

N° d'ordre : 3533

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires

Discipline : Sciences Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux et Modélisation des Systèmes Energétiques

Présentée et soutenue le 09/10/2021 par :

**Khalid BELASFAR**

*Etude ab initio des nouveaux matériaux 2D comme anode pour les batteries aux ions de Lithium et aux ions de Sodium*

## JURY

Youssef EL AMRAOUI	PES	École Nationale Supérieure d'Arts et Métier, Université Moulay Ismaïl Meknés.	Président
Hamid Ez-ZAHRAOUI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	Rapporteur / Examineur
Rachid BENCHRIFA	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	Rapporteur / Examineur
Nourddine BENAYAD	PES	Faculté des Sciences Ain Chock, Université Hassan II de Casablanca.	Rapporteur / Examineur
Mohammed LOULIDI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	Examineur
Halima ZAARI	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	Invitée
Omar MOUNKACHI	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	Invité
Abdelilah BENYOUSSEF	PES	Académie Hassan II des Sciences et Techniques de Rabat.	Directeur de thèse
Abdallah EL KENZ	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	Co-Directeur de thèse

Année Universitaire : 2020/2021

# Remerciement

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi) de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat, Maroc sous la direction du Pr Abdallah EL KENZ et Pr Abdelilah BENYOUSSEF.

Je dois un grand merci à de nombreuses personnes pour leur aide précieuse pendant mes études de doctorat.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Monsieur Abdallah EL KENZ Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour ses précieux conseils et son soutien depuis les travaux théoriques jusqu'à la rédaction de la thèse. Il avait des solutions pour tous les problèmes rencontrés et une vision claire sur ma recherche. Qu'il soit aussi remercié pour sa générosité, sa disponibilité permanente et pour les discussions inspirantes qu'il m'a prodigué.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelilah BENYOUSSEF mon co-directeur de thèse, membre de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, qui fut pour moi un co-directeur attentif, généreux et disponible malgré ses nombreuses préoccupations. A son tour il avait toujours des solutions à tous les problèmes rencontrés, une vision claire sur ma recherche et n'hésitait pas à présenter ses conseils et ses orientations qui témoignent de sa compétence et de sa rigueur scientifique. C'est pour moi un privilège d'être son étudiant.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Youssef El AMRAOUI, Professeur d'enseignement supérieur de L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, de Rabat de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être président de ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Professeur Hamid Ez-ZAHRAOUY, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Professeur Rachid BENCHRIFA, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Professeur Nourddine BENAYAD, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Aïn Chock Casablanca, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur Mohammed LOUILIDI, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Halima ZAARI, Professeur assistante de la Faculté des Sciences Rabat, pour l'honneur qu'elle me fait d'être dans le jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Omar MOUNKACHI, Professeur assistant de la Faculté des Sciences Rabat, pour l'honneur qu'il me fait d'être dans le jury de thèse.

Enfin j'ai une pensée particulière pour mes parents, ma femme, et mes sœurs et toute la famille qui m'ont toujours encouragé et soutenu, et qui m'ont appris la valeur du travail et du savoir, ce dont je leur en suis chaleureusement reconnaissant.

# Résumé

Cette thèse utilise les techniques des premiers principes, principalement la méthode ab initio, pour étudier les matériaux d'anode pour les batteries aux ions de Lithium-ion et aux ions de Sodium (LIBs et NIBs,). Le premier travail c'est une étude ab initio de matériau 2D-BC<sub>3</sub> qui a été déjà synthétisé, dans ce qui suit, nous avons élaboré des travaux qui portent sur une étude de prédiction théorique des structures des monocouches XC<sub>7</sub> (X = B, Si et Ge) similaires à celle de Graphene candidats pour les LIB et les NIB. Les calculs révèlent que ces structures possèdent des résultats intéressants (comme la capacité de stockage théorique) dont certaines peuvent être utilisées pour mieux interpréter les résultats expérimentaux antérieurs. Premièrement la distribution des phonons et l'énergie de formation démontrent que les structures des monocouches XC<sub>7</sub> ont une bonne stabilité thermodynamique, deuxièmement la tension de circuit ouvert (OCV) illustre que la cellule unitaire des structures des monocouches XC<sub>7</sub> peuvent stocker un nombre intéressant des ions de Lithium et de Sodium sur leurs surfaces, ce qui a reflété positivement la capacité de stockage théorique, car on a prouvé que nos matériaux possèdent une large capacité de stockage théorique en les comparant avec d'autres matériaux 2D. Le comportement électronique de l'adsorption des ions de Lithium et de Sodium sur les deux surfaces des monocouches XC<sub>7</sub> a été étudié en calculant les énergies d'adsorption et les densités électroniques. On a prouvé que les énergies d'adsorption restent négatives avec l'augmentation du nombre des ions de Lithium et de Sodium adsorbé, ainsi les calculs des densités électroniques illustrent que les matériaux 2D-XC<sub>7</sub> ont un caractère métallique après l'adsorption des ions de Lithium et de Sodium. Finalement les études de la densité des charges et l'analyse de Bader Charge montrent que les électrons sont transférés des atomes de Lithium vers la monocouche XC<sub>7</sub> ce qui prouve la nature anodique de nos matériaux.

**Mots-clés** : Batterie, DFT, Lithium-ion, Sodium-ion, Capacité de stockage théorique, Matériau bidimensionnel, énergie d'activation.

# Abstract

This thesis uses first principles techniques, mainly the ab initio method, to study anode materials for lithium ion and sodium ion batteries (LIBs and NIBs,). The first work is an ab initio study of the 2D-BC<sub>3</sub> material which has already been synthesized, of which what follows, we have developed works which relate to a theoretical prediction study of the structures of XC<sub>7</sub> monolayers (X = B, Si and Ge) similar to that of Graphene candidates for LIBs and NIBs. Calculations reveal that these structures have interesting results (such as theoretical storage capacity) some of which can be used to better interpret previous experimental results. Firstly, the phonon distribution and formation energy demonstrate that the structures of XC<sub>7</sub> monolayers have good thermodynamic stability, secondly the open circuit voltage (OCV) illustrates that the unit cell of XC<sub>7</sub> monolayer structures can store an interesting number of Lithium-ions and Sodium-ion on their surfaces, which positively reflected the theoretical storage capacity, as our materials have been proven to have a large theoretical storage capacity by comparing with other 2D materials. The electronic behavior of the adsorption of Lithium and Sodium ions on the surfaces of the XC<sub>7</sub> monolayers was studied by calculating the adsorption energies and electron densities. It has been proven that the adsorption energies remain negative with the increase in the number of Lithium-ion and Sodium-ions adsorbed, thus the calculations of the electron densities illustrate that the 2D-XC<sub>7</sub> materials have a metallic character after the adsorption of the Lithium-ions and Sodium-ions. Finally, charge density studies and Bader Charge analysis show that electrons are transferred from Lithium atoms to the XC<sub>7</sub> monolayer, which proves the anodic nature of our materials.

**Keywords:** Battery, DFT, Lithium-ion, Sodium-ion, Theoretical Storage Capacity, 2D material, activation energy.

# TABLE DES MATIERES

Remerciement	0
Résumé	3
Abstract	4
Introduction et contexte	8
Partie I : Généralités	10
1 Chapitre I : Batteries au Lithium et au Sodium ionique	11
1.1 Introduction	11
1.2 Principes de fonctionnement des batteries ioniques	17
1.3 Électrolyte	24
1.3.1 Électrolyte liquide organique	25
1.3.2 Liquides ioniques	26
1.3.3 Électrolyte inorganique à l'état solide	27
1.3.4 Electrolyte solide bêta-alumine (BASE)	29
1.3.5 Electrolyte NASICON	30
1.3.6 Electrolyte inorganique à base de sulfure	32
1.4 Cathodes	37
1.5 Anodes	40
1.5.1 Matériaux à base de carbone	41
1.5.2 Phosphates, Oxydes et Sulfures de métaux de transition à faible potentiel	43
1.5.3 Matériaux à base d'alliages	44
2 Chapitre II : Contexte des propriétés à étudier	47
2.1 Développement récent des techniques de calcul	47
2.1.1 La méthode NudgedElastic Band (NEB)	47
2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	51
2.2 Contexte des propriétés à étudier	53
2.2.1 Diffusion ionique	55
2.2.2 Stabilité de la phase thermodynamique	55
2.2.3 Courbes de tension moyenne dérivées des énergies totales DFT	57
Partie II : Études ab-initio des matériaux bidimensionnels comme anodes pour les LIB et les NIB	59
1 CHAPITRE I : La monocouche BC <sub>3</sub> comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion	60
1.1 Introduction	60

1.2	Détails de calcul	62
1.3	Résultats et discussions	63
1.3.1	Structure et stabilité de la monocouche $BC_3$	63
1.3.2	Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche $BC_3$	65
1.3.3	Diffusion d'atomes des métaux alcalins sur monocouche $BC_3$	69
1.3.4	Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche $BC_3$	71
1.4	Conclusions	73
2	Chapitre II : La monocouche $BC_7$ comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion	74
2.1	Introduction	74
2.2	Détails de calcul	76
2.3	Résultats et discussions	77
2.3.1	Structure et stabilité de la monocouche $BC_7$	77
2.3.2	Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche $BC_7$	80
2.3.3	Diffusion d'atomes des métaux alcalins sur monocouche $BC_7$	85
2.3.4	Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche $BC_7$	86
2.4	Conclusions	88
3	Chapitre III : La monocouche $SiC_7$ comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion	89
3.1	Introduction	89
3.2	Détails de calcul	91
3.3	Résultats et discussions	93
3.3.1	Structure et stabilité du $SiC_7$	93
3.3.2	Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche $SiC_7$	95
3.3.3	Diffusion d'atomes des métaux alcalins sur la monocouche $SiC_7$	100
3.3.4	Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche $SiC_7$ .	101
3.4	Conclusion	103
4	Chapitre IV : La monocouche $GeC_7$ comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion	104
4.1	Introduction	104
4.2	Détails de calcul	106
4.3	Résultats et discussions	109
4.3.1	Structure, stabilité et propriétés électroniques de la monocouche $GeC_7$	109
4.3.2	Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche $GeC_7$	111

4.3.3	Diffusion des atomes de métal alcalin sur la monocouche de GeC <sub>7</sub> .	118
4.3.4	Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche GeC <sub>7</sub>	119
4.4	Conclusions	121
	Conclusions générales	122
	Références	125
	Listes de publications :	148



## Introduction et contexte

L'un des défis les plus importants de notre société est de réduire les émissions qui piègent la chaleur et d'éviter les effets néfastes du réchauffement de la planète. Un grand pas vers cet objectif a été fait récemment lors de la COP 22 à Marrakech sur les changements climatiques, où la plupart des pays du monde ont accepté de prendre des mesures pour limiter le réchauffement de la planète. De nombreux programmes de recherche et d'innovation ont été lancés dans le monde entier afin de développer des technologies alternatives et respectueuses de l'environnement pour la prochaine génération de mobilité électrique et d'applications stationnaires. Ces nouvelles technologies comprennent, entre autres, l'énergie solaire, l'énergie H<sub>2</sub>, les piles à combustible et les batteries. En particulier, des efforts considérables ont été déployés pour découvrir de nouveaux matériaux avancés susceptibles de faciliter le développement de batteries dotées de propriétés améliorées, telles qu'une plus grande autonomie, un poids et un coût réduits. Traditionnellement, le développement de nouveaux matériaux dépendait principalement de l'expérience et de l'intuition du chercheur et était entrepris dans des laboratoires expérimentaux. Des progrès significatifs dans les capacités de calcul et les simulations informatiques sont devenus une partie essentielle de la conception des matériaux. Dans ce contexte, les simulations atomistiques *ab initio*, c'est-à-dire les simulations qui reposent directement sur des lois physiques, peuvent donner un aperçu des processus à l'échelle atomique et électronique sans nécessiter de données expérimentales. La structure des matériaux est généralement le point de départ des simulations computationnelles, de sorte que la connaissance de la structure est fondamentale pour réaliser de telles études. Cependant, la prédiction des structures cristallines a été un défi à long terme dans les sciences physiques, principalement parce que pour chaque composition chimique, il pourrait y avoir, en principe, un nombre infini d'arrangements atomiques possibles avec un minimum local associé dans la surface d'énergie potentielle du système étudié. Récemment,

de nombreuses techniques avancées ont été proposées pour résoudre le problème de la prédiction de structure. Tout au long de ce travail, nous combinerons la prédiction de structure ab initio et les méthodes computationnelles pour étudier de nouveaux matériaux pour les systèmes de stockage d'énergie.

Dans cette thèse, les calculs des premiers principes sont utilisés pour révéler le transport et le stockage des ions Li et Na (stockage d'énergie) dans de nouveaux matériaux 2D.

# **Partie I : Généralités**

# **1 Chapitre I : Batteries au Lithium et au Sodium ionique**

## **1.1 Introduction**

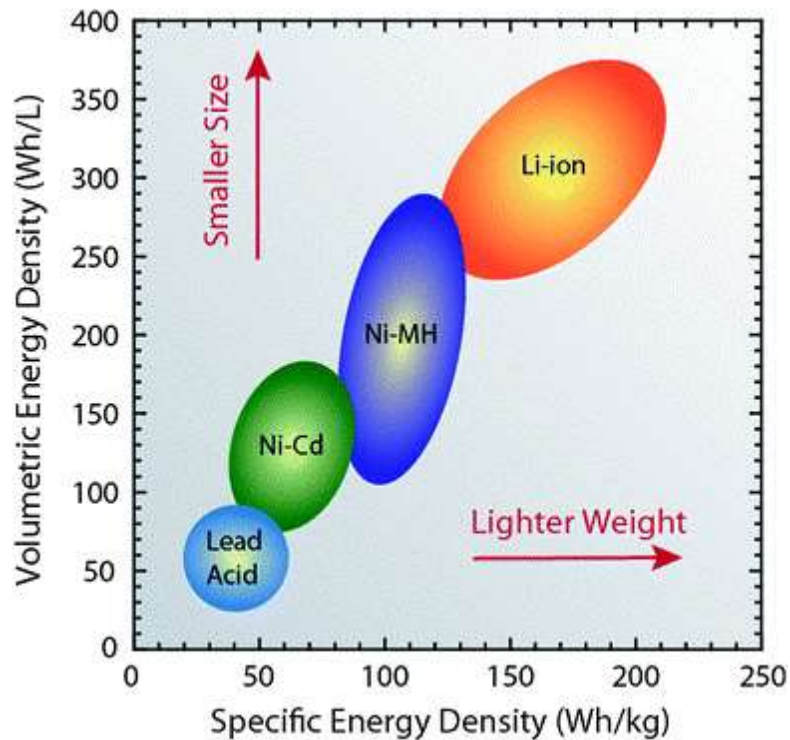
Il est maintenant presque universellement admis que les émissions gazeuses irréversibles provenant de la combustion de combustibles fossiles et de plantes dans la civilisation industrielle moderne ne sont pas seulement une pollution environnementale directe pour les villes modernes, mais créent également un réchauffement climatique avec des conséquences alarmantes telles que l'augmentation de la température et l'élévation du niveau de la mer[1, 2]. De plus, la dépendance vis-à-vis du pétrole et/ou du gaz importé crée une crise énergétique nationale et une panique sociale. Ces préoccupations concentrent à nouveau l'attention sur les initiatives nationales visant à réévaluer l'utilisation des sources d'énergie propres alternatives et le remplacement des moteurs à combustion interne par des moteurs électriques. Le rayonnement solaire (Projet NOOR), le vent et l'énergie hydraulique représentent des sources d'énergie non terminées qui sont disponibles dans le temps et dans l'espace. Ces sources sont normalement limitées par les emplacements et nécessitent des équipements de stockage d'énergie supplémentaires, qui sont accessibles pour la vie quotidienne de l'utilisation de l'électricité pour les industries et les transports. Ainsi, l'apparition des batteries devient la partie essentielle du stockage et du transport d'énergie pour toutes sortes de demandes industrielles[3, 4].

La batterie offre la portabilité de l'énergie chimique stockée avec la capacité de fournir cette énergie sous forme d'énergie électrique avec un rendement de conversion élevé et sans échappement supplémentaire de liquide ou de gaz pendant les processus d'exploitation[3, 5]. De plus, toutes sortes de sources d'énergie alternatives sont ensuite converties en énergie électrique bien adaptée au stockage sous forme d'énergie chimique dans une batterie. Avec les ressources énergétiques alternatives stationnaires, cela permet à d'autres formes de stockage

d'énergie de concurrencer les batteries, tandis que les véhicules électriques nécessitent des piles à combustible ou des batteries portables pour le stockage d'énergie. Il est donc très important de disposer d'une batterie (secondaire) peu coûteuse, sûre et rechargeable, d'une tension, d'une capacité et d'un débit élevés, en phase avec la rapidité des technologies actuelles[6, 7].

Par rapport à d'autres chimies de batterie, la chimie du Lithium fournit une puissance énergétique et une densité d'énergie beaucoup plus élevées dans les aspects gravimétriques et volumétriques. La capacité de stockage d'énergie plus élevée sont des caractéristiques clés du système de batterie Li-ion[8, 9] pour une puissance et une densité d'énergie attrayantes par rapport au Nickel-Cadmium (Ni-Cd)[10], à l'hydrure de Nickel-métal (Ni-MH)[11] et batterie au Plomb-acide à régulation par soupape (batterie VRLA)[12] parfois appelée scellée au Plomb-acide (SLA), cellule de gel, ou Batterie sans entretien (Figure 1.1). De plus, de nombreuses batteries au Lithium ont un faible taux d'autodécharge et donc une durée de conservation plus longue. Le développement du système LIB a commencé au début des années 80 avec Asahi Chemicals[13] et a été commercialisé pour la première fois en 1991 par Sony Corporation pour les téléphones mobiles Kyocera[14]. Depuis son lancement, le marché des batteries au Lithium-ion est passé à environ 25 milliards de dollars en 2017 et devrait atteindre 47 milliards de dollars d'ici 2023[15]. L'évolution de la technologie des batteries au Lithium-ion, qui a permis la commercialisation des batteries rechargeables à haute densité d'énergie qui ont conquis le marché, est apparue en raison de l'introduction du Graphite comme matériau d'anode au lieu du métal Li[16, 17], et de l'utilisation des matériaux de cathode d'Oxyde de métal de transition lithié :  $\text{LiMO}_2$  (M, peut être le Titane, le Manganèse, le Cobalt, etc.)[18, 19] comme source de batterie aux ions Lithium. Le développement rapide de la technologie de l'information électronique dans le sens de la multifonction, d'une intégration élevée et d'une puissance élevée a favorisé la miniaturisation des équipements

électroniques. Les batteries Lithium-ion sont les dispositifs de stockage d'énergie idéaux pour les dispositifs biologiques / médicaux (stimulateurs cardiaques, auditifs, défibrillateurs, imagerie in vivo, etc.) et les dispositifs microélectroniques autoalimentés (microémetteurs, capteurs, actionneurs, etc.)[20, 21, 22], comme indiqué dans la Figure 1.2.



*Figure 1.1 Diagramme de la densité d'énergie spécifique et de la densité d'énergie volumétrique de divers types de batteries.*

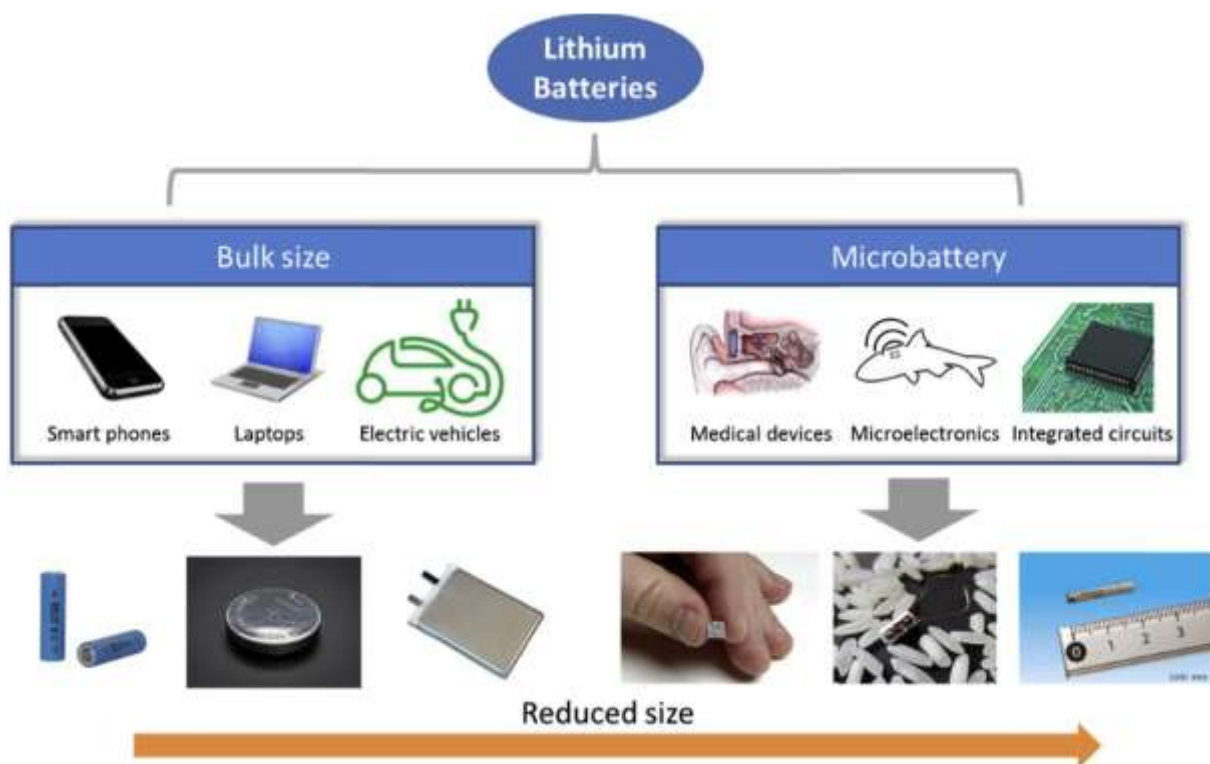
Les batteries Li-ion sont en avance sur la plupart des autres types de batteries[23].

Cependant, la demande croissante de Lithium associée à ces applications à grande échelle devrait faire grimper le prix du Lithium, affectant également les réserves, car le Lithium n'est pas un élément naturellement abondant. Alors que de nouvelles sources de Lithium sont en cours de développement et que le métal peut être recyclé une fois qu'un nombre suffisant de batteries de grande taille atteignent leurs limites, ces approches sont susceptibles d'être en retard sur la demande, entraînant de fortes hausses de prix et la volatilité

associée à court terme. Selon le calcul, la consommation mondiale de Li en 2016 était de près de 212,718 tonnes[24]. En conséquence, les ressources actuellement récupérables peuvent durer jusqu'à environ 65 ans à un taux de croissance annuel moyen de 5%, ce qui rend la mise en œuvre de ces applications difficile et coûteuse[9]. Compte tenu de la grande disponibilité et du faible coût du Sodium, les batteries à base de Sodium à température ambiante ont le potentiel de répondre aux besoins de stockage d'énergie des réseaux électriques à grande échelle. De plus, comme le Sodium est si abondant (le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre), il est le deuxième métal alcalin le plus léger et le plus petit après le Lithium, comme le montre le tableau 1.1. Les batteries à base de Sodium pourraient fournir une chimie alternative aux batteries au Lithium et pourraient devenir compétitives par rapport aux batteries Lithium-ion sur certains autres marchés. En fonction de l'abondance de matière et du potentiel d'électrode standard, les batteries au Sodium rechargeables (ou batteries au Sodium ionique, NIB, si nous suivons le terme LIB) sont une alternative idéale aux LIB, fournissant des raisons convaincantes pour l'utilisation du Sodium dans les applications de batteries à grande échelle, surtout dans un proche avenir[25, 26]. Cependant, les NIB présentent une densité d'énergie inférieure à celle des LIB, ce qui rend Na moins attractif pour l'électronique portable et les applications automobiles. Cela est dû au poids atomique plus grand (23 pour Na vs 7 pour Li), au potentiel électrochimique standard inférieur de Na (2,71 V pour Na vs 3,04 V pour Li) et au rayon ionique plus grand (1,02 Å pour Na<sup>+</sup> et 0,76 Å pour Li<sup>+</sup>). Ces dernières années, avec le développement rapide de nouvelles méthodes de synthèse et de technologies de caractérisation avancées, les activités de recherche académique des NIB sont devenues de plus en plus actives. En conséquence, le nombre de publications a été multiplié par 5 (voir Figure 1.3) au cours des cinq dernières années, ce qui est également principalement attribué à l'importance stratégique des NIB avec une abondante ressource en Na par rapport aux LIB[27].

Éléments	Abondance crustale (ppm)	Rayons ioniques (Å)
Li	20	0.67
Na	23600	1.02

*Table 1.1 Comparaison de l'abondance dans la croûte terrestre et des rayons ioniques de Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>[28, 29, 30].*

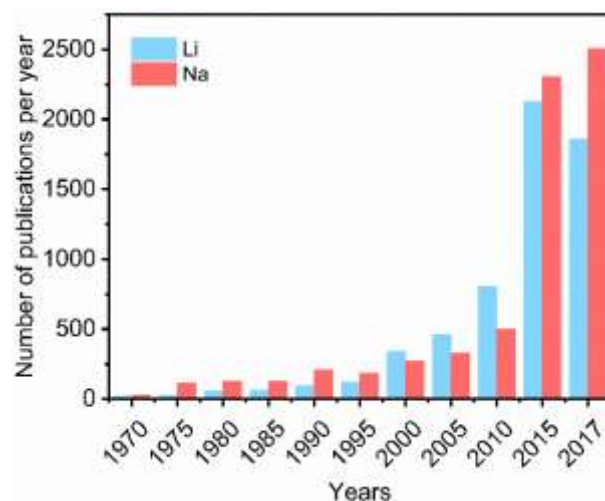


*Figure 1.2 Exemples d'applications de batteries lithium-ion et forme des cellules utilisées[31].*

En raison de la demande des densités d'énergie plus élevées utilisées dans les appareils ménagers intelligents et les applications de transport, telles que les véhicules électriques hybrides (HEV), les véhicules électriques hybrides rechargeables (PHEV) et les véhicules électriques (EV), les batteries Lithium-ion et les batteries Sodium-ion font l'objet d'une



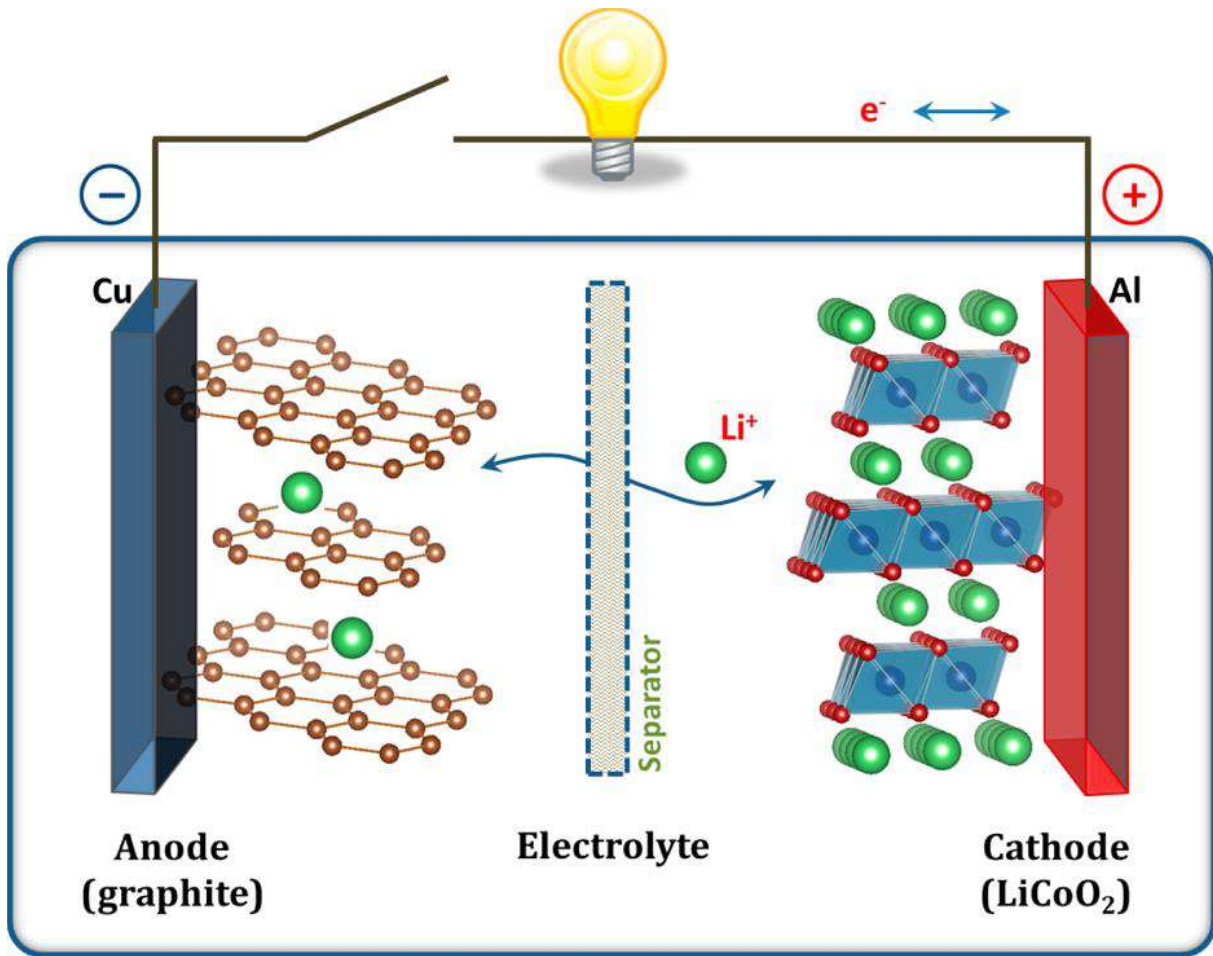
attention particulière pour obtenir de meilleures performances électrochimiques et une durée de vie plus longue. Elles sont aussi sérieusement considérées comme un moyen efficace de stockage et d'utilisation des sources d'énergie renouvelables intermittentes telles que le soleil et le vent. Néanmoins, il reste plusieurs obstacles à surmonter avant que la batterie ne devienne une réalité pratique et commerciale. Selon la chimie de la cellule, ces obstacles comprennent une durée de vie insuffisante et la nécessité de découvrir de nouveaux matériaux pour les électrodes positives (et surtout négatives) afin d'améliorer les performances. Les recherches sur les batteries Lithium-ion et Sodium-ion ont considérablement augmenté au cours des dernières années et des efforts sont déployés pour surmonter ces obstacles et rendre possible cette technologie émergente de stockage de l'énergie dans les prochaines années. Coût, sécurité, durée de vie, énergie et puissance sont quelques-uns des principaux problèmes liés à l'adoption réussie de la technologie ionique au Lithium et au Sodium pour le stockage de l'énergie électrique dans les transports et les installations fixes. Pour le stockage de l'énergie électrique dans les transports et les applications stationnaires. Ces paramètres sont à leur tour associés aux matériaux d'électrode (anode et cathode) et d'électrolyte utilisés.



**Figure 1.3** *Évolution comparative du nombre de publications par an pour les batteries au Lithium et au Sodium[32].*

## 1.2 Principes de fonctionnement des batteries ioniques

Une batterie est constituée d'une ou plusieurs cellules électrochimiques interconnectées, chacune d'entre elles générant un courant à une tension pendant un temps  $\Delta t$ . Le courant de sortie  $I$  généré par l'énergie stockée dans une batterie peut être augmenté en agrandissant la surface des électrodes ou en connectant des cellules en parallèle, ce qui permet d'obtenir une puissance souhaitée  $P = IV$  avec  $V$  est la tension de sortie[20]. Une cellule électrochimique est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. L'électrolyte peut être une phase liquide ou solide. Les électrodes solides séparées par un électrolyte liquide ou solide sont reliées à la charge électrique de l'extérieur, divisées par un séparateur à perméation d'électrolyte au milieu de la cellule intérieure. L'électrolyte effectue une réaction chimique entre l'anode et la cathode pour conduire la diffusion ionique, mais il entrave la conduction électronique interne et oblige donc les électrons à passer par un circuit externe pour faire fonctionner l'ensemble de la pile, comme le montre la Figure 1.4. Il s'agit d'une illustration schématique du fonctionnement d'une batterie Lithium-ion. Comme la mobilité des ions dans l'électrolyte est beaucoup plus faible que la conductivité électronique dans le métal, la batterie comporte une grande surface d'électrodes séparées par un électrolyte mince. Le collecteur de courant métallique transfère le courant électrique du centre redox de l'électrode au circuit externe. Une batterie rechargeable signifie que la réaction chimique entre les deux électrodes pourrait être réversible en plusieurs milliers de cycles.



*Figure 1.4 Illustration schématique de la batterie Li-ion commerciale (électrolyte  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}^+/\text{graphite}$ )[20].*

Pendant le processus de charge et de décharge, une résistance interne de la batterie  $R_b$  au courant ionique  $I_i = I$  réduit la tension de décharge  $V_{\text{dis}}$  de la tension en circuit ouvert  $V_{\text{oc}}$  par une perte de tension  $\eta = I_{\text{dis}} R_b$ . Et elle augmente la tension  $V_{\text{ch}}$  nécessaire à la réaction chimique de charge par une surtension  $\eta = I_{\text{dis}} R_b$  :

$$V_{\text{dis}} = V_{\text{oc}} - \eta(q, I_{\text{dis}}) \quad (1.1)$$

$$V_{\text{ch}} = V_{\text{oc}} + \eta(q, I_{\text{ch}}) \quad (1.2)$$

où  $q$  représente l'état de charge. Le pourcentage d'efficacité d'une cellule pour stocker de l'énergie à un courant  $I$  fixe s'exprime comme suit

$$\frac{\int_0^Q V_{dis}(q) dq}{\int_0^Q V_{ch}(q) dq} \times 100 \quad (1.3)$$

$$Q = \int_0^{\Delta t} I dt = \int_0^Q dq \quad (1.4)$$

où  $Q$  est la charge totale par unité de poids ( $\text{Ah kg}^{-1}$ ) ou par unité de volume ( $\text{Ah L}^{-1}$ ) transférée par le courant  $I = dq/dt$  lors de la décharge ou de la charge.  $Q$  dépend de  $I$  parce que le taux de transfert des ions à travers les interfaces de l'électrode et de l'électrolyte devient une diffusion limitée à des courants élevés. Aux taux de charge et de décharge élevés, la perte par diffusion limitée des résidus d'ions Lithium dans le matériau de l'électrode représente la perte réversible de capacité. Cependant, les changements de volume de l'électrode, la chimie de l'électrolyte et la décomposition de l'électrode pendant les cycles de charge et de décharge peuvent entraîner une perte irréversible de capacité. La réaction chimique électrode-électrolyte conduit à la formation irréversible de la couche passivante d'interphase d'électrolyte solide (SEI) sur l'électrode[33]. Pendant le processus de charge initial de la batterie, celle-ci est en état de décharge. Cette réaction chimique est différente de l'atténuation irréversible de la capacité qui peut se produire pendant le processus de cyclage. Le pourcentage d'efficacité coulombienne d'un cycle unique associé à une atténuation de la capacité est le suivant :

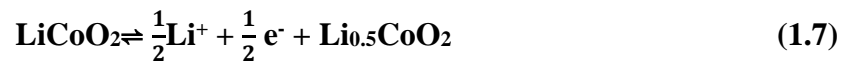
$$\frac{Q_{dis}}{Q_{ch}} \times 100 \quad (1.5)$$

La durée de vie d'une batterie est le nombre de cycles jusqu'à ce que la capacité diminue à 80% de sa valeur réversible initiale. Les indices de performance supplémentaires d'une pile rechargeable, à part le coût et la sécurité, sont la densité (spécifique et volumétrique) de

l'énergie stockée, sa puissance de sortie  $P(q) = V(q) I_{\text{dis}}$  pour un courant de décharge donné et sa durée de vie. L'énergie disponible stockée dans une cellule complètement chargée dépend du courant de décharge  $I_{\text{dis}}$  et peut être obtenue en mesurant le temps  $\Delta t(I_{\text{dis}})$  pour sa décharge complète à une constante  $I_{\text{dis}} = dq/dt$  :

$$\text{Energy} = \int_0^{\Delta t} \mathbf{IV}(\mathbf{t})d\mathbf{t} = \int_0^Q \mathbf{V}(\mathbf{q})d\mathbf{q} \quad (1.6)$$

La densité énergétique gravimétrique ( $\text{Wh kg}^{-1}$  ou  $\text{mWh g}^{-1}$ ) dépend de  $I_{\text{dis}}$  par l'intermédiaire de  $Q(I_{\text{dis}})$ . La densité de tassement est une mesure de la fraction volumique des particules actives dans un cylindre après "tassement", c'est-à-dire de la densité de tassement des particules actives de l'électrode. En ce qui concerne le principe de fonctionnement des batteries ioniques, dans le cas des batteries Lithium-ion, la principale réaction de la batterie est un cycle réversible d'insertion/désinsertion du Lithium-ion entre deux couches de composés. Afin d'assurer la stabilité anodique du matériau cathodique et des solutions électrolytiques, les réactions de la cathode sont les suivantes :



Le potentiel de coupure du  $\text{LiCoO}_2$  était de 4,2 V (par rapport à  $\text{Li/Li}^+$ ), ce qui signifie que seulement la moitié environ de la capacité théorique de la cathode était extraite dans la réaction de transition de phase de premier ordre entre  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ , soit environ 140  $\text{mAh g}^{-1}$ [34]. Comme mentionné ci-dessus, la source de Lithium dans les batteries Li-ion provient des matériaux de la cathode. Les matériaux cathodiques ont une très longue durée de vie et d'excellentes performances de sécurité dans les batteries Li-ion. Le premier processus des cellules est toujours en charge, à savoir l'oxydation et la délithiation du  $\text{LiCoO}_2$  parallèlement à la réduction et à la lithiation du graphite[35]. Le Lithium s'intercale de

manière réversible avec le Graphite pour former du  $\text{LiC}_6$  comme produit final selon la réaction suivante :

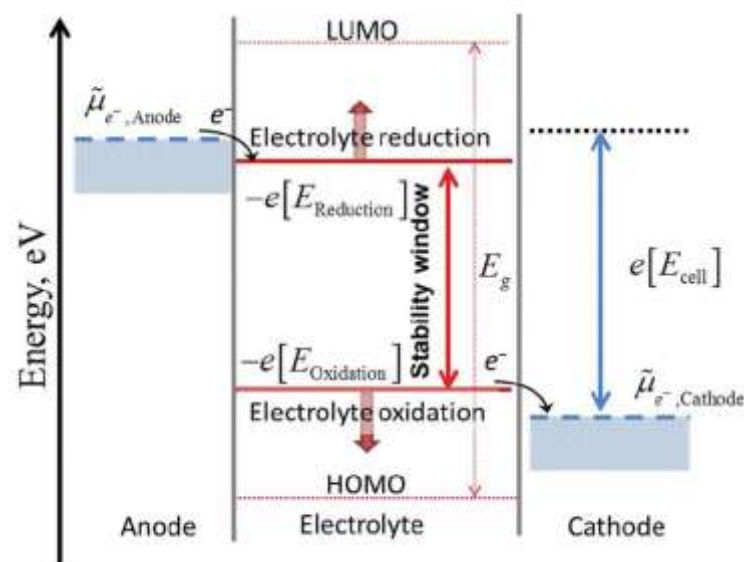


Quand la batterie se décharge, l'électrode négative (anode) émet des électrons qui passent par le fil et sont absorbées par l'électrode positive (cathode). Ce mouvement d'électrons constitue un courant électrique qui peut être ensuite transformé pour faire tourner un moteur ou faire fonctionner un appareil électronique. Pour équilibrer cet échange d'électrons, un échange d'ions positifs s'effectue entre les deux électrodes via l'électrolyte. Quand la batterie est en phase de recharge, avec un apport extérieur d'électricité, les mouvements sont inversés. La capacité de la matrice d'oxyde est limitée par la plage de solution solide réversible du Li dans la structure de la matrice cathodique et agit sur l'énergie redox d'un seul cation de métal de transition. À la première charge, une couche passive se forme sur l'anode, et dans la couche d'interphase d'électrolyte solide (SEI) perméable aux ions Li formée sur l'anode, la perte irréversible de la cathode réduit encore la capacité. Néanmoins, les batteries rechargeables ont atteint plus de 30 000 cycles sûrs à un taux acceptable, ce qui équivaut à 10 ans de service[20]. Par conséquent, le défi fondamental pour les chimistes et les ingénieurs en électrochimie est de développer une stratégie permettant de maintenir cette durée de vie de cycle à un taux acceptable dans une batterie sûre et abordable que la stratégie actuelle est capable d'atteindre avec une plus grande densité énergétique. D'après l'équation (1.6), l'énergie stockée est le produit de la tension moyenne  $\langle V(q) \rangle$  et de la capacité  $Q(I)$ . La tension en circuit ouvert d'une cellule est la différence entre les potentiels électrochimiques  $\mu_A$  et  $\mu_C$  de l'anode et cathode :

$$V_{oc} = (\mu_A - \mu_C)/e \leq E_g \quad (1.9)$$

Cette tension est limitée soit par la " fenêtre " de l'électrolyte, soit par le sommet des bandes anioniques-p de la cathode. La fenêtre de l'électrolyte, illustrée dans les Figures 1.5, est l'écart énergétique entre ses orbitales moléculaires les plus basses inoccupées et les plus hautes occupées (LUMO et HOMO) d'un électrolyte liquide ou le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence d'un électrolyte solide. Comme l'illustre la figure 1.5, lorsque le  $\mu_A$  d'une anode se trouve au-dessus du LUMO de l'électrolyte, il réduit l'électrolyte à moins que la réaction anode-électrolyte ne soit bloquée par la formation d'une couche SEI passivante; de même, un  $\mu_C$  situé sous l'HOMO oxyde l'électrolyte à moins que la réaction ne soit bloquée par une couche SEI. La densité énergétique d'une cellule de batterie est  $\Delta V_{oc}$ ;  $\Delta$  est la capacité de transfert de charge réversible par unité de poids ( $Ah\ g^{-1}$ ) entre l'anode et la cathode.  $\Delta$  diminue avec le taux de charge ou de décharge, c'est-à-dire l'amplitude du courant électronique dans le circuit externe, qui doit correspondre au courant ionique interne à l'intérieur de la batterie[36]. Étant donné que la densité de courant ionique de l'électrolyte et de l'électrode, y compris le taux de transfert d'ions entre l'interface électrode/électrolyte, est bien inférieure à la densité de courant électronique, vu que l'électrode et l'électrolyte ont une plus grande surface et une plus petite épaisseur. Cependant, à des densités de courant élevées, la distribution de charge au niveau d'une électrode et/ou d'une interface électrode / électrolyte est trop lente pour atteindre l'équilibre c'est pourquoi la capacité de la batterie réversible diminue avec l'augmentation de la densité de courant, et c'est pourquoi cette perte de capacité est récupérée en réduisant le taux de charge et/ou de décharge. Considérant l'anode de Graphite comme l'exemple représentatif des LIB commerciaux actuels, alors que la tension de fonctionnement du Graphite proche de celle de  $Li/Li^+$  est intéressante pour maximiser l'énergie de la cellule, la position de son potentiel électrochimique au-dessus du LUMO de l'électrolyte, tel que le  $LiPF_6$  dans l'électrolyte 1,1-carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diéthyle (DEC), [37] entraîne une réduction de l'électrolyte à la surface du Graphite en raison

du transfert d'électrons de l'anode en Graphite au LUMO des solvants organiques (EC et DEC) dans l'électrolyte[36]. La réaction a formé une couche d'interface d'électrolyte solide (SEI) sur la surface du Graphite. Bien que la couche SEI formée par cette réaction initiale agisse comme une barrière pour le transfert ultérieur d'électrons de l'anode vers le LUMO de l'électrolyte, la difficulté de diffusion des ions Lithium à travers la couche SEI conduit au dépôt de Lithium métallique sur le Graphite, en particulier pour la charge rapide à basse température. Après le dépôt de Lithium, la formation de dendrites et le court-circuit interne à travers le séparateur peuvent constituer un risque pour la sécurité de la pile pendant plusieurs cycles. Bien que ce ne soit pas un problème sérieux pour les petites batteries utilisées dans les appareils portables, il peut être fatal pour les grosses batteries nécessaires pour les applications d'expédition et de stockage fixe. De plus, bien que la diffusivité des ions Lithium soit fortement parallèle au plan du Graphène, la diffusion lente des ions Lithium le long du joint de grain à l'intérieur du plan du Graphène réduit le taux de capacité du Graphite et conduit à la formation de dendrite[38].



**Figure 1.5** Illustration schématique des limites de potentiel négatif et positif pour la stabilité de l'électrolyte, et des niveaux d'énergie d'HOMO et LUMO[39].



Par conséquent, pour les batteries à ions Sodium, dans le même cas, une fois la fenêtre d'électrolyte est déterminée, il est nécessaire de concevoir des électrodes à haute capacité dont le potentiel anodique  $\mu_A$  et le potentiel cathodique  $\mu_C$  correspondent aux LUMO et HOMO de l'électrolyte. Le Li ou le Na élémentaire serait l'anode idéale, mais le  $\mu_A$  du Li ou du Na est plus élevé que le LUMO des électrolytes non aqueux connus. Il est donc possible d'utiliser les métaux de Lithium et de Sodium comme anodes car la couche de passivation SEI est formée. La couche SEI permet l'utilisation de Li et Na comme anodes dans une semi-pile pour obtenir le  $\mu_A$  ou le  $\mu_C$  d'une électrode fonctionnelle par rapport au niveau d'énergie de  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). Cependant, lors de cycles répétés de charge et de décharge, la fracture de la couche SEI dans la zone sélectionnée peut conduire à la formation de dendrites, qui peuvent se développer dans l'électrolyte et provoquer un court-circuit de la batterie, avec des conséquences dangereuses. Par conséquent, nous devons concevoir soit (1) une anode avec un  $\mu_A$  adapté au LUMO de l'électrolyte ainsi qu'une cathode avec un  $\mu_C$  adapté à l'HOMO de l'électrolyte, soit (2) une couche de passivation SEI stable qui se rétablit rapidement lorsqu'elle est brisée par les changements de volume de l'électrode qui se produisent dans un cycle de charge/décharge. La couche SEI doit également permettre un transfert rapide des ions Li ou Na entre l'électrode et l'électrolyte sans bloquer le transfert d'électrons entre la particule active et le collecteur de courant. En résumé, les formidables défis pour le développeur d'une batterie rechargeable Li et Na pour le marché de masse potentiel des véhicules électriques sont liés au choix des matériaux et à la conception des composants des électrolytes et des électrodes.

### 1.3 Électrolyte

En plus d'une grande fenêtre chimique  $E_g$ , l'électrolyte doit satisfaire plusieurs exigences supplémentaires telles que :[36]

- L'électrolyte doit être un conducteur d'ions alcalins considérable. Une conductivité des ions alcalins  $\sigma > 10^{-4}$  S/cm est requise pendant tout le processus de fonctionnement de la batterie.
- L'électrolyte doit être un isolant électronique. Une conductivité électronique  $\sigma_e < 10^{-10}$  S/cm.
- À l'exception des ions alcalins, le reste du squelette ionique doit rester stable. Cela signifie que dans l'électrolyte, la contribution de tous les déplacements d'ions est constituée de tous les ions alcalins en mouvement qui maintiennent le squelette solide de l'électrolyte presque fixe.
- Lorsque le volume de l'électrode change pendant le processus de charge/décharge, l'interface électrode/électrolyte reste à peu près inchangée pendant le processus de cyclage.
- La stabilité électrochimique entre les électrodes et l'électrolyte solide est nécessaire pour former rapidement une couche d'interface électrolyte solide (SEI) passivante et stable, car le potentiel de l'électrode se situe en dehors de la fenêtre de l'électrolyte.
- Matériaux sûrs, c'est-à-dire ininflammables et non explosifs en cas de court-circuit.
- Faible toxicité et faible coût.

### 1.3.1 Électrolyte liquide organique

En général, les électrolytes sont conçus pour des applications de batterie spécifiques et présentent une conductivité ionique et une isolation électrique considérables. Les carbonates sont des liquides organiques qui sont à la base de la plupart des électrolytes que l'on trouve aujourd'hui dans les batteries commerciales[40, 41]. Leur niveau HOMO est d'environ 4,7 eV et leur LUMO d'environ 1,0 eV[42, 43]. En outre, leur viscosité est relativement faible, ce qui entraîne de faibles énergies d'activation pour le transport des ions Li et Na. Par conséquent,

les électrolytes les plus couramment utilisés sont des carbonates ou des mélanges de carbonates composés d'une ou plusieurs des substances suivantes : carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diéthyle (DEC), carbonate de diméthyle (DMC) ou carbonate d'éthyle (EMC)[44]. Cependant, les solvants à base de carbonate sont donc hautement inflammables avec des points de flamme inférieurs à 30°C. En outre, le sel préféré, LiPF<sub>6</sub>, dans l'électrolyte liquide pour les LIB, peut subir une décomposition autocatalytique en LiF et PF<sub>5</sub>. Et le PF<sub>5</sub> réagit de manière irréversible avec toute eau présente ( $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{PF}_3\text{O} + 2\text{HF}$ ) et, au-delà de 60 °C dans l'électrolyte carbonaté[37]. Ces réactions peuvent dégrader les batteries et entraîner des problèmes de sécurité. Au cours des dernières années, de nombreuses recherches sur les batteries se sont concentrées sur les systèmes à électrolyte liquide organique. Bien que l'électrolyte liquide présente les avantages d'une conductivité élevée et d'une bonne mouillabilité de la surface des électrodes, il présente souvent les problèmes d'une stabilité électrochimique et thermique insuffisante, d'une faible sélectivité ionique et d'une sécurité médiocre. Les formulations d'électrolytes les plus courantes pour les NIB utilisent soit NaPF<sub>6</sub> soit NaClO<sub>4</sub> comme sels efficaces dans les solvants carbonatés, en particulier dans le carbonate de propylène (PC)[45]. Malheureusement, les anodes métalliques de sodium se corrodent pour former des dendrites en présence des électrolytes organiques les plus couramment utilisés, plutôt que de former une interphase d'électrolyte solide (SEI) stable.

### **1.3.2 Liquides ioniques**

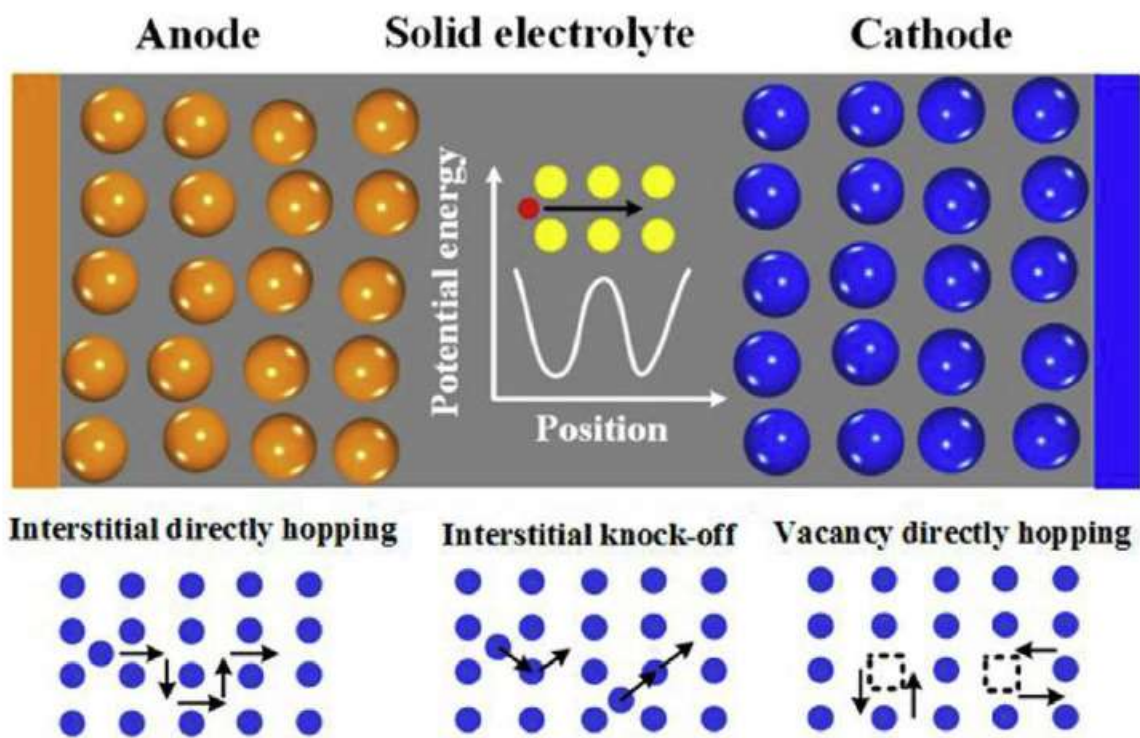
Les liquides ioniques à température ambiante (RTIL)[46, 47] ont récemment été considérés comme un électrolyte alternatif aux batteries Lithium-ion en raison de plusieurs avantages par rapport aux électrolytes carbonatés, tels qu'un potentiel d'oxydation élevé (~5,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li), l'inflammabilité, une faible pression de vapeur, une meilleure stabilité thermique, une faible

toxicité et une solubilité élevée du Lithium. Malheureusement, ils ont une viscosité plus élevée que les électrolytes carbonates, ce qui réduit la conductivité ionique. Les liquides ioniques à base de cations imidazoline se trouvent avec une viscosité plus faible et une solubilité plus élevée des sels de Lithium à température ambiante, ce qui semble un bon choix pour les LIB. Cependant, ces liquides ioniques ont une faible stabilité à des tensions inférieures à 1,1 V,[48] de sorte que des additifs tels que EC ou VC doivent être ajoutés pour introduire une couche SEI stable sur une anode de carbone. Une autre approche pour augmenter la conductivité des ions Li consiste à ajouter un carbonate liquide à un liquide ionique, avec la concentration appropriée qui conserve l'inflammabilité du liquide ionique[49]. En utilisant cette stratégie, il est également possible d'augmenter la tension d'oxydation (énergie HOMO inférieure) de l'électrolyte mixte à partir de carbonate. Malgré des recherches approfondies, aucun RTIL n'a été introduit dans les batteries haute puissance.

### **1.3.3 Électrolyte inorganique à l'état solide**

L'électrolyte solide en céramique inorganique/verre-céramique est composé d'une structure squelette stable localement symétrique et d'ions en mouvement à l'intérieur. Les ions en mouvement peuvent sauter d'une position à la position adjacente dans le squelette par le biais du mouvement des défauts ponctuels (figure 1.6) et générer une conduction ionique. Par conséquent, la conductivité ionique de l'électrolyte solide inorganique est étroitement liée au nombre d'ions de flux ou de lacunes, aux sites de saut ou aux lacunes disponibles et à la barrière énergétique du saut[50]. Les ions de flux étant activés à des températures plus élevées, les phases céramiques et vitrocéramiques présentent des processus d'activation thermique de type Arrhenius. Il est souligné que même dans le même matériau d'électrolyte polycristallin, la conductivité ionique changera avec la différence de la limite de grain en raison de la différence de l'environnement de défaut local. Cette section traite principalement des composés électrolytes inorganiques à base de sulfure et d'oxyde pour les NIB, et compare

la conductivité ionique globale entre différents matériaux électrolytes, plutôt que la conductivité ionique d'une seule particule ou d'un seul joint de grain. Les principales propriétés requises pour les électrolytes à l'état solide sont : une conductivité ionique élevée, une résistance spécifique des électrons élevée, une stabilité électrochimique avec une grande largeur de fenêtre chimique, et d'autres composants tels qu'une bonne compatibilité chimique, une excellente stabilité thermique, une bonne résistance mécanique, un processus de fabrication simple, un faible coût, une intégration facile et le respect de l'environnement. Ici, nous présentons principalement trois types d'électrolyte inorganique à l'état solide pour les NIB : l'électrolyte de  $\beta$ -Alumine, le composé de type NASICON et le Thiophosphate de Sodium.



*Figure 1.6 Représentations schématiques des différents types de diffusion des ions mobiles dans l'électrolyte inorganique à l'état solide[50].*

### 1.3.4 Electrolyte solide bêta-alumine (BASE)

L'électrolyte  $\beta$ -alumine est historiquement le premier conducteur d'ion Na rapide étudié et utilisé dans les batteries commerciales sodium-soufre, en particulier à des températures élevées ( $\sim 300$  °C)[51, 52]. Il s'agit d'un composé en couches alternées de blocs de spinelle et couches conductrices. Dans la direction verticale de la structure, la conductivité de l'ion Na est presque nulle[52, 53]. Il existe deux structures cristallines distinctes : l'une est la phase  $\beta$ -alumine ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , symétrie hexagonale :  $P_{63}/mmc$  avec des constantes de réseau  $a = 0,559$  nm,  $c = 2,261$  nm) et l'autre est en phase  $\beta''$ -alumine ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ , symétrie rhomboédrique :  $R_3m$  avec des constantes de réseau  $a = 0,560$  nm,  $c = 3,395$  nm),[54] comme le montrent les figures 1.7 (a) et 1.7 (b). Par rapport à la  $\beta$ -alumine hexagonale, la phase  $\beta''$ -alumine rhomboédrique présente une conductivité ionique Na plus élevée en raison de sa concentration plus importante en ions Na dans le plan de conduction et de sa cellule unitaire plus grande (0,5 fois plus longue dans l'axe  $c$  que celle de la phase  $\beta$ -alumine)[55]. Il est rapporté que le monocristal de  $\beta''$ -alumine possède une conductivité ionique Na extrêmement élevée de  $1 \text{ S cm}^{-1}$  à  $300$  °C, ce qui est 4 fois supérieur à celle de sa phase polycristalline ( $0,22\text{-}0,35 \text{ S cm}^{-1}$  à  $300$  °C, mais seulement  $2,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante)[56].

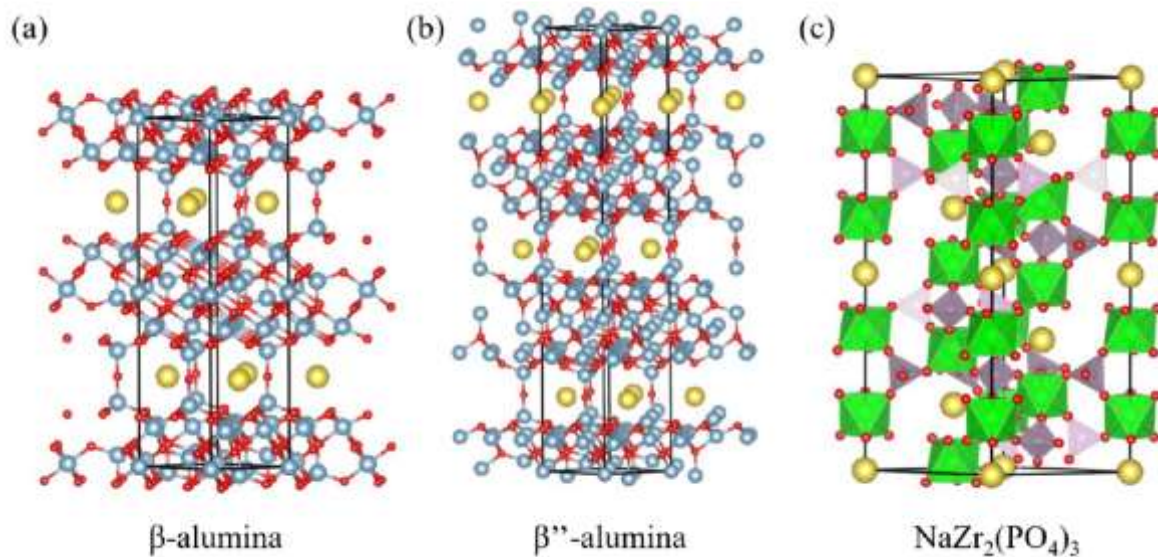
Cependant, la fabrication du monocristal de  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  hautement conducteur est trop coûteuse lors de la fabrication industrielle. D'autre part, seule la structure polycristalline de la  $\beta''$ -alumine est synthétisée à haute température de frittage ( $1200\text{-}1500$  °C), par combustion en solution et par des méthodes sol-gel[56, 55, 57]. Il est toujours difficile d'obtenir un monocristal et des produits purs de polycristaux de  $\beta''$ -alumine, car la  $\beta''$ -alumine synthétisée est souvent mélangée à la phase  $\beta$ -alumine. De plus, la phase  $\text{NaAlO}_2$  restante accumulée dans les limites des grains de  $\beta''$ -alumine, rend le produit polycristallin sensible à l'attaque de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère, diminuant sa stabilité chimique dans l'air[52]. La faible stabilité chimique, le mélange  $\beta/\beta''$ -alumine et la conduction ionique 2D Na entravent

l'application de la  $\beta$ -alumine dans les NIB à l'état solide, et C'est pourquoi les recherches actuelles se concentrent sur l'électrolyte de type NASICON.

### 1.3.5 Electrolyte NASICON

NASICON (NA Super Ion CONductor) est un électrolyte à base d'oxyde avec des tunnels 3D appropriés pour la migration des ions Na, surmontant les restrictions de l'électrolyte  $\beta$ -Alumina en matière de diffusion 2D[58, 59]. La forte structure covalente de NASICON favorise sa grande stabilité thermique et chimique. Goodenough, Hong et autres ont été les premiers à signaler le composé NASICON,  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ , appelé NZSP), qui est une solution solide entre  $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [60, 61] La figure 1.7(c) montre la structure prototypique de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  qui consiste en une structure d'oxyde rigide d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  et de tétraèdres  $\text{PO}_4$  partagés en coin. Le terme NASICON est désormais utilisé pour décrire une structure cristalline spéciale dont la formule de composition générale est  $\text{AMP}_3\text{O}_{12}$ , où le site A peut être occupé par des cations monovalents (par exemple  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), des cations divalents (par exemple  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), des cations trivalents (par exemple  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) et des cations tétravalents (par exemple  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ). Et les sites M peuvent être occupés par des cations divalents (par exemple  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), des cations trivalents (par exemple  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ), des cations tétravalents (par exemple  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) et des cations pentavalents (par exemple  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ )[62]. Dans les conducteurs ioniques  $\text{NaMP}_3\text{O}_{12}$ , on trouve quelques vacances d'ions Na qui affectent grandement la quantité d'ions Na mobiles ainsi que l'interaction entre les ions Na mobiles et les atomes immobiles du squelette.

En raison de la grande différence dans l'interaction entre les ions de mouvement et les atomes du squelette, la conductivité ionique de l'électrolyte inorganique de type NASICON varie selon la composition chimique, même de plusieurs ordres de grandeur.



**Figure 1.7 Structures atomiques de (a)  $\beta$ -alumine, (b)  $\beta''$ -alumine, et de type NASICON de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Les boules jaunes représentent les atomes de Na. Dans (a) et (b), les boules bleues représentent des atomes d'Al, et les boules rouges des atomes de O. Les polyèdres verts et violets représentent les octaèdres de  $\text{ZrO}_6$  et les tétraèdres de  $\text{PO}_4$  partagés, respectivement.**

En plus des différents composants chimiques, les structures de phase spécifiques (telles que les rhomboèdres, les symétries monocliniques et orthogonales), les paramètres du réseau, la taille du goulot d'étranglement structural et la concentration en Na affectent également les conductivités des ions Na dans les électrolytes inorganiques de type NASICON [69-71][63, 64]. Il est démontré que le NASICON monoclinique est plus favorable à la migration des ions Na que la phase rhomboédrique. Plus la taille du goulot d'étranglement est grande, plus le chemin de conduction des ions Sodium est large. La concentration optimale de Sodium a été trouvée à environ 3,3 mol/l dans les électrolytes de type NASICON[63]. En outre, des compositions chimiques appropriées et des méthodes de synthèse adéquates pourraient conduire à une densité plus élevée et à une diminution supplémentaire de la résistance aux limites des grains de l'électrolyte de type NASICON. Pour le composé NZSP ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ )



de type NASICON, qui est considéré comme la référence dans les électrolytes de type NASICON, la conductivité ionique Na expérimentale est de  $6,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante et de  $0,2 \text{ S cm}^{-1}$  à 573 K[60, 61].

Contrairement à l'électrolyte sulfuré, l'électrolyte de type NASICON a du mal à former un bon contact avec les matériaux de l'électrode par traitement sous pression à froid. Par conséquent, l'instabilité des électrodes (en particulier le sodium métallique) et une résistance interfaciale élevée existent dans l'électrolyte solide de type NASICON. En outre, pour améliorer la densité d'énergie et la durée de vie des NIB, il est nécessaire de remplacer l'anode en Carbone par du Na métallique à l'avenir. Cependant, les composés NASICON ne peuvent pas être imbibés de Sodium métallique, et l'électrolyte de type NASICON conduit souvent à la formation de dendrites de Sodium à la limite des grains de l'électrolyte, ce qui entraîne un court-circuit de la cellule de la batterie[65, 66]. En outre, la faible conductivité des ions Na ( $<10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante) à l'interface électrode-électrolyte est un autre problème qui entrave considérablement l'application pratique de l'électrolyte de type NASICON dans les NIB[67].

### **1.3.6 Electrolyte inorganique à base de sulfure**

L'électrolyte inorganique à base de Sulfure est l'un des électrolytes à l'état solide les plus attrayants, car il possède une conductivité ionique Na rapide à température ambiante et nécessite une température relativement basse pour la synthèse, qui reçoit beaucoup d'attention et de recherche récemment[68]. En outre, en raison de l'électrolyte à base de Sulfure mou, le traitement de pression à froid de l'assemblage de la cellule, peut former un bon contact entre l'électrolyte à base de Sulfure et le matériau de l'électrode, améliorant encore la performance de l'interface et réduisant le coût de la production industrielle[69, 70]. Bien que les matériaux à base de Thiophosphate de Sodium aient attiré beaucoup d'attention ces dernières années en

raison de leur conductivité ionique élevée, de leur résistance négligeable aux joints de grains et de leur bonne ductilité, par rapport au Sulfure de Lithium, les conducteurs superioniques à base de Sodium sont beaucoup moins étudiés, et leurs conductivités ioniques à température ambiante sont encore très faibles. Actuellement, la recherche de conducteurs ioniques au Sodium à base de Sulfure est hautement en cours avec impatience.

Une étape passionnante dans le développement des conducteurs superioniques à base de Thiophosphate de Sodium a été la stabilisation de la phase cubique haute température de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (HT-c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , groupe spatial  $I\bar{4}3m$ ) par cristallisation à partir de l'état de vitrocéramique, qui présentait une conductivité ionique élevée de Na ( $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ). La conductivité a été encore améliorée à  $4,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  en utilisant du  $\text{Na}_2\text{S}$  de haute pureté comme précurseur[68]. Cette réussite du c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  a suscité l'intérêt théorique pour les Thiophosphates de Sodium, qui ont découvert une autre phase tétragonale du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (t- $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , groupe spatial :  $P\bar{4}2_1c$ ), qui présente une conductivité inférieure d'un ordre de grandeur à celle de la phase cubique[71] La figure 1.8(a) montre les structures cristallines cubique et tétragonale du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  dans le plan (001). Seules de petites différences structurelles existent entre les deux polymorphes de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , principalement au niveau de la distribution des cations Na, de l'orientation du tétraèdre  $\text{PS}_4^{3-}$  et des constantes de réseau. Parallèlement, le calcul des premiers principes montre que l'énergie du t- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  est inférieure de 5,51 meV/atome à celle du c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , ce qui signifie que la phase t- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  est plus stable que la phase c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  du point de vue énergétique[72].

Cependant, malgré les différences expérimentales de conductivité des ions Na entre la phase cubique et la phase tétragonale, les calculs théoriques montrent qu'en fait, les structures c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  et t- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  parfaites pristines présentent toutes deux des conductivités des ions Na extrêmement faibles[73]. Les conditions de synthèse du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  dans différentes conditions (telles que la température, les différents récipients de réaction et la masse de précurseur) ont

été systématiquement étudiées[74]. Ces résultats montrent que la stabilité du  $c\text{-Na}_3\text{PS}_4$  métastable ne peut pas être expliquée par la seule contribution de l'entropie, mais qu'elle est plus probablement induite par les précurseurs réagissant avec les tubes de Silicium. Le dopage des éléments provenant des tubes peut être incorporé dans la structure du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  ou alternativement, la hors-stoechiométrie peut être induite dans la structure par la consommation de certains précurseurs via la réaction avec les tubes. Cette dernière hypothèse est plus raisonnable, étant donné que le dopage aliovalent (par exemple, le remplacement de  $\text{P}^{5+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  dans le  $c\text{-Na}_3\text{PS}_4$ ) semble ne pas être énergétiquement favorable[73].

De nouveaux efforts ont été faits pour améliorer la conductivité ionique du Na dans le  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  cubique et pour déterminer si la différence dans le comportement de transport ionique entre la phase cubique et la phase tétragonale résulte de la différence de changement de microstructure ou de concentration de défauts. Par l'analyse de Rietveld et de la fonction de distribution des paires (PDF), la structure moyenne et la structure locale du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  préparé par deux voies de synthèse différentes (méthode du broyeur à boulets (BM) et méthode de synthèse à haute température (HT)) ont été examinées[75]. L'analyse de Rietveld a souligné que la structure moyenne du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  préparé par la méthode de broyage à billes et la méthode de synthèse à haute température était cubique et tétragonale, respectivement, tandis que l'analyse PDF a montré que les deux composés  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  présentaient la même séquence de structure tétragonale à l'échelle locale (Figure 1.8(b)). L'EIS a indiqué que la conductivité ionique élevée du  $c\text{-Na}_3\text{PS}_4$  n'avait rien à voir avec la structure cristalline, mais était liée aux défauts dans les conditions de broyage par billes[75].

Bien qu'il ait été démontré que les composés stœchiométriques  $\text{Na}_3\text{PX}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) sont de mauvais conducteurs d'ions Na, des travaux théoriques ont également suggéré que des conductivités raisonnablement élevées peuvent être réalisées par l'introduction d'interstitiels d'ions Na ou de lacunes d'ions Na pour induire un désordre dans les sous-réseaux Na[72, 73].

Une étude de calcul sur l'effet du dopage aliovalent de  $M^{4+}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) pour  $\text{P}^{5+}$  dans  $c\text{-Na}_3\text{PS}_4$  a prédit une conductivité de  $1,66 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  pour 6,25 % de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  dopé au Si, ce qui correspond à la valeur expérimentale rapportée de  $7,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [73]. En particulier, le dopage  $\text{Sn}^{4+}$  à la même concentration a contribué à une conductivité prédite beaucoup plus élevée de  $1,07 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , même si l'énergie de formation du dopant est plus élevée que celle du dopant  $\text{Si}^{4+}$ . Ces études prouvent que la présence de défauts est essentielle pour permettre une diffusion rapide des ions Na dans  $\text{Na}_3\text{PX}_4$ .

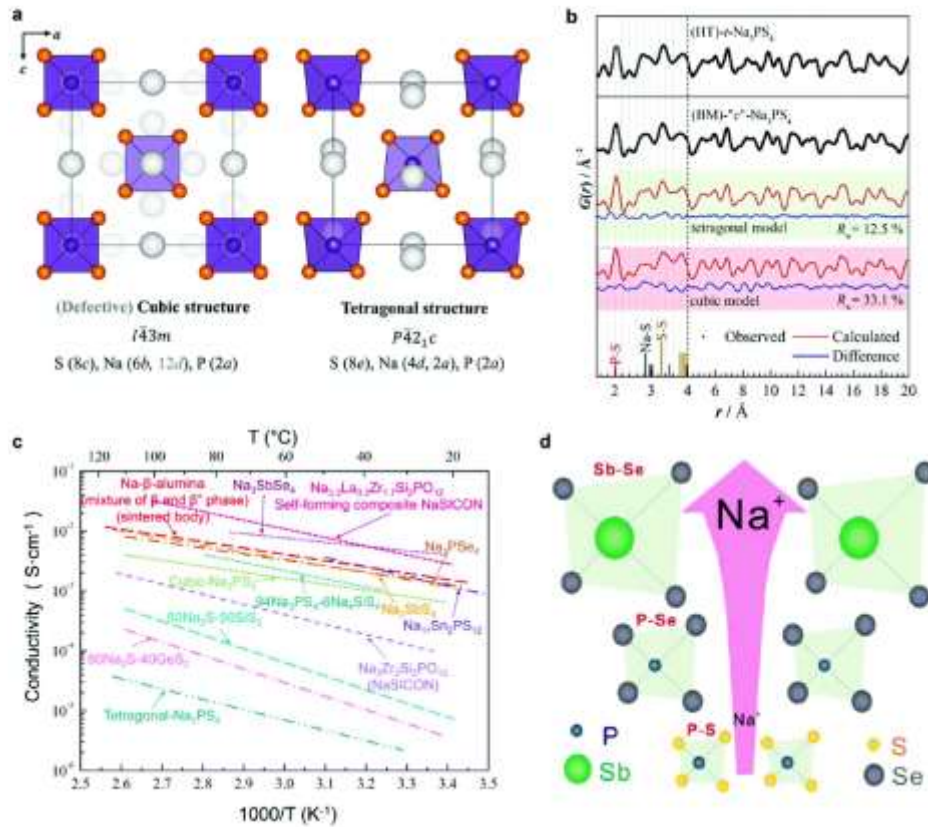


Figure 1.8 (a) Structure cristalline du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  cubique et tétragonale. La phase cubique parfaite (c'est-à-dire sans occupation supplémentaire des positions 12d) montre des tétraèdres  $\text{PS}_4^{3-}$  dans un réseau centré sur le corps. Dans la structure tétragonale, une rotation mineure des tétraèdres conduit à un déplacement des positions de Na et à un allongement du paramètre de réseau  $c$  par rapport aux constantes de réseau  $a$  et  $b$ . (b) La fonction de corrélation de van Hove  $G(r)$  obtenue expérimentalement pour HT-t- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  et BM-c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  montre qu'il n'y a pas de différence significative dans la structure locale. Le BM-c- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  a été ajusté en utilisant un modèle tétragonal, ombré en vert, et un modèle cubique, ombré en rouge. Les données expérimentales sont représentées par des points noirs. La ligne rouge dénote le modèle calculé, et le profil de différence est représenté en bleu. (c) Conductivités ioniques en fonction de la température de divers électrolytes solides à ions Na, y compris les oxydes et les sulfures. (d) Diagramme schématique de la diffusion de l'ion Na dans  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  et les phases connexes [76].

La substitution des anions par des  $\text{Se}^{2-}$  plus grands que les  $\text{S}^{2-}$  est une autre stratégie pour améliorer la conductivité des ions Na de l'électrolyte solide de Thiophosphate de Sodium. En raison de sa polarisabilité plus élevée, le remplacement de  $\text{Se}^{2-}$  par  $\text{S}^{2-}$  élargit le réseau et affaiblit l'énergie de liaison entre les ions Na mobiles et la structure anionique. Le  $\text{Na}_3\text{PSe}_4$  cubique avec une conductivité de  $1,16 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et une faible énergie d'activation de 0,21eV a été signalé pour la première fois par Zhang et al[77]. Ils ont également signalé la présence d'une vacance dans le  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  tétragonal avec une conductivité très élevée de  $3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  formée par la substitution de  $\text{Sb}^{5+}$  à  $\text{P}^{5+}$  dans le  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ [78, 79]. Le  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  est stable dans l'air sec, comme le démontre la théorie des acides et des bases durs et mous (HSAB)[78]. De plus,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  est étonnamment considéré comme ayant une bonne compatibilité avec l'anode métallique Na avec une fenêtre électrochimique élevée de 5V basée sur des mesures de voltampérométrie cyclique (CV). Néanmoins, cela doit encore être vérifié en raison de la limitation des tests à court terme de la technique CV, qui est limitée dans l'évaluation des réactions de décomposition lente dans toutes les batteries à l'état solide. Récemment, le groupe de Zhang a réussi à synthétiser du  $\text{Na}_3\text{SbSe}_4$  substitué par du Sb et du Se avec une conductivité élevée de  $3,7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et une faible énergie d'activation de 0,19eV[80]. Les conductivités de ces Thiophosphates de Sodium avant d'autres types d'électrolytes à l'état solide et l'illustration schématique du transport de l'ion Na dans le squelette cationique sont présentées dans les figures 1.8(c)et 1.8(d), respectivement.

## 1.4 Cathodes

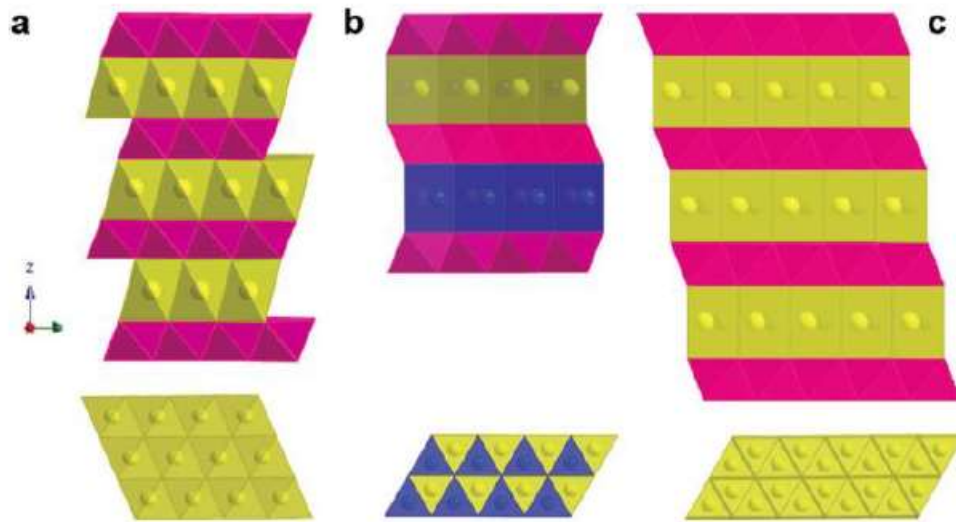
Comme pour les LIB, des matériaux cathodiques réversibles basés sur le mécanisme d'intercalation sont conçus pour une capacité élevée et une bonne cyclabilité des NIB. Ces matériaux d'électrode sont principalement classés en oxydes, polyanions tels que les

phosphates, les pyrophosphates, les fluorosulfates, les oxychlorures et les types NASICON (NA Super Ionic CONductor), et composés organiques. Ces matériaux cathodiques présentent une modification structurale minimale lors de l'intercalation des ions de Na et de Li, ce qui assure une réaction d'intercalation réversible qui maintient la longue durée de vie du cycle. Ici, nous présentons principalement les oxydes métalliques stratifiés et les composés de phosphate.

La recherche de matériaux cathodiques performants dans les systèmes stratifiés  $AMO_2$  (solutions solides de  $NaCoO_2$ ,  $NaMnO_2$ ,  $NaFeO_2$  et  $NaNiO_2$ ) a toujours été un objectif majeur[81, 82]. Ces matériaux sont mis en avant pour leur potentiel redox et leur densité énergétique élevés. Au début des années 1980, Delmas et Hagenmuller ont étudié systématiquement les oxydes stratifiés bidimensionnels[82]. Ils ont défini la structure cristalline des composés en couches en fonction des modes d'empilement des ions Na entre les couches. Les oxydes de métaux de transition sodés,  $Na_{1-x}MO_2$  (M représente le métal de transition), ont été typiquement classés en deux groupes principaux, le type O et le type P (figure 1.9), par Delmas et al[82]. Ces structures cristallines comprennent des couches octaédriques de  $MO_6$  à bords partagés prises en sandwich entre des couches d'ions Na dans lesquelles les espèces ioniques sont insérées dans des environnements octaédriques (O) ou prismatiques (P). Le nombre de phases  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $P_2$  et  $P_3$  indique le nombre de couches octaédriques ou prismatiques d'ions Na dans chaque cellule unitaire.

O représente que les ions Na occupent les sites octaédriques entourés de six oxygènes, tandis que P représente que les ions Na occupent le centre des sites prismatiques entourés de six oxygènes. La cathode représentative des NIBs est le  $MnO_2$  en couches, l'un des premiers matériaux étudiés, avec la structure  $O_3$  stable de la phase  $\alpha$   $NaMnO_2$ [83]. L'étude de ses performances électrochimiques montre que 0,8 Na peut être intercalé et désintercalé de manière réversible avec une bonne rétention de capacité, approchant une capacité de 210

$\text{mAhg}^{-1}$ [84]. Des stratégies de dopage similaires sont présentées comme  $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{P}_2\text{-Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ),  $\text{O}_3\text{-NaFeO}_2$  et  $\text{NaNiO}_2$  etc[85, 86]. Il a été démontré expérimentalement que ces matériaux sont parmi les électrodes positives les plus réalisables, similaires aux cathodes des véhicules électriques libres.



**Figure 1.9** (a) *Vue en perspective (haut) et vue de dessus de la couche (00l) de la structure  $\text{O}_3$ .* (b) *Vue en perspective (haut) et vue de dessus de la couche (00l) de la structure  $\text{P}_2$ . Les sphères jaunes sont des atomes de  $\text{Na}_1$  à faces partagées et les sphères bleues sont des atomes de  $\text{Na}_2$  à bords partagés.* (c) *Vue en perspective (haut) et vue de dessus de la couche (00l) de la structure  $\text{P}_3$ [87].*

Pour les composés Phosphates tridimensionnels, la Triphylite  $\text{NaFePO}_4$  possède un  $\text{FeO}_6$  partageant un coin, qui est connecté avec le bord  $\text{PO}_4$ [88]. Dans la structure cristalline, un canal unidimensionnel de diffusion des ions Na est clairement observé le long de l'axe b. Cependant, la synthèse directe de la Triphylite  $\text{NaFePO}_4$  est jugée si difficile que la sodiation chimique et électrochimique sont des moyens efficaces d'insérer des ions Na dans le  $\text{FePO}_4$  hétérosite (groupe spatial,  $\text{Pnma}$ ). Le  $\text{NaFePO}_4$  amorphe expérimental a présenté une capacité



de décharge élevée de  $\sim 150 \text{ mA h g}^{-1}$  mais a fonctionné à une faible tension (2,4V) avec un profil de décharge incliné[89].

Il est donc nécessaire d'inclure des atomes de Fluor hautement électro-négatifs dans le cadre covalent du polyanion pour augmenter la tension du dipôle redox réactif. Un exemple réussi est l'analogie de NASICON contenant du fluor,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ , qui est une cathode prometteuse pour les NIBs en raison de sa tension moyenne élevée de 3,9V et de son comportement monophasé prédit théoriquement avec un changement de volume négligeable pendant les processus de sodiation et de désodiation[90].

## 1.5 Anodes

Nous avons évoqué ci-dessus les situations actuelles de développement des cathodes pour les NIBs. Bien que les états redox soient complexes pendant les processus d'intercalation et de désintercalation du Sodium, avec les oxydes de métaux de transition polyvalents, les configurations rigides des cathodes conservent un changement de volume négligeable pendant tout l'état de fonctionnement, ce qui rend la conception du matériau de la cathode plus rigide et plus unitaire. Le point clé est la stabilité électrochimique et la haute tension de fonctionnement, similaire à la recherche de cathodes pour LIBs. Cependant, par rapport aux anodes actuellement utilisées dans les LIBs, la situation devient sévère pour les NIBs à cause des éléments suivants rayon ionique du Na relativement visible et plus grand que celui du Li. L'anode dans les NIBs s'avère être le point central de la recherche ces dernières années. L'optimisation de la technologie Na-ion nécessite de toute urgence l'amélioration de nouveaux matériaux et de la conception des anodes. Contrairement au Lithium métallique, le Sodium métallique ne peut pas être utilisé directement comme anode en raison de son risque pour la sécurité et de l'instabilité de la couche de passivation avec la plupart des électrolytes organiques à température ambiante. Il est donc urgent de rechercher des matériaux d'anode

appropriés avec une fenêtre de tension adéquate, une capacité réversible élevée et une structure stable pour les NIBs pendant tout le processus de fonctionnement. Les recherches actuelles sur les matériaux anodiques appropriés et prometteurs pour les NIBs peuvent être classées en trois types : (1) les matériaux à base de carbone, (2) les oxydes et les phosphates de métaux de transition, et (3) les alliages.

### **1.5.1 Matériaux à base de carbone**

Les matériaux à base de Carbone sont les matériaux anodiques les plus étudiés pour les NIBs en raison de leurs ressources naturelles abondantes et de leur reproductibilité. Leurs analogues et les propriétés correspondantes sont énumérés dans le tableau 1.2. Le Graphite, le matériau anodique commercial actuel pour les LIB,[16, 17] est électro-chimiquement moins intéressant dans les NIB, avec une faible capacité et l'irréversibilité de la mauvaise réaction entre les atomes de Na et de C, en raison de la distance inter-couche limitée (0,334 nm) du Graphite, qui a du mal à accueillir les ions Na plus grands[91]. En 2014, le Graphite expansé avec une distance intercouche élargie de 4,3Å a été signalé comme une bonne anode pour les NIBs, qui a réalisé une capacité élevée de 284 mAhg<sup>-1</sup> à une densité de courant de 20 mA g<sup>-1</sup> et a conservé 136 mAhg<sup>-1</sup> à 100 mA g<sup>-1</sup> après 1000 cycles[92]. Le mécanisme d'insertion des ions Na dans le Graphite expansé est différent de celui des autres matériaux à base de Carbone, dans lequel l'interaction entre l'atome de Na et l'atome de C est très faible, ce qui correspond davantage à l'effet régulateur de l'adsorption physique et du stockage de l'atome de Na dans le grand espace inter-couche du Graphite expansé. La plupart des ions Na s'intercalent dans la couche intermédiaire du Graphite avec l'expansion/rétraction réversible de la couche intermédiaire pendant les processus de sodiation/désodiation, ce qui est confirmé par TEM in situ[92].

Le Graphène est une couche unique d'un atome d'épaisseur d'un matériau de Carbone bidimensionnel avec une bonne stabilité chimique et une bonne conductivité électrique, qui est également trouvé utilisé dans les NIBs[93]. Wang et al ont préparé de l'oxyde de Graphène réduit (GO) par une méthode simple modifiée de Hummer, conduisant une capacité réversible de 217. 2 mAhg<sup>-1</sup> à 40 mA<sub>g</sub><sup>-1</sup> et une capacité de 95,6 mAhg<sup>-1</sup> à une densité de courant élevée de 1000 mA<sub>g</sub><sup>-1</sup>[94]. Plus important encore, les performances du Graphène peuvent être encore améliorées en concevant des structures poreuses en couches et un dopage atomique. Par exemple, un composite carbone poreux en couches/Graphène a été synthétisé, présentant une capacité élevée de 400 mAhg<sup>-1</sup> à 50 mA<sub>g</sub><sup>-1</sup> et une capacité réversible de 250 mAhg<sup>-1</sup> pendant 1000 cycles[95]. Ses excellentes performances peuvent être attribuées à sa structure poreuse unique, dans laquelle le Carbone poreux en couches favorise l'insertion des ions Sodium, et le Graphène améliore l'ensemble de la conductivité électronique. Du Graphène dopé à l'Azote[96] et au Bore[97] a également été synthétisé et a présenté des performances améliorées. Cela s'explique par le fait que ces dopages atomiques produisent normalement un grand nombre de défauts et de sites actifs, ce qui pourrait favoriser l'insertion d'ions Na.

<i>Matériaux en carbone</i>	<i>Conductivité électronique (<math>S\text{ cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Distance intercouche(nm)</i>	<i>Voltage (V <math>\text{Na}^+/\text{Na}</math>)</i>	<i><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2\text{ g}^{-1}</math>)</i>	<i>Mécanisme</i>
<i>Graphite expansé</i>	<i>100</i>	<i>0.43</i>	<i>0-0.3, 0.3-2</i>	<i>30-34</i>	<i>Insertion</i>
<i>Graphène</i>	<i><math>10^3</math> to <math>10^6</math></i>	<i>-</i>	<i>0.01-2</i>	<i>330.9</i>	<i>Adsorption</i>
<i>Carbone dur</i>	<i>10-100</i>	<i>0.39</i>	<i>0.1, 0.1-1.2</i>	<i>1272</i>	<i>Insertion entre des couches parallèles et dans des nanopores</i>
<i>Nanocouches</i>	<i>10-100</i>	<i>0.388</i>	<i>0.2, 0.2-1.2</i>	<i>196.6</i>	<i>Insertion</i>
<i>Nanosphères creuses en Carbone</i>	<i>10-100</i>	<i>0.401</i>	<i>0-1.5</i>	<i>410</i>	<i>Insertion entre les couches de graphène</i>
<i>Nanofibres dopées par N</i>	<i>-</i>	<i>0.369</i>	<i>0.01-1.5</i>	<i>81.7</i>	<i>Adsorption et réactions d'oxydoréduction</i>

*Table 1.2 Properties of Carbon-based materials and combination manners of Na ions[98, 99, 94, 92, 100].*

### **1.5.2 Phosphates, Oxydes et Sulfures de métaux de transition à faible potentiel**

Il s'agit d'une recherche importante pour l'insertion des ions Na dans les matériaux anodiques d'oxyde de métal de transition. Park et al ont rapporté le mécanisme biphasé d'insertion des ions Sodium dans le  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  de type NASICON à 2,1V[101]. Les capacités du  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dans les électrolytes non aqueux et aqueux correspondent à plus de 90% de la capacité théorique ( $133\text{ mAhg}^{-1}$ ). Comme le potentiel d'insertion/extraction des ions Na est à une valeur inférieure de la fenêtre de stabilité électrochimique avec l'électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cela fait de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  un matériau anodique attractif pour les NIBs aqueux[102]. En ce qui concerne les oxydes de Sodium et de Titane en couches, le  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a été utilisé pour la première fois comme anode pour les NIB par Senguttuvan[103]. Pendant le processus de décharge, le  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  se transforme en  $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$  à un plateau bas autour de 0,3V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) avec une capacité d'environ  $180\text{ mAhg}^{-1}$ , ce qui est le potentiel d'intercalation le plus

bas parmi les oxydes rapportés. Cependant, l'affaiblissement rapide du profil de capacité devient le principal défaut de l'oxyde de Titane et de Sodium[103].

Quant aux sulfures métalliques ( $MS_a$ ), ils sont également largement étudiés comme matériaux d'anode pour les NIBs. En général, il s'avère que l'ensemble des réactions chimiques se produit principalement en deux étapes pour l'insertion de Na dans les sulfures métalliques. Tout d'abord, les ions Na s'intercalent dans le  $MS_a$  pour former un intermédiaire ( $Na_xMS_a$ ), puis le  $Na_xMS_a$  se décompose en  $Na_2S$  et M via une réaction de conversion [104]. Cependant, ce dernier processus de réaction provoque généralement une expansion volumique importante des matériaux d'électrode pendant l'intercalation et la désintercalation des ions Na[105]. Pour résoudre ce problème, de nombreuses méthodes ont été utilisées, comme la préparation de composites  $MS_a/C$  et le contrôle de la tension de coupure[106]. Le  $MoS_2$ , un matériau stratifié typique, a été largement étudié comme matériau d'anode pour les NIB ces dernières années. Park et al ont exploré pour la première fois la capacité de stockage des ions Na du  $MoS_2$  en vrac. Cependant, seulement  $89mAhg^{-1}$  après 100 cycles ont été obtenus finalement[107]. Une approche pour améliorer la capacité spécifique est de diminuer la dimension du  $MoS_2$  en vrac à l'échelle nanométrique, comme le  $MoS_2$  à quelques couches ou même à une seule couche, qui peut soulager le changement de réseau et diminuer la barrière de diffusion pour l'intercalation des ions Na[108]. Une autre stratégie consiste à créer des hétérostructures à partir de  $MoS_2$  et d'autres matériaux stratifiés, ce qui permet d'améliorer les propriétés électrochimiques et le changement de volume total[109].

### **1.5.3 Matériaux à base d'alliages**

Les alliages se sont révélés être des matériaux d'anode pour les piles rechargeables en raison de leurs capacités théoriques beaucoup plus élevées que celles des autres anodes mentionnées. Ils présentent de fortes capacités de combinaison des ions Li pour former des phases d'alliage

riches, offrant des capacités beaucoup plus élevées que les matériaux à base de Carbone. Comme l'ont noté Chevrier et Ceder,[110] beaucoup moins de recherches ont été menées sur les matériaux d'alliage comme anodes pour les NIBs que pour leurs homologues au Lithium. Pour les NIB, le Silicium (Si) est le matériau d'alliage le plus étudié en raison de sa capacité spécifique théorique ultra élevée de  $4200 \text{ mAhg}^{-1}$ [111]. Cependant, il s'avère que le Silicium et le Germanium métalliques ne peuvent pas intercaler le Sodium à température ambiante[112]. Pour le Sn métallique, la phase finale  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  après sodiation complète dans les NIB a été démontrée expérimentalement, atteignant une capacité théorique élevée de  $847 \text{ mAhg}^{-1}$  avec une énorme expansion de volume de 420 %[113]. Le même problème est signalé pour le Sb métallique allié au Na par un changement de volume important de 293 %, entraînant une mauvaise cyclabilité à une densité de courant élevée[114] Comme indiqué ci-dessus, le principal défi pour les matériaux à base d'alliage est l'énorme expansion de volume, qui entraîne une rupture continue de ces matériaux d'anode et une forte dégradation des performances électrochimiques.

Les batteries Li-ion ont transformé l'électronique portable et joueront un rôle clé dans l'électrification des applications de transport et de réseau. Cependant, l'application à grande échelle des Li-ion souffre de difficultés dues à la rareté, à la mauvaise distribution et au coût élevé des ressources en Lithium, ce qui favorise le développement des batteries Na-ion. Bien que l'apparition des batteries Na-ion ait attiré de nombreuses recherches académiques au cours des dernières décennies, les performances insuffisantes des batteries Na-ion les éloignent de l'application étendue dans les systèmes de stockage d'énergie à grande échelle avec des cycles durables que les batteries Li-ion possèdent actuellement. Par ailleurs, contrairement au Lithium métallique, le Sodium métallique ne peut pas être utilisé directement comme anode en raison de son risque pour la sécurité et de sa couche de passivation plus instable dans la plupart des électrolytes liquides organiques à température ambiante, ce qui entraîne une

défaillance à grande échelle des batteries en raison de fuites, de réactions et d'inflammabilité. Par conséquent, il est urgent de rechercher des électrolytes solides inorganiques et des matériaux d'électrode pour les NIB avec une fenêtre de tension appropriée, une structure stable et une diffusivité rapide des ions Na avec des canaux de diffusion libres. Avec le développement de la physique de l'état solide et des méthodes de calcul, il nous est possible de mieux décrire le mécanisme des matériaux du nouvel horizon par le calcul afin d'évaluer les électrolytes solides et les électrodes prometteurs pour les NIBs avant les expériences. Comme dans l'introduction, chaque composant des NIBs à l'état solide joue un rôle crucial, et tous sont nécessaires et liés au transport facile des ions Na. Par conséquent, l'étude computationnelle des matériaux de stockage d'énergie à l'état solide pour tous les NIBs à l'état solide est le principal objectif de recherche de cette thèse.

## **2 Chapitre II : Contexte des propriétés à étudier**

### **2.1 Développement récent des techniques de calcul**

Par le passé, la découverte et la caractérisation de nouveaux matériaux se faisaient exclusivement dans les laboratoires d'expérimentation, souvent par essais et erreurs, et dépendaient largement de l'expérience des chercheurs et de leurs recettes d'expériences. Toutefois, grâce aux capacités de calcul actuelles, les simulations informatiques font désormais partie intégrante de la conception des matériaux. Les simulations atomistiques sont généralement centrées sur les calculs théoriques consistant en des systèmes atomiques ou ioniques contenant des interactions électroniques à l'intérieur, y compris la dynamique moléculaire, les calculs de Monte Carlo et des premiers principes, etc. Les simulations calculatoires directement basées sur des lois physiques sont particulièrement importantes, car elles permettent d'appréhender les cadres à l'échelle atomique et électronique sans avoir besoin de recourir à l'expérience, ce qui facilite l'interprétation précise des observations expérimentales. Grâce à la prise en compte des ions et des électrons et à la description de leurs interactions dans ces méthodes de calcul, on constate que les calculs peuvent souvent bien correspondre et refléter les expériences. Ici, nous présentons principalement, La méthode Nudged Elastic Band (NEB), et les calculs de premiers principes (théorie fonctionnelle de la densité) comme des méthodes de recherche théorique pour la science des matériaux.

#### **2.1.1 La méthode NudgedElastic Band (NEB)**

Lorsque l'on parle de la diffusion des atomes ou des ions à l'intérieur des matières, il ne fait aucun doute que la diffusion des atomes ou des ions se fait de différentes manières dans les gaz, les liquides et les solides. Contrairement à la diffusion par déplacement aléatoire des atomes dans les gaz et les liquides en raison du comportement thermodynamique, la diffusion ionique dans les solides est généralement plus difficile en raison de la structure rigide, qui



rend normalement la diffusion radiale et avec une direction donnée. Un problème commun et important en chimie théorique et en physique de la matière condensée est de déterminer le chemin d'énergie minimum pour qu'un atome donné étudié se réarrange d'un site stable à un autre. Ce chemin est souvent appelé chemin d'énergie minimale (minimum energypath) (MEP)[115]. Elle est souvent utilisée pour définir les coordonnées des transformations, telles que les réactions chimiques, l'adsorption moléculaire sur une surface, ou les processus de diffusion dans les solides. L'énergie potentielle maximale le long de la direction MEP est l'énergie du point de selle, qui donne la barrière d'énergie d'activation. Dans la théorie de l'état de transition harmonique, la barrière d'énergie d'activation est une quantité physique importante pour estimer la vitesse de transition. Le calcul de la Nudged Elastic Band (NEB) est une méthode de chaînage des états dans laquelle une chaîne d'images est utilisée pour décrire la MEP. Ces images sont reliées par des forces de ressort pour assurer un espacement quasi uniforme le long de la trajectoire. Le calcul commence par une chaîne initiale qui relie les réactifs aux valeurs minimales des produits. Grâce à un schéma de projection des forces, l'image le long de la NEB est détendue sur la MEP, dans laquelle la force d'énergie potentielle agit perpendiculairement à la chaîne et la force de ressort agit le long de la chaîne. Pour définir la projection, une tangente,  $t$ , est utilisée le long de la trajectoire. Si une paramétrisation,  $s$ , du chemin de réaction est donnée  $x(s) = (x^1(s), \dots, x^n(s))^T$   $n$  est la dimension du problème, alors la tangente unitaire est  $t = (dx/ds)/|dx/ds|$ [116]. La chaîne est représentée par  $m+1$  images,  $y_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ . La force de la NEB sur chaque image,  $y_i$ , a deux composantes indépendantes,

$$\mathbf{F}_i^{NEB} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_i^\parallel \quad (2.1)$$

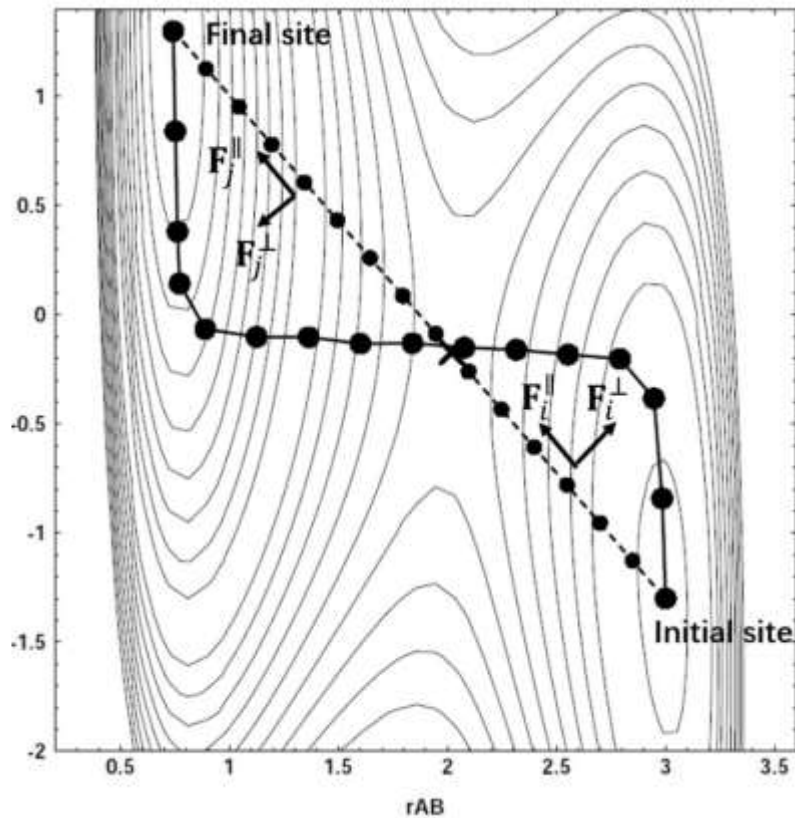
où  $F^\perp$  est la composante de la force perpendiculaire à la tangente unitaire,

$$\mathbf{F}_i^\perp = -\mathbf{P}_t \mathbf{g}(y_i), \text{ avec } \mathbf{P}_t = \mathbf{E} - \mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T \quad (2.2)$$

$\mathbf{g}$  est le gradient de la surface d'énergie potentielle adiabatique (PES),  $\mathbf{P}_t$  est un opérateur de projection construit par un produit dyadique du vecteur tangent,  $\mathbf{E}$  est la matrice unitaire, et  $\mathbf{F}_i^{\parallel}$  est une force de ressort le long de la bande.

$$\mathbf{F}_i^{\parallel} = \mathbf{k}(|\mathbf{y}_{i+1} - \mathbf{y}_i| - |\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_{i+1}|) \mathbf{t}_i \quad (2.3)$$

$k$  est la constante du ressort[117]. L'interaction du ressort entre les images adjacentes est ajoutée pour assurer la continuité de la chaîne. La force de ressort perpendiculaire totale est conservée si l'angle entre les segments de trajectoire adjacents devient un angle droit, tandis qu'aucune force de ressort perpendiculaire n'est conservée si l'angle entre eux devient nul (c'est-à-dire si les trois images sont en ligne droite). Une petite quantité de la force de ressort perpendiculaire est généralement suffisante pour redresser la trajectoire et améliorer significativement la convergence. Il faut veiller à ne pas inclure une force de ressort perpendiculaire trop importante, car cela peut conduire à une surestimation des énergies de coupe d'angle et de point de selle lorsque le chemin est rarement représenté par une image.



*Figure 1.10 Tracé des contours de la surface d'énergie potentielle pour un problème de test simple. La configuration initiale et finale d'un NEB avec 16 images est représentée. L'interpolation en ligne droite entre le point initial et le point final est représentée par des tirets et les petits cercles remplis le long de la ligne indiquent la configuration initiale choisie pour les images dans la bande élastique. Les cercles plus grands et remplis situés près du MEP montrent les images après convergence. La constante de ressort est  $k = 0,5$  près des extrémités de la bande et  $k = 1,0$  au milieu afin d'augmenter la densité des images dans la région la plus pertinente.*

La figure 1.10 montre le résultat des calculs de la NEB pour le problème de l'EPS. Il est clair que les problèmes de coupure d'angle et de glissement vers le bas présentés par la bande élastique ordinaire sont tous deux résolus. Dans ces calculs, la constante de ressort a été choisie pour être la même dans tous les cas, de sorte que les images deviennent également

espacées le long de la trajectoire. Ici, la constante de ressort a été choisie pour illustrer la flexibilité offerte par la méthode dans la distribution des images le long de la trajectoire. Par conséquent, la méthode NEB est présentée et démontrée comme un moyen efficace d'étudier la théorie de la transition pour la diffusion des ions dans les solides rigides, en particulier lorsque le mode et le chemin de diffusion sont inconnus à l'intérieur des solides. Cependant, le site initial et le site final du système étudié doivent être choisis avec soin et un chemin raisonnable est nécessaire pour donner initialement, ce qui ne semble pas applicable pour certains calculs complexes d'états de transition.

### 2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour les systèmes de matière condensée, le cadre théorique le plus largement utilisé pour les calculs précis de l'état fondamental électronique d'un système est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT relie l'énergie de l'état fondamental à la densité électronique  $\rho$ , dans le formalisme de Kohn-Sham[118] l'énergie totale,  $E$ , est donnée par

$$(-\nabla^2 + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_N(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})])\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique électronique ;  $V_H$  est le terme dit de Hartree représentant l'énergie électrostatique d'un électron se déplaçant indépendamment dans le champ électrostatique moyen dû à tous les autres électrons ;  $V_N$  est l'énergie due à tous les noyaux ; et  $V_{XC}$  est l'énergie de corrélation d'échange, tenant compte des effets d'exclusion de Pauli et de corrélation électronique [118].

Contrairement aux trois premiers termes, la forme exacte du terme de corrélation d'échange ne peut être calculée, mais il existe un certain nombre d'approches permettant d'inclure des approximations raisonnables de celui-ci. L'une des premières à être développée est l'approximation de la densité locale (LDA), qui estime le potentiel de corrélation d'échange comme si l'électron était entouré d'un gaz électronique uniforme en chaque point. Cette

méthode fonctionne particulièrement bien pour les métaux. Cependant, lorsque les matériaux contiennent des électrons localisés, comme la plupart des oxydes ou des sels, la LDA révèle des lacunes systématiques, conduisant à une surestimation des énergies de liaison, avec la sous-estimation associée des constantes du réseau cristallin, par exemple. Pour y remédier, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été développée, dans laquelle une dépendance au gradient de la densité électronique est introduite[119]. Pour éviter les erreurs d'auto-interaction des électrons qui se produisent dans la LDA ou la GGA standard pour les systèmes électroniques fortement corrélés, des méthodes fonctionnelles hybrides sont souvent utilisées pour une description plus précise des interactions électroniques dans les calculs DFT lorsque la bande interdite, les modules élastiques et la chaleur de formation, etc sont étudiés. Les fonctions hybrides d'échange de Fock et de la théorie de la fonctionnelle de la densité se sont avérées très efficaces pour décrire un large éventail de propriétés moléculaires. Pour les systèmes périodiques, cependant, la nature à longue portée de l'interaction d'échange de Fock et les exigences de calcul importantes qui en résultent présentent un inconvénient majeur. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes métalliques, qui nécessitent un échantillonnage dense de la zone de Brillouin. Récemment, les nouvelles fonctionnelles hybrides HSE03 et HSE06 qui traitent ce problème dans le contexte de l'évaluation de l'échange de Fock dans l'espace réel ont été introduites[120]. Et les résultats indiquent que les fonctionnelles hybrides améliorent effectivement souvent la description des propriétés électroniques, mais dans plusieurs cas, les résultats ne sont pas encore à la hauteur des fonctionnelles standards corrigées du gradient[121]. Pendant ce temps, les fonctionnelles de densité locales et semi-locales populaires sont incapables de décrire correctement les interactions de van der Waals, en particulier pour les termes non locaux à longue portée résultant des corrélations dynamiques entre les distributions de charges fluctuantes. Une

méthode pragmatique pour contourner ce problème consiste à ajouter une correction à l'énergie conventionnelle de Kohn-Sham DFTE  $E_{\text{DFT-dis}}$  :

$$\mathbf{E}_{\text{DFT-dis}} = \mathbf{E}_{\text{KS-DFT}} + \mathbf{E}_{\text{dis}} \quad (2.7)$$

Le terme de correction  $E_{\text{disp}}$  est calculé à l'aide de certaines des méthodes approximatives disponibles, telles que la méthode DFT-D et les fonctionnelles vdW-DF[122, 123]. Parmi les diverses méthodes de description des orbites cristallines, une mise en œuvre DFT largement utilisée consiste à combiner l'ensemble de base à ondes planes avec la méthode du pseudopotentiel, où le pseudopotentiel remplace le potentiel nucléaire et l'électron nucléaire inerte, de sorte que seul l'électron de valence est explicitement inclus dans le calcul. En utilisant des conditions aux limites périodiques tridimensionnelles, le cristal volumique est à nouveau modélisé comme un système de réseau infini, et la surface peut être modélisée comme deux surfaces d'une plaque, séparées par le vide dans une direction et infiniment étendues dans l'autre. L'utilité de ces méthodes (souvent appelées premiers principes ou ab-initio) est attestée par l'explosion du nombre d'études réalisées sur toutes sortes de systèmes de matière condensée, y compris la conception théorique des matériaux pour les LIB et les NIB au cours des dernières décennies. Il existe aujourd'hui de nombreux codes DFT, dont les plus populaires sont les codes généraux VASP, CASTEP, Wien2K et Quantum espresso[124, 125, 126]. Le flux principal du processus d'optimisation DFT est illustré par la figure 1.11.

## 2.2 Contexte des propriétés à étudier

Les méthodes de calcul des premiers principes sont basées sur les principes physiques fondamentaux de la mécanique quantique et peuvent donc être utilisées pour calculer les propriétés des matériaux avec peu de données expérimentales. Étant donné qu'un certain nombre de revues couvrent les méthodes de calcul des premiers principes pour les matériaux de batterie, nous nous concentrons ici sur les techniques des calculs thermodynamiques

rendus possibles par les bases de données de matériaux. Ces nouvelles techniques de calcul sont largement utilisées dans les études fondamentales et dans la conception prédictive des électrolytes à l'état solide et des matériaux d'électrodes, offrant de multiples avantages par rapport aux études informatiques précédentes. Certaines des propriétés, notamment la diffusion ionique, les stabilités de phase, les stabilités structurales et les propriétés électriques, seront examinées ci-dessous car elles sont appropriées pour l'étude actuelle.

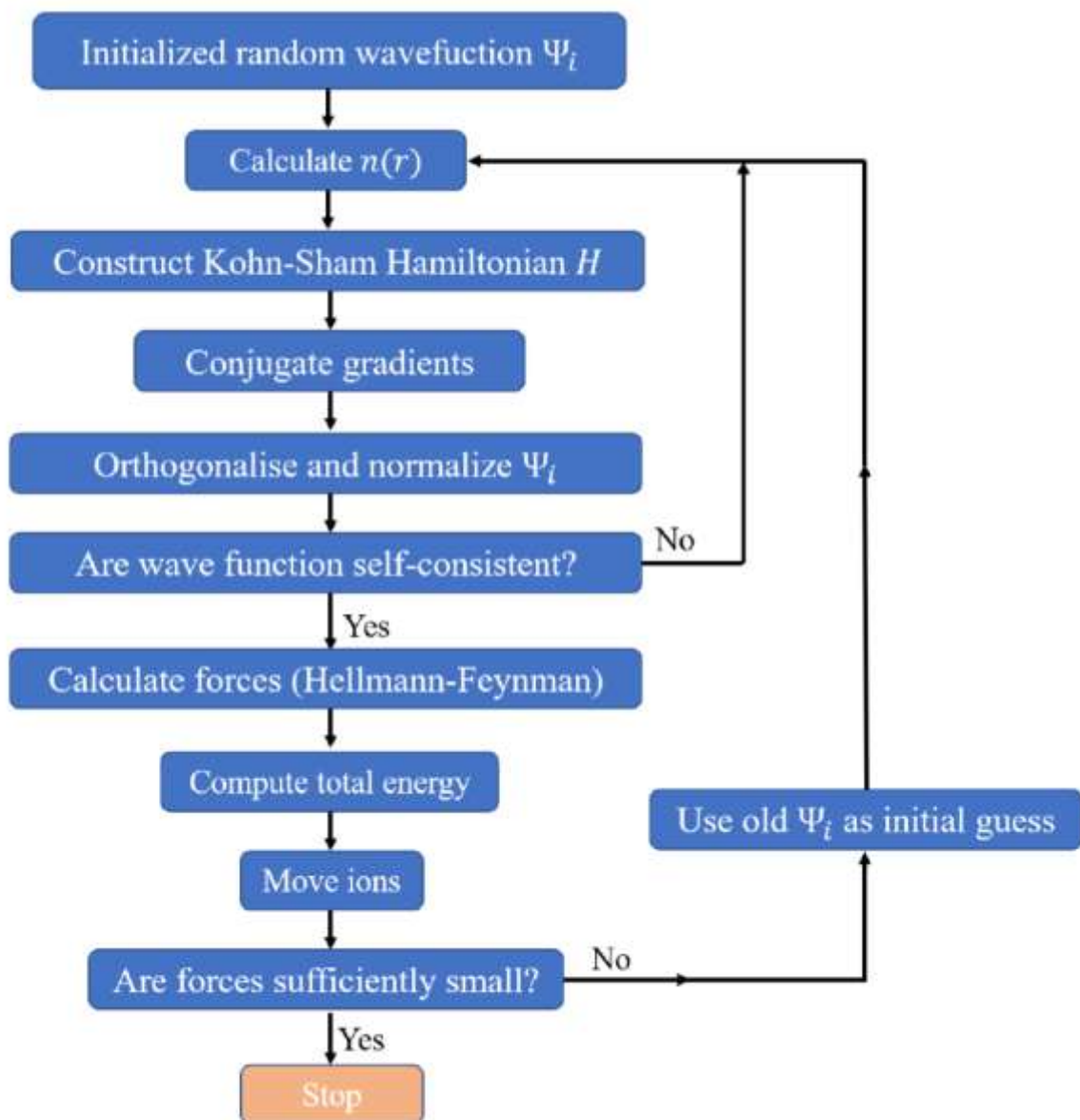


Figure 1.11 Organigramme du calcul des premiers principes[118].

### 2.2.1 Diffusion ionique

Que ce soit dans l'électrolyte à l'état solide ou dans les électrodes, la diffusion réussie des ions Lithium ou Sodium est la condition préalable au fonctionnement normal des cellules à ions complets. Cependant, les modes de diffusion des ions sont généralement inconnus si nous ne faisons pas un zoom sur les canaux de transport des ions des sous-réseaux Li-ion et Na-ion.

En général, pour les matériaux en couches tels que le Graphite et le  $\text{CoO}_2$ ..., [127, 16] nous considérons normalement que les ions diffusent le long des intercalaires pour former un réseau de diffusion 2D à l'intérieur des matériaux. Il est donc relativement facile pour nous, en utilisant certains calculs statiques, c'est-à-dire la différence d'énergie potentielle et le calcul de la NEB, d'obtenir les modes de diffusion pour le transport des ions. Cependant, pour de nombreux autres matériaux, tels que les conducteurs super-ioniques LGPS et LLZO, [65] avec des sous-réseaux d'ions Li-ion hautement désordonnés, les calculs NEB nécessitent une spéculation préalable sur les sites et les voies de saut d'ions, qui sont souvent très compliqués à réaliser. Les résultats des simulations, des barrières énergétiques pour des voies de migration ionique spécifiques issues des calculs NEB, fournissent des informations détaillées, au niveau atomique, sur la diffusion ionique.

### 2.2.2 Stabilité de la phase thermodynamique

La stabilité de phase thermodynamique d'un système peut être évaluée en comparant l'énergie libre de différentes phases. Pour un système fermé avec un nombre d'espèces  $N$  maintenu à température et pression constantes, l'énergie libre de Gibbs,  $G\{P, T, N\}$ , est le potentiel thermodynamique requis. Pour un système binaire avec  $\mathbf{a}$  atomes de l'élément A et  $\mathbf{b}$  atomes de l'élément B, un volume  $V$ , une entropie  $S$  et une énergie  $E$ ,  $G$  peut être exprimé comme suit :



$$G\{T, P, a, b\} = E\{T, P, a, b\} + PV\{T, P, a, b\} - TS\{T, P, a, b\}. \quad (2.6)$$

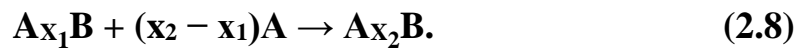
L'équation 2.6 peut être simplifiée en considérant que seules les phases solides sont impliquées à l'équilibre. Par conséquent, le terme PV peut être considéré comme négligeable [48]. Comme toutes les évaluations de stabilité effectuées tout au long de ce travail sont à température nulle, les effets entropiques ne seront pas pris en compte. Sous les approximations définies ci-dessus, le terme pertinent qui définit le potentiel thermodynamique est l'énergie E. Il est alors possible de définir une énergie de formation par atome,  $E\{A_aB_b\}$ , d'une phase binaire donnée des éléments A et B avec la stœchiométrie  $A_aB_b$  comme,

$$E_{f/atom} = \frac{E\{A_aB_b\} - aE\{A\} - bE\{B\}}{a + b} \quad (2.7)$$

Une approximation de E peut être obtenue directement à partir de l'énergie totale DFT résultant d'une relaxation ionique typique. Les énergies de formation de chaque structure peuvent alors être tracées en fonction de la concentration de l'élément B,  $u = \frac{a}{a+b}$ , commençant à  $u = 0$  et se terminant à  $u = 1$ . Une coque convexe peut alors être construite entre les potentiels chimiques en  $(u, E_{f/atom}) = (0, 0)$  et  $(1, 0)$  en traçant la ligne de liaison qui rejoint les structures d'énergie la plus basse, à condition qu'elle forme une fonction convexe. Cette construction donne accès aux structures stables 0 K puisque la deuxième loi de la thermodynamique exige que l'énergie (libre) par atome soit une fonction convexe des concentrations relatives des atomes [49]. Une représentation graphique de l'énergie de la formation pour un système A-B hypothétique est donnée à la figure 2.1a. La construction de la coque convexe permet également d'évaluer la stabilité d'une phase par rapport à la coque convexe. La distance de la phase à la ligne de liaison, généralement exprimée en meV / atome, équivaut au négatif de l'énergie nécessaire à la réaction de décomposition de la phase aux produits stables. Par définition, cette énergie est nulle pour une structure stable.

### 2.2.3 Courbes de tension moyenne dérivées des énergies totales DFT

Nous avons souligné dans la section 1 l'importance des tests électrochimiques pour étudier les performances des électrodes. Heureusement, les tensions peuvent être obtenues assez simplement à partir des énergies totales DFT et une courbe de tension moyenne peut être construite. Pour deux phases données sur la coque convexe,  $A_{x_1}B$  et  $A_{x_2}B$  avec  $x_2 > x_1$ , la réaction biphasique suivante est supposée,

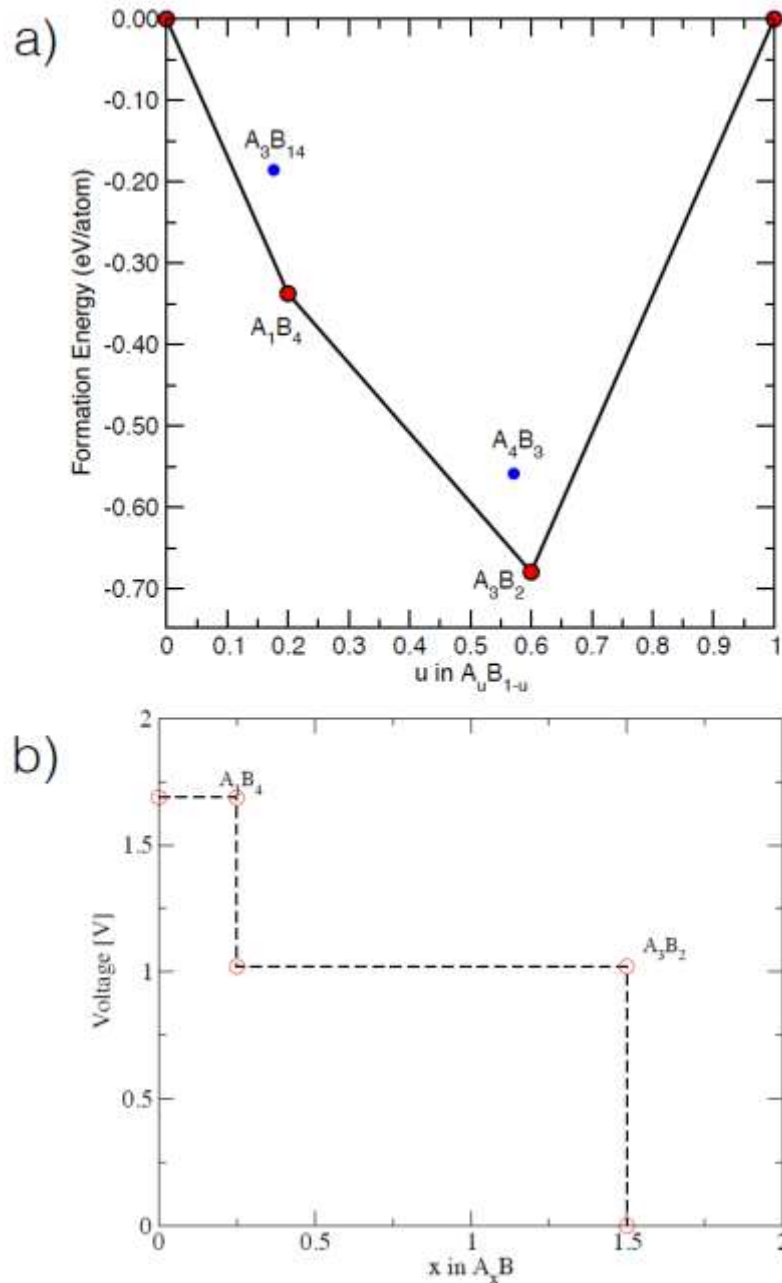


La tension,  $V$ , est donnée par,

$$V = -\frac{\Delta G}{x_2 - x_1} \approx -\frac{\Delta E}{x_2 - x_1} = -\frac{E(A_{x_2}B) - E(A_{x_1}B)}{x_2 - x_1} + E(A) \quad (2.9)$$

où l'on suppose que l'énergie de Gibbs peut être approximée par l'énergie interne, puisque les contributions  $pV$  et d'énergie thermique sont faibles [48]. La courbe de tension théorique calculée à partir des structures stables dans le système hypothétique A-B est illustrée sur la figure 2.1b, où les plateaux proviennent des transformations biphasées des phases adjacentes dans la coque convexe. Dans ce chapitre, nous avons décrit les méthodes de calcul qui seront utilisées tout au long de cette thèse.

Dans les chapitres suivants, nous montrerons comment les différentes techniques de calcul sont appliquées pour prédire l'existence de nouvelles phases, étudier les propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrode et aider à interpréter les observables expérimentaux.



**Fig. 2.1 a) Énergie de formation par atome en fonction de la concentration fractionnaire de A dans un composé A-B hypothétique. La coque convexe (ligne de liaison) est construite en joignant les structures stables (points rouges). Les points bleus indiquent les structures métastables qui apparaissent au-dessus de la construction de la coque convexe. b) Tensions moyennes par rapport à A calculées pour les structures trouvées sur la coque convexe.**

**Partie II : Études ab-initio des  
matériaux bidimensionnels comme  
anodes pour les LIB et les NIB**

# **1 CHAPITRE I : La monocouche BC<sub>3</sub> comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion**

## **1.1 Introduction**

Le développement rapide de la technologie dans divers domaines, (voitures électriques et hybrides, téléphones portables...), impose aux chercheurs de trouver des sources d'énergie alternatives ou des batteries développées telles que les batteries aux ions de Lithium et les batteries aux ions de Sodium (NIB). Les batteries aux ions de Lithium (LIB)[128] sont les dispositifs les plus importants et les plus utilisés pour le stockage d'énergie, car ils jouent un rôle indispensable dans la société moderne, c'est pourquoi il est urgent de développer des matériaux d'électrode avancés qui peuvent fournir une capacité spécifique satisfaisante, une durée de vie cyclique, une capacité à haut débit et une sécurité[129, 130]. Une attention particulière a été accordée à une large gamme de matériaux pour le développement[131, 132] d'électrodes efficaces pour les batteries aux ions métalliques telles que le Graphite, le Graphène[133, 134], les sulfures de métaux de transition en couches, les oxydes de métaux de transition[135, 136], les alliages métalliques et les carbures de métaux de transition[137].

En raison de sa stabilité chimique, de sa capacité réversible d'absorption, de libération d'ions métalliques entre ses couches et de son faible coût, le graphite et ses matériaux similaires intercalés par des ions de Lithium ont fait l'objet de nombreuses études approfondies tant sur le plan théorique qu'expérimental[138]. Des matériaux 2D comme le Graphène ont fait l'objet d'études approfondies depuis sa réalisation expérimentale, en raison de ses excellentes propriétés physiques[139]. Par rapport au Graphite, le Graphène peut présenter une capacité de stockage de Li plus élevée que le Graphite, car le Graphène peut adsorber des ions de Lithium des deux côtés. En revanche, des études tant théoriques qu'expérimentales ont révélé que la quantité de Li adsorbée sur le Graphène serait considérablement réduite en raison de

l'interaction répulsive entre les cations Li[140]. Plus récemment, au moyen de calcul de premier principe, Liu et al[141] ont examiné la faisabilité du stockage des ions de Lithium sur du Graphène et de ses dérivés, et ont conclu que le Graphène vierge n'est en fait pas un matériau idéal pour le stockage des ions de Lithium en raison du cluster formé par les ions de Lithium, tandis que la monocouche BC<sub>3</sub>[142, 143], son dérivé, est un matériau d'électrode prometteur. En 1986, John Kouvetakis et d'autres ont synthétisé le bore-carbone, BC<sub>3</sub>[144], sous forme d'un film brillant d'aspect métallique, à partir de l'interaction entre BCl<sub>3</sub> et le Benzène à 800°C :  $2 \text{ BCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{ BC}_3 + 6 \text{ HCl}$ . La mesure montre que la conductivité du BC<sub>3</sub> est légèrement supérieure à celle du Graphite pour lequel  $\sigma$  est de  $\sim 1,5 \times 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, Xu et autres ont exposé que le volume des structures BC en couches varie de moins de 3% pendant le processus de charge et de décharge lorsque la moitié des atomes de Lithium sont libérés de manière réversible, comme le rapporte la réaction électrochimique :  $\text{LiBC} \leftrightarrow \text{Li}_{0,5}\text{BC} + 0,5\text{Li}$ [145]. Ce dernier permet une densité énergétique volumétrique de 2463 Wh/L et une densité énergétique de 1144/1287 Wh/kg[143, 97]. En 1993, Way et autres ont mesuré la tension et la capacité réversible de  $\text{Li}/\text{Li}_x(\text{B}_z\text{C}_{1-z})_6$  pour la gamme de concentrations de bore  $0 < z < 0,17$ [146]. Pour une concentration de Lithium déterminée, les résultats ont montré une augmentation de la tension par rapport à celle d'une cellule avec une anode de Carbone pur. Les résultats indiquent des capacités réversibles supérieures à celles du Graphite. De plus, les batteries Sodium-ion (NIB)[147, 26] sont particulièrement intéressantes pour les applications de stockage d'énergie en raison de la grande disponibilité et du faible coût de cet ion[148]. Récemment, pour élargir la technologie du Li<sup>+</sup>, des gros efforts ont été faits par des chercheurs comme les matériaux d'intercalation K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>[149]. Néanmoins, la difficulté de l'insertion de Na dans les anodes graphitiques interdit son utilisation dans des applications de batterie[25]. Au début de leur développement, les NIB sont prometteurs, leur applicabilité repose sur la recherche des matériaux d'électrode satisfaisants avec des densités

d'énergie et de puissance adéquates. À cette fin, plusieurs matériaux ont été explorés, tels que les oxydes de métaux de transition en couches[13, 150], le Carbone dur[151], les alliages Sodium-étain[110], les sulfures en couches[152] et les fluorures de métaux de transition[153]. Dans la recherche de matériaux d'électrodes appropriés pour les NIB, il est également nécessaire d'étudier leurs performances pour l'intercalation du Li.

## 1.2 Détails de calcul

Nous avons considéré une cellule unitaire de monocouche  $BC_3$  pour les simulations Figure 1.1c. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Quantum ESPRESSO[154] en utilisant la fonction de corrélation d'échange d'approximation de gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) avec Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[119]. Les ensembles de base pseudo potentiels de type méthode des ondes augmentées par projecteur ont été utilisés dans le calcul (PAW ou Projector Augmented Wave) [155] pour le Carbone (C), le Bore (B) et le Li. L'énergie de coupure a été fixée à 50 Ry pour tous les calculs d'énergie totale. La monocouche  $BC_3$  a été relaxée avec un échantillonnage en points k du modèle Monkhorst-Pack de  $4 \times 4 \times 1$ . Le seuil de convergence électronique a été pris comme  $10^{-12}$  Ry. La convergence des forces a été fixée à  $10^{-5}$  (a.u). Les occupations électroniques autour du niveau de Fermi ont été déterminées avec une méthode de frottis à froid de Marzari Vanderbilt. Pour décrire l'interaction de van der Waals, nous avons adopté la correction DFT-D3. Un espacement des couches de vide de 15,0 Å le long de la direction z a été considéré. La visualisation de la structure  $BC_3$  et de la densité de charge autour de B, C et Li ont été effectuées via les logiciels VESTA et Xcrysden[156, 157]. Le chemin à énergie minimale (MEP) pour les processus de diffusion des ions Li / Na sur la surface de la monocouche  $BC_3$  a été localisé en utilisant la méthode Nudged Elastic Band (NEB) [158] implémentée dans le code Quantum espresso.

Les énergies d'adsorption du Lithium et de l'ion Sodium à la surface de la monocouche BC<sub>3</sub> sont définies comme[160, 161]:

$$E_{ads} = (E_{X@BC_3} - E_{BC_3} - nE_X) / n \quad (1.1)$$

où (X = Li/Na), E<sub>X@BC<sub>3</sub></sub> est l'énergie totale de la monocouche BC<sub>3</sub> après l'adsorption de «n» atomes de Li/Na. E<sub>BC<sub>3</sub></sub> est l'énergie totale de la monocouche BC<sub>3</sub>. Une valeur E<sub>ad</sub> positive signifie une répulsion entre Na/Li et le substrat (BC<sub>3</sub>) donc pas d'adsorption. Le négatif calculé de E<sub>ad</sub> signifie l'attraction entre Na/Li et le substrat (BC<sub>3</sub>), c'est-à-dire que les ions (Li/Na) choisissent de s'adsorber sur la surface de la monocouche BC<sub>3</sub>.

La tension moyenne en circuit ouvert V est estimée approximativement en considérant que les variations d'énergie libre de Gibbs (G) sont similaires aux variations d'énergie totale, comme[162, 163] :

$$V = [-E_{X_2@BC_3} + E_{X_1@BC_3} + (n_2 - n_1)E_X] / (n_2 - n_1) \quad (2.2)$$

En théorie, la tension en circuit ouvert pour les couvertures d'atomes métalliques entre n<sub>1</sub> ≤ n ≤ n<sub>2</sub>. Où, n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> sont le nombre d'ions Li / Na adsorbés sur la surface de la cellule unitaire BC<sub>3</sub>. E<sub>X<sub>2</sub>@BC<sub>3</sub></sub> et E<sub>X<sub>1</sub>@BC<sub>3</sub></sub> sont respectivement l'énergie totale de X<sub>1</sub>@BC<sub>3</sub> et X<sub>2</sub>@BC<sub>3</sub>.

La capacité spécifique théorique est donnée par la formule[164]:

$$C = (nN_A e) / (3.6 m_{XBC_3}) \quad (2.3)$$

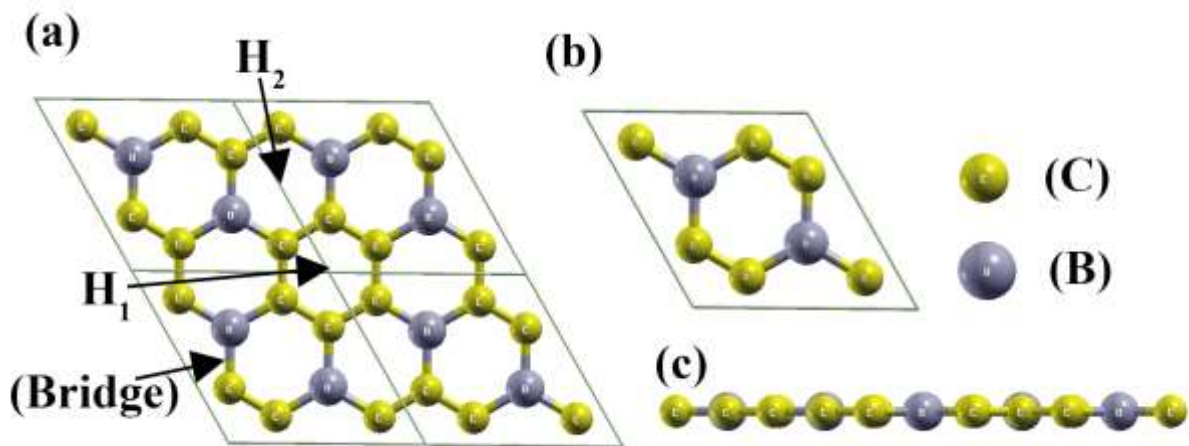
Avec, X = Li/Na, n est le nombre des ions X qui sont adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>3</sub>, N<sub>A</sub> la constante d'Avogadro, e est la charge élémentaire et m<sub>XBC<sub>3</sub></sub> représente la masse molaire de XBC<sub>3</sub>.

## 1.3 Résultats et discussions

### 1.3.1 Structure et stabilité de la monocouche BC<sub>3</sub>



Dans cet article, nous avons théoriquement étudié la structure de la monocouche  $BC_3$  similaire à celle du Graphène. La monocouche bidimensionnelle (2D) de  $BC_3$  présente une cellule unitaire hexagonale avec une structure plane, où notre cellule unitaire est formée par un atome de Bore et sept atomes de Carbone (Fig. 1a et 1b). Après la relaxation de la maille élémentaire de la monocouche  $BC_3$ , le paramètre de réseau optimisé et l'angle de liaison sont respectivement  $a = b = 5,17 \text{ \AA}$  et  $\gamma = 120^\circ$ , ce qui est conforme aux travaux antérieurs. Dans notre structure, nous avons deux nids d'abeilles, le premier contient six atomes de Carbone et le second contient quatre atomes de Carbone et deux atomes de Bore (Fig. 1c).



**Figure 1.1 (a, c) Vues de dessus et de côté respectivement de la monocouche 2D- $BC_3$ . (b) vue de dessus de la maille élémentaire de 2D- $BC_3$ . (a) Les sites d'adsorption les plus stables du point de vue énergétique, à la surface de la monocouche  $BC_3$ .**

La mesure de la longueur de liaison entre le Carbone et le Carbone dans le premier nid d'abeille ( $H_1$ ) est  $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ , ce qui semble égale aux longueurs de liaison du Graphène ( $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ ). Dans le deuxième nid d'abeille, la mesure de la longueur de liaison entre le Bore et le Carbone est  $d_{B-C} = 1,56 \text{ \AA}$ . Ces différences peuvent s'expliquer par la variation du rayon atomique à travers ces atomes. Du point de vue de la stabilité, il est nécessaire d'examiner la stabilité structurelle et dynamique de la structure 2D plane de la monocouche  $BC_3$ . La stabilité

structurale et thermodynamique de l'empilement de la monocouche BC<sub>3</sub> par cellule unitaire a été évaluée par :

$$E_f = E_{BC_3} - E_B - E_C \quad (2.4)$$

Où  $E_{BC_3}$ ,  $E_B$  et  $E_C$  sont les énergies de la monocouche BC<sub>3</sub>, du Bore pur et du Carbone respectivement. Le calcul de l' $E_f$  est de l'ordre de  $- 21.83$  eV/cellule élémentaire ( $- 1.61$  Ry/cellule élémentaire), ce qui implique la stabilité thermodynamique de la monocouche BC<sub>3</sub>.

### 1.3.2 Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche BC<sub>3</sub>

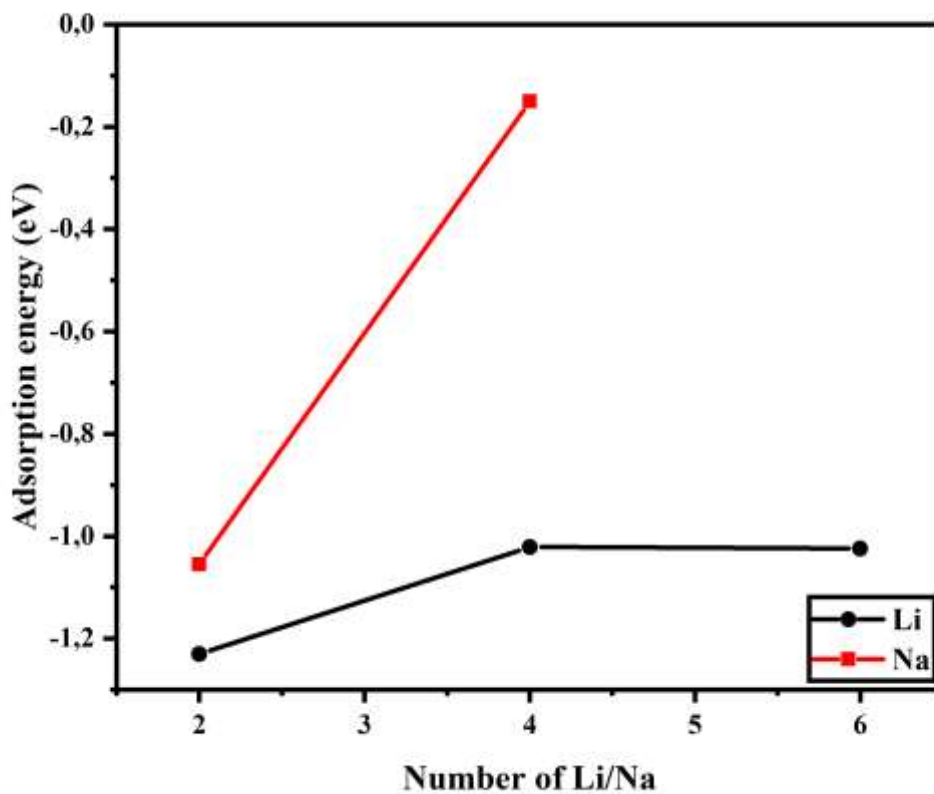
Si la valeur de l'énergie d'adsorption est négligeable, cela indique que les atomes de Li/Na choisissent de s'adsorber sur la monocouche BC<sub>3</sub>, au lieu de créer un cluster métallique. Par conséquent, nous avons calculé les énergies d'adsorption des atomes (Li/Na) adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>3</sub>. La figure 1.1a indique qu'il existe trois sites d'adsorption possibles pour l'atome de Li (H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> et Bridge(B-C)), et deux sites d'adsorption pour l'atome de Na (H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>).

Les énergies adsorbantes pour Li<sub>n</sub>BC<sub>3</sub>, (n = 1, 2, 4 et 6) sont indiquées par la ligne rouge sur la Figure 1.2. Les énergies adsorbantes des structures Na<sub>n</sub>BC<sub>3</sub> (n = 1, 2 et 4) ont été calculées et également indiquées par la ligne noire de la Figure 3. Les structures Li<sub>n</sub>BC<sub>3</sub> ont des énergies d'adsorption de Li dans la plage de  $-1.23$  à  $-1.024$  eV, toutes les structures Na<sub>n</sub>BC<sub>3</sub> ont des énergies d'adsorption de Na dans la plage de  $- 1.055$  à  $- 0,20$  eV. Nous pouvons conclure que les configurations adsorbées de 2D-BC<sub>3</sub> par Li et Na sont stables.

Afin de comprendre l'interaction entre l'atome de Li/Na et la monocouche BC<sub>3</sub> pendant le processus de charge et de décharge, nous avons étudié la nature du transfert électronique entre Li/Na-atome et la surface de BC<sub>3</sub> en utilisant l'algorithme de Bader charge et en dérivant la distribution de la déformation de la densité de la charge dont l'unité est ( $|e|/\text{Å}^3$ ) aux sites les plus stables par cette formule[165]:

$$\Delta\rho = \rho(X@BC_3) - \rho(BC_3) - \rho(X) \quad (2.5)$$

où  $X = Li/Na$ ,  $\rho(X@BC_3)$  représente la densité de charge totale de la monocouche  $BC_3$  contenant un ion  $X$  adsorbé dans la cellule unitaire de la monocouche  $BC_3$ , les  $\rho(BC_3)$  et  $\rho(X)$  sont respectivement la densité de charge du substrat  $BC_3$  isolé et de l'atome de  $Li/Na$  tout en gardant les mêmes positions/coordonnées pour tous les atomes dans le système.



*Figure 1.2 Les courbes montrent la variation de l'énergie d'adsorption avec l'augmentation du nombre d'ions Li/Na à la surface de la monocouche  $BC_3$ .*

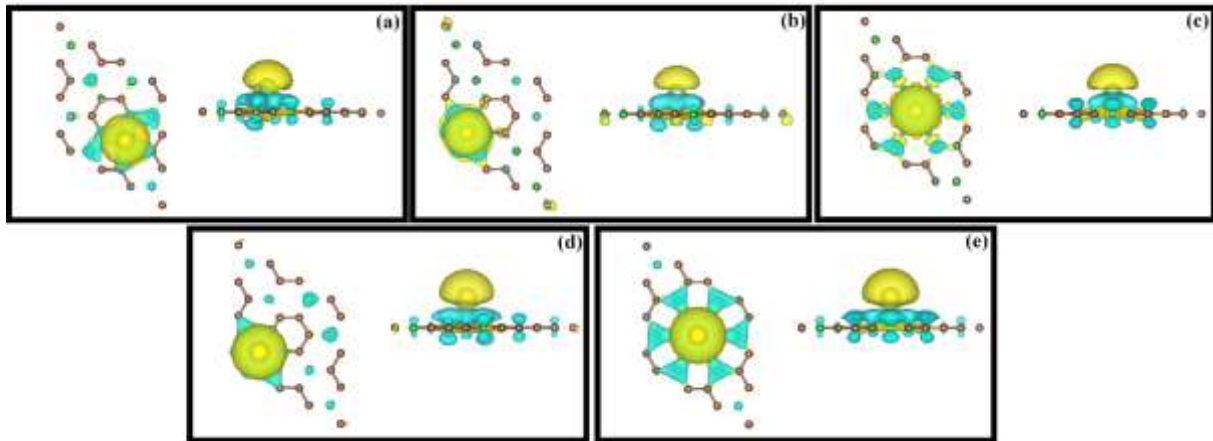
L'analyse de Bader charge et la distribution de la déformation de la densité de l'atome  $Li/Na$  adsorbé à la surface de la monocouche  $BC_3$  sont exposés dans le tableau 1.1 et la figure 1.3 illustrent la distribution de charge pour le cas de simples atome  $Li/Na$  adsorbés sur la

monocouche  $BC_3$ , où la couleur rouge et verte du ciel, représente respectivement la perte et le gain de la charge, la figure 4 montre une quantité considérable de transferts de charge des atomes Li/Na vers  $BC_3$ , où la perte nette et le gain de la charge sont confirmés respectivement par la présence d'une densité de charge de couleur rouge ciel et verte autour des Li/Na-ions et  $BC_3$ .

Adsorption site Atom charge	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	Bridge(B-C)
Li	2.10 (+0.90)	2.11 (+0.89)	2.08 (+0.92)
Na	8.09 (+0.91)	8.10 (+0.90)	

*Tableau 1.1 : Analyse de Bader charge d'un seul atome de Li/Na adsorbé sur la surface de la monocouche  $BC_3$ .*

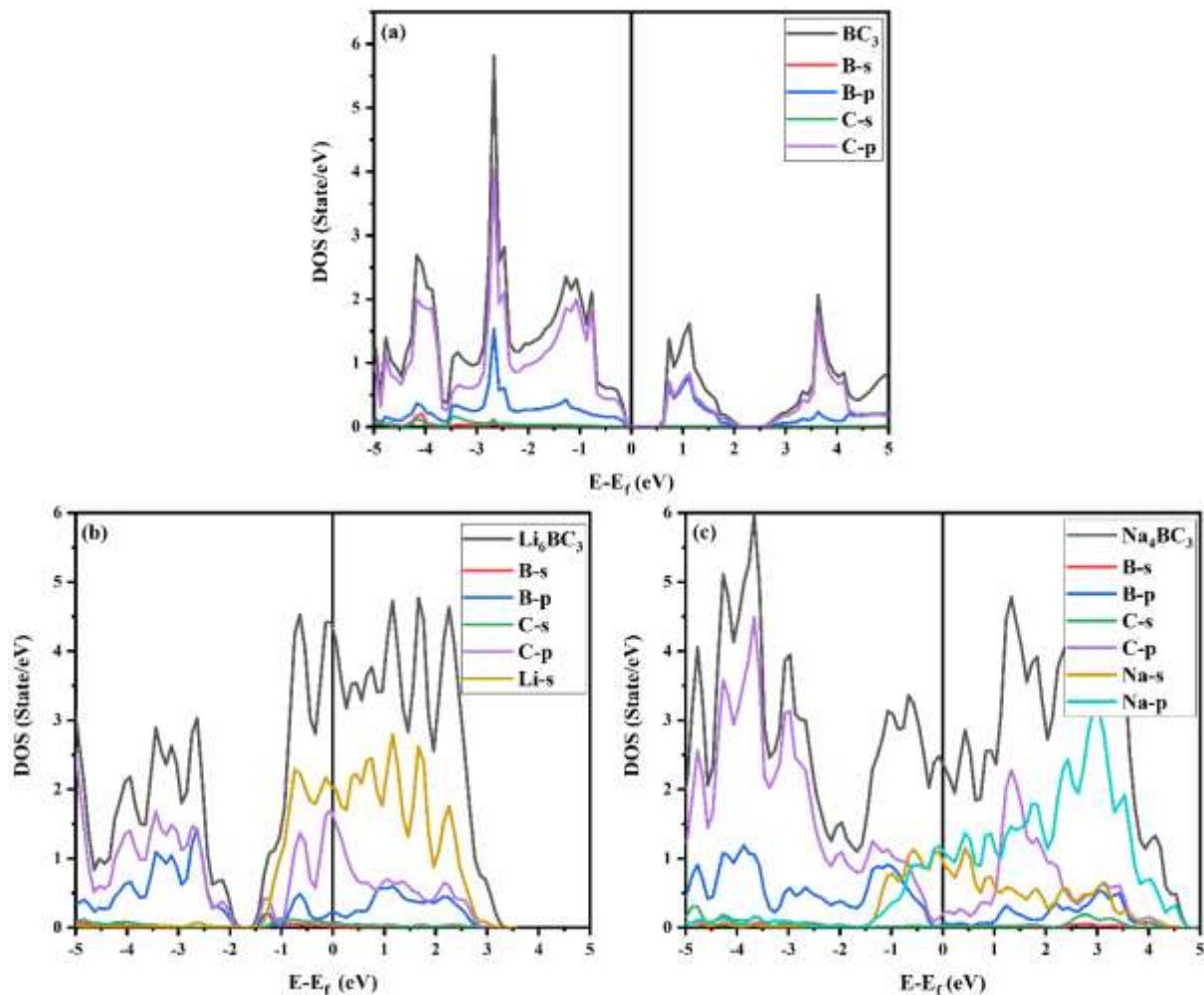
Ce type de processus de transfert de charge est assez logique basé sur la différence d'électronégativité entre Li/Na et la surface monocouche  $BC_3$ , qui a été confirmée par l'analyse de Bader charge. Le transfert de charge des atomes d'alcali vers la monocouche  $BC_3$  est d'environ  $0,9|e|$  pour Li et  $0,9|e|$  pour Na.



*Figure 1.3 Les vues de dessus et de côté de la déformation de la densité de charge de pour (a) Li adsorbé sur le site Bridge(B-C), (b) Li adsorbé sur le site  $H_2$ , (c) Li adsorbé sur le site  $H_1$ , (d) Na adsorbé sur le site  $H_2$  et (e) Na adsorbé sur le site  $H_1$ . L'isosurface de couleur rouge et vert ciel représente la perte / gain d'électrons. L'isovaleur est choisie à  $0,001253 / e // \text{\AA}^3$  pour Li et  $0,000994 / e // \text{\AA}^3$  pour Na.*

D'autre part, la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) a été calculée afin d'identifier comment le comportement électronique de la monocouche  $BC_3$  se comportait lorsqu'un ion Li/Na est adsorbé à la surface de la cellule unitaire  $BC_3$ . La figure 1.4 montre la densité totale et partielle d'état pour  $BC_3$  isolé,  $Li_6BC_3$  et  $Na_4BC_3$ . Comme indiqué ci-dessus, le  $BC_3$  isolé présente un comportement de semi-conducteur avec une énergie de gap de  $E_g = 0.66$  eV. Cependant, le caractère électronique de la monocouche  $BC_3$  pourrait affecter sa conductivité, ce qui est un facteur important pour le rendement et l'efficacité de la batterie. C'est pourquoi, les propriétés électroniques de  $Li_6BC_3$  et  $Na_4BC_3$  doivent être étudiées. Comme indiqué sur la figure 1.4, lorsque six atomes de Li et quatre atomes de Na sont adsorbés à la surface de la monocouche  $BC_3$ , le substrat change son comportement semi-conducteur à un comportement métallique. A partir du graphe PDOS, nous observons une très forte contribution de l'orbitale (Li / Na) -2p dans le CB et VB. Bien que, pour le  $BC_3$  isolé, la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) sont dominées, respectivement, par les orbitales B-2p et C-2p. Ces

résultats montrent que le comportement métallique du  $\text{Li}_6\text{BC}_3$  et du  $\text{Na}_4\text{BC}_3$  assurera une très bonne conductivité électronique. Ces caractéristiques montrent que  $\text{BC}_3$  est un bon candidat en tant qu'électrodes pour les batteries de Lithium et de Sodium.

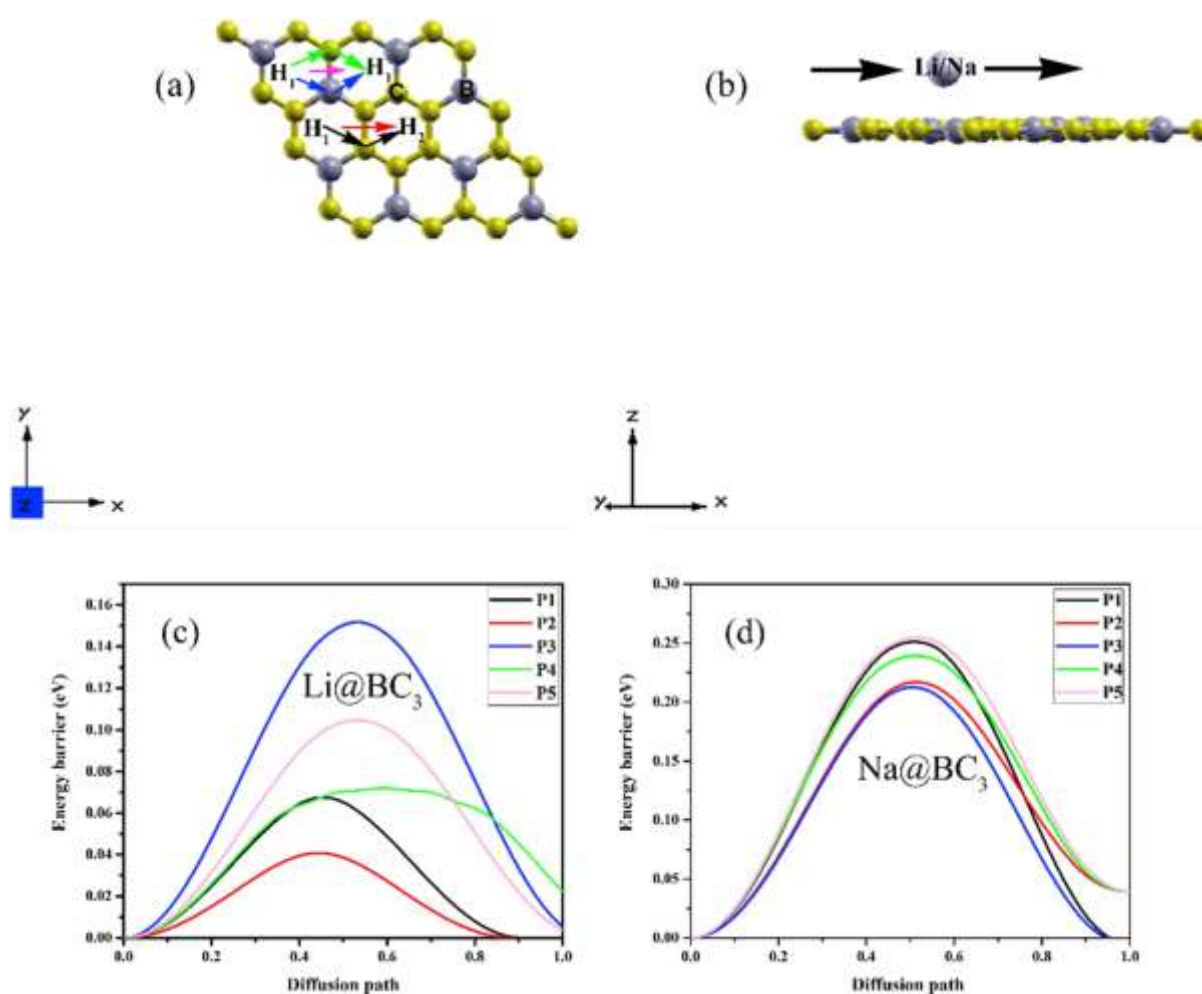


*Figure 1.4 Densité des états pour : (a) cellule unitaire  $\text{BC}_3$ , (b)  $\text{Li}_6\text{BC}_3$ , (c)  $\text{Na}_4\text{BC}_3$ . Le niveau de Fermi est mis à zéro.*

### 1.3.3 Diffusion d'atomes des métaux alcalins sur monocouche $\text{BC}_3$

Le processus de charge et de décharge, qui dépend essentiellement de la mobilité des ions Li/Na, est également un facteur fondamental pour décider l'applicabilité de la monocouche

BC<sub>3</sub> en tant que matériaux d'anode pour les batteries aux ions Li et aux ions de Na. Pour cela, nous utilisons la méthode NEB (la bande élastique décalée) pour déterminer ses chemins de diffusion et calculer les barrières de diffusion correspondantes afin de comprendre les propriétés de migration des ions Li et Na à la surface de BC<sub>3</sub>. Par conséquent, les voies de diffusion du métal alcalin à la surface de la monocouche BC<sub>3</sub> sont examinées et illustrées sur la figure 1.5. Sur la base de la symétrie de la monocouche BC<sub>3</sub>, nous avons considéré cinq voies qui lient les sites creux voisins les plus stables.



**Figure 1.5** (a) Voies de migration considérées pour l'ion Li/Na. Direction de migration des ions de Li/Na. Les énergies des barrières de diffusion pour les ions de (c) Lithium et de (d) Sodium.

Les voies de migration de vue de dessus et de côté sont illustrées sur la figure 1.5a. Pour Li sur la surface BC<sub>3</sub> (Figure 1.5c), l'énergie de diffusion la plus faible est d'environ 0,0408eV dans P<sub>2</sub>. Pendant ce temps, le chemin de P<sub>3</sub>, passant au-dessus du Bore lors de la transition entre H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>, possède l'énergie de barrière la plus élevée d'environ 0,1518eV. Nos estimations de l'énergie d'adsorption sont en bon accord avec ce résultat. Pour Na sur la surface BC<sub>3</sub> (Figure. 1.5c), l'énergie de diffusion la plus faible est d'environ 0,2125eV dans P<sub>3</sub>. Par contre, le chemin de P<sub>5</sub>, lors de la transition de Na entre H<sub>1</sub> et H<sub>1</sub>, possède l'énergie de diffusion la plus élevée est d'environ 0,255 eV. Par conséquent, nous pouvons conclure que la monocouche BC<sub>3</sub> sera plus facile à diffuser les ions de Li et de Na.

Notez bien, la valeur négative de la barrière d'énergie d'activation montre que la migration des ions Li et Na se fait de manière spontanée.

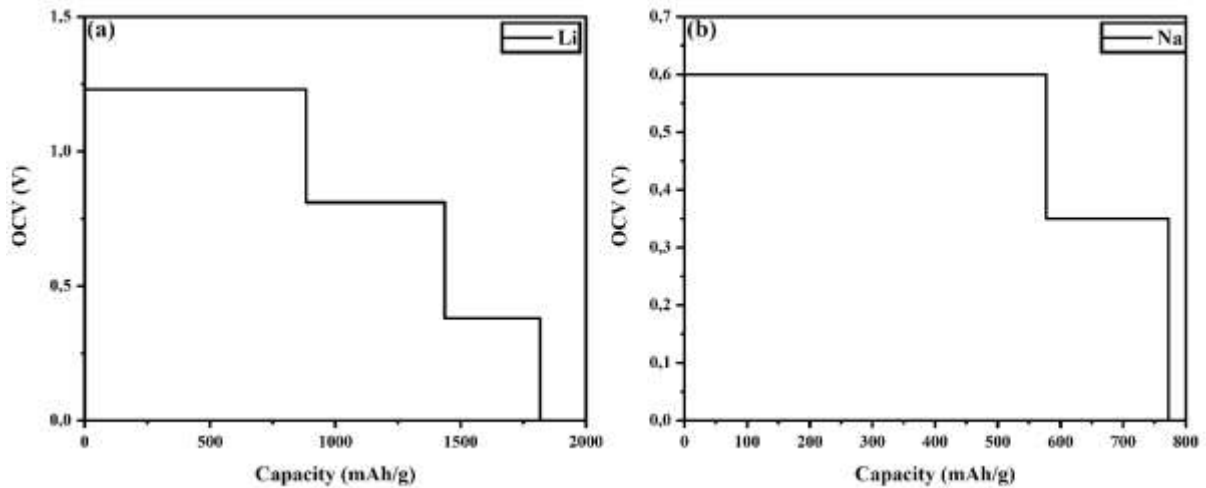
#### **1.3.4 Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>3</sub>**

Les performances des batteries sont liées à la capacité de stockage des ions de métal alcalin sur l'anode de la monocouche BC<sub>3</sub>, ainsi la tension en circuit ouvert (OCV). Dans nos calculs, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>3</sub> pour étudier ces paramètres avec les ions de Li/Na adsorbés sur les deux côtés aux sites les plus stables de la monocouche BC<sub>3</sub>. Sur la base des deux équations (2) et (3) de la tension en circuit ouvert et de la capacité spécifique théorique, la plus grande capacité se réfère à la concentration d'ions Li/Na adsorbés avant que la valeur de la tension en circuit ouvert soit tournée à une valeur négative, ou la concentration des ions de Li/Na adsorbée avant que la structure de la monocouche BC<sub>3</sub> soit rompue. Au préalable, notre étude montre que la monocouche BC<sub>3</sub> peut stocker six ions de Li et quatre ions de Na sur ses deux surfaces.

Dans le cas de l'adsorption de Li et Na à la surface de la monocouche BC<sub>3</sub>, la tension en circuit ouvert est comprise entre 1.23 à 0,38 V pour Li et 0.6 à 0.35 V pour Na, et de



nombreuses zones de plateau ont été trouvées dans  $\text{Li}_0\text{BC}_3 - \text{Li}_2\text{BC}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{BC}_3 - \text{Li}_4\text{BC}_3$  et  $\text{Li}_4\text{BC}_3 - \text{Li}_6\text{BC}_3$  et  $\text{Na}_0\text{BC}_3 - \text{Na}_2\text{BC}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{BC}_3 - \text{Na}_4\text{BC}_3$ , comme illustré sur la figure 1.6. D'autre part, la valeur de la tension en circuit ouvert devient négative directement après la concentration finale, ce qui montre que l'adsorption des ions Li/Na à la surface de la monocouche  $\text{BC}_3$  est devenue thermodynamiquement défavorable. Ces résultats peuvent être interprétés par la création de clusters pour des concentrations supérieures à la concentration finale, ce qui n'est pas souhaitable pour les batteries. La tension moyenne calculée en faisant la moyenne de l'ensemble du profil de tension est de 0,81 V pour Li et 0,48 pour Na. Selon le profil de tension en circuit ouvert pour les systèmes  $\text{Li}_x\text{BC}_3$  et  $\text{Na}_x\text{BC}_3$ , nous pouvons conclure que la monocouche  $\text{BC}_3$  devrait être un matériau 2D prometteur en tant qu'anodes pour les batteries Li et Na ioniques. De plus, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche  $\text{BC}_3$  pour calculer la capacité spécifique la plus élevée d'adsorption des ions Li/Na. Comme nous l'avons vu sur la figure 1.6, pour le cas Li et Na, la valeur de la tension de circuit ouvert devient négative lorsque le nombre d'ions Li/Na adsorbés des deux côtés de la monocouche  $\text{BC}_3$  est supérieur à 6 ions. Selon l'équation (3), les capacités spécifiques théoriques de Li/Na à la surface de la monocouche  $\text{BC}_3$  sont déterminées à **1817,09 mAh/g** pour le Li-ion et **772.36 mAh/g** pour le Na-ion. Notre calcul a démontré que la monocouche  $\text{BC}_7$  à cellule unitaire a une capacité théorique impressionnante par rapport à d'autres matériaux tels que, Phosphorène 2D (434/433 mAh / g pour Li / Na) [166, 167], 2D  $\text{VS}_2$  (466/232,9 mAh / g pour Li/Na) [58, 59][168, 169] et 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (447,8/351,8 mAh/g pour Li/Na)[170].



**Figure 1.6** Profils de tension prédits en fonction de la capacité pour  $M_xBC_3$ . (a)  $Li_xBC_3$ , (b)  $Na_xBC_3$ .

## 1.4 Conclusions

En résumé, en utilisant des calculs systématiques des premiers principes, nous avons exploré la faisabilité de la monocouche  $BC_3$  comme anode pour les batteries Li et Na ioniques. Nos résultats démontrent que la structure 2D de  $BC_3$  possède des énergies d'adsorption négatives pour les ions Li et Na au site le plus énergétiquement favorable. Tous les  $Li_xBC_3$  ont des énergies d'adsorption comprises entre  $-1.23$  et  $-1.024$  eV, et tous les  $Na_xBC_3$  ont des énergies d'adsorption comprises entre  $-1.055$  et  $-0.20$  eV. L'énergie de diffusion de  $BC_3$  aussi faible que  $0,0408$  eV pour Li et  $0,2125$  eV pour Na, ce qui implique des processus de charge/décharge rapide. La densité d'état totale et partielle de  $Li_6BC_3$  et  $Na_4BC_3$  a conservé les propriétés métalliques de la monocouche  $BC_3$ , ce qui est fondamental pour l'utilisation comme électrode. Enfin, la monocouche  $BC_3$  présente la tension de circuit ouvert la plus basse et une capacité de stockage théorique élevée.  $1817,09$  mAh/g pour Li et  $772.36$  mAh/g pour Na. Compte tenu de tous ces avantages, la monocouche  $BC_3$  peut être un bon candidat pour les batteries Li et Na ioniques.

## **2 Chapitre II : La monocouche BC<sub>7</sub> comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion**

### **2.1 Introduction**

Les batteries au Lithium-ion (LIB) sont les dispositifs les plus importants et les plus connus pour le stockage d'énergie[171]. En revanche, en raison de leur faible abondance naturelle et de sa répartition géographique mondiale inégale, l'application du Li dans le domaine du stockage d'énergie restera limitée, notamment avec la demande croissante dans divers domaines tels que les véhicules électriques[172, 20]. Pour ces raisons, les chercheurs développent d'autres batteries utilisant d'autres ions métalliques tels que Na, K et Mg[173]. En raison de leur abondance naturelle et de leur faible coût, Na est un ion prometteur pour les applications à grande échelle[174, 175]. Au cours du siècle dernier, des efforts significatifs ont été faits par les chercheurs pour développer et découvrir de nouveaux matériaux d'électrodes appropriés qui peuvent donner une capacité spécifique satisfaisante, une durée de vie cyclique, une capacité à haute débit et une sécurité élevée[176, 177]. Le développement des matériaux anodiques semble plus difficile si on le compare avec le développement des matériaux cathodiques qui peuvent utiliser une variété de structures[178, 179]. La première mise en œuvre de batteries Li-ion commerciales a utilisé du Graphite comme matériau d'anode, mais le matériau en Graphite possède une capacité spécifique extrêmement faible (372 mAh/g), qui ne répond pas aux exigences du marché du stockage d'énergie à grande échelle. Le Graphite est un matériau qui ne convient pas aux batteries d'ions Na, car ces ions ont du mal à s'intercaler dans le Graphite. C'est pourquoi les chercheurs ont proposé des oxydes métalliques comme TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> et NiO comme matériaux d'anode avec des capacités théoriques plus élevées[180, 181]. Mais malheureusement, ces matériaux ont une mauvaise conductivité électrique et une structure chimique instable pendant le processus de charge et de

décharge, ce qui conduit à des performances de cyclage indésirables. En raison de leur structure bidimensionnelle, les chercheurs se sont concentrés sur le Graphène[182] et d'autres matériaux 2D[183, 184].

La structure cristalline bidimensionnelle confère à ces matériaux une stabilité chimique très élevée et une grande application électrochimique, qui détiennent un grand potentiel dans les technologies de stockage d'énergie. Des grandes études ont été rapportées sur plusieurs matériaux 2D comme matériau d'anode, ces matériaux ont des structures différentes et présentent des propriétés diverses pour l'adsorption et la diffusion d'ions métalliques, comme le Graphène, les Dichalcogénures de métaux de transition 2D, le Phosphorène noir[185, 186], le Borophène[187, 188] et autres. Pour améliorer les performances des batteries telles que l'adsorption de Li, les chercheurs ont tenté d'ajuster les propriétés électroniques et structurelles en introduisant des défauts extrinsèques via un dopage chimique ou en prédisant de nouveaux matériaux[189, 190]. En général, de nombreuses recherches confirment que des dopants tels que le Bore (B) de taille atomique identique à celle des atomes de Carbone conservent la disposition en nid d'abeille du Graphène et ont été utilisés pour améliorer le stockage de l'énergie[191, 192]. Le dopage au Bore (B) a montré comme résultat un réseau déficient en électrons (type p)[193, 194]. D'autre part, le Graphène dopé au Bore en raison d'une carence en électrons a tendance à adsorber facilement le Li dans les limites optimales de l'énergie de liaison[195, 196]. Wu et coll[197] ont montré expérimentalement que 0,88% de dopage B et 3,06% de dopage N dans le Graphène donnent comme capacités de 1227 mAh / g et 872 mAh / g après 30 cycles. Le Graphène dopé aux atomes de Bore est largement étudié grâce à sa dureté et ses propriétés supraconductrices et aussi pour des applications de stockage d'énergie[198, 199]. Wang et coll ont proposé de nombreuses structures en vrac pour différentes concentrations de Graphène dopé au Bore (B) ( $BC_x$  avec  $x \geq 1$ )[200]. Les monocouches qui ont été synthétisées expérimentalement sont  $BC_5$  et  $BC_3$ [201, 202].

En utilisant les premiers principes de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ici, nous avons étudié la faisabilité de la cellule unitaire bidimensionnelle (2D) en nid d'abeille Bore-Carbone ( $BC_7$ ) comme matériau d'anode pour les batteries au Lithium-ion et la première fois pour les batteries au Sodium ionique.

## 2.2 Détails de calcul

Nous avons considéré une cellule unitaire de monocouche  $BC_7$  pour les simulations Fig.1. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Quantum ESPRESSO[154] en utilisant la fonction de corrélation d'échange d'approximation de gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) avec Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[119]. Les ensembles de base pseudopotentiels de type méthode des ondes augmentées par projecteur ont été utilisés dans le calcul (PAW ou Projector Augmented Wave)[203] pour le Carbone (C), le Bore (B) et le Li. L'énergie de coupure a été fixée à 50 Ry pour tous les calculs d'énergie totale. La cellule unitaire de la monocouche  $BC_7$  a été relaxée avec un échantillonnage en points k du modèle Monkhorst-Pack de  $9 \times 9 \times 1$ [204]. Le seuil de convergence électronique a été pris comme  $10^{-10}$  Ry. La convergence des forces a été fixée à  $10^{-5}$  (a.u). Les occupations électroniques autour du niveau de Fermi ont été déterminées avec une méthode de frotis à froid de Marzari Vanderbilt. Pour décrire l'interaction de van der Waals, nous avons adopté la correction DFT-D3. Un espacement des couches de vide de 15,3 Å le long de la direction z a été considéré. La visualisation de la structure  $BC_7$  et de la densité de charge autour de B, C et Li ont été effectuées via les logiciels VESTA et Xcrysden[156, 157]. Le chemin à énergie minimale (MEP) pour les processus de diffusion des ions Li / Na sur la surface de la monocouche  $BC_7$  a été localisée en utilisant la méthode Nudged Elastic Band (NEB)[205] implémentée dans le code Quantum espresso. La stabilité dynamique a été étudiée en calculant le spectre des phonons en utilisant la méthode de Parlinski – Li – Kawazoe implémentée dans le package PHONOPY[206].

Les énergies d'adsorption du Lithium et de l'ion Sodium à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub> sont définies comme[207]:

$$\mathbf{E_{ads} = (E_{X@BC_7} - E_{BC_7} - nE_X) / n} \quad (2.1)$$

où (X = Li/Na), E<sub>X@BC<sub>7</sub></sub> est l'énergie totale de la monocouche BC<sub>7</sub> après l'adsorption de «n» atomes de Li/Na. E<sub>BC<sub>7</sub></sub> est l'énergie totale de la monocouche BC<sub>7</sub>. Une valeur E<sub>ad</sub> positive signifie une répulsion entre Na/Li et le substrat (BC<sub>7</sub>) donc pas d'adsorption. Le négatif calculé de E<sub>ad</sub> signifie l'attraction entre Na/Li et le substrat (BC<sub>7</sub>), c'est-à-dire que les ions (Li/Na) choisissent de s'adsorber sur la surface de la monocouche BC<sub>7</sub>[208].

La tension moyenne en circuit ouvert V est estimée approximativement en considérant que les variations d'énergie libre de Gibbs (G) sont similaires aux variations d'énergie totale, comme [175]:

$$\mathbf{V = [-E_{X_2@BC_7} + E_{X_1@BC_7} + (n_2 - n_1)E_X] / (n_2 - n_1)} \quad (2.2)$$

En théorie, la tension en circuit ouvert pour les couvertures d'atomes métalliques entre n<sub>1</sub> ≤ n ≤ n<sub>2</sub>. Où, n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> sont le nombre d'ions Li / Na adsorbés sur la surface de la cellule unitaire BC<sub>7</sub>. E<sub>X<sub>2</sub>@BC<sub>7</sub></sub> et E<sub>X<sub>1</sub>@BC<sub>7</sub></sub> sont respectivement l'énergie totale de X<sub>1</sub>@BC<sub>7</sub> et X<sub>2</sub>@BC<sub>7</sub>.

La capacité spécifique théorique est donnée par la formule[175]:

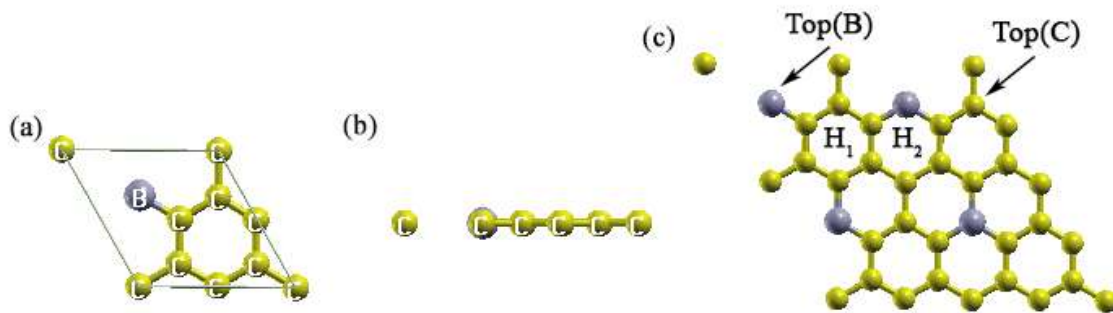
$$\mathbf{C = (nNAe) / (3.6m_{XBC_7})} \quad (2.3)$$

Avec, X = Li/Na, n est le nombre des ions X qui sont adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>7</sub>, N<sub>A</sub> la constante d'Avogadro, e est la charge élémentaire et m<sub>XBC<sub>7</sub></sub> représente la masse molaire de XBC<sub>7</sub>.

## 2.3 Résultats et discussions

### 2.3.1 Structure et stabilité de la monocouche BC<sub>7</sub>

Dans cet article, nous avons théoriquement prédit la structure de la monocouche BC<sub>7</sub> similaire à celle du Graphène. La monocouche bidimensionnelle (2D) de BC<sub>7</sub> présente une cellule unitaire hexagonale avec une structure plane, où notre cellule unitaire est formée par un atome de Bore et sept atomes de Carbone (Figure. 2.1a et 2.1b). Après la relaxation de la maille élémentaire de la monocouche BC<sub>7</sub>, le paramètre de réseau optimisé et l'angle de liaison sont respectivement  $a = b = 5,047 \text{ \AA}$  et  $120,04^\circ$ , ce qui est conforme aux travaux antérieurs[209]. Dans notre structure, nous avons deux nids d'abeilles, le premier contient six atomes de Carbone et le second contient cinq atomes de Carbone et un atome de Bore (Figure 2.1c).

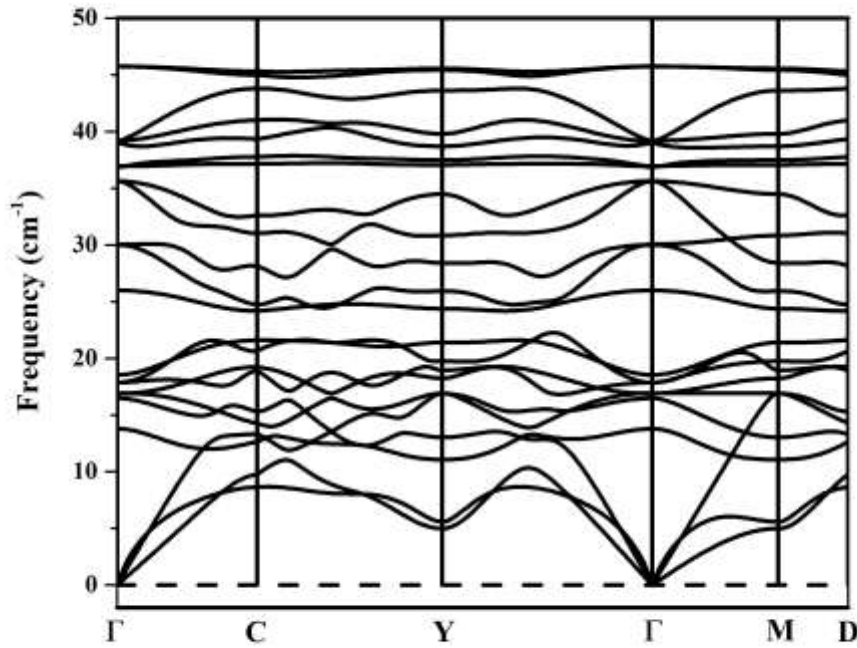


**Figure 2.1 (a, b) Vues de dessus et de côté respectivement de la monocouche BC<sub>7</sub>. (c) Les sites d'adsorption les plus stables du point de vue énergétique, à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub>.**

La mesure de la longueur de liaison entre le Carbone et le Carbone dans le premier nid d'abeille est  $d_{C-C} = 1,4237 \text{ \AA}$ , ce qui semble un peu supérieur aux longueurs de liaison du Graphène ( $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ ). Dans le deuxième nid d'abeille, la mesure de la longueur de liaison entre le Bore et le Carbone est  $d_{B-C} = 1,4959 \text{ \AA}$ , et la mesure de la longueur de liaison entre le Carbone et le Carbone est  $d_{C-C} = 1,4733 \text{ \AA}$ , ce qui est supérieur aux longueurs de liaison du Graphène. Ces différences peuvent s'expliquer par la variation du rayon atomique à travers ces atomes. Du point de vue de la stabilité, il est nécessaire d'examiner la stabilité structurelle

et dynamique de la structure 2D plane de la monocouche BC<sub>7</sub>. La stabilité structurelle et thermodynamique de l'empilement de la monocouche BC<sub>7</sub> par cellule unitaire a été évaluée par :

$$E_f = E_{BC_7} - E_B - E_C \quad (2.4)$$



*Figure 2.2 Dispersion de phonons pour cellule unitaire pour monocouche BC<sub>7</sub>.*

Le calcul de  $E_f$  est de l'ordre de -6,67 eV/maille élémentaire (-0,49 Ry/maille élémentaire), ce qui implique la stabilité thermodynamique de la monocouche de SiC<sub>7</sub>. Enfin, la dispersion des phonons figure 2.2 de la monocouche de SiC<sub>7</sub> nous montre l'absence de tout mode imaginaire indiquant la stabilité dynamique de la monocouche de SiC<sub>7</sub>.



### 2.3.2 Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub>

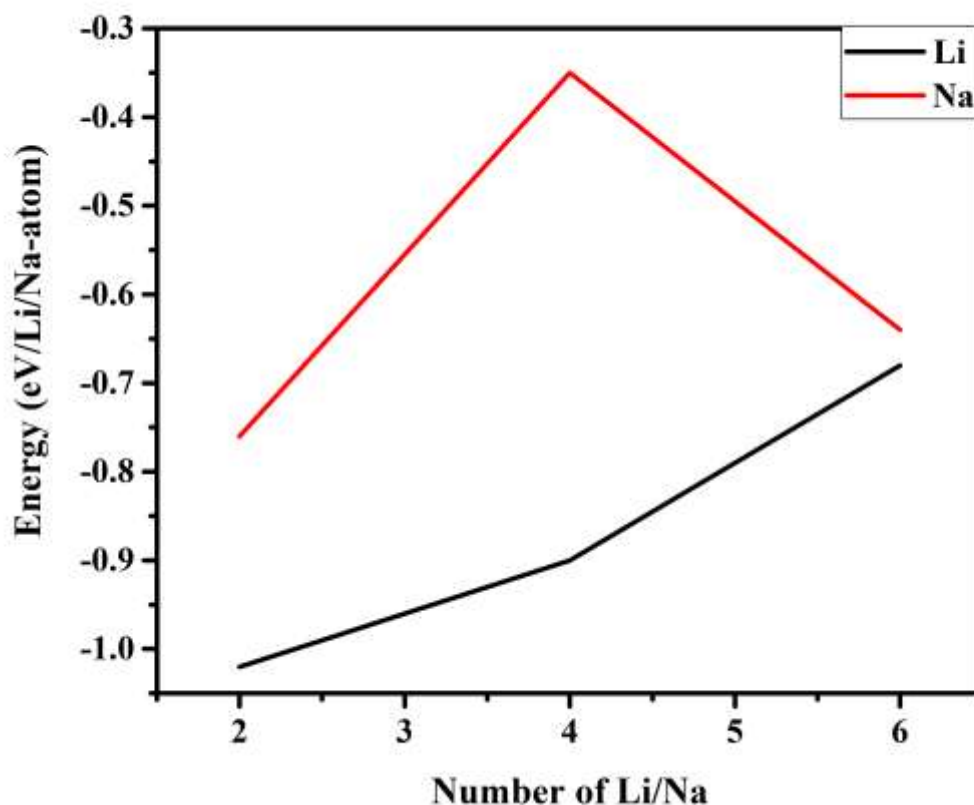
Un élément essentiel pour que la monocouche BC<sub>7</sub> soit un matériau d'électrode négative très approprié pour les batteries à ions des métaux alcalins est une puissante adsorption des atomes (Li/Na) avec le substrat hôte.

Si la valeur de l'énergie d'adsorption est négligeable, cela indique que les atomes de Li/Na choisissent de s'adsorber sur la monocouche BC<sub>7</sub>, au lieu de créer un cluster métallique. Par conséquent, nous avons calculé les énergies d'adsorption des atomes (Li/Na) adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>7</sub>. La figure 1.1c indique qu'il existe deux sites d'adsorption possibles pour l'atome de Li (H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>), et trois sites d'adsorption pour l'atome de Na (H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> et Top (B)) en raison de la symétrie élevée de la monocouche BC<sub>7</sub>.

Les énergies adsorbantes pour Li<sub>n</sub>BC<sub>7</sub>, (n = 1, ..., 6) sont indiquées par la ligne rouge sur la figure 2.3. Les énergies adsorbantes des structures Na<sub>n</sub>BC<sub>7</sub> (n = 1, ..., 6) ont été calculées et également indiquées par la ligne noire de la figure 2.3. Les structures Li<sub>n</sub>BC<sub>7</sub> ont des énergies d'adsorption de Li dans la plage de - 0,97 à - 0,68 eV, toutes les structures Na<sub>n</sub>BC<sub>7</sub> ont des énergies d'adsorption de Na dans la plage de - 0,76 à - 0,35 eV. Nous pouvons conclure que les configurations adsorbées de Li et Na sont stables. Afin de comprendre l'interaction entre l'atome de Li/Na et la monocouche BC<sub>7</sub> pendant le processus de charge et de décharge, nous avons étudié la nature du transfert électronique entre Li/Na-atome et la surface de BC<sub>7</sub> en utilisant l'algorithme de Bader charge et en dérivant la distribution de densité de déformation de la charge dont l'unité est (|e|/Å<sup>3</sup>) aux sites les plus stables par cette formule[210]:

$$\Delta\rho = \rho(\text{X@BC}_7) - \rho(\text{BC}_7) - \rho(\text{X}) \quad (2.5)$$

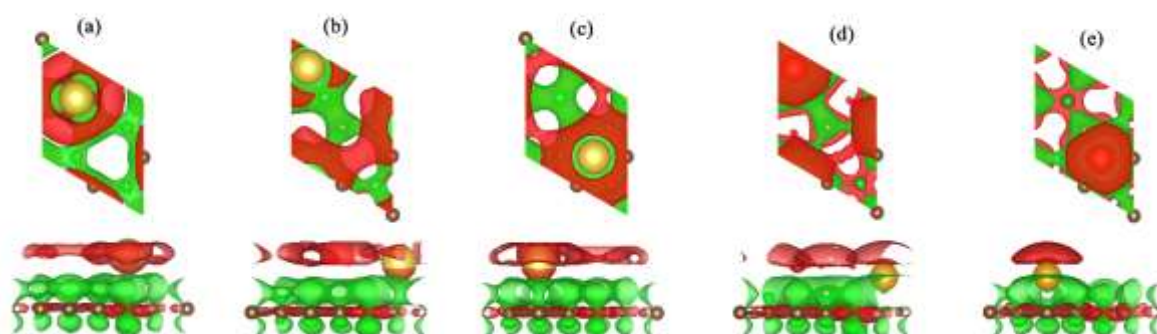
où X = Li/Na,  $\rho(\text{X@BC}_7)$  représente la densité de charge totale de la monocouche BC<sub>7</sub> contenant un ion X adsorbé dans la cellule unitaire de la monocouche BC<sub>7</sub>, les  $\rho(\text{BC}_7)$  et  $\rho(\text{X})$  sont respectivement la densité de charge du substrat BC<sub>7</sub> isolé et de l'atome de Li/Na tout en gardant les mêmes positions/coordonnées pour tous les atomes dans le système.



*Figure 2.3 Les courbes montrent la variation de l'énergie d'adsorption avec l'augmentation du nombre d'ions Li / Na à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub>.*

L'analyse de Bader charge et la distribution de la déformation de la densité de l'atome Li/Na adsorbé à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub> sont exposés dans le tableau 2.1 et la figure 2.4 illustrent la distribution de charge pour le cas de simples atome Li/Na adsorbés sur la monocouche BC<sub>7</sub>, où la couleur rouge et verte du ciel, représente respectivement la perte et le gain de la charge, la figure 4 montre une quantité considérable de transferts de charge des atomes Li/Na vers BC<sub>7</sub>, où la perte nette et le gain de la charge sont confirmés respectivement par la présence d'une densité de charge de couleur rouge ciel et verte autour des Li/Na-ions et BC<sub>7</sub>. Ce type de processus de transfert de charge est assez logique basé sur la différence d'électronégativité entre Li/Na et la surface monocouche BC<sub>7</sub>, qui a été confirmée par

l'analyse de Bader charge. Le transfert de charge des atomes d'alcali vers la monocouche BC<sub>7</sub> est d'environ 0,9| e | pour Li et 0,7| e | pour Na.



*Figure 2.4 Les vues de dessus et de côté de la déformation de la densité de charge de pour (a) Na adsorbé sur le site Top (B), (b) Na adsorbé sur le site H<sub>2</sub>, (c) Na adsorbé sur le site H<sub>1</sub>, (d) Li adsorbé sur le site H<sub>2</sub> et (e) Li adsorbé sur le site H<sub>2</sub>. L'isosurface de couleur rouge et vert ciel représente la perte / gain d'électrons. L'isovaleur est choisie à 0,00154 | e //Å<sup>3</sup> pour Li et 0,00129 | e //Å<sup>3</sup> pour Na. (Pour l'interprétation des références à la couleur dans cette légende de la figure, le lecteur est renvoyé à la version Web de cet article.)*

Adsorption site Atom charge	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	Top (C)	Top (B)
Li	2.11 (+0.89)	2.12 (+0.88)		
Na	8.25 (+0.74)	8.26 (+0.74)		8.33 (+0.67)

**Tableau 2.1 : Analyse de Bader charge de la monocouche BC<sub>7</sub> et d'un seul atome de Li/Na adsorbé à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub>.**

D'autre part, la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) a été calculée afin d'identifier comment le comportement électronique de la monocouche  $BC_7$  se comportait lorsqu'un ion Li/Na est adsorbé à la surface de la cellule unitaire  $BC_7$ . La figure 5 montre la densité totale et partielle d'état pour  $BC_7$  isolé,  $Li_6BC_7$  et  $Na_6BC_7$ . Comme indiqué ci-dessus, les  $BC_7$  isolés présentent un comportement de conducteur. Cependant, le caractère électronique de la monocouche  $BC_7$  pourrait affecter sa conductivité, ce qui est un facteur important pour le rendement et l'efficacité de la batterie. C'est pourquoi, les propriétés électroniques de  $Li_6BC_7$  et  $Na_6BC_7$  doivent être étudiées. Comme indiqué sur la figure 5, lorsque six atomes de Li/Na sont adsorbés à la surface de la monocouche  $BC_7$ , le substrat conserve son état métallique. A partir du graphique PDOS, nous observons une très forte contribution de l'orbitale (Li / Na) - 2s dans le CB et VB. Bien que, similaire au  $BC_7$  isolé, la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) des systèmes adsorbés par des atomes alcalins sont dominées respectivement par les orbitales B-2p et C-2p. Ces résultats montrent que le comportement métallique du  $Li_6BC_7$  et du  $Na_6BC_7$  assurera une très bonne conductivité électronique. Ces caractéristiques montrent que  $BC_7$  est un bon candidat en tant qu'électrodes de batterie.

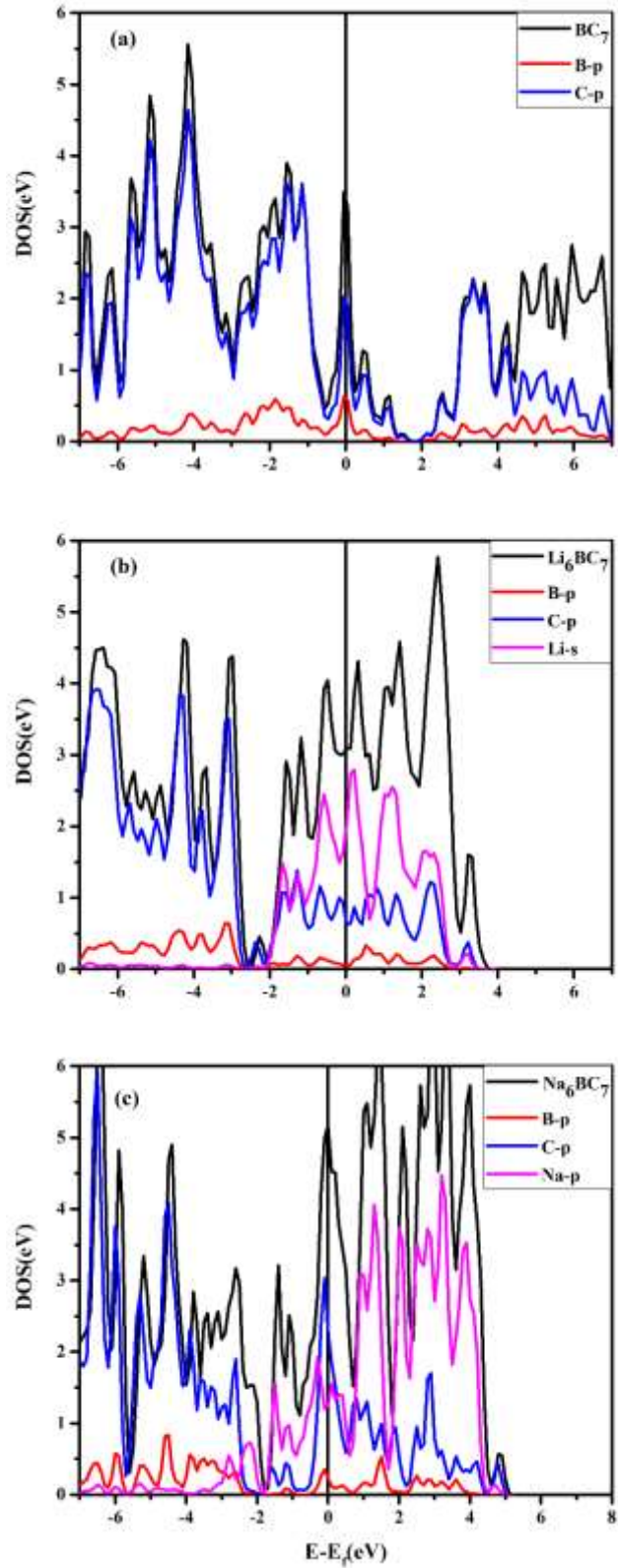


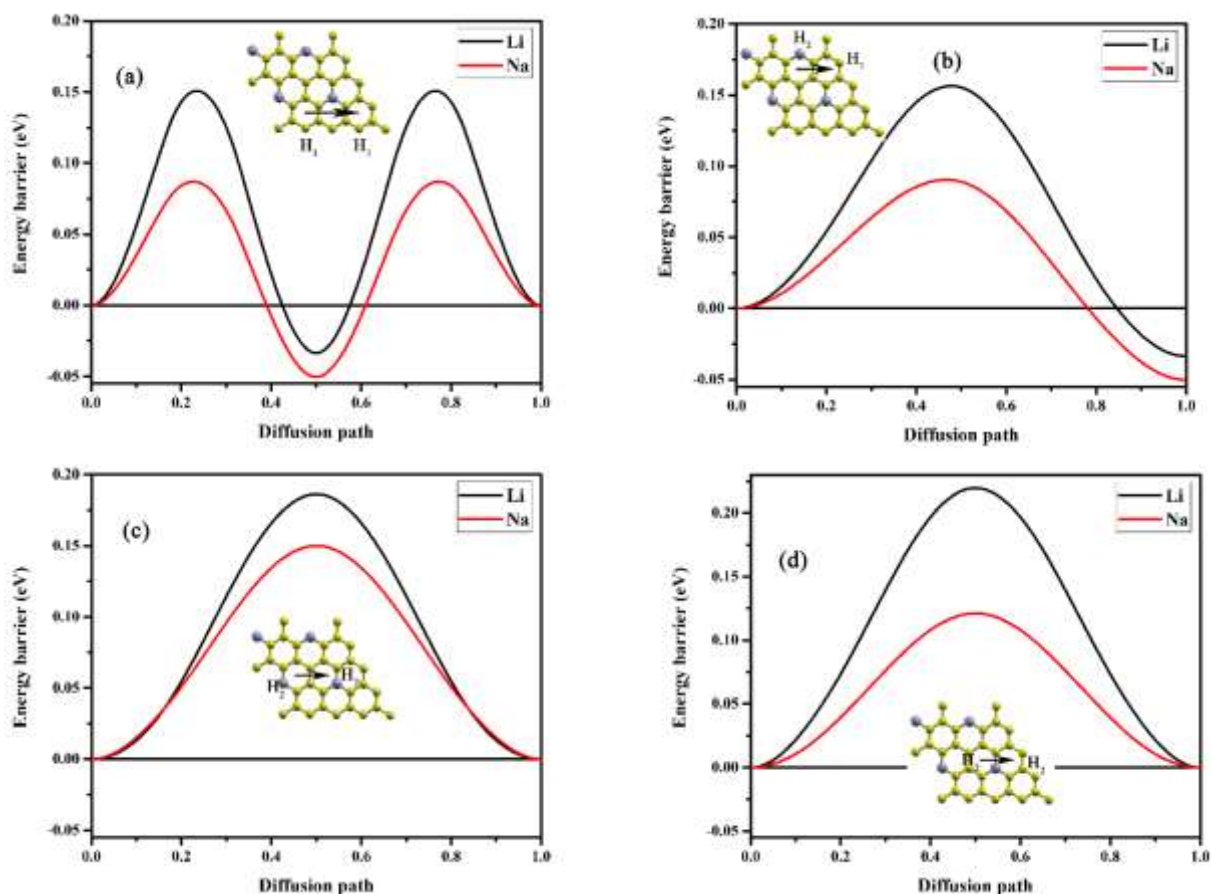
Figure 2.5 : Densité des états pour : (a) cellule unitaire  $BC_7$ , (b)  $Li_6BC_7$ , (c)  $Na_6BC_7$ . Le niveau de Fermi est mis à zéro.

### 2.3.3 Diffusion d'atomes des métaux alcalins sur monocouche BC<sub>7</sub>

Le processus de charge et de décharge, qui dépend essentiellement de la mobilité des ions Li/Na, est également un facteur fondamental pour décider de l'applicabilité de la monocouche BC<sub>7</sub> en tant que matériaux d'anode pour les batteries aux ions Li et Na. Pour cela, nous utilisons la méthode NEB (la bande élastique décalée) pour déterminer ses chemins de diffusion et calculer les barrières de diffusion correspondantes afin de comprendre les propriétés de migration des ions Li et Na à la surface de BC<sub>7</sub>. Par conséquent, les voies de diffusion du métal alcalin à la surface de la monocouche BC<sub>7</sub> sont examinées et illustrées sur la figure 2.6. Sur la base de la symétrie de la monocouche BC<sub>7</sub>, nous avons considéré quatre voies qui lient les sites creux voisins. Le chemin entre deux sites H<sub>1</sub>–H<sub>1</sub> voisins via le pont (C – C) et H<sub>2</sub> est appelé P<sub>1</sub>, le chemin entre deux sites H<sub>2</sub>–H<sub>1</sub> voisins via le pont (C–C) est appelé P<sub>2</sub>, le chemin entre deux sites H<sub>2</sub> –H<sub>2</sub> voisins passant par le pont (C – C) sont appelés P<sub>3</sub>, et la voie entre deux sites H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> voisins passant par le pont (C – B) est appelée P<sub>4</sub>.

Il a été observé pour les deux métaux alcalins Li et Na, le profil énergétique relatif est plus petit dans la voie P<sub>1</sub>. Pour la diffusion Li-ion, les valeurs de la barrière d'énergie d'activation correspondent pour le chemin P<sub>1</sub> est de 0,15eV, pour P<sub>2</sub> est de 0,16eV, pour P<sub>3</sub> est de 0,19eV et pour P<sub>4</sub> est de 0,22eV. Pour la diffusion Na-ion, les valeurs de la barrière d'énergie d'activation correspondent pour le chemin P<sub>1</sub> est de 0,078eV, pour P<sub>2</sub> est de 0,098eV, pour P<sub>3</sub> est de 0,15eV et P<sub>4</sub> est de 0,12eV. Par conséquent, nous pouvons dire que la monocouche BC<sub>7</sub> sera plus facile à diffuser pour les ions Li et Na. Selon nos résultats, la monocouche BC<sub>7</sub> pourrait posséder la capacité de décharge et de charge rapide pour Li/Na-ion.

Notez bien, la valeur négative de la barrière d'énergie d'activation montre que la migration des ions Li et Na se fait de manière spontanée.



*Figure 2.6 Barrières d'énergie correspondantes de : (a) chemin  $P_1$ , (d) chemin  $P_2$  et (c) chemin  $P_3$  sur la surface de la monocouche  $BC_7$*

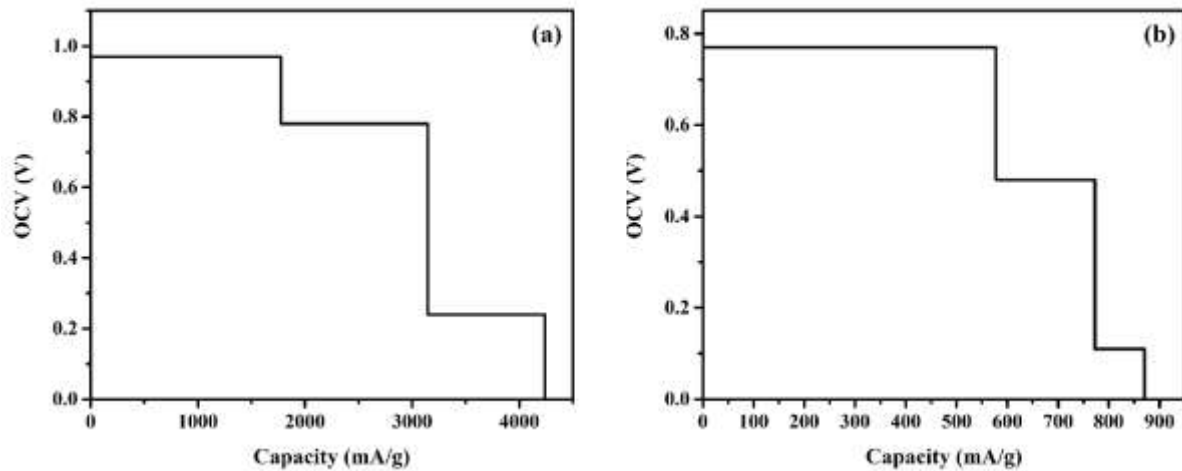
### 2.3.4 Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche $BC_7$

Les performances des batteries sont liées à la capacité de stockage des ions de métal alcalin dans l'anode, monocouche  $BC_7$ , ainsi qu'à sa tension en circuit ouvert (OCV). Dans nos calculs, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche  $BC_7$  pour étudier ces paramètres avec les ions Li/Na adsorbant des deux côtés sur les sites les plus stables de la monocouche  $BC_7$ . Sur la base des deux équations (2) et (3) de la tension en circuit ouvert et de la capacité spécifique théorique, la plus grande capacité se réfère à la concentration d'ions Li/Na adsorbés sur la surface de la monocouche  $BC_7$  à laquelle la valeur de tension en circuit

ouvert est tournée négatif ou la concentration à laquelle la structure monocouche  $BC_7$  est rompue. Au préalable, notre étude montre que la monocouche  $BC_7$  peut stocker six ions Li/Na sur ses deux surfaces.

Dans le cas de l'adsorption de Li et Na à la surface de la monocouche  $BC_7$ , la tension en circuit ouvert est comprise entre 0,97 à 0,24 V et 0,77 à 0,11 V respectivement, et de nombreuses zones de plateau ont été trouvées dans  $M_0BC_7$ – $M_2BC_7$ ,  $M_2BC_7$ – $M_4BC_7$  et  $M_4BC_7$ – $M_6BC_7$ ,  $M = Li/Na$ , comme illustré sur la figure 2.7. D'autre part, la valeur de la tension en circuit ouvert devient négative directement après la concentration finale, ce qui montre que l'adsorption des ions Li/Na à la surface de La monocouche  $BC_7$  est devenue thermodynamiquement défavorable. Ces résultats peuvent être interprétés par la création de clusters pour des concentrations supérieures à la concentration finale, ce qui n'est pas souhaitable pour les batteries. La tension moyenne calculée en faisant la moyenne de l'ensemble du profil de tension est de 0,66 V pour Li et 0,45 pour Na. Selon le profil de tension en circuit ouvert pour les systèmes  $Li_xBC_7$  et  $Na_xBC_7$ , nous pouvons conclure que la monocouche  $BC_7$  devrait être un matériau 2D prometteur en tant qu'anodes pour les batteries Li et Na ioniques. De plus, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche  $BC_7$  pour calculer la capacité spécifique la plus élevée d'adsorption des ions Li/Na. Comme nous l'avons vu sur la figure 2.7, pour le cas Li et Na, la valeur de la tension de circuit ouvert devient négative lorsque le nombre d'ions Li/Na adsorbés des deux côtés de la monocouche  $BC_7$  est supérieur à 6 ions. Selon l'équation (3), les capacités spécifiques théoriques de Li/Na à la surface de la monocouche  $BC_7$  sont déterminées à **4240,09 mAh/g** pour le Li-ion et **870,25 mAh/g** pour le Na-ion. Notre calcul a démontré que la monocouche  $BC_7$  à cellule unitaire a une capacité théorique impressionnante par rapport à d'autres matériaux tels que, Phosphorène 2D (434/433 mAh / g pour Li / Na)[211, 212], 2D  $VS_2$  (466/232,9 mAh / g pour Li/Na)[213, 214] et 2D  $Ti_3C_2$  (447,8/351,8 mAh/g pour Li/Na)[215].





**Figure 2.7** Profils de tension prédits en fonction de la capacité pour  $M_xBC_7$ . (a)  $Li_xBC_7$ , (b)  $Na_xBC_7$ .

## 2.4 Conclusions

En résumé, en utilisant des calculs systématiques des premiers principes, nous avons exploré la faisabilité de la monocouche  $BC_7$  comme anode pour les batteries Li et Na ioniques. Nos résultats démontrent que la structure 2D de  $BC_7$  possède des énergies d'adsorption négatives pour les ions Li et Na au site le plus énergétiquement favorable. Tous les  $Li_xBC_7$  ont des énergies d'adsorption comprises entre - 0,97 et - 0,68eV, et tous les  $Na_xBC_7$  ont des énergies d'adsorption comprises entre - 0,76 et - 0,35eV. L'énergie de diffusion de  $BC_7$  aussi faible que 0,15eV pour Li et 0,078eV pour Na, ce qui implique des processus de charge/décharge rapide. La densité d'état totale et partielle de  $Li_6BC_7$  et  $Na_6BC_7$  a conservé les propriétés métalliques de la monocouche  $BC_7$ , ce qui est fondamental pour l'utilisation comme électrode. Enfin, la monocouche  $BC_7$  présente la tension de circuit ouvert la plus basse et une capacité de stockage théorique élevée. 4240,09 mAh/g pour Li et 870,25 mAh/g pour Na. Compte tenu de tous ces avantages, la monocouche  $BC_7$  peut être un bon candidat pour les batteries Li et Na ioniques.

# **3 Chapitre III : La monocouche SiC<sub>7</sub> comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion**

## **3.1 Introduction**

Les dispositifs de stockage d'énergie ont été intensivement utilisés de nos jours en raison du développement rapide des appareils électroniques portables et des véhicules électriques hybrides[5, 216]. Le succès des LIB profite principalement de leur excellente productivité de conversion d'énergie et de leur capacité de stockage élevée[217, 218]. Les batteries au Lithium-ion (LIB) sont les dispositifs les plus importants et les plus connus pour le stockage d'énergie[219, 220]. D'autre part, en raison de leur faible abondance naturelle et de sa répartition géographique mondiale inégale, l'application du Li dans le domaine du stockage d'énergie restera limitée, en particulier avec la demande croissante dans divers domaines tels que les véhicules électriques[26, 221, 20]. Pour ces raisons, les chercheurs développent d'autres batteries utilisant d'autres ions métalliques tels que Na, K et Mg[222]. En raison de leur abondance naturelle et de leur faible coût, Na est un ion prometteur pour les applications à grande échelle[223, 224]. Au cours du siècle dernier, des efforts significatifs ont été faits par les chercheurs pour développer et découvrir de nouveaux matériaux d'électrodes appropriés qui peuvent donner une capacité spécifique satisfaisante, une durée de vie cyclique, une capacité à haut débit et une sécurité[225, 226].

Le développement des matériaux anodiques semble plus difficile si on le compare avec le développement des matériaux cathodiques qui peuvent utiliser une variété de structures[227, 228]. La première mise en œuvre de batteries Li-ion commerciales a utilisé du Graphite comme matériau d'anode, mais le matériau Graphite possède une capacité spécifique extrêmement faible (372 mAh / g), qui ne répond pas aux exigences du marché du stockage d'énergie à grande échelle. Le Graphite est un matériau qui ne convient pas aux batteries

d'ions Na, car ces ions ont du mal à s'intercaler dans le Graphite. C'est pourquoi les chercheurs ont proposé des oxydes métalliques comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{NiO}$  comme matériaux d'anode avec des capacités théoriques plus élevées[229, 230]. Mais malheureusement, ces matériaux ont une mauvaise conductivité électrique et une structure chimique instable pendant le processus de charge et de décharge, ce qui conduit à des performances de cyclage indésirables. En raison de leur structure bidimensionnelle, les chercheurs se sont concentrés sur le Graphène[182] et d'autres matériaux 2D[183, 231, 232, 233, 234, 235, 236].

La structure cristalline bidimensionnelle confère à ces matériaux une stabilité chimique très élevée et une grande application électrochimique, qui détiennent un grand potentiel dans les technologies de stockage d'énergie. De grandes études ont été rapportées sur plusieurs matériaux 2D, ces matériaux ont des structures différentes et présentent des propriétés diverses pour l'adsorption et la diffusion d'ions métalliques, comme le matériau d'anode comme le Graphène, les Dichalcogénures de métaux de transition 2D, le Phosphorène noir[237, 238], Borophene[239, 240] et autres. Pour améliorer les performances des batteries telles que l'adsorption de Li, les chercheurs ont tenté d'ajuster les propriétés électroniques et structurelles en introduisant des défauts extrinsèques via un dopage chimique ou en prédisant de nouveaux matériaux[241, 242]. Récemment, de nombreuses recherches confirment que des dopants tels que le Silicium (Si) de taille atomique identique à celle des atomes de Carbone conservent l'arrangement en nid d'abeille du Graphène et ont été utilisés pour améliorer le stockage de l'énergie[243, 244]. Comme le soumettent certains articles précédemment disponibles, le Graphène vierge ne favorise pas l'adsorption de Na à sa surface, mais en le dopant avec un hétéroatome tel que Si, il peut surmonter les limitations anodiques des SIB. Yafei et al[245] ont proposé le Siligraphène  $\text{SiC}_2$  comme structure stable ouvrant un nouveau défi pour approuver la faisabilité en tant que matériau d'électrode pour une application de stockage d'énergie. De plus, d'autres matériaux comme  $\text{g-SiC}_2$ ,  $\text{SiC}_5$  ont également été étudiés

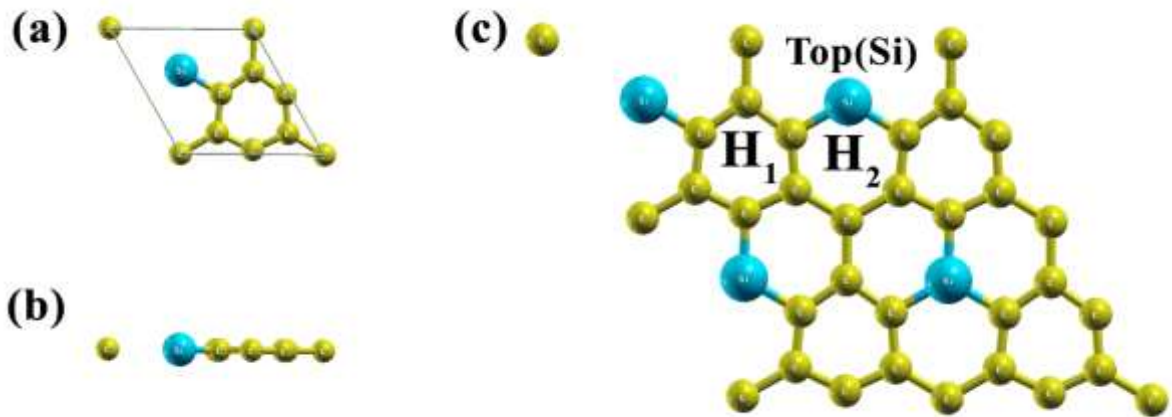
comme matériau d'anode pour les batteries au Lithium-ion[246]. En outre, le  $\text{SiC}_2$  a été régulièrement signalé comme matériau d'ancrage pour les batteries au Lithium et au Sodium[247]. Récemment, Naqvi et al ont étudié une autre forme de monocouche de  $\text{SiC}_7$  comme candidat prometteur pour le stockage de l'hydrogène[248].

En utilisant les premiers principes de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ici, nous avons étudié la faisabilité de la cellule unitaire en nid d'abeilles bidimensionnelle (2D) Silicon Carbon ( $\text{SiC}_7$ ) comme anode potentielle pour les batteries au Lithium-ion et la première fois pour le sodium Batteries ioniques.

### 3.2 Détails de calcul

Nous avons considéré une cellule unitaire de la monocouche  $\text{SiC}_7$  pour les simulations de la figure 3.1. Les calculs ont été réalisés à l'aide du progiciel Quantum ESPRESSO[249] en utilisant la fonction de corrélation d'échange de l'approximation de gradient généralisée (GGA) avec Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[250]. Les ensembles de base de pseudo-potentiel de type méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW)[251] ont été utilisés dans le calcul pour le Carbone (C), le Silicium (Si) et le Li / Na. L'énergie de coupure a été fixée à 50 Ry pour tous les calculs d'énergie totale. La cellule unitaire de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  a été relaxée avec un échantillonnage en points k du modèle Monkhorst-Pack de  $9 \times 9 \times 1$ [252]. Le seuil de convergence électronique a été pris comme  $10^{-10}$  Ry. La convergence des forces a été fixée à  $10^{-5}$  (a.u). Les occupations électroniques autour du niveau de Fermi ont été déterminées avec une méthode de frotis à froid de Marzari Vanderbilt. Pour décrire l'interaction de van der Waals, nous avons adopté la correction DFT-D3. Un espacement des couches sous vide de 15,3 Å a été pris le long de la direction z. La visualisation de la structure  $\text{SiC}_7$  et de la densité de charge autour de Si, C et Li/Na via les logiciels VESTA et Xcrysden[253, 254]. Le chemin à énergie minimale (MEP) pour les processus de diffusion d'ions Li / Na sur la surface monocouche de  $\text{SiC}_7$  a été localisé en utilisant une méthode de

bande élastique poussée (NEB)[255] implémentée dans le code Quantum espresso. La stabilité dynamique a été étudiée en calculant le spectre des phonons en utilisant la méthode de Parlinski – Li – Kawazoe telle qu'implémentée dans le package PHONOPY[256].



**Figure 3.1**(a, b) Vues de dessus et de côté respectivement de la cellule unitaire monocouche de SiC<sub>7</sub>. (c) Les sites d'adsorption les plus stables du point de vue énergétique, à la surface de la monocouche de SiC<sub>7</sub>.

Les énergies d'adsorption du Lithium et de l'ion Sodium à la surface de la monocouche de SiC<sub>7</sub> sont définies comme :

$$E_{ads} = (E_{X@SiC_7} - E_{SiC_7} - nE_x) / n \quad (3.1)$$

Où (X =Li/Na),  $E_{Mn@SiC_7}$  est l'énergie totale de la monocouche de SiC<sub>7</sub> après l'adsorption de **n** ions Li/Na,  $E_{SiC_7}$  est l'énergie totale de la monocouche de SiC<sub>7</sub> et  $E_x$  est l'énergie totale de Li / Na atome dans la même structure de SiC<sub>7</sub>. Une valeur  $E_{ad}$  positive signifie une répulsion entre Na/Li et le substrat (SiC<sub>7</sub>) donc pas d'adsorption. Le négatif calculé de  $E_{ad}$  signifie l'attraction entre Na/Li et le substrat (SiC<sub>7</sub>), c'est-à-dire que les ions (Li/Na) choisissent de s'adsorber sur la surface de la monocouche de SiC<sub>7</sub>[257]. La tension moyenne en circuit ouvert OCV est

estimée approximativement en considérant les variations de l'énergie libre de Gibbs (G) comme étant similaires aux variations d'énergie totale, comme :

$$\text{OCV} = [-E(n_2@SiC_7) + E(n_1@SiC_7) + (n_2 - n_1)E_x] / (n_2 - n_1) \quad (3.2)$$

En théorie, la tension en circuit ouvert pour les atomes métalliques couvre entre  $n_1 \leq n \leq n_2$ . Où,  $n_1$  et  $n_2$  sont le nombre d'ions Li/Na adsorbés sur la surface de la cellule unitaire  $SiC_7$ .  $E(n_1@SiC_7)$  et  $E(n_2@SiC_7)$  sont l'énergie totale de  $n_1@SiC_7$  et  $n_2@SiC_7$  respectivement, et  $E_x$  est l'énergie totale des atomes Li/Na. La capacité spécifique théorique est donnée par la formule :

$$C = (nN_A e) / (3.6 m_{XSiC_7}) \quad (3.3)$$

Avec, X est les ions Li/Na,  $n$  est l'adsorbé des ions X qui sont adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche de  $SiC_7$ ,  $N_A$  la constante d'Avogadro,  $e$  est la charge élémentaire et  $m_{XSiC_7}$  représente la masse molaire de  $XSiC_7$ .

### 3.3 Résultats et discussions

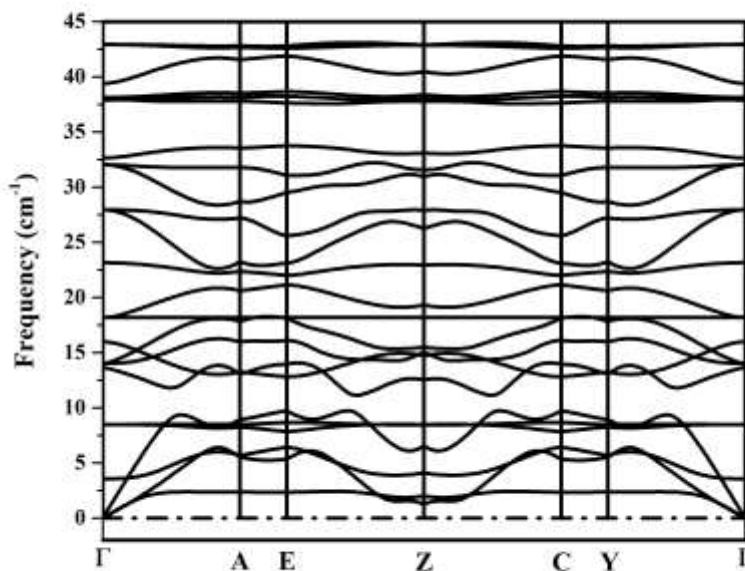
#### 3.3.1 Structure et stabilité du $SiC_7$

Dans cet article, nous avons théoriquement prédit la structure de la monocouche de  $SiC_7$  similaire à celle du Graphène. La monocouche bidimensionnelle (2D) de  $SiC_7$  présente une cellule unitaire hexagonale avec une structure plane, où notre cellule unitaire est formée par un atome de Silicium et sept atomes de Carbone figure 3.1a, b. Après la relaxation de la maille élémentaire de la monocouche de  $SiC_7$ , le paramètre de réseau optimisé et l'angle de liaison sont respectivement  $a = b = 5,2859 \text{ \AA}$  et  $120,00^\circ$ , ce qui est conforme aux travaux antérieurs [258, 259, 260]. Dans notre structure, nous avons deux nids d'abeilles, le premier contient six atomes de Carbone et le second contient cinq atomes de Carbone et un atome de Silicium figure 3.1c. La mesure de la longueur de liaison entre le Carbone et le Carbone dans le premier nid d'abeille est  $d_{C-C} = 1,4364 \text{ \AA}$ , on peut dire que cette distance est presque égale à

la longueur de la liaison Graphène ( $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ ). Dans le deuxième nid d'abeille, la mesure de la longueur de liaison entre le Silicium et le Carbone est  $d_{Si-C} = 1,6910 \text{ \AA}$ , et la mesure de la longueur de liaison entre le Carbone et le Carbone est  $d_{C-C} = 1,5502 \text{ \AA}$ , ce qui est supérieur à la longueur de liaison du Graphène. Ces différences peuvent s'expliquer par la variation du rayon atomique à travers ces atomes. Du point de vue de la stabilité, il est nécessaire d'examiner la stabilité structurelle et dynamique de la structure 2D plane de la monocouche de  $SiC_7$ . La stabilité structurelle et thermodynamique de l'empilement de la monocouche de  $SiC_7$  par maille élémentaire a été évaluée par :

$$E_f = E_{SiC_7} - E_{Si} - E_C \quad (4)$$

Où  $E_{SiC_7}$ ,  $E_{Si}$  et  $E_C$  sont les énergies de la monocouche de  $SiC_7$ , du Silicium pur et du Carbone respectivement.

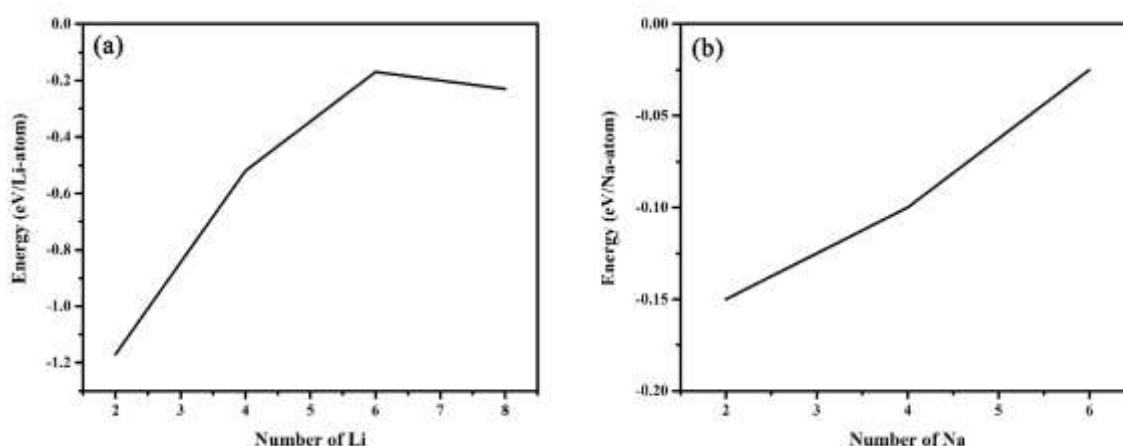


*Figure 3.2 Dispersion de phonons de la cellule unitaire de la monocouche de  $SiC_7$*

Le calcul de  $E_f$  est de l'ordre de  $-9,52$  eV/maille élémentaire ( $-0,70$  Ry/maille élémentaire), ce qui implique la stabilité thermodynamique de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ . Enfin, la dispersion des phonons figure 3.2 de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  nous montre l'absence de tout mode imaginaire indiquant la stabilité dynamique de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ .

### 3.3.2 Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche $\text{SiC}_7$

La puissante adsorption des atomes (Li/Na) sur le substrat hôte est un facteur essentiel pour que la monocouche de  $\text{SiC}_7$  soit un matériau d'électrode négative très approprié pour les batteries aux ions de métaux alcalins. Si la valeur de l'énergie d'adsorption est négligeable, cela montre que les atomes Li/Na préfèrent s'adsorber à la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ , au lieu de créer un cluster métallique. Par conséquent, nous avons calculé les énergies d'adsorption des atomes (Li/Na) adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ . La figure 3.1 (c) indique qu'il existe trois sites d'adsorption possibles pour l'atome de Li ( $H_1$ ,  $H_2$  et Top (Si)), et deux sites d'adsorption pour l'atome de Na ( $H_1$  et Top (Si)) en raison de la symétrie élevée de la monocouche  $\text{SiC}_7$ .



**Figure 3.3** Les courbes montrent la variation de l'énergie d'adsorption avec l'augmentation du nombre d'ions de Li (a) et de Na (b) à la surface de la monocouche  $\text{SiC}_7$



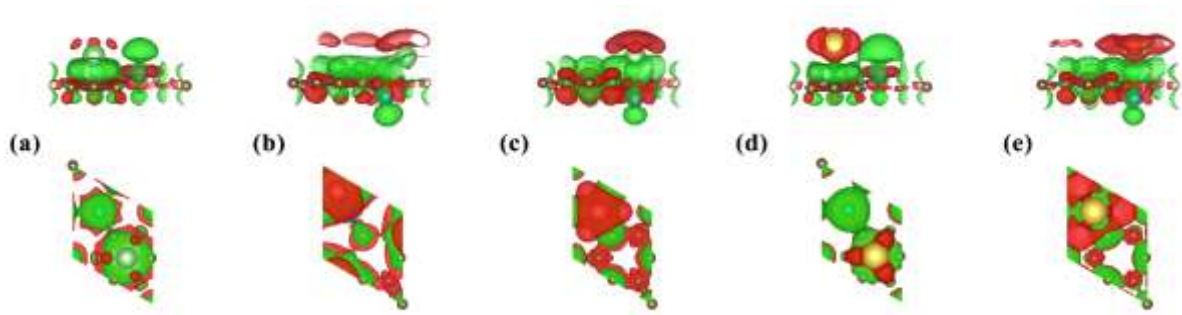
Les énergies adsorbantes pour  $\text{Li}_n\text{SiC}_7$ , ( $n = 1, \dots, 8$ ) sont représentées par la ligne noire sur la figure 3a. Les énergies d'adsorption des structures  $\text{Na}_n\text{SiC}_7$  ( $n = 1, \dots, 6$ ) ont été calculées et également indiquées par la ligne noire sur la figure 3b. Les structures  $\text{Li}_n\text{SiC}_7$  ont des énergies d'adsorption de Li dans la plage de - 1,17 à - 0,17 eV, et les structures  $\text{Na}_n\text{SiC}_7$  ont des énergies d'adsorption de Na dans la plage de - 0,15 à - 0,025 eV. Nous pouvons conclure que les configurations adsorbées de Li et Na sont stables. Afin de comprendre l'interaction entre les ions de Li/Na et la monocouche de  $\text{SiC}_7$  pendant le processus de charge et de décharge, nous avons étudié la nature du transfert électronique entre Li/Na-ion et la surface de  $\text{SiC}_7$  en utilisant l'algorithme de charge de Bader et en dérivant la distribution de déformation-densité de charge dont l'unité est ( $|e|/\text{\AA}^3$ ) aux sites les plus stables par cette formule[261]:

$$\Delta\rho = \rho(\text{X@SiC}_7) - \rho(\text{SiC}_7) - \rho(\text{X}) \quad (3.5)$$

où  $\text{X} = \text{Li/Na}$ ,  $\rho(\text{X@SiC}_7)$  représente la densité de charge totale de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  contenant un ion X adsorbé sur la cellule unitaire de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ , les  $\rho(\text{SiC}_7)$  et  $\rho(\text{X})$  sont la densité de charge de Substrat  $\text{SiC}_7$  et l'ion de Li/Na tout en conservant les mêmes positions /coordonnées pour tous les atomes du système, respectivement.

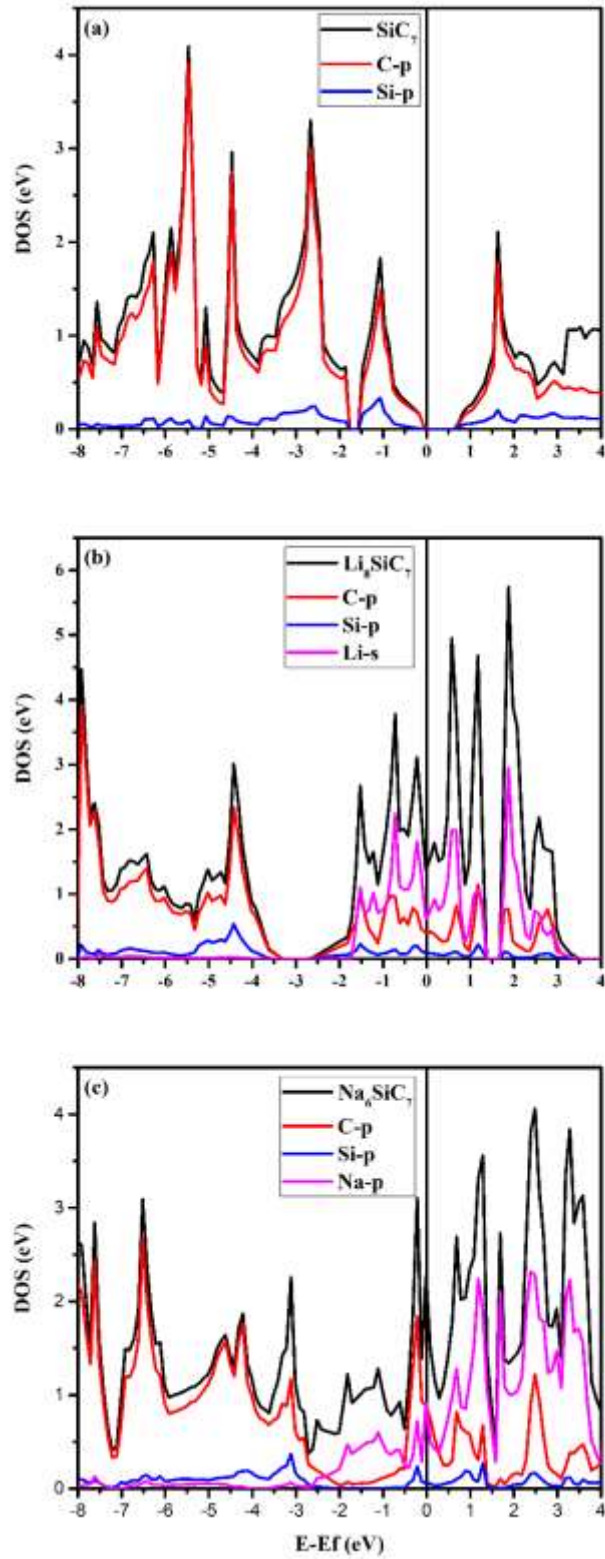
Site d'adsorption Charge atomique	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	Top (Si)
Li	<b>2.13 (+0.87)</b>	<b>2.12 (+0.88)</b>	<b>2.13 (+0.87)</b>
Na	<b>8.19 (+0.81)</b>		<b>8.30 (+0.70)</b>

**Tableau 3.1** Analyse de charge Bader d'une monocouche de  $\text{SiC}_7$  et d'un seul atome de Li/Na adsorbé sur la surface d'une monocouche de  $\text{SiC}_7$ .



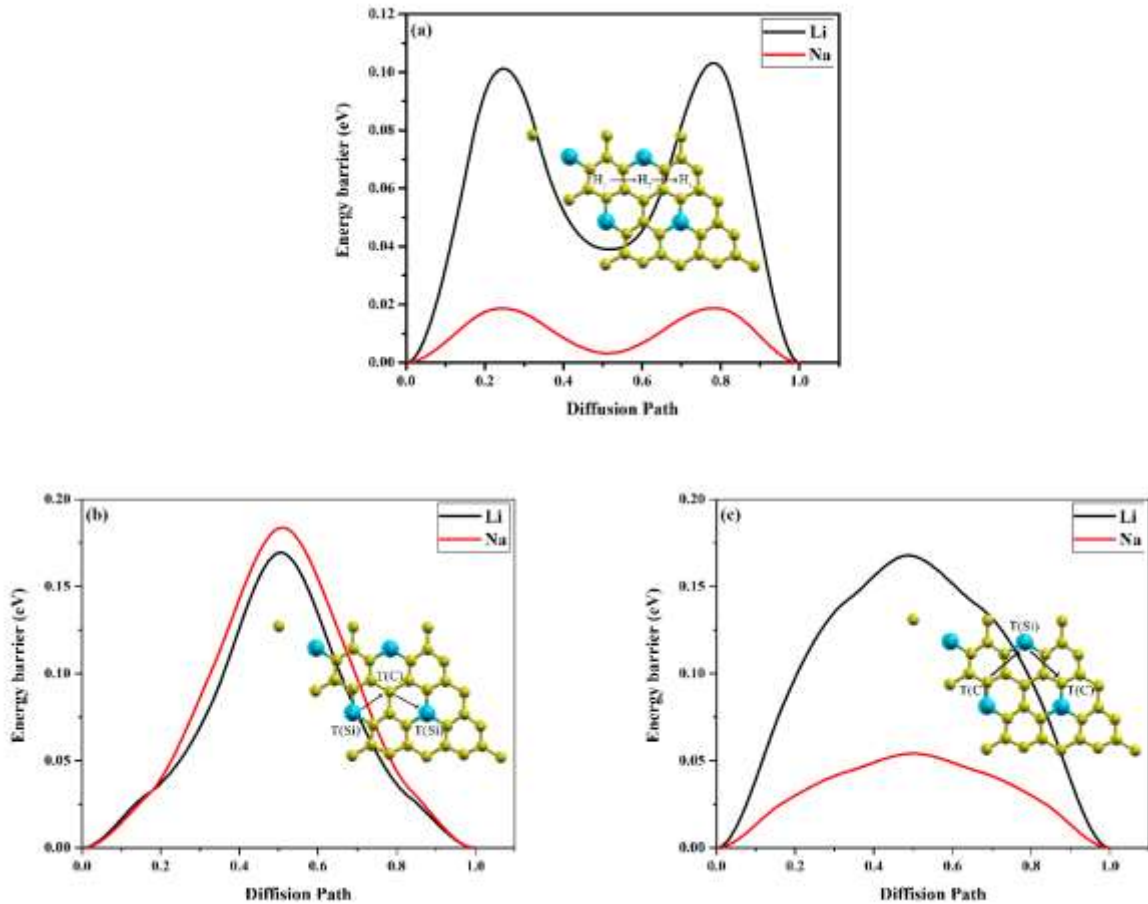
**Figure 3.4** Les vues de dessus et de côté de la densité de charge de déformation pour (a) Li adsorbé sur le site  $H_1$ , (b) Li adsorbé sur le site  $H_2$ , (c) Li adsorbé sur le site Top (Si), (d) Na adsorbé sur le site  $H_1$  et (e) Na adsorbé sur le site Top (Si). L'isosurface de couleur rouge et vert représente la perte/gain d'électrons. L'isovaleur est choisie à  $0,00132 \text{ | e | / \AA}^3$  pour Li et Na.

L'analyse de Bader charge et la distribution de la déformation de la densité de la charge de l'ion Li/Na adsorbé à la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  sont exposés dans le tableau 3.1, et la figure 3.4 illustre la distribution de la charge pour le cas de simple ion Li/Na adsorbés sur la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ , où la couleur rouge et verte, représente respectivement la perte et le gain de la charge, la figure 3.4 montre une quantité considérable de transferts de charge de l'ion de Li/Na vers la monocouche  $\text{SiC}_7$ , ce qui a été confirmé par la présence d'une densité de charge de couleur rouge (la perte de charge) et verte (le gain de charge) autour des ions Li/Na et  $\text{SiC}_7$ . Ce type de processus de transfert de charge est assez logique basé sur la différence d'électronégativité entre Li/Na et la surface monocouche de  $\text{SiC}_7$ , qui a été confirmé par l'analyse de charge de Bader. Le transfert de charge des atomes d'alcalin vers la monocouche de  $\text{SiC}_7$  est d'environ  $0,9 \text{ | e |}$  pour Li et  $0,8 \text{ | e |}$  pour Na.



*Figure 3.5 Densité des états pour : (a) cellule unitaire  $\text{SiC}_7$ , (b)  $\text{Li}_8\text{SiC}_7$ , (c)  $\text{Na}_6\text{SiC}_7$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro.*

D'autre part, la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) a été calculée afin d'identifier comment le comportement électronique de la monocouche  $\text{SiC}_7$  se comportait lorsqu'un ion de Li/Na est adsorbé à la surface d'une cellule unitaire  $\text{SiC}_7$ . La figure 3.5 montre la densité totale et partielle d'état pour  $\text{SiC}_7$  isolé,  $\text{Li}_8\text{SiC}_7$  et  $\text{Na}_6\text{SiC}_7$ . Comme indiqué ci-dessus, les  $\text{SiC}_7$  isolés présentent un comportement semi-conducteur avec une valeur de bande interdite de 0,67 eV. Le caractère électronique de la monocouche  $\text{SiC}_7$  pourrait affecter sa conductivité, ce qui est un facteur important pour le rendement et l'efficacité de la batterie. C'est pourquoi, les propriétés électroniques de  $\text{Li}_8\text{SiC}_7$  et  $\text{Na}_6\text{SiC}_7$  doivent être étudiées. Comme indiqué sur la figure 3.5b/c, lorsque huit atomes de Li et six atomes de Na sont adsorbés à la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ , le substrat a changé leur nature semi-conductrice en nature métallique. D'après le graphique PDOS, ce changement est dû à la forte contribution de l'orbitale (Li) -2s pour  $\text{Li}_8\text{SiC}_7$  et de l'orbite (Na) -2p pour  $\text{Na}_6\text{SiC}_7$  dans le CB et VB. Bien que, similaire au  $\text{SiC}_7$  isolé, la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) des systèmes adsorbés par des atomes alcalins sont dominées respectivement par les orbitales Si-2p et C-2p. Ces résultats montrent que le comportement métallique du  $\text{Li}_8\text{SiC}_7$  et du  $\text{Na}_6\text{SiC}_7$  assurera une très bonne conductivité électronique. Ces caractéristiques montrent que le  $\text{SiC}_7$  est un bon candidat en tant qu'électrodes de batterie de Lithium et de Sodium.



*Figure 3.6 Barrières d'énergie correspondantes de : (a) chemin de chemin  $P_1$ , (d) chemin  $P_2$  et (c) chemin de chemin  $P_3$  sur la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$*

### 3.3.3 Diffusion d'atomes des métaux alcalins sur la monocouche $\text{SiC}_7$

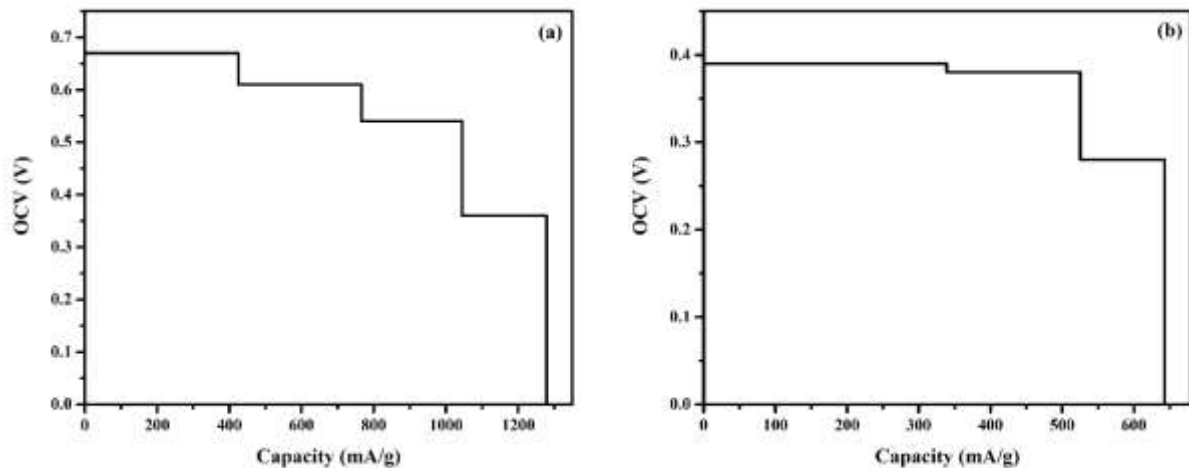
Le processus de charge et de décharge, qui dépend essentiellement de la mobilité des ions de Li/Na, est également un facteur fondamental pour décider de l'applicabilité de la monocouche  $\text{SiC}_7$  en tant que matériaux d'anode pour les batteries de Lithium et de Sodium. Pour cela, nous utilisons la méthode NEB (la bande élastique décalée) pour déterminer ses chemins de diffusion et calculer les barrières de diffusion correspondantes afin de comprendre les propriétés de migration des ions de Li et de Na à la surface de la monocouche  $\text{SiC}_7$ . Par

conséquent, les voies de diffusion du métal alcalin à la surface de la monocouche de SiC<sub>7</sub> sont examinées et illustrées sur la figure 3.6. Sur la base de la symétrie de la monocouche de SiC<sub>7</sub>, nous avons considéré trois voies qui lient le creux voisin le plus proche et qui ont les sites les plus stables en énergie et une faible énergie d'absorption pour les ions de Li et de Na. Le chemin entre deux sites H<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> voisins à travers le pont (C - C) et H<sub>2</sub> est appelé P<sub>1</sub>, le chemin entre deux sites voisins Top (Si) -Top (Si) à travers le site Top (C) est appelé P<sub>2</sub> et le chemin entre deux sites Top (C) -Top (C) voisins passant par le Top (Si) sont appelés P<sub>3</sub>. Il a été observé pour les deux métaux alcalins Li et Na, le profil énergétique relatif est plus petit dans la voie P<sub>1</sub>. Pour la diffusion Li-ion, les valeurs de la barrière d'énergie d'activation correspondent pour le chemin P<sub>1</sub> est de 0,10eV, pour P<sub>2</sub> est de 0,17eV et pour P<sub>3</sub> est de 0,17eV. Pour la diffusion d'ions Na, les valeurs de la barrière d'énergie d'activation correspondent pour le chemin P<sub>1</sub> est de 0,017eV, pour P<sub>2</sub> est de 0,18eV et pour P<sub>3</sub> est de 0,054eV. Par conséquent, nous pouvons dire que la monocouche de SiC<sub>7</sub> sera plus facile de diffuser les ions de Li et de Na sur sa surface. Selon nos résultats, la monocouche de SiC<sub>7</sub> pourrait posséder la capacité de décharge de charge rapide pour les ions de Lithium et de Sodium.

### **3.3.4 Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche SiC<sub>7</sub>.**

Les performances des batteries sont liées à la capacité de stockage des ions de métal alcalin dans l'anode, monocouche de SiC<sub>7</sub>, ainsi qu'à sa tension en circuit ouvert (OCV). Dans nos calculs, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche de SiC<sub>7</sub> pour étudier ces paramètres avec les ions Li/Na adsorbant des deux côtés sur les sites les plus stables de la monocouche de SiC<sub>7</sub>. Sur la base des deux équations (2 et 3) de la tension en circuit ouvert et de la capacité spécifique théorique, la plus grande capacité se réfère à la concentration d'ions Li/Na adsorbés sur la surface de la monocouche de SiC<sub>7</sub> à laquelle la valeur de la tension en

circuit ouvert est devenue négative ou la concentration à laquelle la structure monocouche de  $\text{SiC}_7$  est rompue. Au préalable, notre étude montre qu'une monocouche de  $\text{SiC}_7$  peut stocker huit ions Li et six ions Na sur ses deux surfaces.



**Figure 3.7** Profils de tension prédits en fonction de la capacité du  $M_x\text{SiC}_7$ . (a)  $\text{Li}_x\text{SiC}_7$ , (b)  $\text{Na}_x\text{SiC}_7$ .

Dans le cas de l'adsorption de Li et Na à la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$ , la tension en circuit ouvert est comprise entre 0,67 à 0,36V et 0,39 à 0,28V respectivement, et de nombreuses zones de plateau ont été trouvées dans  $\text{Li}_0\text{SiC}_7\text{-Li}_2\text{SiC}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{SiC}_7\text{-Li}_4\text{SiC}_7$ ,  $\text{Li}_4\text{SiC}_7\text{-Li}_6\text{SiC}_7$  et  $\text{Li}_6\text{SiC}_7\text{-Li}_8\text{SiC}_7$  pour Li-ion,  $\text{Na}_0\text{SiC}_7\text{-Na}_2\text{SiC}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SiC}_7\text{-Na}_4\text{SiC}_7$  et  $\text{Na}_4\text{SiC}_7\text{-Na}_6\text{SiC}_7$  pour Na-ion comme illustré sur la figure 3.7. En revanche, la valeur de la tension en circuit ouvert devient négative directement après la concentration finale, ce qui montre que l'adsorption des ions Li/Na à la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  est devenue thermodynamiquement défavorable. Ces résultats peuvent être interprétés par la création de clusters pour des concentrations supérieures à la concentration finale, ce qui n'est pas souhaitable pour les batteries. La tension moyenne calculée en faisant la moyenne de l'ensemble du profil de tension est de 0,55 V pour Li et 0,35 V pour Na. Selon le profil de tension en circuit ouvert pour les systèmes  $\text{Li}_x\text{SiC}_7$  et  $\text{Na}_x\text{SiC}_7$ , nous pouvons conclure que la

monocouche  $\text{SiC}_7$  devrait être un matériau 2D prometteur en tant qu'anodes pour les batteries des ions de Lithium et de Sodium. De plus, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  pour calculer la capacité spécifique d'adsorption la plus élevée des ions de Li/Na. Comme nous l'avons vu sur la figure 3.7, pour le cas de Li et de Na, la valeur de la tension en circuit ouvert devient négative lorsque le nombre d'ions Li / Na absorbés des deux côtés de la monocouche  $\text{SiC}_7$  est supérieur à 8 ions pour Li et 6 ions pour Na. Selon l'équation 3, les capacités spécifiques théoriques de Li/Na à la surface de la monocouche de  $\text{SiC}_7$  sont déterminées à 1278,62 mAh / g pour le Li-ion et à 642,98 mAh / g pour le Na-ion. Phosphorène 2D (434/433 mAh/g pour Li/Na)[262, 263], 2D  $\text{VS}_2$  (466/232,9 mAh/g pour Li/Na)[264, 265] et 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (447,8/351,8 mAh / g pour Li/Na)[266].

### 3.4 Conclusion

En résumé, en utilisant des calculs systématiques des premiers principes, nous avons exploré la faisabilité de la monocouche  $\text{SiC}_7$  comme anode pour les batteries ioniques de Lithium et de Sodium. Nos résultats démontrent que la structure 2D du  $\text{SiC}_7$  possède des énergies d'adsorption négatives pour les ions de Li et de Na au site le plus énergétiquement favorable. Tous les  $\text{Li}_x\text{SiC}_7$  ont des énergies d'adsorption comprises entre  $-1,17$  et  $-0,17\text{eV}$ , et tous les  $\text{Na}_x\text{SiC}_7$  ont des énergies d'adsorption comprises entre  $-0,15$  et  $-0,025\text{eV}$ . L'énergie de diffusion du  $\text{SiC}_7$  aussi faible que  $0,10\text{eV}$  pour Li et  $0,017\text{eV}$  pour Na, ce qui implique des processus de charge / décharge rapide. Les densités d'état totale et partielle de  $\text{Li}_8\text{SiC}_7$  et  $\text{Na}_6\text{SiC}_7$  montrent que la monocouche de  $\text{SiC}_7$  a changé sa nature semi-conductrice en nature métallique, ce qui est fondamental pour l'utilisation comme électrode. Enfin, la monocouche de  $\text{SiC}_7$  présente la tension de circuit ouvert la plus basse et une capacité de stockage théorique élevée, 1278,62 mAh/g pour Li et 642,98 mAh/g pour Na. Compte tenu de tous ces avantages, la monocouche  $\text{SiC}_7$  peut être un bon candidat pour les batteries Li et Na ioniques.



## **4 Chapitre IV : La monocouche GeC<sub>7</sub> comme anodes pour les batteries de Lithium-ion et Sodium-ion**

### **4.1 Introduction**

En tant que l'une des technologies de stockage d'énergie les plus importantes, les batteries Lithium-ion (LIB) jouent un rôle essentiel dans le développement rapide des appareils électroniques portables et des véhicules électriques[267, 268, 269]. La faible densité d'énergie des batteries Lithium-ions couramment utilisées, limite leur emploi dans le transport électrique et les systèmes de stockage d'énergie à grande échelle[270]. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux d'électrode pour des LIB avec une grande densité d'énergie ou de nouvelles batteries au-delà des LIB, en raison de la forte nécessité d'énergie électrique en raison du développement rapide des dispositifs électroniques et électriques, est fortement souhaitable[271, 272]. Le Sodium et le Lithium présentent des propriétés chimiques similaires dans de nombreux aspects, car ces deux éléments sont situés dans la même colonne du tableau périodique des éléments chimiques, les batteries des ions de Sodium (NIB) ont récemment reçu beaucoup d'attention en tant qu'alternative peu coûteuse aux batteries ioniques de Lithium(LIB) en raison du faible coût et de la forte abondance de l'atome de Sodium et en raison du coût élevé du Lithium ainsi que de sa rareté croissante[273, 274, 275]. Récemment, des matériaux bidimensionnels ont été exploités comme matériau d'anode en raison de leur plus grande capacité de stockage. Jusqu'à présent, malgré sa capacité spécifique limitée de 372 mAhg, le Graphite reste le matériau d'anode le plus largement utilisé. L'utilisation du Graphite comme électrode dans les batteries Na-ion est compliquée en raison de la difficulté d'intercalation du Na-ion entre ses couches, en raison du grand rayon atomique du Sodium par

rapport à celui du Lithium. Les facteurs essentiels de la performance de la batterie sont le transport efficace des ions métalliques d'un site à l'autre, la disponibilité des zones pour une meilleure adsorption ionique, la disponibilité des zones énergétiquement stables pour une meilleure adsorption ionique, une oxydation/réduction rapide, une grande mobilité électronique et une capacité à construire des hétérostructures.

Compte tenu de sa capacité de stockage des atomes de Lithium élevée et de son taux de diffusion élevé, le Germanium a été étudié comme matériau d'anode de type alliage standard pour les batteries des ions de Lithium[276, 277]. Des études basées sur des calcul de premier principe montrent que les matériaux en Germanium peuvent être utilisés comme électrode négative (anode) pour les batteries des ions de Sodium[278, 279]. Ceci est dû à ses forces de couplage thermodynamiques élevées, à l'extension de volume modérée pendant la diffusion de Na et à la capacité de former des liaisons chimiques NaGe avec une capacité de stockage théorique spécifique d'environ  $369 \text{ mA h.g}^{-1}$ [280, 281]. Malgré tout cela, de nombreuses études ont montré que l'insertion de Na dans le Ge cristallin est très petite en raison d'une importante barrière de diffusion des ions Na dans la structure cristalline du Ge[282]. Le plus grand rayon atomique de  $\text{Na}^+$  par rapport à  $\text{Li}^+$  ( $0,98 \text{ \AA}$  vs  $0,68 \text{ \AA}$ ) est responsable de l'énergie d'activation fortement accrue pour la diffusion entre les différents sites d'adsorption dans les matériaux en vrac (environ  $0,51 \text{ eV}$  dans le cas des ions de Lithium vs  $1,5 \text{ eV}$  dans le cas des ions de Sodium)[283, 284]. De plus, une mauvaise conductivité électrique et un volume élevé étendu jusqu'à  $\sim 300\%$  pour un processus entièrement lithié et sodié ( $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$  et  $\text{Na}_{1,6}\text{Ge}$ )[285, 286], sont des obstacles à l'application pratique du Germanium comme matériau d'anode dans les batteries au Lithium et au Sodium. Pour surmonter ces barrières fondamentales, la combinaison de Germanium et de Carbone a été récemment examinée car elle offre de nombreux avantages tels que la stabilité électrochimique étendue due à une configuration sp-electronic stable et des nanomatériaux à base de Graphite fournissant une conductivité

électrique et ionique substantielle[287, 288, 289]. Inversement, la structure hexagonale en nid d'abeilles du Graphite permet une faible diffusion des ions de Li/Na. Plusieurs recherches ont rapporté en détail l'interaction entre les ions Li/Na et le Germanène selon laquelle l'énergie d'adsorption des ions Li/Na est considérablement plus élevée dans ces structures que dans le Graphène. Le Germanène est une structure 2D de Germanium en vrac présentant une structure hexagonale 2D en nid d'abeille identique à celle du Graphène[290]. En raison d'un couplage couche à couche plus élevé par rapport à la structure 2D plane, il a une configuration de phase déformée. Cependant, le Germanène 2D n'est pas stable dans des conditions normales et dans les conditions expérimentales, ce qui rend le Germanène inutilisable comme anode dans une batterie réelle, et n'offre pas de solution pour résoudre les défis fondamentaux des matériaux d'anode à base de Ge[291, 292, 293]. De plus, des nanotubes et des structures à base de Carbone et de Germanium ont été suggérés comme matériaux d'anode alternatifs pour les batteries des ions de Lithium[294, 295].

Les calculs de premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés pour explorer l'applicabilité de la monocouche GeC<sub>7</sub> en tant que matériau d'anode prometteur pour les batteries rechargeables aux ions de Lithium et aux ions de Sodium.

## 4.2 Détails de calcul

Nous avons traité une cellule unitaire de monocouche GeC<sub>7</sub> pour les simulations ( figure 4.1). Les calculs ont été effectués à l'aide de The Plane-Wave Self-Consistent Field ou PWscf mis en œuvre dans le Quantum ESPRESSO. La théorie fonctionnelle de la densité avec le pseudopotentiel de type méthode Projector Augmented Wave (PAW) a été utilisée tout au long de nos calculs pour le Carbone, le Germanium et le Lithium/Sodium. La cellule unitaire de la monocouche GeC<sub>7</sub> a été optimisée avec un échantillonnage des points k du modèle Monkhorst-Pack de 9×9×1, et la convergence de force a été fixée à 10<sup>-4</sup> eV/Å. L'énergie de convergence électronique a été prise comme 10<sup>-10</sup> Ry. Les professions électroniques autour du

niveau de Fermi ont été spécifiées avec une méthode de marzarie Vanderbilt à froid. L'effet de l'interaction de van der Waals a été caractérisé en utilisant la correction DFT-D3. La distance entre les deux couches est prise égale à 15,3 Å le long de la direction z. Le chemin d'énergie minimale (MEP) pour la diffusion des ions Li/Na sur la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub> est fondé en utilisant une méthode de bande élastique poussée (NEB) implémentée dans le code Quantum espresso. La stabilité dynamique a été étudiée en calculant le spectre des phonons en utilisant la méthode Parlinski – Li – Kawazoe telle qu'implémentée dans le package PHONOPY.

Pour vérifier la stabilité énergétique de notre structure, l'énergie cohésive a été calculée par :

$$E_f = E_{\text{GeC}_7} - E_{\text{Ge}} - E_{\text{C}} \quad (4.1)$$

Les sites d'adsorption les plus stables des atomes de Li et de Na sur la surface du GeC<sub>7</sub> sont spécifiés en fonction de la localisation des atomes de Li et de Na à travers les sites d'adsorption possibles et en estimant le résultat des énergies d'adsorption. L'énergie adsorbante définie comme suit :

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{Li/Na@GeC}_7} - E_{\text{GeC}_7} - nE_{\text{Li/Na}}) / n \quad (4.2)$$

Où,  $E_{\text{Li/Na@GeC}_7}$  est l'énergie totale de Li/Na adsorbé sur la monocouche de GeC<sub>7</sub>,  $E_{\text{GeC}_7}$  est l'énergie totale de la monocouche de GeC<sub>7</sub> et  $E_{\text{Li/Na}}$  se réfère à l'énergie totale de l'atome de Li et Na atome Li/Na dans la même structure de GeC<sub>7</sub>. Les valeurs positives de l'énergie d'adsorption se réfèrent à la répulsion entre Na/Li et le substrat (GeC<sub>7</sub>) ce qui signifie qu'il n'y a pas d'adsorption, et une valeur négative indique l'attraction entre Na/Li et le substrat (GeC<sub>7</sub>), qui est un indicateur que l'adsorption est favorisée.

D'un point de vue pratique, la tension en circuit ouvert joue l'un des rôles les plus critiques dans la caractérisation des matériaux d'anode des batteries des ions de Lithium ou de Sodium Li/Na. Les énergies moyennes d'adsorption ont été dérivées avec la progression des atomes de Lithium et de Sodium sur les deux surfaces de GeC<sub>7</sub>. Lors de l'opération de charge/décharge,

des réactions électrochimiques se produisent à l'interface des électrodes dans un processus réversible.



La tension OCV moyenne en circuit ouvert est approximativement estimée en considérant les variations de l'énergie libre de Gibbs (G) comme étant similaires aux variations d'énergie totale, comme :

$$\text{OCV} = \frac{-E(\text{X}_2@\text{GeC}_7) + E(\text{X}_1@\text{GeC}_7) + (n_2 - n_1)E(\text{X})}{(n_2 - n_1)} \quad (4.3)$$

En termes généraux, la tension en circuit ouvert pour les couvertures d'atomes métalliques entre  $n_1 \leq n \leq n_2$ . Où,  $n_1$  et  $n_2$  sont le nombre d'ions Li/Na adsorbés sur la surface de la cellule unitaire  $\text{GeC}_7$ .  $E(\text{X}_1@\text{GeC}_7)$  et  $E(\text{X}_2@\text{GeC}_7)$  sont respectivement l'énergie totale de  $\text{X}_1@\text{GeC}_7$  et  $\text{X}_2@\text{GeC}_7$ .

La capacité spécifique théorique est calculée à l'aide de l'expression suivante :

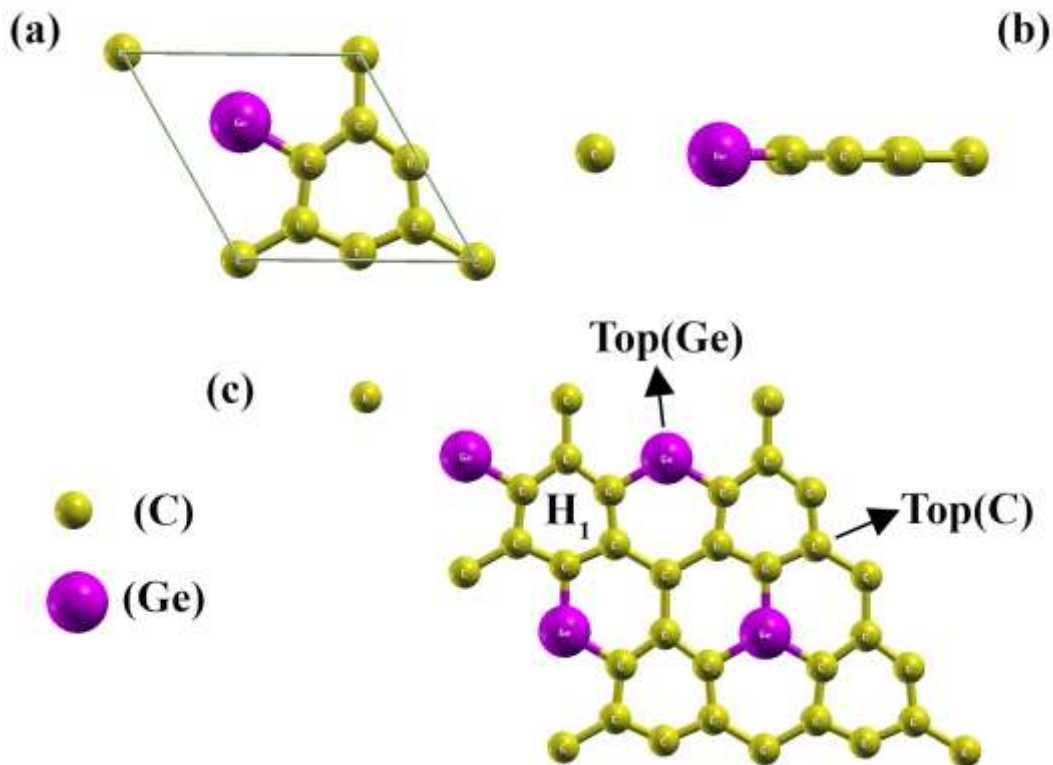
$$C = \frac{nN_{\text{Ae}}}{3.6m(\text{X}@\text{GeC}_7)} \quad (4.4)$$

Pour interpréter en détail l'interaction qui se produit entre les atomes de Li/Na et la monocouche  $\text{GeC}_7$  lors de l'opération d'insertion, le transfert de charge a été estimé selon l'analyse de charge de Bader. La différence de densité de charge a été calculée en unités ( $|e|/\text{\AA}^3$ ) selon la formule:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Li/Na}@\text{GeC}_7} - \rho_{\text{GeC}_7} - \rho_{\text{Li/Na}} \quad (4.5)$$

Où  $\rho_{\text{Li/Na}@\text{GeC}_7}$  représente la densité de charge totale de la monocouche de  $\text{GeC}_7$  contenant un atome de Li/Na adsorbé dans la cellule unitaire de la monocouche de  $\text{GeC}_7$ , les  $\rho_{\text{GeC}_7}$  et  $\rho_{\text{Li/Na}}$

sont respectivement la densité de charge du substrat  $\text{GeC}_7$  isolé et l'ion de Li/Na tandis que garder les mêmes positions/coordonnées pour tous les atomes du système.



*Figure 4.1(a, b) Vues supérieure et latérale respectivement de la monocouche  $\text{GeC}_7$ . (c) Les sites d'adsorption les plus stables énergétiquement, à la surface de la monocouche de  $\text{GeC}_7$ .*

## 4.3 Résultats et discussions

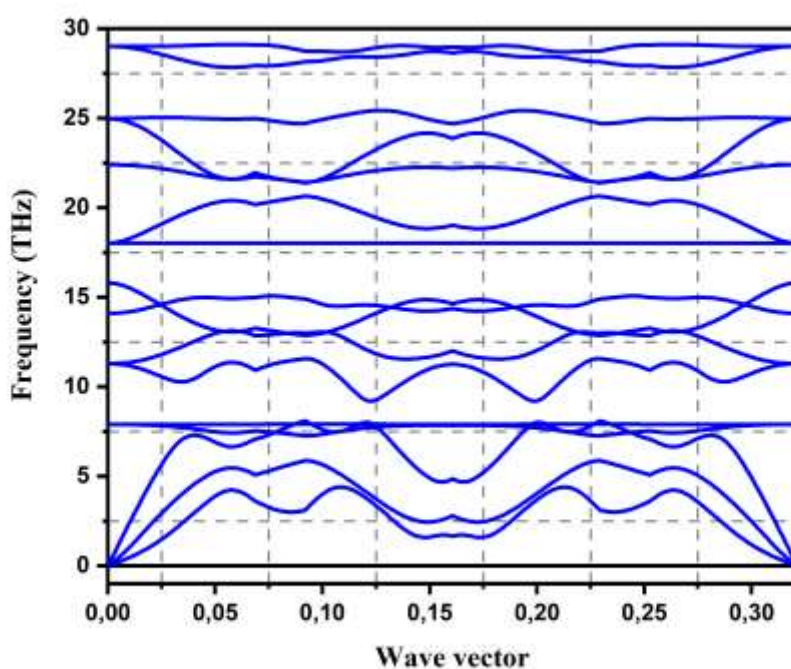
### 4.3.1 Structure, stabilité et propriétés électroniques de la monocouche

#### $\text{GeC}_7$

Dans ce travail, par étude DFT, nous avons prédit la structure de la monocouche  $\text{GeC}_7$  identique à celle du Graphène. 2D- $\text{GeC}_7$  présente une cellule unitaire hexagonale avec une structure plane, avec un atome de Germanium et sept atomes de Carbone. Les atomes Ge et C sont hybrides  $sp$  formant un réseau de liaisons  $\pi$ . Afin de trouver la structure préférée de la

monocouche  $\text{GeC}_7$ , la stabilité énergétique de la structure est étudiée en calculant l'énergie de formation. Notre découverte montre que le calcul de l'énergie de formation est de l'ordre de  $-7,20 \text{ eV/cellule élémentaire}$  ( $-0,53 \text{ Ry/cellule élémentaire}$ ) impliquant la stabilité thermodynamique de la monocouche  $\text{GeC}_7$ . En revanche, la dispersion des phonons (figure 4.2) de la monocouche  $\text{GeC}_7$  révèle l'absence de tout mode imaginaire suggérant la stabilité thermodynamique de la monocouche  $\text{GeC}_7$ .

Après relaxation de notre cellule unitaire de la monocouche  $\text{GeC}_7$ . On trouve que le paramètre de réseau et l'angle de liaison sont respectivement  $a = b = 5,37 \text{ \AA}$  et  $120^\circ$ . Dans notre structure de la monocouche de  $\text{GeC}_7$ , nous avons deux nids d'abeilles, le premier contient six atomes de Carbone et le second contient cinq atomes de Carbone et un atome de Germanium. La valeur de la longueur de liaison Carbone-Carbone dans le premier nid d'abeille est  $d_{\text{C-C}} = 1,4353 \text{ \AA}$ , qui semble être égale aux longueurs de liaison du Graphène ( $d_{\text{C-C}} = 1,42 \text{ \AA}$ ). Dans le deuxième nid d'abeille, la valeur de la longueur de liaison entre le Germanium et le Carbone est  $d_{\text{Ge-C}} = 1,7591 \text{ \AA}$ , et la valeur de la longueur de liaison entre le Carbone et le Carbone est  $d_{\text{C-C}} = 1,5879 \text{ \AA}$ , ce qui est supérieur aux longueurs de liaison entre les Carbones du Graphène. Ces différences peuvent être justifiées par la différence du rayon atomique à travers ces atomes.



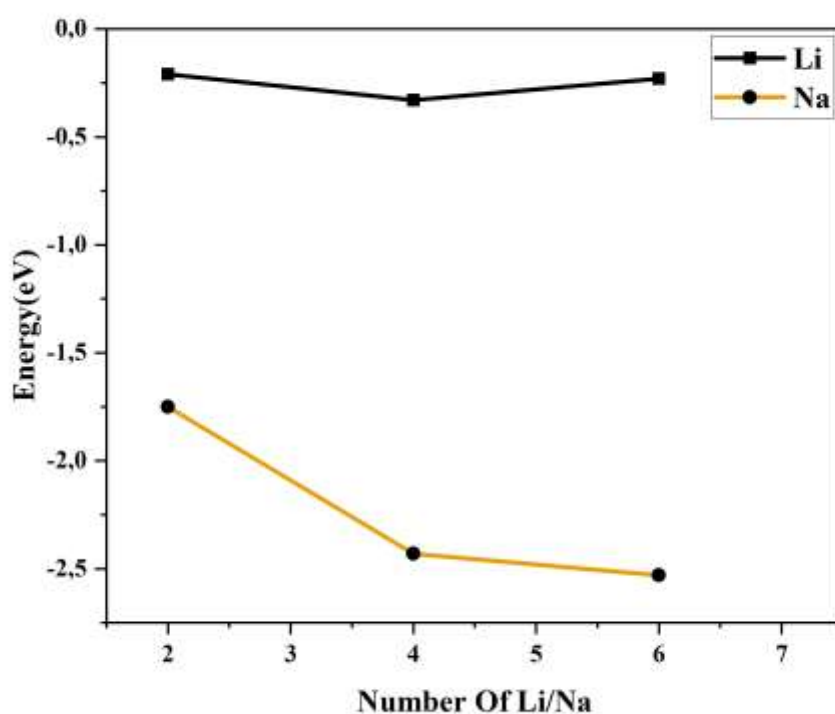
*Figure 4.2 Dispersion des phonons pour la cellule unitaire de la monocouche GeC<sub>7</sub>*

### 4.3.2 Adsorption de Li/Na à la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub>

La puissance d'adsorption de l'atome de (Li/Na) avec le substrat hôte est une caractéristique essentielle pour que la monocouche GeC<sub>7</sub> soit un matériau d'électrode négative très approprié pour les batteries des ions de Lithium et de Sodium. Si la valeur de l'énergie d'adsorption est négligeable, cela signifie que les atomes de Lithium et de Sodium choisissent de s'adsorber sur les deux surfaces de la monocouche GeC<sub>7</sub>, au lieu de former un cluster métallique. Comme illustré dans la figure 4.3. Nous avons calculé les énergies d'adsorption des atomes de (Li/Na) adsorbés sur la cellule unitaire de la monocouche GeC<sub>7</sub>, et nous avons trouvé symétriquement trois sites d'adsorption distincts les plus possibles, pour trois sites d'adsorption pour l'atome de Li, nommés H<sub>1</sub> et Top (C) et Top (Ge), et deux sites d'adsorption pour l'atome de Na, nommés H<sub>1</sub> et Top (Ge). Le comportement exothermique de l'adsorption des ions (Li / Na) sur la monocouche GeC<sub>7</sub> est vérifié avec l'énergie d'adsorption négative



( $E_{ad} < 0$ ), comme le montre la Figure 4.3. Les énergies d'adsorption pour  $Li_nGeC_7$ , ( $n = 2, 4$  et  $6$ ) sont indiquées par la ligne noire dans la Figure 4.3. Les énergies d'adsorption des structures  $Na_nGeC_7$  ( $n = 2, 4$  et  $6$ ) ont été calculées et sont également indiquées par la ligne orange dans la figure 4.3. Les structures de  $Li_nGeC_7$  ont des énergies d'adsorption du Li dans l'intervalle  $-0.33$  à  $-0.21$  eV, et les structures de  $Na_nGeC_7$  ont des énergies d'adsorption du Na dans l'intervalle  $-2.53$  à  $-1.75$  eV. Nous pouvons donc confirmer que les configurations adsorbées de Li et Na sont stables.



**Figure 4.3** Les courbes montrent la variation de l'énergie d'adsorption avec l'augmentation du nombre d'ions de Li/Na sur la surface de la monocouche  $GeC_7$ .

La discussion ci-dessus révèle la capacité de la monocouche  $GeC_7$  en tant que matériau anodique prometteur pour les batteries à ions de (Li/Na). L'interaction des atomes (Li/Na)

avec la monocouche GeC<sub>7</sub> peut être étudiée plus en profondeur en considérant la différence de densité de charge.

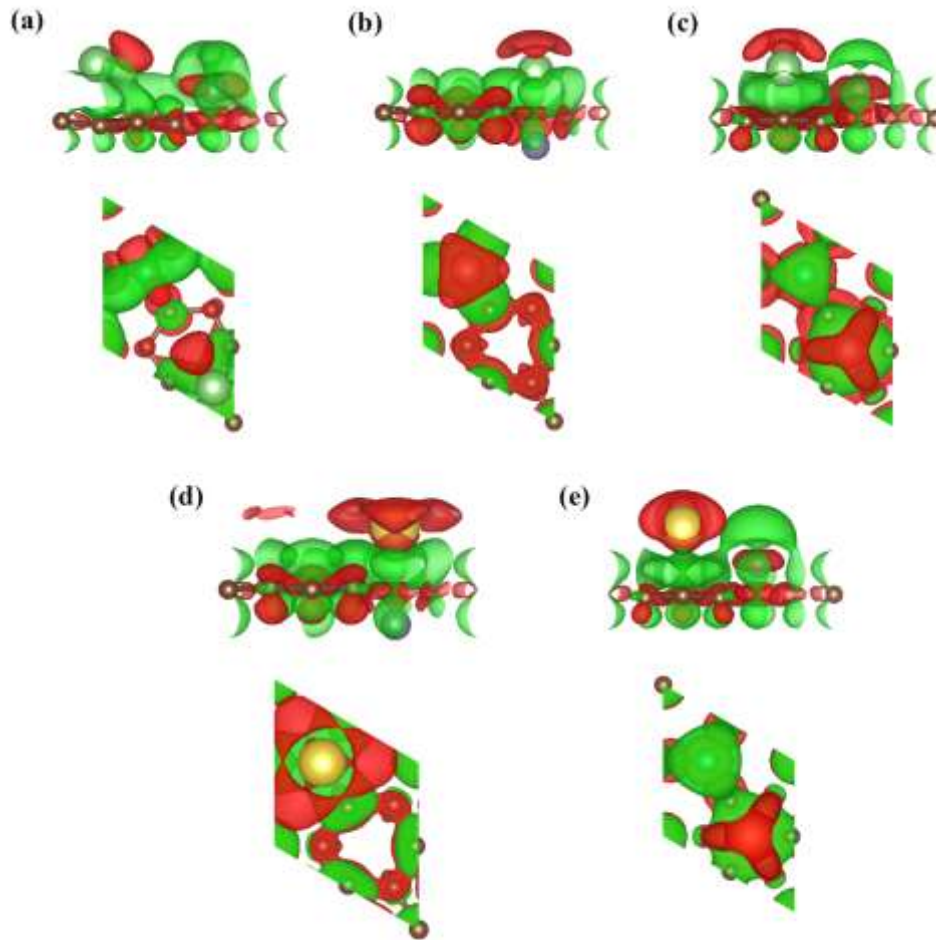
Afin de comprendre l'interaction entre les atomes de Li/Na et la monocouche GeC<sub>7</sub> pendant le processus de charge et de décharge, nous avons étudié la nature du transfert d'électrons entre les atomes de Li/Na et la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub> en utilisant l'algorithme de Bader charge et en dérivant la distribution de densité de charge dont l'unité est ( $|e| / \text{Å}^3$ ) aux sites les plus stables. La distribution de la différence de densité de charge de l'adsorption des atomes de Lithium et de Sodium aux sites les plus stables (Li@GeC<sub>7</sub> et Na@GeC<sub>7</sub>) est présentée dans la figure 4.4. Les valeurs de la charge du Lithium et du Sodium calculées par l'analyse de Bader charge après leur adsorption sur la surface du substrat 2D-GeC<sub>7</sub> sont présentées dans le tableau 4.1.

Adsorption site Atom charge	H <sub>1</sub>	Top (C)	Top (Ge)
Li	2.11 (+0.89)	2.12 (+0.88)	2.12 (+0.88)
Na	8.16 (+0.84)		8.27(+0.73)

**Tableau 4.1** Analyse de Bader charge de l'atome de Li/Na adsorbés sur les sites les plus stable de la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub>.

L'analyse de Bader charge et la déformation de la distribution de la densité de la charge des atomes de Li/Na adsorbés sur la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub> illustrent la distribution de la charge dans le cas d'atomes uniques de Li/Na- adsorbés sur la monocouche de GeC<sub>7</sub>, où le ciel rouge et verte représente respectivement la perte et le gain des charges. La figure 4.4

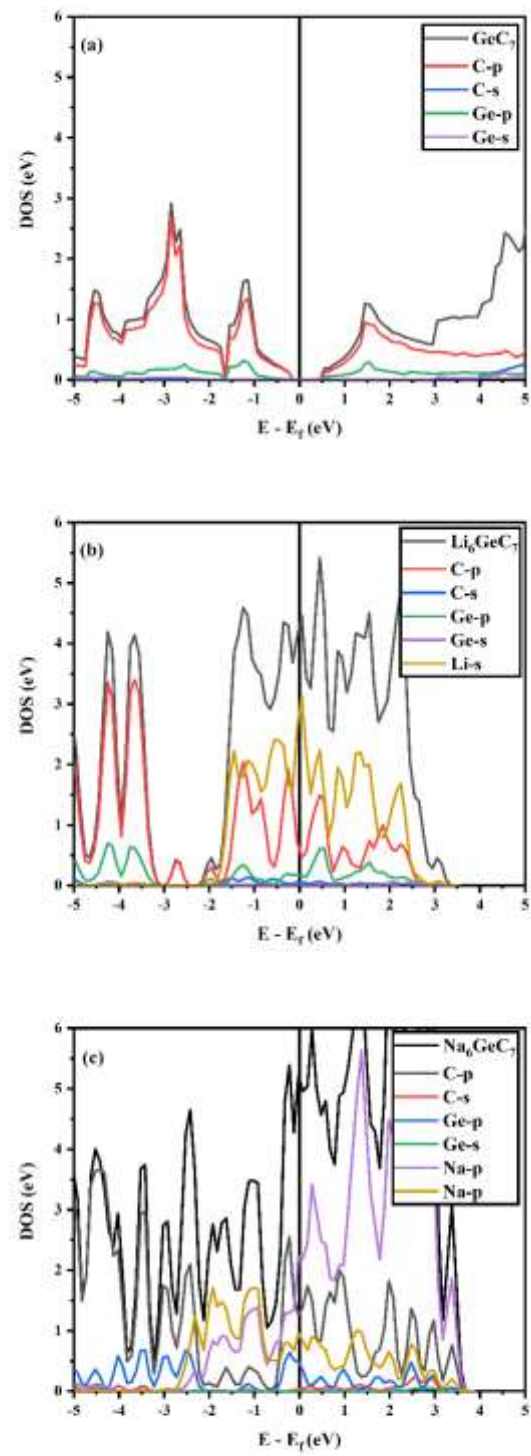
montre une quantité considérable de transfert de charge des atomes de Li/Na vers  $\text{GeC}_7$ , où la perte et le gain de charge sont confirmés par la présence de la densité de charge respectivement de couleur rouge et verte autour des ions de Li/Na et  $\text{GeC}_7$ . La différence de densité de charge des ions de (Li/Na) adsorbés sur la surface de la monocouche  $\text{GeC}_7$  est présentée dans les figures 8b et c. On observe que la différence de densité de charge pour le cas Na est différente de celle du cas de Li, ce qui est associé à une électronégativité différente de l'atome de Na (0,93) et de Li (0,98) et également dûe à la différence entre la nature des atomes des sites d'adsorption stables. Ce type de processus de transfert de charge est assez logique, ce qui a été confirmé par l'analyse de Bader charge (**tableau 4.1**). Le transfert de charge des atomes alcalins vers la monocouche  $\text{GeC}_7$  est d'environ 0,9 |e| pour Li et 0,8 |e| pour Na



*Figure 4.4 Vues de dessus et de côté de la densité de charge de déformation pour (a) Li adsorbé sur le site Top(C), (b) Li adsorbé sur le site Top(Ge), (c) Li adsorbé sur le site H<sub>1</sub>, (d) Na adsorbé sur le site Top(Ge) et (e) Na adsorbé sur le site H<sub>1</sub>. L'isosurface de couleur ciel rouge/vert représente la perte/gain d'électrons. L'isovaleur est choisie à 0.00120|e|/Å<sup>3</sup> pour Li et 0.00150 |e|/Å<sup>3</sup> pour Na.*

D'autre part, afin d'évaluer plus précisément les performances de cyclage de la monocouche GeC<sub>7</sub> en tant que matériau anodique, la densité d'état totale (TDOS) et la densité d'état partielle (PDOS) ont été réalisées pour évaluer le comportement électronique de la monocouche GeC<sub>7</sub> lorsqu'un ion Li/Na est adsorbé sur la surface de la cellule unitaire GeC<sub>7</sub>. Comme mentionné ci-dessus, les GeC<sub>7</sub> isolés présentent un comportement semi-conducteur

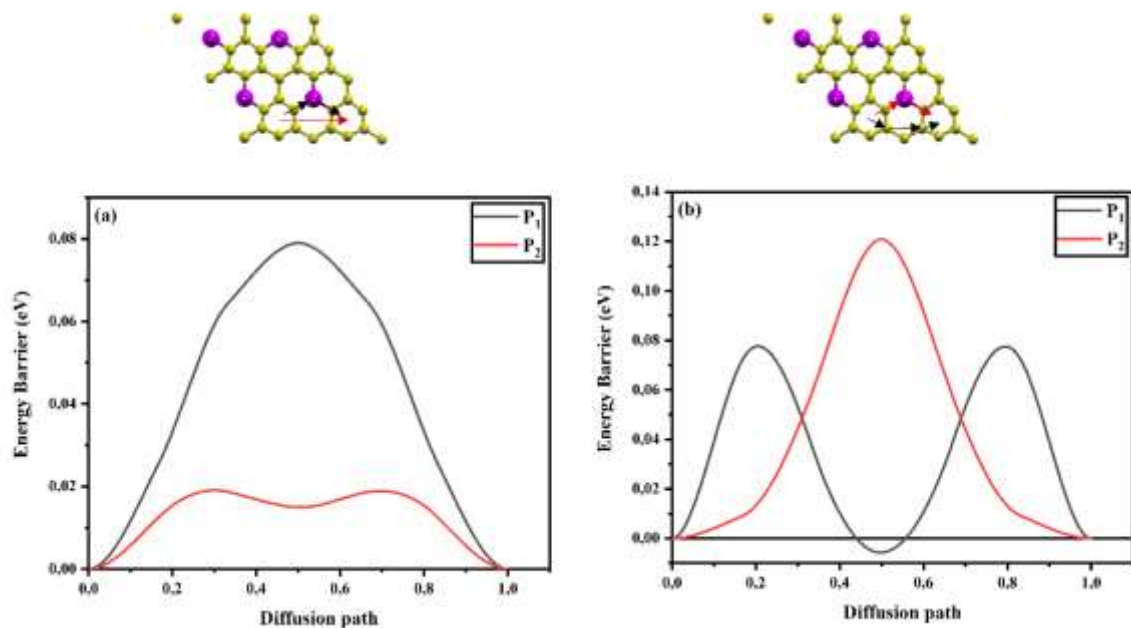
avec une valeur d'énergie de bande interdite de 0,662eV figure 4.5.a. Après l'adsorption d'ions Li/Na sur la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub>, on observe que le matériau anodique GeC<sub>7</sub> se transforme en métal avec des bandes qui se croisent au niveau de Fermi, en raison du transfert de charge de l'atome Li/Na vers la surface GeC<sub>7</sub> figure 4.5.a/b. La présence d'une densité croissante d'états autour du niveau de Fermi par rapport à la GeC<sub>7</sub> vierge indique que l'électron est transféré de l'atome de Li/Na à la surface GeC<sub>7</sub>, améliorant ainsi la conductivité électronique et garantissant le meilleur rendement de la batterie.



*Figure 4.5 Densité d'états pour : (a) cellule unitaire  $\text{GeC}_7$ , (b)  $\text{Li}_6\text{GeC}_7$ , (c)  $\text{Na}_6\text{GeC}_7$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro.*

### 4.3.3 Diffusion des atomes de métal alcalin sur la monocouche de GeC<sub>7</sub>.

La cinétique de la réaction électrochimique est fortement influencée par la diffusion de l'ion de (Li/Na) sur la surface GeC<sub>7</sub>, qui détermine finalement le comportement charge-décharge ainsi que la cyclabilité LIB et SIB. Pour cela, nous utilisons la méthode NEB (the Nudged Elastic Band) pour identifier ses chemins de diffusion et calculer l'énergie des barrières de diffusion correspondantes afin de comprendre les propriétés de migration des ions de Li et de Na sur la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub>. Les barrières de diffusion des ions (Li/Na) sur 2D-GeC<sub>7</sub> sont calculées en prenant le chemin symétrique du site le plus stable à un autre. Par conséquent, les voies de diffusion de l'ion de Lithium à la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub> sont examinées et illustrées à la figure 4.6.b. La voie entre deux sites H<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> voisins à travers le Top(C) est appelée P<sub>1</sub> et la voie entre deux sites H<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> voisins à travers le Top(Ge) est appelée P<sub>2</sub>. Pour l'ion Na, les chemins de diffusion à la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub> sont examinés et illustrés dans la figure 4.6.a. Le chemin entre deux sites H<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> voisins à travers le Top(Ge) est appelé P<sub>1</sub> et le chemin entre deux sites H<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> voisins est appelé P<sub>2</sub>. Il a été observé que pour les deux métaux alcalins Li et Na, les profils d'énergie relative sont plus petits dans le chemin P<sub>1</sub>. Pour l'ion de Lithium, les valeurs de la barrière d'énergie d'activation correspondent la voie P<sub>1</sub> est 0,07eV et pour la voie P<sub>2</sub> est 0,12eV. Pour la diffusion des ions de Sodium, les valeurs de la barrière d'énergie d'activation correspondent le chemin P<sub>1</sub> est 0.08eV et pour P<sub>2</sub> est 0.02eV. Par conséquent, nous pouvons dire que la monocouche de GeC<sub>7</sub> sera plus facile à diffuser pour les ions Li et Na. Selon nos résultats, la monocouche GeC<sub>7</sub> pourrait posséder la capacité de charge-décharge rapide pour les ions Li/Na. Notons également que la valeur négative de la barrière d'énergie d'activation montre que la migration des ions Li/Na se produit spontanément.



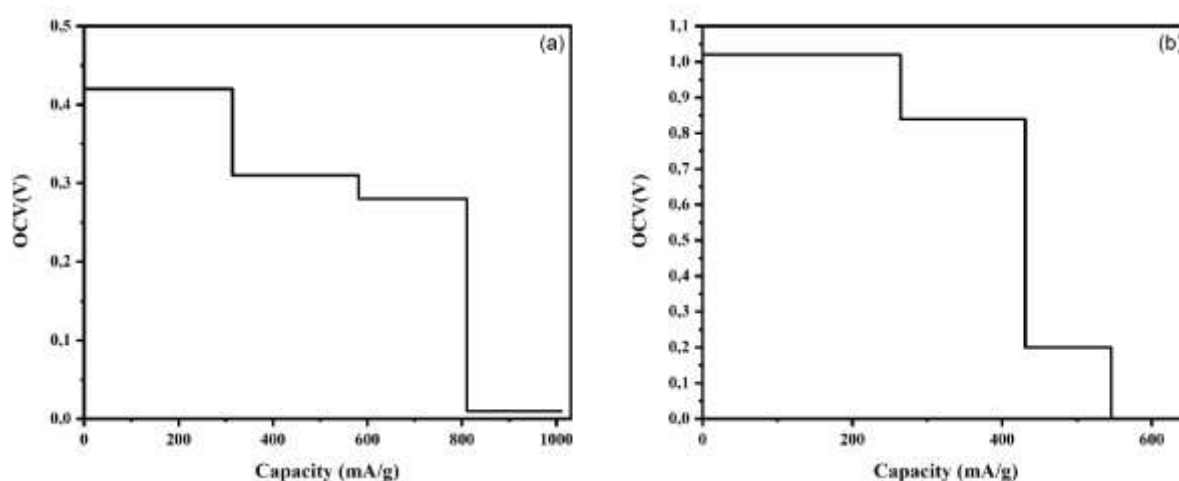
*Figure 4.6 Barrières énergétiques correspondantes à la migration de : (a) l'ion Na et (b) l'ion Li à la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub>.*

#### **4.3.4 Profil de tension et capacité de stockage du métal alcalin sur la cellule unitaire de la monocouche GeC<sub>7</sub>**

Les performances de la batterie sont liées à la capacité de stockage des ions de métaux alcalins dans l'anode, la monocouche GeC<sub>7</sub>, ainsi qu'à sa tension en circuit ouvert (OCV). Dans nos calculs, nous avons utilisé la cellule unitaire de la monocouche de GeC<sub>7</sub> pour étudier ces paramètres. Les ions de Li/Na étant adsorbés sur les deux surfaces sur les sites les plus stables énergétiquement de la monocouche GeC<sub>7</sub>. Sur la base des deux équations (2 et 3) de la tension en circuit ouvert et de la capacité spécifique théorique, la capacité la plus élevée correspond à la concentration d'ions Li/Na adsorbés sur la surface de la monocouche GeC<sub>7</sub> à laquelle la valeur de la tension en circuit ouvert devient négative ou à la concentration à laquelle la structure de la monocouche GeC<sub>7</sub> est brisée. La tension moyenne calculée en faisant la moyenne de l'ensemble du profil de tension est de 0,30 V pour Li et 0,69 V pour Na.



Au préalable, notre étude montre que la monocouche  $\text{GeC}_7$  peut stocker six ions de Lithium et six ions de Sodium sur ses deux surfaces. Dans le cas de l'adsorption de Li et de Na sur la surface de la monocouche  $\text{GeC}_7$ , la tension en circuit ouvert varie de 0,42 à 0,28 V et de 1,02 à 0,2 V, respectivement, et de nombreuses régions de plateau ont été obtenues dans  $\text{Li}_0\text{GeC}_7$ - $\text{Li}_2\text{GeC}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{GeC}_7$ - $\text{Li}_4\text{GeC}_7$  et  $\text{Li}_4\text{GeC}_7$ - $\text{Li}_6\text{GeC}_7$  pour l'ion Li,  $\text{Na}_0\text{GeC}_7$ - $\text{Na}_2\text{GeC}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{GeC}_7$ - $\text{Na}_4\text{GeC}_7$  et  $\text{Na}_4\text{GeC}_7$ - $\text{Na}_6\text{GeC}_7$  pour l'ion Na, comme illustré dans la figure 4.7.



**Figure 4.7** Profils de tensions prédites en fonction de la capacité pour  $M_x\text{GeC}_7$ . (a)  $\text{Li}_x\text{GeC}_7$ , (b)  $\text{Na}_x\text{GeC}_7$ .

Nos capacités spécifiques théoriques prédites de Li/Na stockés sur la surface de la monocouche  $\text{GeC}_7$  sont déterminées comme étant 810.7mAh/g pour l'ion de Li et 545.76mAh/g pour l'ion de Na. Ces valeurs sont plus grandes que celles de plusieurs matériaux anodiques rapportés. Phosphorène 2D (434/433 mAh/g pour Li/Na)[166, 212],  $\text{VS}_2$  2D (466/232,9 mAh/g pour Li/Na)[168, 296],  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  2D (447,8/351,8 mAh/g pour Li/Na)[297] et graphite (375 mAh/g)[298].

## 4.4 Conclusions

Ce travail a nécessité des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité pour évaluer l'adéquation de la monocouche de Carbure de Germanium comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries des ions de Li et de Na. Nous concluons que la monocouche  $\text{GeC}_7$  combine les avantages de la haute capacité de stockage des ions de Li/Na des matériaux à base de Ge et de la stabilité structurelle des matériaux Graphite-Carbone pendant l'intercalation de la mobilité des ions de Lithium et de Sodium. En raison du transfert de charge dans la monocouche  $\text{GeC}_7$ , l'adsorption des ions Li/Na sur  $\text{GeC}_7$  est beaucoup plus importante que sur le Graphène vierge. En conséquence, beaucoup plus d'ions de Li/Na peuvent être stockés dans la monocouche  $\text{GeC}_7$  que dans le Graphène avant que le potentiel d'intercalation ne soit réduit à 0 V. La nature métallique de la monocouche Li/Na adsorbée sur  $\text{GeC}_7$  assure une bonne conductivité électronique tandis que les faibles barrières énergétiques de la migration des ions Li/Na le long du réseau de diffusion 2D permettent une bonne conductivité ionique. Toutes ces propriétés combinées suggèrent que de bonnes performances de la monocouche  $\text{GeC}_7$  comme anode peuvent être obtenues. Globalement, notre travail théorique affirme la faisabilité de  $\text{GeC}_7$ , qui combine la chimie du Germanène (Ge) et du Graphène (C), comme une nouvelle classe prometteuse de matériaux d'anode pour les batteries au Lithium et au Sodium.

## Conclusions générales

L'utilisation de méthodes ab initio pour répondre à toute question scientifique repose généralement sur un aspect clé : la connaissance de la structure cristalline des matériaux. Dans cette thèse, nous avons utilisé les calculs des premiers principes et la théorie de la fonctionnelle de la densité pour traiter la recherche théorique et la description des matériaux 2D alternatifs pour les anodes des batteries aux ions de Lithium et aux ions de Sodium.

À travers les différentes études présentées, notre approche s'est avérée efficace dans différents scénarios. Pour ça nous avons réalisé une étude complètement théorique où nous avons prédit les propriétés des anodes de  $\text{XC}_7$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) batteries aux ions de Lithium et aux ions de Sodium. Notre étude sur les anodes pour les LIB et les NIB a révélé des nouvelles structures 2D énergétiquement stables, après les calculs des énergies de formation on a trouvé comme valeur  $-6.67$  eV/unit cell pour  $\text{BC}_7$ ,  $-9.52$  eV/unit cell pour  $\text{SiC}_7$  et  $-7.20$  eV/unit cell pour  $\text{GeC}_7$ , ces énergies de formation montrent que ces structures peuvent être facilement synthétisées, ce qui a été confirmé par la distribution des phonons où on observe l'absence de la partie imaginaire. Les calculs de l'énergie d'adsorption démontrent que les ions de Lithium et de Sodium acceptent de s'adsorber sur la surface de la monocouche  $\text{XC}_7$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ), et on trouve que pour le 2D- $\text{BC}_7$  l'énergie d'adsorption est comprise entre  $-0.97$  et  $-0.68$  eV, pour les ions de Lithium et entre  $-0.76$  to  $-0.35$  eV pour les ions de Sodium, pour 2D- $\text{SiC}_7$  l'énergie d'adsorption est comprise entre  $-1.17$  to  $-0.17$  eV pour les ions de Lithium et entre  $-0.15$  to  $-0.025$  eV pour les ions de Sodium et pour le 2D- $\text{GeC}_7$  l'énergie d'adsorption est comprise entre  $-0.33$  to  $-0.21$  eV pour les ions de Lithium et  $-2.53$  to  $-1.75$  eV pour les ions de Sodium. En étudiant les propriétés électroniques du système, le calcul de la densité des états électronique on montre que,  $\text{BC}_7$  a un comportement métallique,  $\text{SiC}_7$  a un comportement semiconducteur avec une énergie de gap de  $E_g = 0.67$  eV et  $\text{GeC}_7$  a un

comportement semiconducteur avec une énergie de gap de  $E_g = 0.662\text{eV}$ . Après l'adsorption des ions de Lithium et au Sodium sur la Surface de la monocouche  $\text{XC}_7$ , on remarque  $\text{SiC}_7$  et  $\text{GeC}_7$  change leur caractère semiconducteur à un caractère métallique par contre  $\text{GeC}_7$  garde son caractère métallique, ce qui signifie que la structure  $\text{XC}_7$  ( $X = \text{B}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) ont une bonne conductivité électronique.

Pour assurer que  $\text{XC}_7$  ( $X = \text{B}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) peuvent être employée comme anode pour l'application des batteries aux ions de Lithium et aux ions de Sodium, on a réalisé une étude qualitative, la déformation de la densité de charge et une étude quantitative l'analyse de Bader charge, les résultats montre qu'on a une charge positive au voisinage de l'ion de Lithium et de Sodium et une charge négative au voisinage de nos matériaux  $\text{XC}_7$  ( $X = \text{B}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ). D'après l'analyse de Bader charge la valeur de la charge au voisinage de l'ion de Li/Na et à peu près égale à  $+0.9|e|$ . Ce qui Confirme le transfert des électrons de Li/Na vers la monocouche de  $\text{XC}_7$  ( $X = \text{B}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) en revanche la nature anodique de nos matériaux.

La Mobilité des ions de Lithium et de Sodium sur les deux surfaces de nos matériaux reste un critère indispensable pour la bonne performance d'une électrode d'anode pour la batterie des ions aux Lithium et aux ions de Sodium. C'est pourquoi on a étudié la diffusion des ions de Li/Na sur la surface de nos matériaux entre les sites les plus stables énergétiquement. Systématiquement nos matériaux possèdent les énergies d'activation les plus faibles en comparant avec d'autres matériaux 2D, ce qui donne une bonne indication sur la vitesse de charge et de décharge de nos matériaux lors de leurs applications comme anode pour les batteries aux ions de Li/Na.

Finalement on a calculé le voltage en circuit ouvert, on a démontré que  $\text{BC}_7$  peut stocker 6 ions de Li et 6 ions de Na avec un voltage moyen de valeur de 0.66 V pour Li et 0.45 V pour Na, et le matériau  $\text{SiC}_7$  peut stocker 8 ions de Li et 6 ions de Na avec un voltage moyen de valeur de 0.55V pour Li et 0.35V pour Na, finalement on a montré que le matériaux  $\text{GeC}_7$

peut stocker 6 ions de Li et 6 ions de Na avec un voltage moyen de valeur de 0.45V pour Li et 0.34 V pour Na. Ces résultats pertinents ont été clôturés par le calcul de la Capacité de stockage théorique, pour BC<sub>7</sub> on a trouvé comme résultats des valeurs de 4240.09mAh/g pour les ions de Lithium et 870.25mAh/g pour les ions de Sodium, pour SiC<sub>7</sub> on a trouvé comme résultats des valeurs de 1278.62mAh/g pour les ions de Lithium et 642.98mAh/g pour les ions de Sodium et pour GeC<sub>7</sub> on a trouvé comme résultats des valeurs de 810.7mAh/g pour les ions de Lithium et 545.76mAh/g pour les ions de Sodium.

Tous ces résultats montrent que nos matériaux peuvent être facilement synthétisés, aussi ils possèdent des propriétés électroniques et électrochimiques intéressantes faisant d'eux de bons candidats comme anode pour les batteries aux ions de Lithium et aux ions de Sodium.

# Références

- [1] Bose, B. K. (2010). Global warming: Energy, environmental pollution, and the impact of power electronics. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 4(1), 6-17.
- [2] Clark, B., & York, R. (2005). Carbon metabolism: Global capitalism, climate change, and the biospheric rift. *Theory and society*, 34(4), 391-428.
- [3] Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J. M. (2011). Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 334(6058), 928-935.
- [4] Abbey, C., & Joos, G. (2007). Supercapacitor energy storage for wind energy applications. *IEEE transactions on Industry applications*, 43(3), 769-776.
- [5] Kang, B., & Ceder, G. (2009). Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 458(7235), 190-193.
- [6] Palacin, M. R. (2009). Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2565-2575.
- [7] Seman Jr, A. E., Brotto, D. C., Trinh, D. T., & Qin, F. (2011). U.S. Patent No. 7,941,865. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [8] Scrosati, B. (2000). Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2461-2466.
- [9] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5), 252-264.
- [10] Berndt, D. (1993). Maintenance-free batteries: lead-acid, nickel/cadmium, nickel/hydride.
- [11] Ovshinsky, S. R., Fetcenko, M. A., & Ross, J. (1993). A nickel metal hydride battery for electric vehicles. *Science*, 260(5105), 176-181.
- [12] Berndt, D. (2001). Valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of power sources*, 100(1-2), 29-46.
- [13] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., & Goodenough, J. B. (1980).  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783-789.
- [14] Dahn, J. R., Von Sacken, U., Juzkow, M. W., & Al-Janaby, H. (1991). Rechargeable  $\text{LiNiO}_2$ /carbon cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8), 2207.
- [15] Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., Omar, N., Vanhaverbeke, L., & Van Mierlo, J. (2017). Cost projection of state of the art lithium-ion batteries for electric vehicles up to 2030. *Energies*, 10(9), 1314.

- [16] Yazami, R., & Reynier, Y. F. (2002). Mechanism of self-discharge in graphite–lithium anode. *Electrochimica Acta*, 47(8), 1217-1223.
- [17] Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Hara, Y., & Adachi, Y. (2000). Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(4), 1245.
- [18] Desilvestro, J., & Haas, O. (1990). Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: a review. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(1), 5C.
- [19] Thackeray, M. M. (1995). Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(8), 2558.
- [20] Goodenough, J. B., & Park, K. S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167-1176.
- [21] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5), 252-264.
- [22] Scrosati, B., Hassoun, J., & Sun, Y. K. (2011). Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3287-3295.
- [23] Agrawal, R. C., & Pandey, G. P. (2008). Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(22), 223001.
- [24] Richa, K. (2016). Sustainable management of lithium-ion batteries after use in electric vehicles.
- [25] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 947-958.
- [26] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23), 11636-11682.
- [27] Adelhelm, P., Hartmann, P., Bender, C. L., Busche, M., Eufinger, C., & Janek, J. (2015). From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 1016-1055.
- [28] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23), 11636-11682.
- [29] Carmichael, R. S. (2017). *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals* (1988). CRC press.
- [30] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [31] Wang, Y., Liu, B., Li, Q., Cartmell, S., Ferrara, S., Deng, Z. D., & Xiao, J. (2015).

- Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. *Journal of Power Sources*, 286, 330-345.
- [32] Lyu, Y., Liu, Y., Yu, Z. E., Su, N., Liu, Y., Li, W., ... & Liu, B. (2019). Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 21, e00098.
- [33] Verma, P., Maire, P., & Novák, P. (2010). A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(22), 6332-6341..
- [34] Whittingham, M. S. (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*, 104(10), 4271-4302.
- [35] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3243-3262..
- [36] Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2010). Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of materials*, 22(3), 587-603.
- [37] Sloop, S. E., Pugh, J. K., Wang, S., Kerr, J. B., & Kinoshita, K. (2001). Chemical reactivity of PF<sub>5</sub> and LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions. *Electrochemical and Solid State Letters*, 4(4), A42.
- [38] Zhou, L. J., Hou, Z. F., Wu, L. M., & Zhang, Y. F. (2014). First-principles studies of lithium adsorption and diffusion on graphene with grain boundaries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(48), 28055-28062.
- [39] Peljo, P., & Girault, H. H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy & Environmental Science*, 11(9), 2306-2309.
- [40] Hayashi, K., Nemoto, Y., Tobishima, S. I., & Yamaki, J. I. (1999). Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells. *Electrochimica Acta*, 44(14), 2337-2344.
- [41] Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303-4418.
- [42] Imhof, R., & Novák, P. (1999). Oxidative electrolyte solvent degradation in lithium-ion batteries: an In Situ differential electrochemical mass spectrometry investigation. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(5), 1702.
- [43] Zhang, X., Kostecki, R., Richardson, T. J., Pugh, J. K., & Ross Jr, P. N. (2001). Electrochemical and infrared studies of the reduction of organic carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(12), A1341.
- [44] Kawamura, T., Okada, S., & Yamaki, J. I. (2006). Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of power sources*, 156(2), 547-554.



- [45] Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J. M., & Palacín, M. R. (2012). In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(9), 8572-8583.
- [46] Koch, V. R., Dominey, L. A., Nanjundiah, C., & Ondrechen, M. J. (1996). The intrinsic anodic stability of several anions comprising solvent-free ionic liquids. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3), 798.
- [47] Wang, Y., Zaghbi, K., Guerfi, A., Bazito, F. F., Torresi, R. M., & Dahn, J. R. (2007). Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials. *Electrochimica acta*, 52(22), 6346-6352.
- [48] Fuller, J., Carlin, R. T., & Osteryoung, R. A. (1997). The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 3881.
- [49] Sato, T., Maruo, T., Marukane, S., & Takagi, K. (2004). Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 138(1-2), 253-261.
- [50] Wang, Y., Song, S., Xu, C., Hu, N., Molenda, J., & Lu, L. (2019). Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review. *Nano Materials Science*, 1(2), 91-100.
- [51] Lu, X., Xia, G., Lemmon, J. P., & Yang, Z. (2010). Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2431-2442.
- [52] Hueso, K. B., Armand, M., & Rojo, T. (2013). High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*, 6(3), 734-749.
- [53] Briant, J. L., & Farrington, G. C. (1980). Ionic conductivity in Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Ag<sup>+</sup> β<sup>-</sup>-alumina. *Journal of Solid State Chemistry*, 33(3), 385-390.
- [54] Lee, S. T., Lee, D. H., Lee, S. M., Han, S. S., Lee, S. H., & Lim, S. K. (2016). Effects of calcium impurity on phase relationship, ionic conductivity and microstructure of Na<sup>+</sup>-β<sup>-</sup>-alumina solid electrolyte. *Bulletin of Materials Science*, 39(3), 729-735.
- [55] Sartori, S., Martucci, A., Muffato, A., & Guglielmi, M. (2004). Sol-gel synthesis of Na<sup>+</sup>-beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 911-914.
- [56] Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., & Liu, J. (2011). Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical reviews*, 111(5), 3577-3613.
- [57] Youngblood, G. E., GE, Y., GR, M., & RS, G. (1978). RELATIVE EFFECTS OF PHASE CONVERSION AND GRAIN SIZE ON SODIUM ION CONDUCTION IN POLYCRYSTALLINE, LITHIA-STABILIZED BETA<sup>-</sup>-ALUMINA.

- [58] Mauvy, F., Siebert, E., & Fabry, P. (1999). Reactivity of NASICON with water and interpretation of the detection limit of a NASICON based Na<sup>+</sup> ion selective electrode. *Talanta*, 48(2), 293-303.
- [59] Radhakrishnan, B., & Ong, S. P. (2016). Aqueous stability of alkali superionic conductors from first-principles calculations. *Frontiers in Energy Research*, 4, 16.
- [60] Goodenough, J. B., Hong, H. P., & Kafalas, J. A. (1976). Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2), 203-220.
- [61] Hong, H. P. (1976). Crystal structures and crystal chemistry in the system Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>P<sub>3-*x*</sub>O<sub>12</sub>. *Materials Research Bulletin*, 11(2), 173-182.
- [62] Anantharamulu, N., Rao, K. K., Rambabu, G., Kumar, B. V., Radha, V., & Vithal, M. (2011). A wide-ranging review on Nasicon type materials. *Journal of materials science*, 46(9), 2821-2837.
- [63] Guin, M., & Tietz, F. (2015). Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries. *Journal of power sources*, 273, 1056-1064.
- [64] Zhang, Z., Xu, K., Rong, X., Hu, Y. S., Li, H., Huang, X., & Chen, L. (2017). Na<sub>3</sub>·4Zr<sub>1</sub>·8Mg<sub>0</sub>·2Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> filled poly (ethylene oxide)/Na (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N as flexible composite polymer electrolyte for solid-state sodium batteries. *Journal of Power Sources*, 372,.
- [65] Goodenough, J. B., & Singh, P. (2015). Solid electrolytes in rechargeable electrochemical cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2387.
- [66] Zhou, W., Li, Y., Xin, S., & Goodenough, J. B. (2017). Rechargeable sodium all-solid-state battery. *ACS central science*, 3(1), 52-57.
- [67] Warhus, U., Maier, J., & Rabenau, A. (1988). Thermodynamics of NASICON (Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>P<sub>3-*x*</sub>O<sub>12</sub>). *Journal of Solid State Chemistry*, 72(1), 113-125.
- [68] Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A., & Tatsumisago, M. (2012). Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nature communications*, 3(1), 1-5.
- [69] Han, F., Zhu, Y., He, X., Mo, Y., & Wang, C. (2016). Electrochemical stability of Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> and Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 6(8), 1501590.
- [70] Hayashi, A., Noi, K., Tanibata, N., Nagao, M., & Tatsumisago, M. (2014). High sodium ion conductivity of glass–ceramic electrolytes with cubic Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *Journal of Power Sources*, 258, 420-423..
- [71] Jansen, M., & Henseler, U. (1992). Synthesis, structure determination, and ionic conductivity of sodium tetrathiophosphate. *Journal of Solid State Chemistry*, 99(1),

110-119.

- [72] Huang, H., Wu, H. H., Wang, X., Huang, B., & Zhang, T. Y. (2018). Enhancing sodium ionic conductivity in tetragonal- $\text{Na}_3\text{PS}_4$  by halogen doping: a first principles investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(31), 20525-20533.
- [73] Zhu, Z., Chu, I. H., Deng, Z., & Ong, S. P. (2015). Role of  $\text{Na}^+$  interstitials and dopants in enhancing the  $\text{Na}^+$  conductivity of the cubic  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  superionic conductor. *Chemistry of Materials*, 27(24), 8318-8325.
- [74] Bo, S. H., Wang, Y., & Ceder, G. (2016). Structural and Na-ion conduction characteristics of  $\text{Na}_3\text{PS}_x\text{Se}_{4-x}$ . *Journal of Materials Chemistry A*, 4(23), 9044-9053.
- [75] Krauskopf, T., Culver, S. P., & Zeier, W. G. (2018). Local tetragonal structure of the cubic superionic conductor  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . *Inorganic chemistry*, 57(8), 4739-4744.
- [76] Zhang, Z., Shao, Y., Lotsch, B., Hu, Y. S., Li, H., Janek, J., ... & Chen, L. (2018). New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy & Environmental Science*, 11(8), 1945-1976.
- [77] Zhang, L., Yang, K., Mi, J., Lu, L., Zhao, L., Wang, L., ... & Zeng, H. (2015).  $\text{Na}_3\text{PSe}_4$ : A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity. *Advanced Energy Materials*, 5(24), 1501294.
- [78] Banerjee, A., Park, K. H., Heo, J. W., Nam, Y. J., Moon, C. K., Oh, S. M., ... & Jung, Y. S. (2016).  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ : a solution processable sodium superionic conductor for all-solid-state sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 128(33), 9786-9790.
- [79] Wang, H., Chen, Y., Hood, Z. D., Sahu, G., Pandian, A. S., Keum, J. K., ... & Liang, C. (2016). An air-stable  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  superionic conductor prepared by a rapid and economic synthetic procedure. *Angewandte Chemie*, 128(30), 8693-8697.
- [80] Wang, N., Yang, K., Zhang, L., Yan, X., Wang, L., & Xu, B. (2018). Improvement in ion transport in  $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-Na}_3\text{SbSe}_4$  by Sb substitution. *Journal of Materials Science*, 53(3), 1987-1994.
- [81] Braconnier, J. J., Delmas, C., Fouassier, C., & Hagemuller, P. (1980). Comportement electrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Materials Research Bulletin*, 15(12), 1797-1804.
- [82] Delmas, C., Braconnier, J. J., Fouassier, C., & Hagemuller, P. (1981). Electrochemical intercalation of sodium in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  bronzes. *Solid State Ionics*, 3, 165-169.
- [83] Parant, J. P., Olazcuaga, R., Devalette, M., Fouassier, C., & Hagemuller, P. (1971). Sur quelques nouvelles phases de formule  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ( $x \leq 1$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 3(1), 1-11.
- [84] Ma, X., Chen, H., & Ceder, G. (2011). Electrochemical properties of monoclinic  $\text{NaMnO}_2$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12), A1307.

- [85] Kikkawa, S., Ohkura, H., & Koizumi, M. (1987). Ion exchange of layered  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. *Materials chemistry and physics*, 18(4), 375-380.
- [86] Vassilaras, Plousia, et al. "Electrochemical properties of monoclinic NaNiO<sub>2</sub>." *Journal of The Electrochemical Society* 160.2 (2012): A207.
- [87] Hwang, J. Y., Myung, S. T., & Sun, Y. K. (2017). Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3529-3614.
- [88] Moreau, P., Guyomard, D., Gaubicher, J., & Boucher, F. (2010). Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO<sub>4</sub>. *Chemistry of Materials*, 22(14), 4126-4128.
- [89] Tong, D. G. (2019). Retraction: Hollow amorphous NaFePO<sub>4</sub> nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(35), 20441-20441.
- [90] Bianchini, M., Xiao, P., Wang, Y., & Ceder, G. (2017). Additional sodium insertion into polyanionic cathodes for higher-energy Na-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(18), 1700514.
- [91] Wang, Z., Selbach, S. M., & Grande, T. (2014). Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite. *Rsc Advances*, 4(8), 4069-4079.
- [92] Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., ... & Wang, C. (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature communications*, 5(1), 1-10.
- [93] Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*, 14(3), 271-279.
- [94] Wang, Y. X., Chou, S. L., Liu, H. K., & Dou, S. X. (2013). Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage. *Carbon*, 57, 202-208.
- [95] Yan, Y., Yin, Y. X., Guo, Y. G., & Wan, L. J. (2014). A sandwich-like hierarchically porous carbon/graphene composite as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(8), 1301584.
- [96] Xu, J., Wang, M., Wickramaratne, N. P., Jaroniec, M., Dou, S., & Dai, L. (2015). High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams. *Advanced materials*, 27(12), 2042-2048.
- [97] Ling, C., & Mizuno, F. (2014). Boron-doped graphene as a promising anode for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22), 10419-10424.
- [98] Tang, K., Fu, L., White, R. J., Yu, L., Titirici, M. M., Antonietti, M., & Maier, J. (2012). Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based

- batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 873-877.
- [99] «Wang, Z., Qie, L., Yuan, L., Zhang, W., Hu, X., & Huang, Y. (2013). Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as an anode material for sodium-ion storage with excellent performance. *Carbon*, 55, 328-334».
- [100] Wang, H., Xu, Z., Kohandehghan, A., Li, Z., Cui, K., Tan, X., ... & Mitlin, D. (2013). Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy. *ACS nano*, 7(6), 5131-5141.
- [101] «Park, S. I., Gocheva, I., Okada, S., & Yamaki, J. I. (2011). Electrochemical properties of NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> anode for rechargeable aqueous sodium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(10), A1067».
- [102] «Kim, H., Hong, J., Park, K. Y., Kim, H., Kim, S. W., & Kang, K. (2014). Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23), 11788-11827».
- [103] «Senguttuvan, P., Rouse, G., Seznec, V., Tarascon, J. M., & Palacin, M. R. (2011). Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 23(18), 4109-4111».
- [104] «Wang, X., Shen, X., Wang, Z., Yu, R., & Chen, L. (2014). Atomic-scale clarification of structural transition of MoS<sub>2</sub> upon sodium intercalation. *ACS nano*, 8(11), 11394-11400».
- [105] «Hu, Z., Wang, L., Zhang, K., Wang, J., Cheng, F., Tao, Z., & Chen, J. (2014). MoS<sub>2</sub> nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(47), 12794-12798».
- [106] «Choi, S. H., Ko, Y. N., Lee, J. K., & Kang, Y. C. (2015). 3D MoS<sub>2</sub>-graphene microspheres consisting of multiple nanospheres with superior sodium ion storage properties. *Advanced Functional Materials*, 25(12), 1780-1788».
- [107] «Park, J., Kim, J. S., Park, J. W., Nam, T. H., Kim, K. W., Ahn, J. H., ... & Ahn, H. J. (2013). Discharge mechanism of MoS<sub>2</sub> for sodium ion battery: Electrochemical measurements and characterization. *Electrochimica Acta*, 92, 427-432».
- [108] «Zhu, C., Mu, X., van Aken, P. A., Yu, Y., & Maier, J. (2014). Single-layered ultrasmall nanoplates of MoS<sub>2</sub> embedded in carbon nanofibers with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage. *Angewandte chemie*, 126(8), 2184-2188».
- [109] «David, L., Bhandavat, R., & Singh, G. (2014). MoS<sub>2</sub>/graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes. *ACS nano*, 8(2), 1759-1770».
- [110] «Chevrier, V. L., & Ceder, G. (2011). Challenges for Na-ion negative electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), A1011».
- [111] «Jung, S. C., Jung, D. S., Choi, J. W., & Han, Y. K. (2014). Atom-level understanding of the sodiation process in silicon anode material. *The journal of physical chemistry*

- letters, 5(7), 1283-1288».
- [112] «Ellis, L. D., Wilkes, B. N., Hatchard, T. D., & Obrovac, M. N. (2014). In situ XRD study of silicon, lead and bismuth negative electrodes in nonaqueous sodium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3), A416».
- [113] «Wang, J. W., Liu, X. H., Mao, S. X., & Huang, J. Y. (2012). Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction. *Nano letters*, 12(11), 5897-5902».
- [114] «Darwiche, A., Marino, C., Sougrati, M. T., Fraisse, B., Stievano, L., & Monconduit, L. (2012). Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism,» *Journal of the American Chemical Society*, 134(51), 20805-20811.
- [115] Kamerlin, S. C., & Warshel, A. (2011). The empirical valence bond model: theory and applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(1), 30-45.
- [116] Sheppard, D., Terrell, R., & Henkelman, G. (2008). Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 128(13), 134106..
- [117] Quapp, W., & Bofill, J. M. (2010). A comment to the nudged elastic band method. *Journal of computational chemistry*, 31(13), 2526-2531.
- [118] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [119] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [120] Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18), 8207-8215.
- [121] Paier, J., Marsman, M., Hummer, K., Kresse, G., Gerber, I. C., & Ángyán, J. G. (2006). Screened hybrid density functionals applied to solids. *The Journal of chemical physics*, 124(15), 154709.
- [122] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- [123] Rydberg, H., Dion, M., Jacobson, N., Schröder, E., Hyldgaard, P., Simak, S. I., ... & Lundqvist, B. I. (2003). Van der Waals density functional for layered structures. *Physical review letters*, 91(12), 126402.
- [124] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.

- [125] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.
- [126] Schwarz, K., & Blaha, P. (2003). Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science*, 28(2), 259-273.
- [127] Dahéron, L., Dedryvère, R., Martinez, H., Ménétrier, M., Denage, C., Delmas, C., & Gonbeau, D. (2008). Electron transfer mechanisms upon lithium deintercalation from LiCoO<sub>2</sub> to CoO<sub>2</sub> investigated by XPS. *Chemistry of Materials*, 20(2), 583-590.
- [128] Cheekati, S. L., Xing, Y., Zhuang, Y., & Huang, H. (2011). Lithium storage characteristics in nano-graphene platelets..
- [129] Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., & Miyasaka, T. (1997). Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 276(5317), 1395-1397..
- [130] Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., & Van Schalkwijk, W. (2011). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles*.
- [131] «Song, K., Seo, D. H., Jo, M. R., Kim, Y. I., Kang, K., & Kang, Y. M. (2014). Tailored oxygen framework of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanorods for high-power Li ion battery. *The journal of physical chemistry letters*, 5(8), 1368-1373».
- [132] «Meini, S., Elazari, R., Rosenman, A., Garsuch, A., & Aurbach, D. (2014). The use of redox mediators for enhancing utilization of Li<sub>2</sub>S cathodes for advanced Li-S battery systems. *The journal of physical chemistry letters*, 5(5), 915-918».
- [133] «Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669».
- [134] Lee, S. K., Rana, K., & Ahn, J. H. (2013). Graphene films for flexible organic and energy storage devices. *The journal of physical chemistry letters*, 4(5), 831-841.
- [135] Liu, H., Zhou, H., Chen, L., Tang, Z., & Yang, W. (2011). Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries. *Journal of Power Sources*, 196(2), 814-819.
- [136] Li, G., Yue, X., Luo, G., & Zhao, J. (2015). Electrode potential and activation energy of sodium transition-metal oxides as cathode materials for sodium batteries: A first-principles investigation. *Computational Materials Science*, 106, 15-22.
- [137] Naguib, M., Halim, J., Lu, J., Cook, K. M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2013). New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43),

15966-15969.

- [138] «Dahn, J. R., Zheng, T., Liu, Y., & Xue, J. S. (1995). Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 270(5236), 590-593».
- [139] Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., & Wang, H. (2010). Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(12), 3909-3914.
- [140] Buldum, A., & Tetiker, G. (2013). First-principles study of graphene-lithium structures for battery applications. *Journal of Applied Physics*, 113(15), 154312.
- [141] «Liu, H., Zhou, H., Chen, L., Tang, Z., & Yang, W. (2011). Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries. *Journal of Power Sources*, 196(2), 814-819».
- [142] Tan, X., Cabrera, C. R., & Chen, Z. (2014). Metallic BSi<sub>3</sub> silicene: a promising high capacity anode material for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(45), 25836-25843.
- [143] Kuzubov, A. A., Fedorov, A. S., Eliseeva, N. S., Tomilin, F. N., Avramov, P. V., & Fedorov, D. G. (2012). High-capacity electrode material BC 3 for lithium batteries proposed by ab initio simulations. *Physical Review B*, 85(19), 195415.
- [144] Kouvetakis, J., Kaner, R. B., Sattler, M. L., & Bartlett, N. (1986). A novel graphite-like material of composition BC 3, and nitrogen-carbon graphites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (24), 1758-1759.
- [145] Xu, Q., Ban, C., Dillon, A. C., Wei, S. H., & Zhao, Y. (2011). First-principles study of lithium borocarbide as a cathode material for rechargeable Li ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*, 2(10), 1129-1132.
- [146] Way, B. M., & Dahn, J. R. (1994). The effect of boron substitution in carbon on the intercalation of lithium in Li<sub>x</sub>(B<sub>z</sub>C<sub>1-z</sub>)<sub>6</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(4), 907.
- [147] Hu, J., Xu, B., Yang, S. A., Guan, S., Ouyang, C., & Yao, Y. (2015). 2D electrides as promising anode materials for Na-ion batteries from first-principles study. *ACS applied materials & interfaces*, 7(43), 24016-24022.
- [148] Yaroshevsky, A. A. (2006). Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*, 44(1), 48-55.
- [149] Mortazavi, M., Wang, C., Deng, J., Shenoy, V. B., & Medhekar, N. V. (2014). Ab initio characterization of layered MoS<sub>2</sub> as anode for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 268, 279-286.
- [150] Longo, R. C., Kong, F. T., Santosh, K. C., Park, M. S., Yoon, J., Yeon, D. H., ... & Cho, K. (2014). Phase stability of Li-Mn-O oxides as cathode materials for Li-ion batteries:



- Insights from ab initio calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16.
- [151] KOMABA, Shinichi, MURATA, Wataru, ISHIKAWA, Toru, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, no 20, p. 3859-3867.
- [152] Whittingham, M. S. (1978). Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry*, 12(1), 41-99.
- [153] Nishijima, M., Gocheva, I. D., Okada, S., Doi, T., Yamaki, J. I., & Nishida, T. (2009). Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 190(2), 558-562.
- [154] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39).
- [155] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953..
- [156] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- [157] Kokalj, A. (2003). Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2), 155-168.
- [158] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22), 9901-9904.
- [159] Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
- [160] Zhang, F., Wu, J., Jiang, W., Hu, Q., & Zhang, B. (2017). New and efficient electrocatalyst for hydrogen production from water splitting: inexpensive, robust metallic glassy ribbons based on iron and cobalt. *ACS applied materials & interfaces*, 9(37), 3134.
- [161] Chan, K. T., Neaton, J. B., & Cohen, M. L. (2008). First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B*, 77(23), 235430.
- [162] Ling, C., & Mizuno, F. (2012). Capture lithium in  $\alpha$ MnO<sub>2</sub>: Insights from first principles. *Chemistry of Materials*, 24(20), 3943-3951.
- [163] Lv, X., Wei, W., Sun, Q., Yu, L., Huang, B., & Dai, Y. (2017). Sc<sub>2</sub>C as a promising anode material with high mobility and capacity: a first-principles study.

ChemPhysChem, 18(12), 1627-1634.

- [164] Lobanov, I. S., Potkina, M. N., Jónsson, H., & Uzdin, V. M. (2017). Truncated minimum energy path method for finding first order saddle points. *Наносистемы: физика, химия, математика*, 8(5).
- [165] Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18(1), 9-15..
- [166] Kulish, V. V., Malyi, O. I., Persson, C., & Wu, P. (2015). Phosphorene as an anode material for Na-ion batteries: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(21), 13921-13928.
- [167] Zhao, S., Kang, W., & Xue, J. (2014). The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(44), 19046-19052.
- [168] Jing, Y., Zhou, Z., Cabrera, C. R., & Chen, Z. (2013). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer: a promising 2D anode material for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(48), 25409-25413.
- [169] Putungan, D. B., Lin, S. H., & Kuo, J. L. (2016). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer polytypes as potential sodium-ion battery anode via ab initio random structure searching. *ACS applied materials & interfaces*, 8(29), 18754-18762.
- [170] Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Shenoy, V. B. (2014). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(14), 11173-11179.
- [171] Peng, L., Zhu, Y., Chen, D., Ruoff, R. S., & Yu, G. (2016). Two-dimensional materials for beyond-lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(11), 1600025.
- [172] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23), 11636-11682.
- [173] Larcher, D., & Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1), 19-29.
- [174] Hu, J., Xu, B., Yang, S. A., Guan, S., Ouyang, C., & Yao, Y. (2015). 2D electrides as promising anode materials for Na-ion batteries from first-principles study. *ACS applied materials & interfaces*, 7(43), 24016-24022.
- [175] Belasfar, K., Houmad, M., Boujnah, M., Benyoussef, A., & Kenz, A. E. (2020). First-principles study of BC<sub>3</sub> monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 139, 109319.
- [176] Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., & Miyasaka, T. (1997). Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 276(5317), 1395-1397.

- [177] Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., & Van Schalkwijk, W. (2011). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles*.
- [178] Tarascon, J. M., & Armand, M. (2011). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, 171-179.
- [179] Shi, L., Zhao, T. S., Xu, A., & Xu, J. B. (2016). Ab initio prediction of a silicene and graphene heterostructure as an anode material for Li-and Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42), 16377-16382.
- [180] Poizot, P. L. S. G., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., & Tarascon, J. M. (2000). Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 407(6803), 496-499.
- [181] Aydinol, M. K., Kohan, A. F., Ceder, G., Cho, K., & Joannopoulos, J. J. P. R. B. (1997). Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 56(3), 1354.
- [182] Lin, Y. M., & Avouris, P. (2008). Strong suppression of electrical noise in bilayer graphene nanodevices. *Nano letters*, 8(8), 2119-2125.
- [183] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699-712.
- [184] Qu, Q., Yang, S., & Feng, X. (2011). 2d sandwich-like sheets of iron oxide grown on graphene as high energy anode material for supercapacitors. *Advanced materials*, 23(46), 5574-5580.
- [185] Du, Y., Ouyang, C., Shi, S., & Lei, M. (2010). Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 107(9), 093718.
- [186] Ramasubramaniam, A., & Muniz, A. R. (2014). Ab initio studies of thermodynamic and electronic properties of phosphorene nanoribbons. *Physical Review B*, 90(8), 085424.
- [187] Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., ... & Guisinger, N. P. (2015). Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science*, 350(6267), 1513-1516.
- [188] Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Zhang, R., & Zhu, H. (2016). The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16), 3592-3598.
- [189] Guo, Y., Zhang, Y. F., Bao, X. Y., Han, T. Z., Tang, Z., Zhang, L. X., ... & Xue, Q. K. (2004). Superconductivity modulated by quantum size effects. *Science*, 306(5703), 1915-1917.

- [190] Meng, S., Wang, E. G., & Gao, S. (2003). A molecular picture of hydrophilic and hydrophobic interactions from ab initio density functional theory calculations. *The Journal of chemical physics*, 119(15), 7617-7620.
- [191] Sahoo, M., Sreena, K. P., Vinayan, B. P., & Ramaprabhu, S. (2015). Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery. *Materials Research Bulletin*, 61, 383-390.
- [192] Xing, M., Li, X., & Zhang, J. (2014). Synergistic effect on the visible light activity of Ti 3+ doped TiO 2 nanorods/boron doped graphene composite. *Scientific reports*, 4(1), 1-7.
- [193] Sheng, Z. H., Gao, H. L., Bao, W. J., Wang, F. B., & Xia, X. H. (2012). Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(2), 390-395.
- [194] Panchakarla, L. S., Subrahmanyam, K. S., Saha, S. K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H. R., Waghmare, U. V., & Rao, C. N. R. (2009). Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene. *Advanced Materials*, 21(46), 4726-4730.
- [195] Wang, X., Zeng, Z., Ahn, H., & Wang, G. (2009). First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene. *Applied Physics Letters*, 95(18), 183103.
- [196] Xiang, H. Q., Fang, S. B., & Jiang, Y. Y. (2002). Carbons prepared from boron-containing polymers as host materials for lithium insertion. *Solid State Ionics*, 148(1-2), 35-43.
- [197] Wu, Z. S., Ren, W., Xu, L., Li, F., & Cheng, H. M. (2011). Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACS nano*, 5(7), 5463-5471.
- [198] Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O., Andrault, D., Le Godec, Y., & Mezouar, M. (2009). Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamondlike BC 5. *Physical Review Letters*, 102(1), 015506.
- [199] Dai, J., Li, Z., Yang, J., & Hou, J. (2012). A first-principles prediction of two-dimensional superconductivity in pristine B 2 C single layers. *Nanoscale*, 4(10), 3032-3035.
- [200] Wang, D. Y., Yan, Q., Wang, B., Wang, Y. X., Yang, J., & Yang, G. (2014). Predicted boron-carbide compounds: A first-principles study. *The Journal of chemical physics*, 140(22), 224704.
- [201] Oshima, C. (2012). BC<sub>x</sub> layers with honeycomb lattices on an NbB<sub>2</sub> (0001) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(31), 314206.
- [202] Stadie, N. P., Billeter, E., Piveteau, L., Kravchyk, K. V., Döbeli, M., & Kovalenko, M. V. (2017). Direct synthesis of bulk boron-doped graphitic carbon. *Chemistry of*

- Materials, 29(7), 3211-3218.
- [203] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- [204] Pack, J. D., & Monkhorst, H. J. (1977). " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748.
- [205] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22), 9901-9904.
- [206] Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
- [207] Belasfar, K., Houmad, M., Boujnah, M., Benyoussef, A., & Kenz, A. E. (2020). First-principles study of BC<sub>3</sub> monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 139, 109319.
- [208] Sun, Q., Dai, Y., Ma, Y., Jing, T., Wei, W., & Huang, B. (2016). Ab initio prediction and characterization of Mo<sub>2</sub>C monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*, 7(6), 937-943.
- [209] Das, D., Hardikar, R. P., Han, S. S., Lee, K. R., & Singh, A. K. (2017). Monolayer BC<sub>2</sub>: an ultrahigh capacity anode material for Li ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(35), 24230-24239.
- [210] Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18(1), 9-15.
- [211] Kulish, V. V., Malyi, O. I., Persson, C., & Wu, P. (2015). Phosphorene as an anode material for Na-ion batteries: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(21), 13921-13928.
- [212] Zhao, S., Kang, W., & Xue, J. (2014). The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(44), 19046-19052.
- [213] Jing, Y., Zhou, Z., Cabrera, C. R., & Chen, Z. (2013). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer: a promising 2D anode material for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(48), 25409-25413.
- [214] Putungan, D. B., Lin, S. H., & Kuo, J. L. (2016). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer polytypes as potential sodium-ion battery anode via ab initio random structure searching. *ACS applied materials & interfaces*, 8(29), 18754-18762.
- [215] Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Shenoy, V. B. (2014). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(14), 11173-11179.

- [216] Kang, K., Meng, Y. S., Bréger, J., Grey, C. P., & Ceder, G. (2006). Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science*, 311(5763), 977-980.
- [217] Guo, Y. G., Hu, J. S., & Wan, L. J. (2008). Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Advanced Materials*, 20(15), 2878-2887.
- [218] Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., & Zhang, X. (2011). Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2682-2699.
- [219] Belasfar, K., El Kenz, A., & Benyoussef, A. First-principles study of BC7 monolayer an ultra-high capacity anode for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123751.
- [220] Peng, L., Zhu, Y., Chen, D., Ruoff, R. S., & Yu, G. (2016). Two-dimensional materials for beyond-lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(11), 1600025.
- [221] Chen, Y., & Manzhos, S. (2015). Lithium and sodium storage on tetracyanoethylene (TCNE) and TCNE-(doped)-graphene complexes: a computational study. *Materials Chemistry and Physics*, 156, 180-187.
- [222] Larcher, D., & Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1), 19.
- [223] Hu, J., Xu, B., Yang, S. A., Guan, S., Ouyang, C., & Yao, Y. (2015). 2D electrides as promising anode materials for Na-ion batteries from first-principles study. *ACS applied materials & interfaces*, 7(43), 24016-24022.
- [224] Belasfar, K., Houmad, M., Boujnah, M., Benyoussef, A., & Kenz, A. E. (2020). First-principles study of BC3 monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 139, 109319.
- [225] Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., & Miyasaka, T. (1997). Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 276(5317), 1395-1397.
- [226] Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., & Van Schalkwijk, W. (2011). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review article*.
- [227] Tarascon, J. M., & Armand, M. (2011). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (pp. 171-179).
- [228] Shi, L., Zhao, T. S., Xu, A., & Xu, J. B. (2016). Ab initio prediction of a silicene and graphene heterostructure as an anode material for Li-and Na-ion batteries. *Journal of*

Materials Chemistry A, 4(42), 16377-16382.

- [229] Poizot, P. L. S. G., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., & Tarascon, J. M. (2000). Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 407(6803), 496.
- [230] Aydinol, M. K., Kohan, A. F., Ceder, G., Cho, K., & Joannopoulos, J. (1997). Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 56(3), 1354.
- [231] Wang, H., Feng, H. & Li, J. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage.
- [232] Tran, V., Soklaski, R., Liang, Y., & Yang, L. (2014). Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Physical Review B*, 89(23), 235319.
- [233] Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., & Ye, P. D. (2014). Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano*, 8(4), 4033-4041.
- [234] Tang, Q., Zhou, Z. & Shen, P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic.
- [235] Zhang, X., Ma, Z., Zhao, X., Tang, Q., & Zhou, Z. (2015). Computational studies on structural and electronic properties of functionalized MXene monolayers and nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(9), 4960-4966.
- [236] Qu, Q., Yang, S., & Feng, X. (2011). 2d sandwich-like sheets of iron oxide grown on graphene as high energy anode material for supercapacitors. *Advanced materials*, 23(46), 5574-5580.
- [237] Du, Y., Ouyang, C., Shi, S., & Lei, M. (2010). Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 107(9), 093718.
- [238] Ramasubramaniam, A., & Muniz, A. R. (2014). Ab initio studies of thermodynamic and electronic properties of phosphorene nanoribbons. *Physical Review B*, 90(8), 085424.
- [239] Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., ... & Yacaman, M. J. (2015). Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science*, 350(6267), 1513-1516.
- [240] Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Zhang, R., & Zhu, H. (2016). The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16), 3592-3598.
- [241] Guo, Y., Zhang, Y. F., Bao, X. Y., Han, T. Z., Tang, Z., Zhang, L. X., ... & Jia, J. F. (2004). Superconductivity modulated by quantum size effects. *Science*, 306(5703), 1915-1917.

- [242] Meng, S., Wang, E. G., & Gao, S. (2003). A molecular picture of hydrophilic and hydrophobic interactions from ab initio density functional theory calculations. *The Journal of chemical physics*, 119(15), 7617-7620.
- [243] Mpourmpakis, G., Froudakis, G. E., Lithoxoos, G. P., & Samios, J. (2006). SiC nanotubes: a novel material for hydrogen storage. *Nano letters*, 6(8), 1581-1583.
- [244] Liu, J., Wang, S., Qie, Y., Yu, J., & Sun, Q. (2018). A new porous metallic silicon dicarbide for highly efficient Li-ion battery anode identified by targeted structure search. *Carbon*, 140, 680-687.
- [245] Li, Y., Li, F., Zhou, Z., & Chen, Z. (2011). SiC<sub>2</sub> silagraphene and its one-dimensional derivatives: where planar tetracoordinate silicon happens. *Journal of the American Chemical Society*, 133(4), 900-908.
- [246] Wang, H., Wu, M., Lei, X., Tian, Z., Xu, B., Huang, K., & Ouyang, C. (2018). Siligraphene as a promising anode material for lithium-ion batteries predicted from first-principles calculations. *Nano Energy*, 49, 67-76.
- [247] Zhao, Y., Zhao, J., & Cai, Q. (2018). SiC<sub>2</sub> siligraphene as a promising anchoring material for lithium-sulfur batteries: a computational study. *Applied Surface Science*, 440, 889-896.
- [248] Naqvi, S. R., Hussain, T., Luo, W., & Ahuja, R. (2018). Metallized siligraphene nanosheets (SiC<sub>7</sub>) as high capacity hydrogen storage materials. *Nano Research*, 11(7), 3802-3813.
- [249] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Dal Corso, A. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 39550.
- [250] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [251] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- [252] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [253] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- [254] Kokalj, A. (2003). Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2), 155-168.



- [255] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22), 9901-9904.
- [256] Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
- [257] Sun, Q., Dai, Y., Ma, Y., Jing, T., Wei, W., & Huang, B. (2016). Ab initio prediction and characterization of Mo<sub>2</sub>C monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*, 7(6), 937-943.
- [258] Yadav, N., Chakraborty, B., & Dhilip Kumar, T. J. (2020). First-Principles Design and Investigation of Siligraphene as a Potential Anode Material for Na-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(21), 11293-11300.
- [259] Guan, J., Zhang, L., Deng, K., Du, Y., & Kan, E. (2019). Computational Dissection of 2D SiC<sub>7</sub> Monolayer: A Direct Band Gap Semiconductor and High Power Conversion Efficiency. *Advanced Theory and Simulations*, 2(8), 1900058.
- [260] Hussain, T., Farokh Niaei, A. H., Searles, D. J., & Hankel, M. (2019). Three-dimensional silicon carbide from siligraphene as a high capacity lithium ion battery anode material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(45), 27295-27304.
- [261] Bader, R. F. W. *Atoms in. Molecules: A Quantum Theory*. (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [262] Kulish, V. V., Malyi, O. I., Persson, C., & Wu, P. (2015). Phosphorene as an anode material for Na-ion batteries: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(21), 13921-13928.
- [263] Zhao, S., Kang, W., & Xue, J. (2014). The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(44), 19046-19052.
- [264] Jing, Y., Zhou, Z., Cabrera, C. R., & Chen, Z. (2013). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer: a promising 2D anode material for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(48), 25409-25413.
- [265] Putungan, D. B., Lin, S. H., & Kuo, J. L. (2016). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer polytypes as potential sodium-ion battery anode via ab initio random structure searching. *ACS applied materials & interfaces*, 8(29), 18754-18762.
- [266] Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Shenoy, V. B. (2014). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(14), 11173-11179.
- [267] Kang, K., Meng, Y. S., Breger, J., Grey, C. P., & Ceder, G. (2006). Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science*, 311(5763), 977-980.

- [268] Tarascon, J.M., Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414, 359–367 (2001).
- [269] Thackeray, M. M., Wolverton, C., & Isaacs, E. D. (2012). Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7854-7863.
- [270] Armand, M., & Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *nature*, 451(7179), 652-657.
- [271] Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., & Miyasaka, T. (1997). Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 276(5317), 1395-1397.
- [272] Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., & Van Schalkwijk, W. (2011). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles*.
- [273] Larcher, D., & Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1), 19-29.
- [274] Yan, G., Mariyappan, S., Rouse, G., Jacquet, Q., Deschamps, M., David, R., ... & Tarascon, J. M. (2019). Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> material. *Nature communications*, 10(1), 1.
- [275] Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., ... & Komaba, S. (2012). P2-type Na<sub>x</sub>[Fe<sup>1/2</sup>Mn<sup>1/2</sup>]O<sub>2</sub> made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature materials*, 11(6), 512-517.
- [276] Graetz, J., Ahn, C. C., Yazami, R., & Fultz, B. (2004). Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5), A698.
- [277] Wu, S., Han, C., Iocozzia, J., Lu, M., Ge, R., Xu, R., & Lin, Z. (2016). Germanium-based nanomaterials for rechargeable batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(28), 7898-7922.
- [278] Baggetto, L., Keum, J. K., Browning, J. F., & Veith, G. M. (2013). Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 34, 41-44.
- [279] Abel, P. R., Fields, M. G., Heller, A., & Mullins, C. B. (2014). Tin–Germanium alloys as anode materials for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(18), 15860-15867.
- [280] Sharma, V., Ghatak, K., & Datta, D. (2018). Amorphous germanium as a promising anode material for sodium ion batteries: a first principle study. *Journal of Materials*

Science, 53(20), 14423-14434.

- [281] Chou, C. Y., Lee, M., & Hwang, G. S. (2015). A comparative first-principles study on sodiation of silicon, germanium, and tin for sodium-ion batteries. *The journal of physical chemistry C*, 119(27), 14843-14850.
- [282] Legrain, F., Malyi, O. I., & Manzhos, S. (2013). Comparative computational study of the diffusion of Li, Na, and Mg in silicon including the effect of vibrations. *Solid State Ionics*, 253, 157-163.
- [283] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K. B., Carretero-González, J., & Rojo, T. (2012). Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 5884-5901.
- [284] Ong, S. P., Chevrier, V. L., Hautier, G., Jain, A., Moore, C., Kim, S., ... & Ceder, G. (2011). Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3680-3688.
- [285] Hu, Z., Zhang, S., Zhang, C., & Cui, G. (2016). High performance germanium-based anode materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 326, 34-85.
- [286] Lu, X., Adkins, E. R., He, Y., Zhong, L., Luo, L., Mao, S. X., ... & Korgel, B. A. (2016). Germanium as a sodium ion battery material: in situ TEM reveals fast sodiation kinetics with high capacity. *Chemistry of Materials*, 28(4), 1236-1242.
- [287] Liu, X., Hao, J., Liu, X., Chi, C., Li, N., Endres, F., ... & Zhao, J. (2015). Preparation of Ge nanotube arrays from an ionic liquid for lithium ion battery anodes with improved cycling stability. *Chemical communications*, 51(11), 2064-2067.
- [288] Seng, K. H., Park, M. H., Guo, Z. P., Liu, H. K., & Cho, J. (2012). Self-assembled germanium/carbon nanostructures as high-power anode material for the lithium-ion battery. *Angewandte Chemie*, 124(23), 5755-5759.
- [289] Reddy, M. V., Subba Rao, G. V., & Chowdari, B. V. R. (2013). Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chemical reviews*, 113(7), 5364-5457.
- [290] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., & Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, 102(23), 236804.
- [291] Liu, G., Lei, X. L., Wu, M. S., Xu, B., & Ouyang, C. Y. (2014). Comparison of the stability of free-standing silicene and hydrogenated silicene in oxygen: a first principles investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(35), 355007.
- [292] Liu, G., Liu, S. B., Xu, B., Ouyang, C. Y., & Song, H. Y. (2015). First-principles study of the stability of free-standing germanene in oxygen atmosphere. *Journal of Applied Physics*, 118(12), 124303.
- [293] Li, L., Lu, S. Z., Pan, J., Qin, Z., Wang, Y. Q., Wang, Y., ... & Gao, H. J. (2014).

- Buckled germanene formation on Pt (111). *Advanced Materials*, 26(28), 4820-4824.
- [294] Fang, S., Shen, L., Zheng, H., & Zhang, X. (2015). Ge-graphene-carbon nanotube composite anode for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(4), 1498-1503.
- [295] Li, D., Seng, K. H., Shi, D., Chen, Z., Liu, H. K., & Guo, Z. (2013). A unique sandwich-structured C/Ge/graphene nanocomposite as an anode material for high power lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14115-14121.
- [296] Putungan, D. B., Lin, S. H., & Kuo, J. L. (2016). Metallic VS<sub>2</sub> monolayer polytypes as potential sodium-ion battery anode via ab initio random structure searching. *ACS applied materials & interfaces*, 8(29), 18754-18762.
- [297] Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Shenoy, V. B. (2014). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(14), 11173-11179.
- [298] Tarascon, J. M., & Armand, M. (2011). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, 171-179.
- [299] «Lee, S. K., Rana, K., & Ahn, J. H. (2013). Graphene films for flexible organic and energy storage devices. *The journal of physical chemistry letters*, 4(5), 831-841».
- [300] "Li, G., Yue, X., Luo, G., & Zhao, J. (2015). Electrode potential and activation energy of sodium transition-metal oxides as cathode materials for sodium batteries: A first-principles investigation. *Computational Materials Science*, 106, 15-22".
- [301] «Naguib, M., Halim, J., Lu, J., Cook, K. M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2013). New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43), 15966-15969».

## Listes de publications :

1. Belasfar, K., El Kenz, A., & Benyoussef, A. J. M. C. (2021). First-principles study of BC7 monolayer an ultra-high capacity anode for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123751.
2. Belasfar, K., Houmad, M., Boujnah, M., Benyoussef, A., & Kenz, A. E. (2020). First-principles study of BC3 monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 139, 109319.
3. Labrousse, J., Belasfar, K., El Kenz, A., & Benyoussef, A. (2021). Hydrogen molecule capacity physisorption on BC3 monolayer: First-principles calculations. *Diamond and Related Materials*, 108583.
4. J. Labrousse, K. Belasfar, A. El Kenz, A. Benyoussef, Ultra-high capacity of physisorption of hydrogen molecule on AlC3 monolayer: First-principles calculations, *FlatChem*, Volume 29, 2021, 100291,
5. Boujnah, M., Ennaceri, H., Belasfar, K., El Kenz, A., Benyoussef, A., Loulidi, M., & Ahmed, E. (2016, November). New transparent conducting oxide based on doped SnO<sub>2</sub> for solar cells. In 2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) (pp. 229-233). IEEE.

## Résumé

Cette thèse utilise les techniques des premiers principes, principalement la méthode ab initio, pour étudier les matériaux d'anode pour les batteries aux ions de Lithium-ion et aux ions de Sodium (LIBs et NIBs.). Le premier travail c'est une étude ab initio du matériau 2D-BC<sub>3</sub> qui a été déjà synthétisé, dans ce qui suit, nous avons élaboré des travaux qui portent sur une étude de prédiction théorique des structures des monocouches XC<sub>7</sub> (X = B, Si et Ge) similaires à celle de Graphène candidates pour les LIB et les NIB. Les calculs révèlent que ces structures possèdent des résultats intéressantes (comme la capacité de stockage théorique) dont certaines peuvent être utilisées pour mieux interpréter les résultats expérimentaux antérieurs. Premièrement la distribution des phonons et l'énergie de formation démontrent que les structures des monocouches XC<sub>7</sub> ont une bonne stabilité thermodynamique, deuxièmement la tension de circuit ouvert (OCV) illustre que la cellule unitaire des structures des monocouches XC<sub>7</sub> peuvent stocker un nombre intéressant des ions de Lithium et de Sodium sur leurs surfaces, ce qui a reflété positivement la capacité de stockage théorique, car on a prouvé que nos matériaux possèdent une large capacité de stockage théorique en comparant avec d'autres matériaux 2D. Le comportement électronique de l'adsorption des ions de Lithium et de Sodium sur les deux surfaces des monocouches XC<sub>7</sub> a été étudié en calculant les énergies d'adsorption et les densités électroniques. On a prouvé que les énergies d'adsorption restent négatives avec l'augmentation du nombre des ions de Lithium et de Sodium adsorbés, ainsi les calculs des densités électroniques illustrent que les matériaux 2D-XC<sub>7</sub> ont un caractère métallique après l'adsorption des ions de Lithium et de Sodium. Finalement les études de la densité des charges et l'analyse de Bader Charge montrent que les électrons sont transférés des atomes de Lithium vers la monocouche XC<sub>7</sub> ce qui prouve la nature anodique de nos matériaux.

**Mots-clés :** Batterie, DFT, Lithium-ion, Sodium-ion, Capacité de stockage théorique, Matériau bidimensionnel, énergie d'activation.

## Abstract

This thesis uses first principles techniques, mainly the ab initio method, to study anode materials for Lithium ion and Sodium ion batteries (LIBs and NIBs.). The first work is an ab initio study of the 2D-BC<sub>3</sub> material which has already been synthesized, in the following, we have developed works which relate to a theoretical prediction study of the structures of XC<sub>7</sub> monolayers (X = B, Si and Ge) similar to that of Graphene candidates for LIBs and NIBs. Calculations reveal that these structures have interesting results (such as theoretical storage capacity) some of which can be used to better interpret previous experimental results. Firstly, the phonon distribution and formation energy demonstrate that the structures of XC<sub>7</sub> monolayers have good thermodynamic stability, secondly the open circuit voltage (OCV) illustrates that the unit cell of XC<sub>7</sub> monolayer structures can store an interesting number of Lithium-ions and Sodium-ion on their surfaces, which positively reflected the theoretical storage capacity, as our materials have been proven to have a large theoretical storage capacity by comparing with other 2D materials. The electronic behavior of the adsorption of Lithium and Sodium ions on the surfaces of the XC<sub>7</sub> monolayers was studied by calculating the adsorption energies and electron densities. It has been proven that the adsorption energies remain negative with the increase in the number of Lithium-ion and Sodium-ions adsorbed, thus the calculations of the electron densities illustrate that the 2D-XC<sub>7</sub> materials have a metallic character after the adsorption of the Lithium-ions and Sodium-ions. Finally, charge density studies and Bader Charge analysis show that electrons are transferred from Lithium atoms to the XC<sub>7</sub> monolayer, which proves the anodic nature of our materials.

**Keywords:** Battery, DFT, Lithium-ion, Sodium-ion, Theoretical Storage Capacity, 2D material, activation energy.