



HAL
open science

Etude de nouveaux matériaux phosphates de lithium et d'élément de transition comme électrode positive pour batteries LI-ION

Khiem Trad

► **To cite this version:**

Khiem Trad. Etude de nouveaux matériaux phosphates de lithium et d'élément de transition comme électrode positive pour batteries LI-ION. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I; Faculté des Sciences de Monastir - Maroc, 2010. Français. NNT : 2010BOR14059 . tel-00563877

HAL Id: tel-00563877

<https://theses.hal.science/tel-00563877>

Submitted on 7 Feb 2011

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N°ordre : 4059

Thèse en cotutelle

Entre

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
et
LA FACULTE DES SCIENCES DE MONASTIR

Présentée par

Khiem TRAD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la matière condensée

***Phosphates de fer de structures originales comme
matériaux d'électrode positive pour batterie
au lithium ou au sodium.***

Soutenue le 30 septembre 2010

Après avis de :

M ^{me}	V. PRALONG	Chargée de recherche	Rapporteur
M.	N. AMDOUNI	Professeur	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	K. BOUZOUITA	Professeur	Président
M ^{me}	V. PRALONG	Chargée de recherche	Rapporteur
M.	N. AMDOUNI	Professeur	Rapporteur
M.	C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur
M.	M. BEN AMARA	Professeur	Examineur
M ^{me}	D. CARLIER	Maitre de conférences	Examineur

A la mémoire de ma mère :
« Je vous rassure, aujourd'hui, vos souhaits viennent de se concrétiser.
Je vous offre la moisson. »

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS), l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux (ENSCBP) et l'Unité de Recherche de matériaux inorganiques de Monastir –Tunisie.

Je tiens en premier lieu à remercier Madame Valérie PRALONG, chargée de recherche au laboratoire de cristallographie et des sciences des matériaux de Caen, et Monsieur Noureddine AMDOUNI, directeur de l'unité de recherche physico-chimie des matériaux solides à la faculté des sciences de Tunis, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et Monsieur Khaled BOUZOUITA, directeur de l'institut supérieur des études technologiques de Sousse, d'avoir présidé mon jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur Claude DELMAS, directeur de recherche, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse très riche et d'avoir dirigé ce travail. Je lui suis reconnaissante pour m'avoir fait bénéficier de sa grande rigueur scientifique, son expérience et ses conseils scientifiques. Je le remercie de m'avoir consacré du temps en dépit de son emploi du temps chargé.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Mongi BEN AMARA, professeur à la faculté des sciences de Monastir, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir dirigé ce travail. Je le remercie de m'avoir fait profiter de ses larges compétences cristallographiques. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé depuis mes premiers pas dans la recherche lors de mon stage de maîtrise il y a quelques années déjà...

J'exprime mes profonds remerciements et toute ma gratitude à Madame Dany CARLIER, maître de conférences à l'université Bordeaux 1, qui a co-dirigé cette thèse. En fait, il me faudrait plus qu'une page de remerciements pour énumérer toutes les raisons pour lesquelles je te dois toute ma reconnaissance. Les plus importantes à mes yeux sont ta patience, ta pédagogie, ta grande gentillesse, ta générosité en me faisant partager tes larges connaissances en cristallographie-calcul-électrochimie. Merci aussi de m'avoir soutenu dans les moments difficiles qui ont bien failli avoir raison de moi. J'ai bien apprécié travailler avec toi et j'espère que notre collaboration ne s'arrêtera pas là.

Je souhaite remercier vivement Madame Laurence CROGUENNEC, chargée de recherche et responsable du groupe énergie : matériaux pour batteries, qui a largement contribué dans l'avancement de mes travaux à travers de nombreuses discussions enrichissantes et des relectures minutieuses des articles rédigés durant cette thèse. Je te remercie pour m'avoir initié aux « joies » de l'affinement Rietveld avec la fonction TCH. Je te remercie également pour ta grande disponibilité et l'attention que tu portes à chacun des membres du groupe.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Alain WATTIAUX, ingénieur de recherche au CNRS, pour son implication dans ce travail et de m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer. Je te remercie pour ta disponibilité et ta gentillesse.

Je remercie Madame Emanuelle SUAD de l'ILL (Grenoble) pour les expériences de diffraction des neutrons.

Je souhaite remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : les membres super sympas du service des rayons X à savoir Pierre GRAVEREAU, Stanislav PECHEV et Eric LEBRAUD; Cathy DENAGE pour les mesures par MEB et pour son aide précieuse pour tous les petits problèmes techniques ; Philippe DAGAULT pour les analyses thermiques ; Monsieur Stéphane TOULIN pour la bibliographie...

Un énorme MERCI à vous tous membres du groupe 2 (anciennement groupe 6) pour votre accueil et votre soutien pendant ces 5 années. Je n'oublierai pas toutes les discussions scientifiques et autres pendant la pause café où j'ai pu apprendre à un peu plus sur la France et sur les français. Merci à : Dany Carlier, Laurence Croguennec, Sabine Goma, Cathy Denage, Alain Levasseur, Philippe Vinatier, Philippe Dagault, Michel Ménetrier, François Weill, Lydie Bourgeois, Brigitte Pecquenard et Marie Guignard. Merci à tous les doctorants, post-doc et stagiaires avec qui mes rapports furent aussi divers qu'enrichissants: Magalie (merci pour ton écoute et tes conseils), Alexandra (merci pour tout et surtout pour toutes les fois où tu m'as hébergé chez toi parce que

j'avais oublié mes clés au labo le vendredi soir), Oliviers, Yohan, les chti's, Jeremy (Pipou pour les intimes merci pour les pauses détentes et pour la sculpture, la vis, le croco,...), Adrien, Gérôme, Christophe Cantau (et son bel accent du sud), Benjamin (allez les girondins !), Aurore (courage avec les phosphates), Phong (Merci pour la super photo), Benoit, Mathieu, Laurent (rendez vous à la journée des serviettes), Rafik (Merci pour les photos), Delphine (Merci pour ton super gratin au choux fleur), Hanane (ou la parisienne), Raul, Christauphe D., Hideyuki, Jean-Marcel, Antoine et mes supers stagiaires Benoit et Marie Flora,...

Je suis particulièrement gré à Nicolas mon super collègue de bureau pour son aide et son soutien. Je te remercie chaleureusement pour tout ce que tu as fait pour moi, pour m'avoir aidé à analyser mes échantillons alors que j'étais en Tunisie, pour t'être occupé de moi quand j'ai eu mes petits soucis de santé, pour m'avoir corrigé mes fautes de français et pour m'avoir fait découvrir l'alsace et ses bonnes spécialités (sauf le RCS, eux ils sont mauvais 😊). Merci pour tout !

Je voudrais remercier également les membres de l'unité de recherche de matériaux inorganiques de Monastir à savoir Mourad, Besma et Hasna pour leur aide amicale et pour les différentes discussions scientifiques qu'ont a eu.

Je ne saurais exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon père qui m'a été, durant toutes ces années, d'un soutien sans faille. Je le remercie, entre autres, pour tous ses appels du dimanche soir, pour m'encourager et me conseiller. Je remercie également tous les membres de ma famille (Fayçal, Hatem, Talel, Yessine, Imen, Ramzi, Sana, Natalie, Virginie, Houda, Besma, Dhifef, Slim, Wessim, Maelle, Yesmine, Nawelle, Nedim, Zied, Marwen, Sara, Solwen et Rayen) et mes amis (Mejed et Amira) pour leur soutien et leur patience.

Sommaire

Introduction générale	2
I-1- Les batteries rechargeables au lithium.....	2
I-2 - Les matériaux d'électrodes positives.....	5
I-2-a- Les oxydes de métaux de transition lamellaires.....	6
I-2-b- Les structures type spinelles.....	7
I-2-c- Les structures polyanioniques.....	8
I-3- Les batteries rechargeables au sodium.....	11
Références.....	14
Généralités	19
G -1- Principes de base de fonctionnement d'une batterie rechargeable.....	19
G -2- Assemblage d'une batterie.....	21
G -3- Tests électrochimiques.....	23
G -4- Diffraction et affinement Rietveld.....	23
G-5- Calcul des valences de liaison.....	25
G -6- Spectroscopie Mössbauer.....	25
G -7- Analyses chimiques.....	26
G -8- Calculs théoriques.....	27
Références.....	28

Partie A

Introduction.....30

Chapitre A-I : Etude structurale de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ 33

A-I-1- Synthèse de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$34

A-I-2- Caractérisation par diffraction des rayons X.....34

A-I-3- Caractérisation par RMN du ^{23}Na44

A-I-4- Caractérisation par RMN du ^{31}P50

A-I-5- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer.....52

A-I-6- Conclusion.....54

Références.....55

Chapitre II : Etude des propriétés électrochimiques de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium et dans une batterie au lithium 57

A-II-1- Propriétés électrochimiques des batteries au sodium.....58

A-II-1-a- Caractérisation des phases intercalées au sodium par diffraction ex-situ et in-situ des rayons X.....60

A-II-1-b- Caractérisation des phases intercalées au sodium par spectroscopie Mössbauer.....63

A-II-2- Propriétés électrochimiques des batteries au lithium.....66

A-II-2-a- Caractérisation des phases intercalées au lithium par diffraction ex-situ et in-situ des rayons X.....69

A-II-2-b- Caractérisation des phases intercalées au lithium par spectroscopie Mössbauer.....71

A-II-3-Optimisation de la taille de particule.....	74
A-II-4-Conclusion.....	78

Chapitre A-III : Réactions d'échange ionique à partir de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ 80

A-III-1- Réaction d'échange Na^+/Li^+	81
A-III-2- Réaction d'échange Na^+/K^+	83
A-III-2-a- Caractérisation de la phase échangée Na^+/K^+	84
A-III-2-b- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer de la phase échangée.....	88
A-III-2-c- Etude des propriétés magnétiques.....	90
A-III-3- Etude de la stabilité thermique de la phase $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	91
A-III-3-a-Analyses thermiques.....	91
A-III-3-b- Diffraction des rayons X in situ.....	91
A-III-3-c-Diffraction des rayons X ex situ.....	94
A-III-4- Caractérisation de la phase stable à haute température.....	98
A-III-5-Conclusion.....	100
Références.....	101

Partie B

Introduction.....	103
-------------------	-----

Chapitre B-I : Etude structurale et électrochimique de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 109

B-I-1- Synthèse de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	110
B-I-2- Composition et caractérisation structurale.....	110
B-I-3- Discussion sur le site du sodium.....	115
B-I-4- Discussion sur l'échange entre les sites Fe/Mn.....	120

B-I-5- Propriétés électrochimiques de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	123
B-I-5-a-Batteries au sodium.....	124
B-I-5-b-Batterie au lithium.....	126
B-I-6- Caractérisation des phases intercalées au lithium.....	128
B-I-7- Conclusion.....	140
Références.....	141

Chapitre B-II : Etude structurale et électrochimique de phases alluaudite lithiées $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $y = 0.5 ; 0.75$ 143

B-II-1- Synthèse des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $y = 0.5 ; 0.75$	144
B-II-2- Discussion sur les sites des ions Na^+ et Li^+	153
B-II-3- Discussion sur l'échange entre les sites Fe/Mn.....	157
B-II-4- Etude des propriétés électrochimiques des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5 ; 0.75$) dans des batteries au lithium	159
B-II-5- Conclusion	163
Références.....	164
Annexe : Mesures magnétiques.....	165

Conclusions Générales 167

Introduction générale

Introduction générale

I-1- Les batteries rechargeables au lithium.....	2
I-2 - Les matériaux d'électrodes positives	5
I-2-a- Les oxydes de métaux de transition lamellaires	6
I-2-b- Les structures type spinelles	7
I-2-c- Les structures polyanioniques	8
I-3- Les batteries rechargeables au sodium.....	11
Références.....	14

I-1- Les batteries rechargeables au lithium

La révolution technologique des derniers siècles a été effectuée grâce au carburant fossile et notre société moderne est toujours dépendante de cette énergie. Mais ceci a atteint une limite: la génération d'un haut niveau d'émission de dioxyde de carbone CO₂ entraînant un réchauffement climatique mondial. Pour y remédier, la recherche pour des énergies propres et renouvelables est très importante. Les batteries rechargeables sont un dispositif important pour le stockage de l'énergie électrique et plus particulièrement, les batteries au lithium qui ont révolutionné le domaine du stockage d'énergie. Les batteries au lithium présentent une densité d'énergie plus importante que celle des batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) ou Nickel métal hydrure (NiMH) et un potentiel de travail plus élevé (**Tableau 1**). L'avantage de l'utilisation du lithium est qu'il possède le potentiel électrochimique le plus élevé par rapport à l'électrode à hydrogène standard ce qui confère à la batterie une plus haute tension. Le développement des batteries au lithium rechargeable vient de la découverte de composés inorganiques ayant une structure cristalline leurs permettant d'insérer et d'extraire les ions lithium et des électrons de manière réversible. En effet, les premières batteries rechargeables au lithium utilisaient des chalcogénures (TiS₂, MoS₂,...) comme électrodes positives [1] et le lithium métallique ou des alliages Li-Al comme électrode négative. La basse tension des ces batteries résultant du caractère covalent des sulfures a conduit à l'étude des batteries au lithium présentant des potentiels plus élevés en utilisant, par exemple, des oxydes comme électrodes positives. Cependant, l'utilisation du lithium métallique en tant qu'électrode négative a été vite délaissée à cause de problèmes de cyclabilité liés à la

croissance de dendrites sur la surface métallique qui entraînent une consommation élevée de lithium et des courts circuits internes.

Storage technologies	Main advantages (relative)	Disadvantages (relative)	Power Application	Energy Application
Metal air	Very high energy density	Electric charging is difficult		●
NaS	High power and energy densities, High efficiency	Production cost, Safety concerns (addressed in design)	●	●
Li-ion	High power and energy densities, High efficiency	High production cost, Requires special charging circuit	●	○
Ni-Cd, NiMH	High power and energy densities, Efficiency		●	◐
Lead-Acid	Low capital cost	Limited cycle life when deeply discharged	●	○
Capacitors	High power, Long cycle life, High efficiency	Low energy density	●	◐

Tableau I-1 : Principaux dispositifs de stockage d'énergie. Chaque technologie a des inconvénients qui restreignent leur domaine d'application. (Source le site Internet Energy Storage Association).

Les recherches se sont donc orientées vers des matériaux d'intercalation également pour l'anode qui, cependant, présentent une densité d'énergie légèrement plus faible comparée à celle du lithium métallique. La première anode fonctionnelle en carbone a été brevetée en 1981 [2]. Actuellement, le graphite est le matériau d'anode le plus communément utilisé dans les batteries commerciales grâce à son faible coût, son excellente cyclabilité et sa non toxicité. En 1991, Sony a commercialisé la première batterie « Li-ion » à base de carbone à l'anode et d'oxyde de cobalt et de lithium LiCoO_2 , préparé par Goodenough en 1980 [3], à la cathode (Figure I-1).

Une recherche active est constamment menée afin d'améliorer chacune des composantes d'une batterie rechargeable au lithium. Concernant les matériaux d'électrode négative, les recherches actuelles concernent des composés non carbonés comme les alliages de métaux, les composés à base de silicium ou les titanates qui offrent une puissance et une capacité spécifique plus importantes tout en gardant les avantages du graphite [4]. Concernant les électrolytes, bien que la conductivité ionique des électrolytes non aqueux actuellement utilisés soit élevée, elle reste assez faible pour éviter la non-homogénéité des électrodes épaisses utilisées quand une grande puissance est requise. De plus l'électrolyte non-aqueux n'est pas adapté à l'utilisation de cathode avec un potentiel d'oxydation plus élevé (4.5 V vs. Li^+/Li) à cause des risques de décomposition. Les études récentes sont orientées vers les électrolytes polymères et les liquides ioniques [5].

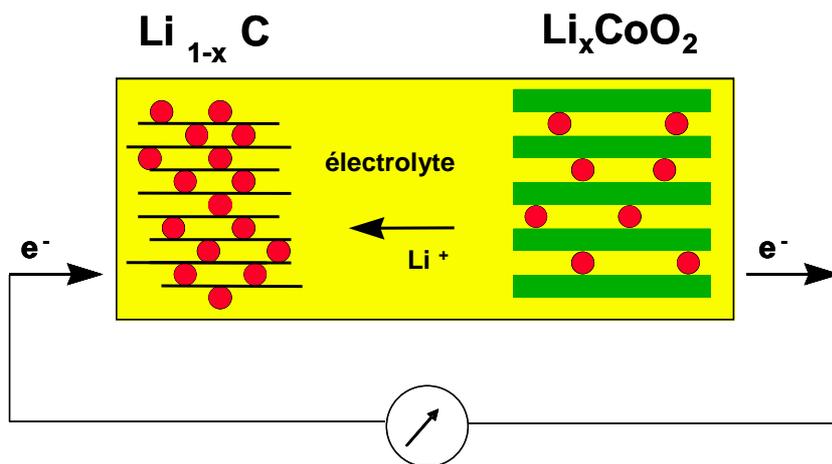


Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion pendant la 1^{ère} charge.

I-2 - Les matériaux d'électrodes positives

Les recherches sont donc concentrées sur l'amélioration des matériaux d'électrode positive qui doivent répondre à certains critères :

- (i) Le choix du matériau d'électrode positive dépend de l'utilisation de celui-ci soit dans une batterie rechargeable Li métal ou dans une batterie Li-ion. Pour les batteries au lithium rechargeables, en raison de l'utilisation du lithium métallique à l'anode, le matériau d'électrode peut ne pas contenir de lithium. Par contre, pour les batteries Li-ion le matériau d'électrode positive doit contenir du lithium parce que l'électrode négative constituée de graphite n'en contient pas.
- (ii) La structure du matériau hôte doit être capable d'accueillir les ions Li^+ et doit être stable après leur restitution. La variation des paramètres de la structure doivent être minimales pour maintenir une longue tenue de cyclage.
- (iii) Un potentiel élevé par rapport à l'électrode négative pour conduire à une densité d'énergie importante.
- (iv) Une grande conductivité électronique et un grand coefficient de diffusion chimique des ions lithium sont nécessaires pour diminuer la résistance interne de la batterie.
- (v) Une stabilité chimique de la cathode et de l'électrolyte pour une durée de cyclage plus longue.
- (vi) Le matériau d'électrode positive doit être de faible coût, non toxique et facile à préparer.

Les matériaux d'électrodes positives sont divisés principalement en 3 catégories. Les plus étudiés sont : les oxydes de métaux de transition lamellaires, les oxydes de structure spinelle, les structures polyanioniques.

I-2-a- Les oxydes de métaux de transition lamellaires

LiCoO_2 est le matériau d'électrode positive le plus communément utilisé dans les batteries au lithium rechargeable commerciales. Son utilisation en tant qu'électrode positive à 4 V vs. Li^+/Li a été rapportée pour la 1^{ère} fois en 1980 par Mizushima et al. [3]. Sa structure est composée de feuillets d'oxygène avec un empilement ABCABC séparés alternativement par des couches de cobalt et des couches de lithium (Figure I-2). Sa capacité spécifique utilisée est seulement de $\sim 135 \text{ mAh.g}^{-1}$. Bien que présent dans la majorité des batteries commerciales, LiCoO_2 n'est pas le parfait matériau d'électrode positive, puisqu'il présente des inconvénients liés à la sécurité de la batterie, à la pollution et au coût du cobalt. Par conséquent, des alternatives à ce composé sont en cours d'étude afin d'améliorer ces trois points.

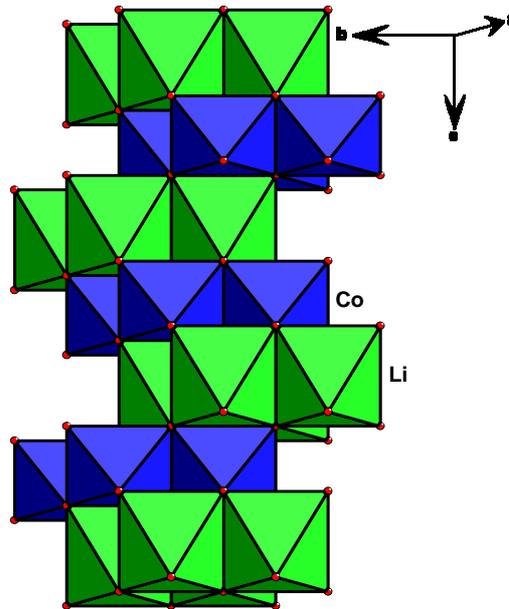


Figure I-2 : Représentation de la structure de LiCoO_2 .

LiNiO_2 est un composé isostructural à LiCoO_2 et semblait présenter de meilleures potentialités pour le remplacer [6], car moins coûteux pour des performances électrochimiques toujours élevées. Bien qu'il ait une capacité spécifique plus élevée que son homologue au Co, ce composé présente plus de désordre cationique et est thermiquement instable après deintercalation [7]. L'origine du désordre vient du fait que les ions Ni occupent des sites situés dans les couches formées par les ions lithium ce qui entrave leur intercalation et déintercalation au cours du cyclage. Le degré du désordre dépend fortement de la méthode de synthèse. Des études ont montré qu'une substitution cationique partielle des ions nickel

était un bon moyen pour conserver une structure lamellaire et de bonnes propriétés électrochimiques. Par exemple, il a été démontré qu'une substitution partielle des ions nickel par des ions cobalt rend la structure plus stable en réduisant le désordre entre les couches et améliore ainsi la réversibilité du processus d'intercalation [8, 9]. Une amélioration de la stabilité thermique a été observée en substituant les ions nickel par des ions aluminium [10], manganèse [11, 12] ou titane [11, 13]. Ainsi des phases type $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ présentent de très bonnes performances et sont commercialement utilisées. Actuellement, l'oxyde lamellaire le plus étudié est $\text{Li}(\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{IV}}, \text{Co}^{\text{III}})\text{O}_2$ qui présente une capacité plus élevée, une bonne tenue de cyclage et peut opérer à haut potentiel tout en ayant une bonne stabilité thermique à l'état chargé [14]. Dans ce matériau, les ions Mn^{4+} sont électrochimiquement inactifs mais contribuent à la stabilité de la structure durant le cyclage.

I-2-b- Les structures type spinelles

Les matériaux possédant une structure spinelle sont aussi des matériaux d'électrode positive prometteurs. Contrairement aux oxydes lamellaires, la structure spinelle est constituée de tunnels qui confèrent une diffusion tridimensionnelle des ions Li^+ . Dans la structure de LiMn_2O_4 , les ions manganèse occupent des sites octaédriques et les ions lithium occupent les sites tétraédriques [15]. Bien que ce matériau soit moins cher et plus sûr que LiCoO_2 , il présente une capacité plus faible qui diminue au cours du cyclage due aux changements de phase [16] et à la dissolution des ions manganèse dans l'électrolyte [17]. Pour pallier à la perte de capacité observée de LiMn_2O_4 , des substitutions des ions manganèse $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al} \dots$) ont été effectuées [18].

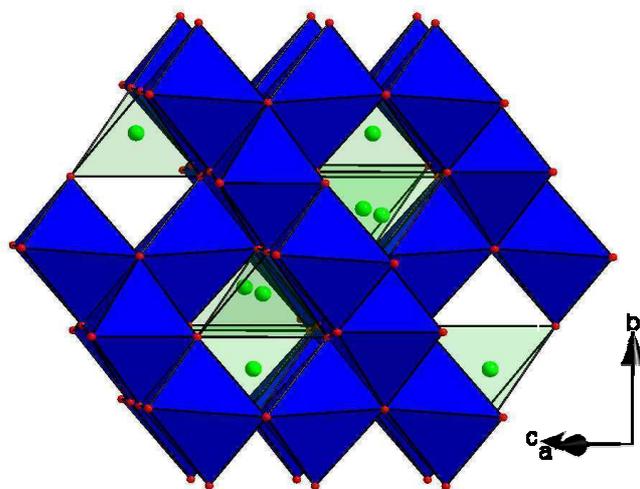


Figure I-3 : Représentation de la structure spinelle idéale de LiMn_2O_4 .

I-2-c- Les structures polyanioniques

Les matériaux à charpente polyanionique de la forme $(XO_4)^{y-}$ ($X = S, P, Si, As, Mo, W$) présentent une nouvelle classe de matériaux d'électrode positive offrant des perspectives intéressantes comme une meilleure stabilité thermique, et en fonction des matériaux utilisés, un coût moins élevé et une toxicité moindre. Les structures polyanioniques possèdent souvent des liaisons M-O-X. L'effet inductif des groupements $(XO_4)^{y-}$ avec de forte liaison covalente X-O, augmente les potentiels d'oxydoréduction grâce à la forte polarisation entre les ions oxygène et le cation M qui ainsi diminue la covalence de la liaison M-O [19]. Par exemple, il a été démontré que le potentiel de travail du couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} dans les composés $Li_xFe_2(XO_4)_3$ ($X: Mo, As, P$) est respectivement à 3.6, 3.6 et 2.8 V vs. Li^+/Li [20, 19, 21]. Le potentiel de travail du couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} dépend aussi de la structure cristalline comme par exemple pour les composés $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ [22], le pyrophosphate $LiFeP_2O_7$ [22] et $Fe_4(P_2O_7)_3$ [22], $LiFePO_4$ [23], où le potentiel est égal à respectivement 2.8, 2.9, 3.1 et 3.5 V vs. Li/Li^+ .

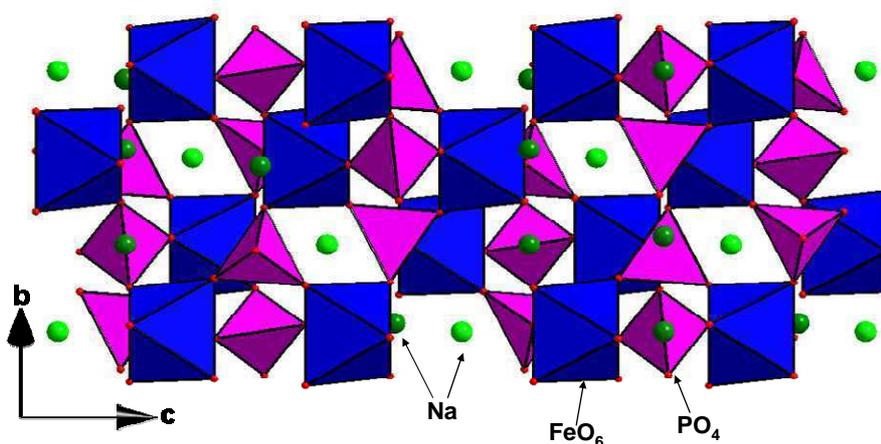


Figure I-4 : Représentation de la structure de type Nasicon de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$.

Parmi la large variété de structures polyanioniques, les composés à base de fer ayant une structure Nasicon ou olivine sont les plus étudiés. La structure Nasicon est tridimensionnelle et offre une grande mobilité des ions lithium ou sodium. Elle est constituée d'octaèdres MO_6 (avec $M = Fe, Nb, Ti$ et V) reliés par les sommets à des tétraèdres XO_4 (avec $X = S, P, As, W$ et Mo) (Figure I-4). Delmas et collaborateurs ont été les premiers à montrer l'intercalation réversible des ions lithium dans la structure Nasicon trigonale de $LiTi_2(PO_4)_3$ avec une capacité réversible de 130 mAh g^{-1} à 2.5 V vs. Li^+/Li [24, 25]. Ensuite Goodenough et al. [21] ont étudié les propriétés électrochimiques de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Ils ont montré que 2

moles de lithium par mole de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ peuvent être intercalées, délivrant ainsi un potentiel de 2.8 V vs. Li^+/Li et une capacité de 128 mAh.g^{-1} comparable à celle de LiCoO_2 . Seulement ces matériaux présentent une faible conductivité électronique due à la connexion des octaèdres de fer via des tétraèdres de phosphore ce qui limite leurs performances électrochimiques. Des substitutions partielles du fer par du manganèse et/ou du titane et une optimisation de la synthèse ont permis d'améliorer la conductivité électronique mais leur potentiel de fonctionnement reste faible 2.7 V [26].

En 1997 les travaux de Goodenough et al. ont démontré que la phase LiFePO_4 utilisée comme matériau de cathode présente d'intéressantes performances électrochimiques [23]. Ce matériau naturel (connu sous le nom minéral triphylite) possède une structure type olivine qui est constituée de couches d'octaèdres FeO_6 reliés entre eux par les sommets et de chaînes d'octaèdres LiO_6 reliés entre eux par les arêtes (figure I-5). Ces chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 créant ainsi une structure tridimensionnelle stable. LiFePO_4 est le phosphate de fer le plus étudié en tant qu'électrode positive parce qu'il possède en effet de nombreux avantages:

- Une capacité spécifique théorique élevée de 170 mAh/g.
- Un potentiel moyen de 3.5 V vs. Li^+/Li
- Une bonne stabilité au cours du cyclage grâce à la bonne stabilité du matériau dans les électrolytes organiques courants.
- Une absence de toxicité et un prix de revient réduit grâce à l'abondance de l'élément fer comparé au cobalt.

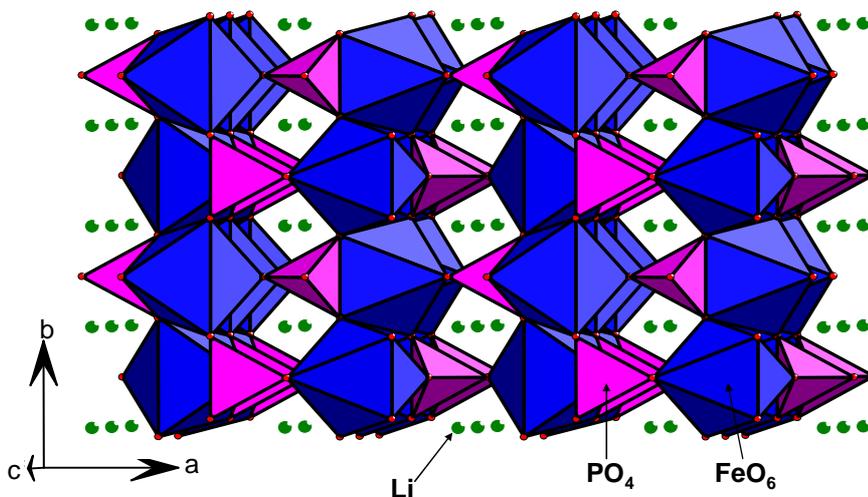


Figure I-5 : Représentation de la structure de type olivine de $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$.

D'autres matériaux de la famille des olivines ont été étudiés tels que LiMnPO_4 [27] et LiCoPO_4 [28]. Bien qu'ils présentent des potentiels de travail plus élevés que LiFePO_4 (respectivement 4.1 et 4.8 V vs. Li^+/Li), ils restent cependant instables à l'état chargé [29, 30]. Plusieurs études ont démontré que des substitutions partielles des métaux de transition pouvait améliorer les performances de ces matériaux [31-36].

Dans la structure olivine de LiFePO_4 , la desintercalation des ions lithium suit un processus biphasé [37] avec deux petits domaines de solution solide en début et fin de charge (décharge) qui se traduit sur la courbe de cyclage galvanostatique par un plateau de potentiel (*i.e.* le potentiel reste relativement constant et ne dépend plus de la composition chimique). L'extraction complète des ions lithium (et donc l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+}) entraîne la formation de FePO_4 (isostructural de LiFePO_4). Cette similarité entre les deux structures est à l'origine de la très bonne réversibilité du processus de cyclage. Deux approches ont été adoptées afin d'expliquer l'origine de ce biphasage : une approche macroscopique avec le modèle « cœur/écorce » [38] et une autre à l'échelle microscopique avec le mécanisme « domino-cascade » [39].

Les matériaux de cathode à charpente polyanionique, entre autres les phosphates, sont de mauvais conducteurs électroniques à température ambiante. De ce fait, ils ont été plutôt étudiés, initialement comme électrolyte. Aussi certains matériaux possèdent une cinétique d'insertion des ions alcalins lente due soit à la taille des sites d'accueil plus ou moins petite soit à une conduction ionique intrinsèque faible (peu ou pas de sites vacants susceptibles d'assurer la mobilité des ions alcalins dans la maille). Il est donc nécessaire d'avoir une bonne conductivité mixte : ionique et électronique car le déplacement des électrons est indissociable de celui des ions Li^+ . Par conséquent plusieurs approches ont été menées afin de tenter d'améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux :

- Une diminution de la taille des particules et une meilleure dispersion des grains : en effet une taille de particule nanométrique peut raccourcir le chemin de diffusion des ions insérés ou désintercalés ce qui améliore le processus d'intercalation. Aussi des particules plus petites fournissent une surface de contact plus large avec l'électrolyte et l'additif conducteur. Les matériaux de cathode sont donc préparés à basse température ou à haute température mais avec une durée de recuit plus courte, par des méthodes de co-précipitation, de processus sol-gel ou hydrothermal. Cependant en réduisant la taille des particules on perd en densité d'énergie.

– Une amélioration de la conductivité électronique par un ajout de conducteur électronique pendant ou après la synthèse du matériau actif comme le carbone graphite. Pendant la synthèse, le graphite, bien dispersé, se dépose sur la surface des particules formant ainsi une fine couche « enrobant » ces particules. Et comme cette couche est poreuse, les ions lithium peuvent pénétrer la particule sans forte résistance. Cette technique s'est avérée efficace car l'enrobage au carbone réduit considérablement la résistance de l'électrode en améliorant la conduction des électrons entre particules. Aussi l'ajout de précurseur carboné (glucose, saccharose,...) pendant la synthèse empêche la croissance cristalline et conduit à la formation de petites particules. Par exemple, une quantité importante d'additif conducteur (~ 20 % en masse) est nécessaire pour atteindre la capacité théorique de LiFePO_4 . Le mélange du matériau actif avec du graphite, des métaux ou des oxydes de métaux a aussi permis d'améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux [40, 41, 42].

La possibilité d'améliorer les performances électrochimiques de matériaux peu conducteurs, a généré plus récemment un engouement pour les composés à structure polyanionique comme les phosphates (VOPO_4 [43], $\text{LiFe(P}_2\text{O}_7)$ [44], $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [45], LiMPO_4X (X = F, OH) [46, 47, 48]) mais également les silicates [49, 50, 51, 52], les arsénates [53], les sulfates [54, 52]...

I-3- Les batteries rechargeables au sodium

Les ressources terrestres limitées en lithium pourraient ne pas satisfaire la demande mondiale grandissante en énergie (voiture électrique, appareils portables,...) [55]. Les batteries rechargeables au sodium (Zebra (Na-NiCl_2) et sodium soufre) présentent donc une alternative aux batteries au lithium grâce à l'abondance de cet élément et à son faible coût. Leur utilisation est néanmoins limitée par rapport à celle des batteries Li-ion à cause de leurs électrodes liquides qui doivent être maintenues à « haute » température (290 - 350°C) [56, 57]. Cependant, la découverte d'une électrode négative à base de carbone qui présente d'excellentes propriétés avec une capacité de plus de 350 mAh.g^{-1} [58, 59, 60] a provoqué un regain d'intérêt pour les batteries au sodium et plus particulièrement celles au sodium ions ou sodium métallique. Notre groupe a été un des premiers à étudier l'intercalation/désintercalation des ions Na^+ dans les phases NaMO_2 (M: Co, Ni) [61] et

$\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ [62, 24, 25] et à prouver que les batteries au sodium peuvent fonctionner à température ambiante avec un électrolyte liquide organique, type NaClO_4 dans une solution de polycarbonate. Comparées aux batteries au lithium, les batteries au sodium ont une capacité massique et un potentiel plus faibles et par conséquent une densité d'énergie plus faible. Le défi est donc de trouver des matériaux de cathode et d'anode ayant une structure capable de contenir une grande quantité d'ions sodium et ainsi de fournir une plus grande densité d'énergie. Les matériaux hôtes communément utilisés comme électrode positive tendent à insérer moins d'ions sodium que d'ions lithium à cause du large rayon ionique du sodium (1.02 Å). Plusieurs matériaux d'électrode positive ont été rapportés dans la littérature [63, 64, 65] mais présentent de mauvaises performances électrochimiques. Récemment, Barker et al. ont étudié la phase NaVPO_4F en tant qu'électrode positive associée au carbone commercial en tant qu'électrode négative et ont ainsi formé une batterie sodium-ion viable [66, 67]. Son potentiel moyen de décharge d'environ 3.7 V vs. Na^+/Na est comparable à celui des batteries au lithium-ion commerciales. Les capacités spécifiques réversibles obtenues respectivement pour la cathode et l'anode sont de 82 et 202 mAh.g^{-1} . Mais la capacité de décharge de NaVPO_4F chute à moins de 50 % de la capacité de décharge initiale après 30 cycles. Des dopages au chrome et à l'aluminium ont été effectués et ont permis d'améliorer sa capacité de rétention [68, 69]. Inspirés de ces résultats prometteurs, Ellis et al. [46] ont étudié la phase $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ comme électrode positive dans une batterie Na-ion. Ce composé présente une capacité réversible de 85 % de la capacité théorique et une variation du volume de la maille pendant le cyclage de seulement 3.7 %.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration franco-tunisienne entre la faculté des sciences de Monastir et l'université Bordeaux I. Le groupe de recherche de l'UR: Matériaux Inorganiques de Monastir a acquis une réelle expertise de la cristallographie des phosphates depuis de nombreuses années. Le groupe Energie : Matériaux pour batteries de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (IMCB-CNRS) est lui, de renommée mondiale pour ses recherches sur les matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. Dans l'optique de recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive pour des batteries au lithium et au sodium, notre intérêt s'est porté sur le phosphate de fer et de sodium $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ découvert dans le groupe de Monastir en 2002 et sur des monophosphates de fer et de manganèse de type alluaudite. Leurs structures en font des candidats potentiels en tant que matériau d'électrode. Notre étude porte donc, d'une part, sur la synthèse et la

caractérisation structurale de ces phases, et d'autre part sur leurs propriétés physiques et électrochimiques. Ce manuscrit s'organise en deux parties. La partie A consacrée à la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est composée de trois chapitres :

- Le chapitre A-I : traitera de la synthèse sous forme de poudre de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, de sa caractérisation structurale par diffraction des rayons X, par spectroscopie Mössbauer et résonance magnétique nucléaire (RMN) et par une étude morphologique par microscopie électronique à balayage.
- Le chapitre A-II : présentera les propriétés électrochimiques de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium et au sodium. Les phases intercalées et désintercalés au sodium et au lithium ont été étudiées par DRX et spectroscopie Mössbauer.
- Le chapitre A-III : présentera la phase $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenue après échange ionique Na^+/K^+ à partir de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Cette phase a été étudiée par DRX, analyses thermiques, spectroscopie Mössbauer. Une étude par diffraction in situ des rayons X en température permettra de suivre les évolutions structurales de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en température. Les propriétés magnétiques des phases $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ont également été étudiées.

La partie B consacrée aux phosphates de fer et de manganèse de type alluaudite est composée de deux chapitres :

- Le chapitre B-I : présentera une optimisation de la méthode de synthèse de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sous forme de poudre et sa caractérisation par diffraction des rayons X et des neutrons et par spectroscopie Mössbauer. Les propriétés électrochimiques de ce matériau en tant qu'électrode positive dans des batteries au lithium et au sodium seront discutées.
- Le chapitre B-II : présentera la synthèse et l'étude structurale fine des phases alluaudite lithiées $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Leurs performances électrochimiques seront également présentées et une étude comparative entre les trois phases alluaudite étudiées sera donnée.

Références:

- [1] Whittingham, M. S., 1977.
- [2] Basu, S., 1981.
- [3] Mizushima, K.; Jones, P.; Wiseman, P.; Goodenough, J. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783 – 789.
- [4] Thackeray, M.; Vaughey, J.; Fransson, L. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **2002**, *54*, 20–23.
- [5] Blomgren, G. E. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 112 – 118.
- [6] Li, W.; Reimers, J.; Dahn, J. *Solid State Ionics* **1993**, *67*, 123 – 130.
- [7] Dahn, J.; Fuller, E.; Obrovac, M.; von Sacken, U. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 265 – 270.
- [8] Saadoune, I.; Delmas, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, –.
- [9] Rougier, A.; Saadoune, I.; Gravereau, P.; Willmann, P.; Delmas, C. *Solid State Ionics* **1996**, *90*, 83 – 90.
- [10] Ohzuku, T.; Yanagawa, T.; Kouguchi, M.; Ueda, A. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 131 – 134.
- [11] Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; ichi Yamaki, J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3117–3125.
- [12] Arai, H.; Tsuda, M.; Sakurai, Y. *J. Power Sources* **2000**, *90*, 76 – 81.
- [13] Kim, J.; Amine, K. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 52 – 55.
- [14] Wang, L.; Li, J.; He, X.; Pu, W.; Wan, C.; Jiang, C. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1157–1164.
- [15] Thackeray, M.; de Picciotto, L.; de Kock, A.; Johnson, P.; Nicholas, V.; Adendorff, K. *J. Power Sources* **1987**, *21*, 1 – 8.
- [16] Shao-Horn, Y.; Hackney, S. A.; Kahaian, A. J.; Kepler, K. D.; Skinner, E.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 496 – 499.
- [17] Yunjian, L.; Xinhai, L.; Huajun, G.; Zhixing, W.; Qiyang, H.; Wenjie, P.; Yong, Y. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 721 – 725
- [18] Arunkumar, T. A.; Manthiram, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A403–A405.
- [19] Nanjundaswamy, K. S.; Padhi, A. K.; Goodenough, J. B.; Okada, S.; Ohtsuka, H.; Arai, H.; Yamaki, J. *Solid State Ionics* **1996**, *92*, 1–10.
- [20] Manthiram, A.; Goodenough, J. *J. Power Sources* **1989**, *26*, 403 – 408, 4th International Meetings on Lithium Batteries.

- [21] Masquelier, C.; Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 228–234.
- [22] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609–1613.
- [23] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- [24] Delmas, C.; Cherkaoui, F.; Nadiri, A.; Hagemuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 631 – 639.
- [25] Delmas, C.; Nadiri, A.; Soubeyroux, J. *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 419 – 423, Proceedings of the 6th International Conference on Solid State Ionics.
- [26] Sun, J.-K.; Huang, F.-Q.; Wang, Y.-M.; Shan, Z.-C.; Liu, Z.-Q.; Liu, M.-L.; Xia, Y.-J.; Li, K.-Q. *J. Alloys Compd.* **2009**, *469*, 327 – 331.
- [27] Li, G.; Azuma, H.; Tohda, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A135–A137.
- [28] Amine, K.; Yasuda, H.; Yamachi, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 178–179.
- [29] Bramnik, N. N.; Nikolowski, K.; Trots, D. M.; Ehrenberg, H. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A89–A93.
- [30] Kim, S.-W.; Kim, J.; Gwon, H.; Kang, K. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A635–A638.
- [31] Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A224–A229.
- [32] Yamada, A.; Kudo, Y.; Liu, K.-Y. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A747–A754.
- [33] Wang, D.; Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 580 – 583
- [34] Wang, X.; Yu, X.; Li, H.; Yang, X.; McBreen, J.; Huang, X. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1347 – 1350.
- [35] Kopeç, M.; Yamada, A.; Kobayashi, G.; Nishimura, S.; Kanno, R.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1154 – 1163.
- [36] Shiratsuchi, T.; Okada, S.; Doi, T.; Ichi Yamaki, J. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3145 – 3151.
- [37] Yamada, A.; Yonemura, M.; Takei, Y.; Sonoyama, N.; Kanno, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A55–A58.
- [38] Srinivasan, V.; Newman, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A110–A114.
- [39] Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 665–671.

- [40] Huang, H.; Yin, S.-C.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A170–A172.
- [41] Croce, F.; Epifanio, A. D.; Hassoun, J.; Deptula, A.; Olczac, T.; Scrosati, B. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A47–A50.
- [42] Croce, F.; D’Epifanio, A.; Reale, P.; Settimi, L.; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A576–A581.
- [43] Dupré, N.; Gaubicher, J.; Le Mercier, T.; Wallez, G.; Angenault, J.; Quarton, M. *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 209–221.
- [44] Ramana, C. V.; Ait-Salah, A.; Utsunomiya, S.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5319–5324.
- [45] Masquelier, C.; Reale, P.; Wurm, C.; Morcrette, M.; Dupont, L.; Larcher, D. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1037–A1044.
- [46] Ellis, B. L.; Makahnouk, W. R. M.; Makimura, Y.; Toghiani, K.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 749–753.
- [47] Recham, N.; Chotard, J.-N.; Jumas, J.-C.; Laffont, L.; Armand, M.; Tarascon, J.-M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1142–1148.
- [48] Marx, N.; Croguennec, L.; Carlier, D.; Wattiaux, A.; Cras, F. L.; Suard, E.; Delmas, C. *Dalton Trans. Y1 - 2010* **39**, 5108–5116.
- [49] Nytén, A.; Abouimrane, A.; Armand, M.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 156 – 160.
- [50] Zaghbi, K.; Salah, A. A.; Ravet, N.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1381 – 1386
- [51] Dominko, R. *J. Power Sources* **2008**, *184*, 462 – 468
- [52] Recham, N.; Chotard, J.-N.; Dupont, L.; Delacourt, C.; Walker, W.; Armand, M.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 68–74.
- [53] de Dompablo, M. A.; Amador, U.; Alvarez, M.; Gallardo, J.; García-Alvarado, F. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2625 – 2628
- [54] Reddy, M. A.; Pralong, V.; Caignaert, V.; Varadaraju, U.; Raveau, B. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1807 – 1810.
- [55] Kempf, H. *LE MONDE* **08 Octobre 2008**.
- [56] Prakash, J.; Redey, L.; Vissers, D. R. *J. Power Sources* **2000**, *87*, 195 – 200.
- [57] Okuyama, R.; Nakashima, H.; Sano, T.; Nomura, E. *J. Power Sources* **2001**, *93*, 50 – 54.
- [58] Stevens, D. A.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1271–1273.

- [59] Alcántara, R.; Jiménez-Mateos, J. M.; Lavela, P.; Tirado, J. L. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 639 – 642.
- [60] Alcántara, R.; Mateos, J. M. J.; Tirado, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A201–A205.
- [61] Braconnier, J.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 993 – 1000.
- [62] Delmas, C.; Braconnier, J.; Maazaz, A.; Hagenmuller, P. *Rev. Chim. Minerale* **1982**, *19*, 343.
- [63] West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S. *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1128 – 1131.
- [64] Doeff, M. M.; Peng, M. Y.; Ma, Y.; Jonghe, L. C. D. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L145–L147.
- [65] Bach, S.; Millet, M.; Periera-Ramos, J. P.; Sanchez, L.; Lavela, P.; Tirado, J. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 545–546.
- [66] Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A1–A4.
- [67] Barker, J.; Saidi, Y. M.; Swoyer, J. L., 2005 patent n° 6872492.
- [68] Zhuo, H.; Wang, X.; Tang, A.; Liu, Z.; Gamboa, S.; Sebastian, P. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 698 – 703.
- [69] ming LIU, Z.; you WANG, X.; WANG, Y.; ping TANG, A.; yi YANG, S.; fu HE, L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2008**, *18*, 346 – 350.

Généralités

Généralités

G -1- Principes de base de fonctionnement d'une batterie rechargeable.....	19
G -2- Assemblage d'une batterie	21
G -3- Tests électrochimiques	23
G -4- Diffraction et affinement Rietveld	23
G-5- Calcul des valences de liaison	25
G -6- Spectroscopie Mössbauer	25
G -7- Analyses chimiques.....	26
G -8- Calculs théoriques	27
Références.....	28

G -1- Principes de base de fonctionnement d'une batterie rechargeable

Dans le sens le plus général, une batterie est un dispositif qui convertit une énergie chimique emmagasinée en énergie électrique à travers une réaction d'oxydoréduction. Les batteries sont en général catégorisées en deux classes: (i) les générateurs électrochimiques primaires dont les réactions chimiques sont irréversibles et qui ne sont donc déchargées qu'une seule fois, (ii) les batteries secondaires ou rechargeables qui peuvent être déchargées et chargées à plusieurs reprises. Une batterie est constituée d'une cathode, d'une anode, d'un électrolyte et des séparateurs. Durant la décharge de la batterie, le matériau de l'anode est oxydé et libère ainsi un électron dans le circuit extérieur qui réduit les métaux de transition du matériau de la cathode. Simultanément, les ions lithium ou sodium localisés à l'anode migrent à travers l'électrolyte pour s'insérer dans la structure hôte de la cathode pour compenser les charges (**figure G-1**). En perpétuant ces réactions, les électrons continuent de circuler fournissant ainsi une énergie électrique. Pendant la charge, le processus est inversé: la cathode et l'anode sont respectivement oxydée et réduite et l'énergie électrique est restaurée à la batterie. L'électrolyte doit être un isolant électronique mais un bon conducteur ionique. Il est constitué d'une solution 1 M de sel de lithium (LiPF_6 , LiClO_4) ou sodium (NaClO_4) dissous dans un solvant organique (éthylène carbonate, diméthyle carbonate...).

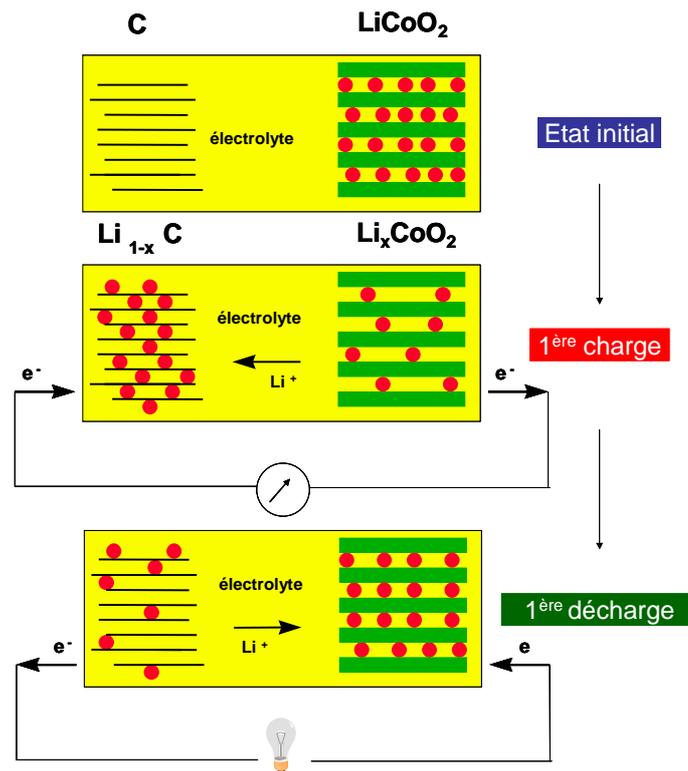


Figure G-1: Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium-ion

Les performances électrochimiques des batteries dépendent du choix des différents composants (électrodes, électrolyte, mise en forme...). Et afin d'évaluer ces performances, certains critères ont été introduits :

- La capacité (Q ou C): est la quantité de lithium ou sodium qui peut être stockée dans le matériau d'électrode et ensuite délivrée réversiblement pendant le cyclage. Elle peut être exprimée « brute » par Ah ou par masse (Ah/g) ou par volume (Ah/V). Chaque matériau possède une capacité théorique qui lui est spécifique. Par exemple pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, la capacité théorique est de 130.46 mAh/g, ce qui correspond à la desintercalation des 3 ions sodium donnant $\text{Fe}^{\text{IV}}_3(\text{PO}_4)_4$ ou l'insertion de trois ions sodium ou lithium donnant $\text{A}_3\text{Na}_3\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\text{A} = \text{Na}$ ou Li). La capacité est exprimée par la formule suivante :

$$Q = It = \frac{F\Delta x}{3600M} m$$

avec I (A) : courant traversant le générateur

t (h) : temps de passage du courant

F (C) : nombre de Faraday (96500 C)

Δx : nombre de moles d'ions alcalins intercalés

m (g) : masse de matériau électrochimiquement actif

M (g.mol⁻¹) : masse molaire du matériau actif

- La densité d'énergie : est la quantité d'énergie que peut emmagasiner une batterie par unité de masse ou volume. C'est le produit de la capacité par le potentiel de la batterie. Elle est exprimée en Wh/kg ou Wh/L. Les cathodes à base de cobalt offrent les densités d'énergie les plus élevées.

- La densité de puissance : est la quantité de puissance que peut fournir la batterie à la demande. C'est le rapport de la densité d'énergie par la durée de la décharge. Elle est exprimée en W/kg ou W/L. Une batterie à forte densité d'énergie est une batterie qui peut fournir une quantité importante d'énergie en peu de temps. Les cathodes à base de phosphate de manganèse et les composés à base de nickel sont parmi les plus performantes.

Le courant de charge ou de décharge ou régime de cyclage C/n qui correspond à la capacité théorique obtenue lors de la charge en n heures. Par exemple, un cyclage à C/100 signifie que 100h sont nécessaires pour désintercaler une mole d'ion lithium ou sodium.

L'énergie accessible d'une batterie dépend aussi du courant. Ceci est dû au fait que la batterie est un système cinétique qui s'appuie sur des propriétés dépendantes du temps comme la diffusion ionique et la conduction électronique. Quand le courant fourni (ou imposé) par la batterie augmente, la vitesse de ces processus doit aussi augmenter pour prévenir d'éventuel déséquilibre de charge sinon le potentiel fourni par la batterie diminue. Cette diminution du potentiel due à des propriétés dépendantes du temps est appelée polarisation. Au cours de nos études électrochimiques, nous correspondrons la polarisation à la différence de potentiel entre les courbes de charge et de décharge.

G -2- Assemblage d'une batterie

Dans cette étude, deux types de batterie ont été utilisés : des batteries « Swagelok » et des piles boutons. Pour les cellules type Swagelok, l'électrode positive est constituée de 80 % en masse de matière active, 15 % en masse d'un additif conducteur (un mélange 1 :1 de graphite et de suie) pour favoriser la conductivité électronique macroscopique du matériau étudié et 5% en masse d'un liant, le PTFE (Polytetrafluoréthylène) qui assure la tenue mécanique de l'électrode. Le mélange est homogénéisé par un broyage mécanique avec un broyeur planétaire pendant 15 min, ensuite séché sous vide à 100°C pendant une nuit. Une

fois introduit dans une boîte sèche sous argon, le mélange est étalé en une fine couche ensuite découpé en disque d'environ 14 mm de diamètre.

Pour l'évaluation des performances électrochimiques des phases de type alluaudite, des cellules type piles bouton ont été utilisées et ont montré de meilleures performances en cyclage que dans des batteries Swagelock. Pour ce type de batterie, l'électrode positive est enduite. La poudre de départ est mélangée avec le graphite par un broyage mécanique avec un broyeur planétaire pendant 15 min ensuite un liant poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est ajouté. La composition finale du mélange est de 80 % matière active, 15 % carbon black / graphite (1:1) et 5 % PVDF. Afin de fluidifier ce mélange, quelques gouttes de N-méthyl pyrrolidone (NMP) ont été ajoutées. Le mélange obtenu est étalé uniformément avec une épaisseur d'environ 150 μm sur une feuille d'aluminium. Après séchage de cet enduit, des électrodes sont découpées dans cette feuille et pressées, ensuite séchées sous vide à 100°C sous vide pendant une nuit, avant d'être introduites en boîte à gants.

Il était nécessaire avant d'entamer les mesures électrochimiques de tester la stabilité des matériaux étudiés dans les différents électrolytes utilisés. Par conséquent, des électrodes bien imbibées d'électrolyte sont restées quelques jours en boîte à gants ensuite ont été lavées avec du DMC, et séchées. Leur caractérisation par diffraction des rayons X a confirmé leur stabilité dans les électrolytes.

Pour les batteries au sodium, l'électrode négative est constituée de sodium métallique qui constitue aussi une référence et comme électrolyte on a utilisé un sel de sodium (NaClO_4 , 1M) dissout dans du carbonate de propylène (PC). On isole l'électrode positive de la négative avec des séparateurs en fibres de verre (Whatman).

Pour les batteries au lithium, on a utilisé du lithium métallique comme électrode négative et une solution d'un sel de lithium (LiPF_6 , 1M) dissout dans un mélange de carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diméthyle (DMC) (1:1:3) comme électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par deux séparateurs en polyéthylène microporeux (Celgard[®] 2400) qui empêche la formation de dendrites et un autre en polypropylène (Viledon[®]).

G -3- Tests électrochimiques

Au cours de cette étude deux types de cyclages ont été envisagés:

- Des mesures en mode galvanostatique qui consistent à appliquer un courant constant entre les deux électrodes jusqu'à atteindre la limite haute ou basse du potentiel. Pour l'électrode positive, un courant négatif conduit à une réduction et un courant positif à une oxydation. Lors des cyclages en courant continu le matériau est hors équilibre, conduisant à une polarisation plus importante de la batterie.

- Des mesures à l'équilibre dynamique OCV (Open Circuit Voltage) qui consistent à alterner des périodes de charge ou de décharge avec des périodes de relaxation pendant lesquelles le circuit est ouvert. Le système évolue spontanément vers son potentiel d'équilibre avec un critère de stabilité $\Delta V/\Delta t = 1 \text{ mV/h}$.

Les tests électrochimiques ont été effectués à température ambiante à l'aide de deux bancs de tests informatisés: un conçu au laboratoire (Battlab) et l'autre système (VMP) conçu et commercialisé par la société Bio-Logic SAS.

G -4- Diffraction et affinement Rietveld

La diffraction des rayons X a été largement utilisée dans ce travail afin d'identifier les matériaux synthétisés et de suivre l'évolution structural des matériaux étudiés sous certaines conditions. En plus des paramètres de maille, cette technique nous a permis d'obtenir des informations sur les contraintes et la taille de particule relatives à certaines phases.

La diffraction des neutrons nous a permis de déterminer avec précision la structure de certaines phases. Les analyses par diffraction des neutrons ont été réalisées en collaboration avec Emanuelle Suard à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. C'est une analyse complémentaire à la diffraction des rayons X puisqu'elle est plus « sensible » aux atomes légers. Comme la calibration d'un diffractomètre neutron est, généralement, un peu difficile à réaliser, les paramètres de maille sont obtenus à partir de la diffraction des rayons X. L'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction a permis l'obtention des paramètres structuraux des phases étudiées.

La méthode de Rietveld consiste à ajuster un diagramme calculé du diagramme expérimental à partir d'un modèle cristallographique en ajustant les paramètres de ce modèle. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées affectées de leur poids statistique. L'affinement est conduit en deux étapes : Full pattern matching (ou méthode de Le Bail) et Rietveld.

La première étape consiste à affiner les paramètres de maille et les paramètres de profil des raies. A ce niveau, l'intensité relative des raies n'est pas considérée. La forme des pics de diffraction est décrite par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction Gaussienne et d'une fonction lorentzienne. La fonction pseudo-Voigt est la plus utilisée pour décrire le profil des raies : c'est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) : $pV = \eta L + (1-\eta)G$. Le facteur de forme η , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ selon la formule : $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ . La largeur des raies (H) varie avec l'angle 2θ selon la formule de Caglioti : $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.

Pour les analyses microstructurales, la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings est la plus utilisée pour séparer les effets de la taille et des défauts. La largeur à mi-hauteur des composantes gaussienne HG et lorentzienne HL du profil de la raie de diffraction sont données par :

$$HG = (U \tan 2\theta + V \tan \theta + W + Z / \cos 2\theta)^{1/2}$$

$$HL = X \tan \theta + Y / \cos \theta$$

U, V, W, X, Y et Z sont les paramètres à ajuster et 2θ l'angle de diffraction; U et X concernent les défauts, Y et Z la taille, et V et W l'instrument. Les paramètres instrumentaux V et W sont obtenus à partir de l'ajustement préliminaire d'un échantillon parfait LaB_6 ne donnant aucun élargissement des raies de diffraction. La taille moyenne des particules est obtenue à partir de Y et Z. Des combinaisons d'harmoniques sphériques peuvent être utilisées pour modéliser l'élargissement des raies provoqué par des particules anisotropes.

La deuxième étape de l'affinement consiste à introduire les atomes dans le squelette défini par le Full pattern matching conformément à l'hypothèse structurale considérée. Les paramètres affinés sont le facteur d'échelle (une valeur unique pour toutes les raies d'une même phase), les positions atomiques, les taux d'occupation des atomes dans les différents sites et les facteurs de déplacement atomiques isotropes. Des calculs de carte de densité

électronique ou carte de Fourier différence nous ont permis de placer ou ajuster certaines positions atomiques dans la structure de certaines phases.

G-5- Calcul des valences de liaison

Selon Pauling [1], il est possible d'attribuer à chaque liaison chimique une valence de liaison telle que la somme des valences de chaque liaison soit égale à la valence de l'atome. En général, la longueur de la liaison est une fonction unique de la valence de liaison, ce qui fournit une méthode puissante de prédiction et d'interprétation des longueurs de liaison dans les structures. Inversement, connaissant des longueurs de liaison, la valence d'un atome donné peut être déterminée. La méthode la plus utilisée actuellement est celle développée par Brown [2]. La valence de la liaison est donnée par la relation :

$$BV_{ij} = e^{\frac{r_0 - r_{ij}}{0.37}}$$

où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j et r_0 est un paramètre dépendant des atomes i et j .

Dans une structure donnée, la valence de chaque atome est, d'après Brown [2] :

$$BV_i = \sum BV_{ij}$$

La sommation est généralement restreinte aux plus proches voisins de l'atome i .

G -6- Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique nucléaire résonante qui permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation du fer et la symétrie de son environnement. Les mesures par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées en collaboration avec Alain Wattiaux (ICMCB-CNRS) à l'aide d'un spectromètre en transmission de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium). Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante et dans un large domaine de vitesse (-10 mm/s; $+10$ mm/s) afin de vérifier l'absence d'impureté magnétique et plus particulièrement $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui est magnétique à température ambiante. Les paramètres hyperfins obtenus après affinement des spectres Mössbauer sont :

- Le déplacement isomérique (δ) : nous renseigne sur la structure électronique de l'atome de fer, à savoir sur son état de valence, sa coordinence, sa covalence et son état de spin. Dans tout ce travail, les déplacements isomériques ont été rapportés au fer α à 293 K.

– L'éclatement quadrupolaire (Δ) : nous renseigne sur la déformation du site. Il est à noter que le gradient de champ électrique dû à la distribution asymétrique des charges électriques qui entourent le noyau dépend de deux contributions, l'une provenant des électrons de valence du noyau étudié (contribution électronique) et la seconde prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau sonde (contribution du réseau). Ainsi, pour le noyau de fer trivalent ($3d^5$) en configuration spin fort (HS) situé dans un octaèdre idéal, la couche à demi remplie symétrique ne contribue pas à l'effet quadrupolaire. Dans ce cas, seule la contribution des proches voisins externes intervient. Les valeurs observées sont généralement inférieures ou voisines de 1 mm.s^{-1} . La valeur de Δ nous renseigne alors sur la déformation du site liée aux proches voisins. En revanche dans le cas du fer divalent ($3d^6 4s^0$), il est nécessaire de tenir compte des deux contributions (électroniques et du réseau). Généralement, les valeurs de Δ peuvent être assez élevées jusqu'à 3 à 4 mm.s^{-1} , liées à une contribution électronique interne très forte (1 électron supplémentaire).

– La largeur à mi-hauteur (Γ) : nous renseigne sur des phénomènes de distributions d'éclatements quadrupolaires

Les spectres Mössbauer ont été, dans un premier temps, affinés à l'aide de raies de profil Lorentzien. A partir de ce calcul, la position, l'amplitude et la largeur de chaque raie ont été affinées. Et si le spectre expérimental présente des raies de largeur importante et de forme pouvant s'écarter du profil Lorentzien, un second mode de calcul est alors utilisé qui permet de prendre en compte les distributions d'éclatements quadrupolaires. Pour ce calcul, la largeur à mi hauteur et les déplacements isomériques déduits du 1^{er} affinement, sont fixés. A partir de cet affinement, est extraite pour chaque site de fer une valeur moyenne Δ d'éclatements quadrupolaires signature du désordre pour chaque distribution considérée.

G -7- Analyses chimiques

Les compositions chimiques des différents matériaux étudiés dans ce manuscrit ont été vérifiées par spectrométrie d'émission optique à source plasma à couplage inductif (ICP-inductively coupled plasma). Le plasma est formé par ionisation d'un flux d'argon gazeux ; la température à l'intérieur de ce plasma atteint une température très élevée. La matière est donc vaporisée sous forme d'atomes et ions libres qui sont excités. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. La détection et le

comptage de ces photons par un système approprié (ici photomultiplicateur) conduisent à une quantification des éléments présents grâce à un étalonnage de l'appareil.

L'échantillon à doser (10 mg) a été préalablement dissout dans une solution diluée d'acide chlorhydrique (5 %). Trois mesures ont été effectuées.

G -8- Calculs théoriques

Les calculs théoriques ont été réalisés par Dany Carlier (ICMCB-CNRS) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec les approximations du gradient généralisé GGA (PBE) [3] et GGA+U et la méthode Projector Augmented Wave (PAW) telle qu'elle est implantée dans le programme Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [4]. De précédents travaux ont montré que la méthode GGA permet une meilleure simulation des interactions magnétiques et des distorsions Jahn Teller que la méthode LDA (approximation de la densité locale) [5]. La méthode DFT+U permet de mieux traiter les structures électroniques de systèmes fortement corrélés et est plus particulièrement adaptée au traitement des phosphates de métaux de transition, car elle permet, par exemple, de mieux simuler les potentiels moyens des matériaux dans une batterie au Li et de modéliser correctement [6] le domaine biphasé dans le système $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ [7]. Au cours de notre étude, l'approche de Dudarev a été utilisée pour la méthode GGA+U : elle permet d'entrer un seul paramètre $U_{\text{eff}} = U - J$ (U étant la répulsion électron-électron et J étant l'interaction d'échange). Récemment, Zhou et al. ont développé une méthode pour évaluer par *ab initio* la valeur de U pour une valeur de J donnée [6]. Dans cette méthode, nous avons utilisé les valeurs U_{eff} déterminées pour des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} haut spin dans l'olivine FePO_4 et LiMnPO_4 [6] *i.e.* $U_{\text{eff}} = 4.9$ eV pour H.S. Fe^{3+} et $U_{\text{eff}} = 3.92$ eV pour H.S. Mn^{2+} .

Références

- [1] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.
- [2] Altermatt, D.; Brown, I. D. *Acta Crystallographica Section B* **1985**, *41*, 240–244.
- [3] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [4] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–.
- [5] Mishra, S. K.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 6120–.
- [6] Zhou, F.; Cococcioni, M.; Marianetti, C. A.; Morgan, D.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235121–.
- [7] Zhou, F.; Maxisch, T.; Ceder, G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 155704–.

Partie A

Introduction Partie A

Cette première partie concerne l'étude cristallographique et électrochimique de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparée sous forme de poudre. C'est lors de la réinvestigation du diagramme binaire $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-FePO}_4$ [1] et pour un rapport $\text{Fe/P} = 3/4$ que Lajmi et al. [2] ont identifié la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ (Figure A-1). La structure de cette phase a été initialement résolue à partir de diffraction des rayons X sur monocristal et s'est avérée similaire à celles de $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3, 4]. La structure de ces monophosphates de fer présente des feuillets construits sur la base d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres PO_4 . Les octaèdres FeO_6 s'associent entre eux soit directement en partageant des sommets, soit à travers des tétraèdres PO_4 par mise en commun de sommets ou d'arrêtes. La cohésion entre les couches est assurée par les ions alcalins. La phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ adopte donc une structure bidimensionnelle formée d'une association d'octaèdres de fer lui conférant théoriquement des propriétés de conduction électronique et ionique propice à une application en tant que matériaux d'électrode positive pour batterie.

La partie A de ce manuscrit se divise donc en 3 chapitres : un premier chapitre où seront présentées la synthèse de ce matériau et sa caractérisation, ensuite, le deuxième chapitre traitera de l'étude électrochimique effectuée sur ce matériau en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium et au sodium ainsi que l'évolution de la structure au cours du cyclage. Dans le troisième chapitre, seront présentées les diverses réactions d'échange (Na^+/K^+ et Na^+/Li^+) effectuées sur ce matériau et les produits résultants.

Références :

- [1] Lazoryak B.I., Y. O.; Aziev, R. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1968**, 33 2, 252–254.
- [2] Lajmi, B.; Hidouri, M.; Rzeigui, M.; Ben Amara, M. *Mater Res Bull* **2002**, 37, 2407–2416.
- [3] D'Yvoire, F.; Pintardscrepel, M.; Bretey, E. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences Serie C* **1980**, 290, 185–188.
- [4] Lii, K. H. *Eur J Solid State Inorg Chem* **1995**, 32, 917–926.

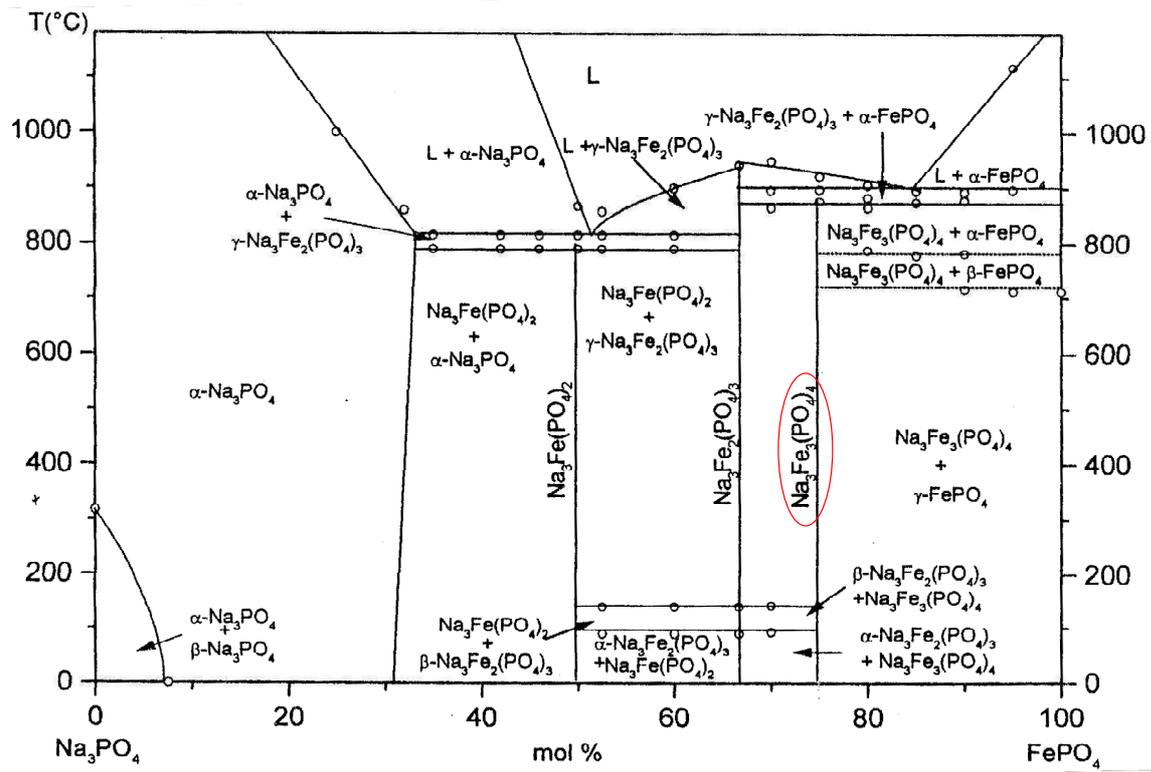


Figure A-1: Diagramme de phases du système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-FePO}_4$ reporté dans la littérature par Lajmi et al. [2]

Chapitre A-I

Chapitre A-I : Etude structurale de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$

A-I-1- Synthèse de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	34
A-I-2- Caractérisation par diffraction des rayons X	34
A-I-3- Caractérisation par RMN du ^{23}Na	45
A-I-4- Caractérisation par RMN du ^{31}P	51
A-I-5- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer	53
A-I-6- Conclusion	55
Références.....	56

Comme notre objectif est d'étudier les propriétés électrochimiques de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, il était primordial d'avoir cette phase sous forme de poudre. La première étape a été donc de synthétiser cette phase sous forme pulvérulente (ce qui n'a jamais été fait), ensuite de la caractériser par différentes techniques: diffraction des rayons X, dosage chimique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Mössbauer, RMN MAS du ^{23}Na et du ^{31}P .

A-I-1- Synthèse de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$

Afin d'avoir $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ sous forme de poudre pure, plusieurs méthodes de synthèse ont été testées et optimisées. On a essayé différentes réactions à l'état solide avec différents précurseurs et sous différentes conditions. Finalement, $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ pulvérulent a été obtenu à partir de quantités stœchiométriques de Na_2CO_3 (pure, Riedel-de Haën), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pure, Prolabo) et $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (98.5%, Sigma Aldrich). Ces réactifs ont été intimement mixés pendant 2 heures avec un mélangeur tridimensionnel. La caractérisation par diffraction des rayons X du mélange obtenu montre qu'il est constitué d'un phosphate d'ammonium et de fer hydraté $(\text{NH}_4)\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Ce mélange a été ensuite broyé mécaniquement pendant une heure avec un broyeur planétaire utilisant une jarre et des billes en agate. Ces précurseurs ont subi des traitements thermiques préliminaires successivement à 400°C pendant 6 heures et à 600°C pendant 6 heures afin de décomposer les carbonates, les nitrates et les phosphates et ce sous atmosphère d'oxygène afin d'aider à l'oxydation du Fe^{2+} du précurseur. L'échantillon est enfin porté à sa température de recuit final de 750°C pendant 72 heures. Des broyages d'homogénéisation ont été effectués entre chaque traitement thermique. Une poudre jaune pâle est finalement obtenue par trempe du produit sous air. Les dosages chimiques des éléments Na, Fe et P ont confirmés la composition du produit ainsi synthétisé. Il faut noter qu'afin d'obtenir un produit final pur, la stœchiométrie des réactifs ainsi que leur mélange intime doivent être rigoureusement respectés, sinon on a formation d'impuretés et plus particulièrement NaFeP_2O_7 et/ou $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

A-I-2- Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ a été collecté en utilisant le diffractomètre PANalytical X'pert Pro avec la radiation $\text{Cu K}\alpha_1$ (fente anti-diffusion de $1/2^\circ$ et fente de divergence de $1/4^\circ$). Le diagramme de diffraction a été enregistré dans le domaine angulaire $[5 - 120]^\circ$ (2θ) avec un pas de 0.0167° (2θ) de durée 10 s. L'affinement par la méthode de Rietveld a été effectué en utilisant le programme Fullprof [1].

Toutes les raies de diffraction peuvent être indexées dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$, en accord avec la résolution structurale sur monocristal [2]. La

poudre obtenue est donc pure et bien cristallisée avec des raies de largeur à mi-hauteur (FWHM) assez faible ($< 0.11^\circ (2\theta)$).

Les clichés de microscopie électronique à balayage (M.E.B.) obtenus pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ sont donnés à la [figure A-I-1a](#). Ils montrent que la poudre est formée d'agrégats d'environ $6\ \mu\text{m}$ constitués d'un enchevêtrement de particules primaires. Ces dernières sont bien cristallisées et présentent une forme de plaquettes anisotropes : leur diamètre est micrométrique et varie entre 0.8 et $1.5\ \mu\text{m}$ alors que leur épaisseur est considérablement plus petite et varie entre 0.2 et $0.4\ \mu\text{m}$ (voir [figure A-I-1b](#)).

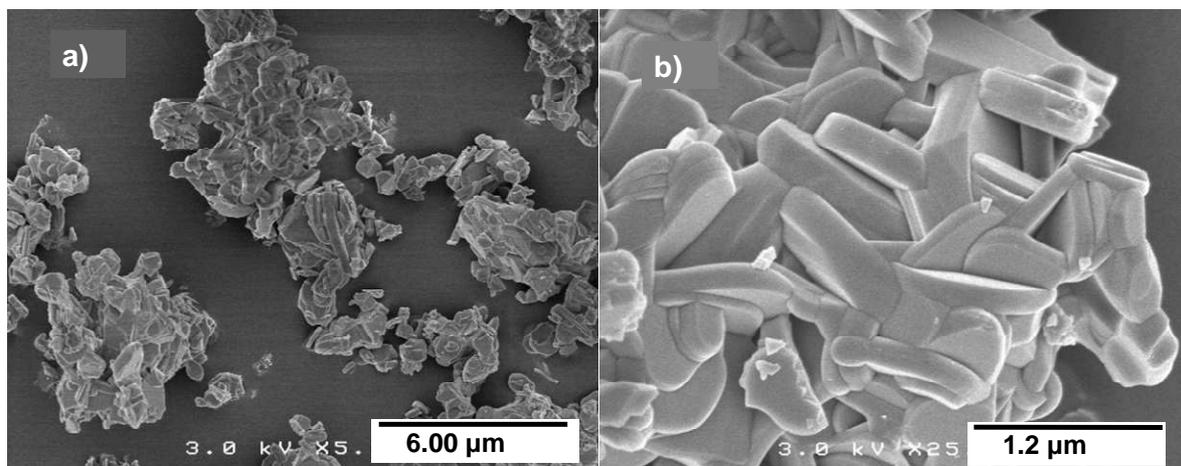


Figure A-I-1 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la poudre de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ montrant (a) des agrégats d'environ $6\ \mu\text{m}$ formés par des plaquettes (b).

Dans un 1^{er} temps, l'affinement du diffractogramme des rayons X a été fait avec le programme Fullprof en utilisant la méthode dite de Le Bail [3]: seuls les paramètres de maille et les paramètres de profil décrits par la fonction pseudo-Voigt sont affinés, le résultat de cet affinement est donné à la [figure A-I-2](#). Comme le montre la mauvaise minimisation de la différence (Iobs.-Icalc.) et surtout le zoom de certaines raies ([figure A-I-2](#)), la fonction de profil considérée prend en compte l'élargissement de certaines raies de diffraction et pas d'autres. Afin d'écarter une éventuelle contribution instrumentale, l'élargissement expérimental a été corrigé en utilisant un matériau de référence : LaB_6 . Ce genre d'élargissement de raie anisotrope est, en général, dû à une morphologie de cristallites anisotrope, à des contraintes anisotropes ou à des défauts d'empilement. Afin d'identifier la nature des effets de microstructures qui sont à l'origine de cet élargissement observé que pour certaines raies de diffraction (hkl), on a eu recours à l'analyse du diffractogramme expérimental des rayons X en utilisant le diagramme de Williamson-Hall.

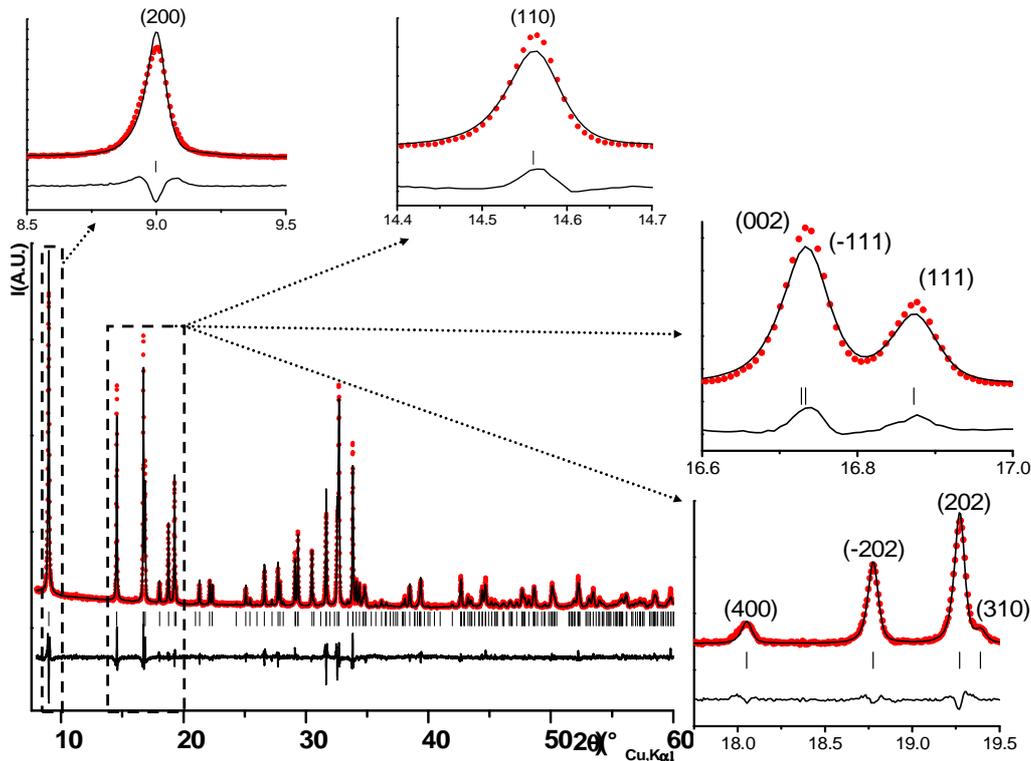


Figure A-I-2 : Résultats de l'affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme expérimental (•) de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Le profil des raies a été affiné avec une fonction pseudo-Voigt. Un zoom est donné afin d'évaluer la qualité de l'affinement.

Le diagramme de Williamson-Hall (W-H) permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes [4]. Ce diagramme consiste à tracer $\beta \cdot \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ avec β est la largeur intégrale.

$$\beta_{\text{corrigée de la contribution instrumentale}} \cdot \cos\theta_{(hkl)} = 0.9\lambda / \langle D_{(hkl)} \rangle + 4 \sin\theta_{(hkl)} \epsilon_{(hkl)} \quad (1)$$

L'analyse du diagramme de W-H a été faite en considérant la dépendance de l'élargissement des raies aux angles de diffraction : un effet de taille est indépendant de l'angle de diffraction alors que l'effet de contrainte y est dépendant [5]. Ainsi à partir du diagramme de Williamson-Hall, on peut déterminer la taille apparente des cristallites à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine ($\langle D_{(hkl)} \rangle$) et les microcontraintes à partir de la pente de la droite [6]. L'examen du diagramme révèle clairement la présence d'élargissement anisotrope des raies (h00). La longueur du domaine de cohérence $\langle D_{(h00)} \rangle$ déduite du diagramme de W-H est d'environ 760 Å selon la direction (200) alors qu'elle est d'environ 1400 Å dans les autres directions. L'examen du diagramme W-H nous a aussi permis de montrer la présence de

microcontraintes par exemple pour les familles de plan (hh0), (hhh) et (-hhh) qui sont de l'ordre de 0.04 % déterminées à partir de la pente de $\beta \cdot \cos\theta$ vs. $\sin\theta$.

Afin de tenir compte des effets de microstructures lors de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X, la fonction Thompson-Cox-Hastings (T.C.H) a été utilisée pour décrire le profil des raies [7]. Les paramètres de profil V et W correspondant à l'élargissement instrumental sont fixés aux valeurs obtenues pour le standard LaB₆. De plus, il a été nécessaire de considérer deux modèles anisotropes : (i) un modèle général décrit par P.W. Stephens pour quantifier les contraintes anisotropes [8] et (ii) un modèle de plaquette qui décrit l'effet de taille anisotrope. Pour le 1^{er} modèle, 9 paramètres indépendants S_{HKL} (S_{400} , S_{040} , ...) et un facteur de mélange $L\sigma$ ont été requis pour décrire ce modèle dans un système monoclinique. Ces paramètres S_{HKL} permettent de prendre en compte la déviation des distances entre les plans cristallographiques d'une même famille. Pour le 2^{ème} modèle, la direction perpendiculaire aux plaquettes a été fixée à (100) et un autre paramètre SZ a été affiné. La [figure A-I-3](#) montre le résultat de l'affinement en comparaison avec le diagramme expérimental. Les zones agrandies sont les mêmes que celles montrées précédemment sur la [figure A-I-2](#) afin de souligner l'amélioration accomplie en considérant l'effet des microstructures dans l'affinement du profil des raies. On a donc obtenu une bonne simulation du profil expérimental et une bonne minimisation de la différence (I_{obs.}-I_{calc.}).

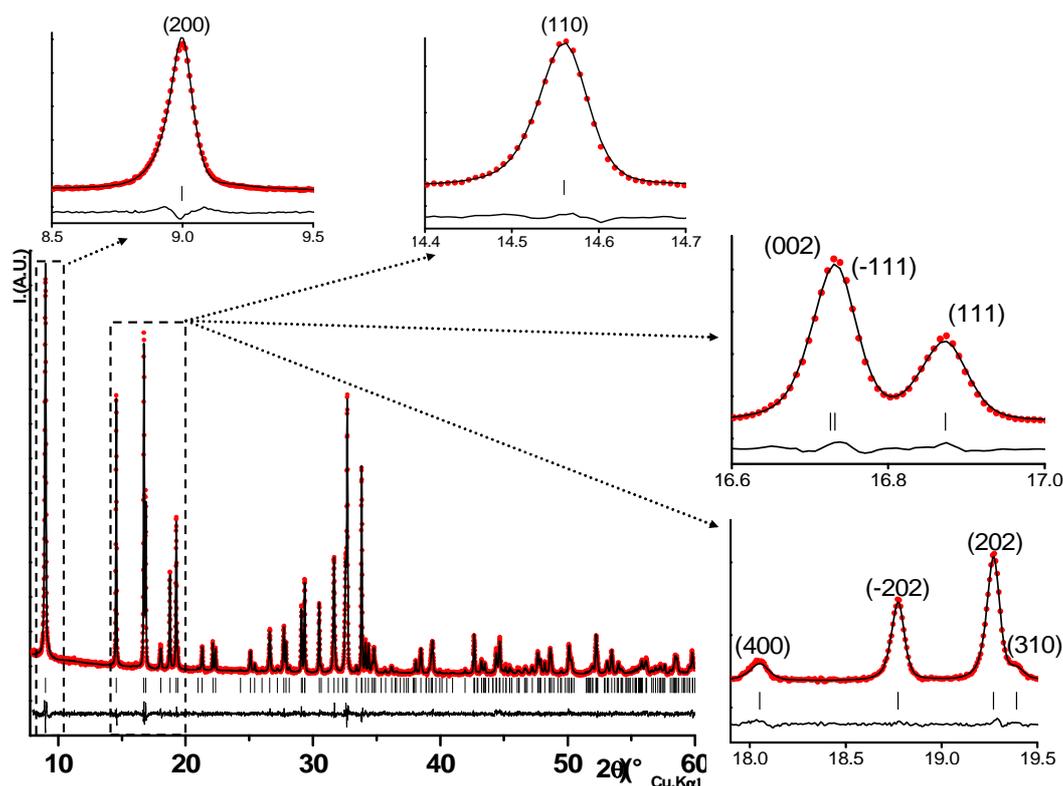


Figure A-I-3 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) par la méthode de Le Bail de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ utilisant la fonction Thompson-Cox-Hastings pour décrire le profil de raie et ainsi prendre en compte les effets de microstructure.

L'affinement structural par la méthode Rietveld a été poursuivi en considérant le modèle structural déjà proposé par Lajmi et al. [2] à savoir deux sites cristallographiques différents totalement occupés par Na (Na(1) dans un site $4e$ et Na(2) dans un site $8f$), deux sites de Fe (Fe(1) dans un site $4d$ et Fe(2) dans un site $8f$), deux sites de P ($8f$) et huit sites d'O ($8f$). Les faibles valeurs des facteurs de reliabilité ($R_{wp} = 10.6\%$ et $R_B = 2.8\%$ pour 62 paramètres affinés) ainsi que la bonne minimisation de la fonction différence ($I_{obs.} - I_{calc.}$) montrent la bonne qualité de l'affinement et confirme l'adéquation du modèle structural pour décrire la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Les résultats de l'affinement Rietveld sont regroupés dans le [tableau A-I-1](#) et les distances Fe-O, Na-O et P-O sont données dans le [tableau A-I-2](#). Les paramètres de maille obtenus [$a = 19.6494(3)\text{ \AA}$, $b = 6.3924(1)\text{ \AA}$, $c = 10.5969(2)\text{ \AA}$, $\beta = 91.776(1)^\circ$] sont similaires quelle que soit la fonction (pseudo-Voigt ou T.C.H.) utilisée pour décrire le profil des raies. Cependant, nos valeurs sont différentes de celles obtenues à partir de la résolution sur monocristal [$a = 19.601(8)\text{ \AA}$, $b = 6.387(1)\text{ \AA}$, $c = 10.575(6)\text{ \AA}$, $\beta = 91.81(4)^\circ$] [2].

Comme le montre la [figure A-I-4a](#), $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ possède une structure bidimensionnelle formée de couches. Les couches, parallèles au plan bc , sont constituées d'un

assemblage d'octaèdres de fer FeO_6 et de tétraèdres PO_4 . Les octaèdres de fer sont reliés entre eux par les sommets et reliés à des tétraèdres de phosphore PO_4 à travers des sommets et des arêtes. L'arête commune entre l'octaèdre Fe(2)O_6 et le tétraèdre P(1)O_4 induit un environnement plus distordu pour Fe(2) et P(1) que pour Fe(1) et P(2) : la distance $d_{\text{Fe(2)-O}}$ varie entre 1.908 et 2.183 Å avec un coefficient de distorsion $\Delta\text{Fe(2)} = 2.1 \cdot 10^{-3}$ ($\Delta\text{Fe(1)} = 5.1 \cdot 10^{-5}$) et la distance $d_{\text{P(1)-O}}$ varie entre 1.496 et 1.621 Å avec $\Delta\text{P(1)} = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ($\Delta\text{P(2)} = 2.7 \cdot 10^{-4}$) (Tableau A-I-2). L'espace intercouche est occupé par des ions sodium. Les ions Na(1) situés sur l'axe 2 sont entourés de 6 oxygènes à des distances variant de 2.457(7) à 2.513(8) Å alors que les ions Na(2) sont entourés de 7 oxygènes à des distances comprises entre 2.304(9) et 2.941(8) Å. Un polyèdre Na(1)O_6 est connecté à un octaèdre Fe(2)O_6 à travers une arête et à 6 polyèdres de Na(2)O_7 : deux par mise en commun d'arêtes et quatre par les sommets. Un polyèdre Na(2)O_7 est relié à Fe(2)O_6 à travers une arête, à Fe(1)O_6 à travers des sommets et à trois polyèdres de Na(1)O_6 à travers des sommets et des arêtes. Les environnements locaux de Fe, Na et P déduits de l'affinement du DRX par la méthode Rietveld seront présentés en détails dans ce qui suit avec les études par les spectroscopies Mössbauer et RMN.

Tableau A-I-1 : Paramètres de structure et de profil déterminés après l'affinement par la méthode de Rietveld du DRX de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings.

$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$		Space group: C2/c			
$a = 19.6494(3) \text{ \AA}$		$b = 6.3924(1) \text{ \AA}$		$c = 10.5969(2) \text{ \AA}$	
		$\beta = 91.776(1)^\circ$			
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy
Fe(1)	4d	1/4	1/4	1/2	1
Fe(2)	8f	0.1561(2)	0.4778(9)	0.7471(5)	1
P(1)	8f	0.2002(5)	0.0181(8)	0.2443(3)	1
O(11)	8f	0.1586(3)	0.8285(9)	0.2738(6)	1
O(12)	8f	0.2546(3)	0.0538(9)	0.3543(7)	1
O(13)	8f	0.1597(3)	0.209(1)	0.2089(6)	1
O(14)	8f	0.253(4)	0.9768(9)	0.1322(7)	1
P(2)	8f	0.9128(1)	0.3398(4)	0.0104(3)	1
O(21)	8f	0.9144(3)	0.4595(10)	0.8845(6)	1
O(22)	8f	0.9047(4)	0.5082(9)	0.1149(6)	1
O(23)	8f	0.9748(4)	0.2079(9)	0.0413(6)	1
O(24)	8f	0.852(3)	0.199(1)	0.0064(7)	1
Na(1)	4e	0	0.3617(9)	1/4	1
Na(2)	8f	0.0834(2)	0.1437(6)	0.9750(4)	1

Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.016°
Sample displacement (2θ)	$0.02(1)^\circ$

Profile parameters of the Thompson-Cox-Hastings function

Instrumental parameters *: $V = -0.0009$ and $W = 0.0017$

Anisotropic size broadening described using the IsizeModel 1 (i.e. a broadening of the (h00)-type reflections): $SZ = 1.15(2)$

Anisotropic strain parameters : $S_{(040)} = 0.11(1)$, $S_{(022)} = 0.17(2)$,
 $S_{(400)} = 0.04(5)$, $S_{(004)} = 0.018(1)$ and $L_\sigma = 0.13(2)$

(*) Determined using LaB_6 as standard

Conventional Rietveld R-factors :

$R_{wp} = 10.6 \%$; $R_B = 2.82 \%$; $\text{Scor} = 1.9$

Tableau A-I-2 : Sélection de distances interatomiques (Å) de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ obtenues à partir de l'affinement Rietveld de son DRX.

Fe(1) – O(12) = 1.995(8) Å x 2	Fe(2) – O(11) = 1.978(7) Å
Fe(1) – O(14) = 2.017(7) Å x 2	Fe(2) – O(12) = 2.096(8) Å
Fe(1) – O(24) = 2.030(6) Å x 2	Fe(2) – O(13) = 2.048(7) Å
< Fe(1) – O > = 2.014 Å	Fe(2) – O(14) = 2.183(8) Å
$\Delta \text{Fe}(1) = 5.1 \cdot 10^{-5}$	Fe(2) – O(21) = 1.943(7) Å
	Fe(2) – O(22) = 1.908(8) Å
	< Fe(2) – O > = 2.026 Å
	$\Delta \text{Fe}(2) = 2.1 \cdot 10^{-3}$
P(1) – O(11) = 1.500(7) Å	P(2) – O(21) = 1.540(8) Å
P(1) – O(12) = 1.573(9) Å	P(2) – O(22) = 1.560(8) Å
P(1) – O(13) = 1.496(7) Å	P(2) – O(23) = 1.508(8) Å
P(1) – O(14) = 1.621(9) Å	P(2) – O(24) = 1.497(7) Å
< P(1) – O > = 1.547 Å	< P(2) – O > = 1.526 Å
$\Delta \text{P}(1) = 1.1 \cdot 10^{-3}$	$\Delta \text{P}(2) = 2.7 \cdot 10^{-4}$
Na(1) – O(21) = 2.509(7) Å x 2	Na(2) – O(11) = 2.639(8) Å
Na(1) – O(22) = 2.513(8) Å x 2	Na(2) – O(13) = 2.888(7) Å
Na(1) – O(23) = 2.457(7) Å x 2	Na(2) – O(21) = 2.941(8) Å
< Na(1) – O > = 2.493 Å	Na(2) – O(22) = 2.434(8) Å
$\Delta \text{Na}(1) = 1.0 \cdot 10^{-4}$	Na(2) – O(23) = 2.304(9) Å
	Na(2) – O(23) = 2.526(7) Å
	Na(2) – O(24) = 2.536(7) Å
	< Na(2) – O > = 2.609 Å
	$\Delta \text{Na}(2) = 6.8 \cdot 10^{-3}$

Avec Δ le coefficient de distorsion calculé avec la formule $\Delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2$ où d_i est la longueur de la liaison i , $\langle d \rangle$ la longueur moyenne des liaisons et N le nombre de liaison.

Comme montré sur la [figure A-I-4b](#), les couches ne sont pas compactes mais présentent des cavités qui appartiennent à des tunnels selon les directions $[110]$ et $[1-10]$ (représentés sur la [figure A-I-5](#)), ce qui confère une direction supplémentaire pour la diffusion des ions Na^+ . On peut s'attendre ainsi à une diffusion tridimensionnelle des ions Na^+ dans $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

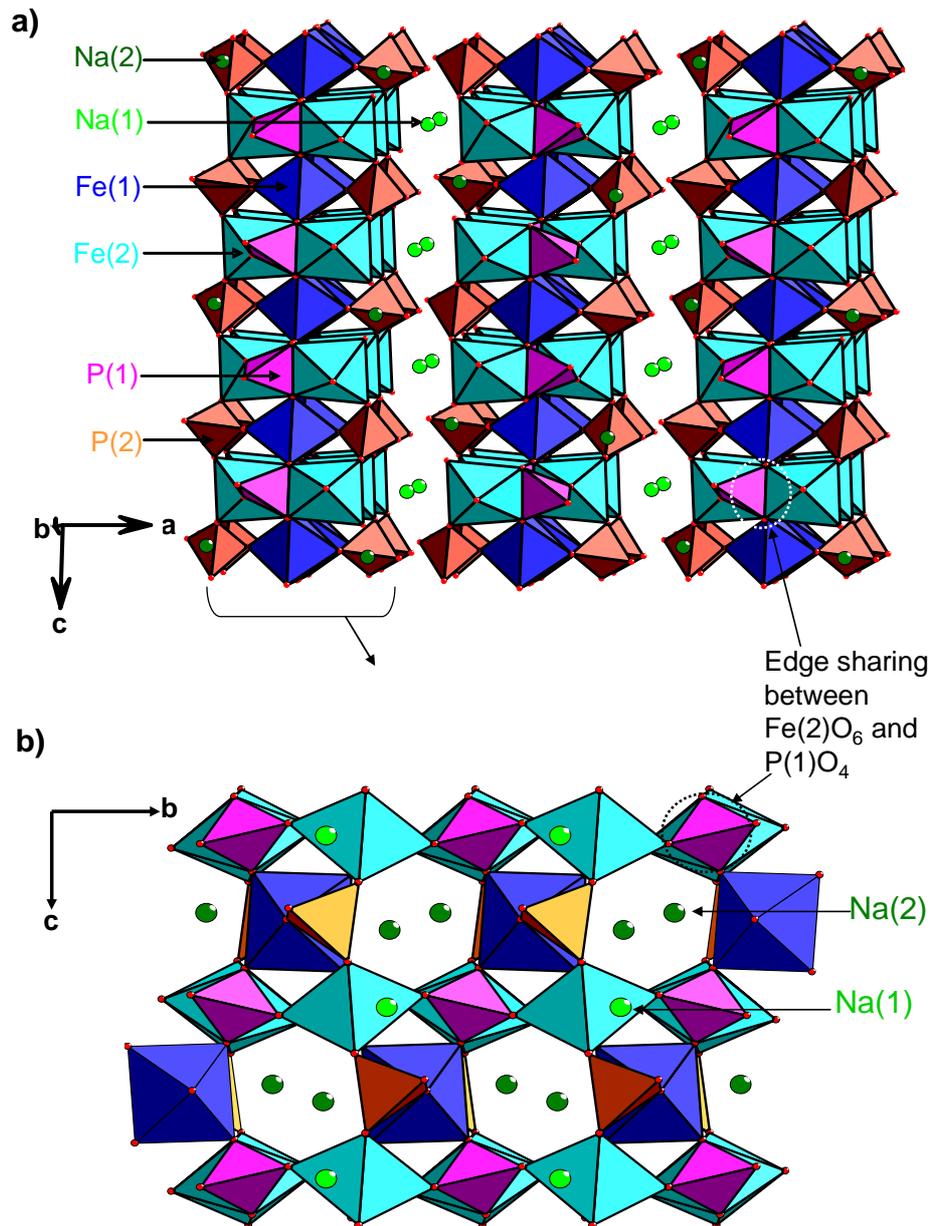


Figure A-I-4 : (a) Vue de la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ dans le plan ac . (b) Vue d'une couche perpendiculaire à l'axe a montrant le mode d'assemblage des octaèdres FeO_6 et des tétraèdres PO_4 .

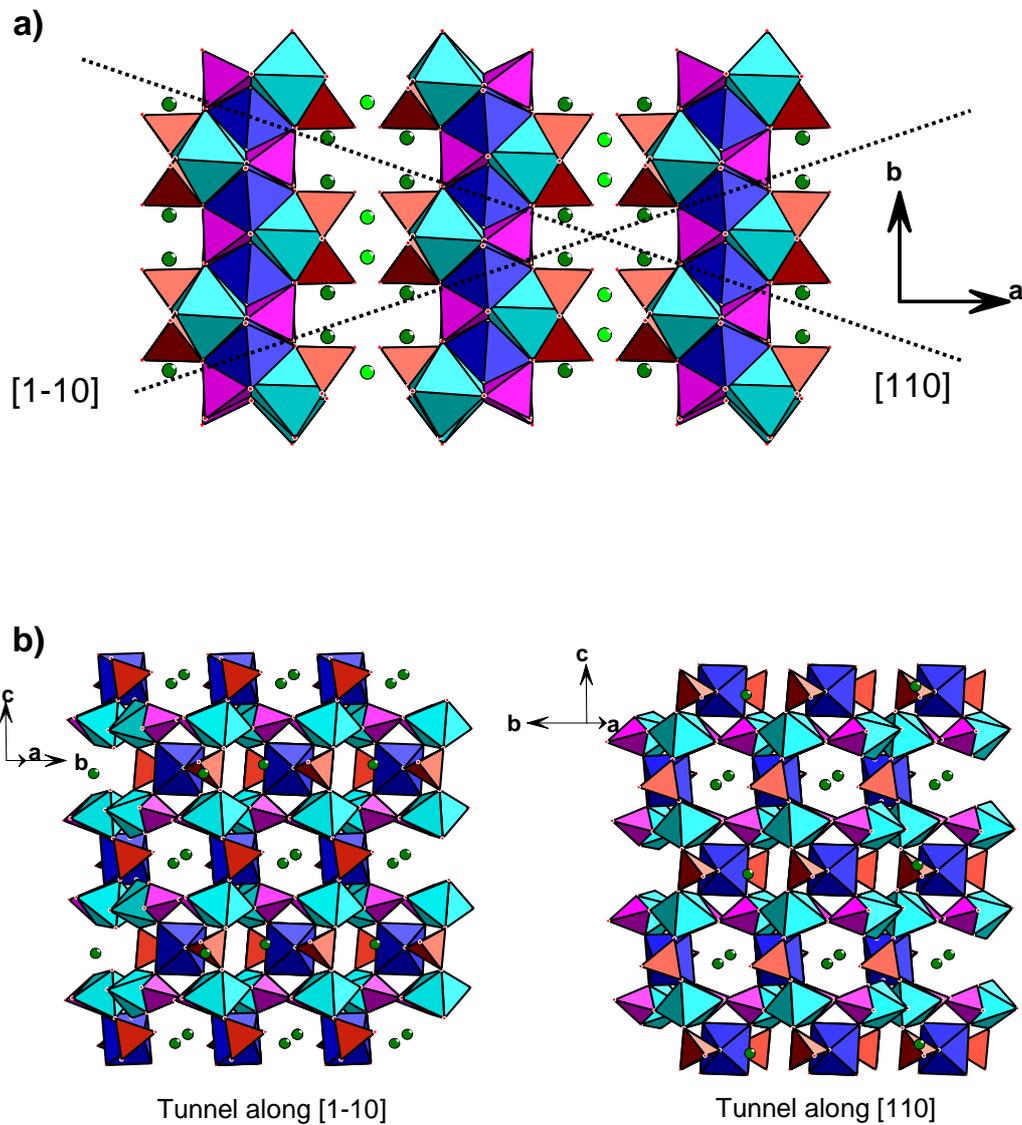


Figure A-I-5 : (a) Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ dans le plan ab avec la direction des tunnels indiquée avec des pointillés. (b) Projections de la structure selon les directions $[110]$ et $[1-10]$ montrant l'existence de tunnels contenant les ions $\text{Na}(2)$.

L'analyse de l'affinement ainsi réalisé montre en accord avec le diagramme de W-H qu'il existe un élargissement dû à un effet de taille selon la direction (h00) qui est la direction perpendiculaire aux couches avec une taille de domaine de cohérence limitée à 870 Å alors qu'il n'existe pas d'élargissement, par exemple, selon les directions (00l) et (0k0). En outre, comme le montre les valeurs des facteurs S_{HKL} (seuls ceux ayant des valeurs supérieures à 0.01 sont rapportés dans le [tableau A-I-1](#)), les contraintes sont observées essentiellement selon l'axe b (~ 0.08 %). C'est intéressant de discuter ces résultats en les comparant avec ceux obtenus par microscopie électronique à balayage et en les mettant en relation avec la structure cristallographique. Le caractère bidimensionnel de la structure suggère que l'axe a est perpendiculaire au plan de base des plaquettes. L'affinement Rietveld a montré qu'il n'existe pas d'effet de taille dans le plan bc en accord avec la grande étendue du plan basal des plaquettes. A l'inverse, la taille du domaine de cohérence perpendiculaire au plan basal (87 nm) est significativement plus petite que l'épaisseur des plaquettes observées par microscopie électronique (200 - 400 nm). On pourrait en déduire qu'il y aurait des clivages ou des défauts étendus dans les particules observées induisant l'apparition de particules primaires très fines. Peut être que la présence de contraintes à l'interface de ces particules primaires est à l'origine des valeurs élevées des facteurs S_{HKL} selon l'axe b . L'origine « réelle » de ce phénomène reste inexpliquée.

A-I-3- Caractérisation par RMN du ^{23}Na

L'étude par spectroscopie RMN de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ a été effectuée par Dany Carlier (ICMCB-CNRS). Les spectres de RMN de ^{23}Na ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS, angle de rotation $\theta_0 \sim 54.74^\circ$) à 79.403 MHz et à 132.302 MHz respectivement avec un champ magnétique de 7.05 T sur un spectromètre Bruker 300 Avance et avec un champ magnétique de 11.75 T sur un spectromètre Bruker 500 Avance. La poudre a été placée dans un rotor en zircone. La vitesse de rotation ν_i a été fixée à 30 kHz. Comme ^{23}Na est un noyau quadripolaire avec $I = 3/2$, la durée d'impulsion utilisée est de 1 μs et correspond à un angle de basculement de l'aimantation de $\pi/12$ par rapport à une solution aqueuse de NaCl à 0.1 mol.L⁻¹. Chaque spectre de RMN est obtenu après l'accumulation de 1600 répétitions de la séquence. La largeur spectrale de 1 MHz et la durée entre deux répétitions de la séquence $D_0 = 0.5$ s sont assez longues pour éviter la saturation de la relaxation de spin-réseau T_1 . La distorsion de la ligne de base provenant du temps mort du spectromètre (5-10 μs) a été corrigée à l'aide d'une ligne de base polynomiale. Le déplacement chimique a été rapporté à une solution aqueuse de NaCl à 0.1 mol.L⁻¹. Le programme DMfit [9] a été utilisé pour l'affinement des spectres RMN.

La [figure A-I-6](#) présente le spectre RMN de ^{23}Na de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ enregistré à une fréquence de 79.403 MHz et sous un champ de 7.05 T. La RMN est une technique qui permet (pour une vitesse de rotation infinie) de moyenniser les interactions quadripolaires du 1^{er} ordre et les interactions nucléaires dipolaires, qui sont en RMN du solide les principaux responsables de l'élargissement des pics. Néanmoins, pour les noyaux avec de fort moment quadripolaire, comme ^{23}Na ($I=3/2$), situés dans un site n'ayant pas une symétrie cubique, on retrouve un large signal pour la transition centrale $\langle 1/2; -1/2 \rangle$ dû à l'interaction quadripolaire de 2^{ème} ordre qui est affecté mais pas supprimé par la rotation à l'angle magique. Le spectre de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ présente deux principaux signaux de forme caractéristique de l'interaction quadripolaire de 2^{ème} ordre situés à environ +240 ppm et +105 ppm ([figure A-I-6](#)) avec des bandes de rotation de chaque côté des signaux. Ces deux principaux signaux sont attribués respectivement aux transitions centrales $\langle 1/2; -1/2 \rangle$ des ions sodium Na(1) et Na(2) comme il sera discuté dans la suite. Dans de telles phases paramagnétiques, le déplacement isotrope des signaux de ^{23}Na est essentiellement dû à l'interaction de contact de Fermi qui dépend de la densité électronique au niveau du noyau de

sodium ^{23}Na . Le caractère paramagnétique de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ à température ambiante vient de la présence d'ions Fe^{3+} haut spin situés dans un environnement octaédrique (avec une configuration électronique $t_{2g}^3e_g^2$). Les environnements locaux de Na(1) et Na(2) sont représentés sur la [figure A-I-7](#) (les phosphores ne sont pas illustrés) : Na(1) est entouré de 6 oxygènes et est relié à deux octaèdres $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ par les arêtes et Na(2) est entouré de 7 oxygènes et partage des arêtes avec deux octaèdres $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ et un sommet avec $\text{Fe}(1)\text{O}_6$. L'attribution des signaux de RMN basée sur les mécanismes de transfert de spin de Fe^{3+} (HS) vers le noyau de ^{23}Na comme nous avons pu le faire pour les oxydes lamellaires par exemple [10], n'est pas évidente à partir de leur environnement paramagnétique. Selon les données structurales, on s'attend à avoir deux signaux avec un rapport d'intensité de $1/2$ mais ici l'analyse quantitative n'est pas possible puisque les signaux sont assez larges notamment celui à +105 ppm et surtout, une partie du signal peut être partiellement perdue dans le temps mort du spectromètre. Ainsi, nous proposons une attribution des signaux basée sur la symétrie des deux sites de sodium. En effet, le site de coordination 6 de Na(1) est situé sur un axe de symétrie C_2 parallèle à la direction b et devrait ainsi présenter une symétrie axiale du gradient de champ électrique. Contrairement au site à coordination 7 de Na(2) qui n'a pas de symétrie axiale.

Les deux signaux de RMN ont été affinés avec un profil de raie typique d'une interaction quadrupolaire du second ordre pour une transition centrale $\langle 1/2; -1/2 \rangle$. Le modèle considère une vitesse de rotation à l'angle magique très rapide et un possible élargissement gaussien du signal par une multiplication exponentielle (Em) du FID (signal de récession libre). Les valeurs principales du tenseur d'interaction quadrupolaire dans le référentiel principal du système sont notées V_{zz} , V_{yy} et V_{xx} dans l'ordre décroissant de module. Comme la trace du tenseur est nulle, seuls deux des principaux composants sont indépendants: V_{zz} et le paramètre d'asymétrie, η avec $\eta = (V_{yy}-V_{xx})/V_{zz}$. A partir de la valeur de V_{zz} , on peut extraire la constante de couplage quadrupolaire $\nu_Q = eQV_{zz}/h$ (Q est le moment quadrupolaire de Na). Le résultat de l'affinement est représenté à la [figure A-I-6b](#) et les paramètres affinés sont donnés dans le [tableau A-I-3](#). Les affinements ont mené à une valeur du paramètre d'anisotropie η très proche de zéro ($\eta = 0.03$) pour le signal situé à environ +240 ppm, ce qui est typique d'un noyau situé dans un site à symétrie axiale. Ce signal est ainsi attribué à Na(1). Et au contraire, l'affinement de l'autre signal situé à environ +105 ppm a mené à une valeur $\eta = 0.48$, ce signal est ainsi attribué à la transition

centrale de Na(2). Les positions isotropes (δ_{iso}) et les constantes quadrupolaires (ν_Q) ont été également obtenues à partir de ces affinements (tableau A-I-3).

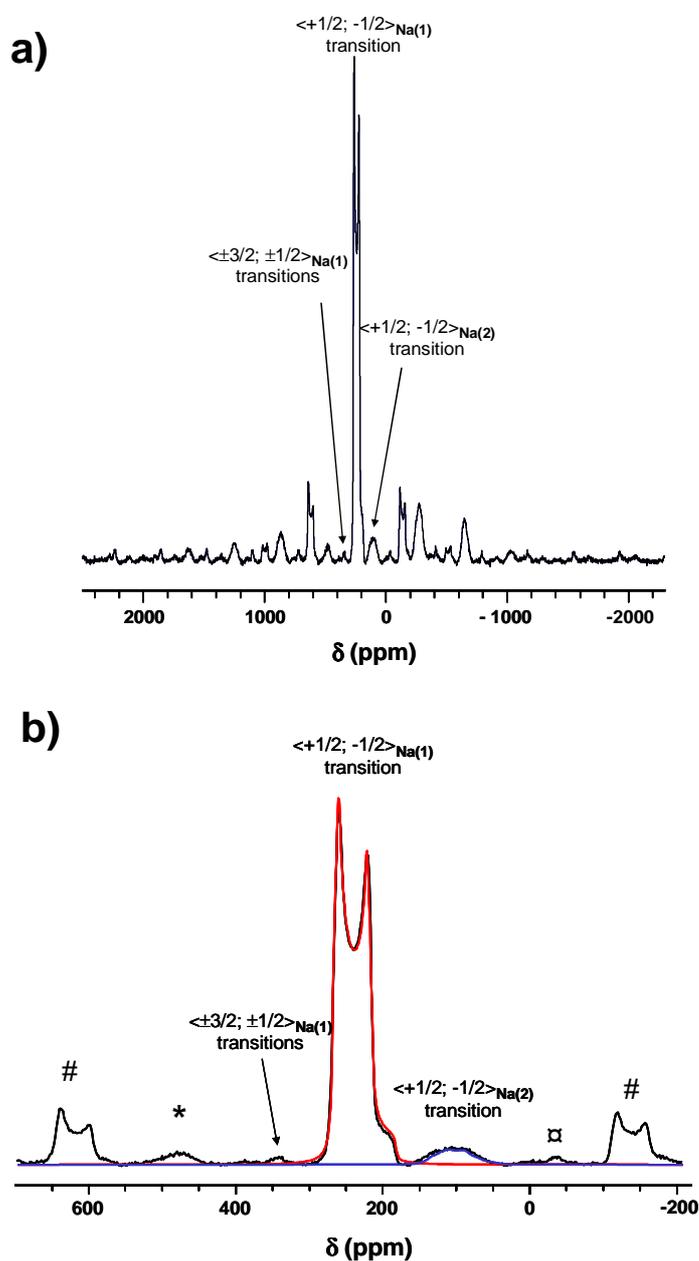


Figure A-I-6: (a) Spectre RMN du ^{23}Na de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ montrant les transitions centrales $\langle 1/2; -1/2 \rangle$ des signaux de Na(1) et Na(2) ainsi que le signal de la transition $\langle \pm 3/2; \pm 1/2 \rangle$ du site Na(1). Le reste des signaux sont des bandes de rotation. (b) Affinement des transitions centrales $\langle 1/2; -1/2 \rangle$ des signaux Na(1) (en rouge) et Na(2) (en bleu). Les bandes de rotation indiqués respectivement pour chaque signal par *, # et □.

Tandis que les valeurs de déplacements chimiques δ_{iso} sont très différentes pour les deux sites de sodium ($\delta_{iso} = +277.5$ ppm pour Na(1) et $+143$ ppm pour Na(2)), les valeurs des constantes quadrupolaires sont très proches [$\nu_Q = 1.55$ MHz pour Na (1) et $\nu_Q = 1.57$ MHz pour Na(2)].

De plus, le spectre de RMN (figure A-I-6) présente un autre signal situé à $+352$ ppm avec une plus faible intensité et beaucoup plus de bandes de rotation. Pour vérifier si ce signal est dû à la transition centrale d'un autre site de Na non pris en compte dans notre modèle structural ou s'il correspond au centre de gravité d'une transition satellite des sites Na(1) ou Na(2), nous avons enregistré le spectre RMN du ^{23}Na à une autre fréquence (132.302 MHz) sous un champ de 11.75 T. La même vitesse de rotation a été utilisée (30 kHz) dans le but de retrouver une température interne de l'échantillon similaire à celle des expériences précédentes, car dans les composés paramagnétiques le déplacement isomérique dépend de la susceptibilité magnétique de la phase et ainsi varie avec la température. Ensuite, nous avons tracé le diagramme de SORGE (Second-ORDER Graphic Extrapolation) établi par Massiot et al. [11]. Ce diagramme est un moyen graphique simple de présenter la dépendance en champ des positions des centres de gravité pour toutes les transitions $\langle m; m-1 \rangle$ pour un signal quadrupolaire de second ordre comme indiqué dans l'équation (2) :

$$\delta_{cg}^{\langle m \rangle} = \delta_{iso} - \nu_{Q\eta}^2 \frac{[I(I+1) - 3 - 9m(m-1)]}{30\nu_Q^2} \times 10^6 = \delta_{iso} - \nu_{Q\eta}^2 X \quad (2)$$

$$\text{avec } \nu_{Q\eta} = \nu_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$$

Pour un noyau donné, tous les points de ce diagramme (pour différentes transitions $\langle m; m-1 \rangle$ et différents champs) devraient apparaître sur une droite, la pente de cette droite est le carré du produit quadrupolaire $\nu_{Q\eta}^2$ et son intersection avec l'axe des ordonnées donne la position isotrope δ_{iso} . Cette méthode a été développée par Massiot et al. pour la RMN MAS du ^{27}Al [11], et a été déjà appliquée par Siegel et al. pour la RMN du ^{59}Co pour l'étude de NaCoO_2 et HCoO_2 [12]. Cependant, à notre connaissance la résolution partielle en bandes de rotation des transitions satellites n'a jamais été reportée dans le cas de la RMN de ^{23}Na . La figure A-I-8 montre le diagramme SORGE obtenu pour les transitions $\langle m; m-1 \rangle$ de Na(1) avec l'hypothèse que le signal en plus à 352 ppm est le centre de gravité de la transition $\langle \pm 3/2; \pm 1/2 \rangle$. L'observation d'un seul

déplacement isotrope est la conséquence de la présence d'un seul site cristallographique : les deux signaux à +352 ppm et à +240 ppm sont tous les deux attribués au site Na(1) et sont dus respectivement aux transitions $\langle \pm 3/2; \pm 1/2 \rangle$ et $\langle 1/2; -1/2 \rangle$.

L'affinement linéaire du diagramme donne $\delta_{\text{iso}} = 271 \pm 2$ ppm et $\nu_{Q\eta}^2 = 2.33 \text{ MHz}$. Comme $\eta = 0$ pour le site Na(1), la valeur de la constante de couplage quadrupolaire peut ainsi être calculée $\nu_Q = 1.53 \pm 0.03$ MHz. Les valeurs du déplacement isotrope et de la constante quadrupolaire ainsi déterminées pour Na(1) sont proches de celles obtenues à partir de l'affinement de la transition centrale (voir [tableau A-I-4](#)) pour le spectre enregistré en MAS à 7.05 T ($\delta = 277.5$ ppm et $\nu_Q = 1.55$ MHz). Il faut noter que les positions du centre de gravité obtenu pour la transition centrale du site Na(2) sont à 202.2 ppm à 7.05 T et 125.2 ppm à 11.75 T, ce qui est loin de l'échelle de notre diagramme SORGE et ainsi le signal à +352 ppm ne peut correspondre à la transition $\langle \pm 3/2; \pm 1/2 \rangle$; seule la transition centrale est observée pour ce site de sodium.

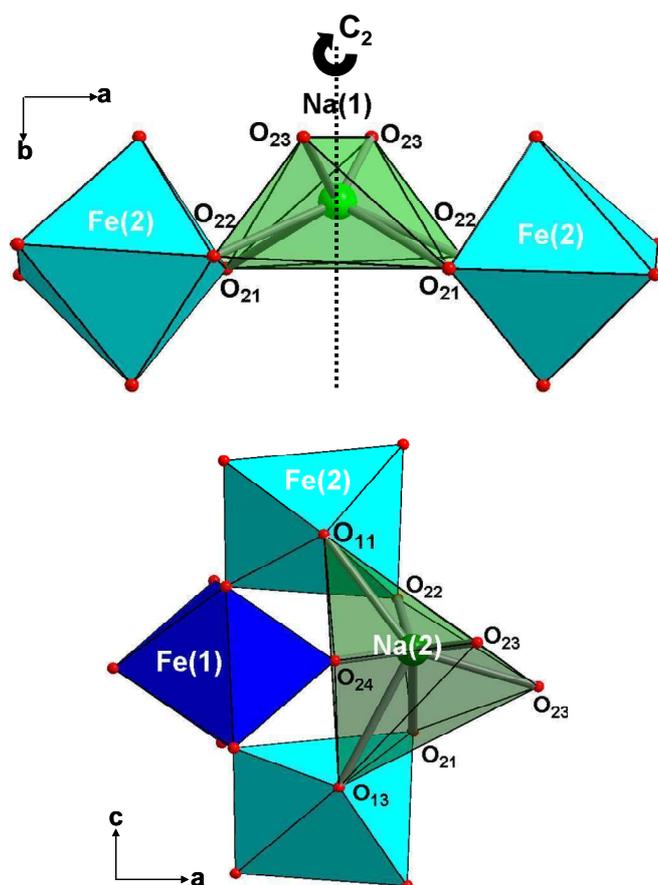


Figure A-I-7 : Environnements locaux des sites cristallographiques Na(1) et Na(2) dans $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ déduits de l'affinement Rietveld du DRX. (Les ions phosphores ne sont pas représentés).

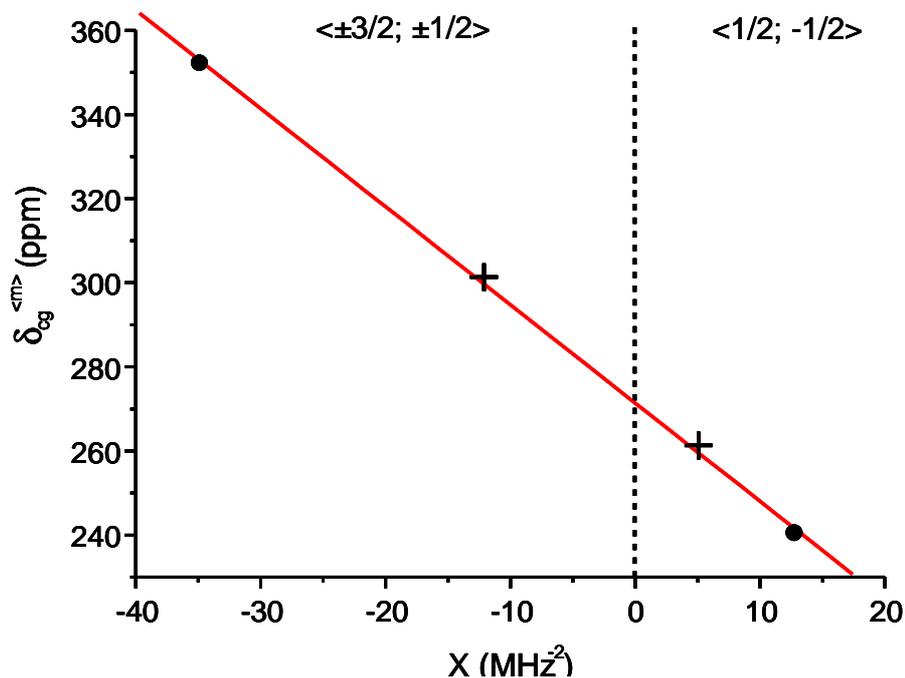


Figure A-I-8: Le diagramme de SORGE obtenu pour Na(1) dans $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Les positions des centres de gravité de toutes les transitions $\langle m; m-1 \rangle$ ($\langle \pm 3/2; \pm 1/2 \rangle$ à gauche et $\langle 1/2; -1/2 \rangle$ à droite de la figure) sont données en fonction du champ magnétique utilisé : les points et croix sont respectivement utilisés pour les données enregistrées à 7.05 T et 11.75 T.

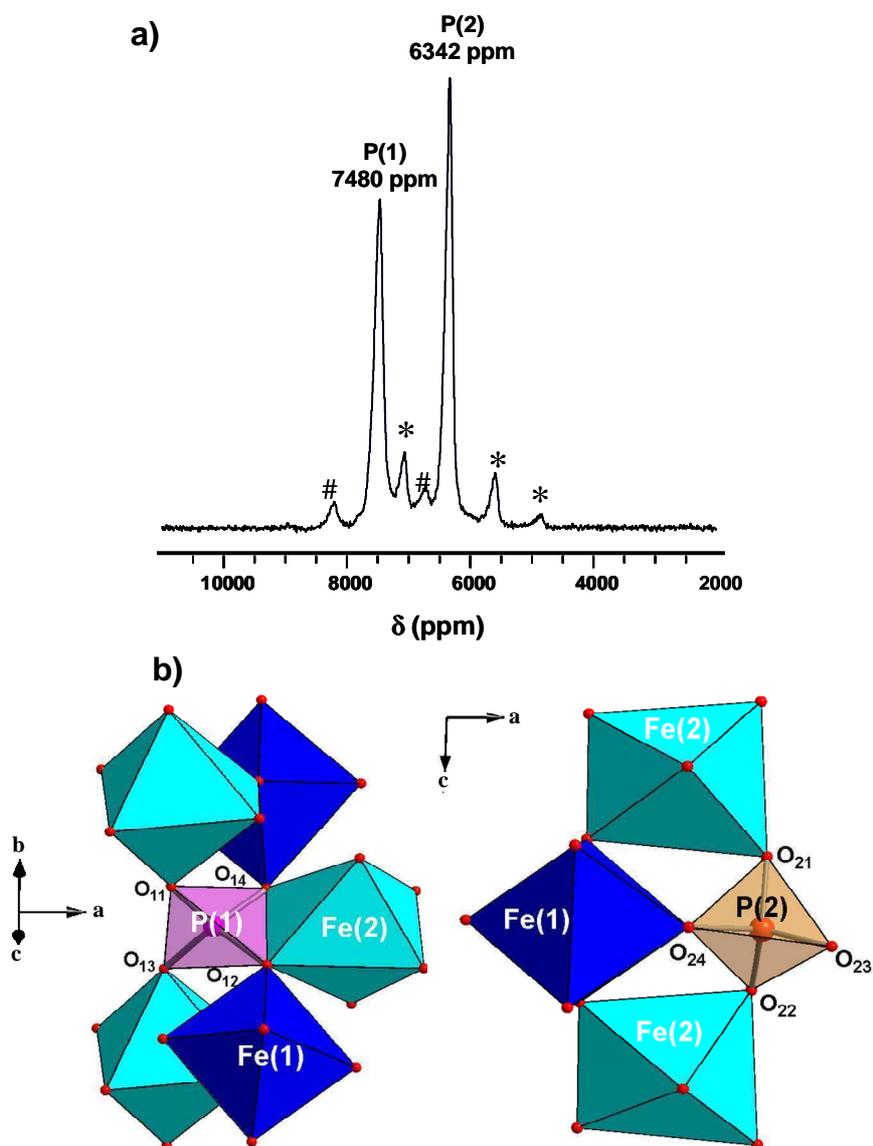
Tableau A-I- 3 : Paramètres de RMN des signaux des transitions centrales $\langle 1/2; -1/2 \rangle$ des sites Na(1) et Na(2) obtenus après l'affinement montré sur la figure A-I-6b. La position isotrope (δ_{iso}), la constante de couplage quadrupolaire (U_Q), le paramètre d'asymétrie (η) et l'élargissement des pics à travers la multiplication exponentielle de la FID (Em) sont affinés.

	Na(1)	Na(2)
δ_{iso} (ppm)	277.5 (2)	143.0 (2)
U_Q (MHz)	1.55 (1)	1.57 (1)
η	0.03 (1)	0.48 (1)
Em (Hz)	345 (5)	1006 (5)

A-I-4- Caractérisation par RMN du ^{31}P

Les spectres de RMN MAS de ^{31}P ont été enregistrés à 40.834 MHz avec le spectromètre Bruker 300 Avance sous un champ magnétique abaissé à 2.35 T. La vitesse de rotation a été fixée à 30 kHz. Une séquence d'écho de Hahn a été utilisée avec une durée d'impulsion de 1.2 μs correspondant à une impulsion de $\pi/2$. La largeur spectrale de 1 MHz et la durée entre deux répétitions de la séquence $D_0 = 1$ s sont assez longs pour éviter la saturation de la relaxation de spin-réseau T_1 avec 56000 scans par spectre. Le déplacement chimique a été rapporté au signal ^{31}P de AlPO_4 .

Le spectre RMN de ^{31}P de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est présenté à la [figure A-I-9a](#). Vu que le noyau ^{31}P possède un spin nucléaire $I = 1/2$, un signal, type Lorentzien, est attendu pour un site de phosphore en rotation à l'angle magique. Dans le but d'avoir une bonne résolution de ce spectre, en terme de séparation des bandes de rotation, un faible champ magnétique a été utilisé (2.35 T). Le spectre montre clairement deux signaux isotropes situés à +7480 ppm et +6342 ppm. Les déplacements isotropes des signaux du ^{31}P sont essentiellement dûs aux interactions de contact de Fermi qui engendrent ici des déplacements complètement à l'extérieur du domaine de déplacements chimiques du ^{31}P de composés diamagnétiques. On ne peut malheureusement pas se baser sur le rapport P(1)/P(2) qui est égale à 1, pour attribuer ces deux signaux. Le rapport d'intensité expérimental obtenu pour ces deux signaux incluant leurs bandes de rotation est de 0.55/0.45, ce qui est proche de la valeur théorique. On a donc proposé une attribution basée sur le mécanisme de transfert de spin développé pour les oxydes de métaux de transition lamellaires [10]. Les environnements des sites de P(1) et de P(2) sont montrés à la [figure A-I-9b](#) (les ions sodium ne sont pas représentés). Le tétraèdre P(1) O_4 partage une arête avec un octaèdre Fe(2) O_6 formant ainsi une interaction Fe-O-P à 90° avec Fe(2) (O(12), O(14) et P(1) situés dans un même plan). Un fort transfert de spin est alors possible, car l'orbitale t_{2g} des ions Fe^{3+} pointe vers l'arête commune des polyèdres, ce qui peut engendrer un recouvrement direct avec l'orbital 3s de P. Le site P(2) en revanche, ne présente aucun partage d'arête (pas d'interaction Fe-O-P à 90°) ni de partage de sommet (pas d'interaction Fe-O-P à 180°). On a, en conséquence, proposé d'attribuer le signal à + 7480 ppm au site P(1) et celui à + 6342 ppm au site P(2). Cependant, des calculs *ab initio* seraient recommandés pour confirmer cette attribution des signaux.



*Figure A-I-9 : (a) Le spectre RMN du ^{31}P de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ enregistré avec une vitesse de rotation de 30 kHz et sous un champ magnétique de 2.35 T. Les deux positions isotropes des sites P(1) et P(2) y sont présentées. Les bandes de rotation de P(1) et P(2) sont indiquées respectivement par # et *. (b) Environnement locaux des sites cristallographiques P(1) et P(2) dans $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ déduits de l'affinement Rietveld du DRX. (Les ions sodium ne sont pas représentés).*

A-I-5- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

L'analyse par spectroscopie Mössbauer a été effectuée sur un échantillon de poudre de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Le spectre obtenu à température ambiante est formé de 2 doublets quadrupolaires. L'ajustement des spectres calculé et expérimental a été effectué en utilisant un profil de raie Lorentzien. Comme indiqué sur la [figure A-I-10a](#), deux doublets ont été requis pour l'ajustement du spectre calculé à celui expérimental. Les paramètres hyperfins obtenus par cet affinement : le déplacement isomérique (δ), l'éclatement quadrupolaire (Δ) et la largeur à mi-hauteur (Γ) sont donnés dans le [tableau A-I-4](#). La faible différence entre les deux déplacements isomériques confirme la présence de deux sites octaédriques de fer trivalent différents Fe(1) et Fe(2) ([figure A-I-10b](#)). L'attribution des pics a été faite en comparant le rapport Fe(1)/Fe(2) de $\frac{1}{2}$ obtenu par spectroscopie Mössbauer avec la structure cristallographique. La comparaison des déplacements isomériques obtenus pour les deux sites de fer montre que les liaisons Fe-O du site Fe(1) ($\delta = 0.409$ mm/s) sont légèrement plus covalentes que celles du site Fe(2) ($\delta = 0.413$ mm/s). Ce résultat est en accord avec l'étude structurale qui indique une distance moyenne Fe-O de 2.014 Å pour le site Fe(1) et de 2.026 Å pour le site Fe(2) (voir [tableau A-I-2](#)). L'éclatement quadrupolaire, obtenu après affinement du spectre Mössbauer, est dû à l'existence d'un gradient de champ électrique autour des sites de fer trivalent. D'un point de vue géométrique, le site octaédrique du Fe(2) qui partage, entre autres, une arête avec un tétraèdre $\text{P}(1)\text{O}_4$ est plus distordu que l'octaèdre $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ qui ne partage que des sommets avec les tétraèdres PO_4 ([figure A-I-10b](#)). En conséquence, on s'attendait à un éclatement quadrupolaire plus grand pour Fe(2) que pour Fe(1). Étonnamment, le site Fe(2) est celui qui présente le plus petit éclatement quadrupolaire et ainsi le plus petit gradient de champ électrique. Ceci permet de souligner le rôle important que joue la seconde sphère de coordination dans la valeur du gradient de champ électrique dans les sites de fer.

Tableau A-I- 4 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement du spectre Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ enregistré à température ambiante.

Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
Fe(1)	0.409(5)	1.153(5)	0.294(4)	36	Fe^{3+} [Oh]
Fe(2)	0.413(3)	0.315(3)	0.336(3)	64	Fe^{3+} [Oh]

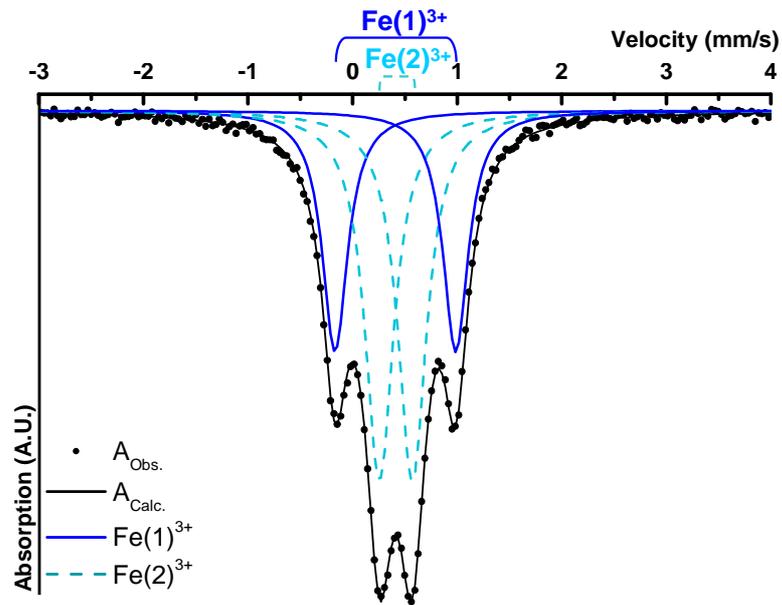


Figure A-I-10a : Spectre Mössbauer expérimental de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ enregistré à température ambiante ajusté avec les doublets quadripolaires Lorentzien associés aux Fe(1) et Fe(2).

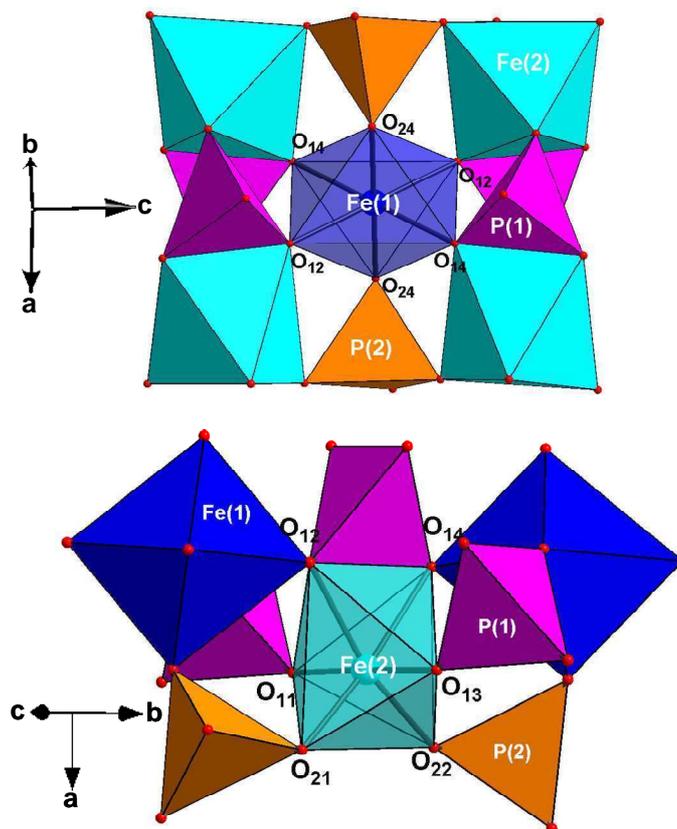


Figure A-I-10b : Environnements locaux des sites cristallographiques Fe(1) et Fe(2) dans $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ déduits de l'affinement Rietveld du DRX.

A-I-6- Conclusion

La phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ a été synthétisée sous forme de poudre pure par réaction à l'état solide et finement caractérisée. Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld sont en bon accord avec ceux obtenus de la résolution structurale sur monocristal. Néanmoins, l'affinement des données de diffraction des rayons X a révélé l'existence d'effets de taille et de microcontraintes anisotropes respectivement le long de la direction a de l'empilement des feuillets et le long de l'axe b . Ces effets de microstructures n'ont pas été compris en tenant compte de la structure cristallographique. L'environnement local des cations Na, P et Fe a été étudié par spectroscopies RMN MAS et Mössbauer.

Références

- [1] T. Roisnel, J. R.-C. *Materials Science Forum* **2001**, 378-381, 118–123.
- [2] Lajmi, B.; Hidouri, M.; Rzeigui, M.; Ben Amara, M. *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 2407–2416.
- [3] Bail, A. L.; Duroy, H.; Fourquet, J. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447 – 452.
- [4] Williamson, G.; Hall, W. *Acta Metallurgica* **1953**, 1, 22 – 31.
- [5] Ungár, T. *Scr. Mater.* **2004**, 51, 777 – 781, Viewpoint set no. 35. Metals and alloys with a structural scale from the micrometer to the atomic dimensions.
- [6] de Keijser, T.; Mittemeijer, E. J.; Rozendaal, H. C. F. *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, 16, 309–316.
- [7] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79–83.
- [8] Stephens, P. W. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 281–289.
- [9] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Calvé, S. L.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 70–76.
- [10] Carlier, D.; Menetrier, M.; Grey, C. P.; Delmas, C.; Ceder, G. *Physical Review B* **2003**, 67, 174103.
- [11] Massiot, D.; Müller, D.; Hübert, T.; Schneider, M.; Kentgens, A. P. M.; Coté, B.; Coutures, J. P.; Gessner, W. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1995**, 5, 175 – 180.
- [12] Siegel, R.; Hirschinger, J.; Carlier, D.; Menetrier, M.; Delmas, C. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2003**, 23, 243–262.

Chapitre A-II

Chapitre A-II : Etude des propriétés électrochimiques de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium et dans une batterie au lithium

A-II-1- Propriétés électrochimiques des batteries au sodium.....	58
A-II-1-a- Caractérisation des phases intercalées au sodium par diffraction ex-situ et in-situ des rayons X.....	60
A-II-1-b- Caractérisation des phases intercalées au sodium par spectroscopie Mössbauer	63
A-II-2- Propriétés électrochimiques des batteries au lithium.....	66
A-II-2-a- Caractérisation des phases intercalées au lithium par diffraction ex-situ et in-situ des rayons-X	69
A-II-2-b- Caractérisation des phases intercalées au lithium par spectroscopie Mössbauer	71
A-II-3- Optimisation de la taille de particule.....	74
A-II-4- Conclusion.....	78

Les performances d'un matériau d'intercalation dépendent de propriétés comme la structure cristalline, la taille des cristallites et la morphologie de la poudre qui en retour dépendent de la méthode de synthèse. Dans ce chapitre, seront présentées les propriétés électrochimiques de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans des batteries au sodium ou au lithium. L'évolution structurale de cette phase pendant le premier cycle électrochimique a été suivie par diffraction des rayons X (*in-situ* et *ex-situ*) et par spectroscopie Mössbauer. Une tentative d'optimisation des performances de cyclage de ce matériau en tant qu'électrode positive dans des batteries au lithium a été effectuée par la réduction des tailles de particules.

A-II-1- Propriétés électrochimiques des batteries au sodium

Les tests électrochimiques ont été effectués à température ambiante et en mode galvanostatique. Les mesures d'O.C.V. (Open Circuit Voltage) ont consisté à faire une heure de décharge à un régime de C/100 suivie d'une période de circuit ouvert avec un critère de stabilité $\Delta V/\Delta t = 1\text{mV/h}$.

Le composé $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ a été étudié en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium. La desintercalation des ions sodium de la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ qui s'associerait à l'oxydation des ions Fe^{3+} en ions Fe^{4+} , n'est pas possible dans le domaine de stabilité de l'électrolyte utilisé (jusqu'à 4.5 V vs. Li^+/Li). Les batteries sont donc déchargées initialement afin d'insérer les ions alcalins, puis chargées. La [figure A-II-1](#) montre la courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ utilisé en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium ainsi que la courbe OCV enregistrée pendant la 1^{ère} décharge. Environ 1.8 ions Na^+ par unité formulaire ont pu être réversiblement insérés dans la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ dans un domaine de potentiel qui varie entre 2.55 V et 2 V ([figure A-II-1a](#)), indiquant ainsi une bonne réversibilité du processus de cyclage. Il est à noter que la capacité obtenue n'est pas parfaitement reproductible. Par exemple, en mode galvanostatique nous obtenons pendant la décharge une capacité d'environ 80 mAh/g à 2 V ([figure A-II-1a](#)) alors qu'en mode OCV et au même potentiel nous obtenons une capacité d'environ 60 mAh/g ([figure A-II-1b](#)).

Pendant la décharge, le potentiel décroît doucement jusqu'à atteindre le potentiel 2.4 V ensuite chute jusqu'à 2 V. Les profils de la charge et de la décharge sont similaires et sont caractérisés par deux pseudo-plateaux distincts et réversibles à 2.4 V et 2.19 V vs. Na^+/Na (voir courbe de dérivée). Les mesures par OCV ont montré clairement qu'il n'existe pas de réel plateau de potentiel dans le domaine de potentiel 2.55 V – 1.5 V ([figure A-II-1b](#)) indiquant ainsi que les processus d'intercalation et de désintercalation des ions Na^+ n'induisent pas de fortes modifications de la structure.

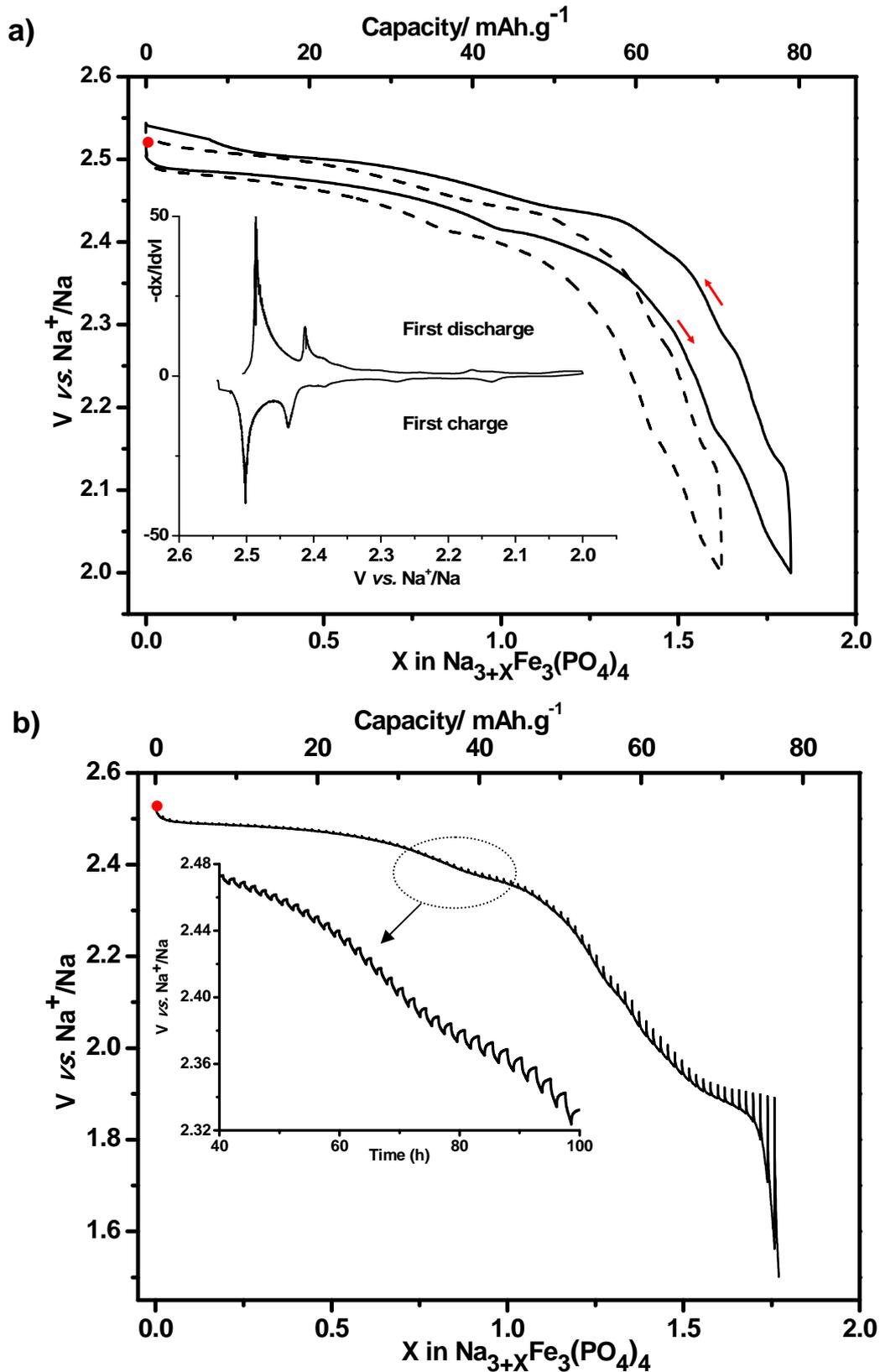


Figure A-II-1: (a) Courbes de charge et décharge galvanostatiques obtenues pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans une batterie au Na dans le domaine de potentiel 2-2.55V et à température ambiante. Le 2^{ème} cycle est tracé en pointillé. (b) OCV de la 1^{ère} décharge de la batterie Na/ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ à un régime de C/100 et un critère de stabilité de 1mV/h.

A-II-1-a- Caractérisation des phases intercalées au sodium par diffraction *ex-situ* et *in-situ* des rayons X

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, les électrodes positives ont été retirées après cyclage des batteries dans une boîte sèche, lavées avec du DMC et séchées sous vide. Pour les mesures de diffraction des rayons X *ex situ*, les électrodes ont été placées dans des porte-échantillons sous argon. Pour les études de diffraction *in situ* des rayons X, une cellule spéciale a été conçue au laboratoire dotée d'une fenêtre en Béryllium. Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre PANalytical X'pert Pro avec une radiation Co K α connecté à un banc de test VMP qui fonctionne en mode galvanostatique. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés *operando* à température ambiante entre 9 et 58° (2 θ) avec un pas de 0.0167° (2 θ), toutes les 2 heures pour la batterie au sodium (~ 0.03 ions Na⁺ insérés) et toutes les 4 heures pour la batterie au lithium (~ 0.04 ions Li⁺ insérés).

Afin d'étudier les changements structuraux de Na₃Fe₃(PO₄)₄ se produisant durant l'intercalation/désintercalation des ions sodium, une étude par diffraction *ex situ* des rayons X a été effectuée sur les électrodes positives récupérées après la 1^{ère} décharge à 1.5 V et après la fin du 1^{er} cycle: décharge ensuite charge de retour à x = 0. Les diffractogrammes des rayons X (DRX) sont présentés sur la [figure A-II-2](#). Comme toutes les raies peuvent être indexées avec le groupe d'espace C2/c, on peut en déduire que la structure de Na₃Fe₃(PO₄)₄ est maintenue durant le cyclage. Dans le [tableau A-II-1](#) sont regroupés les paramètres de maille des trois phases, obtenus après affinement des DRX par la méthode de Le Bail. Le DRX de la phase obtenue à la fin du 1^{er} cycle (décharge ensuite charge) est similaire à celui du matériau de départ avec des paramètres de maille similaires indiquant ainsi une bonne réversibilité du processus d'intercalation/désintercalation.

Le DRX de la phase obtenue à la fin de la 1^{ère} décharge Na_{4,6}Fe₃(PO₄)₄ présente un élargissement des raies de diffraction qui pourrait être dû à un désordre structural et présente aussi un paramètre de maille *a* plus grand (direction perpendiculaire aux couches) comme indiqué par le déplacement des raies (200) vers les bas angles. Cette augmentation durant la décharge était attendue vue que des ions Na⁺ supplémentaires sont intercalés dans la structure et que simultanément des ions Fe(III) sont réduits en ions Fe(II) plus gros.

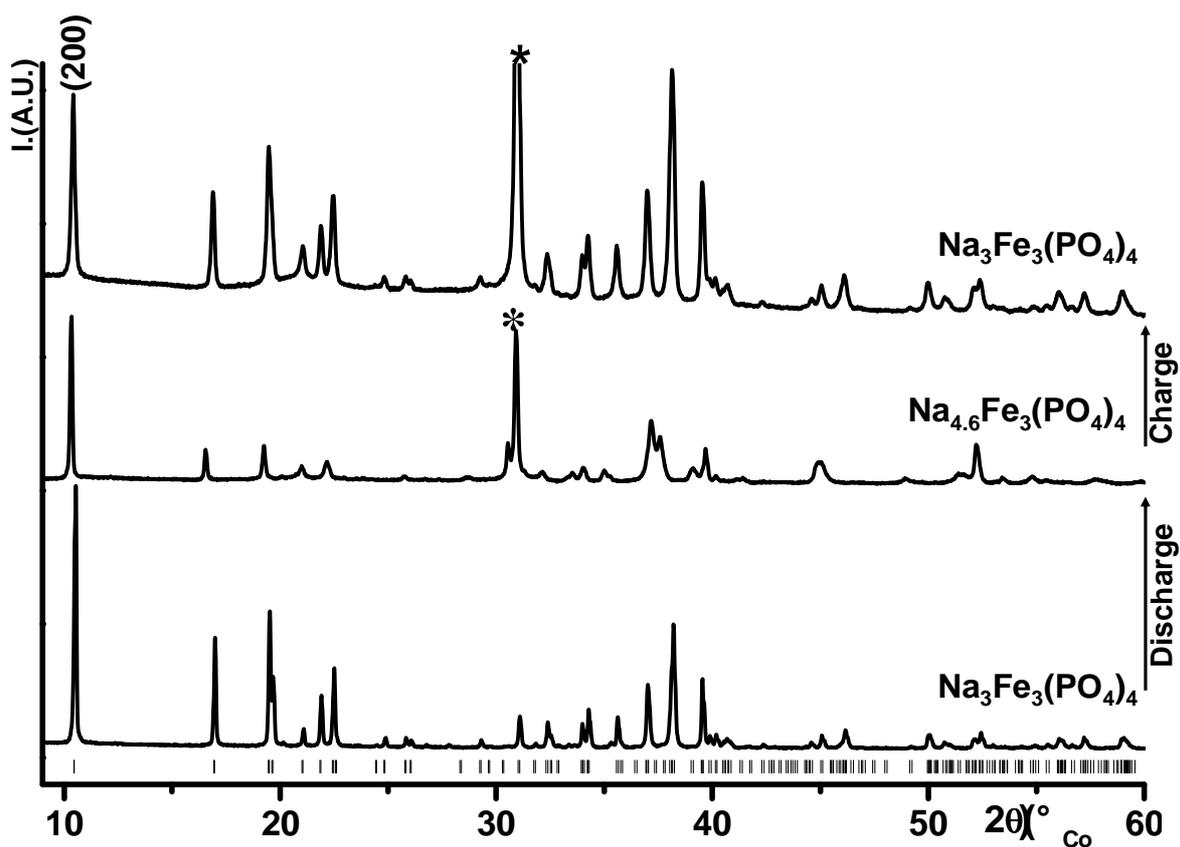
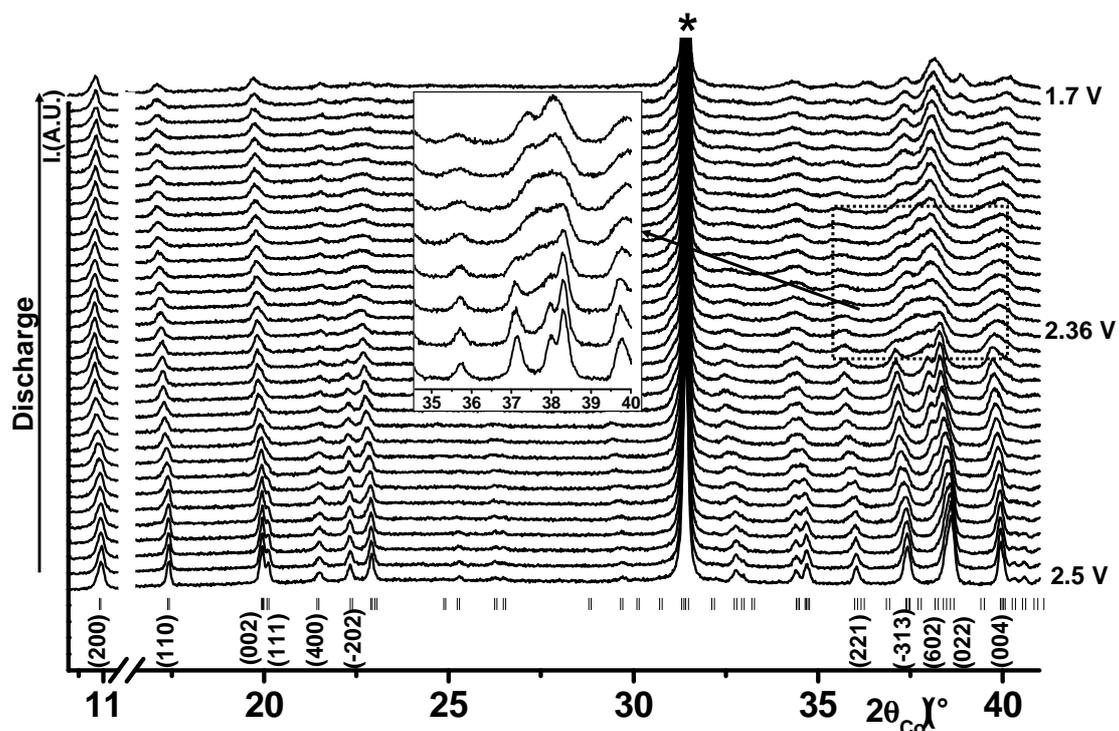


Figure A-II-2: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés ex-situ du matériau de départ ainsi que les électrodes récupérées à la fin de la 1^{ère} décharge et à la fin du 1^{er} cycle. (* = pic de diffraction du graphite).

Tableau A-II-1: Paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode de Le Bail des DRX de la phase de départ et des électrodes récupérées après la fin de la décharge et après la fin du 1^{er} cycle.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	19.6494(3)	6.3924(1)	10.5969(2)	91.776(1)	1330.41(4)
Fin de décharge: $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	19.747(2)	6.508(1)	10.718(1)	91.516(3)	1377.14(5)
Fin du 1 ^{er} cycle: $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	9.643(1)	6.401(1)	10.582(2)	91.737(3)	1330.13(6)

La [figure A-II-3](#) présente les DRX enregistrés *in-situ* durant la 1^{ère} décharge pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ utilisé comme électrode positive dans une batterie au sodium. Les mesures *in-situ* montrent, comme les mesures *ex-situ*, que la structure est maintenue lors de l'insertion des ions sodium. Le déplacement de quelques pics de Bragg et le changement de leur intensité montrent néanmoins quelques modifications des paramètres de maille et un réarrangement des atomes dans la structure. L'évolution des DRX ne varie pas uniformément en fonction de la quantité des ions Na^+ intercalés. En plus, un net changement du profil des raies de diffraction est observé à environ ~ 2.36 V (*vs.* Na^+/Na) ([figure A-II-3](#)) là où le potentiel chute : i) la raie (200) qui, depuis le début de la décharge n'a cessé de se déplacer vers les bas angles 2θ , indiquant ainsi une augmentation du paramètre de maille a , ne bouge presque plus pour $V < 2.36$ V ; ii) si on observe le domaine angulaire $35^\circ < 2\theta < 42^\circ$, on remarque que le profil des raies reste le même jusqu'à ~ 2.36 V (seul le déplacement de quelques raies dû à l'évolution des paramètres de maille est observé) puis les raies subissent un fort élargissement probablement dû à un désordre structural. En se basant sur les résultats des mesures de diffraction *in-situ* et *ex-situ*, on peut en conclure que les processus d'intercalation et de desintercalation des ions sodium dans la structure se produisent selon un comportement monophasé avec cependant la présence de désordre cationique pour les phases plus riches en sodium. Néanmoins, la nature des sites occupés par les ions Na^+ intercalés n'est pas encore déterminée.



[Figure A-II-3](#) : Mesures par diffraction *in-situ* des rayons X de l'électrode positive au cours de la 1^{ère} décharge d'une batterie $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

A-II-1-b-Caractérisation des phases intercalées au sodium par spectroscopie Mössbauer

Les mesures *ex-situ* des spectres de Mössbauer ^{57}Fe ont été effectuées, à température ambiante, sur les électrodes positives récupérées après la décharge à $V = 1.5 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ et après la fin du 1^{er} cycle (décharge suivie d'une charge). Les électrodes sont placées sous une atmosphère d'argon dans des portes échantillons étanches et transparents aux rayons γ . Pour que notre analyse soit bien quantitative, il a été nécessaire d'évaluer la valeur du facteur de Lamb-Mössbauer (f) (ou facteur sans recul) de chaque type d'ion de fer. Ainsi, des mesures à basse température ($T = 40.5 \text{ K}$) ont confirmé que tous les types d'ions de fer possèdent des facteurs f similaires. Les spectres ont été ajustés avec la méthode des moindres carrés avec des raies de profils de raies Lorentziens.

Tous les spectres ont été enregistrés dans un large domaine de vitesse (-10 mm/s ; $+10 \text{ mm/s}$) afin de confirmer l'absence d'impuretés magnétiques, et plus particulièrement $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui est magnétique à température ambiante. La [figure A-II-4](#) présente les spectres (expérimentaux et calculés) du matériau de départ, de l'électrode récupérée à la fin de la 1^{ère} décharge ($V = 1.5 \text{ V}$) $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle de retour à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Les paramètres Mössbauer caractéristiques obtenus après affinement : le déplacement isomérique (δ), l'éclatement quadripolaire (Δ) et la largeur à mi-hauteur (Γ), sont donnés dans le [tableau A-II-2](#). Le spectre Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ possède deux doublets ([figure A-II-4a](#)) attribués à deux différents sites cristallographiques d'ions de fer trivalent Haut-Spin situés dans un environnement oxygéné octaédrique (voir discussion chapitre A-I). Le spectre Mössbauer du matériau récupéré à la fin de la décharge $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, montre l'apparition de deux nouveaux signaux à 1.2 et $1.15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ils ont été attribués à deux sites de fer divalent haut-spin situés dans un environnement octaédrique (voir [figure A-II-4b](#)). La quantité de Fe^{2+} déduite de l'affinement du spectre Mössbauer de l'électrode à la fin de la décharge ($\sim 45 \%$ de la surface totale) est légèrement plus faible que le taux attendu. En effet, ~ 1.6 ions Na^+ ont été intercalés électrochimiquement et en conséquence on s'attend à ce que 53% du Fe(III) de départ soit réduit en Fe(II) .

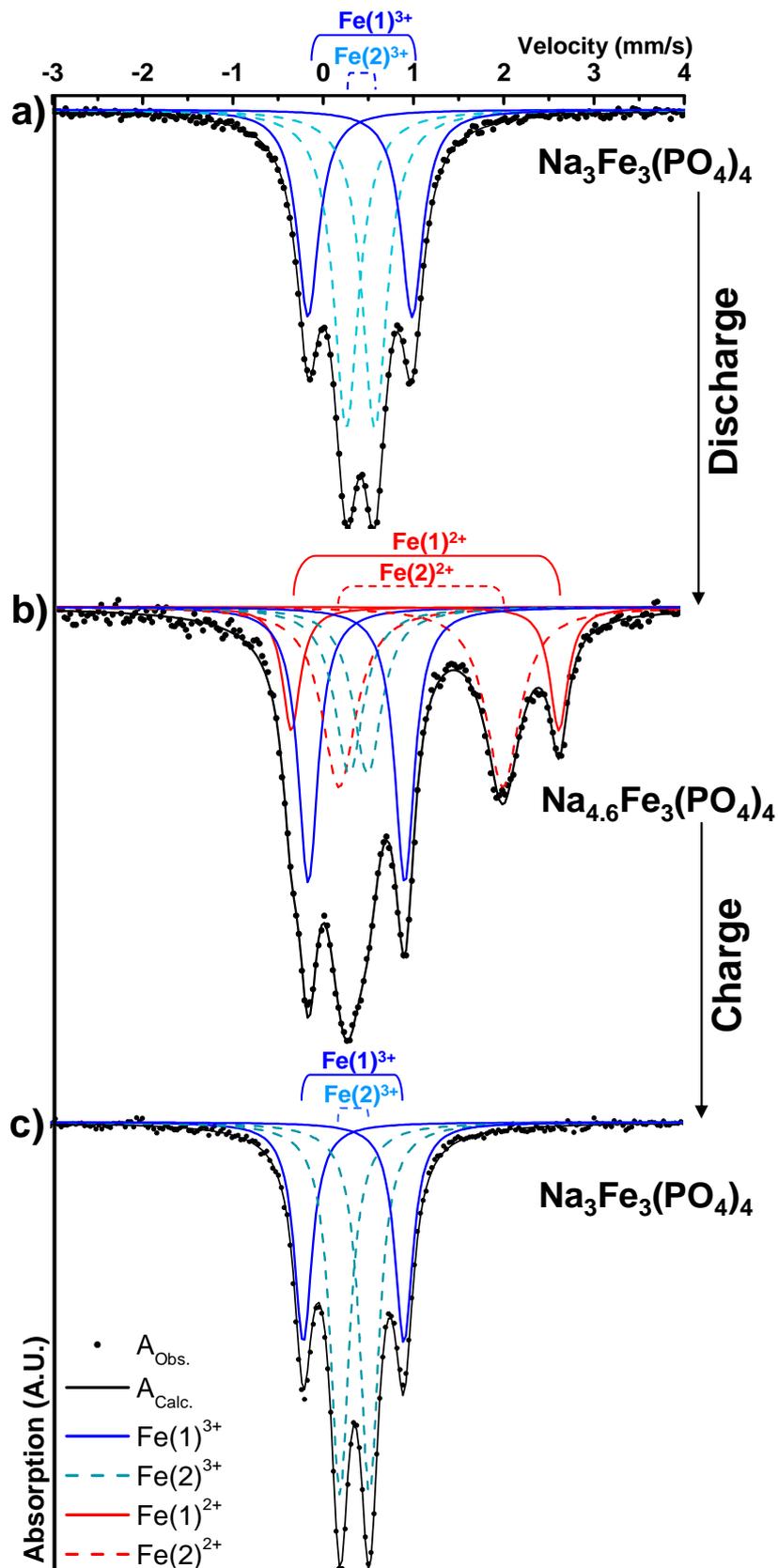


Figure A-II-4: Comparaison des spectres Mössbauer (expérimentaux et affinés) enregistrés à température ambiante du (a) matériau de départ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, de (b) $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et de (c) l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle de retour à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

Bien qu'on ait pris toutes les précautions nécessaires en manipulant ces électrodes qui sont instables à l'air de part le fait qu'elles sont obtenues à bas potentiels, l'origine de cette différence est jusqu'à maintenant non expliquée. Les deux autres signaux observés sont très similaires à ceux de la phase de départ et sont donc attribués aux ions Fe(III) restant localisés dans les sites Fe(1) et Fe(2). Le rapport d'occupation de ces sites de Fe(III) dans la phase $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est $\text{Fe}^{3+(1)}/\text{Fe}^{3+(2)} = 1.2$ alors qu'il est égal à 0.5 dans la phase de départ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Ceci semble indiquer que les ions $\text{Fe}^{3+(2)}$ sont préférentiellement réduits durant l'intercalation d'ions Na^+ dans la structure. Afin de maintenir l'électro-neutralité locale, les ions Na^+ supplémentaires doivent alors être localisés à proximité des sites Fe(2). En se basant sur l'occupation relative de chaque site, l'attribution des signaux des deux ions fer divalents a été effectuée comme suit : $\text{Fe}^{2+(2)}$ (Tableau A-II-2) est situé dans le même site que $\text{Fe}^{3+(2)}$, *i.e.*, le site 8f et $\text{Fe}^{2+(1)}$ est situé dans le même site que $\text{Fe}^{3+(1)}$, *i.e.*, le site 4d (voir Tableau A-II-2). Le spectre Mössbauer de l'électrode récupérée après un cycle complet (décharge/charge) et de retour à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est très similaire à celui du matériau de départ, ce qui confirme la bonne réversibilité du processus de cyclage (figure A-II-4a et c).

Tableau A-II-2 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement des spectres Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et des électrodes récupérées à la fin de la 1^{ère} décharge $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et à la fin du 1^{er} cycle de retour à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	0.409(5)	1.153(5)	0.294(4)	36(1)	$\text{Fe}^{3+(1)}[\text{O}_h]$
	0.413(3)	0.315(3)	0.336(3)	64(1)	$\text{Fe}^{3+(2)}[\text{O}_h]$
Fin de décharge $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	0.41(1)	1.10(1)	0.274(7)	30(5)	$\text{Fe}^{3+(1)}[\text{O}_h]$
	0.44(2)	0.21(2)	0.40(2)	25(5)	$\text{Fe}^{3+(2)}[\text{O}_h]$
	1.20(2)	3.05(2)	0.25(1)	12(5)	$\text{Fe}^{2+(1)}[\text{O}_h]$
	1.15(2)	1.87(2)	0.47(1)	33(5)	$\text{Fe}^{2+(2)}[\text{O}_h]$
Fin de charge $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	0.403(6)	1.132(6)	0.245(4)	36(3)	$\text{Fe}^{3+(1)}[\text{O}_h]$
	0.415(4)	0.332(4)	0.258(2)	64(3)	$\text{Fe}^{3+(2)}[\text{O}_h]$

A-II-2-Propriétés électrochimiques des batteries au lithium

La courbe du cyclage galvanostatique et celle de l'OCV obtenues pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ utilisé en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium sont représentées à la [figure A-II-5](#). Plus de 1.9 ions Li^+ par unité formulaire peuvent être intercalés et seulement 1.7 ions Li^+ peuvent être désintercalés entre 4.5 V et 2 V *vs.* Li^+/Li ([figure A-II-5a](#)) avec un potentiel moyen d'environ ~ 2.8 V beaucoup plus faible que celui observé pour l'olivine LiFePO_4 (~ 3.5 V *vs.* Li^+/Li [3]) pour le même couple redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

La courbe de décharge commence directement avec une chute de potentiel jusqu'à 2.65 V *vs.* Li^+/Li suivie d'un potentiel constant qui s'étend sur un large domaine de composition en lithium jusqu'à $x = 1.0$ Li^+ puis chute graduellement jusqu'à 2 V. Les allures des courbes en charge et en décharge sont similaires. La courbe enregistrée en mode OCV de la décharge de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, et représentée à la [figure A-II-5b](#), montre qu'il n'y a pas de réel plateau le long de la décharge mais plutôt une diminution graduelle du potentiel avec l'insertion du Li^+ . Toutefois, selon ces mesures, on ne peut pas exclure la présence d'un plateau sur un domaine restreint de composition en lithium surtout en début de décharge. Durant le 2^{ème} cycle, on observe un profil de charge et de décharge similaire à ceux observés durant le 1^{er} cycle, ce qui indique une bonne réversibilité du processus de cyclage. On aurait pu s'attendre à avoir une courbe de cyclage différente pour le 2^{ème} cycle si les ions Na^+ étaient désintercalés pendant la 1^{ère} charge au lieu des ions Li^+ .

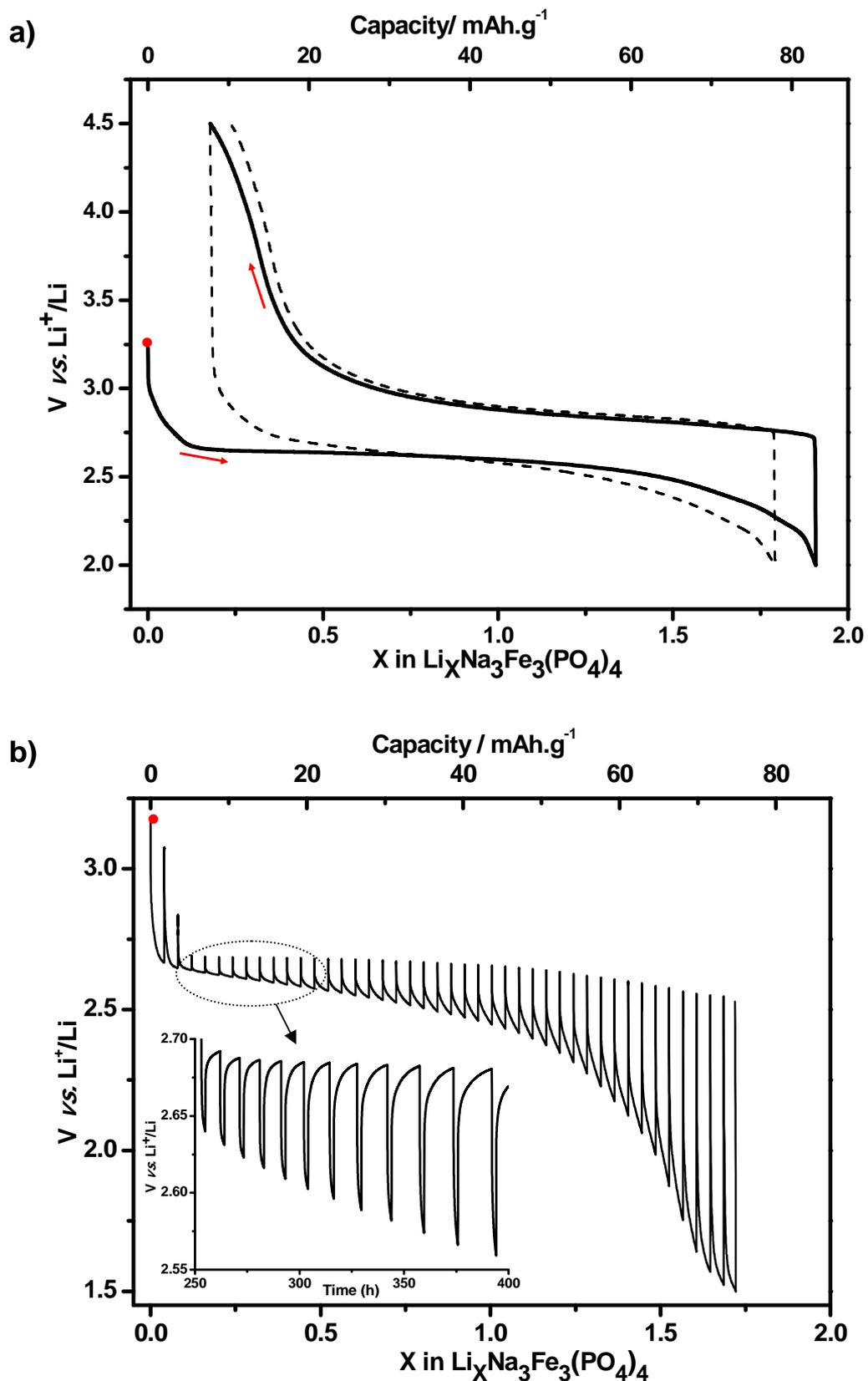


Figure A-II-5: (a) Courbes de charge et décharge galvanostatiques obtenues pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans une batterie au Li dans le domaine de potentiel 2- 4.5V et à température ambiante. Le 2^{ème} cycle est tracé en pointillé.

(b) Courbe OCV de la 1^{ère} décharge de la batterie $\text{Li}/\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ à un régime de C/100 et un critère de stabilité de 1mV/h.

Sur la [figure A-II-6](#) sont superposées deux courbes de cyclage de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode dans une batterie au lithium (trait noir) et dans une batterie au sodium (trait rouge). On notera que les allures des courbes des deux premières décharges sont similaires. Cependant, on remarque que les batteries au sodium présentent une faible polarisation d'environ 0.03 V pour un régime de C/100 alors que les batteries au lithium présentent pour le même régime de cyclage une polarisation plus élevée. Puisque la conductivité électronique des électrodes au Na et celles au Li doivent être similaires, on suppose que les matériaux d'électrodes intercalés au sodium présentent une meilleure conductivité ionique comparée à celle des matériaux d'électrodes au lithium. Les capacités obtenues dans les batteries au lithium et au sodium sont faibles d'environ 80 mAh/g par rapport à la capacité théorique de ce matériau 130 mAh/g, une amélioration des propriétés électrochimiques est possible à travers une optimisation des électrodes, on présentera ultérieurement le comportement électrochimique de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparée par voie hydrothermale et présentant des particules de plus petites tailles.

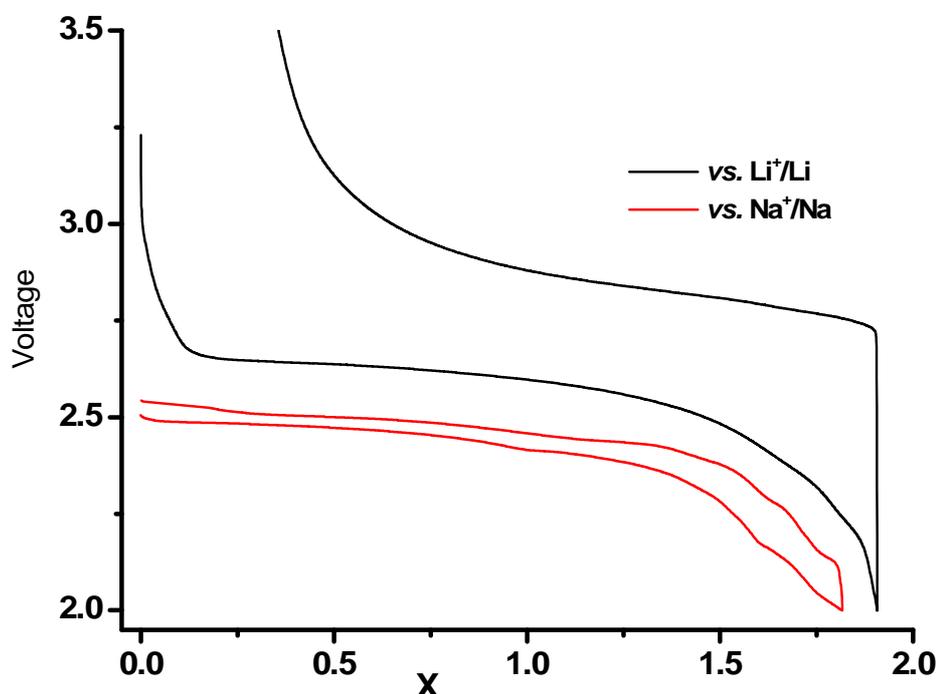


Figure A-II-6: Superposition des courbes de cyclage de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium (trait noir) et dans une batterie au sodium (trait rouge). Les potentiels sont donnés vs. Li^+/Li pour la batterie au lithium et vs. Na^+/Na pour la batterie au sodium.

A-II-2-a- Caractérisation des phases intercalées au lithium par diffraction *ex-situ* et *in-situ* des rayons-X

Des mesures par diffraction des rayons X *ex-situ* et *in-situ* ont été effectuées afin d'étudier les changements structuraux de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ au cours du cyclage dans une batterie au lithium. La [figure A-II-7](#) présente les DRX enregistrés *ex-situ* du matériau de départ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et des matériaux d'électrodes récupérés à 1.5 V après la 1^{ère} décharge ($\text{Li}_{1.9}\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$) et à 4.5 V la fin du 1^{er} cycle (vu que les ions Li^+ n'ont pas pu être tous désintercalés pendant la 1^{ère} charge allant jusqu'à 4.5 V donc la stoechiométrie du matériau initial n'est pas totalement retrouvée). La [figure A-II-8](#) présente les mesures de diffraction *in-situ* des rayons X effectuées sur l'électrode pendant l'intercalation des ions lithium durant la 1^{ère} décharge.

Similairement à la batterie au sodium, les DRX des électrodes s'indexent avec le groupe d'espace $C2/c$ de la phase de départ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ indiquant ainsi que la structure de départ est maintenue lors de l'intercalation et la désintercalation des ions Li^+ et que le processus est quasiment réversible. L'ensemble des mesures par diffraction des rayons X *ex-situ* et *in-situ* révèle que, contrairement à l'intercalation du sodium, l'intercalation du lithium n'entraîne pas de déplacement significatif des pics de Bragg mais plutôt un fort élargissement des raies caractérisé par une dissymétrie discernable. Par exemple, pour les raies (200) et (110) au cours de la décharge enregistrée *in-situ* (voir zone élargie sur [figure A-II-8](#)) : la raie (200) s'élargit du côté des grands angles 2θ alors que la raie (110) s'élargit du côté des bas angles 2θ . Cette dissymétrie de l'élargissement des raies pourrait être due à la formation d'un désordre structural durant l'intercalation des ions Li^+ .

Le DRX enregistré *ex-situ* de l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle ([figure A-II-7](#)) présente des pics de diffraction moins large que ceux observés pour $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, indiquant ainsi que la structure du matériau d'électrode se réorganise quand les ions Li^+ intercalés sont retirés (et les ions Fe^{2+} sont oxydés). Les sites occupés par les ions Na^+/Li^+ intercalés électrochimiquement n'ont pas été identifiés jusqu'à présent.

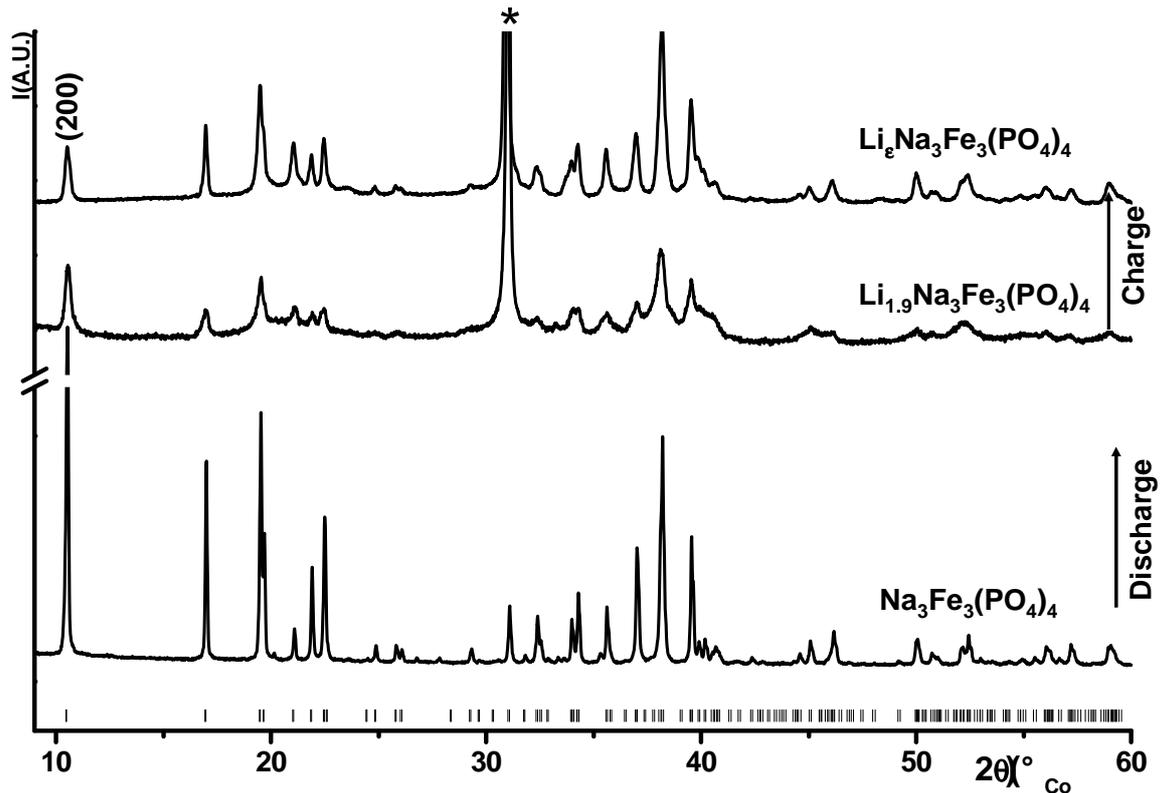


Figure A-II-7: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés ex-situ du matériau de départ ainsi que les électrodes récupérées à la fin de la 1^{ère} décharge et à la fin du 1^{er} cycle. (* = pic de diffraction du graphite).

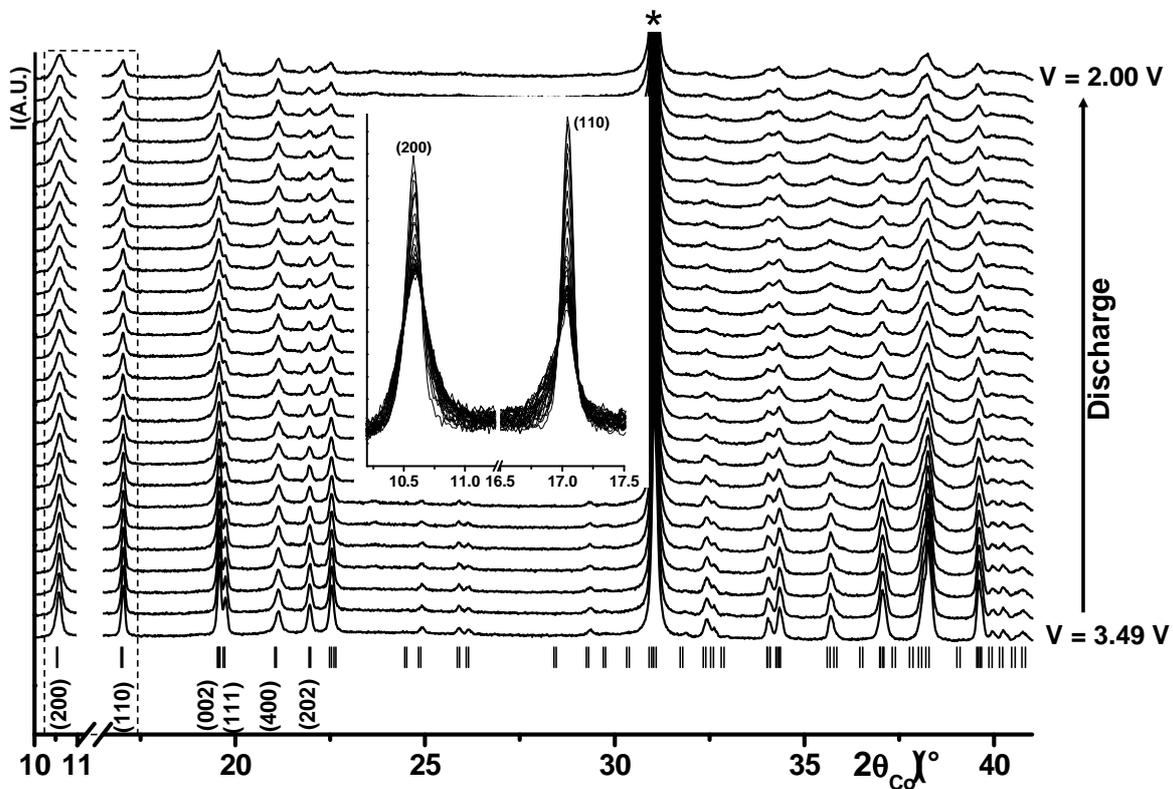


Figure A-II-8 : Mesures par diffraction des rayons X in-situ de l'électrode positive au cours de la 1^{ère} décharge d'une batterie Li/Na₃Fe₃(PO₄)₄.

A-II-2-b- Caractérisation des phases intercalées au lithium par spectroscopie Mössbauer

Une étude par spectroscopie Mössbauer a été effectuée afin d'étudier l'état d'oxydation et l'environnement des ions de fer impliqués dans le processus électrochimique et ce à différentes étapes du cyclage. La [figure A-II-9](#) montre la superposition des spectres Mössbauer du matériau de départ, de l'électrode à la fin de la décharge et l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle (décharge ensuite charge). Le spectre Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ([figure A-II-9a](#)) présente donc deux doublets correspondants aux deux ions fer trivalent Fe(1) et Fe(2) haut-spin en sites octaédriques.

Le spectre Mössbauer de l'électrode récupérée à la fin de la 1^{ère} décharge (à 1.5 V), révèle la présence de deux signaux supplémentaires ([figure A-II-9b](#)) attribués à deux Fe(II) haut-spin dans des sites octaédriques, ce qui est en accord avec la réduction partielle des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} due à l'intercalation électrochimique de 1.9 ions Li^+ dans la structure. Cependant, la quantité totale de Fe(II) observée (~ 46 %) dans $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est plus faible que celle attendue pour l'intercalation de 1.9 ions Li^+ (~ 63 %). Comme pour l'étude des électrodes au sodium, toutes les précautions ont été prise au cours de la manipulation de ces électrodes. L'origine de cette différence de taux de Fe(II) reste inexplicée. Afin de conserver le rapport des taux d'occupation $\{\text{Fe}^{3+}(1) + \text{Fe}^{2+}(1)\}/\{\text{Fe}^{3+}(2) + \text{Fe}^{2+}(2)\}$ de chaque site égal à la valeur initiale qui est 0.5, on a attribué le site $\text{Fe}^{2+}(1)$ au site $4d$ et le site $\text{Fe}^{2+}(2)$ au site $8f$ (voir [Tableau A-II-3](#)). Durant la 1^{ère} décharge de la batterie, on remarque que les ions Fe(III) dans les sites Fe(1) et Fe(2) sont réduits de façon équivalente puisque les rapports $\text{Fe}^{3+}(1)/\text{Fe}^{3+}(2)$ et $\text{Fe}^{2+}(1)/\text{Fe}^{2+}(2)$ sont proches de 0.5. Les choses sont différentes dans le cas des batteries au sodium, la spectroscopie Mössbauer a montré que les ions $\text{Fe}^{3+}(2)$ étaient préférentiellement réduits durant la 1^{ère} décharge indiquant ainsi que les ions Na^+ supplémentaires étaient localisés à proximité de ce fer. De plus, les paramètres affinés des deux sites de Fe(II) dans $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ sont différents de ceux obtenus à partir du spectre de $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. On peut donc conclure que les ions lithium et sodium intercalés par voie électrochimique, respectivement dans une batterie au Li ou au Na, occupent des sites différents dans la structure.

Le spectre Mössbauer de l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle à 4.5 V (décharge ensuite charge) (figure A-II-9c) est presque identique à celui de la phase initiale (figure A-II-9a) sauf qu'il reste une petite quantité de Fe(II) difficile à quantifier. Ceci confirme la bonne réversibilité du cyclage et est en accord avec le fait que tous les ions Li⁺ ne peuvent pas être désintercalés en dessous de 4.5 V vs. Li⁺/Li. On combinant ces résultats avec l'allure de la courbe de cyclage et des diagrammes de diffraction *ex-situ* des rayons X, on pourrait supposer que pendant la charge ce sont les ions Li⁺ qui sont désintercalés de Li_{1.9}Na₃Fe₃(PO₄)₄ et non les ions Na⁺.

Tableau A-II-3 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement des spectres Mössbauer de Na₃Fe₃(PO₄)₄ et des électrodes récupérées à la fin de la 1^{ère} décharge Li_{1.9}Na₃Fe₃(PO₄)₄ et à la fin du 1^{er} cycle Li_εNa₃Fe₃(PO₄)₄.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
Na ₃ Fe ₃ (PO ₄) ₄	0.409(5)	1.153(5)	0.294(4)	36(1)	Fe ³⁺ (1)[O _h]
	0.413(3)	0.315(3)	0.336(3)	64(1)	Fe ³⁺ (2)[O _h]
End of discharge	0.42(2)	1.03(2)	0.31(2)	19(4)	Fe ³⁺ (1)[O _h]
Li _{1.9} Na ₃ Fe ₃ (PO ₄) ₄	0.42(2)	0.38(2)	0.38(1)	35(4)	Fe ³⁺ (2)[O _h]
	1.18(5)	2.80(5)	0.27(2)	12(4)	Fe ²⁺ (1)[O _h]
	1.08(5)	2.37(5)	0.58(3)	34(4)	Fe ²⁺ (2)[O _h]
End of cycle	0.400(6)	1.119(6)	0.275(5)	36(1)	Fe ³⁺ (1)[O _h]
Li _ε Na ₃ Fe ₃ (PO ₄) ₄	0.411(4)	0.308(4)	0.303(4)	64(1)	Fe ³⁺ (2)[O _h]

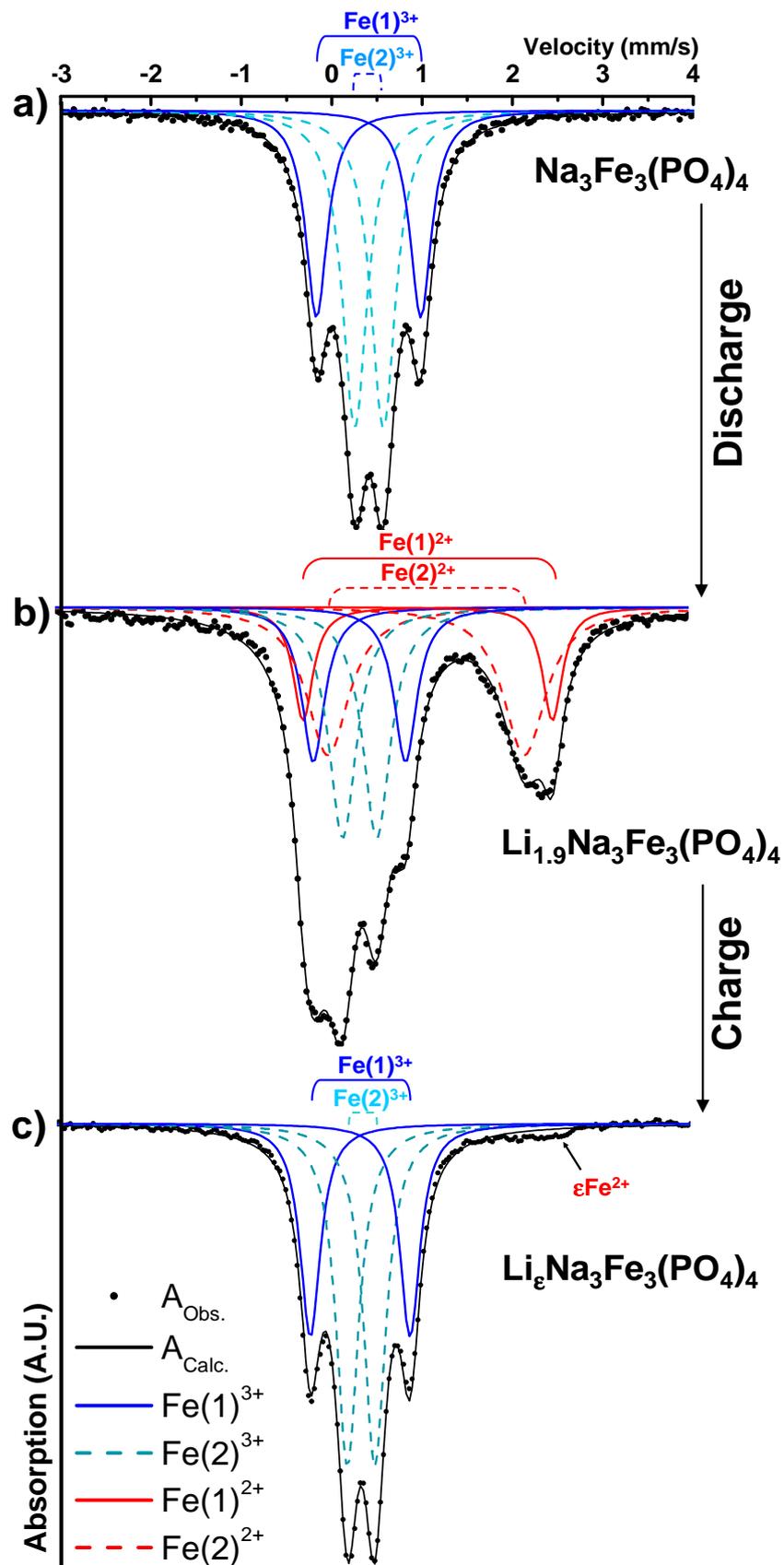


Figure A-II-9: Comparaison des spectres Mössbauer (expérimentaux et affinés) enregistrés à température ambiante du (a) matériau de départ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, de (b) $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et de (c) l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle de retour à $\text{Li}_\epsilon\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

A-II-3-Optimisation de la taille de particule

La morphologie de la poudre du matériau servant à la préparation d'une électrode positive est importante puisque des particules ayant des petites tailles peuvent favoriser le processus d'intercalation des ions sodium/lithium en diminuant la longueur de leur chemin de diffusion. On a donc essayé de réduire la taille des particules de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et ainsi d'améliorer ses performances électrochimiques. Plusieurs tentatives de synthèses visant à réduire la taille des particules ont été effectuées mais celle qui a conduit à une réelle diminution de la taille des grains est la synthèse en milieu hydrothermal. Cette méthode de synthèse est connue parce qu'elle présente, entre autres, des avantages en terme de procédé : on a souvent une faible température de synthèse, une bonne homogénéité chimique, pas d'étape de calcination et pas d'étape de broyage donc pas de pollution. Des quantités stœchiométriques des réactifs $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (96 %, Aldrich) et $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Aldrich) ont été ajoutées à 25 ml d'eau distillée et mélangées pendant 10 min avec un agitateur magnétique. La solution a été transférée dans une bombe en téflon et mise dans le four. Après plusieurs essais effectués en variant la température et la durée du traitement thermique, les conditions optimums de synthèse obtenues sont : une température de 200°C pendant 24 h. En effet, nous avons remarqué qu'une température inférieure à 200°C et/ou une durée de synthèse inférieure à 24 h, conduisent à la formation d'une poudre amorphe (non identifiable par diffraction des rayons X). Aucune amélioration n'est observée pour une durée de synthèse supérieure à 72 h.

A la fin de la réaction, le mélange a été refroidi et filtré; le précipité obtenu a été séché sous air dans une étuve à 80°C pendant une nuit. Une analyse thermique a confirmé que le composé obtenu n'était pas hydraté. La [figure A-II-10](#) montre le DRX de la phase préparée par voie hydrothermale qui confirme la formation de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Une faible quantité d'impureté de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été, cependant, détectée (indiquée sur la figure par les flèches). Le DRX de la phase obtenue par voie solide à haute température est donné en comparaison à la [figure A-II-10](#). Les pics de diffraction de la phase préparée par voie hydrothermale sont plus larges que ceux de la phase obtenue par réaction à l'état solide.

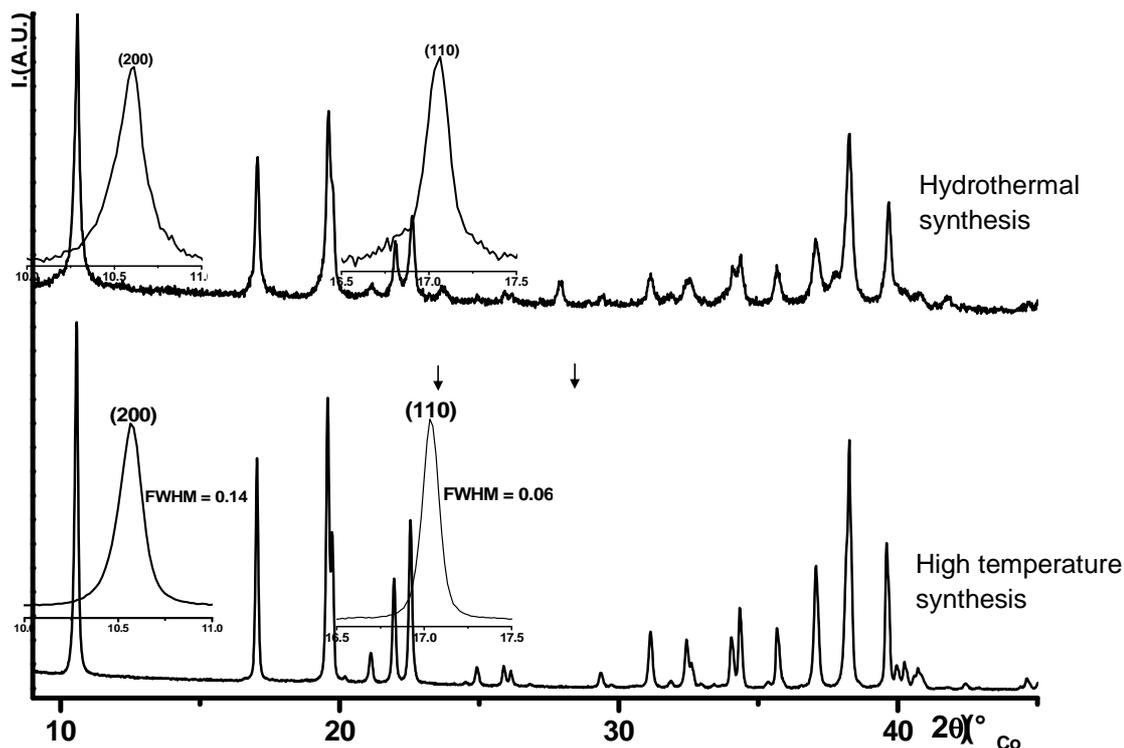


Figure A-II-10 : DRX des phases $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparées par réaction à l'état solide et par voie hydrothermale. Les flèches indiquent la présence d'une faible quantité d'impureté $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les deux préparations afin d'étudier la taille et la morphologie des particules. La phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparée par voie hydrothermale (figure A-II-11a) est constituée d'agrégats sphériques d'environ 20 μm formés de plaquettes très fines avec des épaisseurs variant entre 40 et 100 nm et des diamètres variant entre 300 et 600 nm. Bien que les agrégats soient plus gros que ceux de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparé par voie solide (figure A-II-11b), les particules primaires sont, elles, beaucoup plus petites (réaction à l'état solide avec des diamètres compris entre 1 et 1.5 μm et des épaisseurs comprises entre 200 et 400 nm). Cependant, les valeurs de la longueur de cohérence calculées à partir de la formule de Scherrer pour la raie (200) des deux diffractogrammes (voie hydrothermale et voie solide) sont assez proches (respectivement 50 nm et 87 nm). Ceci pourrait indiquer que le matériau obtenu par voie solide est en réalité constitué de très fine couches empilées suivant la direction a et ne présente donc pas une bonne cristallinité de la structure sur les 300 nm d'épaisseur. Vu que l'objectif de réduction de la taille des particules a été atteint, nous nous attendions donc à ce que les propriétés électrochimiques en soient améliorées. La figure A-II-12 montre les courbes de cyclage obtenues pour ce matériau utilisé en tant qu'électrode positive dans des batteries au sodium (figure A-II-12a) et au lithium (figure A-II-12b). Malgré une réelle différence dans la taille

des particules et la morphologie des agrégats, les courbes de cyclages électrochimiques des batteries au sodium et au lithium sont proches de celles obtenues pour les batteries avec $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparé par réaction à l'état solide : il n'y a pas d'amélioration significative de la capacité ni de la polarisation. Néanmoins, il est à noter que le profil de la courbe de cyclage de la batterie au lithium est plus pentu que celui obtenu avec le matériau préparé par voie solide. Une telle modification du profil du cyclage pourrait être due à un changement significatif de l'énergie de surface comme étudié par Van der Ven et al. [1]. Comme la réduction significative de la taille des particules dans la direction perpendiculaire aux plaquettes (direction correspondante au paramètre a) n'a pas conduit à une réelle amélioration du cyclage, nous supposons que ceci est la preuve de la diffusion des ions alcalins dans le plan (b,c) de l'espace inter-couche, et que les tunnels représentés à la [figure A-I-5b](#) ne faisant alors pas partie du chemin de diffusion.

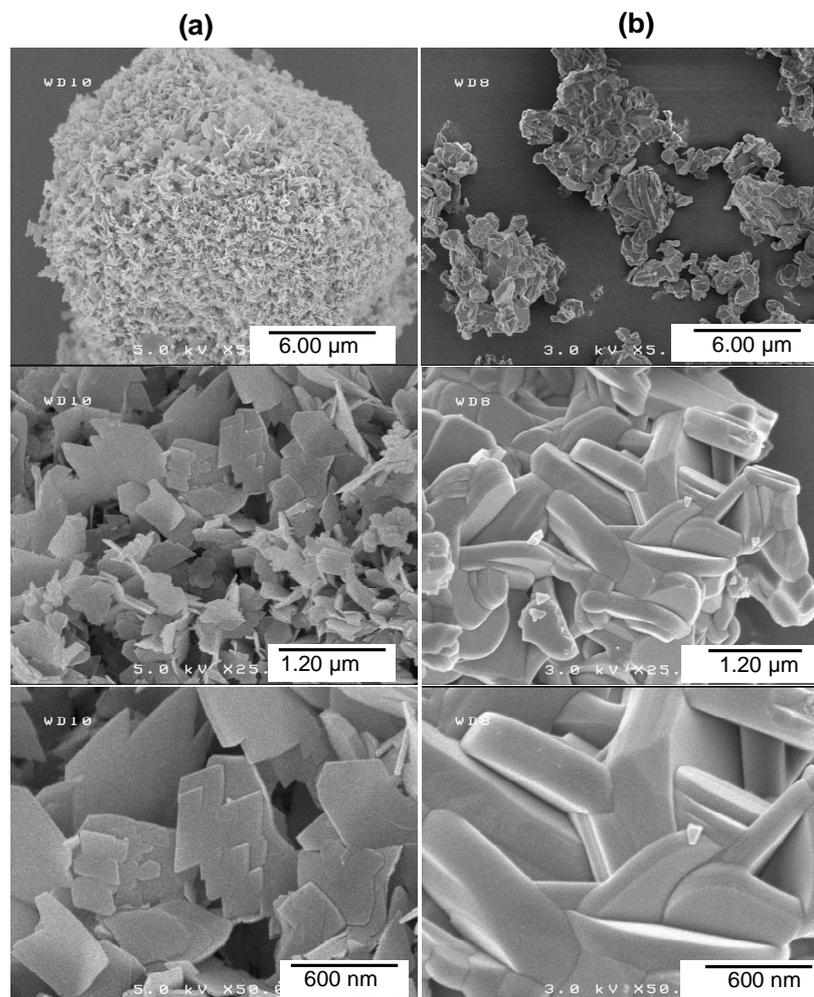


Figure A-II-11 : Clichés MEB obtenus pour la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparée par voie hydrothermale à 200°C (a) et celle préparée par réaction à l'état solide à 750°C (b).

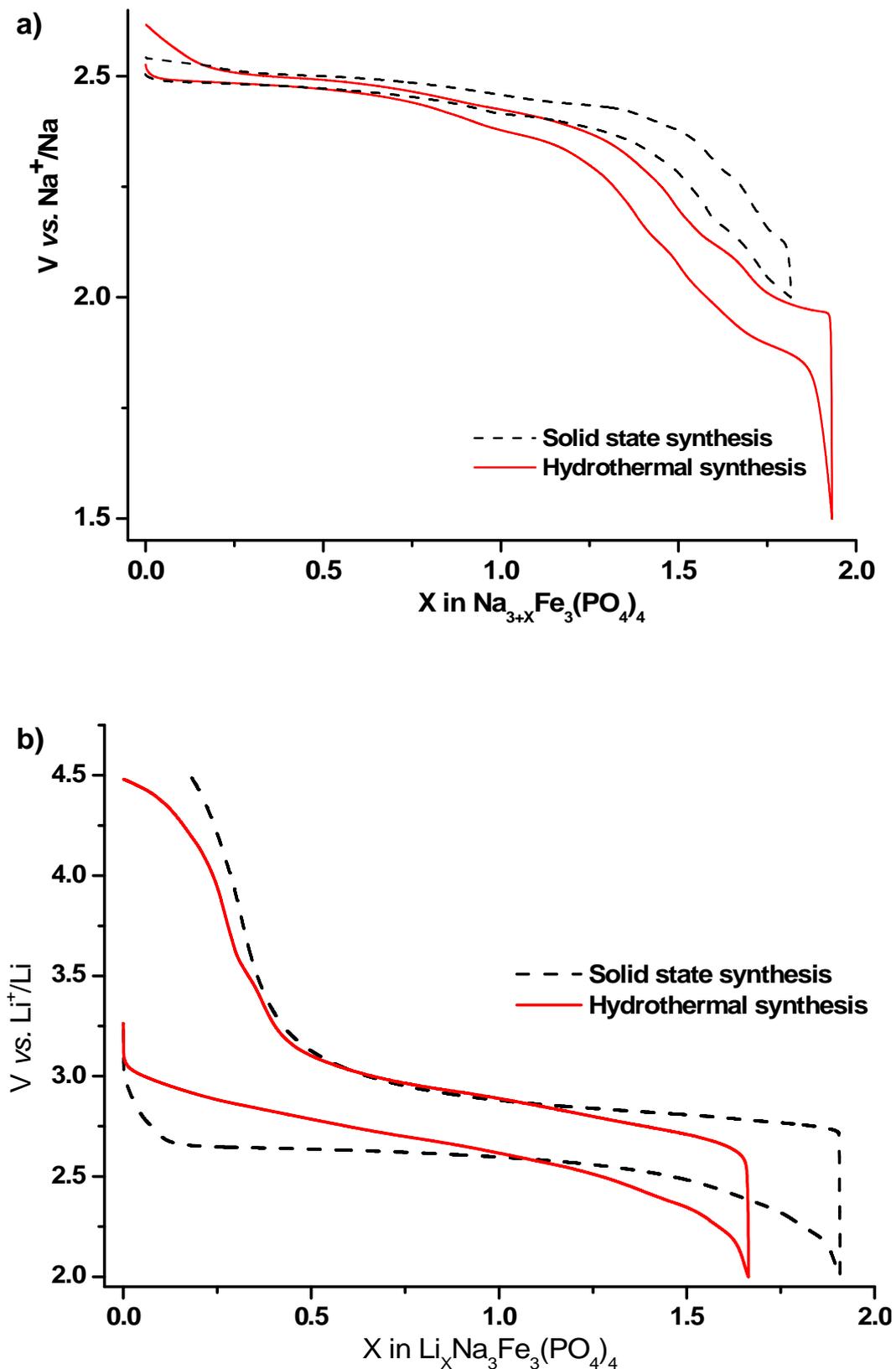


Figure A-II-12: Courbes de cyclages électrochimiques de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ préparé par voie hydrothermale en tant qu'électrode dans une batterie au sodium (a) et dans une batterie au lithium (b) enregistrées à température ambiante et à un régime de C/100).

A-II-4-Conclusion

Les propriétés électrochimiques de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ont été étudiées en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium et au lithium. L'allure des courbes de cyclage des deux types de batteries est assez proche mais avec une plus faible polarisation pour la batterie au sodium. L'intercalation électrochimique des ions sodium dans la structure a entraîné une variation des paramètres de maille et une réduction préférentielle des ions Fe(2). Les ions Na^+ intercalés devraient être localisés près des ions Fe(2) qui sont eux même proches de l'espace interfeuillet. Par contre, l'intercalation des ions lithium n'a pas entraîné de variation significative des paramètres de maille et les deux types de fer ont été réduits de manière équivalente. Les ions Li^+ intercalés pourraient être localisés dans des cavités des feuillets, près des sites de Fe(1) et Fe(2). Ceci pourrait entraîner un rétrécissement de la cavité compensant ainsi l'expansion des sites de fer désormais occupés par les ions Fe^{2+} plus grand. Dans une batterie au sodium, les ions Na(1) et Na(2) pourraient participer à la diffusion des ions sodium intercalés ce qui diminue la polarisation de la batterie. Par contre, dans une batterie au lithium les ions Na^+ semblent ne pas participer au processus d'intercalation/désintercalation des ions Li^+ ce qui obligerait les petits ions lithium à « trouver » un chemin de diffusion pour atteindre les cavités. Ceci pourrait donc expliquer la faible diffusion des ions lithium dans la structure comparée à celle des ions sodium et par conséquent la polarisation élevée de la batterie.

Dans les deux cas, les études par diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ* couplées à la spectroscopie Mössbauer ont montré que le processus d'intercalation/ desintercalation des ions Li^+ ou Na^+ est réversible et que la structure de départ est conservée au cours du cyclage.

Référence:

[1] Van der Ven, A.; Wagemaker, M. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 881 – 884.

Chapitre A-III

Chapitre A-III : Réactions d'échange ionique à partir de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$

A-III-1- Réaction d'échange Na^+/Li^+	81
A-III-2- Réaction d'échange Na^+/K^+	83
A-III-2-a- Caractérisation de la phase échangée Na^+/K^+	84
A-III-2-b- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer de la phase échangée	88
A-III-2-c- Etude des propriétés magnétiques	90
A-III-3- Etude de la stabilité thermique de la phase $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	91
A-III-3-a- Analyses thermiques	91
A-III-3-b- Diffraction des rayons X <i>in situ</i>	91
A-III-3-c- Diffraction des rayons X <i>ex situ</i>	94
A-III-4- Caractérisation de la phase stable à haute température	98
A-III-5- Conclusion	100
Références	101

La synthèse de nouvelles phases de type $\text{A}_3\text{M}_3(\text{PO}_4)_4$ est assez difficile par voie solide directe, nous avons utilisé des méthodes plus douces tel que l'échange ionique. En effet, les réactions d'échange sont largement utilisées et permettent d'obtenir de nouvelles phases métastables à température ambiante [1, 2, 3, 4]. La faisabilité de l'échange dépend fortement de la structure cristalline de la phase de départ. Et justement, nous avons montré dans le chapitre précédent, que la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ pouvait accueillir des ions sodium ou lithium supplémentaires sans subir de fortes modifications structurales. La structure à feuillets de ce composé et la présence de tunnels favorise une mobilité tridimensionnelle des ions alcalins. Dans ce chapitre, nous allons présenter une nouvelle phase obtenue par échange ionique Na^+/K^+ , sa caractérisation structurale par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer. L'étude de la stabilité thermique du composé hydraté obtenu sera présentée ainsi que la formation de nouvelles phases par traitement thermique.

A-III-1- Réaction d'échange Na^+/Li^+

Comme la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ peut accueillir des ions lithium par réaction d'intercalation électrochimique, nous étions particulièrement intéressés par l'obtention par réaction d'échange Na^+/Li^+ d'une nouvelle phase lithiée isotype à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et qui serait étudiée en tant que matériau d'électrode positive dans une batterie au lithium. Des tentatives de synthèse directe par réaction à l'état solide ou par voie hydrothermale n'ont pas abouti à l'obtention de la phase lithiée. Nous avons tenté par conséquent de substituer les ions sodium par des ions lithium. Cependant, aucune des réactions d'échange effectuées (sel fondu (LiNO_3), solution aqueuse ou organique à différentes températures...) n'a été fructueuse. Comme certaines réactions d'échange testées se font en milieu aqueux, un premier test d'hydratation a été effectué en immergeant le produit initial $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ dans l'eau distillée pendant plusieurs heures puis en le séchant à l'étuve à 80°C . Aucune évolution structurale n'a été détectée par DRX, et aucune perte de masse n'a été décelée par analyse thermique. Le [tableau A-III-1](#) regroupe quelques unes des différentes conditions d'échange testées et les produits en résultant. Le milieu sel fondu favorise la création de nouvelles réactions de synthèse et a été récemment utilisé afin de préparer de nouveaux phosphates [5]. Les DRX des produits d'échanges dans le sel fondu (LiNO_3) obtenus après différentes durées de réaction ont montré qu'après 1h30 le produit de départ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ commence à se décomposer et qu'après 12 h il se décompose totalement en un mélange de Li_3PO_4 et de la variété monoclinique de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Il est à noter que l'obtention de la forme monoclinique de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ était inattendue à cette température (350°C) car cette forme est généralement obtenue par réaction à l'état solide à haute température 930°C [6]. Par conséquent, afin d'éviter la décomposition du matériau de départ, nous avons testé d'autres conditions d'échange en modérant la température de la réaction. A température ambiante ou à 100°C , $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ne réagit pas dans une solution aqueuse de LiCl (5 M) après 72h de réaction. Il se décompose en $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ après une semaine de réaction. Un milieu acide a donc ensuite été testé mais a conduit à la décomposition de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les réactions d'échanges dans un milieu non aqueux n'ont pas donné de meilleurs résultats (voir [tableau A-III-1](#)).

Tableau A-III-1: Quelques unes des conditions d'échange utilisées et les produits en résultants.

Milieu d'échange	Température	Durée de réaction	Résultats
Eau distillée	100°C reflux	72h	$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$
Sel fondu LiNO_3	350°C	1h30	$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4; \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
Sel fondu LiNO_3	350°C	12h	$\text{Li}_3\text{PO}_4; \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
LiCl (5 M) solution aqueuse Li/Na = 40	Température ambiante	72h	$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$
LiCl (5 M) solution aqueuse Li/Na = 40	100°C reflux	72h	$\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$
LiCl (5 M) solution aqueuse pH = 4; Li/Na = 40	100°C reflux	72h	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
LiCl (2 M) solution de méthanol Li/Na = 40	60°C reflux	72h	$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$
LiCl (5 M) solution de méthanol Li/Na = 40	110°C reflux	72h	$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4; \text{Li}_3\text{PO}_4$

A-III-2- Réaction d'échange Na^+/K^+

L'étude a été poursuivie par l'échange Na^+/K^+ : 500 mg de poudre broyée de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, préparée selon la méthode décrite dans le chapitre A-I, ont été introduits dans une solution aqueuse concentrée de KCl (1 M) ($K_{\text{solution}}/\text{Na}_{\text{solide}} = 40$). L'échange a été mené à reflux à 110°C sous agitation continue. Le processus d'échange a été suivi par diffraction *ex situ* des rayons X. La [figure A-III-1](#) montre qu'une nouvelle phase apparaît au cours de la réaction d'échange. 72 heures sont nécessaires à l'obtention de cette phase pure. Son diagramme de diffraction des rayons X est au premier abord assez similaire à celui de la phase initiale indiquant que la structure hôte est globalement maintenue après l'échange. Au delà de cette durée, le produit de l'échange se décompose en $\text{KFe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. En fin de réaction, l'échantillon a été isolé par filtration sous vide suivie de plusieurs lavages à l'eau distillée et séché ensuite à l'étuve pendant quelques heures à 80°C pour éliminer toute trace d'eau de lavage. Le produit obtenu est stable à l'air pendant plusieurs semaines sous des conditions normales de température et d'hygrométrie.

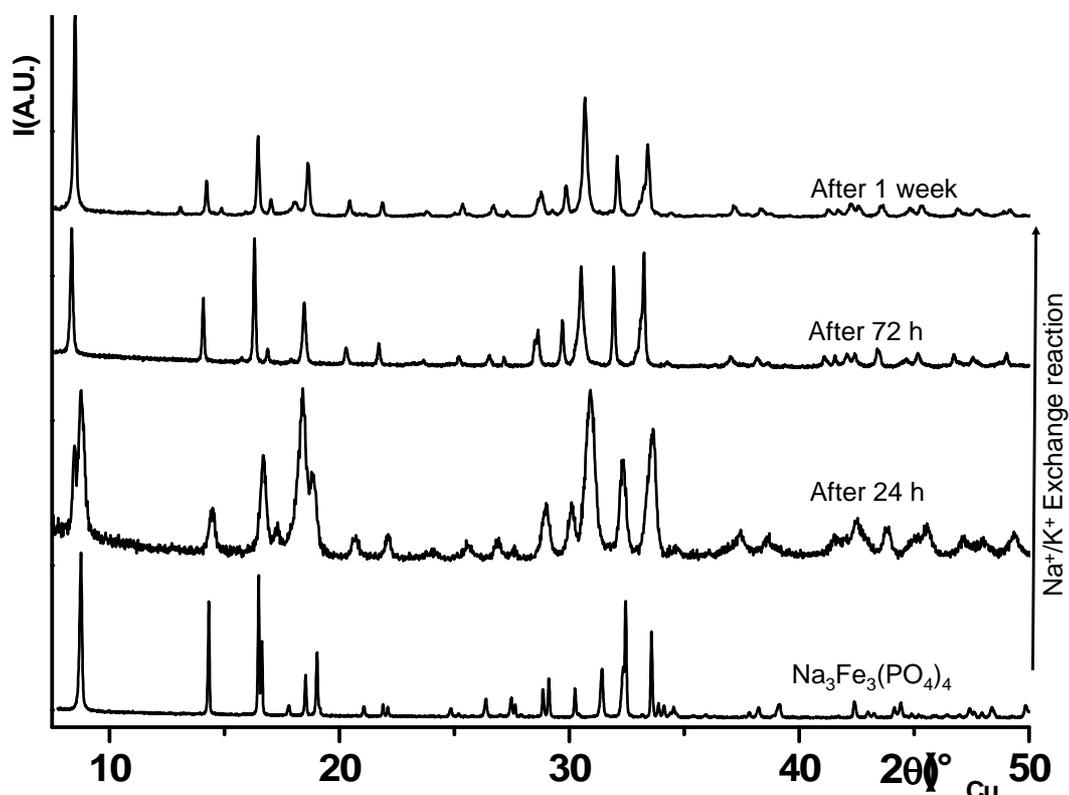


Figure A-III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau de départ et des produits d'échange récupérés après différentes durées de réaction. Après 72 h, une nouvelle phase pure est obtenue.

A-III-2-a- Caractérisation de la phase échangée Na⁺/K⁺

L'analyse chimique quantitative par ICP déterminant les rapports K/P, Na/P et Fe/P a conduit à la formule suivante $K_3Fe_3(PO_4)_4$: ce qui confirme que l'échange cationique était complet et qu'il n'y avait aucune trace de sodium restant dans la limite de détection de l'appareil. Une étude par des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) a révélé que la phase résultant de l'échange ionique était hydratée. L'échantillon a subi un chauffage sous un flux d'argon à une vitesse de 5°C/min entre la température ambiante et 800°C. La courbe d'analyse thermique a révélé une perte de masse de 2.8 % s'étalant de 120°C jusqu'à 600°C correspondant au départ d'environ une molécule d'eau. La courbe d'analyse thermique sera présentée et discutée plus en détail dans la suite du chapitre. La combinaison de ces différentes techniques d'analyse a mené à la formulation suivante: $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$.

Dans la littérature, une phase de même formulation est reportée : il s'agit d'un monocristal préparé par voie hydrothermale par Lii et al [7]. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnna* et sa structure est très semblable à celle de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ (voir [figure A-III-2](#)). En effet, cet hydrate de potassium possède une structure en couches à base d'octaèdres FeO_6 qui s'associent entre eux soit directement en partageant des sommets, soit à travers des tétraèdres de phosphore par mise en commun de sommets et d'arêtes. La différence entre les deux structures réside dans le fait que l'hydrate possède une distance intercouche (5.55 Å) supérieure à celle dans $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ (3.94 Å). Ceci est dû, d'une part, à la différence entre les rayons ioniques des deux cations ($r_{Na^+} = 1.02$ Å, $r_{K^+} = 1.38$ Å) et d'autre part à la présence de molécules d'eau entre les couches. L'oxygène de la molécule d'eau contribue aussi à l'environnement du potassium.

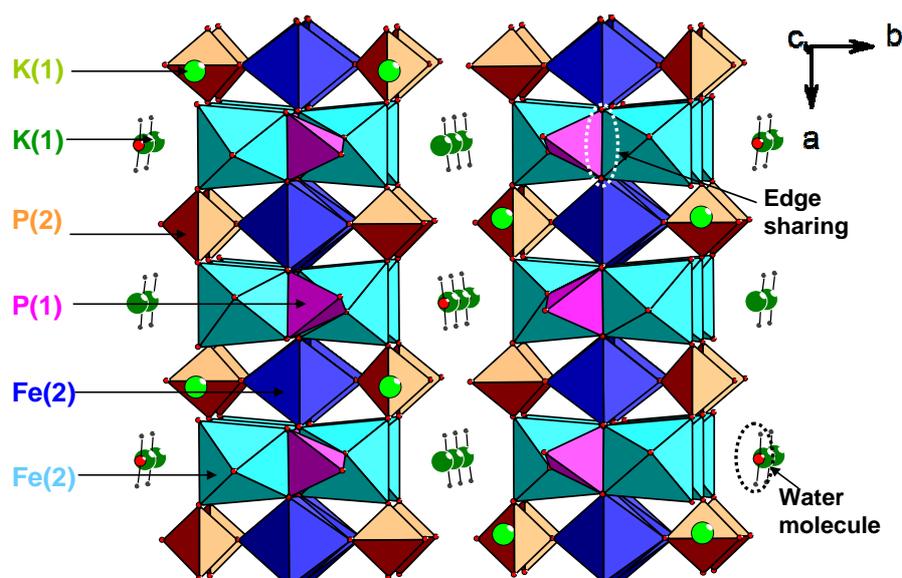


Figure A-III-2 : Projection de la structure de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$, reportée dans la littérature par Lii, dans le plan ab montrant les molécules d'eau situées entre les couches.

Nous avons donc pensé, dans un premier temps, avoir obtenu cette phase par échange, mais l'analyse par la méthode de Le Bail nous a révélé que plusieurs pics de diffraction n'étaient pas indexés dans le groupe d'espace $Pnna$ reporté par Lii et collaborateurs. Par conséquent, une recherche de maille a été effectuée à l'aide du programme Treor [8] et nous a permis de proposer une maille monoclinique dont les extinctions systématiques étaient conformes avec le groupe d'espace $P2/n$. Tous les pics de diffraction ont pu être par la suite indexés dans ce groupe d'espace. Similairement à la phase de départ, les pics de diffraction de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ présentent un élargissement de certaines raies de diffraction. Afin de prendre en compte les effets de microstructure à l'origine de cet élargissement anisotrope, la fonction de Thompson-Cox-Hastings (T.C.H) a été utilisée pour décrire le profil des raies. Les paramètres V et W , correspondants à l'élargissement instrumental, ont été fixés aux valeurs obtenues pour le standard LaB_6 . Et comme pour l'affinement du profil des raies de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ (chapitre A-I), deux modèles anisotropes ont été considérés: (i) un modèle général décrit par P.W. Stephens pour quantifier les contraintes anisotropes [9] et (ii) un modèle de plaquettes (observées par MEB) qui décrit l'effet de taille anisotrope. Pour le 1^{er} modèle, 9 paramètres indépendants S_{HKL} (S_{400} , S_{040} , ...) et un facteur de mélange L_σ ont été nécessaires pour décrire le modèle dans un système monoclinique. Pour le 2^{ème} modèle, la direction perpendiculaire aux plaquettes a été fixée à (100) et un paramètre supplémentaire SZ a été affiné. La figure A-III-3 montre les profils expérimental et calculé à partir de ce modèle

structural. L'affinement du DRX en utilisant la méthode de Le Bail conduit à des facteurs de reliabilité $R_{wp} = 13.8 \%$, $R_p = 1.9 \%$ montrant un très bon accord entre le modèle et l'expérience. Comme attendu avec la substitution d'un cation plus gros, les paramètres de maille obtenus [$a = 20.8719(1) \text{ \AA}$, $b = 6.5293(1) \text{ \AA}$, $c = 10.7274(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 90.232(1)^\circ$] ont significativement augmenté comparés à ceux de la phase de départ [$a = 19.6494(3) \text{ \AA}$, $b = 6.3924(1) \text{ \AA}$, $c = 10.5969(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 91.776(1)^\circ$]. Malheureusement, la résolution structurale de cette phase s'est arrêtée à ce stade faute de données suffisantes pour entamer une recherche des positions atomiques.

La morphologie des particules a été examinée par microscopie électronique à balayage. La [figure A-III-4](#) montre les clichés respectifs des poudres de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ (a) et de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ (b). Les particules obtenues après échange ont gardé la forme de plaquettes déjà observée pour $Na_3Fe_3(PO_4)_4$. C'est cette forme anisotrope qui est à l'origine, entre autre, de l'élargissement des raies observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X des deux composés. Avant la réaction d'échange, les particules avaient un diamètre compris entre 1-1.5 μm et une épaisseur comprise entre 200-400 nm. Après l'échange ionique, le diamètre des particules n'a pas beaucoup changé et est compris entre 0.7 et 1.3 μm , par contre les plaquettes sont plus fines et leur épaisseur est comprise entre 50 et 100 nm. La longueur de cohérence perpendiculaire au plan basal calculée pour les deux composés (60 nm pour $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ et 69 nm pour $Na_3Fe_3(PO_4)_4$) est plus petite que l'épaisseur des plaquettes observées par MEB. Ceci corrobore la présence de défauts de structure à l'intérieur des particules observées. Et d'après les valeurs de S_{hkl} ($S_{040} = 0.23 \%$, $S_{220} = 0.38 \%$ et $S_{022} = 0.6 \%$) déduites de l'affinement du DRX du composé hydraté, les contraintes sont toujours observées principalement dans la direction b et ont augmentées par rapport aux valeurs S_{hkl} de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ ($S_{040} = 0.08 \%$, $S_{220} = 0.003 \%$ et $S_{022} = 0.17 \%$) avant l'échange. L'origine de cette augmentation des contraintes n'est pas encore connue mais elle était prévisible. En effet, il est commun d'observer l'apparition de contraintes après les réactions d'échange ioniques. Par contre le paramètre de taille SZ obtenu n'a pas varié après échange ce qui confirme la conservation de la forme anisotrope de plaquettes déjà observée par MEB.

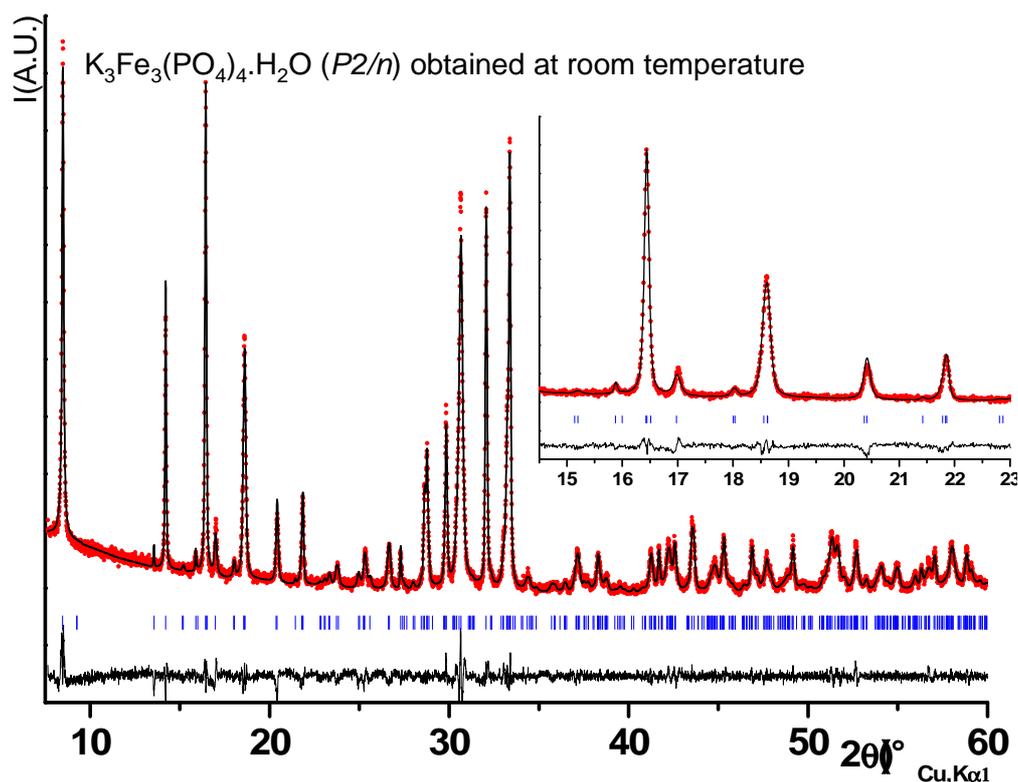


Figure A-III-3 : Résultat de l'affinement par la méthode de Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X expérimental de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ utilisant la fonction Thompson-Cox-Hastings pour décrire le profil de raie et ainsi prendre en compte les effets de microstructure.

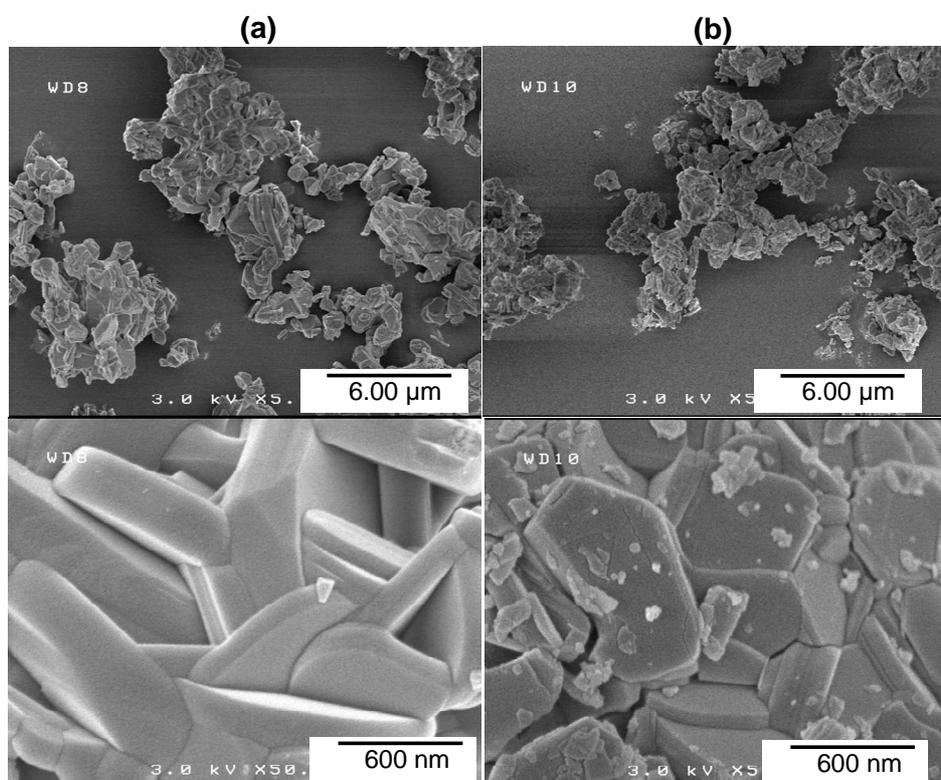


Figure A-III-4 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ (a) et le produit obtenu après échange $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ (b) montrant des particules primaires sous forme de plaquettes.

A-III-2-b- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer de la phase échangée

La figure A-III-5 présente le spectre Mössbauer de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ enregistré à température ambiante. Deux doublets quadrupolaires ont été nécessaires à l'ajustement du spectre calculé au spectre expérimental en utilisant un profil de raie Lorentzien. Les paramètres déduits de cet affinement: le déplacement isotrope (δ), l'éclatement quadrupolaire (Δ) et la largeur à mi hauteur (Γ) sont donnés dans le tableau A-III-2. Le spectre Mössbauer et les paramètres hyperfins obtenus pour $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ sont très similaires à ceux obtenus pour le produit de départ $Na_3Fe_3(PO_4)_4$. Les déplacements isomériques à environ 0.42 mm/s confirment la présence de 2 sites de fer trivalents dans un environnement octaédrique d'oxygènes. Comme pour $Na_3Fe_3(PO_4)_4$, l'attribution des signaux est basée sur le rapport $Fe(1)/Fe(2) = 1/2$. Les valeurs de l'éclatement quadrupolaire (1.401 et 0.683 mm/s) observées pour les deux sites de fer dans $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ sont plus élevées que celles observées pour les deux sites de fer dans $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ (1.153(5) et 0.315(3) mm/s), ce qui indique que les gradients de champ électrique autour des sites de fer dans la phase échangée sont plus forts que ceux dans la phase de départ.

Tableau A-III-2 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement des spectres Mössbauer de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$. Ceux de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ sont rappelés ici pour comparaison.

	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
$K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$	Fe(1)	0.421(3)	1.401(3)	0.270(2)	35	Fe^{3+} [Oh]
	Fe(2)	0.426(2)	0.683(2)	0.290(1)	65	Fe^{3+} [Oh]
$Na_3Fe_3(PO_4)_4$	Fe(1)	0.409(5)	1.153(5)	0.294(4)	36	Fe^{3+} [Oh]
	Fe(2)	0.413(3)	0.315(3)	0.336(3)	64	Fe^{3+} [Oh]

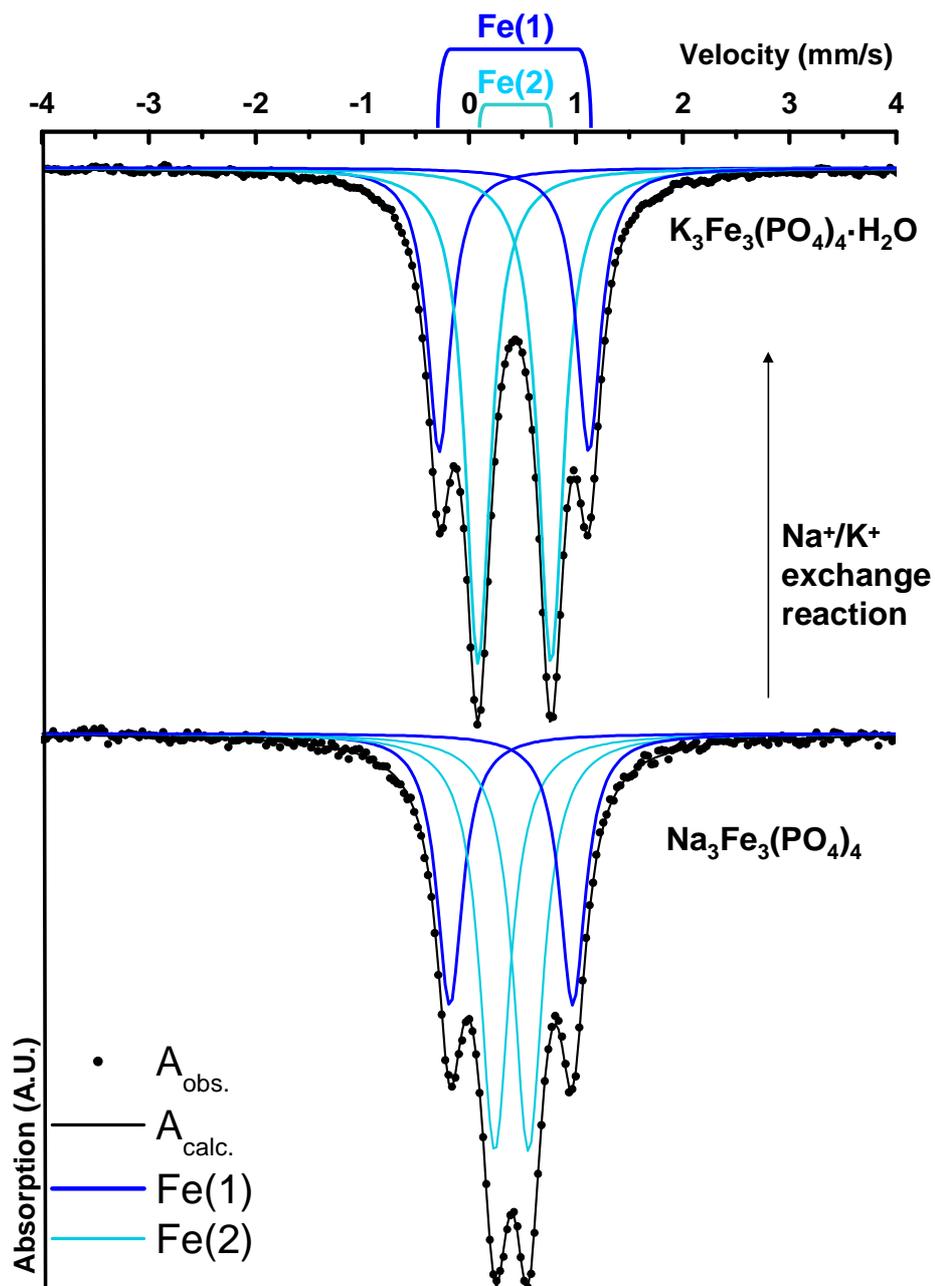


Figure A-III-5 : Comparaison des spectres Mössbauer (expérimentaux et affinés) enregistrés à température ambiante du matériau obtenu après échange $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ et celui du matériau de départ $Na_3Fe_3(PO_4)_4$.

A-III-2-c- Etude des propriétés magnétiques

Les mesures de la susceptibilité magnétique des phases $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ont été effectuées entre 5 et 300 K sous un champ magnétique fixé à 1 Tesla. La figure A-III-6 montre l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ^{-1} en fonction de la température pour les deux phases. Les deux courbes sont très similaires : *i*) elles indiquent des comportements antiferromagnétiques sous des températures de Néel très proches [$T_N \approx 29$ K pour $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ≈ 27.7 K pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$], *ii*) au dessus de cette température, les courbes présentent un comportement qui peut être décrit par la loi de Curie-Weiss. Les valeurs négatives de la température de Curie, $\theta \approx -191.33$ K et -182.6 K pour respectivement $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, indiquent la présence d'interactions antiferromagnétiques prédominantes. Afin de mieux comprendre le comportement antiferromagnétique dans la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, des calculs théoriques *ab initio* ont été effectués et ont montré qu'il existe un couplage antiferromagnétique Fe(1)/Fe(2) dans un feuillet et aussi des interactions antiferromagnétiques entre deux feuillets consécutifs. On aurait pu attendre, par conséquent, une température de Néel plus faible pour la phase $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ car les feuillets sont plus espacés. Mais ce n'est pas le cas, la force des couplages antiferromagnétiques à travers les espaces interfeuillet doivent donc être similaires dans les deux phases. Afin de mieux comprendre ce phénomène, une étude de la structure magnétique de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est en cours.

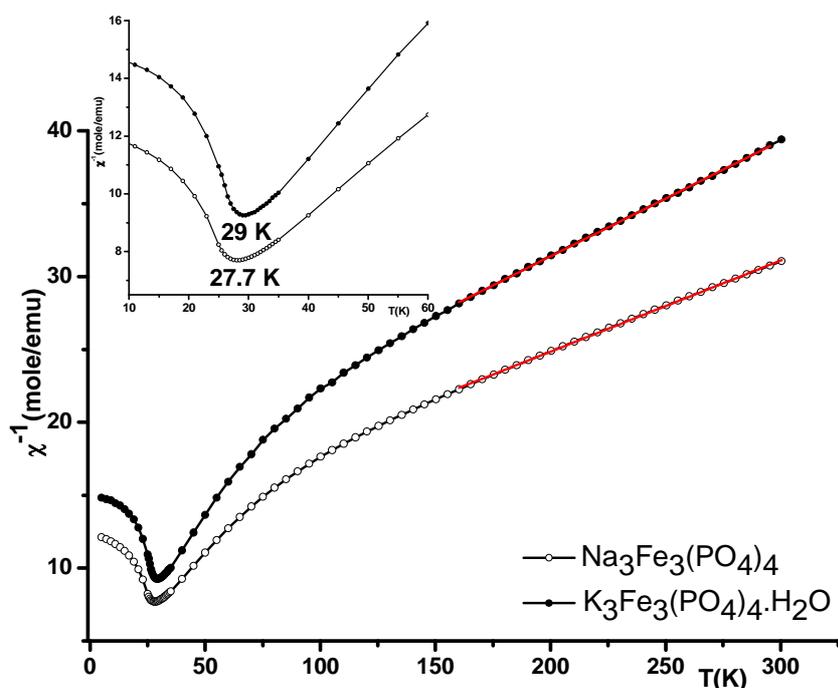


Figure A-III-6 : Comparaison entre la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A-III-3- Etude de la stabilité thermique de la phase $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$

A-III-3-a-Analyses thermiques

La courbe d'ATG (figure A-III-7) montre que dans le domaine s'étalant de 120 à 600°C, la déshydratation se déroule en deux étapes avec deux pertes de masse correspondant chacune à $\sim 1/4$ et $\sim 3/4$ de la masse du produit. La courbe d'ATD montre, dans ce même domaine de température, 3 effets thermiques : un signal avec un maximum à 200°C, un signal à 544°C et un autre à 578°C. Ceci indique l'existence de phases polymorphes moins hydratées $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot yH_2O$. La courbe ATD présente un 4^{ème} signal : un faible pic endothermique avec un maximum à 630°C et qui n'est pas associé à une perte de masse.

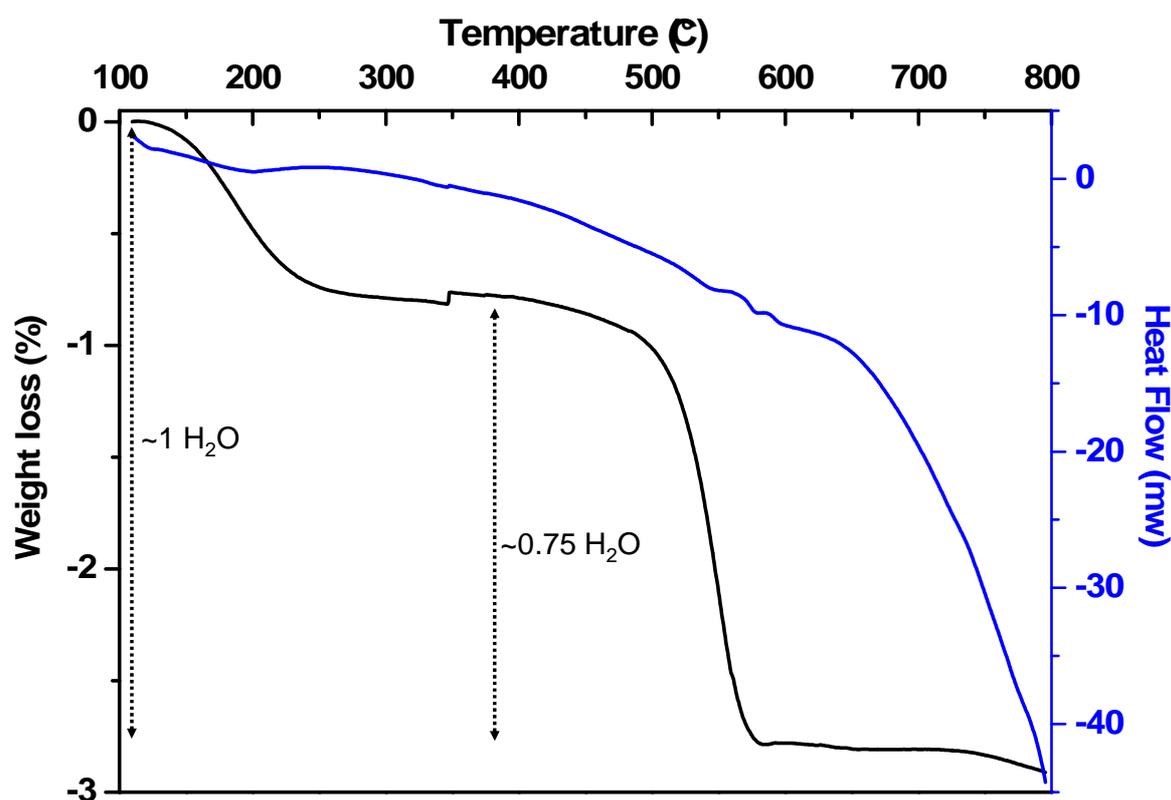


Figure A-III- 7 : Mesures d'analyse thermique du produit obtenu après échange Na^+/K^+ à partir de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$.

A-III-3-b- Diffraction des rayons X *in situ*

Afin de suivre les évolutions structurales en fonction de la température une étude par diffraction *in situ* des rayons X a été effectuée. Ces mesures ont été réalisées avec un diffractomètre PANalytical X'pert Pro équipé d'une chambre en température. L'échantillon étudié a été placé dans un porte échantillon en alumine et chauffé jusqu'à 800°C sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Avant chaque mesure, l'échantillon est maintenu à la température définie pendant 10 min afin de stabiliser la température de l'échantillon. Les diffractogrammes ont été enregistrés tous les 50°C jusqu'à 150°C puis l'intervalle entre les mesures a été réduit à 25°C jusqu'à atteindre 400°C. Enfin, les mesures ont été espacées de 50°C jusqu'à 800°C. Un DRX final a été enregistré à 25°C après refroidissement à la température ambiante.

La [figure A-III-8a](#) représente les différents diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* enregistrés entre l'ambiante et 800°C. Le départ de H₂O de la structure de K₃Fe₃(PO₄)₄·H₂O s'effectue sans modification structurale importante jusqu'à 600°C. Lorsque la température augmente, les diffractogrammes varient faiblement jusqu'à 275°C où on observe un déplacement du pic (200) (9.6°(2θ)) vers les bas angles accompagné d'une augmentation de son intensité. Ensuite, à 300°C, on observe un déplacement brusque de ce pic vers les grands angles avec diminution de son intensité ([figure A-III-8b](#)). On observe aussi à partir de 50°C un déplacement continu vers les bas angles du pic situé à 20.6°(2θ). Ce pic a été indexé (211) seulement dans le DRX obtenu à température ambiante et à 50°C mais, étonnement, il n'a pas pu être pris en compte dans les DRX suivants jusqu'à 300°C température à laquelle il disparaît. Ceci pourrait être la signature d'un ordre incommensurable présent dans la structure lié au départ de l'eau. Cette évolution de la structure en fonction de la température est en accord avec les mesures thermiques ([figure A-III-7](#)) qui montrent une perte de masse entre 120 et 300°C d'environ 0.8 % de la masse de départ et qui correspond au départ de ~0.25 H₂O. Le départ partiel de l'eau entraîne un réarrangement de la distribution cationique (sans doute les ions K⁺ et les molécules de H₂O) et une variation de la distance interfeuillet associée à la raie (200). Aucun changement significatif des DRX n'a été ensuite observé jusqu'à 600°C. Pour des températures plus élevées, de nouveaux pics indiquant une transition de phase apparaissent. A 750°C, il ne reste plus de pics de diffraction caractéristiques de la phase K₃Fe₃(PO₄)₄·yH₂O, une nouvelle phase K₃Fe₃(PO₄)₄ totalement déshydratée est obtenue. Finalement, à 800°C un produit fondu amorphe est obtenu.

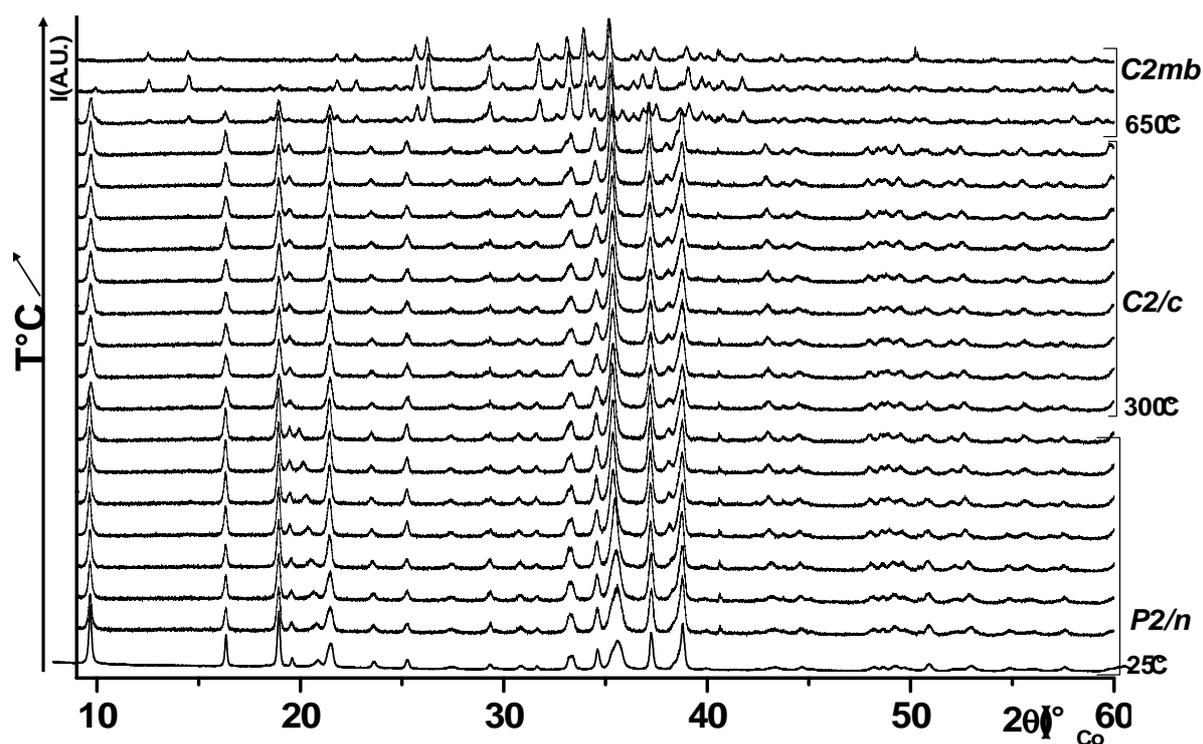


Figure A-III-8: (a) Evolution structurale de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ en fonction de la température suivie par diffraction des rayons X in situ en variant la température de l'ambiante jusqu'à 75°C.

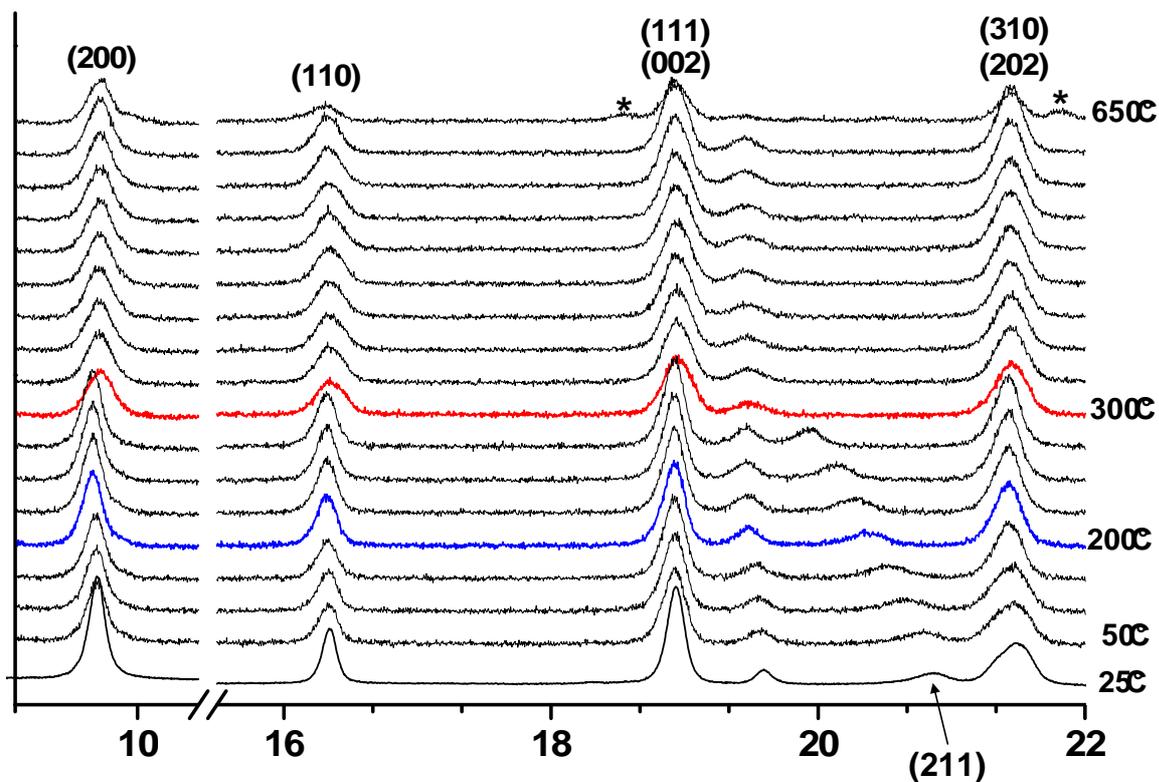


Figure A-III-8: (b) Zoom des DRX enregistrés in situ dans le domaine angulaire $9-22^\circ \theta$ montrant le déplacement du pic (200) et la disparition du pic (211) à 300°C. Les pics indiqués avec * appartiennent à la phase haute température.

L'augmentation de la température n'a pas entraîné d'augmentation de l'intensité des pics de diffraction des rayons X qui restent large et par conséquent pas de meilleure cristallisation de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme attendue à haute température. Ainsi, les effets de microstructure déjà existants dans la structure initiale persistent en chauffant.

A-III-3-c-Diffraction des rayons X *ex situ*

Une étude par diffraction des rayons X *ex situ* a été effectuée à température ambiante pour certains matériaux caractéristiques des transitions de phase. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour des échantillons de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ traités thermiquement 4 heures à 350°C et 4 heures à 600°C (Figure A-III-9). D'après nos analyses thermiques leurs compositions respectives sont $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \sim 0.75\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Les phases ainsi obtenues sont très sensibles à l'humidité de l'air: elles se réhydratent rapidement. Pour les études par diffraction des rayons X, les phases ont été placées dans des porte-échantillons hygroscopiques en boîte à gants. La vérification de leur teneur précise en H_2O n'a pas été techniquement possible car une courte exposition à l'air est inévitable avec nos installations d'analyse thermique.

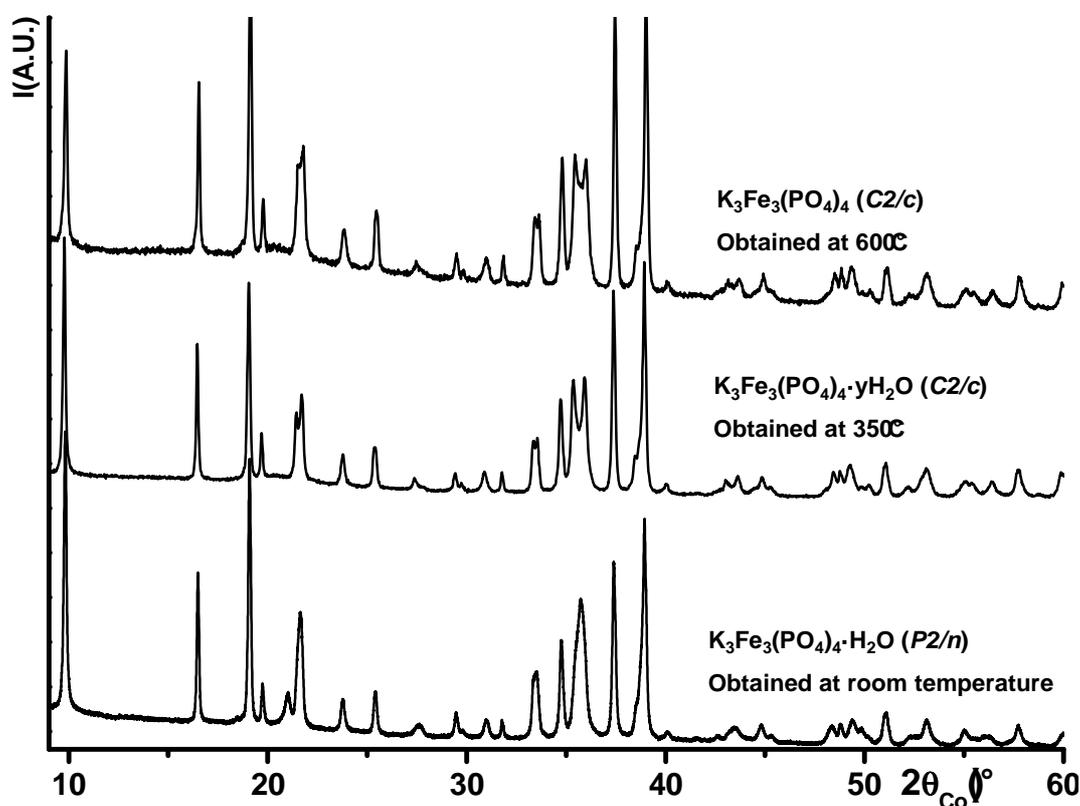


Figure A-III-9 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des phases obtenues après traitement thermique à 350°C et 600°C . Le matériau hydraté de départ est donné en comparaison.

Tableau A-III- 3 : Paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode de Le Bail des DRX des différentes phases préparées *ex situ* à 350°C et 600°C. Ceux de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7] sont donnés en comparaison.

	Space group	a (Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)
$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	<i>C2/c</i>	19.6494(3)	6.3924(1)	10.5969(2)	91.776(1)	1330.42(1)
$\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]	<i>Pnna</i>	10.0717(1)	20.823(4)	6.5296(9)	90	1457.14(4)
$\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ room temperature	<i>P2/n</i>	20.8575(5)	6.5293(1)	10.7269(1)	90.150(2)	1460.86(3)
$\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \sim 0.75\text{H}_2\text{O}$ obtained at 350°C	<i>C2/c</i>	20.8649(3)	6.5304(1)	10.7323(1)	90.444(2)	1462.30(4)
$\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ obtained at 600°C	<i>C2/c</i>	20.906157	6.534592	10.730712	90.938515	1467.09(2)

Pour les deux phases, une recherche de maille a été effectuée à l'aide du programme Treor et a conduit à une maille monoclinique dont les extinctions systématiques étaient conformes avec un groupe d'espace plus symétrique *C2/c*. Les deux diagrammes de diffraction des rayons X ont été affinés dans ce groupe d'espace. Les résultats de l'affinement par la méthode de Le Bail sont en accord avec ceux obtenus des DRX enregistrés *in situ* et confirment ainsi l'existence, à température ambiante, de ces nouvelles phases. Dans le **tableau A-III-3** sont regroupés les paramètres de maille des différents composés avant et après échange et après traitement thermique *ex situ*. Pour comparaison, la phase $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orthorhombique (*Pnna*) étudiée par Lii [7] est aussi reportée.

Le profil des DRX des deux phases chauffées a été affiné avec la fonction Thompson-Cox-Hastings et les valeurs des contraintes obtenues ont légèrement augmentées par rapport à celles du produit de départ. Comme les phases lamellaires au potassium préparée à 350°C et 600°C cristallisent dans le même groupe d'espace *C2/c* que la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$, nous avons supposé que ces phases étaient isotypes. Par conséquent, l'affinement par la méthode Rietveld des données de diffraction des rayons X des deux phosphates de potassium traités thermiquement a été poursuivi à partir des coordonnées atomiques précédemment établies pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en remplaçant les ions sodium par les ions potassium. Comme la structure des deux phosphates de potassium est similaire, nous n'allons présenter ici que les résultats

obtenus pour la phase partiellement hydratée $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot \sim 0.75H_2O$ ($C2/c$) obtenue à $350^\circ C$. Dans le [tableau A-III-4](#) sont regroupés les paramètres structuraux et les facteurs de reliabilité obtenus et la [figure A-III-10](#) montre les diagrammes de diffraction des rayons X observé, calculé et leur différence. Les distances Fe-O, K-O et P-O sont données dans le [tableau A-III-5](#). Les cartes de Fourier différence calculées n'ont pas permis de localiser précisément l'O de H_2O dans l'espace intercouches. Bien que les ions oxygène et hydrogène qui forment la molécule d'eau n'aient pas pu être localisés avec la diffraction des rayons X, la différence (Iobs.-Icalc.) est bien minimisée et montre donc la bonne adéquation du modèle proposé pour décrire la structure de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot \sim 0.75H_2O$ ($C2/c$).

La structure de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot \sim 0.75H_2O$ ($C2/c$) similairement à celle de $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ présente une structure en couches constituées de polyèdres Fe/P et séparées par les ions K^+ . Les octaèdres de fer et les tétraèdres PO_4 de la phase au potassium sont légèrement plus distordus que ceux de la phase au sodium. Par analogie au composé reporté par Lii [7], on peut imaginer que les molécules d'eau sont situées dans l'espace intercouche. Des analyses par diffraction des neutrons sont nécessaires au positionnement des molécules d'eau.

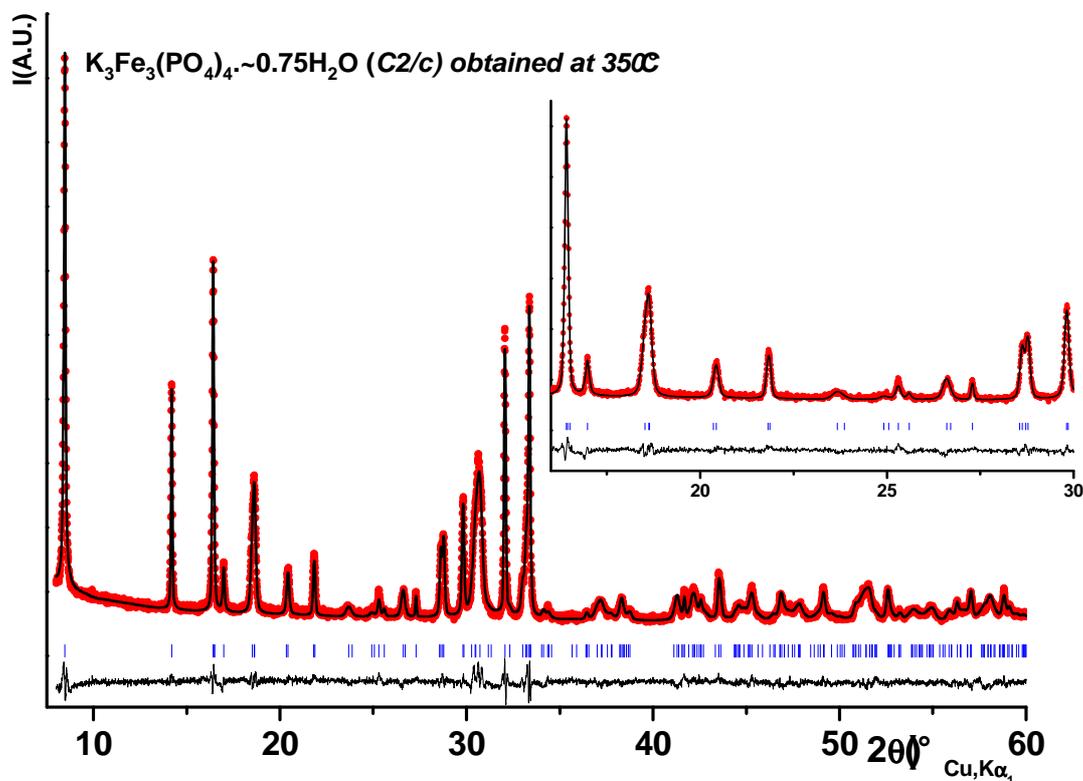


Figure A-III-10 : Résultat de l'affinement par la méthode Rietveld du DRX expérimental de la phase $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot \sim 0.75H_2O$ obtenue à $350^\circ C$. Un zoom est donné afin d'évaluer la qualité de l'affinement.

Tableau A-III- 4 : Paramètres de structure et de profil déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld du DRX de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot 0.75H_2O$ en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings.

$K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot 0.75H_2O$					Space group: C2/c
$a = 20.8649(3) \text{ \AA}; b = 6.5304(3) \text{ \AA}; c = 10.7323(3) \text{ \AA}; \beta = 90.444(6)^\circ$					
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy
Fe(1)	4d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Fe(2)	8f	0.1631(1)	0.4907(7)	0.7486(4)	1
P(1)	8f	0.2030(2)	0.0130(13)	0.2417(8)	1
O(11)	8f	0.1688(6)	0.8451(17)	0.2756(11)	1
O(12)	8f	0.2522(7)	0.0507(19)	0.3609(12)	1
O(13)	8f	0.1656(7)	0.2164(16)	0.2245(13)	1
O(14)	8f	0.2510(7)	0.9748(21)	0.1557(12)	1
P(2)	8f	0.9018(2)	0.3464(8)	-0.0001(8)	1
O(21)	8f	0.9087(7)	0.4919(24)	0.9019(13)	1
O(22)	8f	0.8911(6)	0.4906(19)	0.1301(13)	1
O(23)	8f	0.9543(5)	0.2302(14)	0.0283(13)	1
O(24)	8f	0.8515(5)	0.2089(14)	0.0110(15)	1
K(1)	4e	0	0.3401(10)	$\frac{1}{4}$	1
K(2)	8f	0.0902(2)	0.1465(6)	0.9823(6)	1

Conditions of the run

Temperature	293 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.0167°
Sample displacement (2θ)	$0.005(1)^\circ$
Number of reflections	675

Profile parameters of the Thompson-Cox-Hastings function

Instrumental parameters *: $V = -0.0009$ and $W = 0.0017$

Anisotropic size broadening described using the lsizeModel 1 (i.e. a broadening of the (h00)-type reflections): $SZ = 1.33(1)$

Anisotropic strain parameters: $S_{(040)} = 0.27(1)$, $S_{(022)} = 0.56(2)$, $S_{(004)} = 0.04(1)$; $L_\sigma = 0.21(1)$

Conventional Rietveld R-factors :

$R_{wp} = 14.6 \%$; $R_B = 8.2 \%$; $Scor = 3.4$

(*) Determined using LaB_6 as standard

Tableau A-III- 5: Sélection de distances interatomiques (Å) de $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot 0.75H_2O$ obtenues à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld de son DRX.

Fe(1) – O(12) = 1.98(1) Å x 2	Fe(2) – O(11) = 2.21(1) Å
Fe(1) – O(14) = 2.22(1) Å x 2	Fe(2) – O(12) = 2.14(1) Å
Fe(1) – O(24) = 2.13(1) Å x 2	Fe(2) – O(13) = 1.93(1) Å
< Fe(1) – O > = 2.11 Å	Fe(2) – O(14) = 2.06(1) Å
$\Delta Fe(1) = 2.2 \cdot 10^{-3}$	Fe(2) – O(21) = 2.19(2) Å
	Fe(2) – O(22) = 1.73(1) Å
	< Fe(2) – O > = 2.04 Å
	$\Delta Fe(2) = 6.4 \cdot 10^{-3}$
P(1) – O(11) = 1.36(1) Å	P(2) – O(21) = 1.42(1) Å
P(1) – O(12) = 1.65(2) Å	P(2) – O(22) = 1.70(1) Å
P(1) – O(13) = 1.55(1) Å	P(2) – O(23) = 1.36(1) Å
P(1) – O(14) = 1.39(1) Å	P(2) – O(24) = 1.38(1) Å
< P(1) – O > = 1.48 Å	< P(2) – O > = 1.46 Å
$\Delta P(1) = 6.4 \cdot 10^{-3}$	$\Delta P(2) = 8.8 \cdot 10^{-3}$
K(1) – O(21) = 2.74(1) Å x 2	K(2) – O(11) = 2.77(1) Å
K(1) – O(22) = 2.78(1) Å x 2	K(2) – O(21) = 2.66(1) Å
K(1) – O(23) = 2.65(1) Å x 2	K(2) – O(22) = 2.69(1) Å
< K(1) – O > = 2.72 Å	K(2) – O(23) = 2.93(1) Å
	K(2) – O(23) = 2.63(1) Å
	K(2) – O(24) = 2.63(2) Å
	< K(2) – O > = 2.71 Å

A-III-4- Caractérisation de la phase stable à haute température

Le DRX du matériau récupéré à la fin des mesures de diffraction des rayons X *in situ* (jusqu'à 800°C) et après refroidissement de la chambre de température montre une poudre bien cristallisée. La [figure A-III-11](#) montre le DRX de la nouvelle phase haute température déshydratée $K_3Fe_3(PO_4)_4$ qui a été indexée dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace $C2mb$ et les paramètres de maille suivants: $a = 9.3005(3) \text{ \AA}$, $b = 32.1219(2) \text{ \AA}$ et $c = 13.8720(3) \text{ \AA}$. Cette phase obtenue à haute température est une nouvelle phase non publiée dont l'étude sur monocristal a été rapportée dans la thèse par B. Lajmi [10]. Cependant, sa résolution structurale complète est toujours en cours, néanmoins les résultats préliminaires ont montré que la structure n'est pas bidimensionnelle.

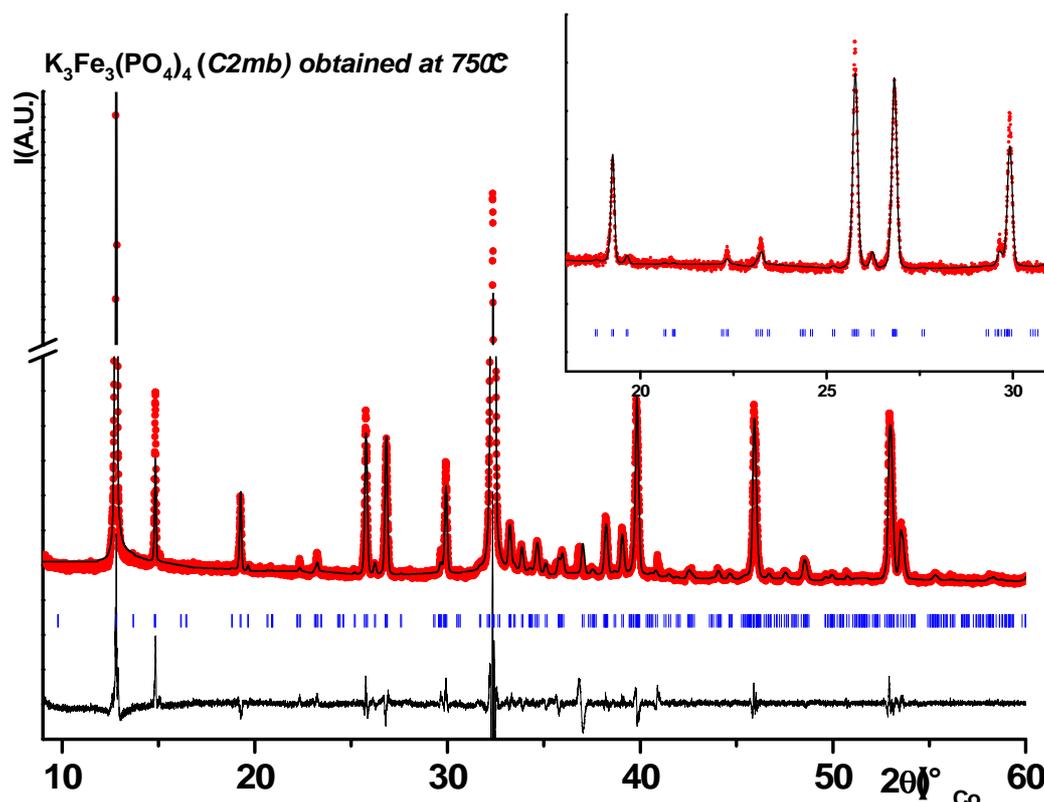


Figure A-III-11 : Résultat de l'affinement par la méthode de Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase $K_3Fe_3(PO_4)_4$ obtenue à 750°C. Un zoom est donné afin d'évaluer la qualité de l'affinement.

A-III-5-Conclusion

On a vu dans ce chapitre que la stabilité de la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ dépend de la distance interfeuille et donc de la nature des cations insérés entre les feuillets. En effet, bien que les tentatives d'échange Na^+/Li^+ ont été infructueuses, les échanges Na^+/K^+ ont aboutit à la formation d'une nouvelle phase isotype à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Nous pensons que la substitution des ions sodium par des ions lithium entrainerait une forte diminution de la distance inter couches et que par conséquent la forte répulsion électrostatique entre les oxygènes pontants déstabiliserait la charpente anionique. Contrairement aux ions potassium qui, bien qu'ils soient plus grands que les ions sodium, n'entraînent pas de modification structurale importante. Bien qu'ayant la même composition, la structure de la nouvelle phase $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que nous avons obtenue après échange, est différente de celle étudiée par Lii [7]. En effet, la première cristallise dans un système monoclinique alors que la deuxième cristallise dans un système orthorhombique. Comme la phase au sodium de départ, la phase au potassium hydratée présente une anisotropie de taille liée à la forme de plaquette des particules et également des contraintes microscopiques. Malheureusement, la résolution structurale de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est restée incomplète faute de données suffisantes permettant de localiser tous les atomes et surtout la molécule d'eau.

A partir de la déshydratation contrôlée de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons pu découvrir de nouvelles phases partiellement/complètement déshydratées isotypes à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Nous avons pu résoudre les structures des phases $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \sim 0.75\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ par affinement par la méthode Rietveld de leurs DRX.

Références

- [1] Delmas, C.; Braconnier, J.; Maazaz, A.; Hagemuller, P. *Rev. Chim. Minerale* **1982**, *19*, 343.
- [2] Mendiboure, A.; Delmas, C.; Hagemuller, P. *Materials Research Bulletin* **1984**, *19*, 1383 – 1392.
- [3] Capitaine, F.; Gravereau, P.; Delmas, C. *Solid State Ionics* **1996**, *89*, 197 – 202.
- [4] Armstrong, A. R.; Robertson, A. D.; Gitzendanner, R.; Bruce, P. G. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145*, 549 – 556.
- [5] Recham, N.; Chotard, J.-N.; Jumas, J.-C.; Laffont, L.; Armand, M.; Tarascon, J.-M. *Chem Mater* **2010**, *22*, 1142–1148.
- [6] Masquelier, C.; Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J Solid State Chem* **1998**, *135*, 228–234.
- [7] Lii, K. H. *Eur J Solid State Inorg Chem* **1995**, *32*, 917–926.
- [8] Werner, P.-E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *Journal of Applied Crystallography* **1985**, *18*, 367–370.
- [9] Stephens, P. W. *J Appl Crystallogr* **1999**, *32*, 281–289.
- [10] Lajmi, B. Ph.D. thesis, 2005.

Partie B

Introduction partie B

La structure alluaudite a été découverte pour la première fois à partir de minéraux naturels par Fisher en 1955 [1]. Désormais, le terme alluaudite désigne une grande famille de composés naturels ou synthétiques dont la formulation générale proposée par Moore et al. [2] est $A(2)A(1)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ avec A et M des sites cationiques classés dans l'ordre décroissant de leur taille. Les sites M sont complètement occupés alors que les sites A peuvent être vides ou partiellement occupés. La structure est constituée de chaînes infinies (Figure B-1a) formées par une succession de paires d'octaèdres M(2) reliées par un octaèdre fortement distordu M(1). La connexion des chaînes équivalentes entre elles par des tétraèdres PO_4 conduit à la formation de feuillets parallèles au plan (a,c). (Figure B-1b). Ces feuillets sont reliés entre eux, selon l'axe *b*, par d'autres tétraèdres PO_4 et forment ainsi une charpente anionique tridimensionnelle comportant deux types de tunnels parallèles à l'axe *c* : tunnel 1 ($\frac{1}{2}, 0, z$) et tunnel 2 ($0, 0, z$) (Figure B-1c).

Plus récemment Leroux et al. [3] et Hatert et al. [4] ont mis en évidence la présence de plusieurs sites disponibles dans ces tunnels et ont proposé une nouvelle formulation pour les composés type alluaudite : $[A(2)A(2)'] [A(1)A(1)'A(1)''] M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ où A(1), A(1)', A(1)'' d'une part et A(2), A(2)' d'autre part correspondent respectivement à des positions particulières des sites X(1) et X(2) de la formule de Moore et al. L'étude d'un grand nombre de phosphates et d'arséniates (synthétiques et naturels) a permis de mieux comprendre la cristallographie de la structure alluaudite qui peut accommoder différents types de cations. L'examen du tableau B-1, rapporté par Redhammer et al [5] et qui regroupe différents phosphates de type alluaudite, montre que le site M(2) est généralement occupé par des cations trivalents et divalents. Le site M(1) étant plus grand que le site M(2), il est généralement occupé par les cations divalents. Cependant, dans certains cas, il a été observé des ions Na^+ dans ce site comme pour $Na_3In_2(XO_4)_3$ ($X = P, As$) [6, 7]. Les sites A sont, eux, occupés par des cations monovalents (Na^+, H^+, Ag^+, \dots) ou divalents (Cu^{2+}, Ca^{2+}, \dots).

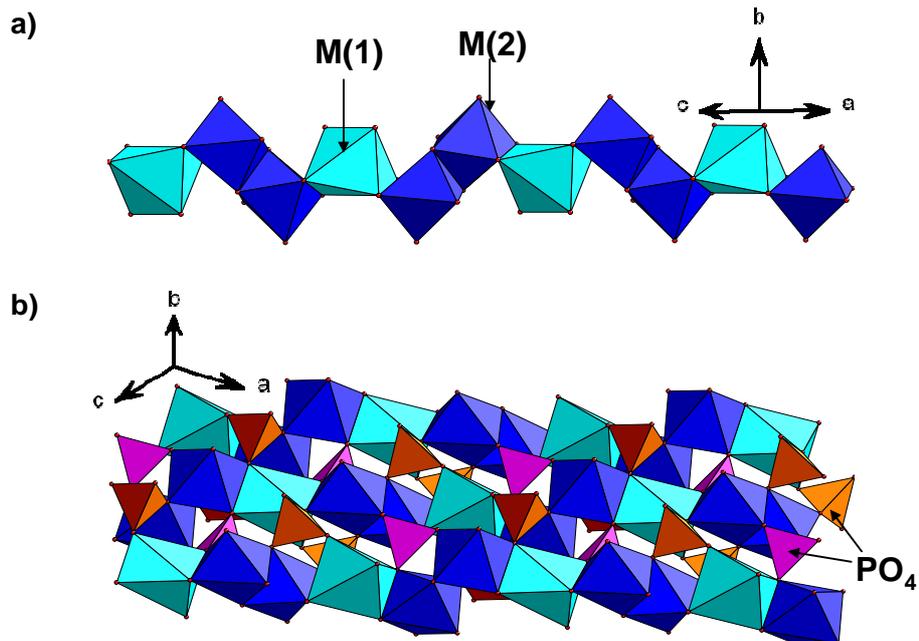


Figure B-1: Vues d'une chaîne montrant les octaèdres distordus des sites M(1) et M(2) (a) et d'un feuillet constitué d'octaèdres MO₆ et de tétraèdres PO₄ (b).

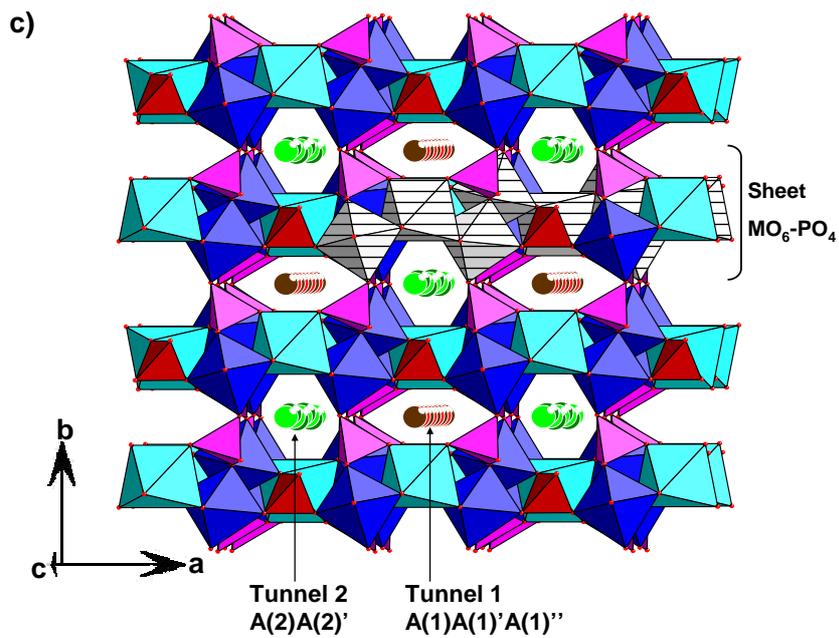


Figure B-1: (c) Vue de la structure alluaudite dans le plan ab . Les polyèdres hachurés représentent une chaîne d'octaèdres MO₆ parallèle à la direction [101].

Parmi cette large variété de composés, nous nous sommes intéressés aux phosphates de fer et de manganèse $\text{Na}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ découverts récemment par Hatert [4]. Ces phases présentent des capacités théoriques totales proches de celle de LiFePO_4 (~ 170 mAh/g), si la batterie pouvait être réversiblement chargées/déchargées entre les phases limites $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ et $(\text{Na,Li})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3$.

Une étude électrochimique préliminaire reporté par Richardson [8] montre que les phases de type alluaudite $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{LiNaFeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ présentent une faible activité électrochimique en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium. Sachant que les performances électrochimiques dépendent fortement de la taille et la morphologie des particules, nous avons décidé de réétudier certaines des phases de type alluaudite mais en modifiant la méthode de synthèse.

La partie B se divise en deux parties. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la phase $\text{NaFeMn}_2(\text{PO}_4)_3$: synthèse sous forme de poudre, caractérisation structurale, études des propriétés d'intercalation/désintercalation en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium et dans une batterie au lithium. Dans un deuxième temps, nous présenterons les études structurales et électrochimiques effectuées sur des phases lithiées de type alluaudite $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Tableau B-1 [5]: Paramètres de maille et références de composés synthétiques de type alluaudite.

Compound	Ref.	r M(1)	r M(2)	r M-sites	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Vol. (Å ³)
NaMnFe ₂ (PO ₄) ₃	(a), SC	0.820	0.646	2.112	12.004	12.533	6.404	114.40	877.40
NaMnFe ₂ (PO ₄) ₃	(b), SC	0.820	0.645	2.110	12.001	12.538	6.405	114.45	877.32
Na _{0.5} Li _{0.5} MnFe ₂ (PO ₄) ₃	(b), SC	0.820	0.645	2.110	11.983	12.488	6.390	114.70	868.74
Na _{1.5} Mn _{1.5} Fe _{1.5} (PO ₄) ₃	(c), RR	0.820	0.689	2.198	12.018	12.591	6.442	114.27	888.64
Na _{1.125} Li _{0.375} Mn _{1.5} Fe _{1.5} (PO ₄) ₃	(c), RR	0.820	0.689	2.198	12.013	12.543	6.427	114.57	880.73
Na _{0.75} Li _{0.75} Mn _{1.5} Fe _{1.5} (PO ₄) ₃	(c), RR	0.820	0.689	2.198	12.006	12.515	6.426	114.78	876.64
NaMnFe _{1.5} In _{0.5} (PO ₄) ₃	(d), RR	0.816	0.682	2.179	12.064	12.641	6.428	114.63	891.09
NaMnFe _{1.0} In _{1.0} (PO ₄) ₃	(d), RR	0.813	0.720	2.254	12.131	12.746	6.470	114.84	907.85
NaMnFe _{0.5} In _{1.5} (PO ₄) ₃	(d), RR	0.813	0.757	2.327	12.222	12.845	6.507	115.11	925.00
NaMnIn ₂ (PO ₄) ₃	(d), RR	0.813	0.795	2.402	12.282	12.948	6.552	115.21	942.70
Na ₂ Mn ₂ Fe(PO ₄) ₃	(e), RR	0.844	0.742	2.328	12.024	12.629	6.515	114.58	899.6
Na ₂ (Mn _{1.5} Fe _{0.5})Fe ³⁺ (PO ₄) ₃	(e), RR	0.832	0.701	2.235	11.995	12.596	6.495	114.60	892.3
Na ₂ (Mn _{1.0} Fe _{1.0})Fe ³⁺ (PO ₄) ₃	(e), RR	0.820	0.694	2.207	11.944	12.560	6.480	114.52	884.4
Na ₂ (Mn _{0.5} Fe _{1.5})Fe ³⁺ (PO ₄) ₃	(e), RR	0.798	0.688	2.173	11.894	12.536	6.471	114.49	878.1
Na ₂ Fe ₂ Fe ³⁺ (PO ₄) ₃	(e), RR	0.780	0.695	2.170	11.849	12.539	6.486	114.51	876.8
NaCo ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂	(f), SC	0.735	0.735	2.205	11.865	12.137	6.512	114.12	855.89
NaMn ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂	(g), SC	0.820	0.820	2.460	12.179	12.405	6.660	114.62	914.78
NaCdIn ₂ (PO ₄) ₃	(h), RR	0.950	0.790	2.530	12.528	12.959	6.576	115.34	964.92
NaCaCdMg ₂ (PO ₄) ₃	(i), RR	0.979	0.720	2.419	12.005	12.675	6.546	114.55	906.02
NaFe _{3.67} (PO ₄) ₃	(j), SC	0.780	0.780	2.340	11.881	12.564	6.522	115.09	881.70
NaFe ₃ (PO ₄) ₃	(k), SC	0.780	0.780	2.340	11.998	12.328	6.500	114.19	877.04
NaCdIn ₂ (PO ₄) ₃	(l), RR	0.950	0.790	2.530	12.517	12.966	6.571	115.36	963.67
Na _{0.75} Li _{0.25} CdIn ₂ (PO ₄) ₃	(l), RR	0.950	0.790	2.530	12.502	12.944	6.572	115.44	960.40
Na _{0.5} Li _{0.5} CdIn ₂ (PO ₄) ₃	(l), RR	0.950	0.790	2.530	12.479	12.917	6.571	115.55	955.61
Na ₂ GaMn ₂ (PO ₄) ₃	(m), RR	0.820	0.720	2.260	12.019	12.559	6.495	114.63	891.20
Na ₂ InMn ₂ (PO ₄) ₃	(m), RR	0.820	0.800	2.420	12.248	12.823	6.607	114.97	940.68
Na ₂ GaCd ₂ (PO ₄) ₃	(m), RR	0.950	0.620	2.190	12.188	12.799	6.547	114.75	927.48
Na ₂ FeMnCd(PO ₄) ₃	(m), RR	0.950	0.733	2.415	12.169	12.685	6.524	114.51	916.32
Na ₃ In ₂ (PO ₄) ₃	(n), RR	1.020	0.790	2.600	12.450	12.786	6.592	114.17	957.33
Na _{1.79} Mg _{1.79} Fe _{1.21} (PO ₄) ₃	(o), SC	0.720	0.675	2.070	11.791	12.489	6.419	113.82	864.74
Na ₄ CaFe ₄ (PO ₄) ₆	(p), SC	1.010	0.645	2.300	12.099	12.480	6.404	113.77	884.95
Na ₂ FeMn ₂ (PO ₄) ₃	(q), RR	0.820	0.733	2.285	12.049	12.624	6.507	114.56	900.22
AgNaFeMn ₂ (PO ₄) ₃	(q), RR	0.820	0.733	2.285	12.085	12.684	6.498	114.54	906.12
Ag ₂ FeMn ₂ (PO ₄) ₃	(r), RR	0.820	0.733	2.285	12.147	12.733	6.500	114.53	914.53
AgNi ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂	(s), SC	0.700	0.700	2.100	11.865	12.117	6.467	113.82	850.55
AgCo ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂	(t), SC	0.735	0.735	2.205	12.035	12.235	6.541	114.14	878.92
AgMn ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂	(u), SC	0.820	0.820	2.460	12.263	12.446	6.649	114.71	921.90

Abbreviations:

R M-sites = r [M(1)+2*M(2)], the unit for "r M(1)", r M(2), r [M(1)+2*M(2)] and average bond lengths, given in $\langle \rangle$ brackets is (Å), the one of OAV and TAV is (°); SC = single-crystal structure-refinement, RR = Rietveld refinement.

(a) = Moore (1971); (b) Hatert *et al.* (2000); (c) Hatert (2004); (d) Hatert *et al.* (2003); (e) Hatert *et al.* (2005); (f) Lii & Shih (1994); (g) Leroux *et al.* (1995a); (h) Antenucci *et al.* (1993); (i) Antenucci *et al.* (1995); (j) Korzenski *et al.* (1998); (k) Corbin *et al.* (1986); (l) Hatert *et al.* (2002); (m) Durio *et al.* (2002); (n) Lii & Ye (1997); (o) Hidouri *et al.* (2004a); (p) Hidouri *et al.* (2004b); (q) Daidouh *et al.* (2002); (r) Chouaibi *et al.* (2001); (s) Ben Smail & Jouini (2004); (t) Guesmi & Driss (2004); (u) Leroux *et al.* (1995b).

Références :

- [1] Fisher, D. J. *Am Mineral* **1955**, *40*, 1100.
- [2] Moore, P. B. *Am Mineral* **1971**, *56*, 1955.
- [3] Leroux, F.; Mar, A.; Guyomard, D.; Piffard, Y. *J Solid State Chem* **1995**, *117*, 206–212.
- [4] Hatert, F.; Keller, P.; Lissner, F.; Antenucci, D.; Fransolet, A.-M. *Eur J Mineral* **2000**, *12*, 847–857.
- [5] Redhammer, G. J.; Tippelt, G.; Bernroider, M.; Lottermoser, W.; Amthauer, G.; Roth, G. *Eur. J. Mineral.* **2005**, *17*, 915–932.
- [6] Khorari, S.; Rulmont, A.; Tarte, P. *J Solid State Chem* **1997**, *134*, 31–37.
- [7] Lii, K.-H.; Ye, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, *131*, 131 – 137.
- [8] Richardson, T. J. *J Power Sources* **2003**, *119-121*, 262–265.

Chapitre B-I

Chapitre B-I : Etude structurale et électrochimique de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$

B-I-1- Synthèse de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	110
B-I-2- Composition et caractérisation structurale.....	110
B-I-3- Discussion sur le site du sodium.....	115
B-I-4- Discussion sur l'échange entre les sites Fe/Mn	120
B-I-5- Propriétés électrochimiques de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	123
B-I-5-a-Batteries au sodium.....	124
B-I-5-b-Batterie au lithium	126
B-I-6- Caractérisation des phases intercalées au lithium.....	128
B-I-7- Conclusion	140
Références :.....	141

Dans la littérature, plusieurs études structurales d'alluaudites naturelles et synthétiques de stœchiométrie proche de celle idéale $\text{NaMn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été étudiées. Moore a étudié un minéral naturel en 1971 [1] dont la structure a été revisitée plus tard, conduisant à la formulation $(\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.4})(\text{Mn}_{1.04})(\text{Fe}_{1.73}\text{Al}_{0.21}\text{Mg}_{0.04})(\text{PO}_4)_3$ [2]. Par la suite, Hatert a présenté l'étude cristallographique des phases synthétiques $\text{Na}_{1.304}\text{Mn}_{0.968}\text{Fe}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_{0.89}\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$ [3, 4, 5]. A notre connaissance, aucune caractérisation structurale du composé stœchiométrique $\text{NaMn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ n'a été citée dans la littérature. Dans ce chapitre nous présenterons une nouvelle méthode de synthèse par voie sol-gel de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sous forme de poudre, son étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que par spectroscopie Mössbauer (en collaboration avec Alain Wattiaux) appuyée par des calculs théoriques *ab initio* (réalisés par Dany Carlier). Nous présenterons ensuite les propriétés électrochimiques de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ utilisée en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium et au sodium comparées à celles du matériau préparé par réaction à l'état solide classique. Et finalement, nous présenterons, une étude préliminaire de l'évolution structurale de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ au cours du cyclage électrochimique de la batterie au lithium.

B-I-1- Synthèse de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$

Plusieurs méthodes de synthèse ont été explorées afin de réduire la taille des particules. **Méthode A:** dans un premier temps une réaction par voie solide à 900°C a été utilisée, comme répertoriée dans la littérature [3] pour la synthèse de ce genre de phosphate, mais en appliquant un temps de recuit plus court : un mélange stœchiométrique de Na_2CO_3 (pure, Riedel-de Haën), MnCO_3 (99.9 %, Aldrich), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pure, Prolabo) et $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (98.5 %, Sigma Aldrich) a été dissous dans un minimum d'une solution très diluée d'acide nitrique, ensuite chauffée jusqu'à évaporation totale de l'eau. Le produit résiduel obtenu a subi des traitements thermiques successifs, entrecoupés de broyage, à 400°C pendant 6 heures et à 600°C pendant 6 heures et un recuit final de 30 min seulement à 900°C suivi d'une trempe.

Méthode B: dans un second temps, une méthode type Péchini a été développée. Des quantités stœchiométriques des mêmes réactifs que la méthode A ont été dissoutes dans un minimum d'eau distillée avec une quantité suffisante d'acide nitrique pour une dissolution totale des réactifs de départ. De l'acide citrique y a été rajouté dans un rapport mole à mole avec un excès de 10 % par rapport à la concentration de cations présents en solution. Après évaporation lente sur plaque chauffante, une autocombustion spontanée des précipités se produit donnant un mélange homogène des précurseurs finement divisés. Après broyage, le produit est introduit dans un four déjà chaud et y subit une seule calcination à l'air pendant 30 minutes à 800°C suivie d'une trempe. Les rapports molaires, Na/P, Mn/P et Fe/P, déterminés à partir des analyses chimiques par ICP, ont montré que la composition de l'échantillon préparé par la **méthode B** est $\text{Na}_{0.95(5)}\text{Mn}_{1.09(5)}\text{Fe}_{2.02(5)}(\text{PO}_4)_3$ ce qui est très proche de la composition idéale visée $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

B-I-2- Composition et caractérisation structurale

Les diffractogrammes des rayons X ont été collectés en utilisant le diffractomètre PANalytical X'pert Pro avec la radiation $\text{Cu K}\alpha_1$ (fente anti-diffusion de $1/2^\circ$ et fente de divergence de $1/4^\circ$) dans le domaine angulaire $[5 - 120]^\circ$ (2θ) avec un pas de 0.0167° (2θ) de durée 10 s. Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés à température ambiante avec le diffractomètre haute résolution D2B (ILL Grenoble) en mode transmission avec la longueur d'onde 1.595 \AA dans le domaine angulaire $[0-160]^\circ$ avec un pas de 0.05° et un temps de comptage total de 4 h. Les données de diffraction des rayons X et des neutrons

ont été analysées avec le programme Fullprof [6]. Un terme correcteur μR égal à 0.141 pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été utilisé durant l'affinement des données des neutrons afin de tenir compte de l'absorption de l'échantillon.

Les diffractogrammes des deux échantillons préparés par les deux méthodes de synthèse sont similaires et peuvent être indexés dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ attendu pour une structure alluaudite. La [Figure B-I-2](#) montre le diffractogramme de l'échantillon préparé par la **méthode B**. L'affinement par la méthode de Le Bail [7] a abouti à des paramètres de maille similaires pour les deux matériaux [$a = 12.0269(1) \text{ \AA}$, $b = 12.549(1) \text{ \AA}$, $c = 6.4169(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 114.17(3)^\circ$ pour l'échantillon préparé par la **méthode A** et $a = 11.9878(2) \text{ \AA}$, $b = 12.5364(2) \text{ \AA}$, $c = 6.3980(1) \text{ \AA}$ and $\beta = 114.22(1)^\circ$ pour l'échantillon préparé par la **méthode B**] et qui diffèrent légèrement de ceux cités dans la littérature par Hatert et al. pour des alluaudites naturels et synthétiques [3, 5]. Cependant, et comme mentionné précédemment, les précédentes études structurales ont été effectuées sur des phases alluaudites qui diffèrent de la stœchiométrie de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Une infime quantité de quartz $\alpha\text{-FePO}_4$ a été détectée en impureté (seul le pic (102) de FePO_4 a été détecté à $25.8^\circ(2\theta)$ et indiqué par * sur la [figure B-I-2](#)) dans les deux échantillons. En accord avec les résultats des analyses chimiques et en tenant compte de la quantité négligeable de FePO_4 nous avons considéré dans la suite de cette étude la formule nominale du matériau. Nous allons présenter ici l'étude structurale complète réalisée sur l'échantillon préparé par la **méthode B**.

L'analyse du diffractogramme des rayons X nous a permis de déterminer, en plus des paramètres de maille, la position des ions sodium en calculant des cartes de Fourier différence en imposant les métaux de transition dans les sites M(1) et M(2). Durant l'affinement Rietveld et en accord avec les résultats du dosage chimique, le taux d'occupation des ions sodium a été contraint à être égal à 1 et les sites $4e$ M(1) et $8f$ M(2) à être pleins. La [figure B-I-2](#) montre le bon accord entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé. Les ions sodium occupent partiellement les sites A(1) et A(2)' situés respectivement dans le tunnel 1 et dans le tunnel 2 de la structure ce qui est en accord avec la littérature. Les taux d'occupation obtenus montrent une prédominance d'ions sodium dans le site A(1) et quantité plus faible dans A(2)'. La possibilité de présence des ions sodium dans les sites M des chaînes et celle des métaux de transition dans les sites A dans les tunnels ont été testées. Les résultats n'ayant pas été satisfaisants, ces hypothèses ont été écartées de l'affinement Rietveld du DRX. La description de ces sites sera détaillée dans la suite.

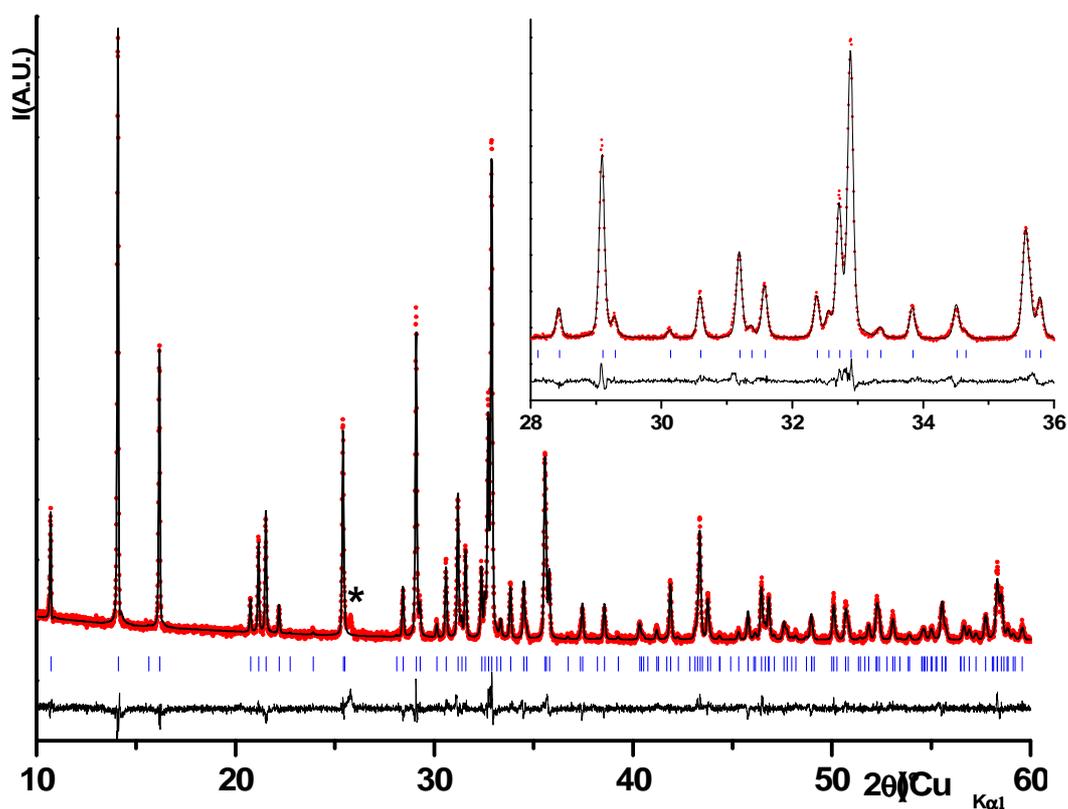


Figure B-I-2: Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée avec la méthode B. Un zoom du diagramme dans le domaine angulaire $28\text{-}36^\circ$ (2θ) est donné. L'impureté $\alpha\text{-FePO}_4$ est indiquée avec *.

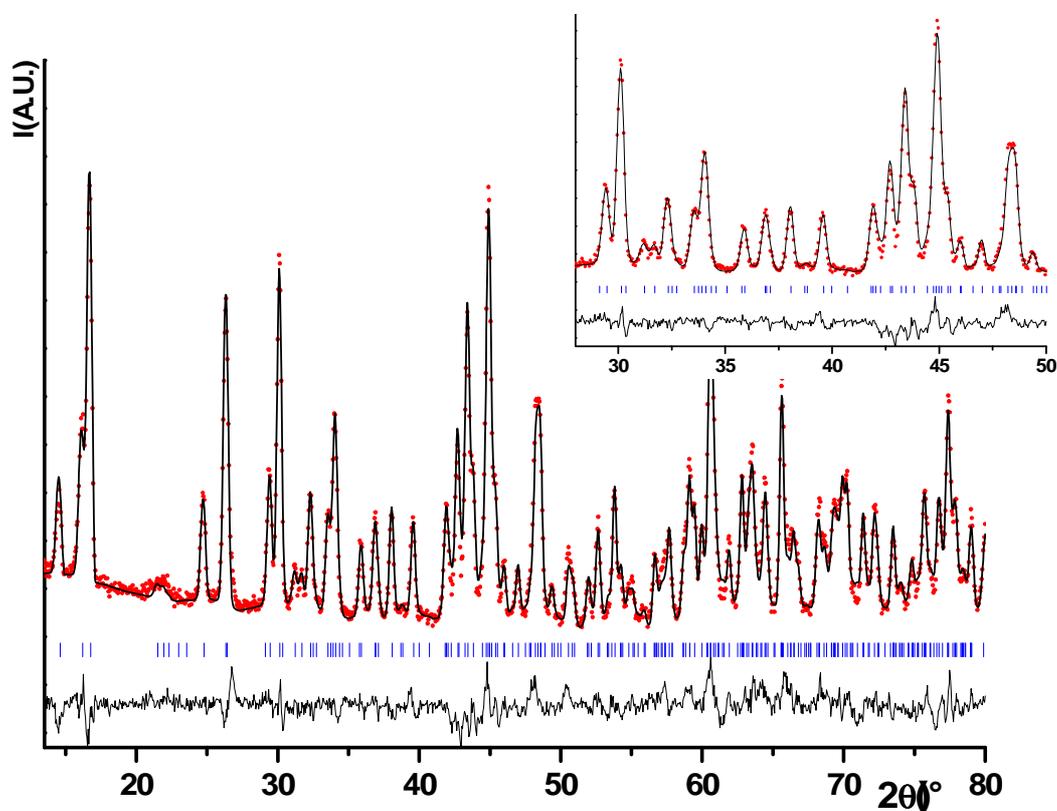


Figure B-I-3: Comparaison entre les diagrammes de diffraction des neutrons expérimental et calculé de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée avec la méthode B. Un zoom du diagramme dans le domaine angulaire $28\text{-}50^\circ$ (2θ) est donné.

Tableau B-I-1 : Paramètres de maille et de profil obtenus après affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée avec la méthode B.

Theoretical composition: $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$		Space group: C2/c			
$a = 11.9878(2) \text{ \AA}; b = 12.5364(2) \text{ \AA}; c = 6.3980(1) \text{ \AA}; \beta = 114.22(1)^\circ; V = 876.88(4) \text{ \AA}^3$					
Constraints: $n\text{Na}(1) + n\text{Na}(2) = 1; n\text{Mn}(1) + n\text{Fe}(2) = 1; n\text{Fe}(1) + n\text{Mn}(2) = 1$					
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy
Na(1)	A(1) 4b	$\frac{1}{2}$	0	0	0.815(1)
Na(2)	A(2)' 4e	0	0.022(6)	$\frac{1}{4}$	0.185(1)
Mn(1)	M(1) 4e	0	0.261(2)	$\frac{1}{4}$	0.870(3)
Fe(2)	M(1) 4e	0	0.261(2)	$\frac{1}{4}$	0.130(3)
Fe(1)	M(2) 8f	0.219(3)	0.151(3)	0.129(7)	0.935(3)
Mn(2)	M(2) 8f	0.219(3)	0.151(3)	0.129(7)	0.065(3)
P(1)	4e	0	-0.285(6)	$\frac{1}{4}$	1
P(2)	8f	0.242(5)	-0.108(6)	0.130(1)	1
O(1)	8f	0.454(5)	0.714(5)	0.532(2)	1
O(2)	8f	0.098(5)	0.640(8)	0.241(2)	1
O(3)	8f	0.329(5)	0.663(5)	0.103(1)	1
O(4)	8f	0.119(5)	0.396(4)	0.311(1)	1
O(5)	8f	0.224(5)	0.822(4)	0.316(1)	1
O(6)	8f	0.312(5)	0.502(3)	0.374(1)	1
Conditions of the run		Neutrons			
Wavelength		1.5944(4) \AA			
Temperature		293 K			
Angular range		$0^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ$			
Step scan increment (2θ)		0.05°			
Sample displacement (2θ)		0.04(1)°			
Profile Parameters :		$\eta = 0.28(2)$			
		$U = 0.49(3)$			
pseudo-Voigt Function		$V = -0.61(3)$			
		$W = 0.29(3)$			
Conventional Rietveld R-factors :		$R_{\text{wp}} = 12.3 \%; R_{\text{B}} = 6.7 \%; \text{Scor} = 2.4$			

Tableau B-I- 2 : Sélection de distances interatomiques (Å) de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenues à partir de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons.

$M(1) - O(1) = 2.17(1) \text{ \AA} \times 2$ $M(1) - O(3) = 2.23(1) \text{ \AA} \times 2$ $M(1) - O(4) = 2.14(1) \text{ \AA} \times 2$ $\langle M(1) - O \rangle = 2.18 \text{ \AA}$ $\Delta M(1) = 2.94 \cdot 10^{-4}$ $\Sigma \text{BV} (\text{Mn}^{2+}) = 2.07$ with $r_0 = 1.79 \text{ \AA}$ $\Sigma \text{BV} (\text{Fe}^{2+}) = 1.78$ with $r_0 = 1.734 \text{ \AA}$ $\Sigma \text{BV} (\text{Fe}^{3+}) = 1.90$ with $r_0 = 1.759 \text{ \AA}$ $\Rightarrow \text{Mn}^{2+}$ and Fe^{2+} in M(1) site	$M(2) - O(1) = 2.06(1) \text{ \AA}$ $M(2) - O(2) = 1.99(1) \text{ \AA}$ $M(2) - O(3) = 2.02(1) \text{ \AA}$ $M(2) - O(5) = 2.05(1) \text{ \AA}$ $M(2) - O(5) = 2.24(1) \text{ \AA}$ $M(2) - O(6) = 1.90(1) \text{ \AA}$ $\langle M(2) - O \rangle = 2.05 \text{ \AA}$ $\Delta M(2) = 2.44 \cdot 10^{-3}$ $\Sigma \text{BV} (\text{Fe}^{3+}) = 2.85$ with $r_0 = 1.759 \text{ \AA}$ $\Sigma \text{BV} (\text{Mn}^{3+}) = 2.85$ with $r_0 = 1.76 \text{ \AA}$ $\Sigma \text{BV} (\text{Mn}^{2+}) = 3.12$ with $r_0 = 1.79 \text{ \AA}$ $\Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and Mn^{3+} in M(2) site
$P(1) - O(1) = 1.55(1) \text{ \AA} \times 2$ $P(1) - O(2) = 1.51(2) \text{ \AA} \times 2$ $\langle P(1) - O \rangle = 1.53 \text{ \AA}$	$P(2) - O(3) = 1.54(1) \text{ \AA}$ $P(2) - O(4) = 1.55(1) \text{ \AA}$ $P(2) - O(5) = 1.55(1) \text{ \AA}$ $P(2) - O(6) = 1.53(2) \text{ \AA}$ $\langle P(2) - O \rangle = 1.54 \text{ \AA}$
$\text{Na}(1) - O(2) = 2.31(1) \text{ \AA} \times 2$ $\text{Na}(1) - O(4) = 2.56(1) \text{ \AA} \times 2$ $\text{Na}(1) - O(4) = 2.32(1) \text{ \AA} \times 2$ $\langle \text{Na}(1) - O \rangle = 2.4 \text{ \AA}$	$\text{Na}(2) - O(3) = 2.57(1) \text{ \AA} \times 2$ $\text{Na}(2) - O(6) = 2.69(1) \text{ \AA} \times 2$ $\text{Na}(2) - O(6) = 2.54(1) \text{ \AA} \times 2$ $\langle \text{Na}(2) - O \rangle = 2.6 \text{ \AA}$

L'analyse par diffraction des neutrons a été utilisée afin de distinguer les ions manganèse et fer qui possèdent des pouvoirs diffractant des rayons X proches mais des longueurs de Fermi très différentes (en intensité et en signe) ($b(\text{Fe}) = 0.945 \cdot 10^{-12}$ cm et $b(\text{Mn}) = -0.373 \cdot 10^{-12}$ cm). L'affinement Rietveld des données de la diffraction des neutrons a été effectué en tenant compte des résultats obtenus à partir de l'affinement du DRX. Des cartes de Fourier différence ont été calculées afin de déceler un éventuel échange entre les sites du fer et du manganèse. Dans un premier temps, les ions Fe et Mn ont été placés respectivement dans les sites M(2) et M(1). Les cartes de Fourier différence calculées, après l'affinement des positions atomiques et des taux d'occupation, ont montré un résidu nucléaire positif dans la position du site M(1) et un autre négatif dans la position du site M(2) qui ont été attribués par la suite respectivement à la présence d'une petite quantité de fer dans le site M(1) et de manganèse dans le site M(2). Ainsi l'affinement a été repris en affinant simultanément les taux d'occupation des deux sites tout en les contraignant à être plein et en respectant la stœchiométrie $\text{Mn/Fe} = 1/2$. Les ions Fe et Mn sont donc essentiellement localisés respectivement dans les sites M(1) et M(2) mais avec un échange de 0.13 entre les sites M(1) et M(2) (voir [tableau B-I-1](#)). La [figure B-I-3](#) montre les diagrammes de diffraction des neutrons expérimental et calculé. Les faibles valeurs des facteurs de reliabilité ($R_{\text{wp}} = 12.3$ %; $R_{\text{B}} = 6.7$ %) ainsi que la bonne minimisation de la fonction différence ($I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}$) montrent la bonne qualité de l'affinement et confirme l'adéquation du modèle structural considéré pour décrire la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Le [tableau B-I-1](#) regroupe les résultats des affinements des données de diffraction des rayons X et des neutrons et dans le [tableau B-I-2](#) sont données les distances Na-O, M-O et P-O obtenues.

B-I-3- Discussion sur le site du sodium

Le sodium est un composant commun à plusieurs alluaudites synthétiques et naturelles [8, 9, 5, 10], son grand rayon ionique (1.02 Å) lui donne la possibilité, selon les compositions, d'occuper les larges sites A des tunnels et les sites M des chaînes de la structure alluaudite. L'étude de phosphate et d'arséniate de sodium ayant la structure alluaudite a montré que les ions sodium sont généralement localisés préférentiellement dans les sites A(1) et A(2)' [11]. Néanmoins une occupation totale des sites A(1), A(2)' et M(1) par les ions sodium a été obtenue, par exemple, pour l'arséniate $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$ [12]. Mais dans notre cas, et selon les résultats des affinements Rietveld, les ions sodium sont situés dans deux sites

cristallographiques différents : Na(1) dans le site A(1) ($\frac{1}{2}, 0, 0$) et Na(2) ($0, 0, 0.22(6), \frac{1}{4}$) dans le site A(2)'. Les taux d'occupation donnés dans le **tableau B-I-1** indiquent une prédominance des ions sodium dans le site A(1) [$\sim 0.81 \text{ Na}^+$ dans A(1) et $\sim 0.19 \text{ Na}^+$ dans A(2)']. La **figure B-I-4** montre l'environnement des polyèdres de sodium: le site A(1) est un site octaédrique distordu et le site A(2)' est un site prismatique distordu (voir **tableau B-I-2** pour les distances Na-O). Cependant, il est à noter qu'il existe 2 autres ions oxygènes situés à 2.97 \AA de A(1) et deux autres à 3.18 \AA de A(2)' qui n'ont pas été considérés dans notre cas comme faisant partie de la sphère de coordination des ions sodium. L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase préparée avec la **méthode A** nous a également conduit à placer les ions sodium dans les sites A(1)(0.744(1)) et A(2)'(0.256(1)) avec une prédominance dans le site A(1).

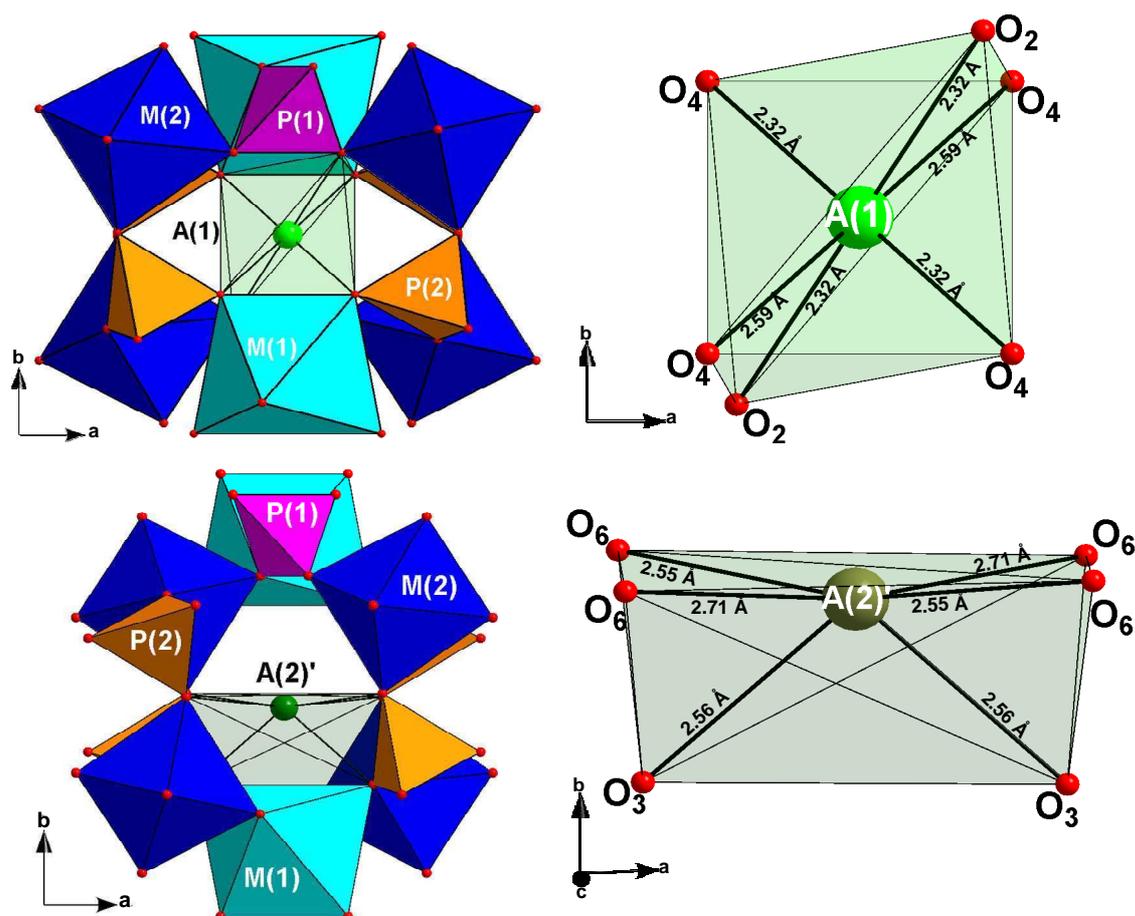


Figure B-I-4 : Environnements locaux des ions sodium Na(1) et Na(2) respectivement dans les sites A(1) et A(2)' de la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparé par la méthode B.

La stabilité des sites des ions sodium dans la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été examinée par des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec les approximations du gradient généralisé GGA (PBE) [13] et GGA+U et la méthode Projector Augmented Wave (PAW) telle qu'elle est implantée dans le programme Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [14]. La base d'ondes planes a été limitée par une énergie de coupure de 500 meV et une grille de points k $2 \times 2 \times 2$ a été utilisée, suffisante pour que les énergies finales soient précises à 5 meV près. Les structures ont été relaxées et les énergies finales de chaque géométrie optimisée ont été recalculées pour corriger les variations de base durant la relaxation. Comme nos mesures magnétiques (voir annexe) n'ont révélé aucune transition magnétique à basse température, les calculs ont été effectués dans une configuration ferromagnétique. Toutes les énergies totales des structures étudiées ont été calculées à 0 K.

Le modèle structural idéal *i.e.* $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sans l'échange Mn/Fe a été considéré dans ces calculs. Les calculs ont été effectués en considérant différentes configurations pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$: les ions Na^+ occupant pleinement chacun des sites cités par Hatert et al. : $A(1)(4b)(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $A(1)'(4e)(0, \sim 0.5, \frac{1}{4})$, $A(2)(4a)(0, 0, 0)$ et $A(2)'(4e)(0, \sim 0, \frac{1}{4})$ [3]. Toutes les structures ont été ensuite complètement relaxées. Les deux méthodes de calculs GGA et GGA+U ont conduit aux mêmes résultats : la structure la plus stable est celle où tous les ions sodium sont tous situés dans le site A(1). L'énergie de cette structure a été ensuite considérée comme l'énergie de référence. Les énergies des autres configurations considérées sont représentées dans la [figure B-I-5](#) par rapport à cette énergie de référence. Elles sont données par unité formulaire de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Malgré quelques différences dans les écarts énergétiques pour les calculs GGA et GGA+U, la stabilité relative des sites obtenue avec les deux méthodes de calcul est la même. Les deux sites situés dans le tunnel 1 sont plus stables que ceux du tunnel 2, A(1) étant plus stable que A(1)' et A(2)' étant plus stable que A(2). La stabilité théorique relative des sites est en accord avec les résultats expérimentaux, qui ont montré que les ions sodium sont principalement localisés dans le site A(1). Il est à noter que les deux sites les plus stables A(1) et A(1)', adjacents, ne peuvent pas être occupés simultanément à cause de la distance Na-Na (expérimentale: 1.6 Å) trop courte. Bien que le site A(1) soit le plus stable, expérimentalement environ 0.19 ions Na^+ ont été localisés dans le site A(2)' ([figure B-I-5](#)). Des calculs ont été donc effectués en plaçant 0.25 ions Na^+ dans A(2)' et 0.75 ions Na^+ dans A(1). Comme montré dans la [figure B-I-5](#) cette configuration n'est pas plus stable que celle où tous les ions sodium sont le site A(1). De ce fait, la présence d'ions sodium dans le site A(2)' n'est pas pour l'instant comprise. Les paramètres structuraux

calculés pour cette configuration sont donnés dans le [tableau B-I-3](#). Les deux méthodes de calcul donnent des paramètres proches des paramètres expérimentaux.

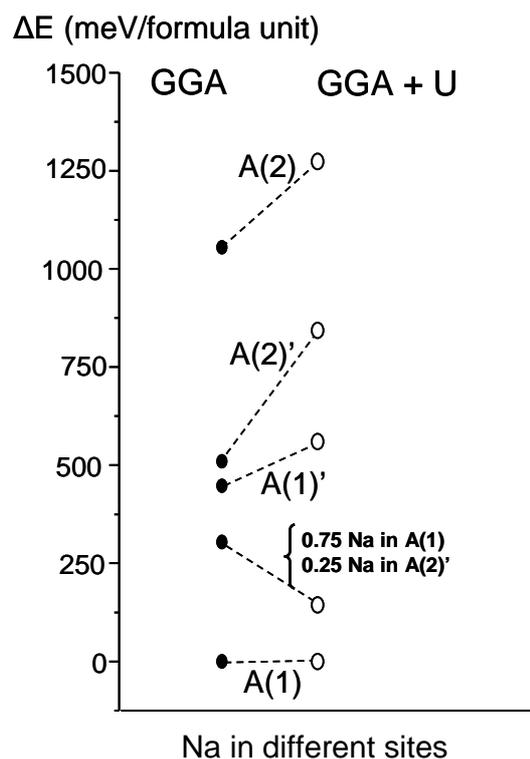


Figure B-I-5: Calculs théoriques par les méthodes GGA et GGA+U de la stabilité théorique des différents sites A reportés dans la littérature de la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Les ions Na^+ ont été considérés occupant totalement les sites A ou occupant partiellement les sites A(1) et A(2)'. La configuration la plus stable sert d'énergie de référence.

Tableau B-I- 3 : Comparaison entre les paramètres des structures optimisées obtenus pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec les méthodes de calculs GGA et GGA+U en fonction des sites de sodium occupés.

$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	all Na^+ in A(1) ($\frac{1}{2}, 0, 0$) Most stable site		all Na^+ in A(2)'($0, 0, 0.022(6), \frac{1}{4}$)		0.75 A(1) + 0.25 A(2)'		0.815(2)A(1) ($\frac{1}{2}, 0, 0$) + 0.185(2)A(2)'($0, 0, 0.022(6), \frac{1}{4}$)
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	Experimental
a (Å)	11.933	12.103	11.742	12.014	11.880	12.069	11.9878(2)
b (Å)	12.675	12.617	12.378	12.378	12.588	12.604	12.5364(2)
c (Å)	6.548	6.467	6.692	6.503	6.530	6.465	6.3980(1)
β (°)	114.59	113.94	115.21	114.06	114.52	113.94	114.22(1)
V (Å ³)	900.7	902.5	879.9	883.1	888.40	898.93	876.88(4)
dNa(1)-O (Å)	2.34 x2	2.34 x2			2.30 x2	2.31 x2	2.31(1) Å x2
	2.44 x2	2.35 x2			2.38 x2	2.34 x2	2.32(1) Å x2
	2.60 x2	2.56 x2			2.49 x2	2.51 x2	2.56(1) Å x2
dNa(2)-O (Å)			2.32 x2	2.36 x2	2.41 x	2.44 x2	2.54(1) Å x2
			2.46 x2	2.52 x2	2.60 x2	2.62 x2	2.57(1) Å x2
			2.92 x2	2.82 x2	2.75 x2	2.78 x2	2.69(1) Å x2

B-I-4- Discussion sur l'échange entre les sites Fe/Mn

D'après les affinements par la méthode de Rietveld des données expérimentales de diffraction des rayons X et des neutrons, nous avons mis en évidence l'existence d'un échange Mn/Fe entre les sites M(1) et M(2) (représentés respectivement à la [figure B-I-6a](#) et [6b](#)). Un tel échange a déjà été observé dans la littérature pour le composé $\text{NaMnIn}_2(\text{PO}_4)_3$ [15] où les ions Mn et In sont présents dans les deux sites M. D'après la taille des sites, le site M(2) conviendrait à des ions de faible rayon ionique comme HS- Fe^{3+} (0.64 Å [16]), tandis que le site M(1) conviendrait mieux à des ions plus gros comme HS- Mn^{2+} (0.82 Å [16]). Par conséquent, l'état d'oxydation des ions fer et manganèse situés respectivement dans les sites M(1) et M(2), à cause de l'échange Mn/Fe observé, est ambigu. Des mesures par spectroscopie Mössbauer ont été donc effectuées afin d'étudier l'état d'oxydation des ions fer dans la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Le spectre Mössbauer ([Figure B-I-7](#)) présente deux doublets quadripolaires: un signal majoritaire caractérisé par un faible déplacement isomérique et un éclatement quadripolaire attribué à des ions Fe^{3+} situés en environnement octaédrique comme prévu par l'étude structurale (site M(2)), et un signal minoritaire caractérisé par un grand déplacement isomérique et un éclatement quadripolaire attribué à des ions Fe^{2+} situés dans des sites octaédriques. Le spectre a été ajusté dans un premier temps avec des raies de type Lorentziennes. Cependant la valeur de la largeur des raies obtenues lors de ce premier calcul reste élevée ce qui indique l'existence de distribution d'éclatement quadripolaire relié à une distribution locale des environnements des ions de fer.

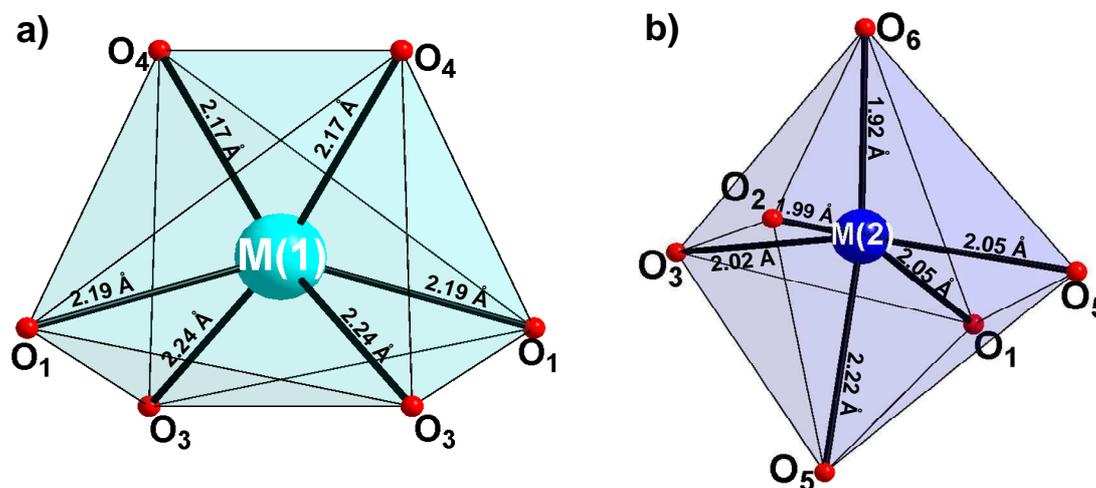


Figure B-I-6 : Morphologie des sites cristalllographiques M(1) et M(2) dans la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ déduits de l'affinement Rietveld des données rayons X et neutrons.

La [figure B-I-7](#) montre les spectres expérimental, enregistré à température ambiante, et calculé de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparé par la **méthode B**. Les paramètres hyperfins déduits de cet affinement sont donnés dans le [tableau B-I-4](#). Le spectre présente deux doublets avec des déplacements isomériques de 0.434 et 1.22 mm/s, qui confirme la présence de deux sites octaédriques : un majoritaire (93 %) attribué à des ions HS-Fe^{3+} et un minoritaire (7%) attribué à des ions HS-Fe^{2+} . 7% du nombre total d'ion de fer correspond à 0.14 ions Fe^{2+} présent dans la phase, ce qui est à peu près équivalent à la quantité de fer trouvé par diffraction des neutrons dans le site M(1) *i.e.* 0.13. Le signal Mössbauer des ions Fe^{2+} a donc été attribué aux Fe présents dans le site M(1). La présence d'ions Fe^{2+} dans la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ implique la présence d'une quantité équivalente d'ions manganèse avec l'état d'oxydation Mn^{3+} pour maintenir la neutralité électronique. Pour confirmer l'état d'oxydation de chaque atome, la somme des valences des liaisons a été calculée par la méthode de Brown [17] en considérant les deux hypothèses 2+ ou 3+ pour chaque ion ([tableau B-I-2](#)). Pour M(1), la charge ponctuelle trouvée par cette méthode (2.07) est en accord avec l'état d'oxydation 2+ pour le Mn. Alors que pour le fer, la charge ponctuelle trouvée est en meilleur accord avec des ions Fe^{2+} , ce qui confirme notre attribution du signal Mössbauer. Pour le site M(2), la somme des valences des liaisons calculée est en bon accord avec l'état d'oxydation Fe^{3+} et Mn^{3+} (*vs.* Mn^{2+}). Par conséquent, d'après les études par diffraction des rayons X et des neutrons en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer et l'application de la méthode de Brown, nous suggérons la formule suivante pour la phase préparée par la **méthode B**: $(\text{Na}_{0.81})_{\text{A}(1)}(\text{Na}_{0.19})_{\text{A}(2)}(\text{Mn}^{\text{II}}_{0.87}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.13})_{\text{M}(1)}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1.87}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.13})_{\text{M}(2)}(\text{PO}_4)_3$.

La phase préparée par la **méthode A** n'a pas été analysée par diffraction des neutrons mais l'analyse par spectroscopie Mössbauer a révélé également la présence de 5 % d'ions Fe^{2+} . Dans la littérature, Hermann et al. [4] ont observé la présence d'ions Fe^{2+} dans la structure de $\text{Na}_{1.304}\text{Mn}_{0.968}\text{Fe}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ mais en plus large quantité (~ 19 %). Cette différence pourrait être expliquée par le fait que leur composition diffère légèrement de la notre vue qu'elle présente un excès d'ions Na^+ ce qui implique la présence d'ions Fe^{2+} $(\text{Na}_{1+x}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3)$.

Compte tenue de la température élevée de synthèse (800°C), on peut supposer qu'il existe un échange partiel Fe / Mn entre les deux sites M et qu'après la trempe, une partie du désordre persiste. Comme la structure impose la présence de deux sites MO_6 de tailles différentes, il y a un processus redox interne qui minimise l'énergie du champ cristallin.

En conséquence, on peut considérer que ce désordre est certainement lié au traitement thermique. La présence dans les chaînes des deux couples redox $\text{Mn}^{2+/3+}$ et $\text{Fe}^{2+/3+}$ aurait pu conduire à un phénomène de « hopping » électronique le long des chaînes, qui aurait alors conduit à une couleur noire. Par conséquent, la couleur verte observée, dans notre cas, montre qu'il y a une forte localisation des électrons due à la forte différence de champ cristallin entre les sites M(1) et M(2). Ce comportement aura une influence considérable sur les propriétés électrochimiques qui vont être discutées dans la suite.

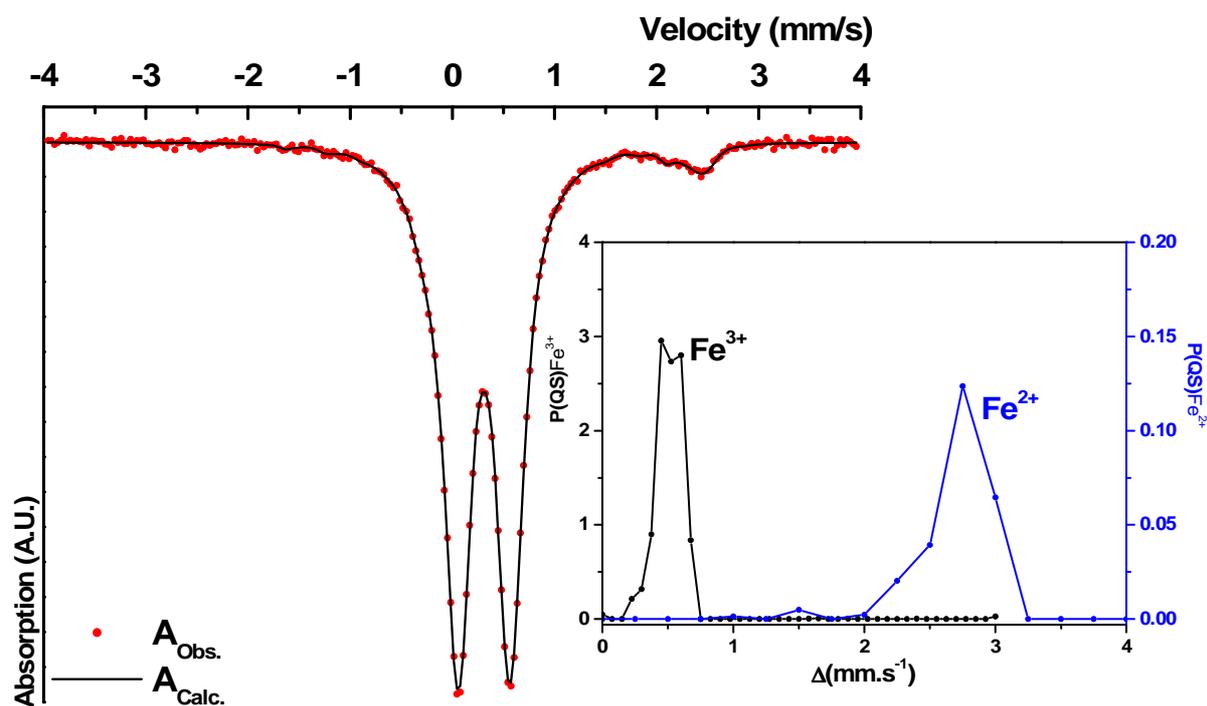


Figure B-I-7 : Spectres Mössbauer expérimental de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ enregistré à température ambiante et calculé en utilisant une distribution des éclatements quadripolaires. La distribution quadripolaire associée à cet affinement est également donnée.

Tableau B-I- 4 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement du spectre Mössbauer de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
Distribution 1	0.43	0.58	0.25	93	Fe^{3+} [Oh]
Distribution 2	1.22	2.60	0.25	7	Fe^{2+} [Oh]

B-I-5- Propriétés électrochimiques de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$

Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, la morphologie de la poudre du matériau qui constitue l'électrode positive est importante puisque des grains plus petits favorisent le processus d'intercalation ou désintercalation en réduisant la longueur du chemin de diffusion des ions. Par conséquent, les morphologies des particules des poudres obtenues avec les 2 méthodes ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope à émission de champ Hitachi S-450. La figure B-I-8 présente les clichés de MEB des phases préparées par la méthode A (figure B-I-8a) et par la méthode B (figure B-I-8b). La phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la méthode A présente des agrégats compacts variant entre 15 et 50 μm en diamètre), ils sont si denses que les particules primaires ne sont plus clairement distinguables. D'un autre coté, la poudre de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la méthode B présente des agrégats de diamètres variant entre 10 and 60 μm constitués de particules primaires de tailles comprises entre 1 et 3 μm . Contrairement à la phase préparée par la méthode A qui est plus condensée, les agrégats de la phase préparée par la méthode B ont un aspect spongieux et sont donc plus propices à la pénétration de l'électrolyte. Cependant, la taille des particules primaires reste importante et la synthèse pourrait donc être encore optimisée.

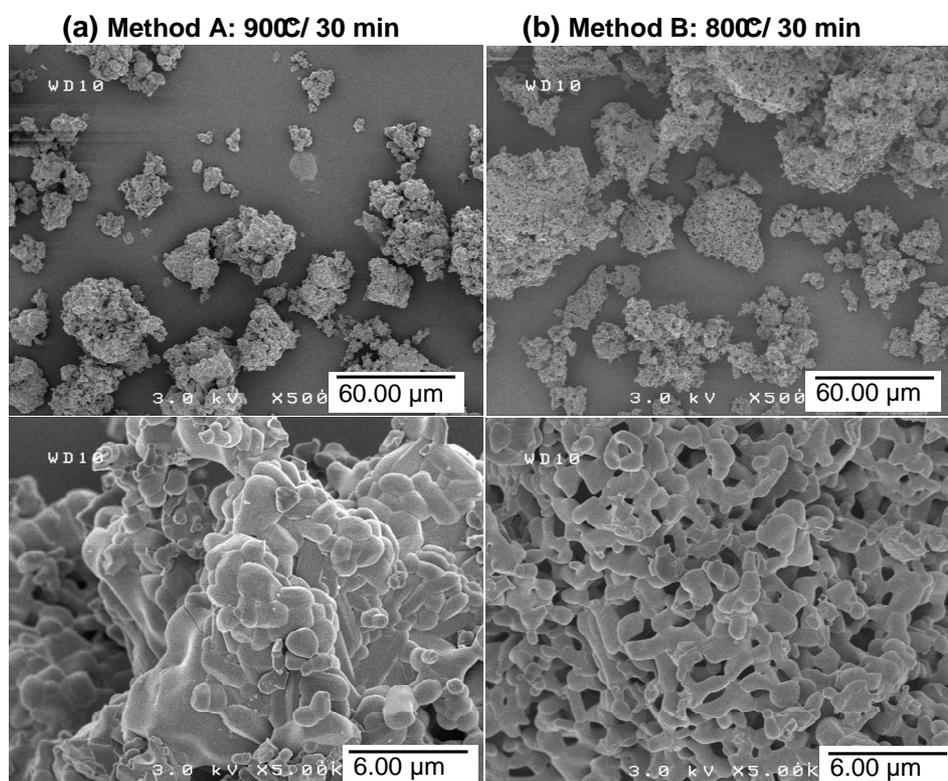


Figure B-I-8: Clichés MEB obtenus pour les phases $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la méthode A à 900°C (a) et par la méthode B à 800°C (b).

B-I-5-a-Batteries au sodium

Afin de comparer les performances électrochimiques des deux phases obtenues par la **méthode A** (réaction à l'état solide, 900°C) et par la **méthode B** (méthode sol-gel, 800°C), des cyclages galvanostatiques ont été effectués. La [figure B-I-9a](#) présente la superposition des courbes de cyclage de batteries au sodium partant en charge des deux matériaux. La phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la **méthode A** présente une activité électrochimique très faible dans la fenêtre de potentiel 4.3-1.5 V vs. Na^+/Na . La phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la **méthode B** présente une meilleure capacité en décharge mais qui reste assez faible. Il est à noter que, dans ce domaine de potentiel, la dégradation de l'électrolyte liquide au sodium est très importante pendant la charge et entraîne un décalage de la courbe vers les concentrations faibles en sodium. Par conséquent, il est difficile d'extraire de la courbe de cyclage le taux réel d'ions Na^+ désintercalés pendant la charge.

La [figure B-I-9b](#) présente la courbe de cyclage, en partant en décharge, de la batterie au sodium avec $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la **méthode B** comme électrode positive. Nous remarquons que seuls 0.7 ions Na^+ (environ 50 mAh/g) peuvent être intercalés réversiblement dans la structure alluaudite. Ici aussi, la dégradation de l'électrolyte est importante et empêche une réelle analyse de la courbe.

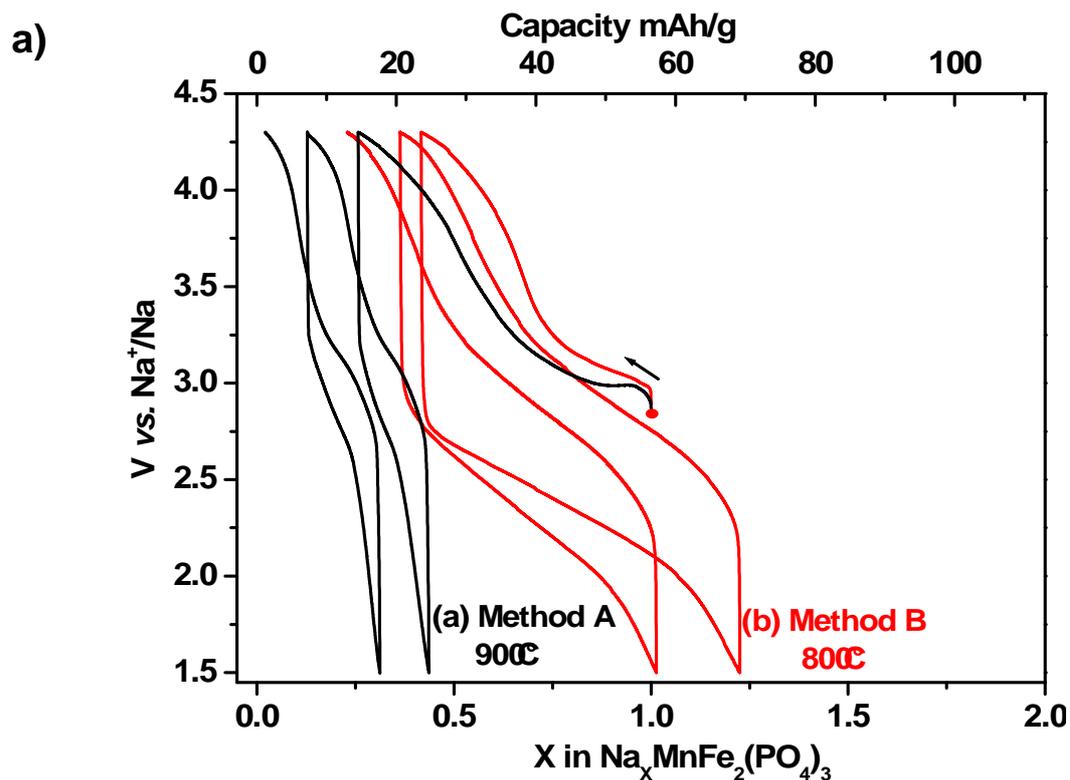


Figure B-I-9a : Comparaison entre les courbes de cyclage de batteries Na/NaMnFe₂(PO₄)₃ commençant par une charge avec la phase NaMnFe₂(PO₄)₃ préparée par la méthode A (en noire) et par la méthode B (en rouge) (régime C/100).

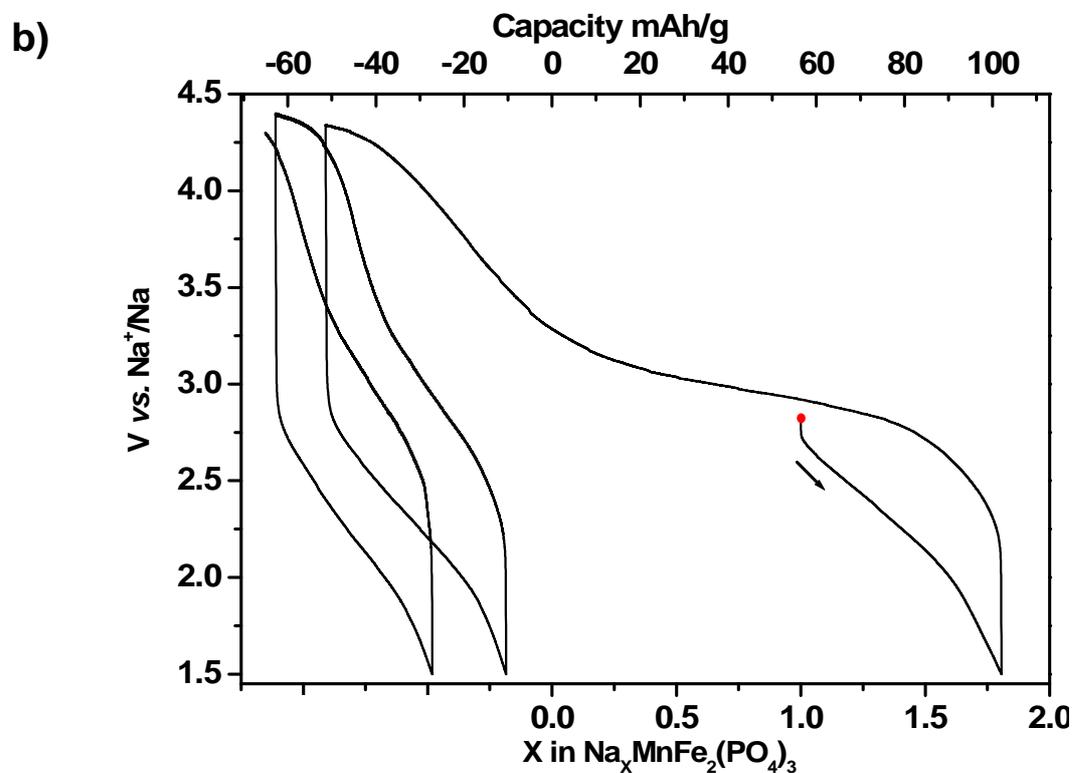


Figure B-I-9b : Courbe de cyclage d'une batterie Na/NaMnFe₂(PO₄)₃ (méthode B) commençant par une décharge (C/100).

B-I-5-b-Batterie au lithium

$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été étudiée en tant qu'électrode positive dans une batterie au lithium. A la [figure B-I-10a](#), sont superposées les courbes de cyclage obtenues pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par les deux méthodes A et B débutant par une décharge. Même si les deux courbes ont des profils de cyclage similaires, la batterie avec la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la **méthode B** présente de meilleures performances: plus de 1.5 ions Li^+ par unité formulaire peuvent être intercalés durant la 1^{ère} décharge avec un potentiel moyen de ~ 2.5 V. Environ 1.2 ions Li^+ par unité formulaire peuvent être désintercalés durant la charge suivante dans un domaine de potentiel compris entre 1.5 V et 4.5 V vs. Li^+/Li avec un potentiel moyen d'environ ~ 3.2 V. L'aspect spongieux des agrégats qui forment la poudre du matériau préparée par la **méthode B** est certainement à l'origine de l'amélioration des performances de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. La batterie $\text{Li}/\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (**méthode B**) a été aussi testée en partant en charge et ainsi retirer des ions sodium. La courbe de cyclage correspondante est donnée dans la [figure B-I-10b](#). Durant la 1^{ère} charge allant jusqu'à 4.5 V vs. Li^+/Li , environ 0.2 ions Na^+ peuvent être retirés de la structure. La décharge suivant la 1^{ère} charge indique qu'environ 1.8 ions Li^+ par unité formulaire peuvent être intercalés dans la structure hôte (correspondant à une capacité de décharge ~ 100 mAh/g). Cependant durant le 2^{ème} charge, seuls 1.4 ions alcalins (Li^+ et/ou Na^+) peuvent être désintercalés du matériau d'électrode ce qui correspond à une capacité d'environ 80 mAh/g. Au cours de la décharge, un saut de potentiel est observé à environ 2.2 V qui n'est plus visible lors de la charge suivante. Durant le cyclage, ce saut disparaît progressivement indiquant ainsi que l'ensemble du processus d'intercalation et de désintercalation n'est pas totalement réversible *i.e.* il y a un changement dans la distribution cationique. Les capacités obtenues au cours du cyclage sont légèrement plus élevées quand la batterie est d'abord chargée (extraction de quelques ions Na^+ de la structure).

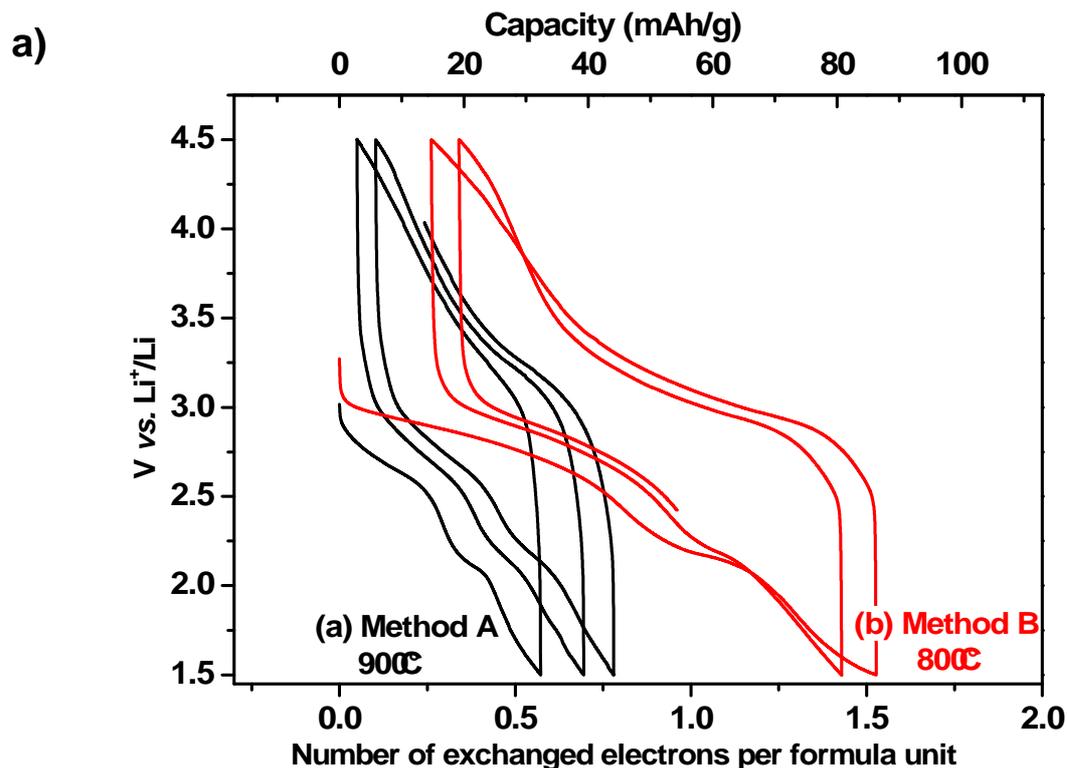


Figure B-I-10a : Comparaison entre les courbes de cyclage de batteries $\text{Li}/\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ commençant par une décharge avec la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la méthode A (en noire) et par la méthode B (en rouge) (régime C/100).

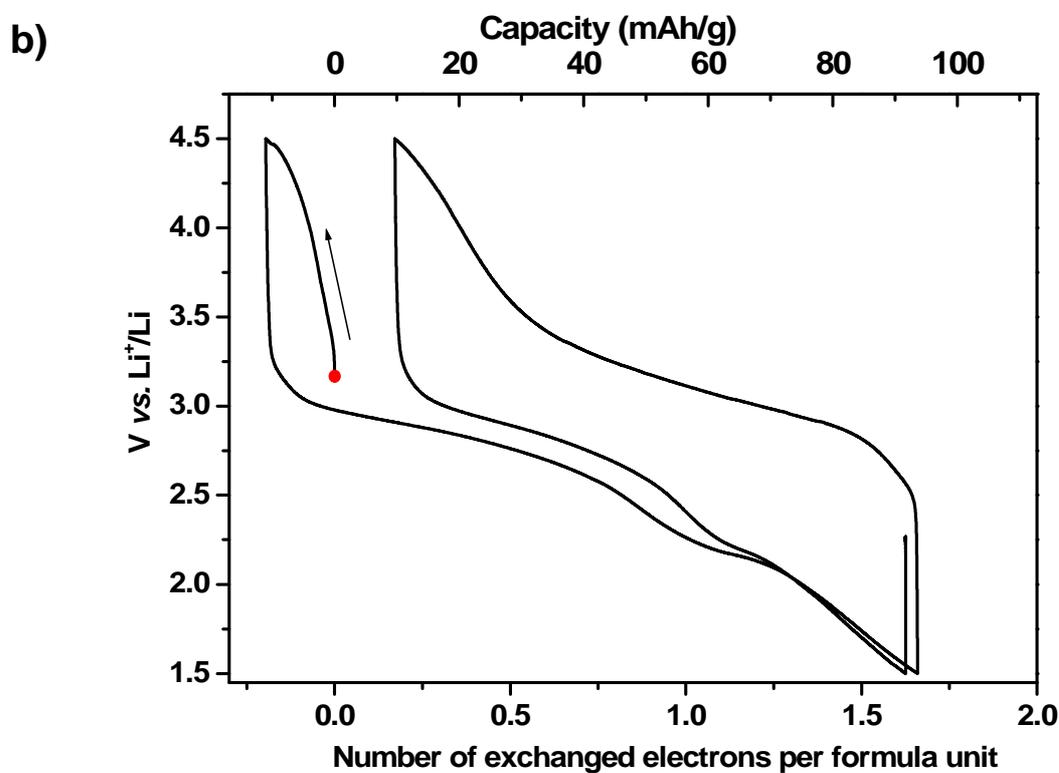


Figure B-I-10b : Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Na}/\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ commençant par une charge avec la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par la méthode B (régime C/100).

B-I-6- Caractérisation des phases intercalées au lithium

Afin de comprendre l'évolution de la structure au cours du cyclage, les électrodes positives retirées après cyclage des batteries dans une boîte sèche, lavées avec du DMC et séchées sous vide, ont été caractérisées par différentes techniques. Pour les mesures de diffraction *ex situ* des rayons X et de spectroscopie Mössbauer, les électrodes ont été placées dans des porte-échantillons sous argon. La caractérisation par diffraction des rayons X des électrodes a été effectuée avec un diffractomètre D5000 avec une radiation Cu K α . La [figure B-I-11](#) présente les DRX des électrodes récupérées après chaque étape du cyclage en comparaison avec le DRX de la phase de départ. Ces diagrammes ont été affinés avec la méthode de Le Bail et les paramètres de maille obtenus sont donnés dans le [tableau B-I-5](#). Comme tous les diagrammes peuvent être indexés dans le groupe d'espace $C2/c$, on peut en déduire que la structure alluaudite est conservée durant le cyclage.

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a été utilisée afin d'étudier l'état d'oxydation et la nature des sites des ions de fer après cyclage. La [figure B-I-12](#) présente les spectres (expérimentaux et calculés) de l'électrode récupérée à la fin de la 1^{ère} charge (4.5 V), de l'électrode récupérée à la fin de la 1^{ère} décharge (V = 1.5 V) ($\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$) et l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle en comparaison avec le matériau de départ. Les paramètres hyperfins obtenus après affinement sont consignés dans le [tableau B-I-6](#).

Tableau B-I- 5 : Paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode de Le Bail des DRX de la phase de départ et des électrodes récupérées après la fin de la 1^{ère} charge, après la fin de la décharge et après la fin du 1^{er} cycle.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	11.986(2)	12.490(2)	6.376(1)	114.65(3)	867.63(3)
$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Initial)	11.9878(2)	12.5364(2)	6.3980(1)	114.220(1)	876.88(4)
$\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	11.831(3)	12.568(3)	6.472(1)	115.43(2)	869.21(2)
$\text{Li}_\alpha\text{Na}_\beta\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	11.959(3)	12.465(3)	6.381(1)	114.79(2)	863.70(3)

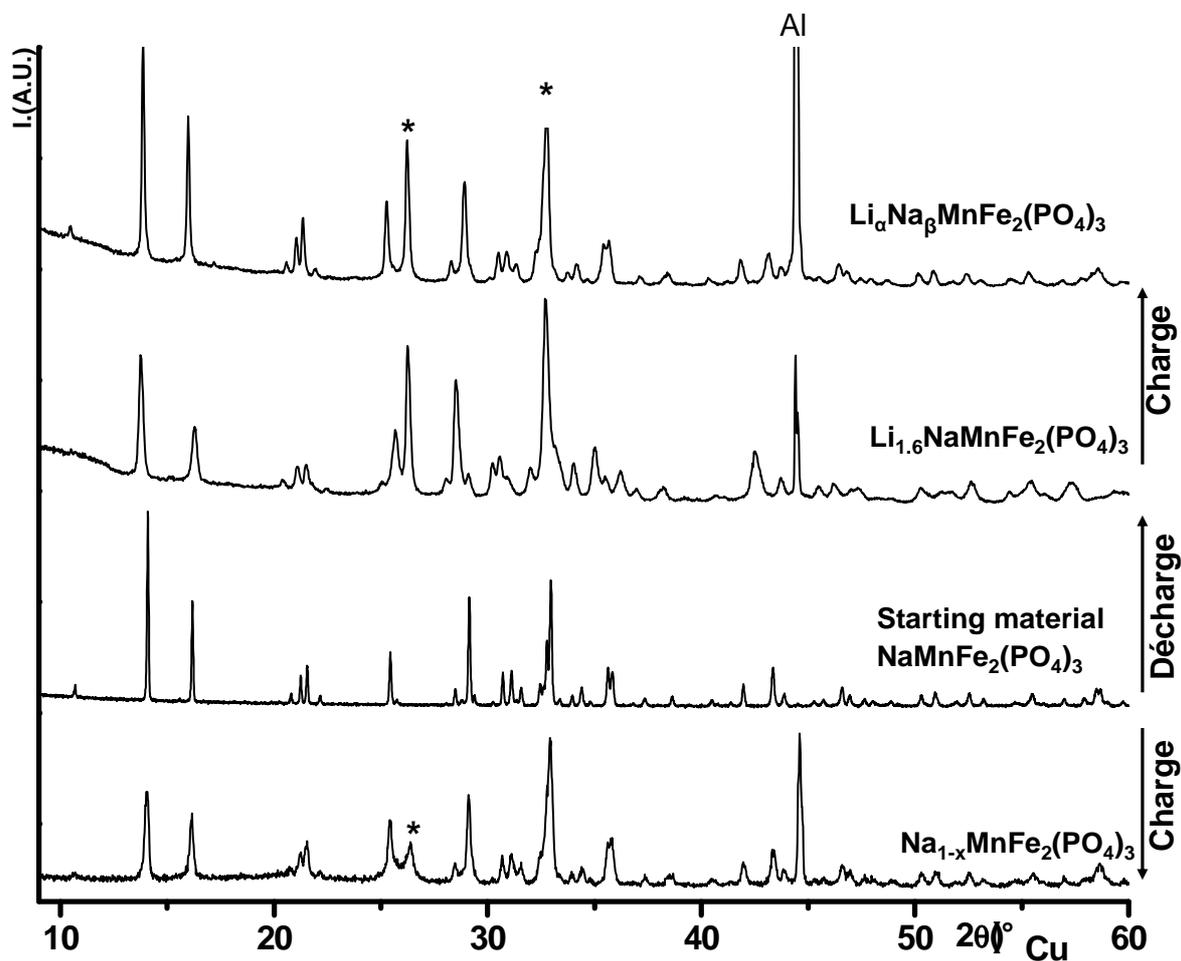


Figure B-I-11: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau de départ ainsi que des électrodes récupérées à la fin de chaque étape du cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. (* = graphite, Al= Aluminium)

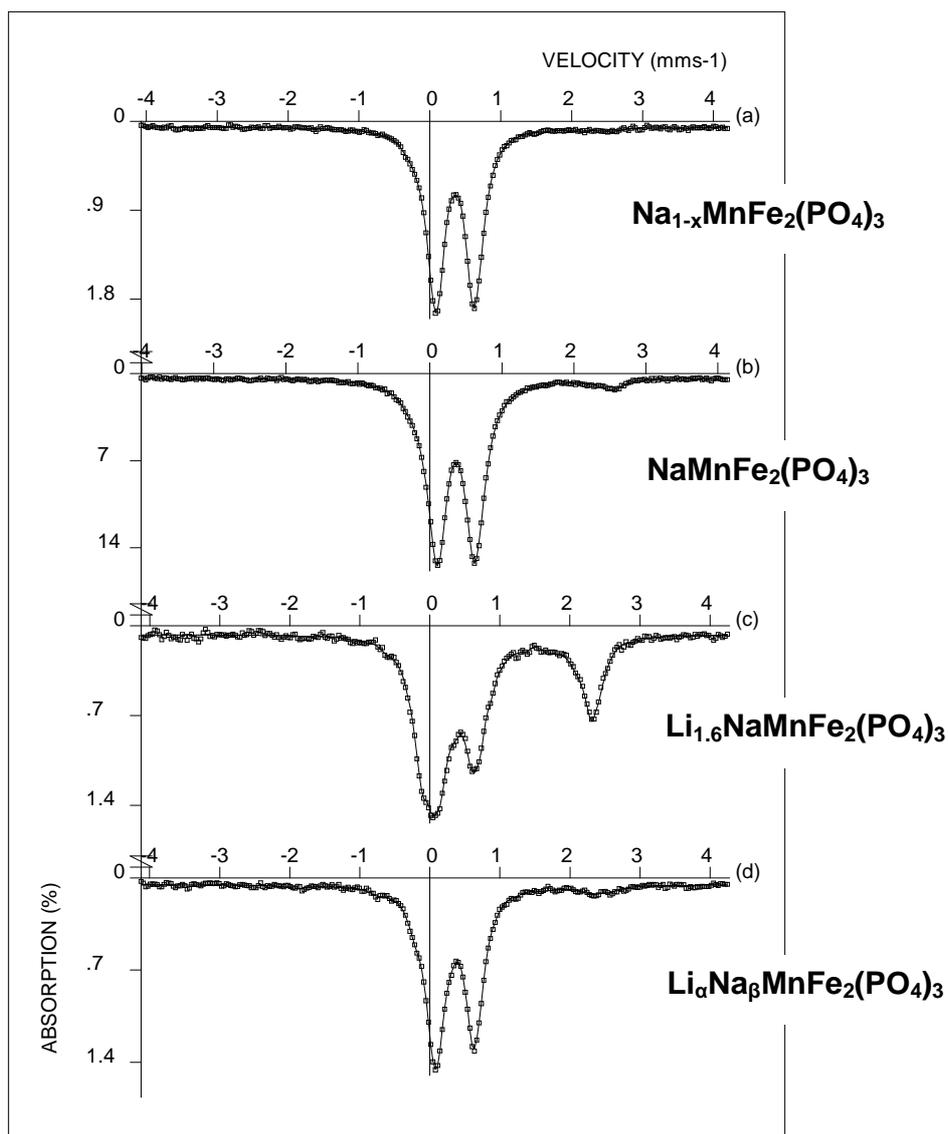


Figure B-I-12 : Comparaison des spectres Mössbauer (expérimentaux et affinés) enregistrés à température ambiante des électrodes récupérées à différentes étapes du cyclage. Le spectre du matériau de départ est donné pour comparaison.

Tableau B-I- 6 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement des spectres Mössbauer de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et des électrodes récupérées à différentes étapes du cyclage.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
$\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.427	0.59	0.20	91	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
	0.11	0.63	0.30	5	AlFe?
	1.2	2.61	0.25	4	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Initial)	0.43	0.58	0.25	93	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
	1.22	2.60	0.25	7	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
$\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.44	0.70	0.20	60	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
	1.18	2.40	0.20	33	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	1.05	1.95	0.20	7	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
$\text{Li}_\alpha\text{Na}_\beta\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.426	0.66	0.20	77	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
	0.11	0.54	0.25	15	AlFe?
	1.2	2.23	0.30	8	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$

Fin de la 1^{ère} charge

Le diffractogramme de l'électrode récupérée en fin de charge (4.5 V) indique que la structure alluaudite est conservée après l'extraction d'environ 0.2 ions Na^+ . L'affinement par la méthode de Le Bail du DRX montre un élargissement des raies dû à un désordre dans la distribution cationique et une légère augmentation de l'angle β . L'analyse par spectroscopie Mössbauer de cette électrode récupérée après la première charge a montré que la quantité d'ions Fe^{2+} initialement présente dans la phase de départ a diminué. Si on néglige la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel, le nombre d'ions Na^+ extraits est supérieur au taux de Fe^{2+} initialement présent dans la structure. Dans cette hypothèse, les deux couples redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ devraient être mis en jeu lors de la première charge.

Afin d'avoir une idée du potentiel attendu pour l'extraction des ions Na^+ de la structure de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, des calculs théoriques avec la méthode GGA + U ont été effectués sur les phases hypothétiques $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$. Les ions Na^+ ont été placés

successivement dans les sites A(1) et A(2)'. Il a été montré que la méthode GGA+U était mieux adaptée pour reproduire les potentiels expérimentaux d'autres phases phosphatés [18], elle a été donc préférée à la méthode GGA. La différence d'énergie entre ces deux phases limite, en comparaison avec l'énergie du sodium métallique, mène au potentiel moyen théorique dans une batterie au sodium. Un décalage de 0.3 V a été appliqué au potentiel obtenu afin de l'exprimer par rapport à un couple redox Li^+/Li . Il est à noter que les calculs mènent à la phase désintercalée $\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ contenant les ions Fe^{3+} et Mn^{3+} haut spin indiquant ainsi que l'extraction des ions sodium est associée à l'oxydation des ions Mn^{2+} en ions Mn^{3+} . Les potentiels moyens calculés sont collectés dans le **tableau B-I-7**. Dans les batteries lithium et sodium, le potentiel moyen calculé pour la désintercalation des ions Na^+ du site A(2)' est situé dans le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte (entre 1.5 V et 4.5 V) et peut donc être atteint. Par contre le potentiel moyen calculé pour extraire Na^+ situés dans le site A(1) est plus élevé. Nous avons noté que la quantité d'ions Na^+ (~ 0.2) désintercalée dans une batterie lithium ou sodium correspond approximativement à la quantité d'ions Na^+ présent dans le site A(2)' ce qui est en accord avec les résultats des calculs théoriques.

Tableau B-I- 7 : Potentiels moyens théoriques calculés pour extraire une mole d'ions Na^+ par unité formulaire $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ dans une batterie au sodium et au lithium. Les potentiels sont calculés avec les méthodes GGA+U pour des ions alcalins situés dans les sites A(1) ou A(2)'.

$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ with Na ion in	A(1)	A(2)'
Voltages vs. Na^+/Na	4.75	3.91
Voltages vs. Li^+/Li	5.05	4.21

Fin de la 1^{ère} décharge

Après l'insertion électrochimique d'environ 1.6 ions Li^+ entraînant la réduction d'une quantité équivalente de Fe^{3+} en Fe^{2+} , la structure alluaudite est conservée. A part le paramètre b qui n'a pas changé de façon significative, les paramètres de maille ont évolués. Nous remarquons que les raies de diffraction sont plus larges que celles du matériau de départ, indiquant une évolution de la structure mais pouvant, également, indiquer une éventuelle présence d'inhomogénéité de la particule due à l'existence de gradient de composition (car la relaxation de la batterie observée après intercalation est très difficile). Le spectre Mössbauer montre l'apparition d'un nouveau signal avec un large déplacement isomérique attribué à des ions fer divalent haut-spin situés en site octaédrique. La quantité de Fe^{2+} déduite de l'affinement du spectre Mössbauer de l'électrode à la fin de la décharge (~ 54 % de la surface totale) est légèrement plus faible que le taux attendu. En effet, ~1.6 ions Li^+ ont été intercalés électrochimiquement et en conséquence on s'attend à ce que 80 % du Fe(III) de départ soit réduit en Fe(II). Bien qu'on ait pris toutes les précautions nécessaires en manipulant ces électrodes instables à l'air de part le fait qu'elles sont obtenues à bas potentiel. Et comme dans le cas des électrodes $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ intercalées, on ne comprend toujours pas l'origine de cette différence. Comme les signaux du spectre Mössbauer expérimental présentent des raies assez larges, l'affinement a été effectué en considérant une distribution de l'éclatement quadripolaire indiquant une distribution de l'environnement des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Deux sites de Fe^{2+} ont été nécessaires pour affiner correctement le spectre expérimental (**Tableau B-I-6**): l'un (situé à $\delta = 1.05$ mm/s) est très similaire au site Fe^{2+} de la phase de départ (situé dans le site M(1)) mais avec un environnement différent, et l'autre (situé à $\delta = 1.18$ mm/s) pourrait être attribué aux ions Fe^{2+} obtenus après réduction des ions Fe^{3+} présents dans le site M(2). L'affinement Rietveld du DRX a été effectué en considérant les ions manganèse et fer respectivement dans les sites M(1) et M(2) (car ils sont indiscernables par diffraction des rayons X) et les ions Na^+ dans les sites A(1) et A(2)' (**Figure B-I-13**). Après affinement des positions atomiques, seuls les taux d'occupation des ions sodium ont été affinés (les sites M ont été contraints à être plein). Contrairement à la phase de départ où les ions sodium sont préférentiellement présents dans le site A(1), dans la phase $\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, les ions sodium sont distribués de manière équivalente dans les deux sites [0.43 ions Na^+ dans A(1) et 0.53 ions Na^+ dans A(2)'] (**Tableau B-I-8**). La localisation des ions Li^+ intercalés dans la structure alluaudite n'a pas pu être effectuée par diffraction des rayons X. Comme les ions sodium ont tendance à « migrer » vers le site A(2)' et ainsi libérer le tunnel 1, on peut

s'attendre à ce que les ions lithium intercalés occuperaient les sites A du tunnel 1. Cependant ceci reste à être confirmé par diffraction des neutrons.

Fin du 1^{er} cycle

Une électrode a été récupérée après un cycle complet constitué d'une décharge jusqu'à 1.5 V au cours de laquelle 1.65 ions Li^+ ont été intercalés suivie d'une charge jusqu'à 4.5 V au bout de laquelle 1.4 ions alcalins ont été extraits de la structure. Le DRX de la phase obtenue à la fin du 1^{er} cycle est similaire à celui du matériau de départ avec des paramètres de maille proches, indiquant ainsi une bonne réversibilité du processus de cyclage et des raies plus fines que celles du DRX de fin de décharge indiquant un réarrangement cationique. Le spectre Mössbauer de l'électrode est très similaire à celui du matériau de départ. On retrouve un taux de Fe(II) (~ 8 % de la quantité totale de fer) proche du taux initialement présent dans $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ mais plus faible que le taux attendu. L'éclatement quadripolaire expérimental du spectre Mössbauer a été affiné en distribution indiquant ainsi la présence d'une distribution de l'environnement des ions de fer dans la structure de l'électrode à la fin du 1^{er} cycle. L'affinement Rietveld du DRX de l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle a été effectué (les positions atomiques et le taux d'occupation des sites de sodium A(1) et A(2) ont été affinés) en prenant comme modèle structurale celui obtenu après affinement de l'électrode récupérée en fin de décharge (Figure B-I-14). L'affinement a conduit à une répartition des ions sodium dans les deux sites [0.14 ions Na^+ dans A(1) et 0.36 ions Na^+ dans A(2)]. Le taux de sodium total étant inférieur à 1, il semble que pendant la charge il y ait désintercalation à la fois des ions Na^+ et Li^+ .

Toutefois, l'affinement par la méthode de Rietveld des DRX des deux phases $\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_\alpha\text{Na}_\beta\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ reste à être améliorer. En effet, après examen des distances interatomiques obtenues après affinement et données dans les tableaux B-I-9 et B-I-11, nous remarquons des distances P-O assez courtes.

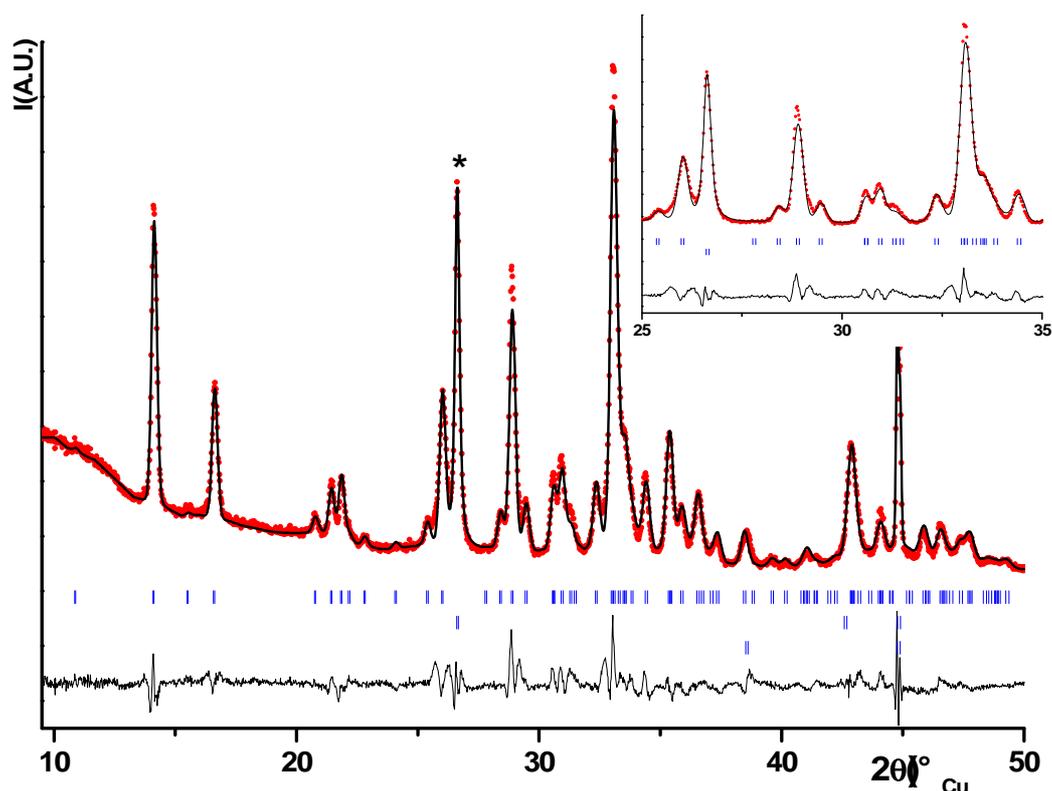


Figure B-I-13: Résultat de l'affinement par la méthode Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X expérimental de l'électrode récupérée à la fin de la 1^{ère} décharge $\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Un zoom du diagramme dans le domaine angulaire 25-35° (2θ) est donné. (* = graphite)

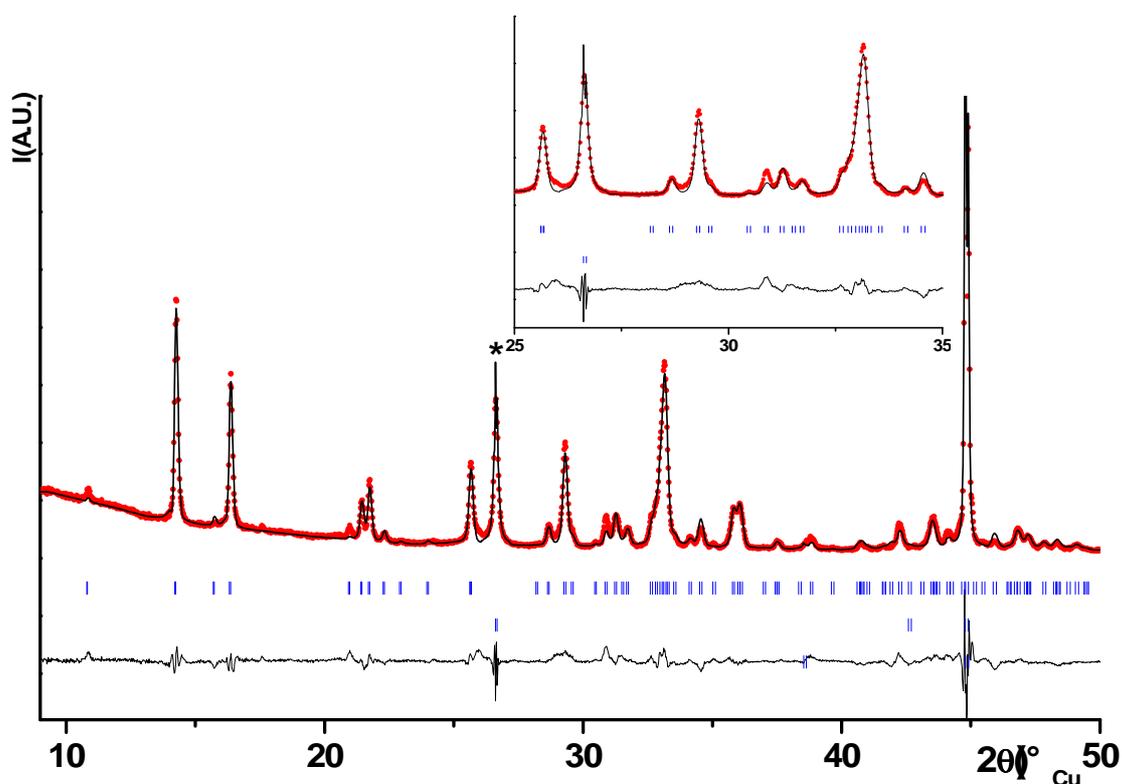


Figure B-I-14: Résultat de l'affinement par la méthode Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X expérimental de l'électrode récupérée à la fin du 1^{er} cycle $\text{Li}_\alpha\text{Na}_\beta\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Un zoom du diagramme dans le domaine angulaire 25-35° (2θ) est donné. (* = graphite)

Tableau B-I-8 : Paramètres de maille et de profil obtenus après affinement par la méthode de Rietveld du DRX de la phase $\text{Li}_{1.6}\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenue à la fin de la décharge.

Li_{1.6}NaMnFe₂(PO₄)₃		Space group: C2/c			
$a = 11.831(3) \text{ \AA}$		$b = 12.568(3) \text{ \AA}$		$c = 6.472(1) \text{ \AA}$	
				$\beta = 115.43(2)^\circ$	
Constraints: nM(1)= 1; nM(2) = 1					
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy
Na(1)	A(1) 4b	½	0	0	0.43(1)
Na(2)	A(2)' 4e	0	0.020(3)	¼	0.53(2)
M(1)	4e	0	0.275(1)	¼	1
M(2)	4e	0.214(1)	0.155(1)	0.128(1)	1
P(1)	4e	0	-0.290(1)	¼	1
P(2)	8f	0.233(1)	0.104(2)	0.115(2)	1
O(1)	8f	0.445(2)	0.727(2)	0.508(3)	1
O(2)	8f	0.092(2)	0.633(2)	0.225(3)	1
O(3)	8f	0.325(2)	0.661(2)	0.115(3)	1
O(4)	8f	0.124(2)	0.417(2)	0.312(3)	1
O(5)	8f	0.217(2)	0.844(2)	0.268(3)	1
O(6)	8f	0.342(2)	0.485(2)	0.404(3)	1
Conditions of the run		X rays			
Wavelength		1.54 Å			
Temperature		293 K			
Angular range		0° ≤ 2θ ≤ 160°			
Step scan increment (2θ)		0.05°			
Sample displacement (2θ)		0.04(1)°			
Profile Parameters :		η = 0.11(2)			
		U = 0.87(8)			
pseudo-Voigt Function		V = -0.29(4)			
		W = 0.10(1)			
Conventional Rietveld R-factors :		R _{wp} = 19.1 %; R _B = 11.0 %; Scor = 3.8			

Tableau B-I-9 : Sélection de distances interatomiques (Å) obtenues à partir de l'affinement Rietveld du DRX de la phase $Li_{1.6}NaMnFe_2(PO_4)_3$ obtenue à la fin de la décharge.

M(1) – O(1) = 2.13(2) Å x2	M(2) – O(1) = 1.92(2) Å
M(1) – O(3) = 2.34(1) Å x2	M(2) – O(2) = 2.08(2) Å
M(1) – O(4) = 2.23(1) Å x2	M(2) – O(3) = 1.91(2) Å
<M(1) – O> = 2.23 Å	M(2) – O(5) = 2.35(2) Å
	M(2) – O(5) = 2.51(2) Å
	M(2) – O(6) = 2.22(2) Å
	< M(2) – O> = 2.16 Å
P(1) – O(1) = 1.62(2) Å x2	P(2) – O(3) = 1.54(2) Å
P(1) – O(2) = 1.51(2) Å x2	P(2) – O(4) = 1.56(2) Å
< P(1) – O> = 1.56 Å	P(2) – O(5) = 1.25(3) Å
	P(2) – O(6) = 1.42(2) Å
	< P(2) – O> = 1.44 Å
Na(1) – O(2) = 2.18(1) Å x2	Na(2) – O(3) = 2.57(3) Å x2
Na(1) – O(4) = 2.18(1) Å x2	Na(2) – O(6) = 2.21(1) Å x2
Na(1) – O(4) = 2.50(2) Å x2	Na(2) – O(6) = 2.51(2) Å x2
< Na(1) – O> = 2.28 Å	< Na(2) – O> = 2.43 Å

Tableau B-I-10 : Paramètres de maille et de profil obtenus après affinement par la méthode de Rietveld du DRX de la phase $\text{Li}_\alpha\text{Na}_\beta\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenue à la fin de la charge.

Li_αNa_βMnFe₂(PO₄)₃		Space group: C2/c			
$a = 11.959(3) \text{ \AA}$		$b = 12.465(3) \text{ \AA}$		$c = 6.381(1) \text{ \AA}$	
				$\beta = 114.79(2)^\circ$	
Constraints: nM(1)= 1; nM(2) = 1					
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy
Na(1)	A(1) 4b	½	0	0	0.14(2)
Na(2)	A(2)' 4e	0	0.057(10)	¼	0.36(2)
M(1)	4e	0	0.268(1)	¼	1
M(2)	4e	0.223(1)	0.153(1)	0.144(1)	1
P(1)	4e	0	-0.282(1)	¼	1
P(2)	8f	0.240(1)	0.110(1)	0.142(2)	1
O(1)	8f	0.436(2)	0.724(2)	0.496(3)	1
O(2)	8f	0.077(2)	0.657(1)	0.215(3)	1
O(3)	8f	0.300(2)	0.637(1)	0.044(4)	1
O(4)	8f	0.124(1)	0.411(1)	0.314(3)	1
O(5)	8f	0.225(2)	0.830(1)	0.371(4)	1
O(6)	8f	0.311(1)	0.512(2)	0.368(3)	1
Conditions of the run		X rays			
Wavelength		1.54 Å			
Temperature		293 K			
Angular range		0° ≤ 2θ ≤ 160°			
Step scan increment (2θ)		0.05°			
Sample displacement (2θ)		0.04(1)°			
Profile Parameters :		η = 0.33(2)			
		U = 0.39(5)			
pseudo-Voigt Function		V = -0.13(3)			
		W = 0.05(1)			
Conventional Rietveld R-factors :		R _{wp} = 11.8 %; R _B = 16.5 %; Scor = 4.6			

Tableau B-I- 11 : Sélection de distances interatomiques (Å) obtenues à partir de l'affinement Rietveld du DRX de la phase $\text{Li}_\alpha\text{Na}_\beta\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenue à la fin de la charge.

M(1) – O(1) = 2.09(3) Å x2	M(2) – O(1) = 1.96(2) Å
M(1) – O(3) = 2.73(2) Å x2	M(2) – O(2) = 2.17(2) Å
M(1) – O(4) = 2.25(2) Å x2	M(2) – O(3) = 2.13(4) Å
<M(1) – O> = 2.35 Å	M(2) – O(5) = 1.76(3) Å
	M(2) – O(5) = 2.30(2) Å
	M(2) – O(6) = 1.81(3) Å
	< M(2) – O> = 2.02 Å
P(1) – O(1) = 1.64(2) Å x2	P(2) – O(3) = 1.13(3) Å
P(1) – O(2) = 1.28(3) Å x2	P(2) – O(4) = 1.54(3) Å
	P(2) – O(5) = 1.72(3) Å
	P(2) – O(6) = 1.64(3) Å
Na(1) – O(2) = 2.35(2) Å x2	Na(2) – O(3) = 2.41(6) Å x2
Na(1) – O(4) = 2.22(2) Å x2	Na(2) – O(6) = 2.68(5) Å x2
Na(1) – O(4) = 2.51(3) Å x2	Na(2) – O(6) = 2.71(4) Å x2
< Na(1) – O> = 2.36 Å	< Na(2) – O> = 2.60 Å

B-I-7- Conclusion

La phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sous forme de poudre a été préparée par une voie solide classique et par voie sol-gel. Sa structure a été étudiée par des affinements par la méthode Rietveld de données de diffraction des rayons X et des neutrons qui nous ont permis de déterminer précisément la distribution cationique. La stœchiométrie de la phase obtenue par voie sol-gel est très proche de la stœchiométrie idéale contrairement aux précédentes études citées dans la littérature. La stabilité relative aux différents sites de Na^+ a été étudiée par calculs DFT. La caractérisation structurale de la phase a révélé la présence simultanée des couples redox $\text{Mn}^{2+/3+}$ et $\text{Fe}^{2+/3+}$. Cependant, la couleur verte observée de la poudre montre que les électrons sont localisés dans la structure. Même si d'un point de vue structural, la phase de type alluaudite étudiée semble être intéressante pour l'intercalation/désintercalation d'ions alcalins, le mauvais transfert électronique dans la structure est un inconvénient majeur. Les propriétés d'intercalation/désintercalation de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ en tant qu'électrode positive dans des batteries au sodium et au lithium ont été étudiées. Les courbes de cyclage présentent une polarisation significative même pour le matériau préparé par voie sol-gel. En moyenne, 1.5 ions et électrons peuvent être intercalés dans la structure à un régime lent.

Références :

- [1] Moore, P. B. *Am Mineral* **1971**, *56*, 1955.
- [2] Redhammer, G. J.; Tippelt, G.; Bernroider, M.; Lottermoser, W.; Amthauer, G.; Roth, G. *Eur. J. Mineral.* **2005**, *17*, 915–932.
- [3] Hatert, F.; Keller, P.; Lissner, F.; Antenucci, D.; Fransolet, A.-M. *Eur J Mineral* **2000**, *12*, 847–857.
- [4] Hermann, R. P.; Hatert, F.; Fransolet, A.-M.; Long, G. J.; Grandjean, F. *Solid State Sci* **2002**, *4*, 507–513.
- [5] Hatert, F.; Long, G. J.; Hautot, D.; Fransolet, A.-M.; Delwiche, J.; Hubin-Franskin, M. J.; Grandjean, F. *Phys Chem Miner* **2004**, *31*, 487–506.
- [6] T. Roisnel, J. R.-C. *Materials Science Forum* **2001**, *378-381*, 118–123.
- [7] Bail, A. L.; Duroy, H.; Fourquet, J. *Mater Res Bull* **1988**, *23*, 447 – 452.
- [8] Hatert, F.; Antenucci, D.; Fransolet, A.-M.; Liégeois-Duyckaerts, M. *J Solid State Chem* **2002**, *163*, 194–201.
- [9] Hidouri, M.; Lajmi, B.; Wattiaux, A.; Fournés, L.; Darriet, J.; Amara, M. B. *J Solid State Chem* **2004**, *177*, 55–60.
- [10] Hatert, F. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **2006**, *C62*, i1–i2.
- [11] Antenucci, D.; Miehe, G.; Tarte, P.; Schmahl, W. W.; Fransolet, A.-M. *Eur J Mineral* **1993**, *5*, 207–213.
- [12] Khorari, S.; Rulmont, A.; Tarte, P. *J Solid State Chem* **1997**, *134*, 31–37.
- [13] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys Rev Lett* **1996**, *77*, 3865.
- [14] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–.
- [15] Hatert, F.; Hermann, R. P.; Long, G. J.; Fransolet, A.; Grandjean, F. *Am Mineral* **2003**, *88*, 211–222.
- [16] Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*, 925–946.
- [17] Altermatt, D.; Brown, I. D. *Acta Crystallographica Section B* **1985**, *41*, 240–244.
- [18] Zhou, F.; Cococcioni, M.; Marianetti, C. A.; Morgan, D.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235121–.

Chapitre B-II

Chapitre B-II : Etude structurale et électrochimique de phases alluaudite lithiées $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $y = 0.5 ; 0.75$

B-II-1- Synthèse des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $y = 0.5 ; 0.75$	144
B-II-2- Discussion sur les sites des ions Na^+ et Li^+	153
B-II-3- Discussion sur l'échange entre les sites Fe/Mn.....	157
B-II-4- Etude des propriétés électrochimiques des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5 ; 0.75$) dans des batteries au lithium	159
B-II-5- Conclusion	163
Références :	164
Annexe: Mesures magnétiques	165

Une étude bibliographique des composés de type alluaudite a révélé qu'il existe peu de composés lithiés comparés à ceux contenant du sodium par exemple. Hatert et al. ont été les premiers à synthétiser par voie solide classique les phases mixtes sodium lithium $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq y \leq 0.9$ [1]. Cependant, les différentes études effectuées sur des phases de type alluaudites lithiées [1, 2, 3, 4] n'ont pas permis une localisation exacte des ions lithium dans la structure qui selon les références sont situés dans les sites A(1) et/ou A(2)'. Mais comme vu précédemment pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, la méthode de synthèse des phases influence largement leurs propriétés électrochimiques : $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ préparée par voie sol-gel présente d'intéressantes propriétés d'intercalation des ions Li. Dans ce chapitre, nous allons présenter, dans un 1^{er} temps, la synthèse des composés $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et leur caractérisation structurale avec la diffraction des rayons X et des neutrons et par spectroscopie Mössbauer appuyées par des calculs *ab initio*. Ensuite, sera présenté le comportement électrochimique de ces phases dans des batteries au lithium en comparaison avec ceux de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

B-II-1- Synthèse des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $y = 0.5 ; 0.75$

Une série de composés de formule $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq y \leq 1.0$ a été synthétisé par voie sol-gel comme décrit dans la chapitre B-I (méthode B) avec Li_2CO_3 comme source de lithium. La caractérisation par diffraction des rayons X des composés $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $y < 0.8$ ainsi synthétisés a montré qu'ils possèdent la structure alluaudite. Les synthèses effectuées pour $y \geq 0.8$ ont conduit à un mélange de phases de type alluaudite et d'une quantité importante de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ en impureté. Dans ce travail nous avons choisi de nous focaliser sur les compositions $y = 0.5$ et 0.75 . Les rapports Li/P, Na/P, Mn/P et Fe/P déterminés par dosage chimique (ICP) sont en accord avec les compositions attendues (tableau B-II-1).

A la figure B-II-1 sont représentés les DRX des phases lithiées $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ en comparaison avec celui de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Les phases cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$. Il est à noter que les DRX des phases synthétisées avec $y = 0$ et $y = 0.5$ présentent le pic majoritaire d'une impureté quartz $\alpha\text{-FePO}_4$ en quantité infime (représentée par * sur la figure B-II-1). Dans la suite nous considérerons les formules idéales des matériaux en négligeant cette quantité d'impureté. Les diffractogrammes des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5; 0.75$) ont été d'abord analysés par la méthode de Le Bail [5]: seuls les paramètres de maille et de profil utilisant la fonction pseudo-Voigt ont été affinés. Les paramètres de maille b et c ainsi que le volume de la maille diminuent presque linéairement avec l'augmentation de la quantité (y) de lithium substituée et l'angle β augmente (voir tableau B-II-1). Ce résultat pouvait être attendu considérant la différence de rayons ioniques de Li^+ ($r = 0.74 \text{ \AA}$) et de Na^+ ($r = 1.02 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille sont légèrement différents de ceux cités dans la littérature par Hatert et al. [1]. Ceci pourrait être dû à leur méthode de synthèse qui est différente de la notre et qui entrainerait une distribution cationique différente comme discutée dans la suite.

La même stratégie que celle utilisée pour l'étude de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été appliquée pour les études des phases $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Dans ce cas, la diffraction des neutrons va nous fournir des informations supplémentaires concernant la localisation des ions lithium dans la structure. En effet, le pouvoir diffractant des neutrons pour le lithium ($b(\text{Li}) = -0.19 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) est beaucoup plus grand que celui des rayons X.

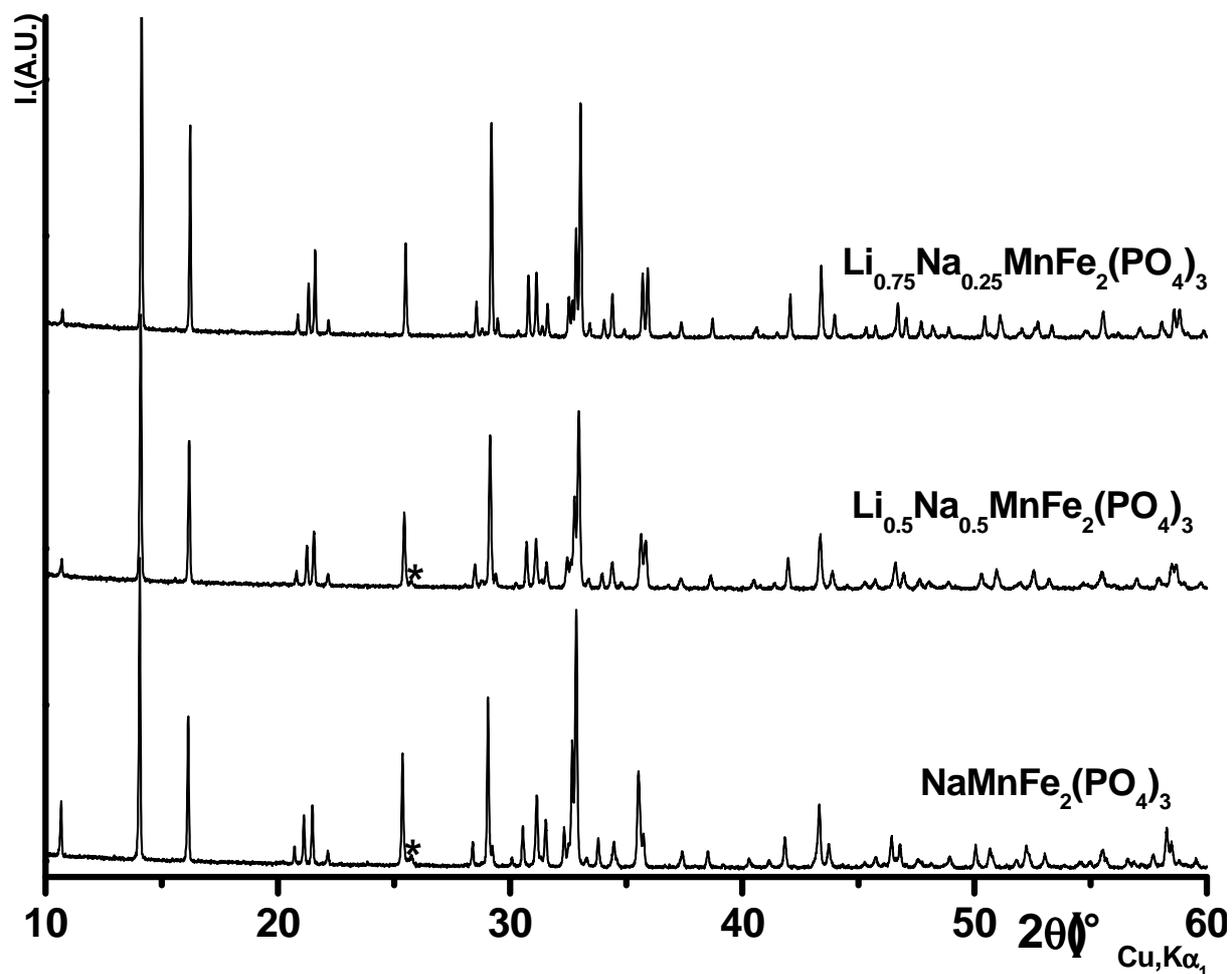


Figure B-II-1 : DRX des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (avec $y = 0; 0.5$ et 0.75).
* indique l'impureté $\alpha\text{-FePO}_4$.

Tableau B-II- 1 : Résultats des analyses chimiques et paramètres de maille obtenus après l'affinement par la méthode de Le Bail des DRX des composés $Li_yNa_{1-y}MnFe_2(PO_4)_3$ (avec $y = 0; 0.5; 0.75$), tous cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c.

Theoretical compositions	$NaMnFe_2(PO_4)_3$	$Li_{0.5}Na_{0.5}MnFe_2(PO_4)_3$	$Li_{0.75}Na_{0.25}MnFe_2(PO_4)_3$
Chemical results	$Na_{0.95(5)}Mn_{1.09(5)}Fe_{2.02(5)}(PO_4)_3$	$Li_{0.51(5)}Na_{0.50(5)}Mn_{1.08(5)}Fe_{2.10(5)}(PO_4)_3$	$Li_{0.77(5)}Na_{0.25(5)}Mn_{1.09(5)}Fe_{2.05(5)}(PO_4)_3$
a (Å)	11.9878(2)	11.9892(2)	11.9822(2)
b (Å)	12.5364(2)	12.4927(2)	12.4672(1)
c (Å)	6.3980(1)	6.3859(1)	6.3787(1)
β (°)	114.220(1)	114.639(1)	114.800(6)
V (Å³)	876.88(4)	869.39(4)	865.01(3)
Conditions of the X-ray diffraction experiments			
Wavelength	1.5405 Å		
Temperature	293 K		
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$		
Step scan increment (2 θ)	0.0167°		
Sample displacement (2 θ)	0.02(1)°		
Profile Parameters : pseudo-Voigt Function	$\eta = 0.6(1)$ $U = 0.1(1)$ $V = -0.001(2)$ $W = 0.004(2)$	$\eta = 0.17(4)$ $U = 0.04(2)$ $V = -0.003(1)$ $W = 0.005(1)$	
Conventional Rietveld R- factors :	$R_{wp} = 18.2 \%$; $R_B = 18 \%$; Scor = 2.1	$R_{wp} = 13.8 \%$; $R_B = 14 \%$; Scor = 2.2	

Durant l'affinement Rietveld, la quantité totale d'ions alcalins présents dans la structure a été contrainte à être égale à 1 et les sites M(1) et M(2) ont été respectivement contraint à être plein. Similairement à l'étude de la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, l'analyse des DRX des phases $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a permis dans un premier temps de localiser les ions sodium en calculant des cartes de Fourier différence en considérant les ions Mn et Fe respectivement dans M(1) et M(2). Les ions sodium des deux phases lithiées occupent partiellement les sites A(1) et A(2)' situés respectivement dans le tunnel 1 et le tunnel 2 mais avec des taux d'occupation différents. La [figure B-II-2](#) montre les DRX expérimental et calculé pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Bien qu'à ce stade l'affinement ne soit pas fini (*i.e.* les ions lithium ne sont pas localisés, l'échange Fe/Mn n'est pas pris en compte), la bonne minimisation de la différence entre les diagrammes montre une bonne adéquation du modèle structural utilisé.

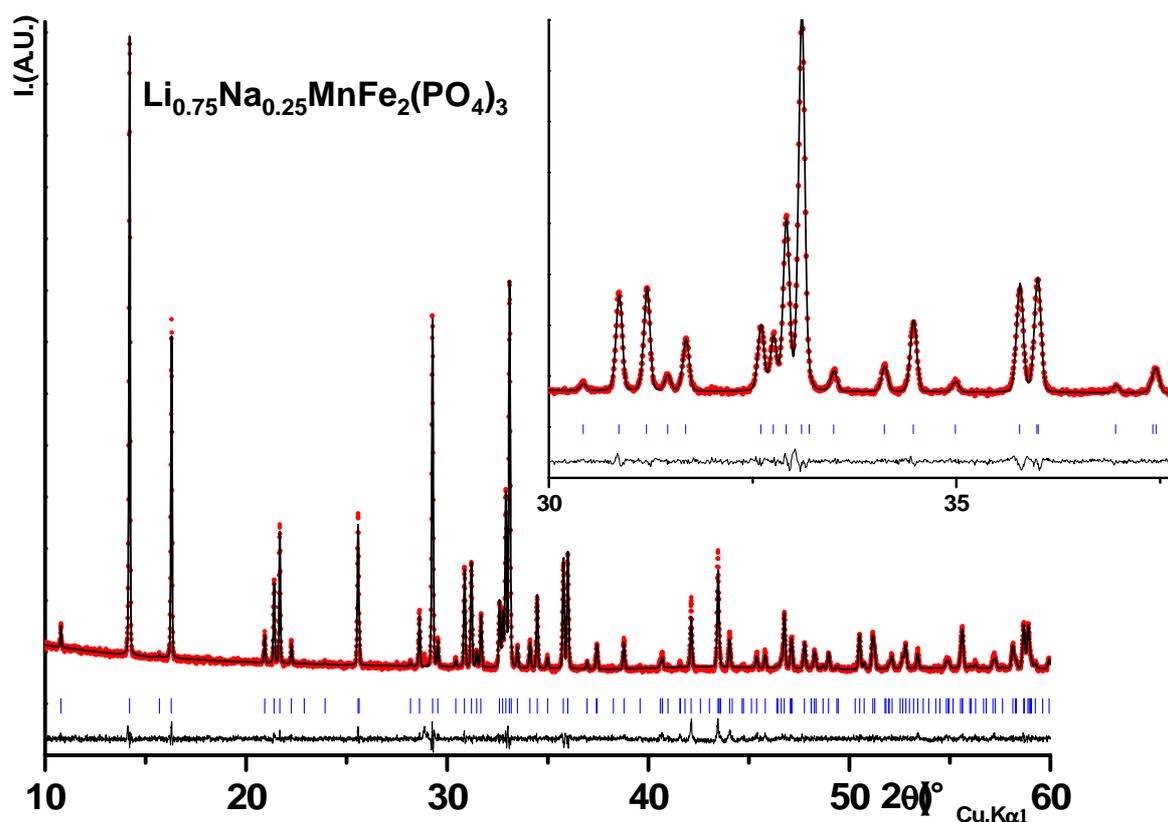


Figure B-II-2 : Comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X expérimental (°) et celui obtenu après affinement Rietveld (-) pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Un zoom du diagramme dans le domaine angulaire $30\text{--}37.5^\circ$ (2θ) est donné.

L'affinement Rietveld des données obtenues par diffraction des neutrons a été entrepris en plaçant principalement les ions manganèse et fer respectivement dans les sites M(1) et M(2) avec un échange autorisé Fe/Mn entre les sites. Ensuite leurs positions atomiques et leurs taux d'occupation ont été affinés. Les affinements montrent que le taux d'échange Fe/Mn diminue quand le taux du lithium augmente : 0.13 pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$; ~ 0.08 pour $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et ~ 0.04 pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Afin de localiser les ions lithium, des cartes Fourier différence ont été ensuite calculées pour les deux phases lithiées. La [figure B-II-3](#) montre la carte Fourier différence obtenue pour la localisation des ions lithium dans la structure de $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Des résidus de densité sont trouvés pour la position $4b$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$) qui correspond au site A(1) mais aussi à la position $4e$ ($0, \sim\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$) qui correspond au site A(1)' [6, 1]. Les mêmes résultats ont été obtenus pour la phase $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec des intensités différentes. Le taux d'occupation de ces sites de lithium a été ensuite affiné en considérant leur somme respectivement égale à 0.5 et 0.75 pour chacune des phases. Dans la phase $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, les ions lithium sont localisés préférentiellement dans le site A(1) [$\sim 0.29 \text{ Li}^+$ dans A(1) et $\sim 0.21 \text{ Li}^+$ dans A(1)'], alors que dans la phase $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ les ions lithium occupent préférentiellement le site A(1)' [$\sim 0.31 \text{ Li}^+$ dans A(1) et $\sim 0.44 \text{ Li}^+$ dans A(1)'].

La [figure B-II-4](#) présente les diffractogrammes expérimental et calculé résultant de la diffraction des neutrons pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. La bonne minimisation de la différence (Iobs.-Icalc.) confirme l'adéquation du modèle structural considéré pour décrire la structure des phases alluaudite lithiées. Les résultats de l'affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5$ et 0.75) sont regroupés dans le [tableau B-II-2](#). Ceux obtenus pour la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sont données pour comparaison. Les distances correspondantes M-O et P-O sont données dans le [tableau B-II-3](#) et les distances Na-O et Li-O dans le [tableau B-II-4](#).

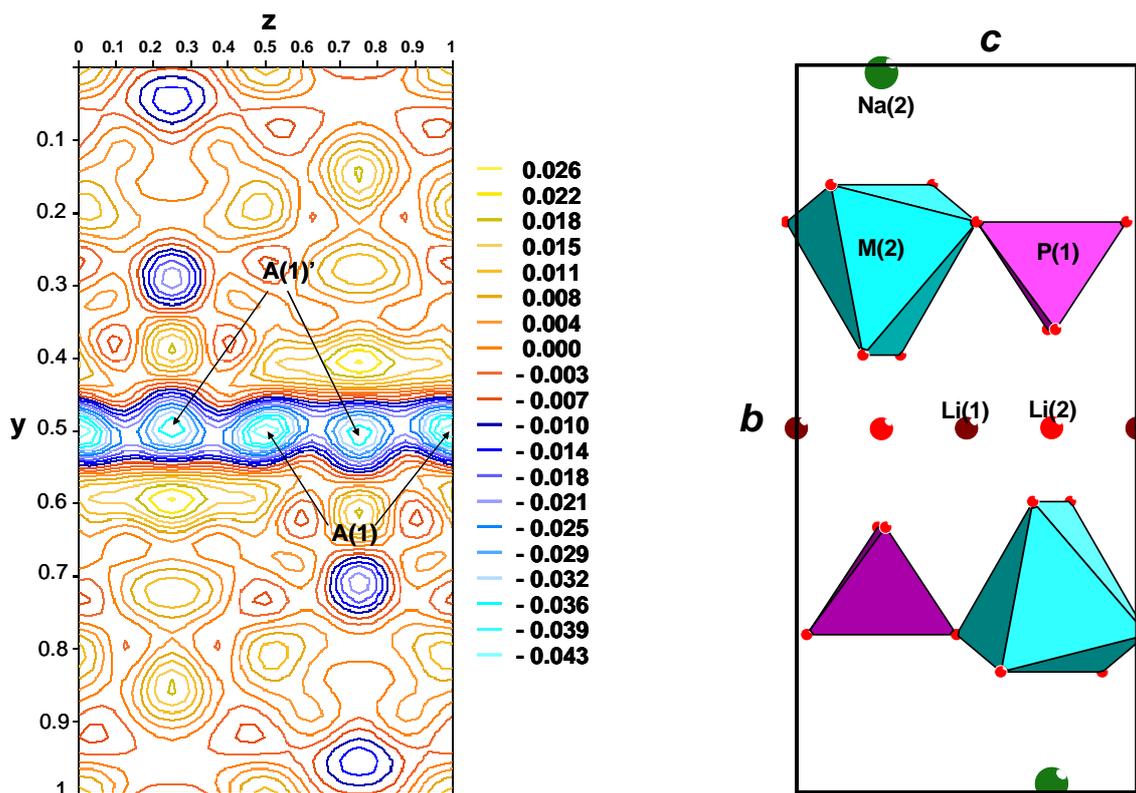


Figure B-II-3 : Carte Fourier différence (à gauche) montrant les résidus de densité nucléaires dans le plan (b,c) en $a = 0$ (projection à droite) en considérant un modèle structural avec seulement les ions Na, Mn, Fe, P et O.

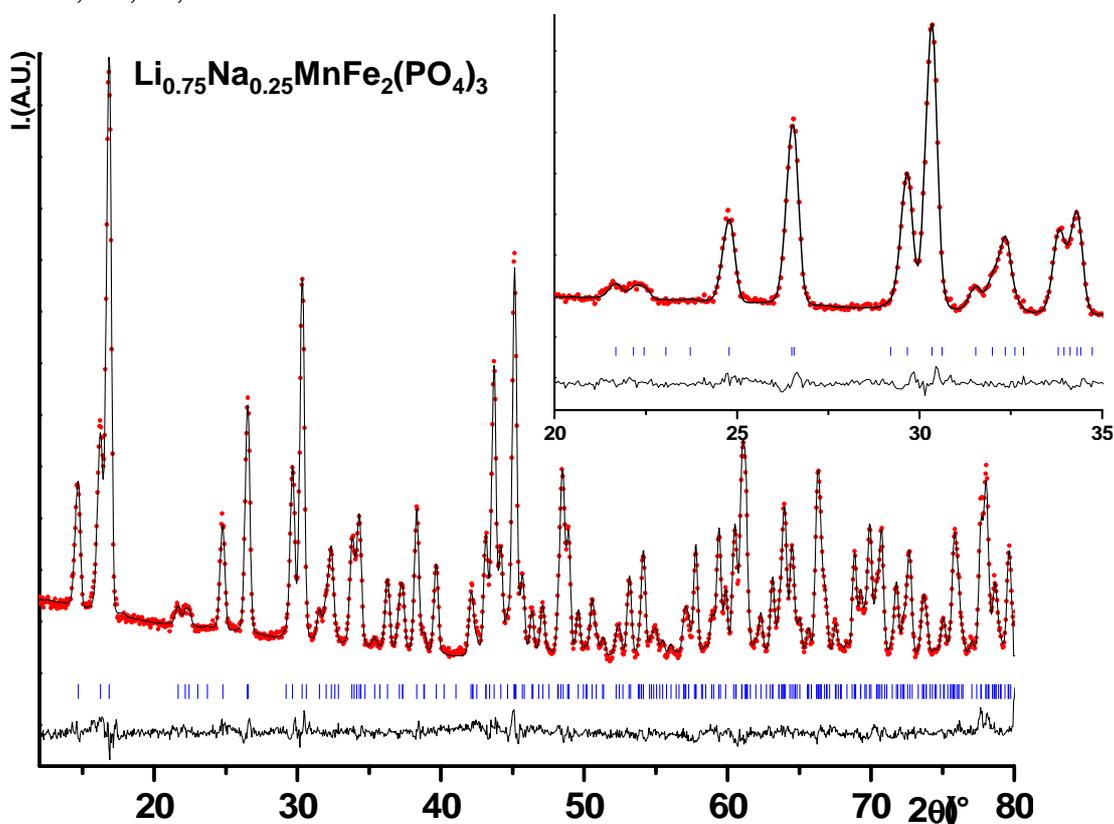


Figure B-II-4 : Comparaison entre le diagramme de diffraction des neutrons expérimental ($^{\circ}$) et celui obtenu après affinement Rietveld (-) pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Un zoom du diagramme dans le domaine angulaire $20\text{-}35^{\circ}(2\theta)$ est donné.

Tableau B-II- 2 : Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats de l'affinement Rietveld total des diagrammes de diffraction des neutrons des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5; 0.75$). Les paramètres structuraux de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sont donnés pour comparaison.

	NaMnFe₂(PO₄)₃				Li_{0.5}Na_{0.5}MnFe₂(PO₄)₃				Li_{0.75}Na_{0.25}MnFe₂(PO₄)₃			
	x	y	z	Occ.	x	y	z	Occ.	x	y	z	Occ.
Li(1)	-	-	-	-	½	0	0	0.294(2)	½	0	0	0.309(2)
Li(2)	-	-	-	-	0	0.501(8)	¼	0.206(2)	0	0.501(7)	¼	0.441(2)
Na(1)	½	0	0	0.815(1)	½	0	0	0.289(1)	½	0	0	0.086(1)
Na(2)	0	0.022(6)	¼	0.185(1)	0	0.014(1)	¼	0.211(1)	0	0.011(1)	¼	0.164(1)
Mn(1)	0	0.261(2)	¼	0.870(3)	0	0.262(1)	¼	0.926(1)	0	0.261(8)	¼	0.958(1)
Fe(2)	0	0.261(6)	¼	0.130(3)	0	0.262(1)	¼	0.074(1)	0	0.261(8)	¼	0.042(1)
Fe(1)	0.219(3)	0.151(3)	0.129(7)	0.935(3)	0.220(2)	0.153(2)	0.131(6)	0.963(1)	0.219(2)	0.152(2)	0.129(5)	0.979(1)
Mn(2)	0.219(3)	0.151(3)	0.129(7)	0.065(3)	0.220(2)	0.153(2)	0.131(6)	0.037(1)	0.219(2)	0.152(2)	0.129(5)	0.021(1)
P(1)	0	-0.285(6)	¼	1	0	-0.286(6)	¼	1	0	-0.287(5)	¼	1
P(2)	0.242(5)	-0.108(6)	0.130(1)	1	0.241(5)	-0.108(4)	0.128(9)	1	0.242(4)	-0.108(4)	0.133(8)	1
O(1)	0.454(5)	0.714(5)	0.532(2)	1	0.453(4)	0.715(3)	0.532(8)	1	0.452(3)	0.716(3)	0.530(7)	1
O(2)	0.098(5)	0.640(8)	0.241(2)	1	0.099(3)	0.638(3)	0.237(7)	1	0.099(3)	0.636(3)	0.238(7)	1
O(3)	0.329(5)	0.663(5)	0.103(1)	1	0.327(4)	0.663(3)	0.103(8)	1	0.327(4)	0.665(3)	0.101(7)	1
O(4)	0.119(5)	0.396(4)	0.311(1)	1	0.120(4)	0.399(3)	0.305(8)	1	0.120(4)	0.399(3)	0.305(7)	1

O(5)	8f	0.224(5)	0.822(4)	0.316(1)	1	0.226(4)	0.822(3)	0.320(7)	1	0.223(3)	0.823(3)	0.320(6)	1
O(6)	8f	0.312(5)	0.502(3)	0.374(1)	1	0.314(4)	0.501(4)	0.375(8)	1	0.314(3)	0.504(4)	0.374(7)	1
Conditions of the neutron run													
Wavelength		1.5955(8) Å											
Temperature		293 K											
Angular range		$0^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ$											
Step scan increment (2θ)		0.05°											
Profile Parameters :		$\eta = 0.15(1)$ $U = 0.27(2)$ $V = -0.33(2)$ $W = 0.2(04)$											
pseudo-Voigt Function		$\eta = 0.59(2)$ $U = 0.4(2)$ $V = -0.37(2)$ $W = 0.21(1)$											
Conventional Rietveld R-factors		$R_{wp} = 8.3\%$; $R_B = 3.6\%$; $Scor = 1.9$ $R_{wp} = 7.8\%$; $R_B = 4.1\%$; $Scor = 2.5$											

Tableau B-II- 3: Sélection de distances interatomiques M-O et P-O (Å) de $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (avec $y = 0.5; 0.75$) obtenues à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons.

$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$
M(1) – O(1) = 2.10(1) Å x2	M(1) – O(1) = 2.16(1) Å x2
M(1) – O(3) = 2.24(1) Å x2	M(1) – O(3) = 2.27(1) Å x2
M(1) – O(4) = 2.17(1) Å x2	M(1) – O(4) = 2.16(1) Å x2
<M(1) – O> = 2.17 Å	<M(1) – O> = 2.19 Å
$\Delta \text{M}(1) = 2.5 \cdot 10^{-4}$	$\Delta \text{M}(1) = 5.3 \cdot 10^{-4}$
M(2) – O(1) = 2.05(1) Å	M(2) – O(1) = 2.05(1) Å
M(2) – O(2) = 1.96(1) Å	M(2) – O(2) = 1.99(1) Å
M(2) – O(3) = 2.01(1) Å	M(2) – O(3) = 2.01(1) Å
M(2) – O(5) = 2.03(2) Å	M(2) – O(5) = 2.05(1) Å
M(2) – O(5) = 2.18(1) Å	M(2) – O(5) = 2.22(1) Å
M(2) – O(6) = 1.93(1) Å	M(2) – O(6) = 1.91(1) Å
<M(2) – O> = 2.03 Å	<M(2) – O> = 2.04 Å
$\Delta \text{M}(2) = 6.3 \cdot 10^{-3}$	$\Delta \text{M}(2) = 2.0 \cdot 10^{-3}$
P(1) – O(1) = 1.53(1) Å x2	P(1) – O(1) = 1.54(1) Å x2
P(1) – O(2) = 1.54(1) Å x2	P(1) – O(2) = 1.55(1) Å x2
<P(1) – O> = 1.54 Å	<P(1) – O> = 1.55 Å
$\Delta \text{P}(1) = 8.6 \cdot 10^{-6}$	$\Delta \text{P}(1) = 3.4 \cdot 10^{-5}$
P(2) – O(3) = 1.52(1) Å	P(2) – O(3) = 1.53(1) Å
P(2) – O(4) = 1.52(1) Å	P(2) – O(4) = 1.55(1) Å
P(2) – O(5) = 1.57(1) Å	P(2) – O(5) = 1.53(1) Å
P(2) – O(6) = 1.52(1) Å	P(2) – O(6) = 1.52(1) Å
<P(2) – O> = 1.53 Å	<P(2) – O> = 1.53 Å
$\Delta \text{P}(2) = 2.0 \cdot 10^{-4}$	$\Delta \text{P}(2) = 7.1 \cdot 10^{-5}$

B-II-2- Discussion sur les sites des ions Na^+ et Li^+

D'après les résultats des affinements Rietveld des données de diffraction des composés $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, les ions sodium sont localisés dans les sites A(1) et A(2)' en accord avec la littérature [7, 3, 8, 9, 10] et similairement à la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ où les ions sodium sont préférentiellement dans le site A(1), qui d'après les calculs théoriques, est le site le plus stable. Lorsque les ions sodium sont substitués par le lithium, la quantité d'ions sodium dans le site A(1) diminue par contre la quantité d'ions sodium dans le site A(2)' reste approximativement la même : entre 0.17 et 0.21 ions Na^+ sont présents dans le tunnel 2 pour toutes les phases. Comme illustré dans la [figure B-II-5a](#), le site A(1) est un octaèdre distordu. Le site A(2)' ([figure B-II-5b](#)) est un prisme distordu (voir [tableau B-II-4](#) pour les 6 distances). Il faut noter la présence de deux autres oxygènes situés à des distances supérieures à 2.94 Å (montrées par des pointillés dans la [figure B-II-5b](#)) et qui n'ont pas été considérés ici comme faisant partie du polyèdre de coordination du sodium Na(2). Dans leurs études cristallographiques par diffraction des rayons X des phases alluaudite lithiées, Hatert et al. ont considéré que les ions lithium sont partiellement situés dans les sites A(1) et A(2)' [1, 2, 3, 4, 11]. Cependant, notre étude par diffraction des neutrons nous a permis de placer sans ambiguïté les ions lithium dans les sites A(1) et A(1)' du tunnel 1 de la structure alluaudite. Toutefois, la distribution des ions Li^+ dans les deux phases est différente, *i.e.*, une prédominance d'ions Li^+ dans le site A(1) dans la structure de $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et une prédominance d'ions Li^+ dans le site A(1)' dans la structure de $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Le site A(1)', représenté dans la [figure B-II-5a](#), consiste en un tétraèdre très aplati, inhabituel pour les ions Li^+ mais déjà observé dans d'autres phosphates comme dans la phase de structure Nasicon, $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [12].

Afin d'étudier la stabilité des sites de lithium et comprendre la variation des taux d'occupation des sites A(1) et A(1)' suivant la composition des phases, des calculs théoriques utilisant les méthodes GGA et GGA+U ont été effectués (avec les mêmes méthodes que celles utilisées pour l'étude de la stabilité du site du sodium dans la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$). Différentes configurations ont été considérées pour $\text{LiMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec les ions Li^+ placés soit en A(1), A(1)', A(2) ou A(2)'. Toutes les structures ont été ensuite relaxées. Pour comparaison les stabilités des sites calculées pour la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sont également données. Les deux méthodes de calculs GGA et GGA+U ont abouti aux mêmes résultats pour la structure la plus stable : $\text{LiMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec les ions Li^+ dans le site A(1)'.

Tableau B-II- 4 : Sélection de distances interatomiques A-O (Å) de $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (avec $y = 0.5; 0.75$) obtenues à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons.

$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$
A(1) = Na or Li	A(1) = Na or Li
A(1) – O(2) = 2.28(1) Å x2	A(1) – O(2) = 2.22(1) Å x2
A(1) – O(4) = 2.26(1) Å x2	A(1) – O(4) = 2.20(1) Å x2
A(1) – <u>O(4)</u> = 2.60(1) Å x2	A(1) – <u>O(4)</u> = 2.55(1) Å x2
A(1)' = Li	A(1)' = Li
A(1)' – O(2) = 2.10(1) Å x2	A(1)' – O(2) = 2.04(6) Å x2
A(1)' – O(4) = 1.84(1) Å x2	A(1)' – O(4) = 1.81(5) Å x2
A(2)' = Na	A(2)' = Na
A(2)' – O(3) = 2.65(1) Å x2	A(2)' – O(3) = 2.84(3) Å x2
A(2)' – O(6) = 2.50(1) Å x2	A(2)' – O(6) = 2.45(1) Å x2
A(2)' – <u>O(6)</u> = 2.66(1) Å x2	A(2)' – <u>O(6)</u> = 2.65(1) Å x2
A(2)' – O(1) = 3.13(1) Å x2	A(2)' – O(1) = 2.94(3) Å x2

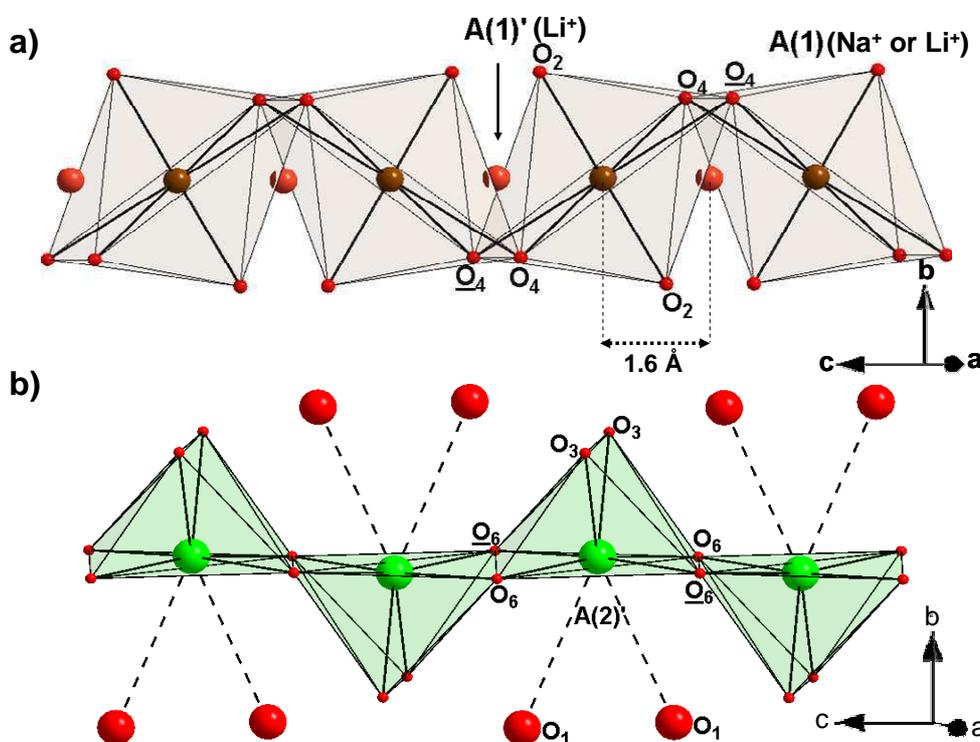


Figure B-II-5 : (a) Environnements des sites cristallographiques du tunnel 1 : A(1) et A(1)' et (b) le site A(2)' du tunnel 2 déterminés à partir des affinements Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons. Les liaisons en pointillés dans la [figure B-II-5b](#) sont trop longues pour les considérer faisant partie du site A(2)'.

Les stabilités des différentes configurations sont données à la [figure B-II-6a](#). L'énergie de la configuration la plus stable pour $A = \text{Na}$ et $A = \text{Li}$ servent d'énergie de référence. Malgré quelques différences dans les écarts entre les énergies calculées, la méthode utilisée, GGA ou GGA+U, n'influe pas sur les stabilités relatives des sites pour les deux phases $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{LiMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$: les sites du tunnel 1, *i.e.*, $A(1)$ et $A(1)'$ sont plus stables que ceux dans le tunnel 2, *i.e.*, $A(2)$ et $A(2)'$. Mais contrairement au cas des ions Na^+ , c'est le site $A(1)'$ qui est prédit le plus stable pour les ions Li^+ dans $\text{LiMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Cependant, la phase $\text{LiMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ n'ayant pas pu être synthétisée au cours de cette étude, la comparaison directe entre les résultats expérimentaux et calculés théoriquement n'est pas possible. Toutefois, la tendance est la bonne, le site $A(1)'$ est bien le site majoritaire pour la phase la plus riche en lithium $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Des calculs théoriques ont été également effectués, avec les deux méthodes GGA et GGA+U, en considérant la composition $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec les ions Li^+ et Na^+ situés dans différents sites. Les énergies correspondantes sont représentées dans la [figure B-II-6b](#) avec comme énergie de référence l'énergie de la configuration la plus stable. La configuration la plus stable a été obtenue en plaçant Na^+ et Li^+ dans les sites les plus stables précédemment identifiés pour les phases $A\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na}$ ou Li) : Na^+ dans $A(1)$ et Li^+ dans $A(1)'$. Cependant, cette configuration est la plus stable si les ions Na^+ et Li^+ ne sont pas placés dans le même tunnel (un tunnel 1 par maille contient seulement des ions Na^+ alors que l'autre tunnel 1 contient des ions Li^+). Si les ions Na^+ et Li^+ sont situés respectivement dans les sites $A(1)$ et $A(1)'$ des mêmes tunnels d'une maille alternant donc suivant c , la configuration est moins stable ([figure B-II-6b](#)). En effet, l'occupation de deux sites adjacents $A(1)$ et $A(1)'$ entraînerait une forte interaction répulsive entre les ions Li^+ et Na^+ car la distance Na-Li est très courte (expérimentalement, 1.6 Å). Cette configuration est même moins stable que celle où les ions Na^+ et Li^+ sont situés tous deux en sites $A(1)$ dans un même tunnel ($d_{A(1)-A(1)} = 3.2$ Å). L'énergie perdue en plaçant les ions Li^+ dans le site $A(1)$, qui n'est pas le site le plus stable pour les ions Li^+ , est alors compensée par la minimisation des répulsions électrostatiques le long de l'axe c . Des effets similaires ont été considérés dans l'étude des phases $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_x\text{CoO}_2$ afin d'expliquer l'occupation des deux différents sites de Li [13]. La prise en compte des ions Li^+ occupant les sites $A(2)$ et $A(2)'$ pour $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ n'a pas conduit à des configurations plus stables.

Ces résultats sont en accord avec le fait que le site $A(1)'$ est, expérimentalement, le site prédominant pour Li dans la phase $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. En effet, comme dans cette phase il n'y a presque pas de sodium dans le tunnel 1 (seulement 0.08, voir le [tableau B-II-2](#)),

les ions lithium occupent donc leur site le plus stable : A(1)'. Dans la phase $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, en revanche, 0.29 ions Na^+ sont présents dans le site A(1) et déstabilisent alors les sites A(1)' adjacents. Les ions Li^+ autour d'un Na^+ sont donc placés en A(1). De ce fait les sites A(1)' suivant, dans la direction c , sont également déstabilisés et ainsi de suite, jusqu'à rencontrer une lacune en A(1). Ceci entraîne donc une forte occupation des sites A(1) dans $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ par les ions lithium (0.29 Li^+ dans A(1) et 0.21 Li^+ dans A(1)'). Ainsi, les ions Li^+ situés dans les sites A(1)' doivent être entourés uniquement d'autres ions Li^+ dans des sites A(1)' (comme 2^{ème} voisins) ou par des lacunes de Na^+ en A(1).

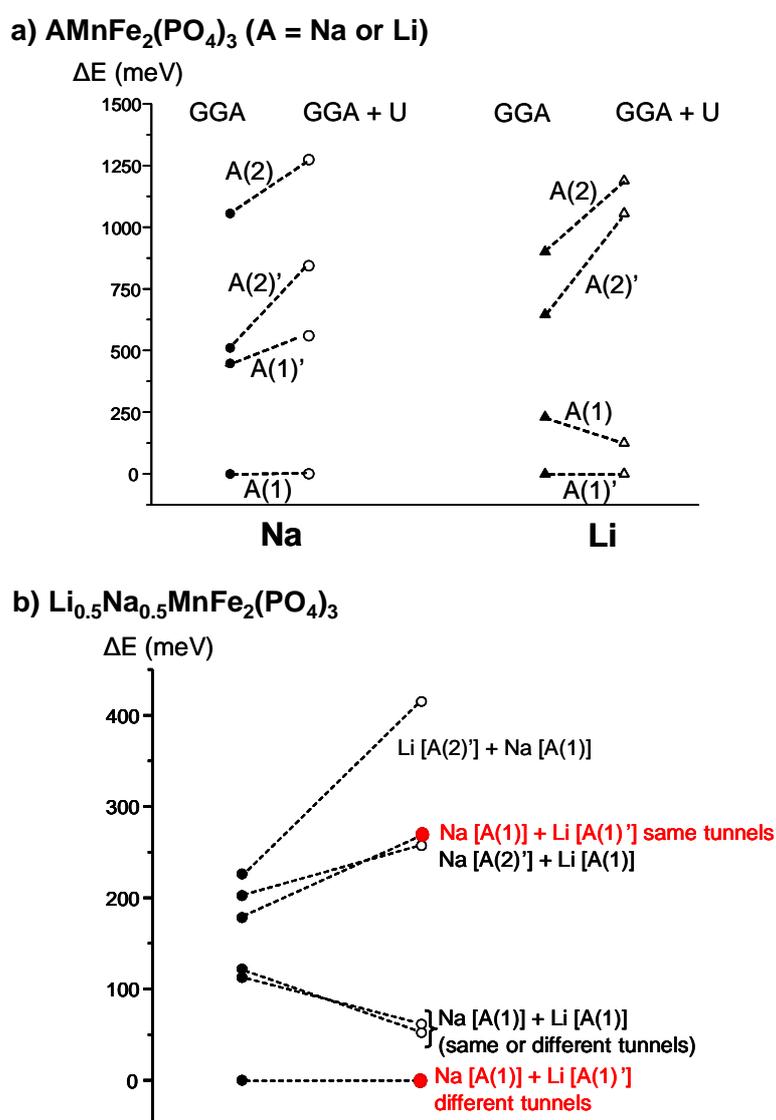


Figure B-II-6 : Calculs théoriques par les méthodes GGA et GGA+U de la stabilité théorique des sites de sodium et de lithium dans la structure alluaudite type $\text{AMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) et dans $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (b). Les énergies des structures considérées sont données relativement à la structure la plus stable.

La présence d'ions Na^+ dans le site A(2)' dont la quantité reste approximativement constante (entre 0.17 et 0.21 ions Na^+) n'est pas encore comprise mais elle paraît être indépendante du taux de l'échange des sites Fe/Mn qui est différent dans les trois phases considérées ici.

B-II-3- Discussion sur l'échange entre les sites Fe/Mn

Une étude par spectroscopie Mössbauer a été effectuée afin d'examiner l'état d'oxydation du fer dans ces phases alluaudite lithiées qui présente également un échange entre les sites Fe/Mn révélé par la diffraction des neutrons. La [figure B-II-7](#) montre les spectres Mössbauer enregistrés pour les phases $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Le spectre correspondant à la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ est rappelé ici pour comparaison. Comme pour la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, les spectres Mössbauer ont été affinés en considérant deux distributions de l'éclatement quadripolaire. Sur la [figure B-II-7](#) est représenté le résultat de l'affinement des trois spectres et dans le [tableau B-II-5](#) sont donnés les paramètres Mössbauer correspondants. Le signal présentant le plus faible déplacement isomérique ($\delta \sim 0.43$ mm/s) et le plus faible éclatement quadripolaire ($\Delta \sim 0.58$ mm/s) a été attribué à des ions Fe^{3+} haut-spin situés dans un environnement octaédrique comme prévu par la structure (site M(2)). L'autre signal qui présente un large déplacement isomérique ($\delta \sim 1.21$ mm/s) et un large éclatement quadripolaire ($\Delta \sim 2.7$ mm/s) a été attribué à des ions Fe^{2+} haut-spin situés en site octaédrique. Le taux d'ions Fe^{2+} déduit des ces mesures varie entre 7 et 4 % de la quantité totale de fer présente dans la structure et il augmente avec l'augmentation du taux de lithium dans la structure. D'après ces mesures, les taux de Fe^{2+} (0.14 pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$; ~ 0.12 pour $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, et ~ 0.08 pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$) sont du même ordre de grandeur que les quantités Fe observées par diffraction des neutrons dans les sites M(1) suite à l'échange Fe/Mn [0.13 pour $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$; ~ 0.08 pour $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, et ~ 0.04 pour $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$]. Le signal Mössbauer de Fe^{2+} a été donc attribué aux ions Fe^{2+} situés dans le site octaédrique M(1). La substitution des ions Na^+ par des ions Li^+ n'a pas entraîné de forte modification de la géométrie locale des sites MO_6 , mais la diminution du taux de Fe^{2+} présent dans la structure.

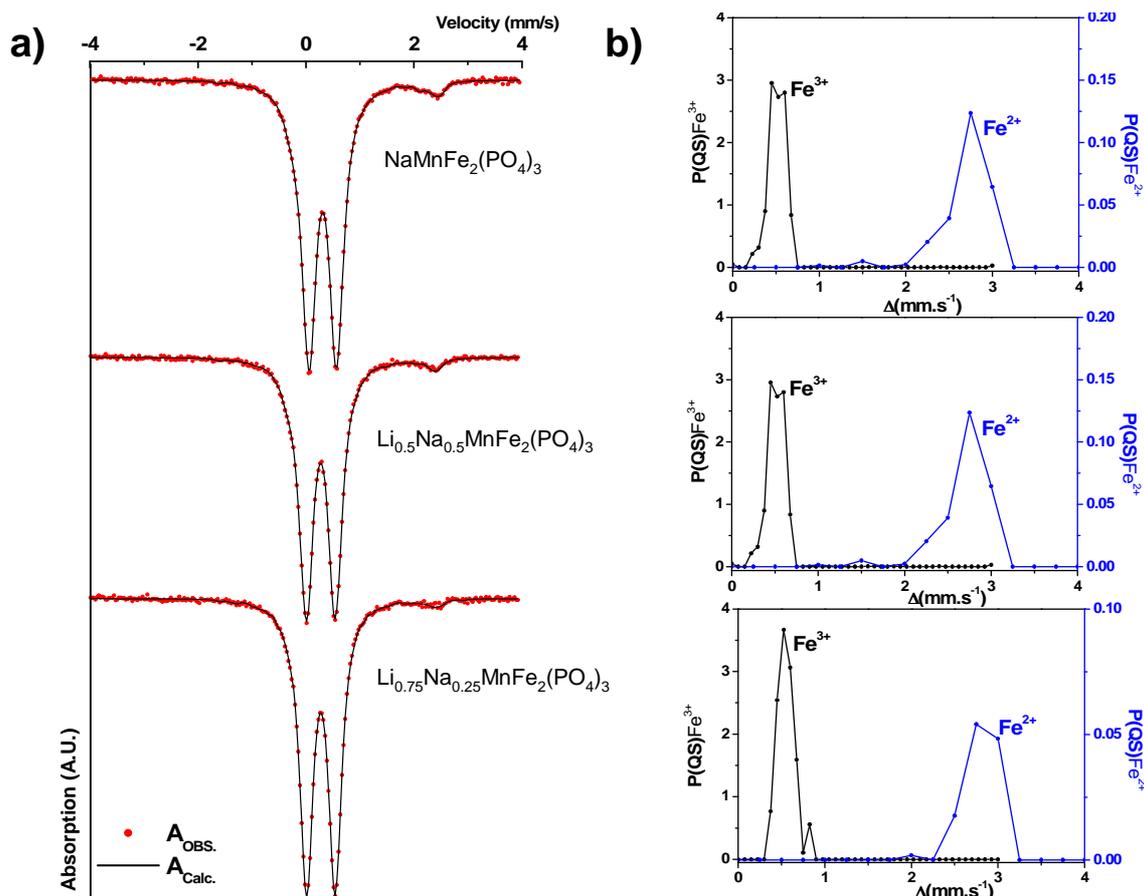


Figure B-II-7 : (a) Ajustement des spectres Mössbauer calculés aux spectres expérimentaux de $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5$ et 0.75) enregistrés à température ambiante. (b) La distribution des éclatements quadripolaires associés à l'affinement. Le spectre Mössbauer de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ est donné en comparaison.

Tableau B-II- 5 : Paramètres hyperfins obtenus après l'affinement des spectres Mössbauer des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (avec $y = 0; 0.5$ et 0.75) enregistrés à température ambiante.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site
$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.434	0.58	0.25	93	Fe^{3+} [Oh]
	1.22	2.60	0.25	7	Fe^{2+} [Oh]
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.430	0.60	0.25	94	Fe^{3+} [Oh]
	1.21	2.69	0.25	6	Fe^{2+} [Oh]
$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.431	0.58	0.25	96	Fe^{3+} [Oh]
	1.20	2.75	0.25	4	Fe^{2+} [Oh]

La bonne qualité des affinements Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons couplée aux résultats de la spectroscopie Mössbauer corroborent l'adéquation du modèle structural utilisé pour décrire la structure de chacune des phases étudiées $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ que sont désormais écrites, respectivement, comme

suit :

$(\text{Li}_{0.29})_{\text{A}(1)}(\text{Li}_{0.21})_{\text{A}(1)}(\text{Na}_{0.29})_{\text{A}(1)}(\text{Na}_{0.21})_{\text{A}(2)}(\text{Mn}^{\text{II}}_{0.92}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.08})_{\text{M}(1)}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1.92}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.08})_{\text{M}(2)}(\text{PO}_4)_3$ et

$(\text{Li}_{0.31})_{\text{A}(1)}(\text{Li}_{0.44})_{\text{A}(1)}(\text{Na}_{0.08})_{\text{A}(1)}(\text{Na}_{0.17})_{\text{A}(2)}(\text{Mn}^{\text{II}}_{0.96}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.04})_{\text{M}(1)}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1.96}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.04})_{\text{M}(2)}(\text{PO}_4)_3$.

B-II-4- Etude des propriétés électrochimiques des phases $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.5 ; 0.75$) dans des batteries au lithium

La méthode sol-gel appliquée à la synthèse des phases alluaudite lithiées $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a conduit à la formation de poudres ayant la même morphologie que celle de la poudre de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (voir [figure B-II-8](#)) *i.e.* une poudre avec un aspect spongieux constituée d'agrégats avec des diamètres variant entre 10 et 60 μm et constitués de particules primaires avec des tailles variant entre 1 et 3 μm . Par conséquent les phases ont été étudiées en tant qu'électrodes positives dans des batteries au lithium.

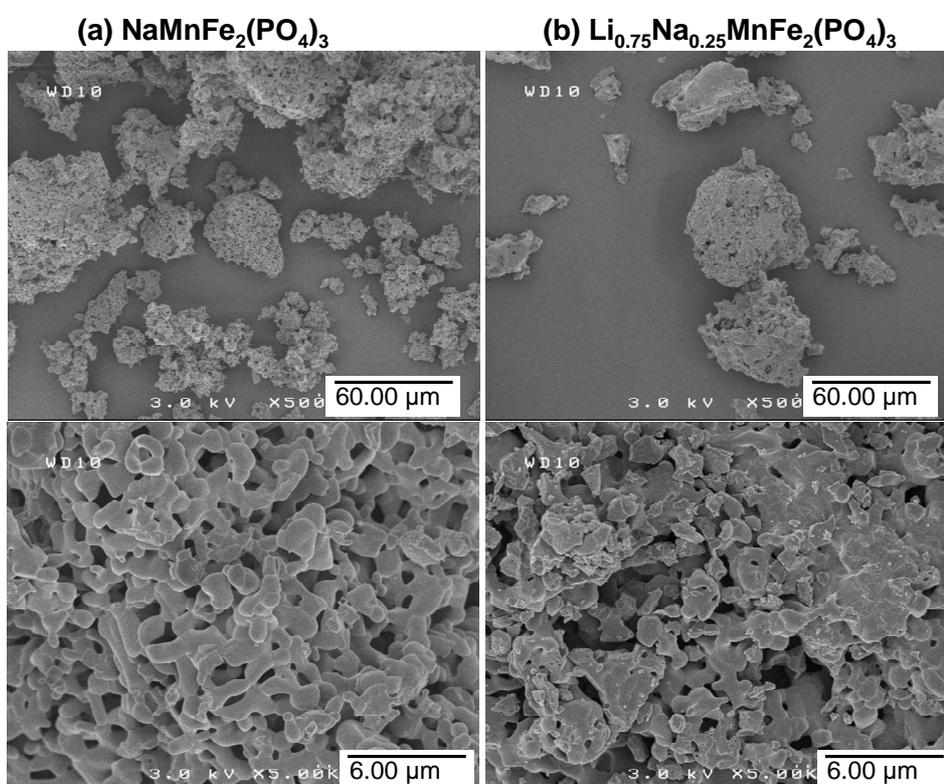


Figure B-II-8 : Clichés de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie des poudres de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) et de (b) $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

La figure B-II-9 montre les courbes de cyclages galvanostatiques obtenues pour les deux matériaux dans le domaine de potentiel 1.5 et 4.5 V vs. Li^+/Li en commençant par une charge (figure B-II-9a) et par une décharge (figure B-II-9b). Pour comparaison la courbe de cyclage de $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ est également donnée. Durant la 1^{ère} charge (figure B-II-9a), les trois courbes $V=f(x)$ obtenues présentent des allures similaires et des quantités d'ions alcalins extraits semblables. Le petit saut de potentiel observé autour de 3.5 V pour les matériaux $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ est probablement dû à l'oxydation de la faible quantité d'ions Fe^{2+} déjà présente dans la structure. Ce saut de potentiel est peu marqué dans le cas de la phase $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ car ce dernier présente beaucoup moins d'ions Fe^{2+} . Afin d'avoir une idée sur le potentiel moyen attendu pour extraire des ions Na^+ ou Li^+ de la structure alluaudite, des calculs théoriques ont été effectués avec des phases limites hypothétiques $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{AMn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $A = \text{Li}$ ou Na . Conformément aux résultats expérimentaux, tous les ions Li^+ ont été placés successivement dans les sites A(1) et A(1)' et tous les ions Na^+ dans les sites A(1) et A(2)'. La différence d'énergie entre la phase $\text{AMn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ et la phase désintercalée $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$, comparée à l'énergie du Na métallique ou Li métallique, conduit aux potentiels moyens attendus. Une augmentation de 0.3 V a été effectuée afin d'exprimer le potentiel moyen obtenu pour extraire les ions Na^+ relativement au couple redox Li^+/Li . Les potentiels moyens calculés sont groupés dans le tableau B-II-6.

Tableau B-II-6 : Potentiels moyens théoriques calculés pour extraire une mole d'ions Li^+ ou une mole d'ions Na^+ par unité formulaire $\text{AMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ dans une batterie au lithium. Les potentiels sont calculés avec les méthodes GGA+U pour des ions alcalins situés dans les sites A(1), A(1)' ou A(2)'.

Site	Average voltage to remove Li vs. Li^+/Li (V)	Average voltage to remove Na vs. Li^+/Li (V)
A(1)	4.78	5.05
A(1)'	4.90	
A(2)'		4.21

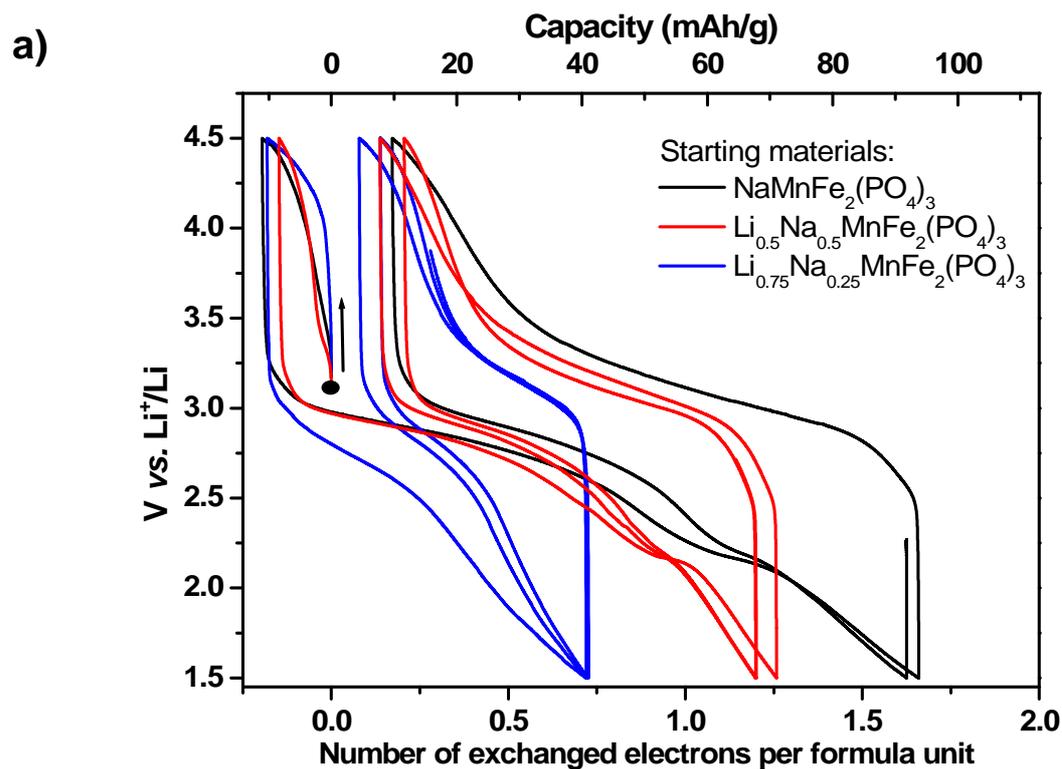


Figure B-II-9a : Comparaison des courbes de cyclages de batteries $\text{Li}/\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0, 0.5$ et 0.75) commençant par une charge (régime C/50).

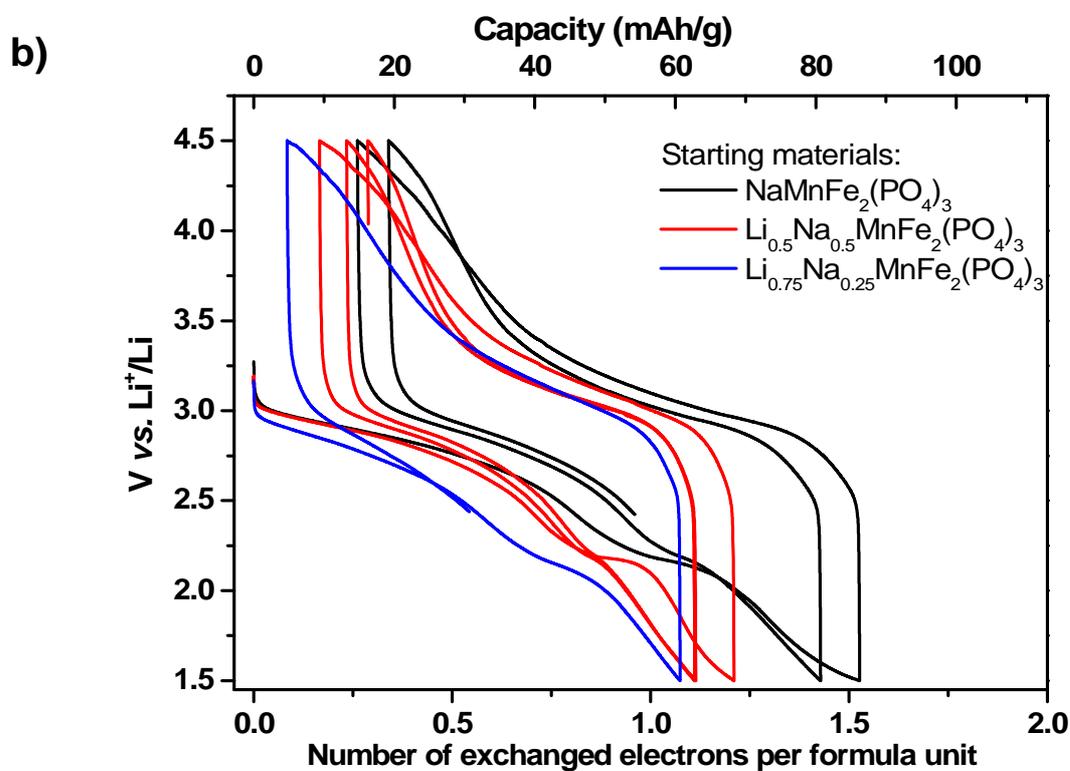


Figure B-II-9b : Comparaison des courbes de cyclages de batteries $\text{Li}/\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0, 0.5$ et 0.75) commençant par une décharge (régime C/50).

D'après ces calculs les ions Na^+ situés dans le site A(2)' du tunnel 2 présentent le plus bas potentiel de desintercalation (4.2 V vs. Li^+/Li), ils sont par conséquent les premiers à être désintercalés. Par contre, la désintercalation des ions Li^+ situés dans les sites A(1) et A(1)' du tunnel 1 semble ne pas se produire dans notre fenêtre de potentiel (jusqu'à 4.5 V) car les potentiels de desintercalation correspondant sont plus hauts (respectivement 4.78 V et 4.90 V vs. Li^+/Li). Les ions Na^+ présents dans le site A(1) sont les plus stables et requièrent un potentiel de desintercalation assez haut (5.05 V vs. Li^+/Li). Nous pensons donc que dans les trois phases alluaudite étudiées, seuls les ions Na^+ dans les sites A(2)' sont désintercalés pendant la première charge jusqu'à 4.5 V vs. Li^+/Li . Et comme ces trois phases présentent une quantité similaire d'ions Na^+ présentes dans le site A(2)' [0.19 dans $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, 0.15 dans $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et 0.18 dans $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$], nous observons presque la même quantité d'ions désintercalés (figure B-II-9a).

La courbe de décharge suivant la 1^{ère} charge indique que 0.7, 1.3 et 1.7 ions Li^+ par unité formulaire peuvent être intercalés respectivement dans $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Durant la décharge, un saut de potentiel est observé pour les trois matériaux autour de 2.2 V mais n'est pas observé durant la charge suivante. De plus, il s'estompe de plus en plus au cours des décharges suivantes. Ceci indique que le processus d'intercalation/désintercalation implique une réorganisation de la distribution cationique.

La figure B-II-9b donne les courbes de cyclage obtenues pour les matériaux $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0 ; 0.5$ et 0.75) utilisés en tant qu'électrodes positives dans des batteries au lithium commençant par une décharge. L'allure des courbes et la quantité finale d'ions lithium intercalés sont similaires à celles des courbes observées dans la figure B-II-9a avec des batteries qui commencent par une charge. Ceci montre que l'extraction des ions Na^+ des sites A(2)' pendant la 1^{ère} charge n'a pas beaucoup d'influence sur le processus d'intercalation des ions lithium et n'améliore pas les capacités obtenues après quelques cycles. Par ailleurs, quelle que soit le taux d'ions Li présent dans les matériaux de départ, la structure alluaudite accommode une quantité totale d'ions Li^+ similaire : environ 1.7 ions Li^+ en totale à la fin de la 1^{ère} décharge jusqu'à 1.5 V vs. Li^+/Li pour les trois phases.

Cependant, la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ est celle qui, comparée aux deux autres, présente la meilleure capacité : 96 mAh/g au cours de la 1^{ère} décharge (figure B-II-9b) et environ 74 mAh/g de capacité réversible.

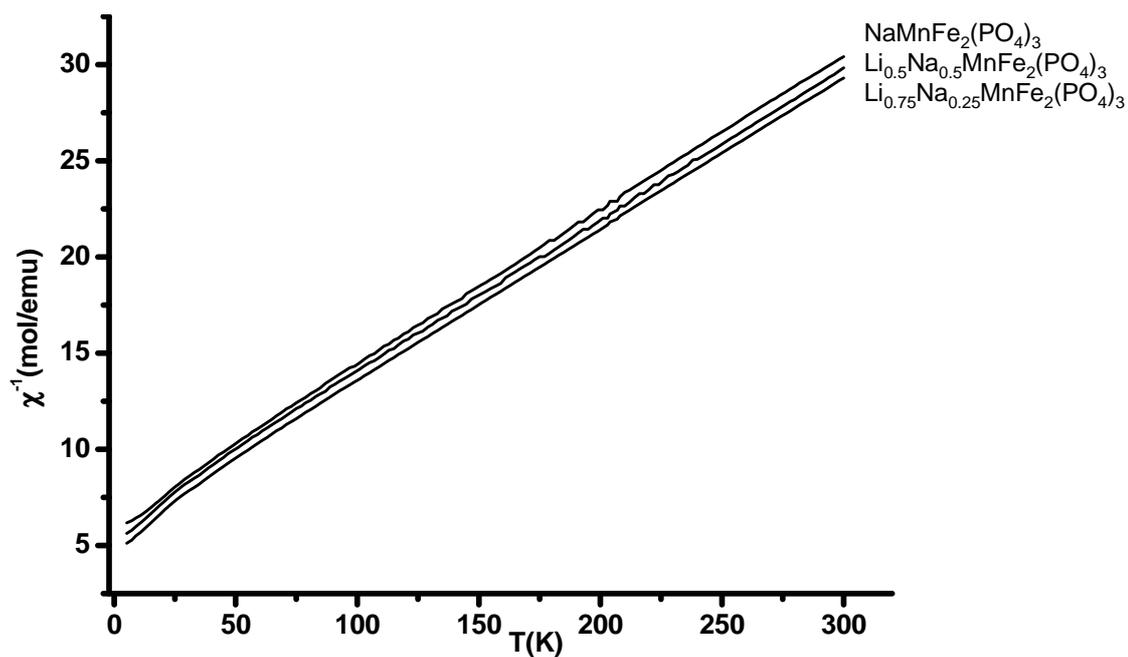
B-II-5- Conclusion

Les phases alluaudite lithiées ont été préparées par voie sol-gel et les poudres obtenues présentent un aspect spongieux. L'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons nous a permis de localiser sans ambiguïté la position des ions lithium dans la structure pour les phases $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec des taux d'occupation en accord avec les calculs *ab initio* de la stabilité des sites. Les mesures par spectroscopie Mössbauer ont montré la présence d'une quantité d'ions Fe^{2+} qui diminue avec le taux de lithium. Similairement à la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, ces phases présentent un échange partiel Fe/Mn. Même si la structure alluaudite semble être favorable à la diffusion des alcalins. Les phases $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ utilisées comme électrode positive dans des batteries au lithium présentent de faibles capacités électrochimiques comparées à la phase isotype sans lithium. La possibilité de désintercalation des ions Na^+/Li^+ de la structure $(\text{Na,Li})\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été étudiée par calculs DFT+U.

Références :

- [1] Hatert, F.; Keller, P.; Lissner, F.; Antenucci, D.; Fransolet, A.-M. *Eur J Mineral* **2000**, *12*, 847–857.
- [2] Hermann, R. P.; Hatert, F.; Fransolet, A.-M.; Long, G. J.; Grandjean, F. *Solid State Sci* **2002**, *4*, 507–513.
- [3] Hatert, F.; Antenucci, D.; Fransolet, A.-M.; Liégeois-Duyckaerts, M. *J Solid State Chem* **2002**, *163*, 194–201.
- [4] Hatert, F. *Mineral Petrol* **2004**, *81*, 205–217.
- [5] Bail, A. L.; Duroy, H.; Fourquet, J. *Mater Res Bull* **1988**, *23*, 447 – 452.
- [6] Warner, T. E.; Milius, W.; Maier, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *106*, 301 – 309.
- [7] Antenucci, D.; Miehe, G.; Tarte, P.; Schmahl, W. W.; Fransolet, A.-M. *Eur J Mineral* **1993**, *5*, 207–213.
- [8] Hidouri, M.; Lajmi, B.; Wattiaux, A.; Fournés, L.; Darriet, J.; Amara, M. B. *J Solid State Chem* **2004**, *177*, 55–60.
- [9] Hatert, F.; Long, G. J.; Hautot, D.; Fransolet, A.-M.; Delwiche, J.; Hubin-Franskin, M. J.; Grandjean, F. *Phys Chem Miner* **2004**, *31*, 487–506.
- [10] Hatert, F. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **2006**, *C62*, i1–i2.
- [11] Hatert, F. *J Solid State Chem* **2008**, *181*, 1258–1272.
- [12] Aatiq, A.; Ménétrier, M.; Croguennec, L.; Suard, E.; Delmas, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2971 – 2978.
- [13] Carlier, D.; Van der Ven, A.; Delmas, C.; Ceder, G. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2651–2660.

Annexe: Mesures magnétiques



Comparaison entre la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Les mesures ont été effectuées entre 5 et 300 K sous un champ magnétique fixé à 1 Tesla.

Conclusions générales

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux phosphates de métaux de transition pour des applications en tant qu'électrode positive dans des batteries rechargeables au sodium ou au lithium. En effet, un fort engouement est actuellement observé pour les composés à structure polyanioniques et plus particulièrement les phosphates et ce depuis la découverte des potentialités du phosphate de fer de type olivine LiFePO_4 . Désormais, la faible conductivité électronique des phosphates n'est plus un obstacle à leur utilisation, contrairement à ce qui était généralement admis, grâce au développement de la mise en forme des batteries.

Nous nous sommes, donc, intéressés à deux systèmes : i) la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ de structure bidimensionnelle et ii) les phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5, 0.75$) de structure alluaudite, qui présentent des tunnels contenant les alcalins. Les travaux réalisés dans cette thèse, avaient deux principaux objectifs. D'une part, comme ces phases ont été étudiées sous forme de monocristaux, notre 1^{er} objectif a été de les synthétiser sous forme de poudre fine et de mieux comprendre leur structure en les caractérisant par différentes techniques. D'autre part, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces phases et leur relation avec la structure.

Après plusieurs tentatives de synthèse sous différentes conditions (voie solide, voie sol-gel, voie hydrothermale,...), une poudre pure de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ a été obtenue par réaction à l'état solide. Un affinement par la méthode de Rietveld de son diagramme de diffraction des rayons X a été effectué et les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la résolution structurale sur monocristal. Néanmoins, l'affinement du profil des raies de diffraction a révélé l'existence d'effets de taille et de microcontraintes anisotropes respectivement le long de la direction a de l'empilement des feuillets et le long de l'axe b . L'effet de taille anisotrope a été mis en relation avec la morphologie en plaquette des particules observées par microscopie électronique à balayage. Alors que les effets de microcontraintes n'ont pas été compris en tenant compte de la structure cristallographique. L'environnement local des cations Na, P et Fe a été étudié par spectroscopies Mössbauer ^{57}Fe et par spectroscopie RMN MAS ^{23}Na et ^{31}P . Nous avons pu, grâce au diagramme SORGE,

interpréter totalement le spectre RMN MAS ^{23}Na qui présente trois signaux alors qu'il n'y a que deux sites cristallographiques de sodium.

Les propriétés électrochimiques de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ont été étudiées en tant qu'électrode positive dans une batterie au sodium et au lithium. Environ 1.8 ions Na^+ par unité formulaire ont été insérés dans la structure dans un domaine de potentiel compris entre 2.55 V et 2 V *vs.* Na^+/Na . et environ 1.9 ions Li^+ par unité formulaire peuvent être intercalés dans la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ pendant la 1^{ère} décharge et 1.7 ions Li^+ peuvent être désintercalés pendant la charge dans un domaine de potentiel compris entre 4.5 et 2 V *vs.* Li^+/Li . Dans les deux cas, les études par diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ* couplées à la spectroscopie Mössbauer ont montré que le processus d'intercalation/désintercalation des ions Li^+ ou Na^+ est réversible et que la structure de départ est conservée au cours du cyclage. Néanmoins, un certain degré de désordre cationique est observé pour les phases intercalées riches en ions alcalins.

Comme les propriétés électrochimiques d'un matériau sont intimement liées à la morphologie et à la taille des particules, nous avons cherché à améliorer les propriétés d'intercalation de la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ en réduisant la taille des particules. Par conséquent, la méthode hydrothermale a été appliquée avec succès pour la synthèse de cette phase. Bien que, nous avons réussi à réduire significativement la taille des particules, aucune amélioration significative des performances de cyclage, n'a été observée.

Le caractère bidimensionnel de la structure de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ est propice non seulement à l'intercalation/désintercalation électrochimique d'ions alcalins mais aussi à la préparation de nouvelles phases par réaction d'échange ionique. En effet, bien que les tentatives d'échange Na^+/Li^+ ont été infructueuses, les échanges Na^+/K^+ ont abouti à la formation d'une nouvelle phase hydratée $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ homéotype de $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. L'affinement par la méthode Rietveld du DRX de cette nouvelle phase n'a pas été suffisant pour une résolution structurale complète car la localisation des ions H n'est pas possible par diffraction des rayons X. Toutefois, nous avons étudié l'évolution de la structure en fonction de la température et nous avons mis en évidence l'existence de nouvelles phases au potassium moins hydratées lamellaires ($\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \sim 0.75\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$) et isotype à $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

La deuxième partie de ce travail a été consacré à l'étude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Ils possèdent tous une structure type alluaudite composée de chaînes d'octaèdres de fer et de manganèse reliés entre eux par des arêtes et caractérisée par la présence de tunnels. Bien que ces phases soient bien connues dans la littérature, il a été nécessaire de reprendre leur étude structurale et électrochimique. Comme la synthèse de ces matériaux par voie solide classique a mené à une poudre composée d'agrégats assez denses qui a conduit par conséquent à des propriétés électrochimiques assez peu satisfaisantes, nous avons opté (après plusieurs tentatives d'optimisation) pour une synthèse par voie sol-gel. Les matériaux ainsi obtenus présentent des agrégats beaucoup moins dense avec un aspect spongieux (propice à la pénétration de l'électrolyte). Ainsi préparées, ces phases ont des compositions légèrement différentes de celles reportées dans la littérature mais très proche des compositions idéales.

La combinaison des différentes méthodes d'analyse (diffraction des rayons X et des neutrons et spectroscopie Mössbauer) nous ont permis de mieux caractériser ces phases et de mieux comprendre la structure alluaudite. Nous avons pu mettre en évidence, dans les trois phases, la présence simultanée des couples redox $\text{Mn}^{2+/3+}$ et $\text{Fe}^{2+/3+}$ et d'un échange partiel Fe/Mn entre les deux sites de métaux de transition. Toutes ces phases présentent, en effet, une quantité de Fe^{2+} qui diminue avec le taux de lithium dans la structure. Nous sommes parvenus également à situer précisément les ions sodium dans les sites A(1) et A(2)' et, pour la 1^{ère} fois, les ions lithium dans les sites A(1) et A(1)' du tunnel 1. Pour l'étude de ces phases, une approche théorique, par des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, a permis de discuter la stabilité relative des différents sites d'alcalin disponible en relation avec les affinements des diagrammes expérimentaux des RX et des neutrons.

Les trois phases ont été étudiées en tant qu'électrode positive dans des batteries au lithium. Quel que soit le taux de lithium présent dans la structure de l'électrode de départ : après intercalation environ 1.7 ions Li^+ sont contenus dans la structure au total et pour les trois phases à la fin de la 1^{ère} décharge jusqu'à 1.5 V vs. Li^+/Li . Par conséquent, la phase $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$, comparée aux deux autres, est celle qui présente la meilleure capacité. Bien que nous ayons réussi à améliorer les performances électrochimiques de ces phases en optimisant la méthode de synthèse, la polarisation observée au cours du cyclage reste importante. Néanmoins, la taille des particules pourrait encore être optimisée (vers la taille nanométrique) pour améliorer, encore, les performances électrochimiques.

La caractérisation par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer des phases obtenues après chaque étape de cyclage (fin de la 1^{ère} charge, fin de la 1^{ère} décharge et fin du 1^{er} cycle) d'une batterie Li/NaMnFe₂(PO₄)₃ a montré que la structure est conservée au cours du cyclage. Des mesures par diffraction des neutrons sont nécessaires afin de localiser les ions lithium intercalés.

Toutes nos tentatives de synthèse d'une phase alluaudite lithiée au fer et manganèse sous forme de poudre ont été infructueuses. Cependant, une récente étude effectuée par Mourad Hidouri (*UR Matériaux Inorganiques-Monastir*) sur un monocristal a montré l'existence d'un phosphate de fer et de manganèse au lithium de type alluaudite de composition Li_{0.83}Mn_{1.35}Fe_{1.83}(PO₄)₃ avec les paramètres de maille suivants : $a = 12.002(9) \text{ \AA}$, $b = 12.509(9) \text{ \AA}$, $c = 6.404(7) \text{ \AA}$ et $\beta = 115.07(7)$. La résolution structurale de cette phase a conduit à la distribution cationique suivante : [0.445 ions Li dans le site A(1)']; [0.381 ions Li + 0.174 ions Mn dans le site A(1)'']; [1.0 ions Mn dans le site M(1)] et [0.087 ions Mn + 0.913 ions Fe dans le site M(2)]. Les mesures par spectroscopie Mössbauer effectuées sur cette phase ont montré la présence exclusive d'ions Fe³⁺. Bien que la présence d'ions manganèse dans le tunnel 1 puisse entraver la diffusion des ions alcalins, une étude préliminaire des propriétés électrochimique de ce matériau est en cours.

Résumé :

Depuis la mise en évidence des potentialités du phosphate LiFePO_4 comme électrode positive de batteries lithium-ion, un très fort regain d'intérêt pour les phosphates de fer est actuellement observé. Dans cette optique de recherche de nouveaux matériaux, notre intérêt s'est porté sur la phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ et sur des monophosphates de fer et de manganèse de type alluaudite $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Leurs structures, respectivement en couche et en chaînes, en font de bons candidats pour des applications en tant que matériau d'électrode pour des batteries au lithium ou au sodium. Notre étude porte donc, d'une part, sur la synthèse et la caractérisation structurale de ces phases, et d'autre part sur leurs propriétés physiques et électrochimiques.

Mots clés :

- Phosphates de fer
 - Batteries au lithium
 - Batteries au sodium
 - Cyclages galvanostatiques
 - Spectroscopie Mössbauer
 - Diffraction des neutrons
 - Diffraction des rayons X
 - Diffraction des rayons X *in-situ*
 - Calculs *ab initio*
-

Title : Iron phosphates with original structures used as positive electrode materials in lithium and sodium batteries

Abstract :

Since the discovery of highly interesting properties for LiFePO_4 as a positive electrode material in lithium ion batteries, the search for novel polyanion-based insertion hosts is intense. Actually, cathodic materials based on iron phosphates exhibit high stability and economical and environmental interests. In this context, we were interested in $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ with a lamellar structure and in alluaudite-like iron and manganese phosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ which structure exhibits tunnels. This work deals, in one hand, on the synthesis and the structural characterisation of these materials and in the other hand on their physical and electrochemical properties as positive electrode for lithium and sodium batteries.

Keywords :

- Iron phosphates
- Lithium battery
- Sodium battery
- Galvanostatic cycling
- Mössbauer spectroscopy
- Neutron diffraction
- X-ray diffraction
- In situ X-ray diffraction
- First principles calculations