **Mélanie FREIRE**, docteur (2014-17), **Audric NEVEU**, doctorant, et **Jennifer THUILLIER**, Assistante ingénieur (2017-18).

**Valérie Pralong a reçu le prix Recherche Chimie & Énergie 2018 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.**

\* Université de Normandie, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, Caen.

Courriel : [valerie.pralong@ensicaen.fr](mailto:valerie.pralong@ensicaen.fr)

Réservez votre journée du **mercredi 13 novembre 2019** pour participer au colloque accessible au grand public à la Maison de la Chimie.

Depuis le colloque « Chimie et Santé » organisé par la Fondation de la Maison de la Chimie en 2010, les progrès dans la connaissance du génome humain, l'essor des biotechnologies et la découverte de nouveaux médicaments issus de la meilleure compréhension du vivant ont été des vecteurs d'innovation médicale qui ont ouvert la voie à des progrès thérapeutiques majeurs. Les solutions thérapeutiques à venir seront de plus en plus ciblées et permettront une approche intégrée, allant du diagnostic à un suivi personnalisé, en passant par l'adaptation fine du traitement au patient. La médecine de précision est en passe de devenir la composante majeure des thérapies qui bénéficient de nombreuses avancées technologiques dont nous avons déjà présenté des exemples dans les domaines de la biologie de synthèse et des nanotechnologies dans deux récents colloques.

Ces nouvelles façons de traiter les maladies impliquent la coopération entre les disciplines. Des experts chimistes, biologistes et médecins présenteront les résultats de la recherche publique et industrielle dans ces nouveaux domaines d'innovation médicale, pour lesquels la chimie joue un rôle majeur dans la mise au point de médicaments innovants.

Ce colloque est ouvert à un large public, avec une attention particulière aux lycéens et à leurs enseignants. Le niveau des interventions se veut accessible à tous pour permettre un large débat.

Nous vous souhaitons une passionnante exploration de ces nouveaux domaines en pleine révolution qui concernent la santé de tous.

Bernard Bigot  
Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie  
et Directeur Général de l'Organisation internationale ITCR



Fondation de la Maison de la Chimie

**INSCRIPTION GRATUITE  
ET OBLIGATOIRE**

**CONTACT : [colloque@maisondelachimie.com](mailto:colloque@maisondelachimie.com)**

Ou sur le site : <https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-nouvelles-therapies/>

Conception graphique : CB Defreins | Images : © abijim3747 - © iwanahait - © cristy Paugier - © catalin - © urias - © fresides / Adobe Stock