



**HAL**  
open science

# Phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité d'énergie

Siham Difi

► **To cite this version:**

Siham Difi. Phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité d'énergie. Matériaux. Université Montpellier; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc), 2016. Français. NNT : 2016MONTT212 . tel-01759632

**HAL Id: tel-01759632**

**<https://theses.hal.science/tel-01759632>**

Submitted on 5 Apr 2018

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

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

N° d'ordre:

UNIVERSITÉ CADI AYYAD  
FACULTÉ DES SCIENCES  
SEMLALIA - MARRAKECH

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

\*\*\*\*\*

## THÈSE en Cotutelle

Présentée pour obtenir le grade de :

**Docteur**

CED : Sciences et Techniques (Maroc) et Sciences Chimiques

Balard (France)

Spécialité : Matériaux Fonctionnels (Maroc)

Spécialité : Chimie et Physicochimie des matériaux (France)

**Phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité d'énergie**

Par : **DIFI Siham**

**(Master Sciences et Techniques des Matériaux)**

Soutenue le **13 Juillet 2016** devant la commission d'examen :

<b>Président</b>	: Pr. M.SAJIEDDINE, P. E. S, Université My Slimane, FST Beni Mallal
<b>Rapporteur</b>	: Dr. D. CARLIER-LARREGARAY, MCF-HDR Université de Bordeaux
<b>Rapporteur</b>	: Pr. A. AATIQ, P.E.S. Université Hassan II, FS Ben M'sik, Casablanca
<b>Rapporteur</b>	: Pr. A. SOLHY, P.E.S. Université Mohammed IV, Ben Guerir
<b>Examineur</b>	: Pr. M.SOUGRATI, Chercheur CNRS, ICG, Université Montpellier
<b>Directeur de thèse</b>	: Dr. P.E. LIPPENS, Directeur de recherche, ICG, Université Montpellier
<b>Co-encadrant</b>	: Pr. R.HAKKOU, P. E. S, Université Cadi Ayyad, FST Marrakech
<b>Directeur de thèse</b>	: Pr. I.SAADOUNE, P.E.S, Université Cadi Ayyad, FST Marrakech

Siham DIFI

Phosphates de type NASICON comme  
matériaux d'électrode pour batteries  
sodium-ion à haute densité d'énergie

Année Initiale du dpt : Novembre-2011

N°  
d'ordre

*A la mémoire de mon père:*  
*« 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 le Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME) à la Faculté des Science et Techniques, Marrakech-**Maroc** et l'Institut Charles Gerhardt (ICG), unité mixte de recherche entre le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), l'Université de Montpellier et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier-**France**.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur **Ismael SAADOUNE** directeur du LCME, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse très riche et avoir dirigé ce travail. Je lui suis reconnaissante d'avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme et d'attention. J'ai pu apprécier durant la préparation de cette thèse ses larges compétences, son esprit critique et sa culture scientifique. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée depuis mes premiers pas dans la recherche lors de mon stage de mastère il y a quelques années déjà...

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur **Pierre-Emmanuel LIPPENS** directeur de recherche CNRS à l'ICG, Montpellier pour m'avoir accueillie dans son équipe et pour 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 pour les nombreuses heures passées à la correction de ce mémoire. Je tiens à lui exprimer tout ma gratitude pour les moyens qu'il m'a offerts pour travailler dans de bonnes conditions. Je lui adresse mes sincères reconnaissances.

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur **Rachid HAKKOU**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, qui a co-encadré ma thèse. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail, ses remarques pertinentes et son soutien.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur **Mohammed SAJIEDDINE** à Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni-Mellal, en acceptant de présider le jury de ma thèse. Je lui remercie pour l'intérêt particulier qu'il a apporté à ma thèse

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur **Abderrahim AATIQ**, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, Monsieur **Abderrahim SOLHY**, Professeur à l'université Mohammed VI de Ben Guerir et Madame **Dany CARLIER**, Professeur à l'université de Bordeaux en acceptant la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma gratitude.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Moulay Tahar SOUGRATI**, ingénieur de recherche CNRS à l'ICG, 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 sincèrement Monsieur **Moulay Tahar SOUGRATI** d'avoir participé au jury de ce travail, pour son soutien permanent.

Mes remerciements s'adressent également au professeur **Mohamed MANSORI**, membre du LCME, je le remercie chaleureusement pour sa gentillesse et son soutien.

Cette thèse a été mise en place grâce aux financements de **Campus France (Programme Volubilis-Toubkal)**, du programme de coopération **CNRS/CNRST** et de l'Institut de Recherche en Energie Solaire et en Energies Nouvelles (**IRESEN**).

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement les anciens thésards du LCME (Marrakech) : **Kenza MAHER** (merci pour son écoute et ses conseils), **Rachid OUFLINE** (pour sa bonne humeur au labo), **Abdelfattah MAHMOUD** (pour ses conseils, son soutien moral et pour les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X) et **Yassine BENTALEB** (pour sa gentillesse).

Un énorme MERCI à tous les étudiants du LCME : **Mohamed LOUTOU** (on était toujours le bon binôme, je garderai dans mon cœur les sorties qu'on a faites ensemble et les Tanjias qu'on a mangées), **Ilham BEZZA**, **Siham DOUBAJI**, **Yassine TAHA**, et **Achraf OUAHIB** (pour la superbe ambiance qui a toujours régné, au laboratoire et hors labo) , **Ghizlane LABIAD** (toujours serviable, merci pour sa grande gentillesse) ainsi que **Ilyasse Izanzar**, **Abdelhaq Nassiri**, **Noha Sabi**, **Hasna Aziam** , **Ghita Garhi** et **Samira Moukannaa** (pour leur gentillesse et pour la superbe ambiance au laboratoire ). Je vous souhaite bonne chance dans vos recherches.

Je tiens à remercier le directeur de l'ICG, Monsieur **Jean-Marie DEVOISELLE**, et la responsable du Département Chimie du Solide et de la Matière Divisée, Madame **Deborah**

**JONES**, pour m'avoir permis d'effectuer mon travail au sein de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME).

Je tiens à remercier toute l'équipe AIME de Montpellier pour l'accueil qui m'a été réservé lors de mes séjours à Montpellier. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **Josette OLIVIER-FOURCADE**, Monsieur **Jean-Claude JUMAS** et Madame **Laure MONCONDUIT**, directeurs de Recherche CNRS à l'ICG, pour m'avoir accueillie dans leur équipe.

Un grand merci à **José Marie RUIZ** pour sa bonne humeur au labo et pour les expériences de spectroscopie Raman, et à **Catherine ANDREUX** pour sa grande gentillesse et sa disponibilité.

Je suis particulièrement gré à **Nicolas BIBENT**, 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 aidée à analyser mes échantillons alors que j'étais au Maroc.

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : la personne super sympa du service des rayons X **Bernard FRAISSE**, **Didier COT** pour les mesures par MEB, **Corine REIBEL** pour les mesures par magnétométrie SQUID, **Nicolas LOUVAIN** pour les mesures d'impédance, **Stievano LORENZO** pour les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X et **Julien FULLENWARTH** pour son aide et son soutien.

Un grand Merci à **Ali DARWICHE** pour sa gentillesse et pour m'avoir appris l'assemblage des piles boutons et de la cellule *in situ* DRX, et la préparation des électrolytes.

Je réserve une pensée toute particulière à Mon mari **Aderrahim ZOUHAIRI** pour tous ses appels chaque soir, pour m'encourager et me conseiller. Il m'a beaucoup aidée pour la préparation de ce manuscrit. Merci bien pour ton soutien.

Je ne saurais exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance à ma mère qui m'a toujours soutenue dans mes études et sans laquelle je n'aurais pu présenter cette thèse. Je remercie également ma sœur Fatima, mes frères (Hicham, Abdellah et Mohammed) et mes amies (Karima Mahroug, Meriem Bertal et Andalous Fatima-Zahra Maghnia) pour leur soutien et leur patience.

## FICHE PRÉSENTATIVE DE LA THÈSE

Nom et Prénom de l'auteur : **Siham DIFI**

Intitulé du travail : **Phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité d'énergie**

- Encadrant : **Ismael SAADOUNE, P. E. S.**

Laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement

- Encadrant : **Pierre-Emmanuel LIPPENS, Directeur de Recherche CNRS**

Laboratoire et institution : Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, Montpellier

- Co-encadrant : **Rachid HAKKOU, P. E. S.**

Laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement

Lieu de réalisation des travaux :

- Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement. Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
- Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, Montpellier, France.

Date de commencement de ce travail : Novembre-2011

Rapporteurs :

Pr. A. AATIQ, P.E.S. Université Hassan II Mohammedia, FS Ben M'sik, Casablanca

Pr. A. SOLHY, P.E.S. Université Mohammed 6 Polytechnique Ben Guerir.

Dr. D. CARLIER-LARREGARAY, MCF-HDR Université de Bordeaux, Bordeaux

- **Principales publications et communications en rapport avec le présent travail :**

## Publications

1. I. Saadoune, **S. Difi**, S. Doubaji, K. Edström, P.E. Lippens  
Electrode Materials for Sodium Ion Batteries: a Cheaper Solution for the Energy Storage IEEE Xplore Digital Library (2014)1078-1081.
2. **S. Difi**, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström, P.E. Lippens  
Electrochemical performances and mechanism of  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  based electrode material for sodium-ion batteries, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 25220-25234.
3. **S. Difi**, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström, P.E. Lippens  
Role of iron in  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as electrode material for Na-ion batteries studied by operando Mössbauer spectroscopy, Hyperfine Interactions, 61 (2016) 237.

## Communications orales

1. **GFSM 2014, Montpellier (France) 21-23 mai 2014**  
**S. Difi**, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakou, K. Edström, P.E. Lippens  
Performances et mécanismes électrochimiques d'un nouveau matériau d'électrode pour batteries Na-ion  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ .
2. **Matériaux 2014, Montpellier (France) 24-28 novembre 2014**  
**S. Difi**, I. Saadoune, M T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström, P.E. Lippens  
Matériau d'électrode pour batteries Sodium-ion:  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ .
3. **EMR 2015, Madrid (Espagne) 25-27 février 2015**  
I. Saadoune, **S. Difi**, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström and P.E. Lippens  
New phosphates as active materials for energy storage.
4. **GFSM 2015, Jülich (Allemagne) 21-22 mai 2015**  
**S. Difi**, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström, P.E. Lippens  
Etude Mössbauer operando de NASICON Fe-Ti et Fe-Sn.

## Communications par affiche

1. **Matériaux 2014, Montpellier France 24-28 novembre 2014**  
**S. Difi**, I. Saadoune, R. Hakkou, K. Edström, M.T. Sougrati, P.E. Lippens  
Matériaux d'électrodes mixtes de type NASICON pour batteries sodium-ion
2. **GFECI 2015, Autrans (France) 16-19 mars 2015**  
**S. Difi**, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström, P.E. Lippens  
Matériau d'électrode pour batteries Na-ion  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$
3. **ICAME 2015, Hambourg (Allemagne) 13-18 septembre 2015**  
**S. Difi**, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edström, P.E. Lippens  
A single material as anode or cathode for Na-ion batteries

# Sommaire

Chapitre I : Généralités .....	1
I.1. Introduction .....	2
I.2. Notion d'accumulateur électrochimique .....	2
I.2.1. Principe de fonctionnement .....	2
I.2.2. Grandeurs caractéristiques.....	4
I.2.3. Bref historique .....	5
I.2.4. Les systèmes actuels .....	7
I.2.4.1. Les systèmes Li-ion .....	7
I.2.4.2. Les systèmes lithium-air .....	8
I.2.4.3. Les systèmes lithium-soufre .....	9
I.3. La technologie Li-ion .....	10
I.3.1. Les matériaux d'électrodes .....	10
I.3.2. Matériaux d'électrodes positives pour batteries lithium-ion .....	11
I.3.3. Matériaux d'électrodes négatives pour batteries lithium-ion .....	13
I.3.4. L'électrolyte.....	16
I.4. La technologie Na-ion.....	17
I.4.1. Recherche d'une nouvelle technologie.....	17
I.4.2. Les matériaux d'électrodes .....	18
I.4.3. Les matériaux d'électrodes négatives.....	19
I.4.3.1. Le carbone.....	19
I.4.3.2. Les composés non carbonés.....	20
I.4.4. L'électrolyte.....	23
I.4.4.1. Les électrolytes solides .....	23
I.4.4.2. Les électrolytes liquides.....	23
I.4.5. Les matériaux de cathode .....	24
I.4.5.1. Les oxydes .....	24
I.4.5.2. Autres composés .....	26
I.5. Matériaux à charpente polyanionique .....	26
I.5.1. La structure NASICON .....	26
I.5.2. Le type structural NASICON .....	26
I.5.2.1. Description de la structure $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	26

I.5.2.2. La famille NASICON $A_xM_2(XO_4)_3$ .....	27
I.5.3. Propriétés des matériaux de type NASICON .....	29
I.5.3.1. Conduction ionique .....	29
I.5.3.2. Intercalation électrochimique.....	30
I.5.3.3. Expansion thermique .....	31
I.5.4. Les composés NASICON comme matériaux d'électrodes.....	32
I.5.4.1. Matériaux d'électrode pour batteries Li-ion .....	32
I.5.4.2. Matériaux d'électrode pour batteries Li-ion .....	38
I.6. Conclusion.....	42
Références bibliographiques du chapitre I .....	43
Chapitre II : Caractérisation des matériaux à base de $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ .....	50
II.1. Introduction.....	51
II.2. Les matériaux $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ .....	52
II.2.1. Méthode de synthèse .....	52
II.2.2. Etude structurale et texturale.....	53
II.2.2.1. Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X.....	53
II.2.2.1.1. Données expérimentales .....	53
II.2.2.1.2. Analyse structurale par la méthode de Rietveld .....	54
II.2.2.2. Caractérisation des matériaux par spectroscopie Raman .....	66
II.2.2.2.1. Interprétation du spectre Raman de $NaTi_2(PO_4)_3$ .....	66
II.2.2.2.2. Interprétation des spectres Raman de $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ avec $x= 0,25 ; 0,5$ et $1$ .....	69
II.2.2.3. Caractérisation morphologique et texturale.....	72
II.2.2.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	72
II.2.2.3.2. Microscopie électronique à transmission.....	73
II.2.2.3.3. Surface spécifique.....	73
II.2.3. Caractérisation du fer dans les phases $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ( $x = 0,5$ et $1$ ) .....	74
II.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer.....	74
II.2.3.2. Etude des propriétés magnétiques de $Na_{1,5}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ .....	76
II.2.4. Etude électrochimique.....	77
II.2.4.1. Test électrochimique de $NaTi_2(PO_4)_3$ .....	77
II.2.4.2. Test électrochimique de $Na_{1,5}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ .....	78
II.2.5. Conclusion.....	80

II.3. Les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$ et $1$ .....	81
II.3.1. Synthèse .....	81
II.3.2. Etude structurale et texturale.....	81
II.3.2.1. Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X.....	81
II.3.2.2. Etude par spectroscopie Raman.....	87
II.3.2.3. Caractérisation morphologique et texturale.....	90
II.3.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	90
II.3.2.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	91
II.3.3. Caractérisation du fer .....	92
II.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer.....	92
II.3.3.2. Etude des propriétés magnétiques .....	94
II.3.4. Etude électrochimique.....	95
II.3.4.1. Sodiation des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0 ; 0,5 ; 1$ .....	95
II.3.4.2. Performances électrochimiques du 1 <sup>er</sup> plateau P1 .....	97
II.4. Conclusion .....	98
Références bibliographiques du chapitre II .....	99
Chapitre III : Mécanismes réactionnels dans les électrodes à base de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	102
III.1. Introduction .....	103
III.2. Mécanismes réactionnels et performances associés à P1 .....	104
III.2.1. Mesures DRX <i>operando</i> .....	104
III.2.1.1. Variations du potentiel .....	104
III.2.1.2. Evolution structurale .....	105
III.2.2. Mesures Mössbauer <i>operando</i> .....	109
III.2.2.1. Variations du potentiel .....	109
III.2.2.2. Changement d'état d'oxydation du fer.....	112
III.2.3. Spectroscopie d'absorption X <i>operando</i> .....	118
III.2.3.1. Principe de la technique .....	118
III.2.3.2. Evolution des spectres pendant la charge.....	119
III.2.4. Discussion .....	122
III.3. Performances électrochimiques sur P1 .....	124
III.3.1. Courbe de potentiel .....	124
III.3.2. Tenue en cyclage.....	126

III.3.3. Tenue en régime.....	126
III.4. Etude <i>operando</i> de la décharge complète.....	128
III.4.1. Diffraction des rayons X.....	128
III.4.1.1. Description générale de la courbe de décharge.....	128
III.4.1.2. Evolution structurale.....	129
III.4.2. Spectroscopie Mössbauer <i>operando</i> .....	133
III.4.2.1. Courbe de potentiel.....	133
III.4.2.2. Evolution des spectres Mössbauer.....	134
III.4.3. Discussion.....	137
III.4.4. Performances à bas potentiel.....	138
III.5. Conclusion.....	142
Références bibliographiques du chapitre III.....	144
Chapitre IV : Les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $0 \leq x \leq 1$ .....	146
IV.1. Introduction.....	147
IV.2. Synthèse et caractérisations.....	148
IV.2.1. Synthèse des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	148
IV.2.2. Caractérisation structurale.....	149
IV.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	149
IV.2.2.2. Affinement structural de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	150
IV.2.2.3. Affinement structural de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	153
IV.2.3. Spectroscopie Raman.....	160
IV.2.3.1. Description générale des spectres.....	160
IV.2.3.2. Interprétation du spectre de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	161
IV.2.3.3. Interprétation des spectres de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$ .....	163
IV.2.3.4. Interprétation des spectres de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x = 0 ; 0,5$ et $1$ ).....	164
IV.2.4. Spectroscopie Mössbauer.....	165
IV.2.4.1. Spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ .....	165
IV.2.4.2. Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ .....	166
IV.2.5. Propriétés magnétiques de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x = 0,5$ et $1$ ).....	168
IV.2.6. Caractérisation morphologique et texturale.....	170
IV.3. Etude des mécanismes réactionnels.....	172
IV.3.1. Comparaison des composites.....	172
IV.3.1.1. Conditions expérimentales.....	172

IV.3.1.2. Comportement en décharge.....	172
IV.3.2. Mécanismes réactionnels de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	174
IV.3.2.1. Effets cinétiques.....	174
IV.3.2.2. Evolution structurale.....	175
IV.3.2.3. Spectrométrie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ .....	182
IV.3.2.4. Spectroscopie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ .....	190
IV.3.2.5. Discussion.....	193
IV.3.2.6. Réversibilité.....	196
IV.3.3. Mécanismes réactionnels de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$ .....	198
IV.3.3.1. Objectif.....	198
IV.3.3.2. Spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ .....	198
IV.3.3.3. Résultats.....	199
IV.3.3.4. Discussion.....	205
IV.3.3.5. Réversibilité.....	206
IV.4. Performances électrochimiques du composite $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	210
IV.4.1. Objectif.....	210
IV.4.2. Influence de la formulation d'électrode.....	211
IV.4.3. Performances de $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C-CMC}$ .....	213
IV.5. Conclusion.....	215
Références bibliographiques du chapitre IV.....	217
Conclusions générales.....	219
Annexes.....	226

# Introduction générale

Aujourd'hui, notre mode de vie est devenu complètement dépendant de l'énergie et cette qualité de vie a contribué à une explosion de la démographie mondiale. Couplée à une espérance de vie accrue, cet aspect entraîne l'Homme vers de nouveaux défis énergétiques. Ainsi, de nombreuses sources d'énergie qui autrefois paraissaient inépuisables se révèlent limitées à l'échelle planétaire (charbon, pétrole, gaz, uranium, etc.). De plus, l'émission de gaz à effet de serre engendrée par ces mêmes sources d'énergie dites « fossiles » a atteint un niveau tel qu'il devient une menace pour l'avenir de la planète. Depuis plusieurs dizaines d'années, la communauté de la recherche met en garde contre le dérèglement climatique notamment à travers le Groupe International sur l'Evolution du Climat (GIEC) qui a été créé en 1988 par l'Organisation des Nations Unies (ONU). L'opinion publique mondiale prenant peu à peu en compte ces deux problématiques, une transition énergétique ouvrant la voie aux énergies renouvelables est en cours.

Le Maroc a mis en place une politique énergétique nationale favorable au développement des énergies renouvelables, pour sécuriser son approvisionnement dans un contexte de forte croissance de la demande, pour maîtriser les coûts futurs des services énergétiques par rapport à la tendance haussière des cours des produits pétroliers. Cette politique énergétique a également comme objectif de préserver l'environnement en limitant la production des émissions de gaz à effet de serre. Plus précisément, le but ultime est de porter à 42% la contribution des énergies renouvelables dans la production électrique en 2020.

Le stockage électrochimique de l'énergie est indispensable pour le déploiement des énergies renouvelables en raison de leur intermittence, mais aussi pour leur intégration au sein de réseaux intelligents (smart grids). Mais ce type de stockage ne concerne pas seulement les systèmes stationnaires de production d'énergie, il s'est aussi fortement développé dans de nombreux domaines nécessitant autonomie et mobilité. Ce sont bien sûr les moyens de transport « propres » qui font partie intégrante de la transition énergétique : véhicules hybrides et électriques et qui constituent un enjeu prioritaire dans de nombreux pays. Mais c'est surtout l'essor de la révolution numérique associée au développement des nanotechnologies qui ont permis aux smartphones, tablettes et autres objets communicants d'envahir le marché mondial et de bouleverser la technologie des batteries.

Parmi les différents systèmes de stockage de l'énergie sous forme chimique, les batteries lithium-ion se sont imposées depuis une dizaine d'années en raison de leur haute densité d'énergie ainsi que de leur autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. Cependant, cette technologie se heurte à deux défis majeurs :

- Le problème de la sécurité dû à l'instabilité thermique des oxydes à base des métaux de transitions actuellement utilisés comme matière active de la plupart des batteries commercialisées. Rappelons les incidents récents d'un bus en Chine et d'un vol de la compagnie Nippon Airways en décembre 2012.
- Le problème de la concentration des ressources en lithium dans un nombre limité de pays et dont la spéculation ne cesse de s'intensifier portant le prix du carbonate de lithium à des niveaux presque inaccessibles.

Le sodium est présent en abondance dans tous les océans du globe. Le fonctionnement des batteries sodium-ion est fondé sur le même principe que celui des batteries lithium-ion et ces dispositifs présentent une densité d'énergie et une densité de puissance assez proches. Même si le développement de la technologie sodium-ion est trop récent pour que ce type de batteries soit disponible commercialement, l'intérêt de la communauté scientifique apparaît nettement avec le nombre de publications qui augmente de façon exponentielle depuis 2010.

Ce travail, mené dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre les universités Cadi Ayyad (Maroc) et Montpellier (France), s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux d'électrode pour remplacer les matériaux d'électrode à base d'oxydes lamellaires par des phosphates, beaucoup plus stables de point de vue chimique et thermique, afin de palier à la génération de l'oxygène (quittant la structure) à l'origine de la combustion des électrolytes inflammables. De plus, les phosphates constituent une ressource naturelle importante pour le Maroc qui possède 75% des réserves mondiales connues.

Nous nous sommes intéressés à deux familles de phosphates de type NASICON (Na super ionic conductor), respectivement à base de fer-titane et à base de fer-étain. Ces matériaux sont intéressants en termes d'applications car ils peuvent être utilisés à différents potentiels et ils possèdent une conductivité ionique élevée qui est liée à leur structure ouverte. D'un point de vue fondamental, l'association du fer à un métal de transition, Ti, ou à un élément du bloc p, Sn, ayant tous deux le même état d'oxydation va permettre de mettre en

évidence une grande diversité de mécanismes réactionnels avec le sodium. C'est donc un travail associant recherche fondamentale et recherche appliquée, couvrant différents domaines de la synthèse jusqu'aux tests électrochimiques et combinant différentes techniques de caractérisation qui est proposé dans ce manuscrit pour découvrir la richesse de ces matériaux.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré au principe de fonctionnement des accumulateurs et à un bref rappel historique des différents types de batteries secondaires aboutissant aux meilleurs systèmes actuels en termes de densité d'énergie : les batteries lithium-ion. Les principaux éléments de ces batteries sont ensuite abordés : matériaux d'électrode positive et d'électrode négative, et électrolyte. Les limites des batteries lithium-ion sont ensuite expliquées afin d'introduire la technologie sodium-ion. Comme pour les batteries lithium-ion, les trois éléments de ces batteries sont ensuite présentés. Enfin, la dernière partie est consacrée aux matériaux de type NASICON afin de montrer la diversité de ces matériaux et de leurs propriétés, mais surtout de fournir les éléments nécessaires à la compréhension des travaux présentés dans les chapitres suivants. Cette dernière partie expose différents matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion et sodium-ion, chacun de ces aspects se concluant par un tableau récapitulatif des propriétés électrochimiques des matériaux présentés.

La chapitre II concerne la synthèse et la caractérisation des matériaux fer-titane de type NASICON. Ce chapitre est divisé en deux parties traitant respectivement des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  obtenues par voie solide-solide et des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenues à partir de ces phases et d'une réaction pyrolytique avec le saccharose. Chaque partie est structurée de manière identique et aborde la synthèse, les caractérisations structurales et texturales, la caractérisation du fer qui se substitue au titane et de son environnement et enfin les tests électrochimiques. Les caractérisations expérimentales ont été effectuées à partir de différentes techniques afin d'établir les relations structure-texture-performances : diffraction X, spectroscopie Raman et Mössbauer, analyse thermique, microscopie à balayage et en transmission, mesures de surface spécifique et mesures magnétiques. Ce chapitre a été conclu par le choix de la composition présentant les propriétés électrochimiques les plus prometteuses :  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

C'est cette composition qui fait l'objet du chapitre III. La courbe de potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenu en régime galvanostatique montre deux plateaux,

respectivement à 2,2 V et 0,4 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ . L'étude des mécanismes réactionnels et des performances électrochimiques associés à ces deux plateaux sont présentées séparément. Une analyse quantitative des mécanismes est proposée sur la base des mesures expérimentales effectuées avec une cellule électrochimique en fonctionnement (mode *operando*). L'évolution structurale a été déterminée par diffraction des rayons X et les changements d'états d'oxydation du fer et du titane par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et par spectroscopie d'absorption X, respectivement. La compréhension des mécanismes permet d'expliquer le profil de potentiel, les performances électrochimiques et les limites de ce matériau qui apparaissent en particulier à bas potentiel.

Diminuer le potentiel de l'électrode négative permet d'augmenter la densité d'énergie. Le domaine des bas potentiels est difficile à atteindre avec les matériaux d'insertion à base de titane mais peut être envisagé pour l'étain. Le chapitre IV s'intéresse aux matériaux composites fer-étain de type NASICON:  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de ces composites afin de préciser la structure cristalline des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ainsi que la morphologie et les propriétés physico-chimiques des composites. Puis une comparaison des profils de potentiel permet de réduire l'étude à deux compositions  $x = 0$  et  $x = 1$ . Des mécanismes réactionnels, plus complexes que pour les matériaux fer-titane, sont mis en évidence à l'aide des techniques *operando*. Pour chaque composition, une analyse de la réversibilité après une décharge complète est présentée. Enfin, les performances électrochimiques de la composition  $x = 1$  sont évaluées dans la dernière partie.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et aborde les perspectives de recherche découlant de ces travaux.

# Chapitre I : Généralités

### I.1. Introduction

Les systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie sont basés sur le stockage des charges électriques par modification chimique des matériaux. Le principe de fonctionnement et différentes grandeurs physiques caractéristiques sont décrits dans la partie I.2. Un bref historique est aussi présenté qui permet d'introduire la technologie lithium-ion qui est actuellement la plus performante ainsi que deux autres types de systèmes en développement : les batteries lithium-air et lithium-soufre. Pour augmenter les performances et baisser les coûts, les différents éléments des batteries Li-ion doivent être améliorés. De nombreux travaux ont été menés sur les matériaux d'électrodes positives et négatives ainsi que sur les électrolytes. Une brève description est présentée dans la partie I.3. Toutefois, l'accès limité aux ressources en lithium incite les industriels et les scientifiques à rechercher des solutions alternatives comme la technologie Na-ion qui est présentée dans la partie I.4. Parmi les matériaux d'électrode les plus prometteurs pour cette technologie, les phosphates de type NASICON (Na Super Ionic CONductor) s'avèrent particulièrement intéressants et sont l'objet de ce travail de thèse. Une étude bibliographique préliminaire aux résultats des chapitres suivants est présentée dans la partie I.5.

### I.2. Notion d'accumulateur électrochimique

#### I.2.1. Principe de fonctionnement

Les générateurs électrochimiques sont des systèmes servant à stocker et à générer de l'énergie grâce à la propriété de fournir de l'électricité à partir de deux réactions d'oxydoréduction réalisées sur deux électrodes baignant dans un électrolyte. Une réaction d'oxydoréduction implique l'échange d'électrons entre une espèce oxydante et une espèce réductrice, conduisant à une réaction globale équilibrée en charges.

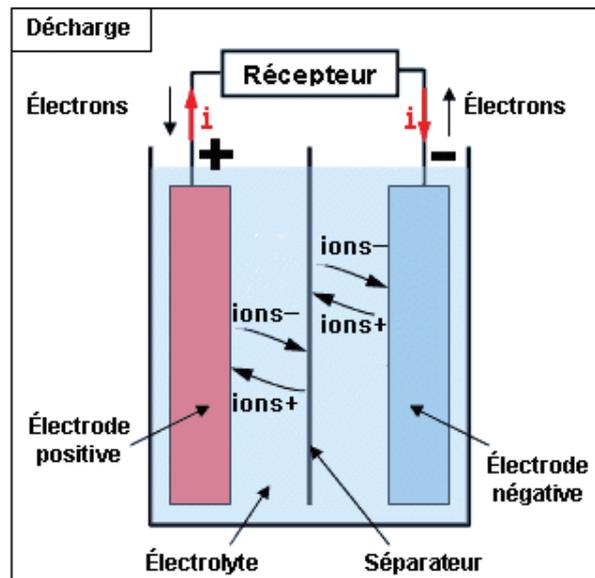
Dans un accumulateur électrochimique, il est possible de contrôler la réaction globale en faisant circuler les électrons dans un circuit externe (le courant électrique) alors que les ions vont migrer dans le cœur de l'accumulateur.

Le principe d'un accumulateur électrochimique est illustré à la figure I.1. Au cours de la décharge, le matériau à l'électrode négative est oxydé et celui à l'électrode positive est réduit. La réaction à l'électrode négative libère des ions et des électrons tandis que la réaction à

l'électrode positive en consomme. L'électrolyte séparant les deux électrodes est caractérisé par une conductivité ionique élevée qui favorise le transport des ions et une faible conductivité électronique qui bloque le mouvement des électrons. Ainsi, les électrons sont dirigés vers le collecteur de courant de l'électrode négative et transmis à l'électrode positive *via* le circuit extérieur. Il y a alors circulation d'un courant électrique.

Lorsque les réactions d'oxydoréduction aux électrodes sont irréversibles, le système est dit primaire (pile) et décharge son énergie électrique sans avoir la possibilité de revenir à son état initial. Ces réactions diffèrent sur ce point des accumulateurs ou générateurs secondaires ou accumulateurs électrochimiques) qui impliquent des processus électrochimiques réversibles. Ainsi, l'accumulateur peut être rechargé en inversant les réactions *via* l'application d'un courant extérieur.

En réalité, le terme « anode » se rapporte à l'électrode sujette à une réaction d'oxydation tandis que le terme « cathode » est attribué à l'électrode subissant une réaction de réduction. Dans le cas d'un accumulateur rechargeable, les réactions d'oxydation se produisent aussi bien à l'électrode négative lors de la décharge qu'à l'électrode positive lors de la charge. C'est pourquoi l'utilisation des termes d'électrodes négative et positive est plus rigoureuse.



**Figure I.1.** Schéma d'une cellule électrochimique. Le sens du courant est celui obtenu lors de la décharge de l'accumulateur.

### I.2.2. Grandeurs caractéristiques

#### a. Capacité Q

La capacité massique ou volumique, exprimée en Ah kg<sup>-1</sup> ou en Ah L<sup>-1</sup>, correspond à la quantité d'électrons échangée lors des réactions électrochimiques, *i.e.* la quantité d'électricité fournie par le système. Le nombre de moles d'électrons  $\Delta x$  insérés par unité formulaire dans le matériau hôte peut être calculé à partir de l'équation de Faraday, comme suit :

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

où :

I(A) : est le courant qui traverse le générateur

t(h) : est la durée du passage du courant

n (mol) : est le nombre de moles du matériau actif.

$\Delta x$  : est le nombre d'électrons insérés par mole de matériau actif.

F : est la constante de Faraday. Elle est égale à 96500 C.

#### b. Energie W

La densité d'énergie de l'accumulateur, W, s'obtient par le produit du potentiel moyen et de la capacité. Cette densité représente la quantité d'énergie que la cellule peut délivrer, elle est exprimée soit par unité de masse (Wh kg<sup>-1</sup>), soit par unité de volume (Wh L<sup>-1</sup>).

$$W = \int_0^t U \cdot I \cdot dt$$

où :

U(V) : est la tension du générateur.

I(A) : est le courant qui traverse le générateur.

t (h) : est la durée du passage du courant.

#### c. Puissance P

La puissance massique représente l'énergie électrique, P, fournie par unité de temps que peut délivrer l'unité de masse de l'accumulateur et s'exprime par la relation suivante:

$$P = \frac{W}{t}$$

### d. Durée de vie

Exprimée en nombre de cycles électrochimiques (un cycle correspond à une charge et une décharge), la cyclabilité caractérise la durée de vie de l'accumulateur. Cette grandeur est liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue des applications.

### e. Efficacité

Elle correspond à la fraction d'énergie électrique stockée dans un accumulateur pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge. On peut aussi faire référence au pourcentage de la charge électrique stockée dans l'accumulateur pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge. Le terme employé dans ce cas est l'efficacité coulombique

### I.2.3. Bref historique

En 1800, Alessandro Volta créa le premier système capable de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique : la pile Volta, constituée d'un empilement de rondelles métalliques de zinc et de cuivre et de feutre, plongés dans une solution saline [1]. Suite à la découverte de la pile Volta et de « l'électricité métallique » [2], de nombreuses avancées sur les piles apparaissent, telles que la pile Daniell (1836) ou la pile Zn/MnO<sub>2</sub> de Leclanché (1866) [3].

En 1859, Gaston Planté inventa le premier accumulateur rechargeable (ou accumulateur secondaire) : l'accumulateur plomb/acide sulfurique (Pb acide). Les batteries Pb acide, qui sont constituées de plusieurs accumulateurs Pb acide en série, sont encore très répandues puisqu'elles équipent actuellement la plupart des véhicules [4]. Néanmoins, les systèmes au plomb souffrent d'un manque d'énergie et de puissance. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, une nouvelle série de batteries est apparue : les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) [5]. Elles sont principalement utilisées dans les dispositifs portables. Ces dispositifs sont plus énergétiques et plus puissants que les batteries au plomb; toutefois, la toxicité du cadmium est un frein à leur utilisation. La technologie Ni-MH (Nickel-Métal Hydrure), moins toxique, a finalement remplacé les accumulateurs Ni-Cd.

Le concept des générateurs au lithium a fait son apparition dès 1949 avec J. Hajek [6] qui émit l'idée d'utiliser du lithium métallique comme matériau d'électrode négative pour les accumulateurs électrochimiques. Le lithium présente un fort intérêt du fait de sa faible masse

atomique ( $6,94 \text{ g mol}^{-1}$ ) et de son potentiel très réducteur ( $-3,05 \text{ V vs ENH}$  [7]). La technologie Li-métal pose cependant des problèmes de sécurité liés à la formation de dendrites de lithium durant la charge qui provoquent des courts-circuits entre les deux électrodes.

Pour pallier à ces problèmes, la recherche s’est orientée vers des batteries appelées Li-polymère utilisant un électrolyte polymère dans la cellule afin de bloquer la formation des dendrites. Par ailleurs, D.W. Murphy et B. Scrosati [8] ont proposé des batteries dépourvues de lithium métallique mais utilisant des matériaux d’intercalation du lithium en tant qu’électrode négative : c’est la technologie Li-ion. En 1991, Sony créa une véritable révolution en commercialisant les premières batteries lithium-ion et depuis, le marché n’a cessé de croître. Aujourd’hui, la technologie Li-ion alimente le marché des générateurs électriques étanches – opposé au marché des convertisseurs électrochimiques de type piles à combustible PAC – et est en compétition avec les technologies des générateurs nickel-cadmium Ni-Cd et nickel-hydrure métallique Ni-MH, même si elle représente la part la plus importante du marché. La figure I.2 présente la répartition des ventes de batteries de technologies Li-ion, Ni-MH et Ni-Cd, en milliards de yens japonais(JPY), à travers le monde de 1991 à 2010 ainsi que les prévisions jusqu’en 2018 [9].

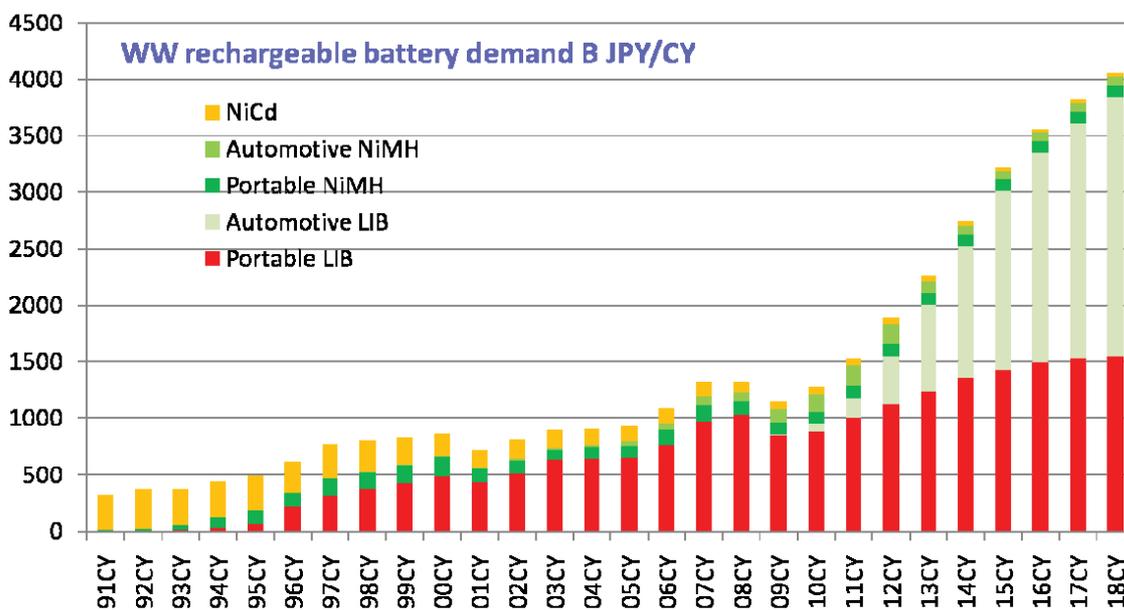


Figure I.2. Evolution de la répartition du marché des accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion, à travers le monde depuis 1991 [9].

I.2.4. Les systèmes actuels

I.2.4.1. Les systèmes Li-ion

Les batteries lithium-ion ont été tout d'abord proposées dans les années 1970 par M. S. Whittingham puis ont connu une série d'améliorations dans les années 1980 avec l'utilisation d'oxydes lamellaires de métaux de transition comme électrode positive et en particulier  $\text{LiCoO}_2$ . Ce type de batteries constitue à ce jour la meilleure solution en raison des fortes densités d'énergie et de puissance qu'elles peuvent générer.

En effet, le lithium présente de nombreux avantages. Il s'agit de l'élément métallique le plus léger et il a un potentiel redox très bas,  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), ce qui permet d'obtenir des accumulateurs avec une différence de potentiel élevée et donc une forte densité d'énergie. De plus, il s'agit d'un atome de petite taille, ce qui facilite sa diffusion sous forme ionique dans les solides.

Un accumulateur lithium-ion est un système constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte. Le principe de fonctionnement est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique à travers deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Il est schématisé à la figure I.3 pour une décharge de l'accumulateur.

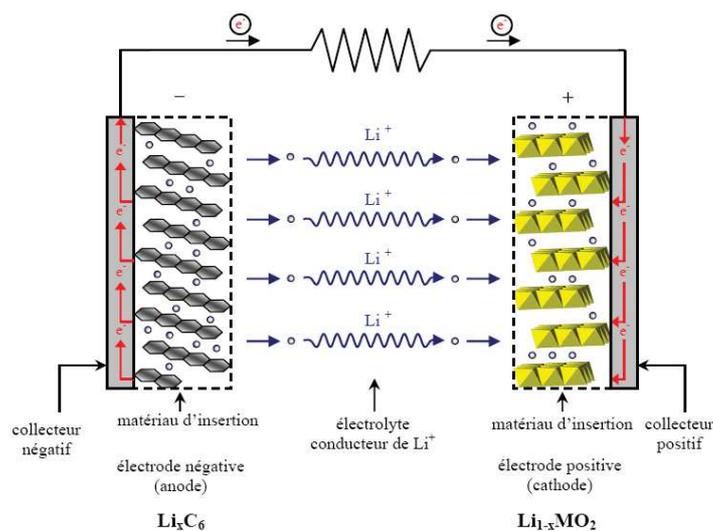


Figure I.3. Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion pendant la décharge.

Au cours de la charge de l'accumulateur, un générateur extérieur impose un courant électrique qui induit des réactions d'oxydoréduction aux deux électrodes. A l'électrode positive, la désintercalation des ions lithium de la structure hôte s'accompagne de l'oxydation des cations de l'élément de transition présent dans le matériau d'électrode. Les ions  $\text{Li}^+$  migrent alors à travers l'électrolyte vers l'électrode négative, généralement à base de carbone, où ils s'intercalent. La neutralité électrique est assurée par les électrons provenant du générateur extérieur.

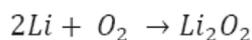
Au cours de la décharge, les phénomènes inverses se déroulent et les courants ionique et électronique sont inversés et circulent spontanément. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique lors de la charge et de pouvoir la restituer à tout moment lors de la décharge. A chaque cycle de charge-décharge les électrodes positive et négative jouent successivement le même rôle d'où l'appellation d'accumulateur « rocking-chair » utilisée initialement puis remplacé par « lithium-ion ».

### **1.2.4.2. Les systèmes lithium-air**

L'amélioration des performances repose aussi sur la mise au point de nouveaux types de systèmes comme les générateurs de type métal-air et plus précisément les systèmes lithium-air, connus également sous la dénomination  $\text{Li-O}_2$  dont les caractéristiques théoriques sont très attractives. La première démonstration d'une batterie lithium-air rechargeable a été réalisée par Abraham et Jiang [10] en 1996. Ils ont montré le fort potentiel de ce système en termes d'énergie, offrant ainsi jusqu'à cinq fois plus d'énergie que les batteries lithium-ion qui alimentent actuellement les systèmes électroniques portables. Il est même possible d'avoir une batterie rechargeable  $\text{Li-O}_2$  délivrant jusqu'à  $1000 \text{ Wh kg}^{-1}$  en n'ayant besoin que de l'oxygène. Une telle batterie peut être utilisée pour alimenter les voitures électriques et stocker l'électricité produite par des panneaux solaires ou des éoliennes.

Les batteries  $\text{Li-O}_2$  testées étaient composées d'un assemblage compact constitué d'un feuillet de lithium métallique, d'un électrolyte polymère chargé en  $\text{LiPF}_6$  et d'une cathode à air. Les batteries lithium-air génèrent un courant électrique lorsque des ions lithium réagissent avec l'oxygène pour former de l'oxyde de lithium.

La réaction de décharge de cette cellule produit  $\text{Li}_2\text{O}_2$  avec un échange de deux électrons par molécule d'oxygène.



La charge de la batterie nécessite de dissocier les atomes de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  et fournit du dioxygène. Dans la pratique, les espèces organiques présentes dans l'électrolyte posent encore des problèmes de stabilité. Il est aussi possible d'échanger l'électrode négative base de lithium par d'autres métaux beaucoup moins coûteux.

### **I.2.4.3. Les systèmes lithium-soufre**

Depuis quelque temps déjà, les chercheurs s'intéressent à la technologie lithium-soufre. Cette technologie constitue une alternative très prometteuse. Dans ce type de batterie, la cathode est un composé soufre-carbone et l'anode est un feuillet de lithium métallique. Les avantages de la batterie lithium-soufre résident avant tout dans sa capacité de stockage (densité énergétique), mais ils sont aussi économiques et écologiques. Le soufre est extrêmement abondant, relativement léger et très bon marché, contrairement aux métaux habituellement utilisés dans les batteries Li-ion comme le cobalt.

Les réactions électrochimiques qui se produisent lors de la charge et de la décharge produisent de nouvelles entités chimiques selon des réactions de conversion. A l'inverse, la plupart des matériaux d'électrode de batteries lithium-ion actuelles fonctionnent selon des mécanismes d'insertion.

Les batteries lithium-soufre présenteraient une meilleure tenue aux basses températures. La densité énergétique plus élevée de la batterie lithium-soufre vient du fait que chaque atome de soufre peut se lier à deux ions de lithium (Figure I.4), alors que dans les autres types de batteries, c'est en moyenne moins d'un ion lithium qui réagit. Cependant la faible conductivité électronique du soufre est un obstacle majeur au développement de ces systèmes. Il faut recouvrir la cathode par une couche de carbone pour permettre la conduction des électrons entre les particules (percolation électronique).

Un autre problème existe au niveau de la cathode de soufre qui peut se dissoudre dans l'électrolyte pour former des polysulfures, limitant ainsi la durée de vie de la batterie. De nombreuses recherches s'orientent pour résoudre ce problème, comme par exemple, l'ajout d'une nano-feuille de  $\text{MnO}_2$  autour de la cathode ou l'utilisation d'atomes de carbone ou de graphène pour stabiliser les polysulfures en les piégeant physiquement.

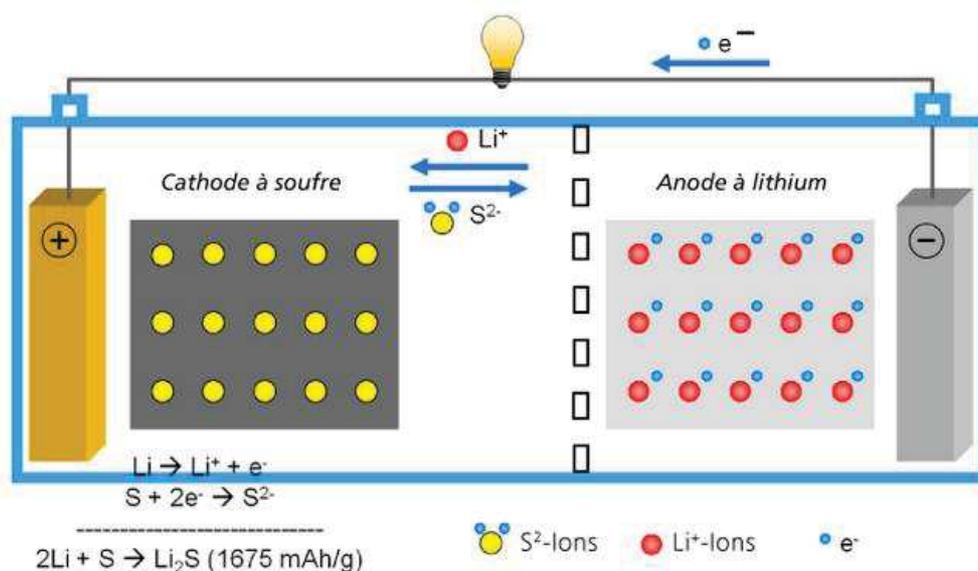


Figure I.4. Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-soufre.

### I.3. La technologie Li-ion

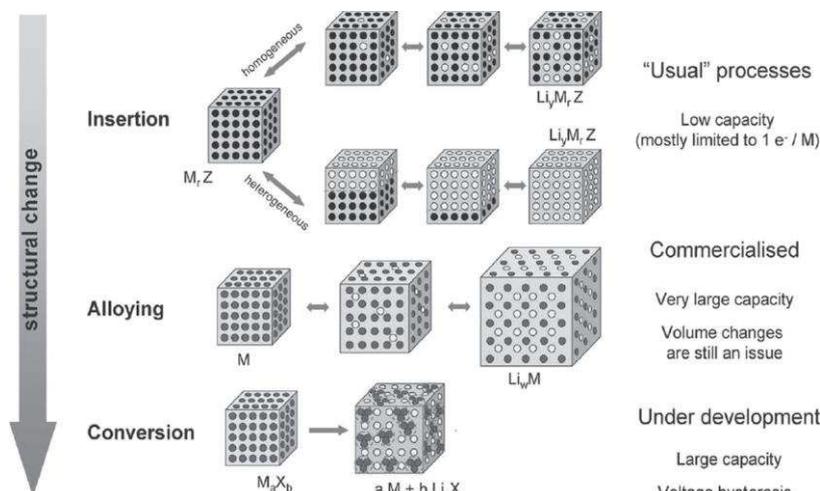
#### I.3.1. Les matériaux d'électrodes

Dans une batterie lithium-ion, le choix des matériaux d'électrodes positive et négative est déterminant pour optimiser les performances électrochimiques comme la densité d'énergie, la durée de vie, la sécurité et le coût.

Afin de pouvoir être utilisé dans des batteries lithium-ion, les matériaux d'électrodes doivent respecter un certain nombre de critères :

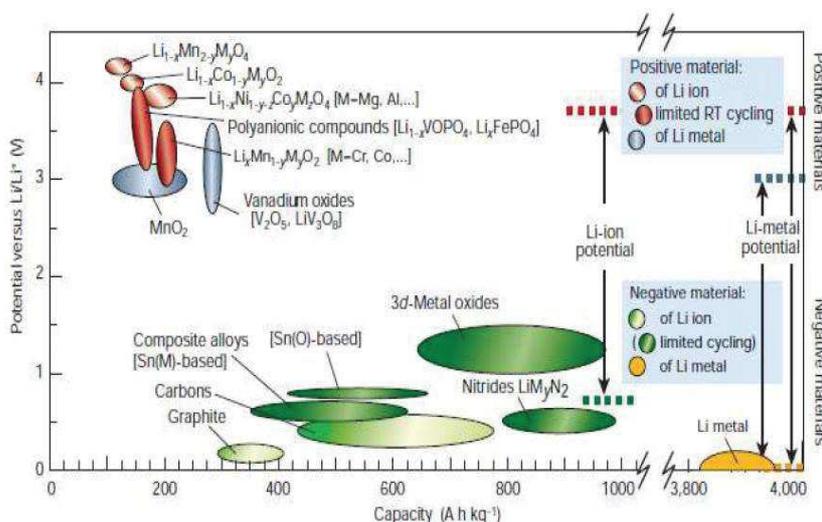
- une bonne réversibilité électrochimique (extraction/insertion du lithium) ;
- des capacités massique et volumique élevées ;
- une conductivité mixte électronique et ionique ;
- une longue durée de vie ;
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

Les matériaux d'électrodes pour batteries lithium-ion sont présentés ici en fonction du type de réaction électrochimique qui se produit avec le lithium (Figure I.5). Etant donné le potentiel associé aux réactions avec le lithium, les matériaux d'alliage et de conversion correspondent principalement à des matériaux d'électrode négative. Les composés d'insertion, en revanche, peuvent correspondre à des matériaux d'électrode négative ou positive.



**Figure I.5.** Illustration schématique des mécanismes réactionnels des matériaux d'électrode avec les ions lithium [13].

La figure I.6 donne un récapitulatif des différentes électrodes disponibles pour les batteries lithium-ion.



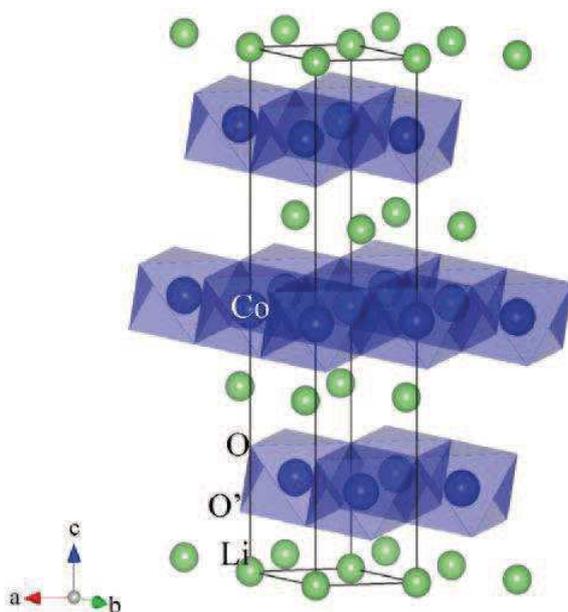
**Figure I.6.** Capacité et potentiel de fonctionnement d'électrodes positives et négatives pour batteries Li-ion [12].

### I.3.2. Matériaux d'électrodes positives pour batteries lithium-ion

Les premiers matériaux étudiés pour les électrodes positives sont des matériaux lamellaires de type dichalcogénures de métaux de transition. En 1980, Steele [13] suggéra l'idée d'utiliser  $TiS_2$  comme matériau d'électrode positive grâce à l'insertion/extraction

réversible d'ions lithium entre les couches. C'est en 1976 que ce matériau fut utilisé par M. S. Whittingham de la compagnie Exxon.

Les années 80 ont connu un grand intérêt pour les oxydes de type  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}$  [14] et  $\text{Ni}$  [15]).  $\text{LiCoO}_2$  présente les meilleures performances techniques en raison d'une tension de fonctionnement relativement élevée (entre 3 et 4,5 V) et d'une capacité spécifique assez importante de l'ordre de  $180 \text{ mAh g}^{-1}$ . C'est un matériau lamellaire favorisant l'intercalation du lithium entre les couches formées d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  (Figure I.7). Malgré ses performances tout à fait satisfaisantes, ce matériau souffre de trois inconvénients majeurs qui sont sa toxicité, le coût du cobalt, qui sont tous deux incompatibles avec des stratégies de production de masse, et sa grande instabilité thermique qui nuit à la sécurité des utilisateurs.



**Figure I.7.** Représentation de la structure de  $\text{LiCoO}_2$ .

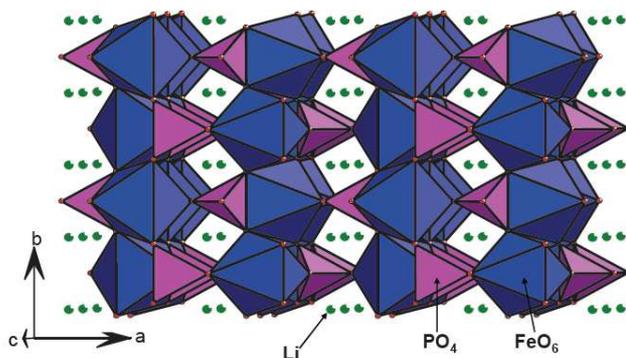
$\text{LiNiO}_2$  est un matériau de structure similaire qui a été étudié en raison du coût plus faible du nickel par rapport au cobalt et de sa densité énergétique supérieure [15]. Cependant, il est difficile de synthétiser  $\text{LiNiO}_2$  stœchiométrique car le nickel occupe systématiquement les sites d'intercalation du lithium ( $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ), bloquant la diffusion du lithium lors des processus de lithiation/délithiation. De plus, à l'état chargé (délithié), ce matériau subit une décomposition exothermique à  $200^\circ\text{C}$ .

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cumule les avantages d'un faible coût et d'une absence de toxicité, mais présente une capacité plus faible ( $120 \text{ mAh g}^{-1}$ ) et une durée de vie plus réduite. Le principal

avantage de l'oxyde de manganèse réside dans une meilleure stabilité thermique améliorant la sécurité des systèmes électrochimiques. La substitution du manganèse par du nickel et du cobalt [15,16] peut conduire à la formation d'une structure de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> [17,18]. La composition la plus étudiée est LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> qui possède une grande capacité [19,20] et peut fonctionner à des tensions élevées. Cependant, ce matériau cathodique présente une perte rapide de sa capacité initiale au cours du cyclage [21]. Afin de résoudre ce problème, de nombreuses études ont été menées sur des composés substitués de type LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0<y<1) [22-23], LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [24], et LiNi<sub>1-y-z</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> [25].

Une autre classe prometteuse de matériaux de cathode a été introduite vers 1997 par Padhi *et al*: les phosphates LiMPO<sub>4</sub> (M= Fe, Co, Mn) de structure olivine. Dans cette structure les atomes de lithium et de métaux de transition M sont situés sur des sites octaédriques dénommés respectivement M(1) et M(2). Les groupes polyanioniques sont constitués de tétraèdres (PO<sub>4</sub>) assurant la stabilité du réseau. La phase délithiée MPO<sub>4</sub> est également constituée d'octaèdres MO<sub>6</sub> (M=Fe, Co, Mn) et de tétraèdres PO<sub>4</sub> (Figure I.8).

Le composé le plus étudié est LiFePO<sub>4</sub>. Il est particulièrement intéressant en raison de son faible coût de sa faible toxicité et il est maintenant commercialisé. Il présente, sous certaines conditions, une capacité spécifique de l'ordre de 170 mAh g<sup>-1</sup> et fonctionne à un potentiel moyen de 3,4 V [26].



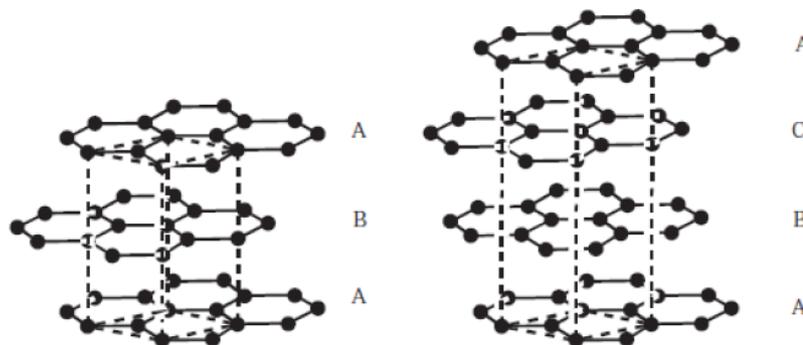
**Figure I.8.** Représentation de la structure de type olivine de LiFe(PO<sub>4</sub>).

### I.3.3. Matériaux d'électrodes négatives pour batteries lithium-ion

#### a) Les matériaux d'insertion

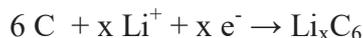
A l'heure actuelle, les matériaux d'électrode négative utilisés dans les batteries Li-ion sont essentiellement à base de carbone graphite. Le graphite, une des formes allotropiques du

carbone, cristallise soit sous forme hexagonale qui est la phase thermodynamiquement la plus stable, soit sous forme rhomboédrique comme illustré sur la figure I.9.



**Figure I.9.** Structures hexagonale et rhomboédrique du graphite.

Le graphite est constitué par des empilements de couches de types ABAB parfaitement ordonnés, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A (Figure I.9). La cohésion entre les feuillets est assurée par des forces de van der Waals [27]. L'intercalation d'atomes de lithium dans la structure du graphite s'effectue entre les feuillets selon la réaction :



En pratique, les capacités délivrées par les électrodes de graphite sont de l'ordre de 350 mAh g<sup>-1</sup>. Plusieurs propriétés du graphite expliquent l'engouement pour ce matériau : le potentiel standard peu élevé de l'ordre de 0,2 V, la stabilité structurale lors de l'intercalation et la désintercalation des ions Li<sup>+</sup>, qui se traduit par une bonne tenue en cyclage, l'abondance et le faible coût. Les composés les plus étudiés sont les carbones durs et le graphite.

Toutefois, l'augmentation de la densité énergétique des batteries Li-ion nécessite d'augmenter la capacité des matériaux d'électrode négative et de réduire les pertes irréversibles qui sont deux des inconvénients majeurs du graphite. Dans ce but, les travaux se sont développés selon deux axes : l'amélioration des matériaux carbonés et la recherche de nouveaux matériaux non carbonés ou associés au carbone.

De nouvelles formes de carbone ont fait l'objet de plusieurs études, comme les nanotubes de carbone qui favorisent la mobilité des ions lithium. Les capacités délivrées par les électrodes à base de nanotubes sont de l'ordre de 400-500 mAh g<sup>-1</sup> [28] et peuvent même atteindre des valeurs proches de 1000 mAh g<sup>-1</sup> grâce à la création de défauts [29]. En plus de leurs propriétés électrochimiques, les nanotubes de carbone ont des propriétés mécaniques favorables à une utilisation en batterie polymère flexible.

Les oxydes lithiés de structure spinelle comme  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) constituent actuellement une alternative très intéressante au carbone. Il s'agit de matériaux d'insertion dont le mécanisme est basé sur la réduction  $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$ .  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  possède une capacité théorique de  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  et un potentiel de fonctionnement proche de  $1,5 \text{ V vs Li/Li}^+$  [30]. Bien que ce potentiel élevé diminue la densité d'énergie par rapport au carbone, il assure une meilleure sécurité pour les dispositifs. De plus, ces matériaux possèdent une puissance élevée adaptée aux besoins des véhicules électriques [31].

### b) Les matériaux formant des alliages avec le lithium

Les éléments pouvant former réversiblement des alliages avec le lithium constituent une famille de matériaux d'électrodes négatives particulièrement étudiée en raison de leur capacité théorique élevée. C'est dans les années 70 qu'a été démontrée la possibilité d'allier électrochimiquement le lithium avec des métaux comme par exemple le silicium [32], l'aluminium [33], l'étain [34] ou l'antimoine [34]. Cependant, les variations volumiques (qui dépassent 200%) associées aux changements structuraux entre le métal et les alliages engendrent des pertes considérables de capacité en cyclage.

Dans le but d'atténuer les effets néfastes des variations volumiques des solutions ont été proposées comme la diminution de la taille des particules (nanoparticules, nanofils, etc.) [35] ou la dispersion des particules actives au sein d'une matrice (carbone, verre, etc.) pouvant amortir ces variations.

D'autres approches ont été proposées pour réduire les effets de l'expansion volumique des particules. En particulier, l'utilisation de phases intermétalliques associant un métal électrochimiquement inactif à l'élément actif. On peut citer, par exemple, les phases  $\text{CoSn}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ ,  $\text{SnFe}_3\text{C}$ ,  $\text{SiNi}$  [36]. Lors de la première décharge, on a une réaction de conversion qui transforme la phase intermétallique en un composite constitué de nanoparticules métalliques électrochimiquement inactives (Fe, Ni, etc.) et de  $\text{Li}_x\text{Sn}$  ou  $\text{Li}_x\text{Si}$  [37]. Il s'agit du véritable matériau d'électrode formé *in situ* dans la batterie. Les particules métalliques assurent la dispersion des particules actives  $\text{Li}_x\text{Sn}$  ou  $\text{Li}_x\text{Si}$  et amortissent les variations volumiques.

La famille des nitrures constitue également une voie exploratoire intéressante. Leur activité électrochimique a été mise en évidence en 1994 pour la première fois par Nishijima *et al* avec les matériaux  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  [38] et  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  [39]. Des travaux plus récents sur les familles  $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) ont montré l'intérêt des nitrures mixtes de lithium et de métaux de transition avec des capacités élevées allant de  $160$  à  $320 \text{ mAh g}^{-1}$  et des potentiels de travail

d'environ 0,6 V. Le matériau ayant les meilleures performances électrochimiques est  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  dont la capacité massique varie de 480 à 900 mAh  $\text{g}^{-1}$  [40].

### c) Les matériaux de conversion

Enfin, les matériaux de conversion constituent une famille d'électrodes négatives présentant des propriétés intéressantes. Il s'agit d'oxydes, de phosphures, de sulfures et de fluorures de métaux de transition [41]. La réduction du cation conduit à la formation de nanoparticules métalliques au sein d'une matrice amorphe à base de lithium. Par exemple, pour les oxydes on a la réaction suivante :  $\text{MO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{M}^0 + \text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$  [42]. Les capacités obtenues avec les matériaux de conversion peuvent être jusqu'à quatre fois supérieures à celles du graphite. Cependant, ces matériaux possèdent une forte polarisation et une faible efficacité coulombique [43].

Les composés de conversion tels que  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été largement étudiés dans les batteries lithium ion en raison de leurs capacités spécifiques élevées. Dans cette famille d'oxydes, on trouve par exemple  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui possède la plus forte capacité spécifique de 1100 mAh  $\text{g}^{-1}$  pour une tension de 0,2 V, lors de la première décharge jusqu'à 0 V [41], mais une faible efficacité coulombique avec une perte élevée au premier cycle puisque la capacité est de 900 mAh  $\text{g}^{-1}$  pour la 1<sup>ère</sup> charge.

Les phosphures de métaux de transition possèdent aussi une forte capacité spécifique avec, par exemple, plus de 1800 mAh  $\text{g}^{-1}$  pour  $\text{CoP}_3$  lors de la première décharge mais une perte rapide et progressive au cours du cyclage avec une capacité d'environ 500 mAh  $\text{g}^{-1}$  après quelques dizaines de cycles [44].

### I.3.4. L'électrolyte

L'électrolyte est un liquide ou un solide assurant le transport des ions lithium entre les deux électrodes de la batterie. En général, un électrolyte doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique. Il doit également être stable dans une large gamme de potentiel, avoir une grande fenêtre de stabilité thermique, être compatible avec les matériaux d'électrode et ne pas poser de problèmes de sécurité.

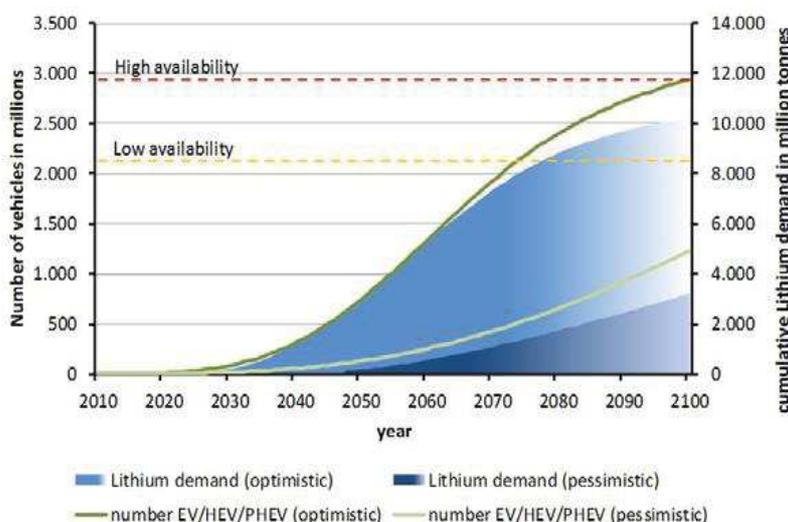
Dans les accumulateurs Li-ion, ce sont principalement des électrolytes liquides ou gélifiés qui sont utilisés. Un électrolyte liquide pour accumulateur Li-ion est constitué d'un sel de lithium dissout dans un mélange d'au moins deux solvants aprotiques et dipolaires. Les conductivités ioniques sont généralement de l'ordre de  $10^{-2} / 10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  à température

ambiante. Parmi les électrolytes les plus employés dans les accumulateurs Li-ion le mélange  $\text{LiPF}_6$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) dissous dans un mélange EC/DMC [45] offre un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût.

## I.4. La technologie Na-ion

### I.4.1. Recherche d'une nouvelle technologie

Le développement très rapide des dispositifs embarqués dans les véhicules électriques (VE), hybrides (VEH) et satellites, de l'électronique portable (téléphones mobiles), et aussi des énergies alternatives, telles que l'éolien ou le solaire, a suscité une très forte demande pour les batteries lithium-ion à travers le monde (Figure I.10). Le coût de cet élément ne cesse d'augmenter. Sa faible disponibilité et sa répartition géographique, très inégale autour de la planète : Chine et Amérique du Sud (Bolivie, Chili et Argentine) sont des inconvénients majeurs. L'utilisation d'un autre élément alcalin comme le sodium est donc envisagé depuis quelques années. En effet, le sodium est abondant, réparti sur toute la planète, peu coûteux et ayant un impact environnemental plus faible.



**Figure I.10.** Evolution de la demande en lithium, de la disponibilité du lithium et du nombre de véhicules électriques en fonction du temps [46].

Les propriétés chimiques du sodium sont similaires à celles du lithium avec un potentiel redox de  $-2,71 \text{ V}$  par rapport à l'ENH, soit environ  $0,3 \text{ V}$  au-dessus de celui du lithium. L'ion  $\text{Na}^+$  possède cependant une masse molaire et un rayon ionique plus importants que l'ion  $\text{Li}^+$  dont les conséquences sur les mécanismes et les performances électrochimiques sont à évaluer. En conséquence, si le principe de fonctionnement d'une batterie sodium-ion est similaire à celui d'une batterie lithium-ion avec l'échange d'un électron par ion, de

nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolyte doivent être recherchés pour un fonctionnement optimal.

### I.4.2. Les matériaux d'électrodes

Le défi majeur pour le développement de la technologie sodium-ion est de trouver des matériaux d'électrodes performants. Les recherches effectuées sur les systèmes lithium-ion est un point de départ évident si on considère qu'une structure propice à l'intercalation des ions lithium est aussi favorable à l'intercalation des ions sodium.

Cependant, il est clair que cette stratégie ne sera pas suffisante en raison des différences précédemment évoquées entre les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Ainsi, les oxydes lamellaires  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) adoptent des structures cristallines différentes de celles adoptées par leurs homologues au lithium,  $\text{NaMO}_2$  possède différentes structures cristallines où  $\text{Na}$  est situé soit dans les sites octaédriques ou les sites prismatiques entre les couches d'octaèdres  $\text{MO}_6$  [47]. Dans cette partie, nous présentons différents matériaux testés comme électrodes de batteries Na-ion. Il ne s'agit pas d'une étude exhaustive mais d'une présentation des développements récents. Pour les matériaux d'anode, nous distinguons les matériaux carbonés et non carbonés. Pour les matériaux de cathode, nous présentons les oxydes et les composés polyanioniques qui constituent actuellement les deux familles les plus étudiées puis plus brièvement les autres matériaux. La densité d'énergie théorique des batteries réalisées à partir de ces matériaux peut être évaluée à partir du diagramme Potentiel-Capacité spécifique représenté à la figure I.11.

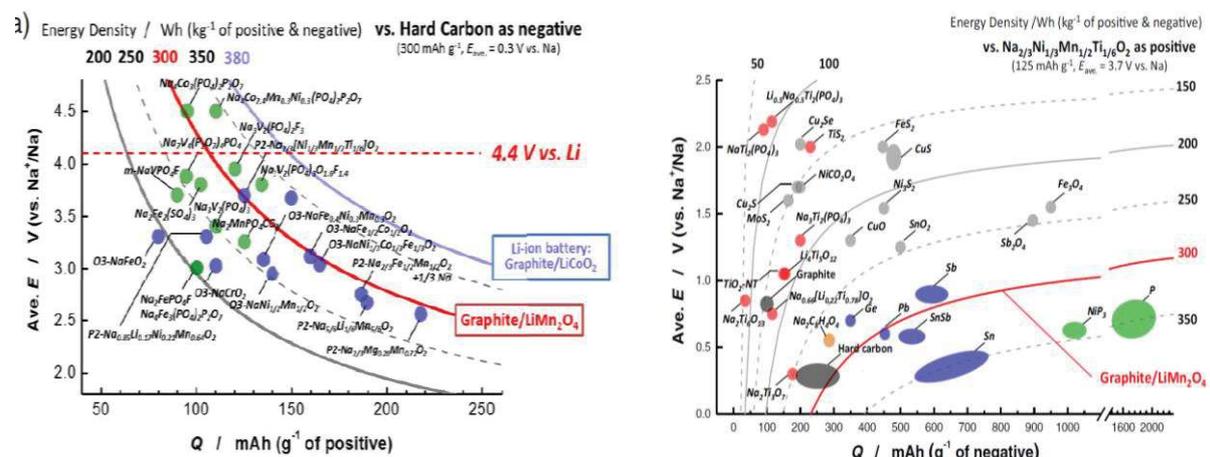
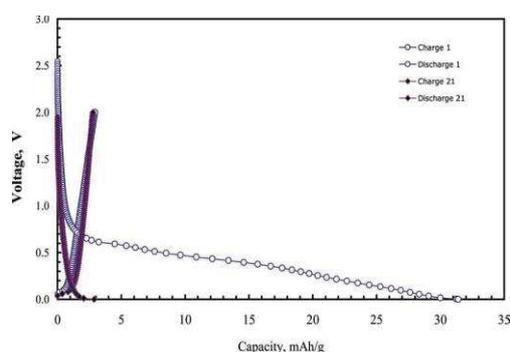


Figure I.11. Potentiel en fonction de la capacité massique des matériaux d'électrodes positives et négatives pour batteries sodium-ion [48].

### I.4.3. Les matériaux d'électrodes négatives

#### I.4.3.1. Le carbone

Le carbone graphitique est généralement utilisé comme électrode négative de référence pour les batteries lithium-ion. La transposition au système sodium-ion n'est pas possible en raison du rayon ionique plus important de  $\text{Na}^+$ . Des calculs DFT ont été effectués par Divicenzo *et al.* [49] sur les propriétés structurales de l'intercalation des alcalins dans le graphite. Les résultats montrent une liaison Na-C très faible par rapport à la liaison Li-C. Cela est dû principalement à la répulsion coulombienne entre les couches qui est plus importante pour le sodium que pour les autres alcalins. Ces résultats expliquent la faible intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans le graphite (Figure I.12). Contrairement aux ions lithium qui peuvent occuper des positions stables dans la maille hexagonale du graphite, les ions sodium ne semblent pas s'insérer sur des sites énergétiquement favorables [50].

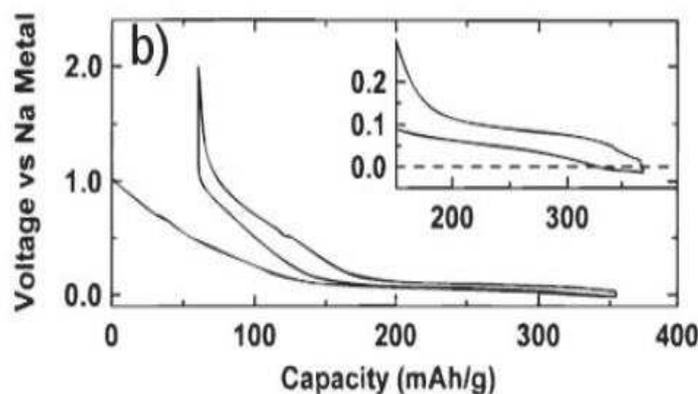


**Figure I.12.** Courbes de charge et de décharge du graphite par rapport sodium métallique.

Cette différence entre les mécanismes d'insertion du lithium et du sodium dans le graphite explique la faible capacité obtenue pour ce matériau d'électrode dans une batterie Na-ion.

Au début des années 2000, certains chercheurs ont montré que le carbone dur, ayant une structure désordonnée, pouvait insérer et désinsérer les ions sodium. Ces observations ont été confirmées par Dahn *et al.* qui ont montré que le carbone dur, obtenu par pyrolyse du glucose, présentait une capacité spécifique d'environ  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  pour un régime de  $C/80$  ( $35 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) [51]. Cependant, la faible tenue en cyclage ne permettait pas d'envisager l'application de ce matériau dans une batterie Na-ion. Au milieu des années 2000, des résultats plus intéressants ont été obtenus avec des mésophases de carbone résultant de la pyrolyse de résines de polymère ayant des fonctions hydroxyyles. Il a ainsi été possible

d'obtenir des capacités  $285 \text{ mAh g}^{-1}$  avec un potentiel de  $0,2 \text{ V}$  [52] mais avec un régime extrêmement bas ( $C/80$ ). Une capacité d'environ  $320 \text{ mAh g}^{-1}$  a été reportée pour un carbone dur ayant subi un traitement thermique à  $1600^\circ\text{C}$ , avec une excellente réversibilité et un régime plus élevé de  $C/20$  (Figure I.13) [51].



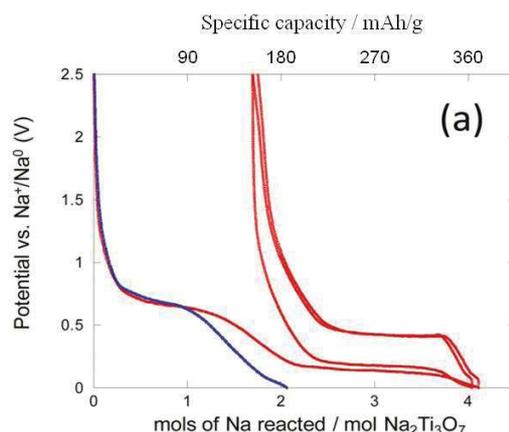
**Figure I.13.** Profil en potentiel en fonction de la capacité spécifique du carbone dur traité thermiquement à  $1600^\circ\text{C}$  [51].

L'analyse de la courbe électrochimique du carbone dur (Figure I.13) montre que la décharge peut être divisée en deux parties. La première partie, correspondant à la chute du potentiel de  $1,2$  à  $0,1 \text{ V}$ , est attribuée à l'intercalation du sodium entre les couches de graphène. Les couches de graphène étant espacées aléatoirement. La seconde partie, correspondant électrochimiquement au palier à  $0,1 \text{ V}$ , est attribuée au remplissage des nanopores du carbone. Des expériences de RMN et de diffusion des rayons X *in situ* ont confirmé ce mécanisme.

### I.4.3.2. Les composés non carbonés

Les matériaux non carbonés ont été également étudiés comme matériaux d'électrodes négatives avec des mécanismes similaires aux systèmes Li-ion : insertion, conversion et alliages.

Récemment, les composés d'insertion à base d'oxydes de titane ont été étudiés en raison du plateau à bas potentiel correspondant à la réaction redox entre  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . [53-54]. Ainsi, l'oxyde lamellaire  $\text{NaTiO}_2$  est électrochimiquement actif dans la gamme de potentiel  $0,3\text{--}0,5 \text{ vs Na}^+/\text{Na}^0$ . Alors que le composé lamellaire  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  présente un potentiel plus faible et peut insérer deux ions sodium avec une capacité réversible de près de  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  [55] (Figure I.14).



**Figure I.14.** Profil de potentiel en fonction du nombre de sodium de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [55].

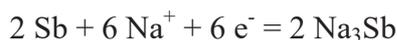
Une transition de phase réversible est obtenue au cours de la réaction électrochimique entre  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et  $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$  avec un potentiel d'environ 0,3 V, ce qui n'est pas habituel pour le couple redox Ti(IV)/Ti(III).

En 2002, Alcantara *et al.* ont montré que les ions sodium peuvent également induire des réactions de conversion au sien d'un oxyde de métal de transition. Les propriétés électrochimiques du spinelle  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  ont été examinées en tant qu'électrode négative pour les batteries sodium-ion et lithium-ion [56]. La capacité théorique de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  est d'environ  $890 \text{ mAh g}^{-1}$  en considérant que  $8 \text{ Na}^+$  réagissent avec  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  pour former Ni, 2 Co et 4  $\text{Na}_2\text{O}$  selon une réaction de conversion. Or, la capacité réversible de cette électrode était de  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  après une décharge initiale de  $600 \text{ mAh g}^{-1}$  [57]. Cette capacité est due à la dégradation de l'électrolyte à bas potentiel.

Des sulfures [58], comme  $\text{FeS}_2$  et  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ont également été étudiés comme matériaux anodiques. Le mécanisme réactionnel est basé sur une réaction de conversion qui produit au cours de la décharge  $\text{Na}_2\text{S}$  et des particules métalliques de taille nanométrique. Au contraire, les oxydes  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  et  $\text{NiO}$  ne montrent presque pas d'activité électrochimique significative vis-à-vis du sodium, alors qu'ils présentent d'excellentes performances suivant une réaction de conversion en batterie lithium ion [59]. La raison pour laquelle un même matériau présente des activités électrochimiques différentes avec Li et Na reste inexplicée mais devrait être liée à la nature des liaisons chimiques dans le matériau initial et dans les produits.

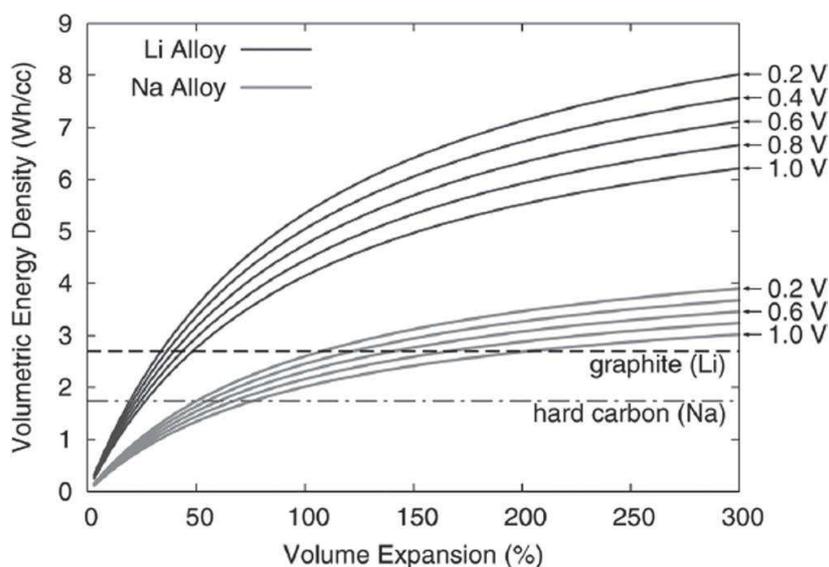
Les éléments du bloc p comme l'étain ou l'antimoine peuvent former électrochimiquement des alliages avec le sodium. Dans le cas de l'étain le diagramme binaire indique que les phases stables  $\text{Na}_x\text{Sn}$  ont des compositions différentes des phases  $\text{Li}_x\text{Sn}$  alors

que l'antimoine réagit avec le même nombre de sodium ou de lithium pour former respectivement les phases  $\text{Na}_3\text{Sb}$  ou  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Comme pour le lithium, les oxydes ou les sulfures réagissent avec le sodium pour former tout d'abord un composite constitué de nanoparticules d'oxyde de sodium et d'éléments électrochimiquement actifs puis des alliages. Par exemple, la sodiation de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  s'effectue en deux étapes [60]:



La phase  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  a une capacité spécifique théorique de  $1227 \text{ mAh g}^{-1}$ , mais la capacité réversible observée pour les premiers cycles est inférieure à  $900 \text{ mAh g}^{-1}$  [60].

En général, les capacités spécifique et volumique des matériaux de conversion et d'alliage sont élevées. Toutefois, les variations volumiques associées à ces réactions constituent un verrou technologique qui n'a toujours pas trouvé de solutions satisfaisantes. Chevrier et *al.* ont comparé les densités d'énergie volumique des alliages *lithium et sodium* en fonction de l'expansion volumique (Figure I.15) [61]. Cette comparaison montre que pour une même valeur de la densité d'énergie volumique, l'expansion est beaucoup plus importante pour le sodium que pour le lithium. Ainsi, la même densité est obtenue avec une expansion de 300% pour le sodium et 50% avec le lithium. On en déduit que les matériaux de conversion ou d'alliage sont moins intéressants pour les électrodes négatives des batteries sodium-ion.



**Figure I.15.** Variations de la densité d'énergie volumique des alliages lithium et sodium en fonction de l'expansion volumique [61].

### I.4.4. L'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte dans une batterie est d'assurer le transport des ions sodium entre l'électrode négative et l'électrode positive. Les électrolytes utilisés dans les batteries sont soit des électrolytes liquides, soit des électrolytes solides.

#### I.4.4.1. Les électrolytes solides

Il existe deux types d'électrolyte solide pour les batteries sodium-ion : les gels polymères et les céramiques. Parmi les céramiques, on trouve les céramiques d'alumine et les NASICON. Les études concernant les électrolytes solides ne seront pas développées ici. Notons simplement que la conductivité ionique de ces matériaux est inférieure à celle des électrolytes liquides et nécessitent une température de fonctionnement supérieure à la température ambiante.

#### I.4.4.2. Les électrolytes liquides

On distingue les électrolytes aqueux et les électrolytes organiques. Les électrolytes aqueux présentent de nombreux avantages :

- peu de risque d'inflammation ou d'explosion de la batterie lors d'un échauffement éventuel du dispositif ;
- ils permettent de s'affranchir du strict contrôle de l'humidité lors du montage et donc de diminuer le coût de la batterie ;
- conductivité ionique élevée conduisant à une faible résistance interne.

Bien que des comparaisons entre les électrolytes aqueux et organiques donnent parfois l'avantage aux premiers, la gamme étroite de potentiel, liée aux potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau, reste un frein important et très peu de matériaux peuvent fonctionner en milieu aqueux.

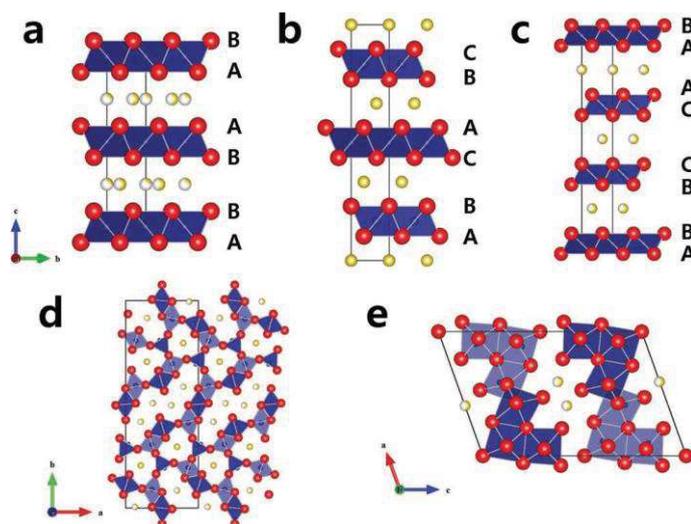
A l'heure actuelle, la plupart des batteries sodium-ion contiennent un électrolyte organique. Ces électrolytes sont en général constitués d'un sel de sodium dissout dans un ou plusieurs solvants organiques. Les solvants organiques les plus utilisés sont des carbonates comme le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de fluoro-éthylène (FEC) ou le carbonate de vinylène (VC) [62].

## I.4.5. Les matériaux de cathode

### I.4.5.1. Les oxydes

Les oxydes lamellaires de type  $\text{LiMO}_2$  ont été largement étudiés en tant que matériaux d'électrodes positives pour les batteries lithium-ion. Il n'est donc pas surprenant que les composés homologues  $\text{NaMO}_2$  aient été choisis comme matériaux d'intercalation pour les batteries sodium-ion. Les oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  possèdent différentes structures cristallines. La notation proposée par C. Delmas [47] comporte deux symboles : le premier symbole donne la symétrie du site d'insertion du sodium (O : octaédrique ou P : prismatique) et le second est un chiffre correspondant au nombre de couches de sodium par maille cristalline.

En 1981, Delmas *et al.* ont montré que l'extraction du sodium à partir d'un matériau de type  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  était réversible, démontrant ainsi la possibilité d'utiliser  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  comme matériau d'électrode positive dans une batterie sodium-ion. Différentes structures cristallines de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  sont représentées à la figure I.16. Concernant le système  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0,45 < x < 0,90$ ) comprenant des structures type O3, P3 ou P2, c'est la phase de structure P2 ( $x=0,7$ ) qui donne les meilleurs résultats électrochimiques avec une capacité de  $95 \text{ mAh g}^{-1}$  et une densité d'énergie de  $260 \text{ kg Wh}^{-1}$  [63]. Les courbes électrochimiques indiquent que l'insertion et la désinsertion du sodium dans ce type de structure avec la configuration P2 se déroulent en plusieurs étapes.



**Figure I.16.** Différentes structures cristallines de  $\text{Na}_x\text{MO}_y$ : (a) P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , (b) O3- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , (c) P3- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , (d)  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ , and (e)  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  (Na: jaune, Co/Mn/V: bleu, O: rouge [64-66]).

Il faut également citer les oxydes P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  et P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  qui peuvent échanger réversiblement jusqu'à 0,5 Na, atteignant ainsi des capacités de 120 à 190 mAh g<sup>-1</sup> [67,69].

Les premiers travaux effectués sur des O3- $\text{NaMO}_2$  montrent un faible taux d'insertion. Il n'y a que 0,2 Na qui participe aux réactions électrochimiques dans les composés  $\text{NaCrO}_2$  et  $\text{NaNiO}_2$  qui ont donc des faibles capacités spécifiques [70]. Le composé  $\text{NaFeO}_2$  pose un problème d'irréversibilité lié à la décomposition de l'électrode, suite à la migration des ions  $\text{Fe}^{4+}$  du feuillet vers l'espace interfeuillet, et à la dégradation de l'électrolyte car le processus électrochimique s'effectue à haut potentiel à cause du caractère très oxydant du couple  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  [71].

Par ailleurs, Kim *et al.* ont proposé le composé  $\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_{2,35}$ , comme matériau d'électrode positive. Celui-ci appartient à la famille des matériaux présentant un excès d'alcalin pour stabiliser la structure cristalline.

En raison de la différence entre les rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ , les ions  $\text{Na}^+$  sont situés dans les espaces interfeuillets, tandis que les ions  $\text{Li}^+$  sont situés dans les couches intermédiaires contenant les métaux de transition qui assurent la stabilité et la bonne réversibilité du composé. Ce matériau peut délivrer une capacité spécifique de 100 mAh g<sup>-1</sup> avec un potentiel moyen de 3,4 V [72].

Il existe une autre variété d'oxydes stables à base de manganèse, ayant des structures mono- ; bi- ou tridimensionnelles. Tarascon *et al.* ont étudié l'intercalation chimique du sodium dans la structure spinelle  $\lambda\text{-MnO}_2$  [73]. Lors de la première décharge, la phase spinelle se transforme en une nouvelle structure lamellaire. Après cette transition irréversible, environ 0,6  $\text{Na}^+$  peuvent être dé/insérés réversiblement.

La structure orthorhombique de  $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$  fait apparaître un réseau de tunnels 3D facilitant la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  (Figure I.16) [74]. Cette structure existe pour  $0,18 < x < 0,64$  et permet d'atteindre des capacités de l'ordre de 140 mAh g<sup>-1</sup>.

Des résultats récents ont montré que la phase O3- $\text{NaMnO}_2$  délivre une capacité qui peut atteindre 185 mAh g<sup>-1</sup> en première décharge et 132 mAh g<sup>-1</sup> après 20 cycles [75]. Le matériau O3- $\text{NaVO}_2$  peut délivrer une capacité spécifique de 120 mAh g<sup>-1</sup> entre 1,4 et 2,5V. Parmi les oxydes de vanadium,  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  peut être élaboré sous forme de nanofils et sous cette forme la capacité spécifique est de 142 mAh g<sup>-1</sup> associé à une bonne réversibilité [76].

### I.4.5.2. Autres composés

Des travaux effectués sur les sulfures lamellaires ont montré que les ions sodium peuvent être intercalés dans les composés tels que  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{SnSe}_y\text{S}_{2-y}$  [77-79]. Toutefois, aucune étude électrochimique approfondie n'a été réalisée sur ces matériaux en raison de leurs performances moins intéressantes et de leur forte sensibilité à l'air.

Enfin,  $\text{NaFeF}_3$  a été proposé comme matériau d'électrode négative et délivre une capacité de  $180 \text{ mAh g}^{-1}$  dans l'intervalle de potentiel 1,5 - 4,5 V par rapport à  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ .

## I.5. Matériaux à charpente polyanionique

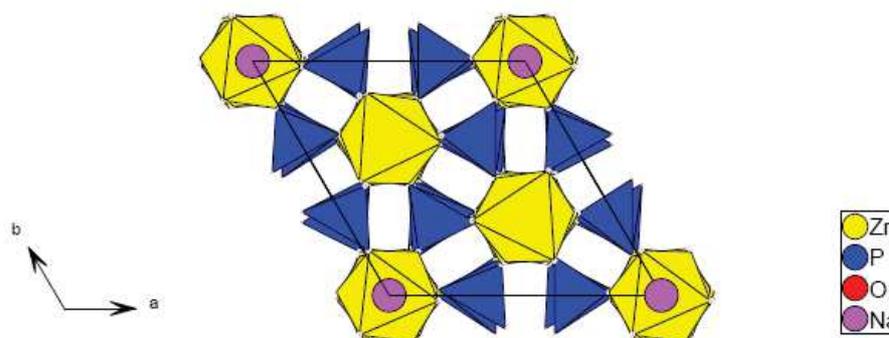
### I.5.1. La structure NASICON

Les phosphates de type Nasicon (Na super ionic conductor) représentent une famille de matériaux possédant le même type structural caractérisé par l'existence de nombreux sites vacants et de canaux favorables à la diffusion du sodium. Le premier composé  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  fut synthétisé en 1967 par Sljukic *et al* [80] et sa structure a été décrite l'année suivante par Hagman et Kierkegaard [81]

### I.5.2. Le type structural NASICON

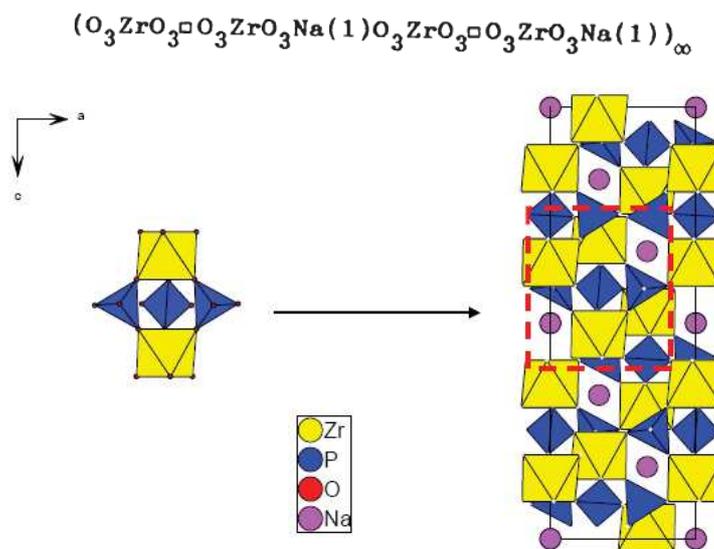
#### I.5.2.1. Description de la structure $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

La phase  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  cristallise dans le système trigonal avec le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  ( $Z = 6$ ,  $a \approx 8.5 \text{ \AA}$  et  $c \approx 22 \text{ \AA}$ ) [81]. Cette phase peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  reliés par les sommets (Figure I.17). Tous les atomes d'oxygène appartiennent donc à la fois aux groupements  $\text{PO}_4$  et  $\text{ZrO}_6$ .



**Figure I.17.** Enchaînement selon la direction  $[001]$  des octaèdres  $\text{ZrO}_6$  et des tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans le réseau de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

La structure possède deux sites cristallographiques possibles pour les ions alcalins, usuellement appelés M(1) en 6b (0, 0, 0) et M(2) en 18e (x, 0, 1/4). Chaque site M(1) est situé au centre d'un antiprisme formé d'atomes d'oxygène. Ces cavités antiprismatiques partagent des faces communes avec deux octaèdres ZrO<sub>6</sub> voisins. Le réseau de NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> peut être considéré comme un ensemble de bandes infinies suivant la direction [001] et reliées entre elles par des tétraèdres PO<sub>4</sub> (Figure I.18).



**Figure I.18.** Structure de NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> comme enchaînement d'unités élémentaires Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

La figure I.18 représente la projection des colonnes les bandes infinies sur le plan xOz et leur connections par les tétraèdres PO<sub>4</sub>. Les sites M(2) se situent entre les colonnes de motifs M<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>). Chaque site M(1) est octaédriquement entouré par six sites M(2) qui forment ainsi les canaux de diffusion.

### I.5.2.2. La famille NASICON A<sub>x</sub>M<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Les matériaux à charpente polyanionique de type Nasicon ont pour formule générale A<sub>x</sub>M<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> où A est un cation monovalent (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>...), divalent (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, ...), trivalent (Al<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>...) ou tétravalent (Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>...), M est un ion di-, tri-, tétra- ou pentavalent (M = Mg<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>...) et X est un cation de petite taille (Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>,...). La structure peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO<sub>4</sub> et d'octaèdres MO<sub>6</sub> donnant naissance à des cavités dans lesquelles peuvent se déplacer notamment les ions alcalins. La taille de ces

cavités et la stabilité du réseau NASICON ont conduit à l'obtention de nombreuses phases appartenant à ce type structural.

Le remplacement total ou partiel des cations A, M ou X permet d'obtenir des propriétés physico-chimiques variées et originales. Il est également possible de substituer ces cations par des cations de degrés d'oxydation différents mais adoptant la même coordinence.

Ces substitutions peuvent réduire la symétrie cristalline et provoquer des déformations structurales de l'ossature  $M_2(XO_4)_3$ . La distorsion la plus fréquente, de type monoclinique, a été mise en évidence en 1976 par Hong *et al* [82].

Bykov *et al* [83] ont montré que le groupe d'espace  $P-3c1$  permettait de décrire l'arrangement des cations A sur un tiers des sites M(1) pour les phases  $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ . Il est intéressant de signaler que certains de ces matériaux possèdent le groupe d'espace  $R-3c$  à plus haute température. Par exemple, cette transition de type ordre-désordre est observée à température ambiante pour  $LiHf_2(PO_4)_3$  [84] et à 150°C pour  $LiSn_2(PO_4)_3$  [85].

Quel que soit le groupe d'espace adopté, on peut trouver dans la littérature jusqu'à trois types de sites interstitiels différents. Par exemple,  $NaZr_2(PO_4)_3$  et d'autres compositions  $NaMM'(PO_4)_3$  (M, M' = Fe, Ti, Cr) ont été décrits avec deux sites M(1) et M(2) (Figure I.19). Toutefois, il est possible d'avoir un 3<sup>ème</sup> site interstitiel en fonction de la teneur en cations A. Ces trois sites interstitiels sont :

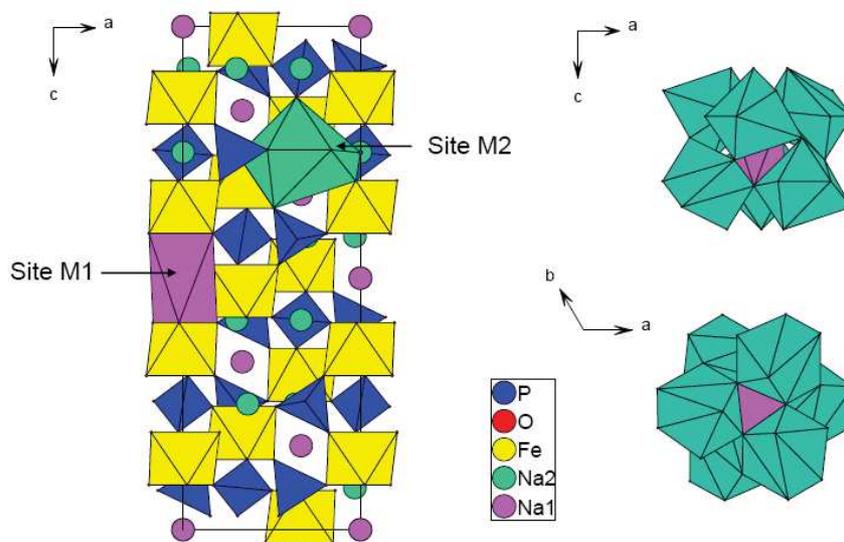
- le site M(1) (en position 6b (0, 0,0) dans le groupe d'espace R-3c)

C'est le site énergétiquement le plus stable et il est occupé préférentiellement par le cation A dans la plupart des composés  $A_xM_2(XO_4)_3$  lorsque  $x \leq 1$ . Les sites M(1) sont totalement occupés pour  $NaZr_2(PO_4)_3$  (R-3c) [81] et  $NaTi_2(PO_4)_3$  (R-3c) [86] ou partiellement occupés pour  $Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  (R-3c) : 50% [87] et  $La_{0.33}Ti_2(PO_4)_3$  (R-3c) : 33% [88].

- le site M(2) (en position 18e (x, 0, 1/4) dans le groupe d'espace R-3c)

Les sites M(2), de symétrie 2, sont trois fois plus nombreux que les sites M(1). Ils sont situés entre les enchainements des motifs  $M_2(XO_4)_3$  et sont liés aux sites M(1) formant un réseau tridimensionnel de tunnels qui permet la diffusion des cations A. Ces sites sont très larges et leur coordinence peut varier selon la distorsion de l'ossature NASICON et/ou la

taille du cation A. Ils sont surtout occupés dans les composés de type  $A_xM_2(XO_4)_3$  où  $x \geq 1$ , mais en général on observe une occupation mixte des sites M(1) et M(2).



**Figure I.19.** Projection de la structure de  $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  et connexion entre les polyèdres  $\text{Na}(\text{M}(1))\text{O}_6$  et  $\text{Na}(\text{M}(2))\text{O}_8$ .

• le site M3 (en position  $36f(x,y,z)$  dans le groupe d'espace  $R-3c$ )

Ce site intermédiaire (un atome par maille) entre M(1) et M(2), de symétrie  $32$ , ne peut être occupé que par de petits cations comme le lithium dans la phase  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ . Il ne semble pas intervenir dans les mécanismes de diffusion du sodium.

### I.5.3. Propriétés des matériaux de type NASICON

Les matériaux de type NASICON ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés remarquables de conduction ionique. Ils possèdent aussi d'autres propriétés intéressantes comme, par exemple, leur faible expansion thermique, et des propriétés plus spécifiques comme le magnétisme et la luminescence [89].

#### I.5.3.1. Conduction ionique

Les propriétés de conduction ionique ont été initialement décrites en 1976 par Hong [82] et par Goodenough [90] pour les phases de type  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). Des

valeurs de conductivité ionique comparables à celles de l'alumine  $\beta$  avaient été mesurées pour les compositions  $1,8 < x < 2,4$ .

Toutefois, ces matériaux possèdent une faible conductivité électronique, ce qui constitue un inconvénient majeur pour l'application de ces composés comme électrodes de batteries. Cette faible conductivité est liée à la présence des groupements isolants  $XO_4$  entre les métaux de transition qui empêche la propagation des électrons via le recouvrement des orbitales d. De nombreux travaux [91] ont montré l'influence de la nature des cations sur les propriétés de transport ionique et électronique. D'une part, la substitution d'un cation M du motif  $[M_2(XO_4)_3]^-$  par un autre cation de degré d'oxydation plus faible permet d'augmenter le nombre de porteurs de charge A et ainsi d'améliorer la conductivité ionique. D'autre part, la substitution du cation M par un cation ayant un rayon ionique plus petit peut augmenter la flexibilité de l'ossature et agrandir les canaux qui facilitent le déplacement des cations A. On observe ce type d'amélioration dans les matériaux de la solution solide  $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$  [92].

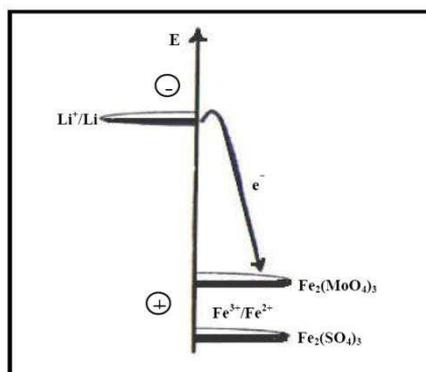
### I.5.3.2. Intercalation électrochimique

L'intercalation / désintercalation du lithium ou du sodium dans les NASICON a été proposée dès la découverte de ces matériaux. La présence de cations M réductibles tels que Ti, Fe ou Cu au sein de la structure permet d'établir le processus d'intercalation / désintercalation.

Au milieu des années 1980, les groupes de Delmas [93], Torardi [94] et Goodenough [95] ont mis en évidence l'intercalation réversible du lithium dans la phase  $Fe_2(XO_4)_3$  ( $X = W$  ou Mo) à un potentiel de 3 V vs.  $Li^+/Li$  via des processus d'oxydo-réduction du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  [95].

Certains auteurs comme Tillement [96] ont montré la possibilité de synthétiser des phases NASICON de valences mixtes par l'introduction de métaux de transition sous deux valences différentes afin d'augmenter la conductivité électronique et obtenir ainsi des composés à conduction mixte.

La substitution du Mo ou W par S dans le composé  $Fe_2(SO_4)_3$  de structure NASICON, augmente le potentiel du couple redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  en raison de la plus grande covalence des liaisons S-O (Figure I.20) [97].



**Figure I.20.** Structure électronique simplifiée montrant les positions relatives des états de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Une explication similaire a été proposée par J. B. Goodenough [98]. Le potentiel du couple redox du métal de transition est plus élevé dans les phosphates que dans les sulfates. En effet, il existe un décalage de 0.8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  entre les potentiels du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Goodenough a interprété cette différence par l'effet inductif du groupement anionique  $\text{XO}_4^{n-}$ . Les NASICON possèdent des liaisons M-O-X où la nature de l'élément X a une influence sur le potentiel. Lorsque la covalence de la liaison X-O augmente, celle de la liaison M-O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition et donc une plus grande affinité pour les électrons. Cela conduit à une augmentation du potentiel d'oxydoréduction du métal de transition.

### I.5.3.3. Expansion thermique

En 1979, Boilot et Salanie [99] ont mis en évidence une autre propriété caractéristique des composés NASICON, qui est leur stabilité thermique. Ensuite, Alamo *et al* [100] ont montré que la faible expansion thermique de la phase  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  est due à l'évolution anisotrope des paramètres de maille. En effet, lorsque la température augmente, le paramètre  $a$  diminue alors que le paramètre  $c$  augmente. Les mêmes auteurs ont proposé un modèle expliquant ce comportement. Celui-ci se base sur la déformation des sites M(1) selon la direction [001] due à l'augmentation du paramètre  $c$  et la diminution simultanée du paramètre  $a$  résultant de la rotation couplée des octaèdres  $\text{MO}_6$  et des tétraèdres  $\text{XO}_4$ .

Toutefois, ce phénomène n'apparaît pas pour les structures NASICON appartenant au groupe d'espace  $R-3$ . Dans ce cas, on observe une augmentation du paramètre  $a$  et une

diminution du paramètre  $c$  quand la température augmente. Cette différence serait liée à la différence d'occupation des sites M(1), qui sont partiellement occupés dans la maille  $R-3$ .

Dans la phase  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , les sites occupés et vacants étant parfaitement ordonnés, un phénomène d'expansion/contraction des sites pleins et vacants a été observé, expliquant le comportement thermique de plusieurs phases.

Le tableau I.1 regroupe des exemples d'expansion thermique pour des phases cristallisant dans les groupes d'espace  $R-3$  et  $R-3c$ .

Composé	Groupe d'espace	$\alpha_a$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha_c$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>54</sup>	$R\bar{3}c$	-5.5	23.8
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>55</sup>	$R\bar{3}c$	-5.3	20.8
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>56</sup>	$R\bar{3}c$	-4.8	23.9
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>57</sup>	$R\bar{3}c$	-0.8	22
$\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>58</sup>	$R\bar{3}$	3.6	-1.2
$\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>58</sup>	$R\bar{3}$	13.2	-0.02
$\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>59</sup>	$R\bar{3}$	5.4	-1.8
$\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>58</sup>	$R\bar{3}$	-2.57	7.74
$\text{Ca}_{1/2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>58</sup>	$R\bar{3}$	6.99	1.31
$\text{La}_{1/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>5</sup>	$R\bar{3}$	12.44	-1.53
$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ <sup>60</sup>	$R\bar{3}c$	-3.2	8.1

**Tableau I.1.** Coefficients d'expansion thermique de différents composés NASICON.

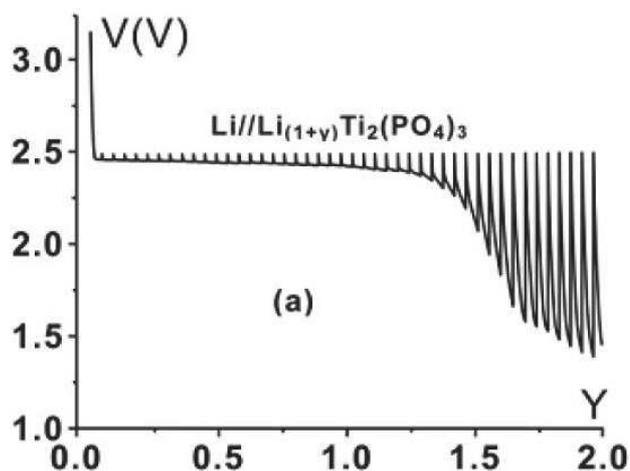
### I.5.4. Les composés NASICON comme matériaux d'électrodes

#### I.5.4.1. Matériaux d'électrode pour batteries Li-ion

Les premières études électrochimiques ont été menées par le groupe de Delmas sur l'intercalation du lithium et du sodium dans les phosphates de titane de type NASICON  $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$  (A= Li, Na) [101-103]. En effet, la courbe de potentiel de la batterie Li// $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  révèle l'existence de deux solutions solides de formule  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,23$  et  $1,27 \leq x \leq 2$ , séparées par un domaine biphasé qui se caractérise par un plateau de potentiel à environ 2,5 V attribué à la formation de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure I.21).

Par la suite, A. Aatiq [104] a montré que le processus d'insertion du lithium dans  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  associé au plateau de potentiel à 2,5 V était due au couple redox  $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$  selon

un mécanisme biphasé attribué à la formation de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Cette insertion s'effectue sur différents sites M(2) de la structure NASICON (Figure I.21). Pour la batterie  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  lors de 1<sup>ère</sup> charge, 1,8 ions  $\text{Li}^+$  sont désintercalés, et une bonne réversibilité des réactions d'intercalation/désintercalation est observée car elles se produisent sans rupture des liaisons Ti-O ou P-O.



**Figure I.21.** (a) Courbe de décharge avec relaxation de la batterie  $\text{Li}/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  [104].

Par la suite, Goodenough *et al* [105] ont étudié les propriétés électrochimiques de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Ils ont montré que ce matériau pouvait insérer 2 moles de lithium par mole de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  à un potentiel de 2,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et avec une capacité de  $118 \text{ mAh.g}^{-1}$  comparable à celle de  $\text{LiCoO}_2$ . D'autres études ont été menées pour obtenir des matériaux avec des performances électrochimiques plus attractives, on peut notamment citer les travaux de Masquelier *et al* sur les matériaux  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) [106].

Pour améliorer les performances électrochimiques comme la tenue en cyclage et réduire la polarisation de ces composés, plusieurs voies ont été envisagées :

- optimisation des conditions de synthèse ;
- modification des méthodes de synthèse, par exemple méthode sol-gel et coprécipitation pour diminuer la tailles des particules [107] ;
- enrobage des particules avec du carbone pour améliorer la percolation électronique [108] ;
- substitutions partielles, par exemple substitution du fer par du manganèse et/ou du titane dans :  $\text{Li}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CrFe}(\text{PO}_4)_3$  [109].

Dans ce dernier cas, les deux matériaux  $\text{Li}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_2\text{CrFe}(\text{PO}_4)_3$  cristallisent dans le système orthorhombique. Le comportement électrochimique de ces deux composés dans l'intervalle de potentiel 2,0 V – 3,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  montre un plateau correspond à la réduction du fer et du titane pour la phase  $\text{Li}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  et la réduction du fer et du chrome pour la phase  $\text{Li}_2\text{CrFe}(\text{PO}_4)_3$ . La diffraction des rayons X *in situ* en mode GITT indique que les réactions d'intercalation / désintercalation du lithium pour les deux phases se fait selon un mécanisme monophasé (solution solide), ce qui assure une bonne réversibilité.

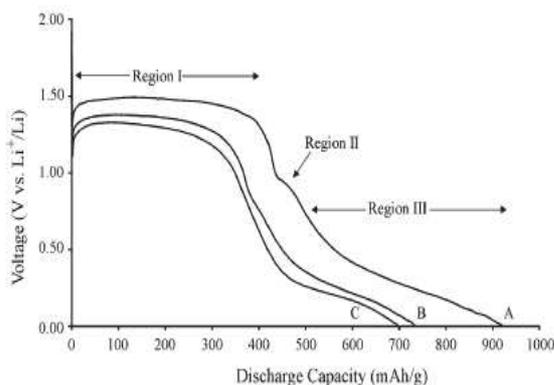
En 2013, Tirado a également étudié des systèmes à base du fer, titane et calcium  $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  [110] ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) sachant que le calcium est inactif électrochimiquement par rapport au lithium. La présence d'ions de calcium dans la structure NASICON affecte significativement la structure. La détermination du degré d'oxydation du titane par la spectroscopie RPE montre une coordination tétraédrique autour des ions  $\text{Ti}^{3+}$  pour la composition  $x = 0,5$  riche en lithium. L'étude électrochimique indique un plateau à 2,8 V, avec une capacité réversible entre 126 et 131 mAh  $\text{g}^{-1}$  après 100 cycles pour  $x = 0,1 - 0,4$ .

Les deux compositions  $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  [111] ont été obtenues par échange  $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ . Les deux phases cristallisent dans le groupe d'espace *R-3* et les ions  $\text{Li}^+$  occupent les sites tétraédriques M3. Ces matériaux présentent des capacités spécifiques, respectivement, de 55 et 100 mAh  $\text{g}^{-1}$  dans la fenêtre de potentiel 2 - 3,4V. D'autres matériaux de la famille NASICON mixte à base de titane ont été envisagés comme  $\text{Ca}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$  [112-113,118], avec pour objectif d'augmenter le potentiel par la substitution partielle des cations et ainsi d'améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux.

Plusieurs études décrivent le bon comportement électrochimique de la phase rhomboédrique  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  qui présente une succession des plateaux de potentiel entre 2 et 4,7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [114]. L'amélioration de la conductivité électronique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [115] joue un rôle très important pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques en batteries au lithium. Ce matériau est caractérisé par une capacité massique de l'ordre de 120 mAh  $\text{g}^{-1}$  et une très bonne tenue en cyclage sur la fenêtre de potentiel 3 - 4,3 V.

La première décharge de la phase  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  a été étudiée par spectroscopie Mössbauer et différentes techniques électrochimiques [116]. La courbe la 1<sup>ère</sup> décharge (Figure I.22) peut être divisée en trois régions. La première région, correspondant au plateau à

1,5 V, est attribuée à la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$  en étain métallique. En conséquence, la capacité de décharge des cellules à la fin du premier plateau est élevée car elle correspond à la réaction d'environ 4 Li / Sn. La seconde région, correspondant au palier à 0,95 V, est attribuée à la décomposition de l'électrolyte formant une couche de passivation (SEI) sur la surface des particules d'électrode. La troisième région en dessous de 0,90 V, est associée à la formation des alliages Li-Sn.



**Figure I.22.** Courbes de 1<sup>ère</sup> décharge de la phase  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  en régime galvanostatique pour des courants de  $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$  (A),  $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$  (B) et  $0,50 \text{ mA cm}^{-2}$  (C) [116].

La spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  donne des informations sur l'environnement structural de l'atome de l'étain et a été utilisée pour déterminer les phases obtenues en fin de décharge à différents régimes galvanostatiques. Les spectres Mössbauer ont été interprétés en supposant la coexistence de deux types de produits :  $\beta\text{Sn}$  et des alliages Li-Sn. La figure I.23 montre que la forme des spectres évolue en fonction du courant imposé pour la lithiation. Pour le courant le plus faible, les auteurs ont attribué les deux composantes à  $\sim 2 \text{ mm s}^{-1}$  à une phase de type  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  ou  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ , alors que pour les deux autres régimes on aurait la coexistence de phases très riches en lithium à  $\sim 1,5 \text{ mm s}^{-1}$  et de phases plus pauvres à  $\sim 2,2 \text{ mm s}^{-1}$ . Toutefois cette interprétation est sujette à caution car l'existence de phases Li-Sn ayant un déplacement isomérique inférieure à  $1,9 \text{ mm s}^{-1}$  n'a jamais été démontrée. Le mécanisme d'insertion du lithium lors de la première décharge est une réaction de conversion irréversible qui transforme complètement la phase NASICON. Le mécanisme réversible semble être basé sur la formation d'alliage Li-Sn au sein d'une matrice inactive ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) qui s'accompagne de fortes variations volumiques. On observe donc une perte rapide de capacité durant le cyclage comme pour les électrodes à base d'étain discutées précédemment (Figure I.24).

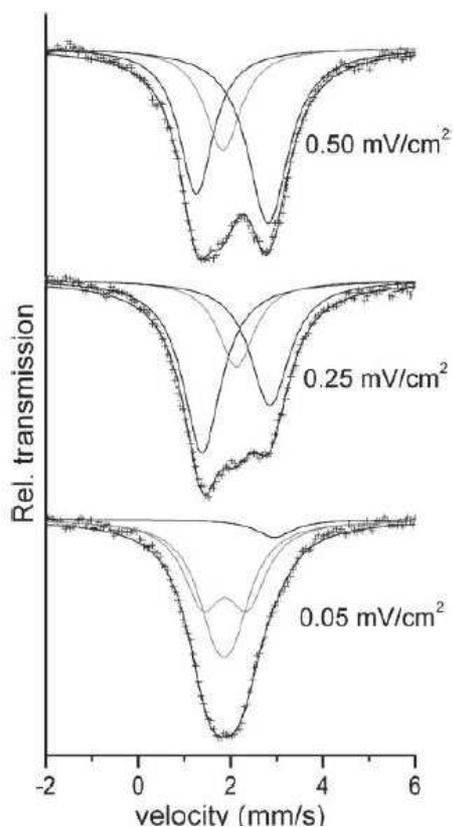


Figure I.23. Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de la phase  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  en fin de première décharge à différents régimes [116].

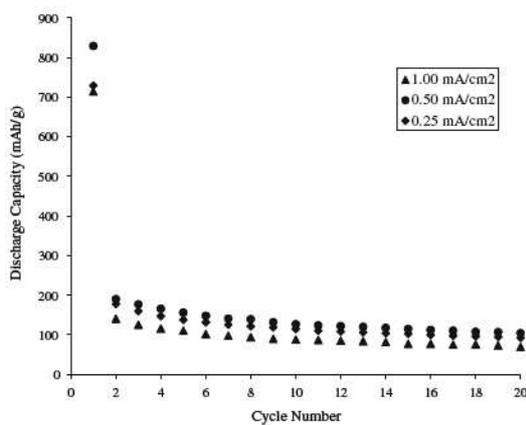


Figure I.24. Capacités de décharge de  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  en fonction de nombres de cycles [116].

Pour conclure, le Tableau I.2 donne une comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux de la famille NASICON cités dans la bibliographie

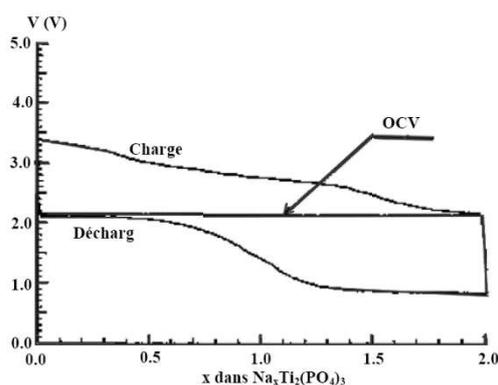
Matériaux	Régime galvan.	Fenêtre de potentiel (V)	Capacité initiale (mAh g <sup>-1</sup> )	Capacité réversible (mAh g <sup>-1</sup> )	
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,5 mA cm <sup>-2</sup>	2 - 3,5	110	90	[104]
Li <sub>2</sub> Ti Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/20	2 - 3,2	120	115	[109]
Li <sub>2</sub> Cr Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/20	2 - 3,2	60	50	[109]
Li <sub>1,2+x</sub> Ti <sub>1,9-x</sub> Fe <sub>x</sub> Ca <sub>0,1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /C, x = 0,1	C/10	2 - 4,5	123	138	[111]
Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/5	3 - 4,65	150	140	[115]
Li <sub>1,4</sub> Na <sub>0,6</sub> Cr Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/10	2 - 3,4	60	55	[111]
Li <sub>1,4</sub> Na <sub>0,6</sub> Ti Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/10	2 - 3,4	115	100	[111]
Li <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/10	2 - 4	118	120	[105]
Ca <sub>0,5-x</sub> Mg <sub>x</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x = 0,15	C/20	2 - 3,5	100	90	[112]
Mg <sub>0,5</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/10	1 - 4,2	120	110	[113]
LiSn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100 mA g <sup>-1</sup>	0 - 2	1000	350	[117]
LiSn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,5 mA cm <sup>-2</sup>	0 - 2	850	100	[116]
Mn <sub>0,5</sub> Ti <sub>1,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100 μA cm <sup>-2</sup>	2,1 - 3,5	70	50	[118]

**Tableau I.2.** Comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux d'électrode de type NASICON pour batteries Li-ion.

### I.5.4.2. Matériaux d'électrode pour batteries Li-ion

Comparées aux batteries Li-ion, les batteries Li-ion sodium ont une capacité massique et un potentiel plus faible et par conséquent une densité d'énergie plus faible. Le défi est donc de trouver des matériaux d'électrode 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 rayon ionique élevé du sodium (1,02 Å). Plusieurs matériaux d'électrode positive ont été étudiés dans la littérature mais ils présentent en général des performances électrochimiques insuffisantes.

C. Delmas a été le premier à étudier l'intercalation/désintercalation des ions dans la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il a montré l'existence d'un plateau de potentiel de 2,15 V caractéristique d'un domaine biphasé entre les deux phases  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure I.25).



**Figure I.25.** Courbes de charge/décharge d'une batterie Na// $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  [102].

Récemment, la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  a été étudiée comme électrode négative pour les batteries sodium ion avec un électrolyte aqueux [119]. L'évaluation des performances de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (enrobage carbone) a permis d'atteindre une capacité spécifique de 130 mAh  $\text{g}^{-1}$ , avec un plateau en réduction qui se situe à 2,03 V.

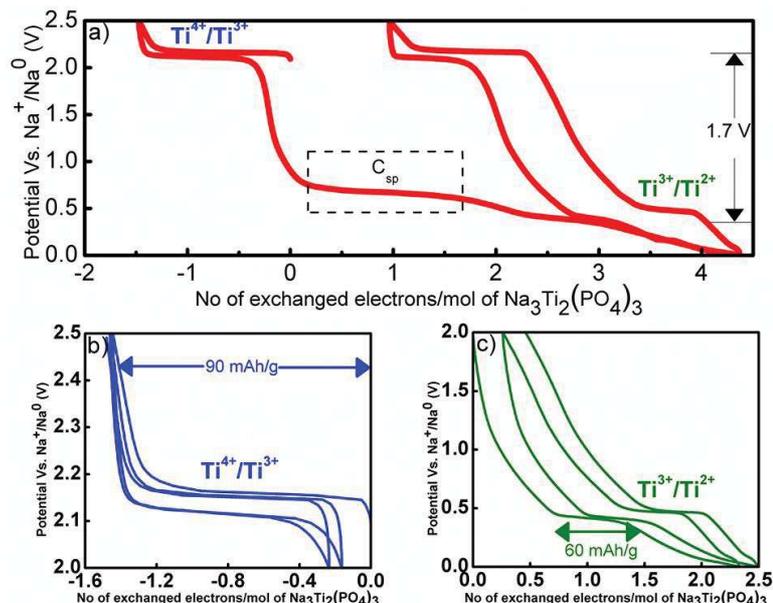
L'étude de la phase  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  montre 2 paliers à 1,63 et 3,40 V correspondant respectivement aux couples redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  [120]. Dans la fenêtre de potentiel 2,7 - 3,8 V, la capacité réversible est d'environ 93 mAh  $\text{g}^{-1}$  alors qu'elle est de 59 mAh  $\text{g}^{-1}$  dans l'intervalle 0 - 3,0 V. Les performances électrochimiques, comme la bonne tenue en cyclage, expliquent les nombreuses publications parues récemment sur ce matériau [121]. Des

composés similaires où le vanadium a été substitué avec un autre métal de transition tels que  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  [122] et  $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$  montrent une nette amélioration des caractéristiques énergétiques.

La phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)$  [123] cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R\text{-}3c$  à 473 K avec les paramètres de maille :  $a = 8.7270(2)$  Å, and  $c = 21.8078(5)$  Å). Lorsque la température augmente, on observe le transfert des ions de  $\text{Na}^+$  des sites M(1) (coordination 6) vers M(2) (coordination 8) qui s'accompagnent d'une succession de transitions de phases. Ce processus est associé à une augmentation significative de distances Fe-Fe et à la diminution de la déformation des octaèdres  $\text{FeO}_6$ . L'étude électrochimique montre que ce matériau peut seulement insérer un ion  $\text{Na}^+$  avec une faible capacité spécifique de  $45 \text{ mAh g}^{-1}$ . Masquelier *et al* a également étudié les composés de type NASICON ayant pour composition  $\text{Z}_2\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$  avec  $Z = \text{Na}, \text{Li}$  et  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$  [111]. L'étude structurale de ces composés a montré que les deux phases  $\text{Na}_2\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  sont isostructurales et cristallisent dans le groupe d'espace  $R\text{-}3c$ . Les ions  $\text{Na}^+$  occupent totalement les sites M(1) alors que les sites M(2) ont un taux d'occupation 2/3. Le mécanisme d'intercalation dans ces composés se fait selon un mécanisme monophasé.

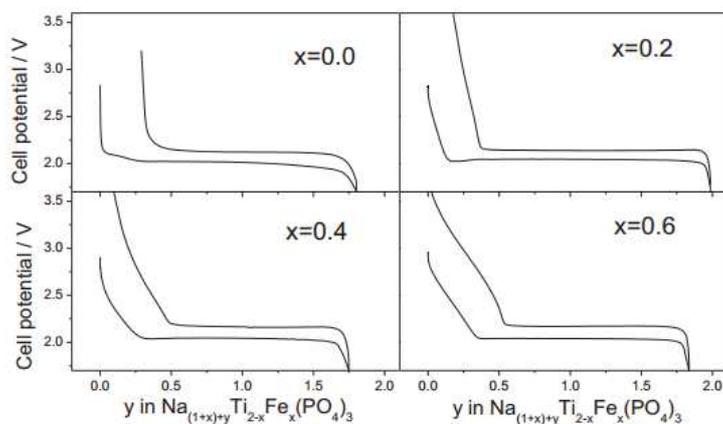
En 2013, les travaux de Senguttuvan *et al* [124] ont démontré que la phase cristalline  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  pouvait être utilisée à la fois comme matériau de cathode et d'anode en raison de l'existence de deux plateaux de potentiel. En effet, l'extraction de 2 Na s'effectue à un potentiel de 2,1V, caractéristique d'une réaction biphasique, conduisant à la formation de la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et l'insertion d'un sodium s'effectue à un potentiel de 0,5V conduisant à la formation de  $\text{Na}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Ces deux réactions sont associées aux couples redox  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  (2,1 V) et  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  (0,5 V) (Figure I.26).

La structure de ce matériau a été récemment reprise sur monocristal [124] et a montré que  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R\text{-}3c$ , en supposant que les ions sodium soient répartis sur les deux sites M(1) et M(2). Le site M(1), est entièrement occupé alors que le taux de remplissage du site M(2) est 2/3. La symétrie réelle de la maille est triclinique, avec une distribution ordonnée des ions Na et des sites vacants sur les sites M(2). Cependant, la faible conductivité électronique de ces matériaux est un inconvénient majeur pour des applications en batteries sodium-ion.



**Figure I.26.** Courbes de potentiel en régime galvanostatique de la phase  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  dans les fenêtres de potentiels (0 - 2,5 V), (2 - 2,5 V) et (0 - 2,0 V).

Récemment, les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0,8$ ) ont été synthétisées par voie sol-gel et évaluées électrochimiquement par Tirado *et al* [125]. Les courbes de potentiel (Figure I.27) montrent une diminution de potentiel de 2,6 à 2,0 V en début de décharge qui a été attribuée à la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  sur la base de spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  *ex situ*. Puis le reste de la décharge correspond à la réaction biphasique  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ . Ces deux réactions sont réversibles. Cependant la transition entre les deux mécanismes est mal définie et ne correspond pas aux teneurs relatives Fe/Ti. Pour la composition optimale ( $x = 0,2$ ) la capacité spécifique de 1<sup>ère</sup> décharge est de l'ordre de 130 mAh  $\text{g}^{-1}$  à C/10 mais l'efficacité coulombique reste inférieure à 91% après 40 cycles.



**Figure I.27.** Courbes de potentiel en régime galvanostatique de  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  à C/10.

Pour conclure, le Tableau I.3 résume les performances électrochimiques de quelques matériaux de type NASICON reportées dans la littérature.

Matériaux	Régime galvan.	Fenêtre de potentiel (V)	Capacité initiale (mAh g <sup>-1</sup> )	Capacité réversible (mAh g <sup>-1</sup> )	Référence
NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Electrolyte orga.	C/5	1 - 3	124	Faible tenue en cyclage	[119]
NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Electrolyte aqueux	C/5	1 - 3	130	Faible tenue en cyclage	[119]
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /C	C	2,3 - 3,9	113	98	[120]
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /C	C/20	2,7 - 3,8	99	93	[121]
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	C	3,7 - 4,2	110	100	[122]
Na <sub>3</sub> V <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (x = 0,1, 0,2, 0,3)	C/2	2 - 4,2	115	115	[126]
Mg <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/20	1,6 - 3	80	50	[113]
Na <sub>2</sub> Cr Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/10	1,7 - 3		-	[111]
Na <sub>2</sub> Ti Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C/10	1,7 - 3		-	[111]
Na <sub>1+x</sub> Ti <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (x = 0,2)	C/10	1,5 - 3,5	130	118	[125]
Na <sub>3</sub> NiZr(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		2,5 - 4,5	30	58	[127]
NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		0,01 - 2,5	150	120	[128]

**Tableau I.3.** Comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux d'électrode de type NASICON pour batteries Na-ion.

### I.6. Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord permis d'introduire quelques notions de base sur les accumulateurs et un bref historique conduisant à la technologie Li-ion, la plus performante actuellement en termes de densité d'énergie. Il a aussi permis de montrer que les besoins actuels en terme de stockage électrochimique de l'énergie augmentent inexorablement en raison du développement de nouvelles applications autonomes (outillage, électronique mobile, etc.) et surtout de la volonté de réduire les sources d'énergie fossile au profit de nouvelles sources d'énergie (solaire, éolien) et de moyens de transports moins polluants (véhicules hybrides et électriques). Pour répondre à ces besoins, l'amélioration des propriétés électrochimiques des batteries Li-ion et en particulier des matériaux d'électrode est nécessaire et une revue de ces matériaux a été proposée.

Cependant la limitation des ressources en lithium et l'augmentation des coûts ont conduit à la recherche de nouveaux systèmes et la technologie Na-ion constitue une alternative intéressante. Différents matériaux d'électrodes ont été étudiés et ont été présentés dans ce chapitre. En particulier les phosphates de métaux de transition de type NASICON sont particulièrement attractifs en raison de leurs propriétés de diffusion des ions sodium et de la possibilité de fixer le potentiel d'utilisation par simple modification du métal de transition. L'analyse de la littérature existante indique que, même si ces matériaux sont connus depuis plusieurs décennies, la compréhension des mécanismes réactionnels n'est pas encore bien établie et les performances doivent être améliorées.

L'objectif de ce travail exposé dans les trois chapitres suivants est donc d'une part d'évaluer les performances de ces matériaux en optimisant la synthèse, et d'autre part d'analyser les mécanismes réactionnels afin d'évaluer les améliorations possibles et proposer nouvelles applications.

# Références bibliographiques du chapitre I

- [1] J.M. Tarascon, Colloque « De la recherche à l'enseignement », ENSCP Paris-Tech (septembre 2011).
- [2] C. Blondel, B. Wolff, La controverse Galvani-Volta et l'invention de la pile, <http://www.ampere.cnrs.fr>.
- [3] B. Trémillon, L'actualité chimique, 327-328 (2009) 10-26.
- [4] Colloque G. Planté, Paris, Utilisation des batteries Plomb-acide pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride, J.P. Smaha (2001).
- [5] W. Jünger, Swedish Patents 15567 (1901).
- [6] J. Hajek, brevet français, 8 Oct. (1949).
- [7] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, New York, 3rd ed., (2002).
- [8] M. Lazzari, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc, 127 (1980) 773-774.
- [9] H. Takeshita, The 27th international battery seminar & exhibit, Worldwide market update on NiMH, Li-ion & polymer batteries for portable & the future applications (2010).
- [10] K. M. Abraham, Z. Jiang and K. M. Abraham, J. Electrochemical Soc, 143 (1996) 1-5
- [11] Palacin. M.R, Chemical Society Reviews, 38(9) 2009 2565-2575.
- [12] J. M. Tarascon and M. Armand, J. Nature, 414 (2001) 359.
- [13] B. C. H. Steele, Fast Ion Transport in Solids, (1973) 103-122.
- [14] E. Antolini, Solid State Ionics, 170 (2004) 59-171.
- [15] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, J. Electrochemical Society, 148, (2001), A224-A229.
- [16] M. S. Whittingham, Chemical Reviews. 104 (2004) 4271-4301.
- [17] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, J. Power Sources, 171 (2003) 119-121.
- [18] H. Liu, Y. Yang and J. Zhang, J. Power Sources.173 (2007) 556-561.
- [19] S. G. Stewart, V. Srinivasan and J. Newman, J. Electrochemical Society, 155 (2008) A664-A671.
- [20] S. K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky and D. Aurbach, J. Power Sources, 189 (2009) 248-255.
- [21] S. K. Martha, E. Markevich, V. Burgel, G. Salitra, E. Zinigrad, B. Markovsky, H. Sclar, Z. Pramovich, O. Heik, D. Aurbach, I. Exnar, H. Buqa, T. Drezen, G. Semrau, M. Schmidt, D. Kovacheva and N. Saliyski, J. Power Sources, 189 (2009) 288-296.
- [22] C. Delmas, I. Saadoune, J. Solid State Ionics, 370 (1992) 53-56.
- [23] M. Mentrer, A. Rougier, C. Delmas, J. Solid State Commun, 90 (1994) 439.
- [24] M. Broussely, P. Blanchard, P. Biensan, J. Planchat, K. Nechev, R. Staniewicz, J. Power Sources, 859 (2003) 119-121.
- [25] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, J. Power Sources, 119-121 (2003) 171.

- [26] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and Goodenough, J.B. J. Electrochemical Society, 144(4) 1188-1194 (1997).
- [27] K. Kinoshita, K. Zaghbi, J. Power Sources, 110 (2002) 416.
- [28] S.M. Sze, K.K. Ng, John Wiley & Sons (2006).
- [29] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, J. Power Sources, 220 (2012) 180-184.
- [30] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc, 142 (1995) 1431.
- [31] B. Scrosati, J. Garche, J. Power Sources, 195 (2010) 2419-2430.
- [32] W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. A. Huggins, J. Power Sources, 237 (1999) 81- 82.
- [33] H. J. Bang, S. Kim, J. Prakash, J. Power Sources, 92 (2001) 45.
- [34] J. O. Besenhard, P. Komenda, A. Paxinos, E. Wudy, M. Josowicz, J. Solid State Ionics., 823 (1986) 18-19.
- [35] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, J. Electrochem. Solid State Lett, 2 (1999) 547.
- [36] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa, O. Yamamoto, J. Solid State Ionics, 135 (2000) 175.
- [37] M Chamas, MT Sougrati, C Reibel, PE Lippens, J. Chemistry of Materials, 25 (212) 2410 -2420.
- [38] M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, J. Solid State Chem, 113 (1994) 205.
- [39] M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, J. Electrochemical Society, 141 (1994) 2966.
- [40] M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, S. Kondo, J. Solid State Ionics., 83 (1996) 107.
- [41] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, J. Nature, 407 (2000) 496.
- [42] A. Debart, L. Dupont, R. Patrice, and J. M. Tarascon, J. Solid State Sciences, 8(6) (2006) 640-651.
- [43] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, and G.G. Amatucci, J. Electrochemical Society, 150(10) (2003) A1318-A1327.
- [44] V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung, L.F. Nazar, J. Electrochem Commun, 4 (2002) 516.
- [45] K. Xu, Chem Rev, 104 (2004) 4303.
- [46] <http://www.ffe.de/en>, R.C.F.E.E.

- [47] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagemuller, *J. Physica B+C*, 99(1-4) (1980) 81-85.
- [48] K. Kubota, and S. Komaba, *J. Electrochemical Society*, 162 (14) (2015) A2538-A2550.
- [49] D.P. Divincenzo, and E. Mele, *J. Physical Review B*, 32(4) (1985) 2538-2553.
- [50] P. Ge, and M. Foulletier, *J. Solid State Ionics*, 28-30(2) (1988) 1172-1175.
- [51] D.A. Stevens, and J.R. Dahn, *J. Electrochemical Society*, 147(4) (2000) 1271-1273.
- [52] R. Alcántara, P. Lavela, G.F. Ortiz, and J.L. Tirado, *J. Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(4) (2005) A222-A225.
- [53] W. Wu, A. Mohamed, and J.F. Whitacre, *ECS Meeting Abstracts*, 1859, (2012), MA2012-02(15).
- [54] X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian, and H. Yang, *J. Electrochemistry Communications*, (2013).
- [55] P. Senguttuvan, G. Rouse, V. Seznec, J.-M. Tarascon, and M.R. Palacin, *J. Chemistry of Materials*, 23(18) (2011) 4109-4111.
- [56] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, and J.L. Tirado, *J. Chemistry of Materials*, 14(7) (2002) 2847-2848.
- [57] A. Thissen, D. Ensling, F.J. Fernandez Madrigal, W. Jaegermann, R. Alcántara, P. Lavela, and J.L. Tirado, *J. Chemistry of Materials*, 17(20) (2005) 5202-5208.
- [58] T.B. Kim, J.W. Choi, H.S. Ryu, G.B. Cho, K.W. Kim, J.H. Ahn, K.K. Cho, *J. Power Sources*, 174(2) (2007) 1275-1278.
- [59] J.-S. Kim, G.-B Cho, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, G. Wang, and H.-J Ahn, *J. Current Applied Physics*, 11(1), (2011), S215-S218.
- [60] Q. Sun, Q.-Q. Ren, H. Li, and Z.-W. Fu, *J. Electrochemistry Communications*, 13(12) (2011) 1462-1464.
- [61] V.L. Chevrier, and G. Ceder, *J. Electrochemical Society*, 158(9) (2011) A1011-A1014.
- [62] S. Komaba, W. Murata, and T. Ozeki, *ECS Meeting Abstracts*, 902(8) (2009) 684.
- [63] L.W. Shacklette, T.R. Jow and L. Townsend, *J. Electrochemical Society*, 135(11) (1988) 2669-2674.
- [64] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, R. Kanno, *J. Mater. Res. Bull.*, 29 (1994) 659.
- [65] J. J. Braconnier, C. Delmas, P. Hagemuller, *J. Mater. Res. Bull.*, 17 (1982) 993.
- [66] S. Miyazaki, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Synthetic Met.* 6 (1983) 211.
- [67] Z. Lu, and J.R. Dahn, *J. Electrochemical Society*, 148(11) (2001) A1225-A1229.
- [68] D. Carlier, J.H. Cheng, R. Berthelot, M. Guignard, M. Yoncheva, R. Stoyanova, B.J. Hwang, and C. Delmas, *J. Dalton Transactions*, 40(36) (2011) 9306-9312.
- [69] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R.

- Usui, Y. Yamada, and S. Komaba, *J. Nat Mater*, 11(6) (2012) 512-517.
- [70] J.J. Braconnier, C. Delmas, and P. Hagenmuller, *J. Materials Research Bulletin*, 17(8) (1982) 993-1000.
- [71] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, and R. Kanno, *J. Materials Research Bulletin*, 29(6) (1994) 659-666.
- [72] D. Kim, S. H. Kang, M. Slater, S. Rood, J. T. Vaughey, N. Karan, M. Balasubramanian, C. S. Johnson, *J. Adv. Energy Mater*, 1 (2011) 333.
- [73] J. M. Tarascon, D. G. Guyomard, B. Wilkens, W. R. McKinnon, P. Barboux, *J. Solid State Ionics*, 57 (1992) 113.
- [74] F. Sauvage, L. Laffont, J. M. Tarascon, E. Baudrin, *J. Inorg. Chem.* 46 (2007) 3289.
- [75] X. Ma, H. Chen, and G. Ceder, *J. Electrochemical Society*, 158(12) (2011) A1307 A1312.
- [76] H. Liu, H. Zhou, L. Chen, Z. Tang, and W. Yang, *J. Power Sources*, 196(2), (2011), 814 819.
- [77] A. S. Nagelberg, W. L. Worrell, *J. Solid State Chem*, 29 (1979) 345.
- [78] J. Morales, J. Santos, J. L. Tirado, *J. Solid State Ionics*, 83 (1996) 57.
- [79] J. Morales, C. Perez Vicente, J. Santos, J. L. Tirado, *J. Electrochim. Acta*, 42 (1997) 357.
- [80] M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic, S. Scavnicar *J. Croatia Chemica Acta*, 39 (1967) 145.
- [81] L. O. Hagman, P. Kierkegaard *J. Acta Chem. Scand*, 2 (1968) 1822.
- [82] Y-P. Hong, *J. Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 173.
- [83] D. M. Bykov, E. R. Gobechiya, Yu. K. Kabalov, A. I. Orlova, S. V. Tomolin, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3101.
- [84] M. A. Paris, A. Martinez-Juarez, J. M. Rojo, J. E. Iglesias, J. Sanz, *J. Chem. Mater*, 9 (1997) 1430.
- [85] J. E. Iglesias, J. Sanz, A. Martinez-Juarez, J. M. Rojo, *J. Solid State Chem*, 130 (1997) 322.
- [86] O. Mentre, F. Abraham, B. Deffontaines, P. Vast, *J. Solid State Ionics.* 72 (1994) 293.
- [87] D. A. Woodcock, P. R. I. Lightfoot, R. I. Smith *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2631.
- [88] P. Lightfoot, D.A. Woodcock, J. D. Jorgensen, S. Short, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 53.
- [89] K. Bakhaus, F. Cherkaoui, A. Benadad, N. El Jouhari, J.M. Savariault, J. Dexpert Ghys, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 499.
- [90] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong, J. A. Kafalas, *J. Mater. Res. Bull*, 11 (1976) 203.

- [91] C. Verissimo, F. M. S. Garrido, O. L. Alves, P. Calle, A. Martinez-Juarez, J. E. Iglesias, J. M. Rojo, *J. Solid State Ionics*, 100 (1997) 127.
- [92] P. Maldonado Manso, E. R. Losilla, M. Martinez-Laru, M. A. G. Aranda, S. Bruque, F. E. Mouahid, M. Zahir, *J. Chem. Mater.* 15 (2003) 1879.
- [93] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, *Rev, J. Chim. Miner*, 21 (1984) 537.
- [94] W. M. Reiff, J. H. Zhang, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem*, 6,2 (1986) 231.
- [95] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem*, 71 (1987) 349.
- [96] O. Tillement, J. Angenault, J. C. Couturier, M. Quarton, *J. Solid State Ionics*. 44 (1991) 299.
- [97] G. A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: New York*, (2004) 451.
- [98] J. B. Goodenough, *J. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1 (1998) 311.
- [99] J. P. Boilot, J. P. Salanie, *J. Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1469.
- [100] J. Alamo, R. Roy *J. Comm. Amer. Cer. Soc*, C78 (1984) 67.
- [101] A. Nadiri, C. Delmas, *C. R. Acad. Sci.*, C304 (1987) 415.
- [102] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, *J. Mater. Res. Bull*, 22 (1987) 631.
- [103] C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Souberyroux, *J. Solid State Ionics*. 419 (1988) 28-30.
- [104] A. Aatiq, Thèse de doctorat, 1997, fac. Sci. Ben M'Sik.
- [105] C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chemistry*, 135 (1998) 228.
- [106] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, *J. Power Sources*, 119 (2003) 278-284.
- [107] J. Y. Luo, L. J. Chen, Y. J. Zhao, P. He, Y. Y. Xia, *J. Power Sources*, 194 (2009) 1075.
- [108] J. Y. Luo, Y. Y. Xia, *J. Power Sources*, 186 (2009) 224.
- [109] S. Patoux, G. Rousse, J-B. Leriche, C. Masquelier, *J. Solid State Sciences*, 6 (2004) 111-1120.
- [110] M C. López, G F. Ortiz, P. Lavela, J.Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, *J. Chem. Mater*, 25 (2013) 4025–4035.
- [111] S. Patoux, G. Rousse, J. B. Leriche, C. Masquelier, *J. Chem Mater*, 15 (2003) 2084-2093.
- [112] C. Vidal-Abarca, M.J. Aragon, P. Lavela, J.L. Tirado, *J. Materials Research Bulletin*, 49 (2014) 566–571.
- [113] C. Vidal-Abarca, J. M. Ateba Mba,b, C. Masquelier, J. L. Tirado, and P. Lavela, *J. Electrochemical Society*, 159 (10) (2012) A1716-A1721.
- [114] S. C. Yin, P. S. Strobel, H. Grondy, L. F. Nazar, *J. Chem Mater*, 16 (2004) 1456-1465.

- [115] L. Li, C.Fan, X. Zhang, T .Zeng, W. Zhang and S. Han. *New J. Chem.*, 39 (2015) 2627-2632.
- [116] C M. Burba & R. Frech & A. Seidel & L. Häggström & A. Nyttén & J O. Thomas, *J Solid State Electrochem*, (2009).
- [117] W-Jun .Cui, J.Yi, L.Chen, C-X. Wang, Y-Y. Xia, *J. Power Sources*, 217 (2012) 77e84.
- [118] A. Aatiq, C. Delmas, and A. El Jazouli, *J. State Chemistry* 158 (2001) 169-174.
- [119] S.Park, I. Gocheva, S.Okada, and J.Yamaki, *J. Electrochemical Society*, 158 (10) (2011) A1067-A1070
- [120] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.S. Hu, H. Li, W. Chen, and L. Chen, *J. Electrochemistry Communications*, 14(1) (2011) 86-89.
- [121] K. Saravanan, C.W. Mason, A. Rudola, K.H. Wong, and P. Balaya, *J. Advanced Energy Materials*, 3(4) (2012) 244-250.
- [122] K. Chihara, A. Kitajou, I.D. Gocheva, S. Okada, and J.-I, Yamaki, *J. Power Sources*, 227 (2012) 80-85.
- [123] C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher, and L. Nazar, *J. Chem. Mater*, 12 (2000) 525-532.
- [124] P. Senguttuvan, G. Rouse, M. E. Arroyo y de Dompablo, Hervé Vezin, J.-M. Tarascon, and M. R. Palacín, *J. Am. Chem. Soc*, 135 (2013) 3897–3903.
- [125] M.J. Aragón, C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J.L. Tirado, *J. Power Sources*, 252 (2014) 208e213.
- [126] M. J. Aragón, P. Lavela, G. F. Ortiz, and J. L. Tirado, *J. Electrochemical Society*, 162 (2) (2015) A3077-A3083
- [127] H. Pan, Y-S. Hu and L. Chen, *J. Energy Environ, Sci*, 6 (2013) 2338.
- [128] W. Wang, B. Jiang, L .Hu and S. Jiao, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 1341.

**Chapitre II : Caractérisation des  
matériaux à base de  
 $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$**

### II.1. Introduction

L'étude bibliographique développée dans le chapitre 1 a montré que les phosphates de métaux de transition de type NASICON sont particulièrement intéressants comme matériaux d'électrodes positives ou négatives pour batteries Li-ion et Na-ion. Ces matériaux sont stables, peu coûteux, non polluants et possèdent une conductivité ionique élevée. De plus, les profils de potentiel peuvent être modifiés en fonction de la nature et de la concentration en métal de transition. Pour certains métaux de transition, les matériaux peuvent être utilisés à différents potentiels en fonction de la concentration en Li ou Na en raison de l'existence de plusieurs couples redox. C'est le cas du titane avec deux couples potentiellement actifs :  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  et  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ . Toutefois, les NASICON possèdent une faible conductivité électronique et leurs propriétés électrochimiques dépendent fortement de la morphologie des particules. Il est donc nécessaire d'optimiser ces deux aspects pour obtenir des bonnes performances.

Ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation des matériaux à base de  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Ces compositions ont été choisies sur la base de résultats antérieurs obtenus pour  $NaTi_2(PO_4)_3$  et  $Na_2FeTi(PO_4)_3$  qui présentent des profils de potentiel différents et suggèrent que les performances électrochimiques peuvent être améliorées en fonction de la teneur en fer.

La première partie de ce chapitre concerne les phases  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  et la seconde partie sur les composites  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3/C$  élaborés à partir de ces phases. Dans chacune de ces deux parties sont présentés :

- la méthode de synthèse ;
- les caractérisations structurales et texturales du matériau ;
- la caractérisation du fer dans les matériaux en vue de l'étude des mécanismes réactionnels développée dans le chapitre III ;
- les tests électrochimiques.

Les détails concernant les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation sont reportés en annexe.

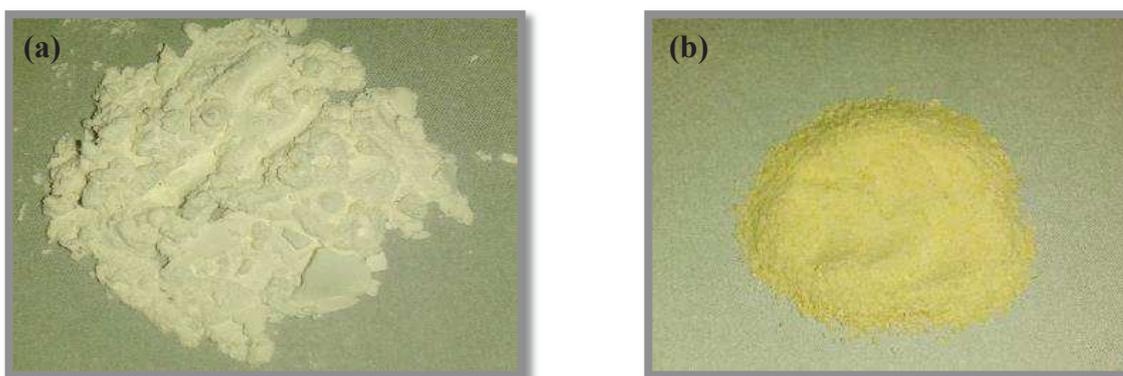
### II.2. Les matériaux $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

#### II.2.1. Méthode de synthèse

Les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , avec  $x = 0; 0,25; 0,5$  et  $1$ , ont été synthétisées par voie solide. Les réactifs sous forme de poudre :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,5% Sigma-Aldrich),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99,9% Sigma-Aldrich),  $\text{TiO}_2$  (99,5% Fischer) et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99,9% Sigma-Aldrich) en quantités stœchiométriques, ont tout d'abord été mélangés dans un broyeur planétaire en utilisant une jarre et des billes en agate (masse totale des réactifs : 5,5 g, vitesse :  $250 \text{ tr min}^{-1}$ , durée : 2 h). Le mélange a été ensuite placé dans une nacelle en alumine et soumis aux traitements thermiques suivants sous air :

- montée en température jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , maintien en température pendant 12 h, refroidissement à la vitesse de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  et broyage ;
- montée en température jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , maintien en température pendant 12 h, refroidissement à la vitesse de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  et broyage ;
- montée en température jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , maintien en température pendant 12 h, refroidissement à la vitesse de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  et broyage.

Les deux premières étapes ont été effectuées pour éliminer les carbonates. Les broyages ont permis de pulvériser et d'homogénéiser le produit afin d'augmenter la réactivité. En fin de synthèse, la poudre obtenue pour la composition  $x = 0$  ( $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) est très fine et de couleur blanche, alors que pour les autres compositions, on obtient des poudres de couleur jaune pâle traduisant la présence du fer trivalent (Figure II.1).



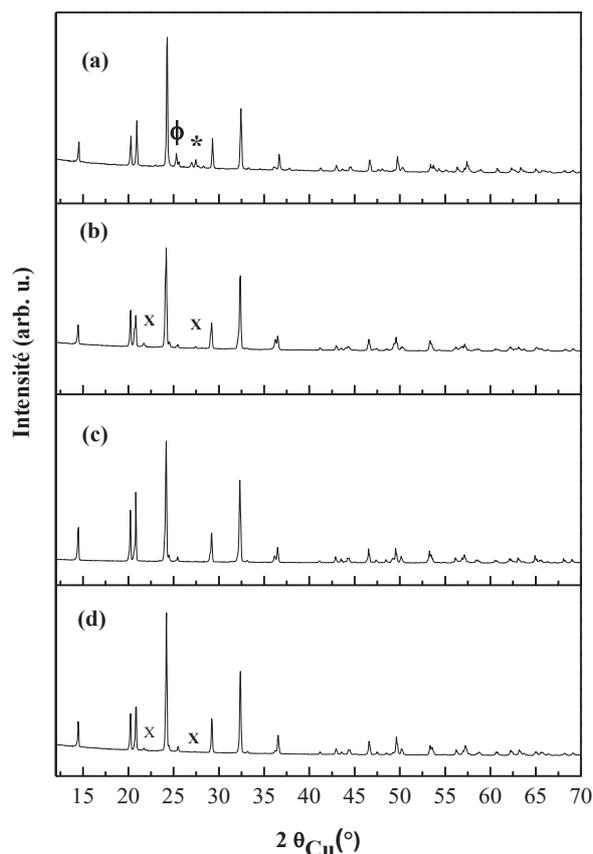
**Figure II.1.** Echantillons de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) et  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  obtenus par voie solide.

## II.2.2. Etude structurale et texturale

### II.2.2.1. Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X

#### II.2.2.1.1. Données expérimentales

Les diffractogrammes des échantillons de compositions  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x=0 ; 0,25 ; 0,5$  et  $1$  sont représentés à la figure II.2. Ils ont été enregistrés avec un diffractomètre PHILIPS X'Pert MPD puis traités avec la méthode de Rietveld (Annexe B.2).



**Figure II.2.** Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec (a)  $x=0$ , (b)  $0,25$ , (c)  $0,5$  et (d)  $1$ . Les raies associées à la phase  $\text{TiO}_2$  rutile (\*),  $\text{TiO}_2$  anatase ( $\phi$ ) et  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x$ ) montrent la présence d'impuretés sauf pour  $x = 0,5$ .

L'analyse des diffractogrammes indique que tous les composés cristallisent dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , en accord avec les études structurales précédentes [1-3]. Les diffractogrammes des compositions  $x = 0 ; 0,25$  et  $1$  contiennent des raies supplémentaires de faible intensité à  $2\theta = 21,8^\circ ; 27,51^\circ$  et  $25,3^\circ$ , qui peuvent être respectivement attribuées à  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (groupe d'espace  $Pa\bar{3}$ ),  $\text{TiO}_2$  (Anatase, groupe d'espace  $I41/amd$ ) et  $\text{TiO}_2$  (Rutile, groupe d'espace  $P42/mnm$ ). Pour la composition  $x = 0,5$ , on n'observe pas de raies supplémentaires significatives, ce qui indique que  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

est la phase présentant la meilleure pureté de la série étudiée. De nombreuses synthèses de ces matériaux ont été effectuées et ces résultats ont été obtenus systématiquement, ce qui confirme que le protocole de synthèse décrit au paragraphe II.1 est optimal et reproductible pour la composition  $x = 0,5$ . Bien qu'il soit possible, en principe, de réduire les taux d'impuretés pour les autres compositions en modifiant les paramètres de synthèse (programme thermique), une étude plus poussée n'a pas été effectuée en raison des faibles teneurs en impuretés.

### II.2.2.1.2. Analyse structurale par la méthode de Rietveld

#### ➤ La phase $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

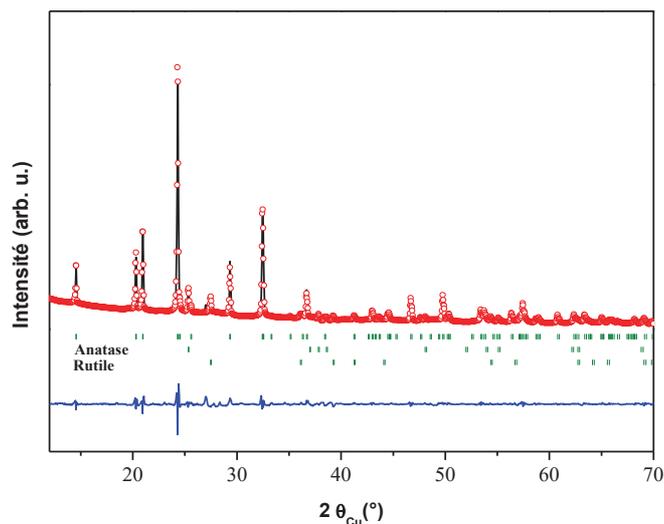
Toutes les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ont des structures similaires (même groupe d'espace  $R-3c$ ) et l'affinement structural à partir des diffractogrammes a permis de déterminer :

- les paramètres de maille  $a$  et  $c$  ;
- les coordonnées des sites cristallographiques occupés ;
- les taux de remplissage des sites cristallographiques ;
- les facteurs d'agitation thermique isotrope  $B$ .

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  a tout d'abord été étudié par la méthode de Rietveld [4] en utilisant le programme Fullprof [5]. Trois phases ont été considérées pour prendre en compte l'impureté ( $\text{TiO}_2$ -anatase et rutile) détectée sur le diffractogramme et la phase NASICON. Les diffractogrammes ont été affinés en deux étapes :

- par la méthode de Le Bail pour déterminer les paramètres de maille et les paramètres de profil de la fonction pseudo-Voigt utilisée pour décrire la forme des raies de diffraction ;
- à partir de ces valeurs, la méthode de Rietveld a été utilisée en considérant que les atomes de sodium occupent les sites 6b, les métaux de transition les sites 12c et les atomes d'oxygène : les sites 36f [6].

L'affinement a été effectué en libérant progressivement les paramètres, aboutissant à une solution stable et proche du diffractogramme expérimental (Figure II.3) avec des facteurs d'accord satisfaisants (Tableau II.1). Notons que les quantités de  $\text{TiO}_2$  anatase et rutile ont été évaluées respectivement à 7% et 4%.



**Figure II.3.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{TiO}_2$  anatase et  $\text{TiO}_2$  rutile.

<b>Groupe d'espace : <math>R-3c</math></b>						
$a = 8,484(7) \text{ \AA}$						
$c = 21,791(8) \text{ \AA}$						
$V = 452,5 \text{ \AA}^3$						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	B ( $\text{\AA}^2$ )
Na(1)	6b	0	0	0	0,9890(1)	1,254(7)
Ti(1)	12c	0	0	0,1449(9)	2*	2,566(2)
P(1)	18e	0,2868(5)	0	$\frac{1}{4}$	3*	1,479(1)
O(1)	36f	0,1738(9)	0,9764(1)	0,1928(5)	6*	0,304(1) **
O(2)	36f	0,1945(1)	0,1654(1)	0,0885(7)	6*	0,304(1)**
Paramètres de Profil:						
$X = 0,0029 (1)$						
$U = 0,04753(4)$						
$V = -0,01961(4)$						
$W = 0,01912(7)$						
Facteurs d'accord:						
$R_p = 9,5\%$ ; $R_{wp} = 13,3\%$ ; $R_B = 3,75\%$						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

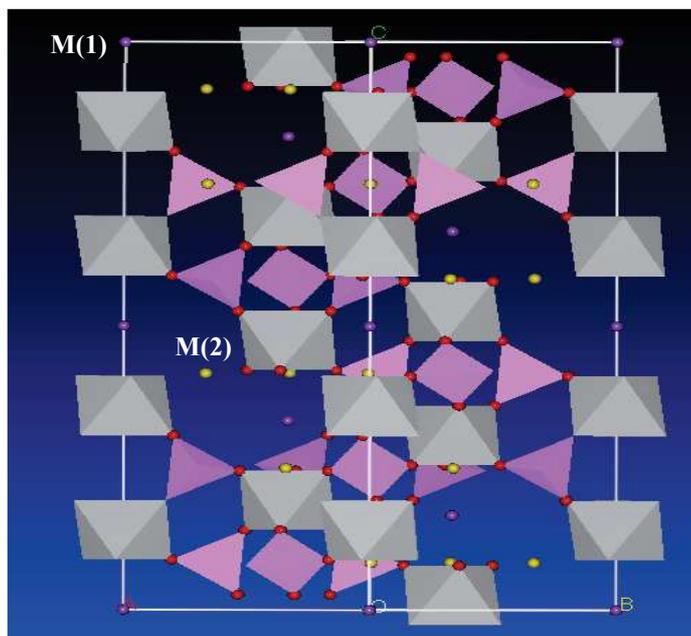
**Tableau II.1.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Les paramètres de maille obtenus :  $a = 8,484(7) \text{ \AA}$  et  $c = 21,791(8) \text{ \AA}$  sont similaires aux valeurs expérimentales précédemment publiées :  $a = 8,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$  et  $c = 21,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Dans ce dernier cas, les incertitudes sont liées aux différentes méthodes de synthèse et aux conditions de mesure utilisées [6-8]. En conséquence, le volume de la maille élémentaire rhomboédrique:  $V_{\text{rho}} = 452,5 \text{ \AA}^3$  est dans l'intervalle des valeurs publiées:  $V_{\text{rho}} = 452,5 \pm 1,5 \text{ \AA}^3$  [6-8]. Le taux d'occupation des sites 6b par les atomes de sodium est de 99% avec un facteur d'agitation thermique isotrope comparable aux valeurs reportées dans la littérature .Enfin, les positions atomiques sont en excellent accord avec celles obtenues par Rodrigo *et al* par diffraction des rayons X sur poudre avec des écarts inférieurs à 1 %, principalement sur les positions des atomes d'oxygène [6-8].

La maille hexagonale de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenue à partir des paramètres structuraux du Tableau II.1 est représentée à la Figure II.4. La structure peut être décrite par un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  de tétraèdres  $\text{PO}_4$  reliés par les sommets. En principe, il existe deux sites cristallographiques disponibles pour les ions alcalins, appelés M(1) en 6b (0,0,0) et M(2) en 18e ( $x,0,\frac{1}{4}$ ). Chaque site M(1) est entouré par 6 O formant un octaèdre qui partage des faces triangulaires avec 2 octaèdres  $\text{TiO}_6$  voisins suivant la direction [001]. Les sites M(2) se situent entre les tétraèdres  $\text{PO}_4$  et sont entourés par 8 O formant ainsi des polyèdres fortement déformés. L'affinement Rietveld indique que les sites M(1) sont majoritairement occupés (99%) et les sites M(2) sont vides, en accord avec les calculs *ab initio* effectués en complément de cette étude [9] et avec les études expérimentales antérieures [6]. Les distances interatomiques des premières sphères de coordination sont typiques des phosphates de métaux de transition (Tableau II.2). En particulier, les distances moyennes Ti-O (1,955 Å) et P-O (1,524 Å) sont légèrement inférieures aux sommes des rayons ioniques : 2,05 Å et 1,57 Å, en considérant les valeurs de Shannon [10]:  $R_i(\text{Ti}^{4+})=0,605 \text{ \AA}$  ,  $R_i(\text{P}^{5+})=0,17 \text{ \AA}$  et  $R_i(\text{O}^{2-})=1,40 \text{ \AA}$ .

Type de liaison interatomique	Distance interatomique (Å)
Ti-O1	3 x 1,912
Ti -O2	3 x 1,998
Na1-O2	6 x 2,457
P- O1	2 x 1,520
P- O2	2 x 1,528

**Tableau II.2.** Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O des premières sphères de coordination dans  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .



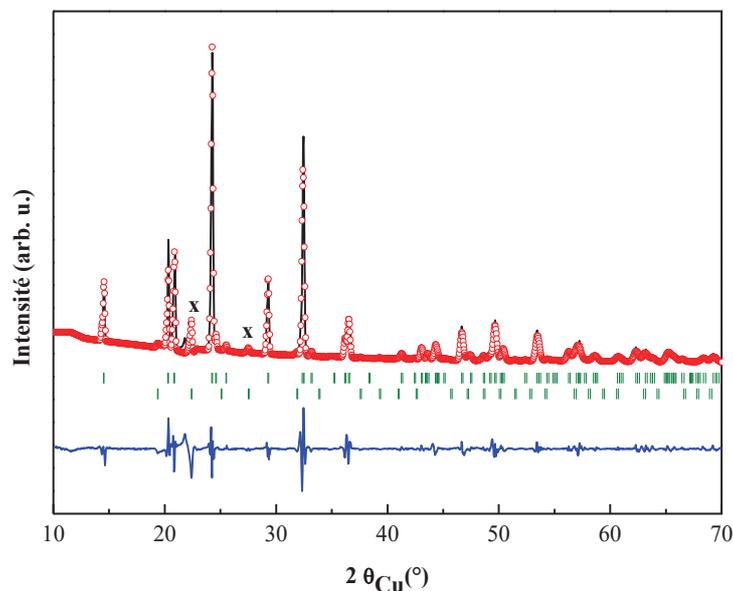
**Figure II.4.** Maille hexagonale de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  montrant les octaèdres  $\text{TiO}_6$  et les tétraèdres  $\text{PO}_4$  de la structure NASICON. Les atomes de sodium occupent majoritairement les sites M(1) (sites 6b en violet) alors que les sites M(2) (sites 18e en jaune) sont vides.

➤ **Les phases riches en fer :  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$  et  $1$ )**

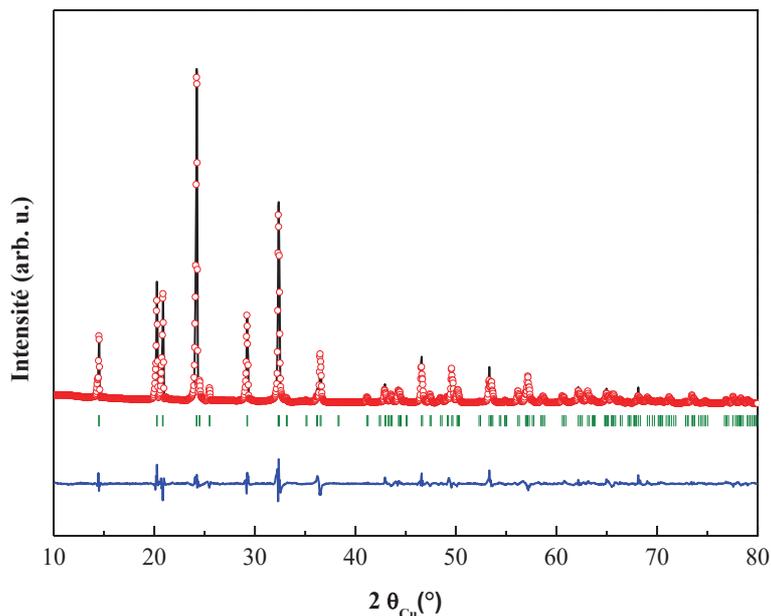
Les affinements structuraux des phases enrichies en fer de composition  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ont été effectués en considérant une seule phase pour  $x = 0,5$  et deux phases pour  $x = 0,25$  et  $1$  pour prendre en compte l'impureté  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Figures II.5 - II.7). Pour  $x = 0,25$ , la quantité de  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a été évaluée à 4% mol et pour  $x = 1$  à 2 % mol. L'affinement des phases majoritaires NASICON a été initialisé en considérant les valeurs des paramètres de maille obtenues par la méthode de Le Bail et les positions atomiques pour  $\text{Na}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  [2]. Comme pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , les atomes de sodium occupent tous les sites M(1) (6b). L'augmentation de la quantité de sodium pour les autres compositions ( $x > 0$ ) conduit à une occupation progressive des sites M(2) (18e). Une occupation mixte des sites M(1) et M(2) a été donc considérée. Les résultats expérimentaux précédemment publiés pour  $\text{Na}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  et les calculs DFT effectués en parallèle à ce travail confirment que le site M(1) est occupé à 100% (site le plus favorable énergétiquement) et que le taux d'occupation du site M(2) augmente progressivement avec  $x$ . De plus, les atomes de fer et de titane occupent les sites cristallographiquement équivalents 12c de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il en résulte un désordre chimique sur ce site dans  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et donc un désordre structural qui se traduit par une

distribution des distances et des angles associées aux liaisons métal-oxygène. Ce désordre conduit à une plus forte déformation des octaèdres mais qui reste suffisamment faible pour conserver une structure proche de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Enfin, les atomes d'oxygène occupent les mêmes sites **36f**.

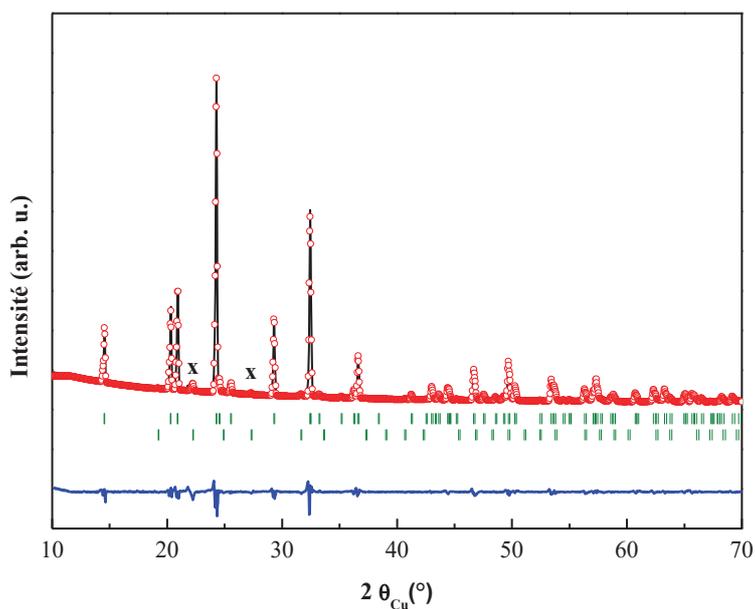
Il est important de noter que l'affinement structural des diffractogrammes s'est avéré délicat à cause du nombre important de paramètres et de la qualité des données expérimentales. Des affinements successifs ont été effectués en libérant progressivement les paramètres tout en imposant certaines contraintes : valeurs fixées ou contraintes à être identiques, afin d'éviter les solutions structurellement inacceptables. Par exemple, la libération des paramètres en fin d'affinement conduisait inévitablement à des valeurs négatives des facteurs d'agitation thermique de P et Na. En contraignant les valeurs pour Na en M(1) et M(2) à être identiques, on obtenait des valeurs positives mais aussi des facteurs d'agitation très élevés et des coordonnées pour Na en M(2) significativement différentes des valeurs expérimentales publiées pour  $\text{Na}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$  ou de celles obtenues par les calculs DFT. Finalement, une solution stable a été obtenue pour chaque composition (Tableaux II.3 – II.5). La comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux obtenus par la méthode de Rietveld montre un bon accord et confirme que les composés  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  sont isostructuraux.



**Figure II.5.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et obtenu par la méthode de Rietveld (-) pour  $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction de  $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .



**Figure II.6.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et obtenu par la méthode de Rietveld (-) pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction.



**Figure II.7.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et obtenu par la méthode de Rietveld (-) pour  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction de  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$

<b>Groupe d'espace : R-3c</b>						
a = 8,500(4) Å						
c = 21,797(1) Å						
V = 457,4(1) Å <sup>3</sup>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Na(1)	6b	0	0	0	0,9884(6)	3,6638(5)
Na(2)	18e	0,6259(9)	0	¼	0,2616(4)	3,3362(3)
Ti(1)	12c	0	0	0,1462(4)	1,5*	2,367(4)**
Fe(1)	12c	0	0	0,1462(4)	0,25*	2,367(4)**
P(1)	18e	0,2876 (9)	0	¼	3*	1,607(6)
O(1)	36f	0,1781(3)	0,9756(8)	0,1917(5)	6*	0,281(7)**
O(2)	36f	0,1955(4)	0,1655 (6)	0,0850(3)	6*	0,281(7)**
Paramètres de Profil:						
X = 0,0029(1)						
U = 0,04163(4)						
V = -0,01533(2)						
W = 0,01487(6)						
Facteurs d'accord:						
R <sub>p</sub> = 24%; R <sub>wp</sub> = 25%; R <sub>B</sub> = 12,4 %						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

**Tableau II.3.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour Na<sub>1,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Ti<sub>1,75</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

<b>Groupe d'espace : R-3c</b>						
a = 8,520(8)Å						
c = 21,794(2) Å						
V = 456,8(1) Å <sup>3</sup>						
<b>Atome</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occupation</b>	<b>B<sub>iso</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>
Na(1)	6b	0	0	0	0,9799(1)	4,627 (1)
Na(2)	18e	0,6376(9)	0	¼	0,5200(9)	2,374(5)
Ti(1)	12c	0	0	0,1439(4)	1,5*	2,375(2) **
Fe(1)	12c	0	0	0,1439(4)	0,5*	2,375(2) **
P(1)	18e	0,2875(9)	0	¼	3*	1,909(6)
O(1)	36f	0,1747(8)	0,9759(1)	0,1926(2)	6*	0,207(1) **
O(2)	36f	0,1979(1)	0,1668(6)	0,0883(4)	6*	0,207(1)**
Paramètres de Profil:						
X = 0,0029(1)						
U = 0,04189(3)						
V = -0,02081(1)						
W = 0,01871(6)						
Facteurs d'accord:						
R <sub>p</sub> = 15,2%; R <sub>wp</sub> = 15,7%; R <sub>B</sub> = 5,92 %						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

**Tableau II.4.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

<b>Groupe d'espace : <math>R-3c</math></b>						
a = 8,591(2) Å						
c = 21,721(5) Å						
V = 463,5(1) Å <sup>3</sup>						
<b>Atome</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occupation</b>	<b>B<sub>iso</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>
Na(1)	6b	0	0	0	0,9882(6)	5,587(1)
Na(2)	18e	0,6420(1)	0	¼	0,9899(7)	4,256(9)
Ti(1)	12c	0	0	0,1463(6)	1*	1,6900(4)**
Fe(1)	12c	0	0	0,1463(6)	1*	1,6900 (4)**
P(1)	18e	0,2900(5)	0	¼	3 *	1,5700 (3)
O(1)	36f	0,1785(9)	0,9762(7)	0,1930(3)	6 *	0,3300 (1)**
O(2)	36f	0,1963(5)	0,1727(7)	0,0872(5)	6 *	0,3300 (1)**
Paramètres de Profil:						
X = 0,0029(1)						
U = 0,04457(9)						
V = -0,01357(4)						
W = 0,046113						
Facteurs d'accord:						
R <sub>p</sub> = 11,3%; R <sub>wp</sub> = 15,8%; R <sub>B</sub> = 5,4 %						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

**Tableau II.5.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour Na<sub>2</sub>FeTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Les résultats des affinements finaux confirment que les atomes de fer et de titane occupent le même site cristallographique **12c** et que les atomes de sodium occupent les sites M(1) et M(2) avec des pourcentages proches des valeurs théoriques obtenues par une occupation totale des sites M(1) et un remplissage progressif des sites M(2) (Tableau II .6).

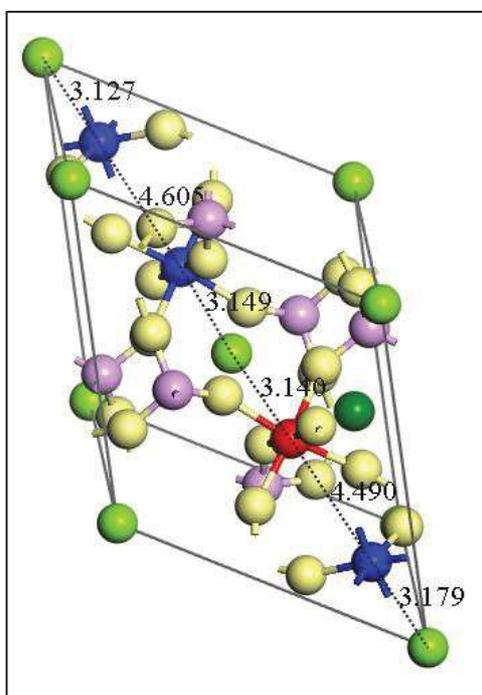
x	Taux d'occupation de M(1)	Taux d'occupation de M(2)	a (Å)	c (Å)
0	0,99	0	8,48	21,79
0,25	0,99	0,088 (0,085)	8,50	21,80
0,5	0,98	0,176 (0,17)	8,52	21,79
1	0,99	0,336 (0,34)	8,59	21,71

**Tableau II.6.** Paramètres de maille et taux d'occupation des sites M(1) et M(2) par Na obtenus par la méthode de Rietveld pour quelques compositions  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . Les taux d'occupation théoriques de M(2) évalués en considérant un remplissage complet de M(1) sont indiqués entre parenthèses.

Les affinements structuraux montrent que pour  $x$  variant de 0 à 1, on a une augmentation du paramètre de maille  $a$  d'environ 1,3% et une diminution de  $c$  inférieure à 0,4%. Bien que ces variations soient faibles, les tendances observées sont significatives et peuvent s'expliquer par :

- l'occupation progressive des sites M(2) par Na en fonction de  $x$  qui provoque l'augmentation du paramètre  $a$  car ces sites sont localisés sur les plans parallèles au plan (a, b).
- la substitution progressive de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites 12c en fonction de  $x$  qui provoque l'augmentation de  $a$  et  $c$ . En effet, la distance moyenne M-O (M=Ti, Fe) augmente avec  $x$  car les longueurs de liaisons Fe-O sont supérieures à Ti-O, en accord avec la différence entre les rayons ioniques de  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) et  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å).
- la répulsion électrostatique entre les métaux de transition qui diminue en fonction de  $x$  et qui réduit le paramètre  $c$ . En effet, les sites 12c sont situés le long de l'axe  $c$  (Figure II.8) et la substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par l'ion moins chargé  $\text{Fe}^{3+}$  augmente le nombre de liaisons  $\text{Fe}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  dans la structure qui sont plus courtes (4,5 Å) que les liaisons  $\text{Ti}^{4+}-\text{Ti}^{4+}$  ( $d = 4,6$  Å).

Les deux premiers effets provoquent l'augmentation de  $a$  (et de  $b$ ) alors que les deux derniers se compensent partiellement pour  $c$ , ce qui explique les différences quantitatives pour ces deux paramètres.



**Figure II.8.** Maille rhomboédrique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  obtenue par calcul DFT qui montre les atomes de Ti et de Fe situés le long de l'axe rhomboédrique  $c_{rh}$  et les distances interatomiques le long de cet axe.

Les distances interatomiques M-O (M = Ti ou Fe), P-O et Na-O évaluées à partir des paramètres de maille et des coordonnées atomiques obtenus par la méthode de Rietveld sont reportées dans les Tableaux II.7 – II.9 pour les 3 compositions  $x = 0,25 ; 0,5 ; 1$ . Pour chaque composition, les 4 distances P-O sont similaires ( $\sim 1,52 \text{ \AA}$ ), ce qui indique que la distorsion des tétraèdres  $\text{PO}_4$  est négligeable. De plus cette distance ne varie pas en fonction de  $x$ , ce qui montre que la substitution Ti/Fe et l'occupation des sites M(2) par Na ne modifient pas les liaisons chimiques P-O en accord avec leur forte covalence.

Sur le site M(1), Na est entouré par 6 O formant un octaèdre  $\text{NaO}_6$  dont les distances Na-O ( $2,46 \text{ \AA}$ ) ne varient pas significativement en fonction de  $x$ . L'environnement de Na sur le site M(2) constitue un polyèdre de 8 O très distordu avec des distances Na-O entre  $2,30 \text{ \AA}$  et  $2,79 \text{ \AA}$  mais ces distances varient peu en fonction de  $x$ .

Enfin, les métaux de transition M sont liés à 6 O formant un octaèdre déformé avec 2 longueurs de liaisons différentes : 3 x 1,91 Å et 3 x 2,00 Å pour NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. La distance moyenne M-O augmente de 1,96 (x = 0) à 1,99 Å (x = 1) en accord avec la différence des rayons ioniques de Ti<sup>4+</sup> (0,605 Å) et Fe<sup>3+</sup> (0,645 Å). Toutefois, il s'agit d'une tendance car les distances moyennes calculées pour les 4 compositions montrent une dispersion liée aux difficultés d'analyse des données expérimentales.

Type de liaison interatomique	Distance interatomique (Å)
Ti/Fe-O1	3 x 1,933
Ti/Fe -O2	3 x 2,028
Na1-O2	6 x 2,458
Na2-O1	2 x 2,794
Na2-O1	2 x 2,621
Na2-O2	2 x 2,410
Na2-O2	2 x 2,300
P- O1	2 x 1,518
P- O2	2 x 1,525

**Tableau II.7.** Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O des premières sphères de coordination de Na<sub>1,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Ti<sub>1,75</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,

Type de liaison interatomique	Distance interatomique (Å)
Ti/Fe-O1	3 x 1, 920
Ti/Fe -O2	3 x 1,984
Na1-O2	2 x 2,476
Na2-O1	6 x 2,783
Na2-O1	2 x 2,615
Na2-O2	2 x 2,390
Na2-O2	2 x 2,298
P- O1	2 x 1,496
P- O2	2 x 1,527

**Tableau II.8.** Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O pour les premières sphères de coordination de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Type de liaison interatomique	Distance interatomique (Å)
Ti/Fe-O1	3 x 1.928
Ti/Fe -O2	3 x 2.050
Na1-O2	6 x 2.480
Na2-O1	2 x 2.799
Na2-O1	2 x 2.619
Na2-O2	2 x 2.418
Na2-O2	2 x 2.337
P- O1	2 x 1.510
P- O2	2 x 1.530

**Tableau II.9.** Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O pour les premières sphères de coordination de  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ .

## II.2.2.2. Caractérisation des matériaux par spectroscopie Raman

### II.2.2.2.1. Interprétation du spectre Raman de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

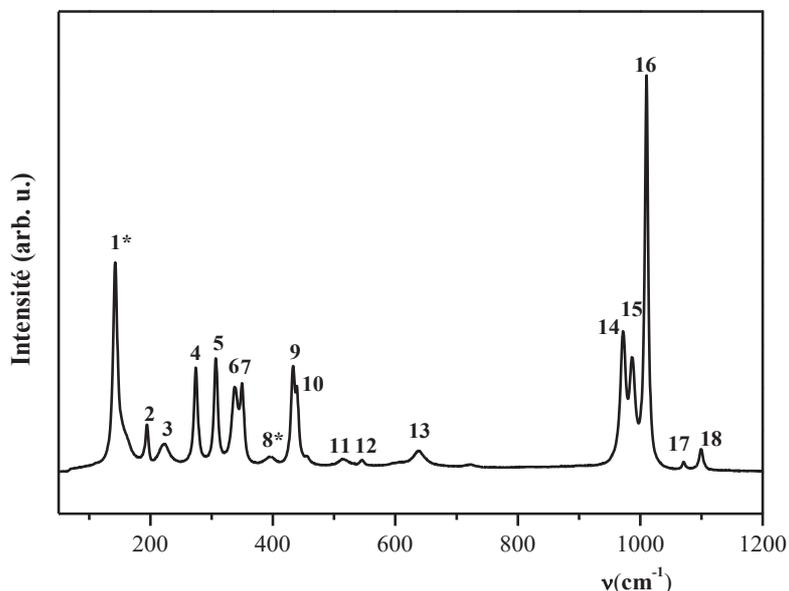
Différentes études Raman de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ont été publiées et montrent un assez bon accord avec les résultats cristallographiques [11-12]. Pour caractériser les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec cette technique, nous avons tout d'abord mesuré le spectre Raman de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , analysé l'origine des différentes structures de ce spectre à partir des données et des analyses publiées, puis interprété les spectres  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  à partir de ces résultats et de données complémentaires.

Pour le spectre Raman de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , on peut distinguer deux groupes principaux de bandes de vibrations en fonction de la fréquence (Figure II.9):

- 1<sup>er</sup> groupe pour des fréquences  $\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$  ;
- 2<sup>nd</sup> groupe pour des fréquences  $\nu \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ .

La comparaison de ce spectre avec les données publiées montre l'existence de raies supplémentaires pour  $\nu = 147 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu' = 394 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être attribuées à  $\text{TiO}_2$  anatase [13] et confirment la présence de cette impureté qui est aussi observée par DRX. Les

autres structures sont similaires à celles observées pour les phases  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  [14-17] et sont donc dues à la phase NASICON.



**Figure II.9.** Spectre Raman de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Les raies associées à la phase  $\text{TiO}_2$  anatase sont indiqués par \*.

L'analyse du spectre Raman de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  est basée sur la distinction entre les modes de vibrations internes du groupement anionique  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et les modes de vibrations externes [18]. Cette approche est justifiée par la forte covalence des groupements  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et par conséquent des constantes des forces intramoléculaires. Le groupement isolé  $(\text{PO}_4)^{3-}$  a la symétrie  $T_d$  et possède 4 modes normaux de vibrations moléculaires internes ayant pour fréquences :

- $\nu_1, \nu_3$ : modes symétrique ( $A_1$ ) et antisymétrique ( $T_2$ ) d'élongation des liaisons P-O;
- $\nu_2, \nu_4$ : modes symétrique ( $E$ ) et antisymétrique ( $T_2$ ) de déformation angulaire O-P-O;

L'interaction du groupement  $(\text{PO}_4)^{3-}$  avec les autres atomes du cristal provoque un abaissement de la symétrie et augmente le nombre de modes de vibration. La phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  étudiée dans ce travail a pour groupe d'espace  $R-3c$  et les atomes de phosphore occupent un site cristallographique de symétrie  $C_2$ . Les modes de vibrations internes peuvent être déterminées à partir de la théorie des groupes et des diagrammes de corrélation [19].

On obtient pour les seuls modes actifs en Raman [18,20-21]:

- $\nu_1$  :  $A_{1g} + E_g$  (2 fréquences);
- $\nu_2$  :  $2 A_{1g} + 2 E_g$  (4 fréquences);
- $\nu_3, \nu_4$  :  $A_{1g} + 3 E_g$  (2 x 4 fréquences).

Les modes de vibrations externes à  $(PO_4)^{3-}$  sont aussi obtenus par la théorie des groupes [18] et on obtient pour les seuls modes actifs en spectrométrie Raman :

- les modes de translation de  $PO_4$  :  $A_{1g} + 3 E_g$  ;
- les modes de translation de  $Ti^{4+}$  :  $A_{1g} + 2 E_g$  ;
- les modes de rotation de  $PO_4$  :  $A_{1g} + 3 E_g$ .

On remarque qu'il n'y a pas de modes actifs pour  $Na^+$  sur les sites 6b. L'attribution de ces modes à partir des données expérimentales est assez difficile car certains modes sont couplés (modes internes symétriques/antisymétriques, externes) ou ont des fréquences très proches. Le nombre de raies est donc en général plus faible que le nombre de modes attendu.

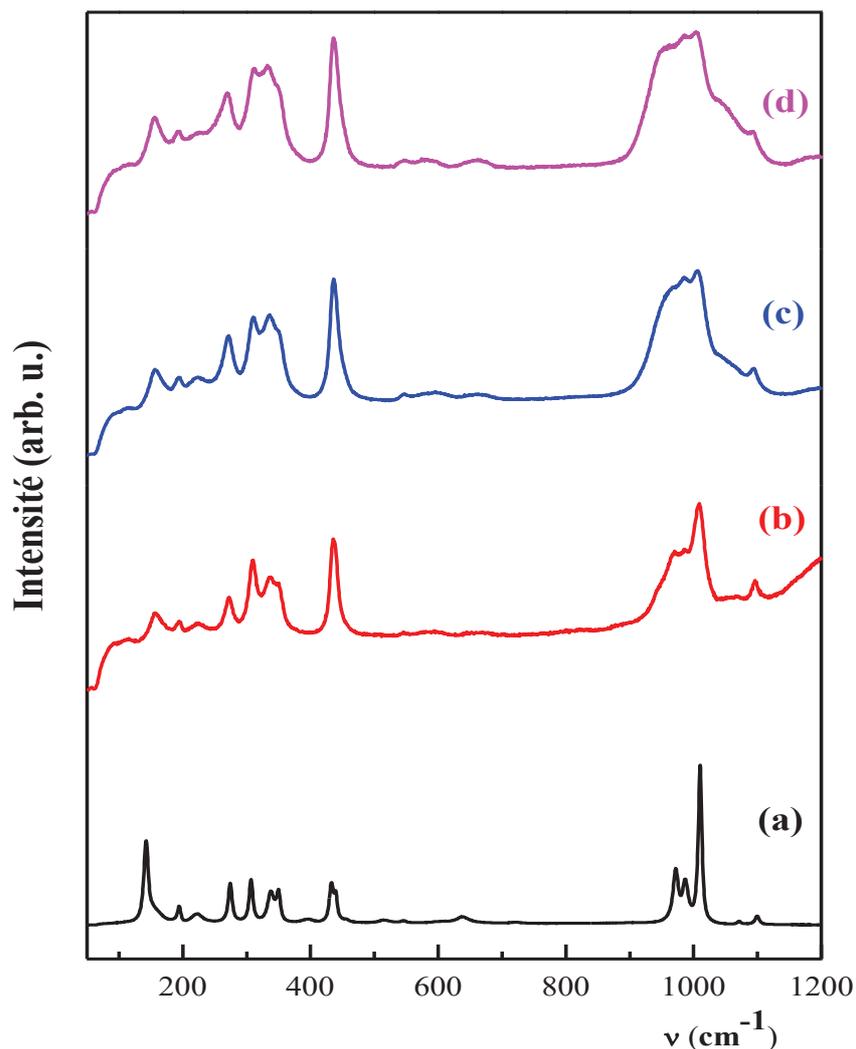
Les valeurs des fréquences sont liées aux forces de liaisons et aux masses des atomes impliqués. Ainsi, les fréquences des modes internes sont attendues autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_1$  et  $\nu_3$  et vers  $400\text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_2$  et  $\nu_4$  alors que les modes externes ont des fréquences inférieures à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences obtenues à partir du spectre Raman de la figure II.19 sont reportées dans le Tableau II.10 ainsi que les modes attribués sur la base des données publiées. Le spectre Raman que nous avons obtenu montre l'existence de 5 bandes (14-18) assez bien résolues autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  dont une bande très intense de fréquence  $1010\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être attribuées aux modes de vibrations internes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  des liaisons P-O. Les bandes 9-12 situées dans l'intervalle  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  sont moins bien définies (faible intensité et recouvrement) et ont été attribuées aux modes de vibrations internes  $\nu_2$  et  $\nu_4$  des angles O-P-O. Enfin, les bandes 1-8 situées dans le domaine des fréquences inférieures à  $400\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées à différents modes de vibrations externes.

NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Dans ce travail ν (cm <sup>-1</sup> )		NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [12] ν (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1	143*		Impureté TiO <sub>2</sub>
2	195	194	translation + rotation PO <sub>4</sub>
3	223		translation + rotation PO <sub>4</sub>
4	274	273	translation Ti <sup>4+</sup>
5	307	306	translation + rotation PO <sub>4</sub>
6	338	336	
7	350	348	vibration Ti-O
8	396*		Impureté TiO <sub>2</sub>
9	433	432	ν <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
10	439		ν <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
11	516		
12	548	550	ν <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> )
13	639		Impureté TiO <sub>2</sub>
14	972	972	ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
15	987	986	ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
16	1010	1009	ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
17	1070		ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
18	1099	1098	ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

**Tableau II.10.** Attribution des fréquences Raman (cm<sup>-1</sup>) observées dans ce travail pour la phase NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et celles obtenues par [12].

#### II.2.2.2.2. Interprétation des spectres Raman de Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec x= 0,25 ; 0,5 et 1

La Figure II.10 montre la superposition des spectres Raman des composés Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec x = 0; 0,25; 0,5 et 1. Les fréquences obtenues à partir de ces spectres et leur attribution basée sur l'analyse du spectre de NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sont reportées dans le Tableau II.11.



**Figure II.10.** Spectres Raman de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x=0$  (a), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d).

Les spectres Raman des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  sont globalement similaires pour les 3 compositions étudiées. La comparaison avec le spectre Raman de la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  montre un élargissement global des bandes et un faible décalage de certaines fréquences. L'élargissement des bandes est principalement dû au désordre structural associé à la substitution du titane par le fer. En effet cette substitution modifie :

- la masse du cation qui augmente (Ti : 47,9 g et Fe : 55,9 g) ;
- les longueurs de liaisons qui augmentent :  $d(\text{Ti-O}) \sim 1,95 \text{ \AA}$  et  $d(\text{Fe-O}) \sim 2,00 \text{ \AA}$  ;
- la distribution des longueurs de liaisons et des angles associés aux liaisons M-O (M = Ti, Fe).

De même, l'augmentation du nombre de sodium modifie l'environnement structural autour des sites M(2). Si l'élargissement des bandes est clairement observé, les variations de fréquence sont faibles et peu significatives en raison de la faible résolution de certains pics qui rend les mesures imprécises. La substitution du titane par le fer devrait entraîner une diminution des fréquences de vibration associées aux liaisons M-O (M = Ti, Fe) puisque la masse moyenne de M augmente et la force de liaison diminue. Cependant, ces variations ne sont pas clairement identifiées dans les spectres expérimentaux (cf. mode 4).

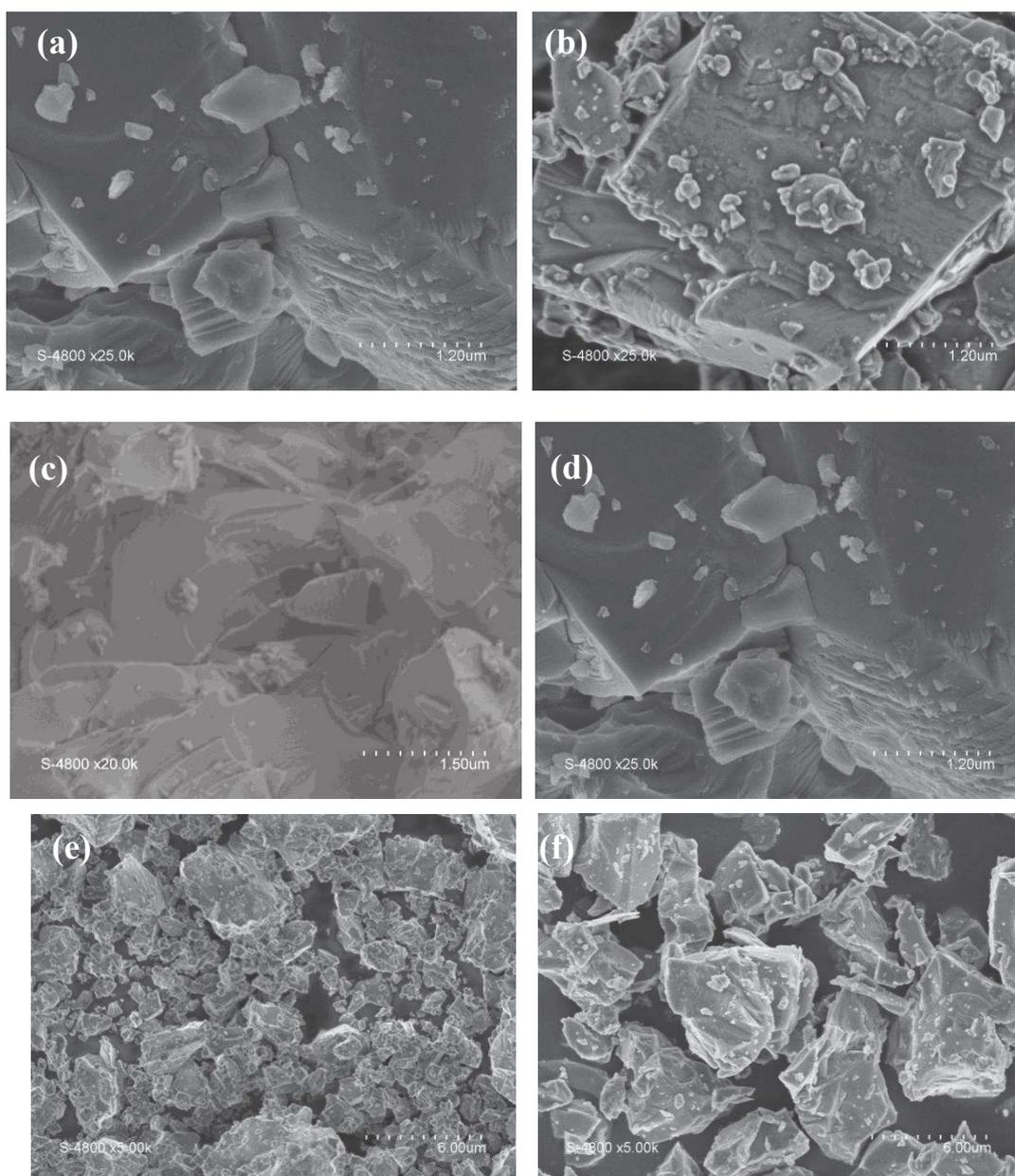
Correspondance NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	x = 0,25 ν (cm <sup>-1</sup> )	x = 0,5 ν (cm <sup>-1</sup> )	x = 1 ν (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
	156	158	158	
2	195	194	194	translation + rotation PO <sub>4</sub>
3	222	226	223	translation + rotation PO <sub>4</sub>
4	273	272	271	translation Ti <sup>4+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
5	310	311	312	translation + rotation PO <sub>4</sub>
6	338	335	335	vibration Ti-O /Fe-O
9	436	436	439	ν <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
12	547	549	551	ν <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>
	593	599	599	ν <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>
	664	670	674	ν <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>
14	966	969	970	ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
15	985	987	987	ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
16	1008	1008	1008	ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
17	1067			ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
18	1096	1094	1094	ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

**Tableau II.11.** Fréquences des modes Raman et leurs attributions pour Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec x= 0 (b), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d).

### II.2.2.3. Caractérisation morphologique et texturale

#### II.2.2.3.1. Microscopie électronique à balayage

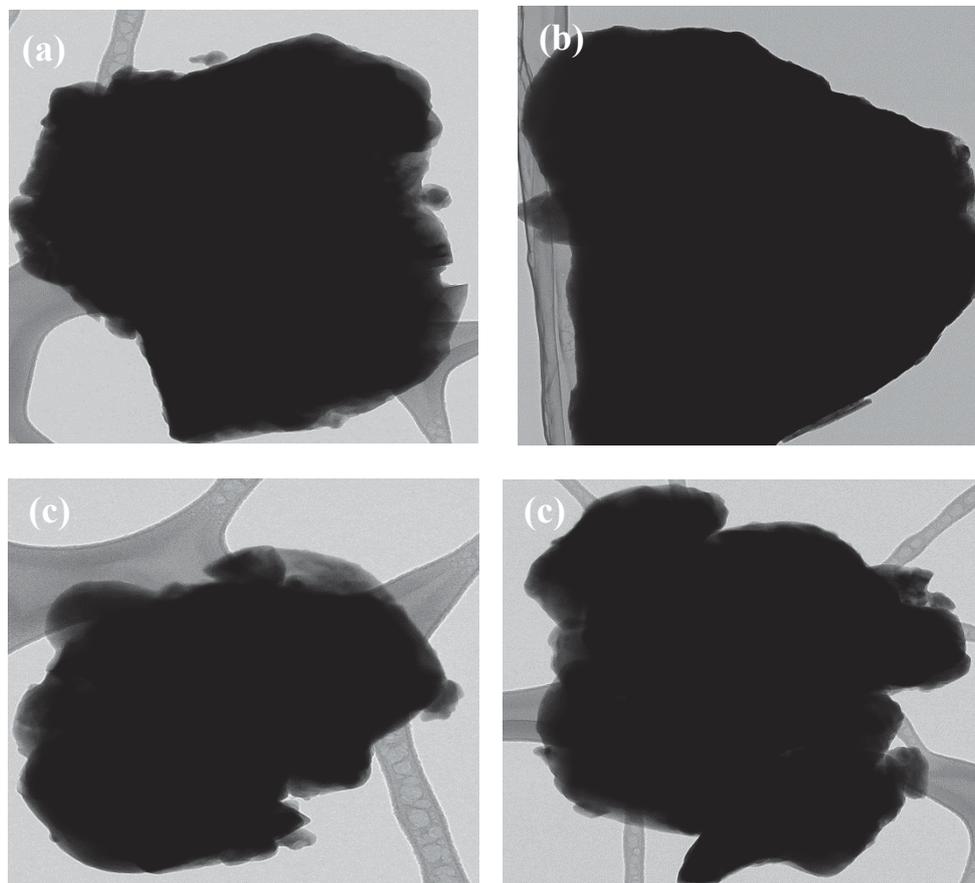
La taille des particules ainsi que leur morphologie ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour les quatre compositions  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x=0; 0,25; 0,5; 1$  (Figure II.11). Les particules sont massives (pas de porosité visible), de formes variées, ne présentant pas de surfaces caractéristiques ou de macles. Leurs tailles sont très variables, typiquement entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ , et ne semblent pas dépendre de  $x$ .



**Figure II.11.** Clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (a)  $x = 0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. Les clichés (e) et (f) sont des agrandissements des compositions  $x = 0,5$  et 1.

### II.2.2.3.2. Microscopie électronique à transmission

La Figure II.12 montre des images de microscopie électronique en transmission (MET) d'une particule d'environ 2  $\mu\text{m}$  pour les quatre composés  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x=0; 0,25; 0,5; 1$ . Il n'y a pas de différences significatives entre les 4 compositions et ces clichés serviront de références pour analyser l'effet de la pyrolyse présenté dans la partie II.3.



**Figure II.12.** Clichés de microscopie électronique en transmission des matériaux  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec (a)  $x = 0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1.

### II.2.2.3.3. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des matériaux  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x = 0; 0,25; 0,5; 1$  ont été mesurées à partir des isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) détaillée dans l'annexe C.4. Les valeurs des surfaces spécifiques sont similaires pour les quatre compositions et de l'ordre de  $0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est faible, en accord avec la morphologie des particules observée par MEB. La taille micrométrique et la faible porosité des particules synthétisées ne sont donc pas favorables à

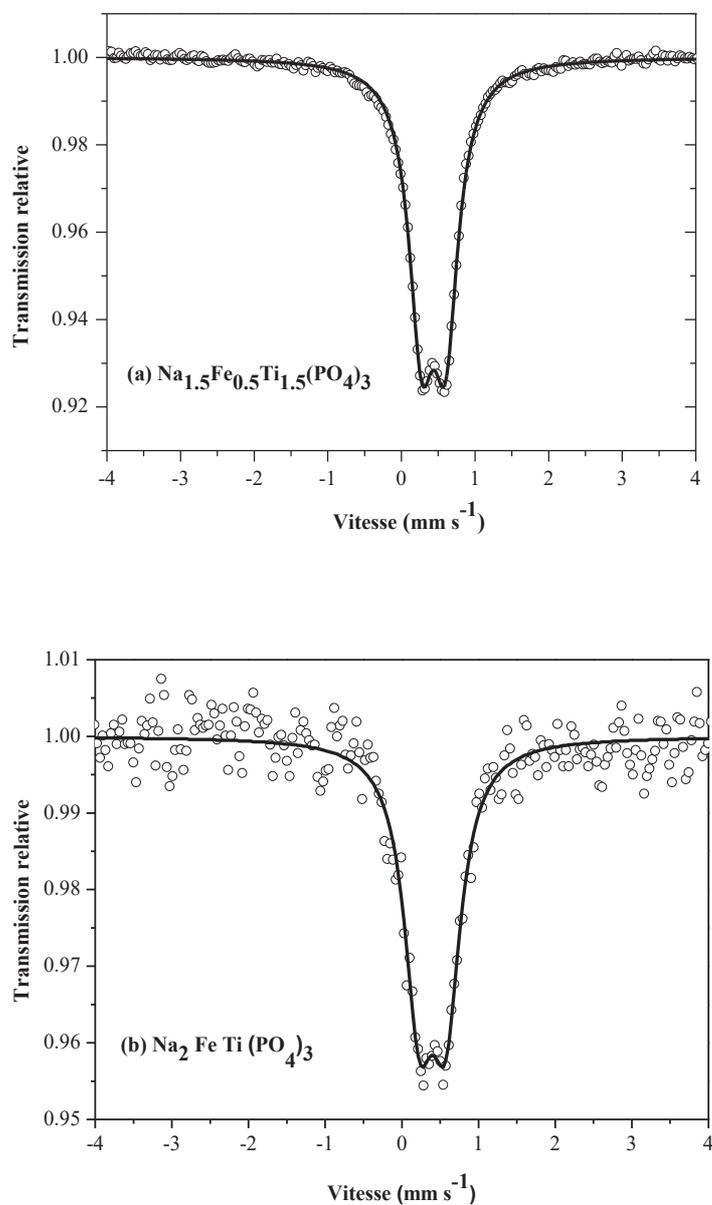
une bonne imprégnation par l'électrolyte qui est nécessaire aux processus d'insertion/désinsertion des ions  $\text{Na}^+$ .

### II.2.3. Caractérisation du fer dans les phases $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,5$ et $1$ )

#### II.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  des phases  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  enregistrés à température ambiante sont similaires et constitués d'un doublet symétrique centré sur la vitesse  $v \approx 0,4 \text{ mm s}^{-1}$  par rapport  $\alpha\text{Fe}$  (Figure II.13). En conséquence, l'ajustement des données expérimentales a été effectué par une méthode des moindres carrés avec deux courbes Lorentziennes de même amplitude. Les valeurs des paramètres Mössbauer obtenus par cette méthode sont reportées dans le Tableau II.12. La faible largeur des raies,  $\Gamma$ , indique que l'environnement local du fer ( $\text{FeO}_6$ ) varie peu à l'intérieur des matériaux. La substitution du titane par le fer provoque un faible changement structural local, comme observé par DRX et spectrométrie Raman, qui semble assez uniforme. Les valeurs du déplacement isomérique:  $\delta \approx 0,42 \text{ mm s}^{-1}$  et de l'éclatement quadripolaire  $\Delta \approx 0,34 \text{ mm s}^{-1}$  sont caractéristiques d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin dans un octaèdre légèrement déformé  $\text{FeO}_6$ . La différence entre les valeurs des paramètres Mössbauer des deux phases est peu significative et suggère que pour  $x \leq 1$ , l'environnement local varie peu en fonction du taux de substitution.

Les valeurs des paramètres Mössbauer sont proches de celles publiées pour  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [22] mais l'éclatement quadripolaire diffère significativement de la valeur obtenue pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x = 0,8$  par Aragon *et al.* [3]:  $\delta = 0,39 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,77 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0,61 \text{ mm s}^{-1}$ . Dans ce dernier cas, le matériau synthétisé par la méthode sol-gel est constitué d'agrégats de nanoparticules de tailles inférieures à celles des particules obtenues dans ce travail. Les nanoparticules possèdent un ratio surface/volume et une densité de défauts plus élevés que les particules obtenues par voie solide. Les environnements du fer sont très variés et asymétriques, surtout au voisinage de la surface, ce qui pourrait expliquer les valeurs plus élevées de la largeur des raies et de l'éclatement quadripolaire. Notons que les valeurs expérimentales obtenues dans ce travail ont été confirmées par calcul *ab initio* des paramètres Mössbauer de la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  [9].



**Figure II.13.** Spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  de (a)  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et (b)  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  mesurés à température ambiante.

	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\chi^2$
$\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	0,437(1)	0,326(2)	0,414(4)	0,6
$\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	0,408(8)	0,349(1)	0,439(3)	1,1

**Tableau II.12.** Paramètres Mössbauer de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . Les valeurs du déplacement isomérique sont données par rapport à  $\alpha\text{Fe}$ .

### II.2.3.2. Etude des propriétés magnétiques de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

La susceptibilité magnétique,  $\chi$ , a été mesurée en fonction de la température pour la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (méthode ZFC/FC décrite en Annexe C.3) avec un champ magnétique appliqué de 100 mT (Figure II.14). Au-dessus d'environ 30 K, on observe une évolution linéaire de  $1/\chi$  caractéristique de la loi de Curie-Weiss (régime paramagnétique) :

$$\chi = C/(T-\theta) \quad (1)$$

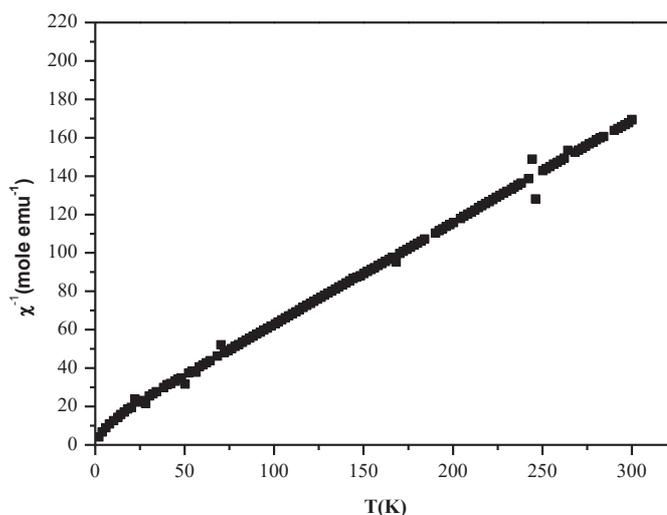
où,  $\theta$  et  $C$  représentent, respectivement, la température et la constante de Curie. L'ajustement des données expérimentales au-dessus de 30 K par une droite a permis d'évaluer la température de Curie :  $\theta \approx -8$  K. Cette valeur est proche de 0 K et diffère de celle obtenue pour  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  :  $\theta \approx -85$  K qui présente un ordre antiferromagnétique pour une température inférieure à la température de Néel  $T_N \approx 47$  K [23]. Ce résultat indique que la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ne présente pas d'ordre antiferromagnétique clairement défini, en accord avec une distribution aléatoire des atomes de fer et de titane sur les sites cristallographiques 12c et l'absence de régions homogènes ayant une forte concentration en Fe.

Le moment magnétique effectif du fer,  $\mu_{\text{eff}}$ , peut être évalué à partir de la constante de Curie par la relation :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C'}\mu_B \quad (2)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $C'$  est la constante de Curie pour une mole de fer :  $C' = C/x$  pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . La pente de la droite d'interpolation de  $\chi^{-1}(T)$  dans la région paramagnétique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  donne  $C' = 3.67$  emu K mol<sup>-1</sup> et un moment magnétique  $\mu_{\text{eff}} = 5,4$   $\mu_B$  par atome de fer. Cette valeur est en accord avec celles existant dans la littérature: 5,2-5,7  $\mu_B$  [22, 23]. Ces valeurs sont caractéristiques du  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin dans un environnement octaédrique  $\text{FeO}_6$ . La valeur obtenue dans ce travail, inférieure à la valeur de l'ion libre  $\text{Fe}^{3+}$  (5,9  $\mu_B$ ), indique que les liaisons Fe-O présentent un caractère covalent.

Les mesures magnétiques et la spectrométrie Mössbauer montrent tous deux l'existence de  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin en substitution du  $\text{Ti}^{4+}$  répartis sur l'ensemble des sites 12c. L'absence d'éclatement magnétique sur le spectre Mössbauer à température ambiante est en accord avec le caractère paramagnétique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  observé par mesure de la susceptibilité magnétique.

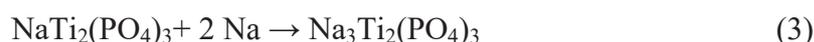


**Figure II.14.** Variations de la susceptibilité magnétique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  en fonction de la température.

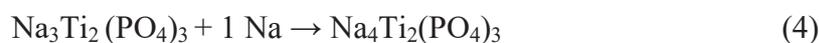
## II.2.4. Etude électrochimique

### II.2.4.1. Test électrochimique de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Le mécanisme électrochimique de la réaction d'insertion/extraction du sodium de la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  a été étudié par différents auteurs et consiste principalement en deux réactions biphasiques successives associées aux couples  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  (plateau à 2,2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ ) et  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  (plateau à 0,5 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ ). L'analyse structurale (II.2.2.1.2) a montré qu'il existe 3 sites interstitiels type M(2) par unité formulaire disponibles pour l'insertion des ions  $\text{Na}^+$ . Ainsi la première réduction  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  est complète puisqu'elle n'implique que 2 Na :



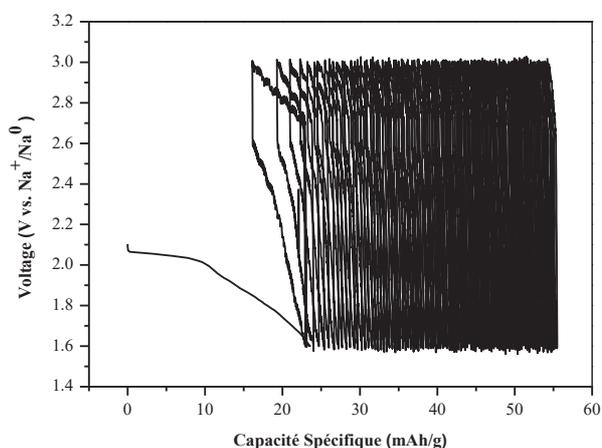
Par contre, la seconde réduction  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  est incomplète car elle est limitée à 1 Na



Le cyclage à 2,2 V est donc plus intéressant en termes de capacité spécifique et volumique et a été testé sur les matériaux synthétisés dans ce travail.

Les tests ont été effectués avec des demi-cellules électrochimiques de type pile bouton (cf. Annexe A.1.2), en mode galvanostatique, à régime constant C/10 et dans la gamme de potentiels 1,6 - 3,0 V. La limite inférieure a été fixée à 1,6 V pour éviter la décomposition de l'électrolyte qui apparaît à un potentiel plus bas, tout en restant dans l'intervalle de potentiel de la transformation  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ .

Les courbes de potentiel ont été tracées en fonction de la capacité spécifique ramenée à la masse de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure II.15). La capacité de la 1<sup>ère</sup> décharge est faible :  $23 \text{ mAh g}^{-1}$ , ce qui correspond à la réaction d'environ 0,3 Na. La courbe de potentiel est formée d'un plateau à 2,05 V puis diminue progressivement jusqu'à 1,6 V. Le plateau pourrait correspondre à la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , mais le faible nombre d'ions  $\text{Na}^+$  impliqués dans cette réaction ( $< 0,1$ ) indique que la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ainsi synthétisée accommode très peu de sodium, sans doute en raison de la morphologie, de la taille des particules et de la faible conductivité électronique de l'électrode. Les cycles suivants s'effectuent à un potentiel moyen de 2,8 V avec une polarisation très élevée qui traduit une forte résistance de l'électrode. La perte de capacité au premier cycle est élevée ( $15 \text{ mAh g}^{-1}$ ) par rapport à la capacité de décharge conduisant à une capacité en charge inférieure à  $10 \text{ mAh g}^{-1}$ . Cette valeur est liée à la valeur supérieure de la fenêtre de potentiel (3 V) en raison de la forte polarisation. La courbe de 2<sup>ème</sup> décharge est très différente de la 1<sup>ère</sup> décharge puisqu'elle ne présente plus de plateau. La quantité de  $\text{Na}^+$  insérés est très faible. La capacité des charges et décharges subséquentes reste inférieure à  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  et décroît rapidement en fonction du nombre de cycles. Ce matériau ne présente donc pas des caractéristiques intéressantes pour des applications électrochimiques.

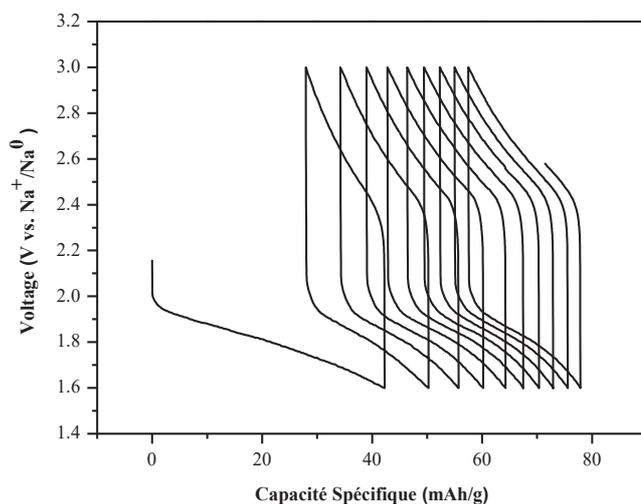


**Figure II.15.** Courbes de charge/décharge de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dans la gamme de potentiels 1,6 – 3,0 V en mode galvanostatique (C/10).

### II.2.4.2. Test électrochimique de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Les variations de potentiel de la demi-cellule  $\text{Na}/\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  sont différentes de celles utilisant  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  comme matériau actif, en particulier pendant la décharge

(Figure II.16). La capacité spécifique de la première décharge est plus élevée:  $42 \text{ mAh g}^{-1}$  mais reste très inférieure à la valeur théorique ( $128 \text{ mAh g}^{-1}$ ) et correspond à l'insertion d'environ 0,66 Na. La courbe de potentiel ne présente pas un plateau caractéristique d'une réaction biphasique mais décroît régulièrement. Le potentiel moyen (1,8 V) est inférieur à celui de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et sa valeur dépend de la limite inférieure imposée pour le potentiel (1,6 V). La perte de capacité au premier cycle reste élevée ( $22 \text{ mAh g}^{-1}$ ) et la capacité de la 1<sup>ère</sup> charge n'est que de  $15 \text{ mAh g}^{-1}$ . Cependant, la capacité de la deuxième décharge ( $22 \text{ mAh g}^{-1}$ ) montre que la quantité de Na insérés est supérieure à celle extraite. On retrouve ce phénomène en cours de cyclage et on a donc une perte cumulée croissante de Na. Cependant, la perte par cycle diminue comme le montre le décalage décroissant des courbes de potentiel suivant l'axe des abscisses. Il pourrait s'agir de la décomposition de l'électrolyte et/ou de la croissance d'une couche SEI. Les variations de potentiel pour les décharges successives sont identiques à celles de la première décharge, ce qui suggère que les mécanismes d'insertion sont similaires et principalement basés sur la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . La polarisation est élevée (0,8 V), ce qui indique que la résistance de l'électrode est élevée. La substitution partielle du titane par le fer a donc amélioré les performances électrochimiques, sans doute en favorisant la diffusion ionique à l'intérieur de la structure NASICON. Toutefois, ces performances restent faibles en termes de capacité et de polarisation.



**Figure II.16.** Courbes de charge/décharge de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  dans la gamme de potentiel 1,6 - 3,0 V en mode galvanostatique (C/10).

### II.2.5. Conclusion

Nous avons pu synthétiser différentes compositions du système  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  par voie solide et montrer que la composition  $x = 0,5$  présente la plus faible quantité d'impuretés. La substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  sur le même site cristallographique a été démontrée par différentes techniques. Pour toutes les compositions, on obtient des particules polycristallines de plusieurs microns ayant une faible surface spécifique. Les performances électrochimiques sont médiocres en termes de capacité (capacité irréversible élevée au premier cycle et faible capacité réversible), de polarisation et de tenue en cyclage. Ces résultats sont à relier à la morphologie des particules et à la faible conductivité électronique des NASICON. Sous cette forme, les phases synthétisées sont donc inutilisables comme matériaux d'électrode. Une amélioration notable des performances peut être obtenue :

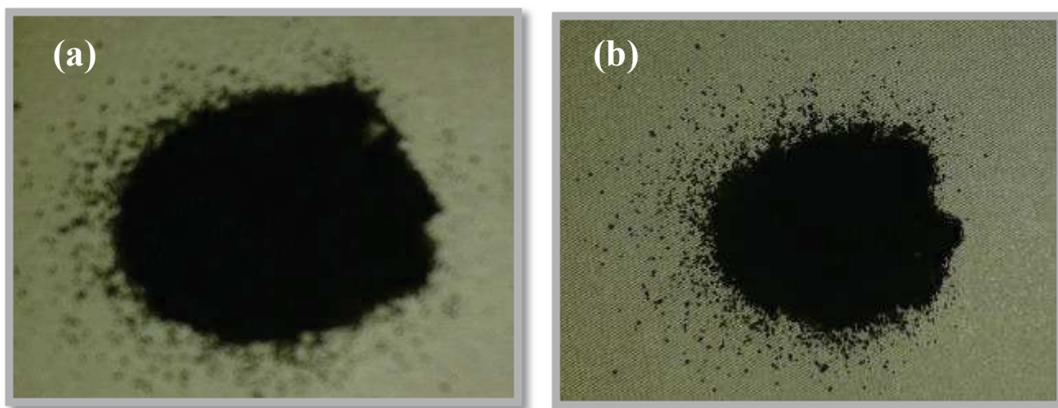
- en diminuant la taille des particules pour améliorer la conductivité ionique : diminution de la longueur de diffusion des ions  $\text{Na}^+$  et meilleure imprégnation des particules par l'électrolyte ;
- en enrobant les particules par du carbone pour améliorer la conductivité électronique : amélioration des contacts électriques entre les particules.

Pour effectuer cette transformation, nous avons soumis les matériaux décrits dans cette partie à une pyrolyse en présence d'un produit assurant l'apport en carbone : le saccharose, afin d'obtenir des matériaux composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . La partie suivante concerne l'étude de ces composites.

### II.3. Les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$ et $1$

#### II.3.1. Synthèse

Les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$  et  $1$ , ont été obtenus à partir des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , synthétisées suivant la méthode détaillée au paragraphe II.2.1, et du saccharose (15 % en masse) mélangés dans une solution d'acétone. L'ensemble est broyé dans un mortier en agate jusqu'à évaporation de l'acétone. Environ 2 g du mélange obtenu est placé dans une nacelle en alumine et chauffé à  $500^\circ\text{C}$  pendant 6 h sous un flux d'argon. Après refroidissement naturel, la poudre obtenue est de couleur noire, quelle que soit la teneur en fer, ce qui indique que le saccharose a été transformé en carbone (Figure II.17).

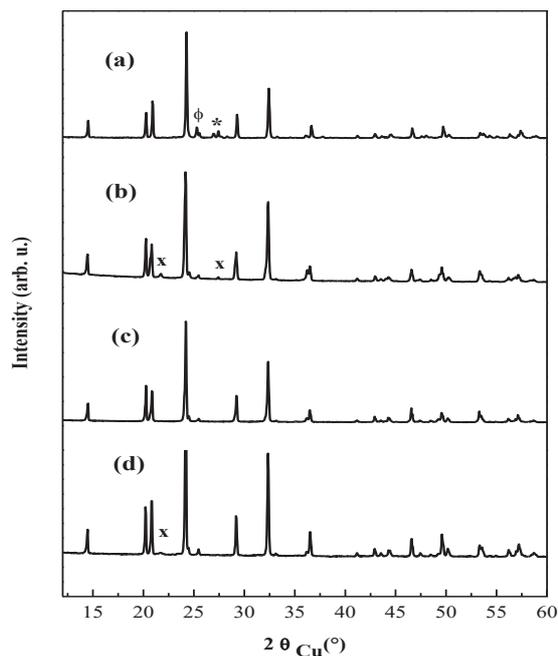


**Figure II.17.** Echantillons de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec (a)  $x = 0$  et (b)  $x = 0,5$  obtenus par pyrolyse des phases NASICON avec le saccharose.

#### II.3.2. Etude structurale et texturale

##### II.3.2.1. Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des matériaux composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$  et  $1$  sont similaires à ceux obtenus pour les matériaux avant pyrolyse (Figure II.18). Il n'y a pas de pics supplémentaires et les déplacements des raies sont insignifiants. On observe donc les mêmes impuretés cristallines :  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutile et  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en quantités similaires (Tableau II.13). La pyrolyse n'a donc pas modifié significativement la composition des phases cristallines.



**Figure II.18.** Diffractogrammes des rayons X des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec (a)  $x=0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. Les raies associées à la phase  $\text{TiO}_2$  anatase ( $\phi$ ),  $\text{TiO}_2$  rutile ( $*$ ) et  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x$ ) montrent la présence d'impuretés sauf pour  $x = 0,5$ .

x	0	0,25	0,5	1
% $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	89	96	100	98
% $\text{TiO}_2$ anatase	7	0	0	0
% $\text{TiO}_2$ rutile	4	0	0	0
% $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0	4	0	2

**Tableau II.13.** Comparaison des teneurs en impuretés observées par DRX pour les composés  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction de  $x$ .

Comme lors de l'analyse Rietveld des matériaux  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , toutes les positions des raies de la phase majoritaire ont été identifiées et indexées dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R-3c$  pour chaque composition. Les paramètres de maille ont tout d'abord été déterminés par la méthode de Le Bail puis l'ensemble des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld suivant la même procédure que celle décrite au paragraphe II.2.2.1.2. Les valeurs obtenues pour le meilleur accord avec les diffractogrammes expérimentaux sont reportées dans les tableaux II.14-II.17.

<p><b>Groupe d'espace : <math>R-3c</math></b>  <math>a = 8,482(5) \text{ \AA}</math>  <math>c = 21,799(1) \text{ \AA}</math>  <math>V = 452,5 \text{ \AA}^3</math></p>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	B ( $\text{\AA}^2$ )
Na(1)	6b	0	0	0	0,9895(1)	1,285(1)
Ti(1)	12c	0	0	0,1446(8)	2*	2,775(3)
P(1)	18e	0,2888(7)	0	$\frac{1}{4}$	3*	1,889(5)
O(1)	36f	0,1725(1)	0,9780(9)	0,1898(6)	6*	0,2884(1) **
O(2)	36f	0,1952(8)	0,1662(6)	0,0876(3)	6*	0,2884(1) **
<p>Paramètres de Profil:  <math>X = 0,0029 (1)</math>  <math>U = 0,07611(4)</math>  <math>V = -0,0509(4)</math>  <math>W = 0,01779(7)</math></p>						
<p>Facteurs d'accord:  <math>R_p = 10,2 \%</math>; <math>R_{wp} = 14,7 \%</math>; <math>R_B = 4,05\%</math>            *valeurs fixées            ** valeurs contraintes à être égales</p>						

**Tableau II.14.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

<p><b>Groupe d'espace : R-3c</b>  <math>a = 8,500(9) \text{ \AA}</math>  <math>c = 21,796(6) \text{ \AA}</math>  <math>V = 454,1(3) \text{ \AA}^3</math></p>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Na(1)	6b	0	0	0	0,9895(6)	4,008(1)
Na(2)	18e	0,6238(1)	0	¼	0,2605(7)	2,922(3)
Ti(1)	12c	0	0	0,1460(9)	1,5*	2,367(4) **
Fe(1)	12c	0	0	0,1460(9)	0,25*	2,367(4) **
P(1)	18e	0,2887(1)	0	¼	3*	1,607(6)
O(1)	36f	0,1788(1)	0,9690(1)	0,1919(3)	6*	0,281(7) **
O(2)	36f	0,1967(4)	0,1649(9)	0,0850(1)	6*	0,281(7) **
<p>Paramètres de Profil:  <math>X = 0,0029 (1)</math>  <math>U = 0,06440(9)</math>  <math>V = -0,03668(1)</math>  <math>W = 0,02211(2)</math></p>						
<p>Facteurs d'accord:  <math>R_p: 24 \%</math>; <math>R_{wp} = 24,5 \%</math>; <math>R_B = 11,8 \%</math>            *valeurs fixées            ** valeurs contraintes à être égales</p>						

**Tableau II.15.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord de  $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3\text{C}$ .

<p><b>Groupe d'espace : <i>R-3c</i></b>  <math>a = 8,520(9) \text{ \AA}</math>  <math>c = 21,793(9) \text{ \AA}</math>  <math>V = 456,7(5) \text{ \AA}^3</math></p>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Na(1)	6b	0	0	0	0,9809(1)	4,130(6)
Na(2)	18e	0,6398(3)	0	¼	0,5190(9)	2,870(1)
Ti(1)	12c	0	0	0,1440(7)	1,5*	1,892(1) **
Fe(1)	12c	0	0	0,1440(7)	0,5*	1,892(1) **
P(1)	18e	0,2879(3)	0	¼	3*	1,904(2)
O(1)	36f	0,1750(1)	0,9756(8)	0,1934(1)	6*	0,219(3) **
O(2)	36f	0,1981(5)	0,1665(9)	0,0884(3)	6*	0,219(3) **
<p>Paramètres de Profil:</p> <p><math>X = 0,00293(4)</math>  <math>U = 0,05463(4)</math>  <math>V = -0,03155(1)</math>  <math>W = 0,02103(8)</math></p>						
<p>Facteurs d'accord:</p> <p><math>R_p = 16 \%</math>; <math>R_{wp} = 16,3 \%</math>; <math>R_B = 6,72 \%</math></p> <p>*valeurs fixées  ** valeurs contraintes à être égales</p>						

**Tableau II.16.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

<p><b>Groupe d'espace : R-3c</b>  a = 8,600(1) Å  c = 21,720(7)Å  V= 463,5(1) Å<sup>3</sup></p>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Na(1)	6b	0	0	0	0,9895(5)	5,505(1)
Na(2)	18e	0,6435(1)	0	¼	0,9809(7)	3,769(9)
Ti(1)	12c	0	0	0,1458(6)	1 *	1,735(1)**
Fe(1)	12c	0	0	0,1458(6)	1 *	1,735(1)**
P(1)	18e	0,2913(3)	0	¼	3 *	1,460(4)
O(1)	36f	0,1778(9)	0,9766(9)	0,1929(5)	6 *	0,297(1)**
O(2)	36f	0,1970(5)	0,1732(5)	0,0870(7)	6 *	0,297(1)**
<p>Paramètres de Profil:  X = 0,0029(1)  U = 0,04457(9)  V = -0,01357(4)  W = 0,046113</p>						
<p>Facteurs d'accord:  R<sub>p</sub> = 12%; R<sub>wp</sub> =16,4 %; R<sub>B</sub> = 5,9 %  *valeurs fixées  ** valeurs contraintes à être égales</p>						

**Tableau II.17.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord de Na<sub>2</sub>FeTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

Les différences entre les paramètres de maille des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  sont inférieures à  $0,01 \text{ \AA}$ , ce qui est négligeable car du même ordre de grandeur que les variations des paramètres obtenus pour différentes synthèses d'une même composition.

Les différences entre les positions atomiques des phases et des composites pour  $x = 0,25-1$  sont inférieures à  $10^{-3}$  sauf pour Na en positions M(2) où des écarts de  $2,10^{-2}$  sont observées en raison de la plus grande mobilité des ions  $\text{Na}^+$  sur ce site comme l'indique le facteur d'agitation thermique.

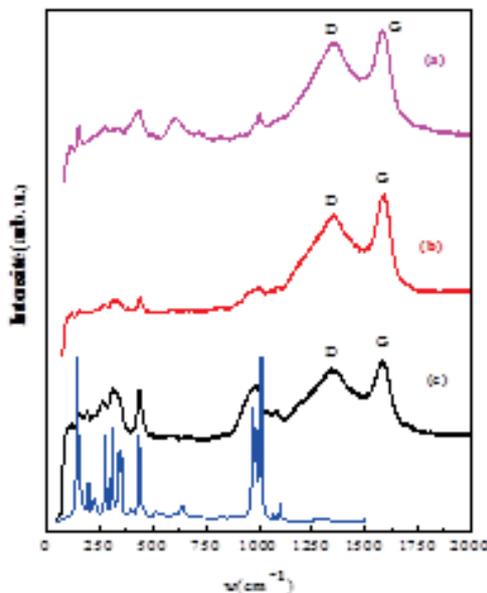
On peut donc considérer que les phases NASICON et les composites ont la même structure qui n'a pas été modifiée par la pyrolyse. Seule la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  montre des variations notables des positions atomiques, en particulier pour O(1). Ce résultat suggère une plus grande variabilité des positions atomiques de l'oxygène qui pourrait être due à l'absence de Na sur les sites M(2) et à une plus grande possibilité de relaxation atomique pour la structure ouverte de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Toutefois, ces variations restent inférieures à  $3,10^{-3}$  et seront négligées en première approximation.

Les diffractogrammes ne montrent pas d'élargissement significatif de la largeur des raies, en accord avec la comparaison des paramètres de profil. Il n'y a donc pas de diminution de la taille des domaines cohérents. La pyrolyse n'a pas modifié la qualité cristalline des particules primaires qui est essentielle à la diffusion des ions  $\text{Na}^+$ . Enfin, il n'y a pas eu apparition de nouveaux pics significatifs qui pourraient être associés à d'autres impuretés que celles observées avant la pyrolyse. La pyrolyse n'a donc pas créé d'autres impuretés cristallines ou modifié les impuretés existantes. On en déduit que le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , comme pour la phase dont il est issu, correspond à la composition la plus intéressante en termes de pureté et de qualité cristalline. Il faut enfin noter que l'absence de nouveaux pics dans les composites étudiés par rapport aux phases initiales révèle que le carbone présent est dans un état amorphe.

### II.3.2.2. Etude par spectroscopie Raman

Etant donné que l'analyse par DRX n'a pas révélé la présence du carbone, on a eu recours à la spectroscopie Raman. Les spectres Raman des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  et  $1$ ) enregistrés entre  $50-2000 \text{ cm}^{-1}$  présentent les raies caractéristiques des

phases avant pyrolyse en dessous de  $1100\text{ cm}^{-1}$  mais élargies, additionnées de deux bandes très larges et de fortes intensités à des fréquences situées entre  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$  (Figure II.19). Par comparaison avec la littérature, ces deux bandes sont attribuées aux bandes D (défaut) et G (graphite) typiques des carbones désordonnés dont l'analyse est présentée ci-dessous.

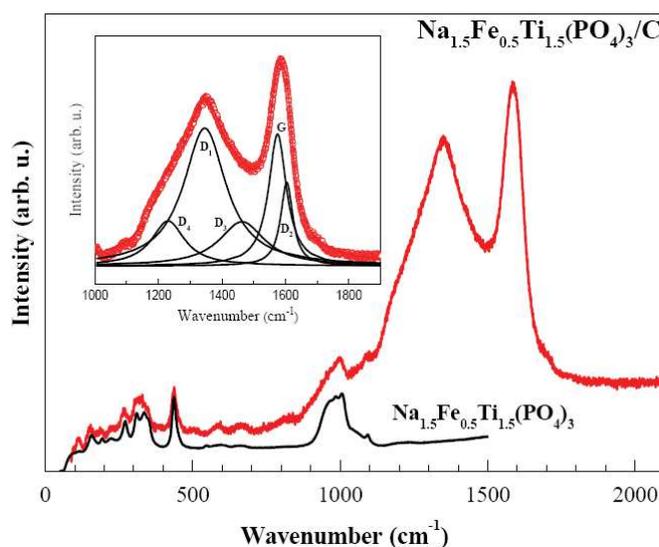


**Figure II.19.** Spectres Raman des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,5$  et (c)  $x = 1$ .

Les carbones amorphes présentent de nombreux modes de vibrations supplémentaires par rapport au graphite qui sont dus aux désordres structuraux et de composition. Toutefois, on observe dans la majorité des cas deux bandes larges vers  $1350$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  dont la forme et les intensités relatives dépendent des caractéristiques du carbone. L'analyse de ces bandes est assez complexe car elles contiennent de nombreux modes de vibrations associés aux différents environnements et enchaînement du carbone qu'il est souvent difficile de caractériser avec précision. Différentes approches ont été proposées pour extraire des informations sur la nature des phases carbonées. Elles sont basées sur une reconstruction plus ou moins complexe des deux bandes à partir de différents pics. Ces approches restent empiriques et se distinguent par le nombre (typiquement entre 2 et 5) et la forme (courbes Gaussiennes ou Lorentziennes) des pics utilisés [23]. Ces approches ne permettent pas toujours d'interpréter les données expérimentales de la même façon et peuvent conduire à des résultats différents, par exemple pour les proportions ou les caractéristiques des différents carbones : graphitique, défauts  $\text{sp}^3$ , etc.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi l'approche de Sadezki *et al* [24] qui fournit des informations détaillées en raison de l'ajustement de 5 pics sur les données expérimentales et d'une série de références publiées par ces auteurs. Ces 5 pics sont associés aux modes de vibration du graphite cristallin (G), du graphite désordonné (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>4</sub>) et du carbone amorphe (D<sub>3</sub>).

Comme les spectres Raman des différents composites Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C montrent des bandes du carbone similaires, l'analyse est présentée pour la composition x = 0,5 (Figure II.20). On extrait tout d'abord les bandes du carbone en limitant l'analyse entre 1000 et 1850 cm<sup>-1</sup> et en retirant le fond continu obtenu par interpolation d'une droite ajustée sur les points autour de 1100 et 1900 cm<sup>-1</sup>. On effectue ensuite un ajustement de 5 courbes Lorentziennes par la méthode des moindres carrés en limitant les variations des paramètres d'ajustement pour éviter de converger vers des solutions absurdes. Les fréquences et les contributions relatives (surfaces) des 5 modes sont reportées dans le Tableau II.18.



**Figure II.20.** Spectres Raman de Na<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (trait noir), de Na<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (trait rouge), et déconvolution des bandes D et G.

	D1	D2	D3	D4	G
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	1346	1575	1464	1231	1604
Surface relative/G	2,47	0,43	0,84	0,63	1

**Tableau II.18.** Fréquences et contributions relatives des modes Raman du carbone pour le composite Na<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

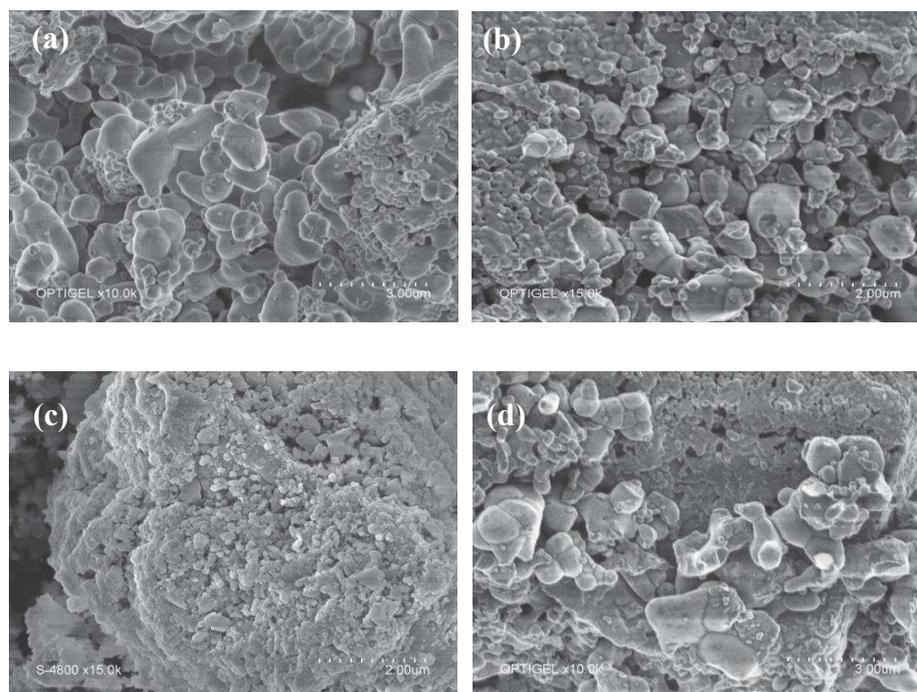
Comme l'ont montré Sadezki *et al*, il est difficile d'établir une corrélation entre les valeurs des contributions relatives et les informations structurales [24]. Toutefois, le rapport entre les surfaces de  $D_1 + D_4$  et  $G + D_2$  ( $\sim 2,2$ ) est similaire aux valeurs obtenues pour différents noirs de carbone par ces auteurs et pour les enrobages carbone des nanoparticules de  $\text{LiFePO}_4$  [25-26]. On notera la largeur importante du pic  $D_1$  qui indique un degré de graphitisation plus faible que celui des noirs de carbone fortement graphitiques, pris comme référence. Toutefois, la présence du pic  $G$  confirme bien l'existence d'une phase carbonée conductrice électronique.

### II.3.2.3. Caractérisation morphologique et texturale

#### II.3.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La comparaison entre les clichés obtenus pour les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (Figure II.11) et les composites correspondants  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  et  $1$ ) (Figure II.21) montrent une nette diminution de la taille des particules et un changement important de la texture. Les composites sont constitués d'agglomérats de particules submicrométriques. Les surfaces de ces particules ne sont plus anguleuses mais présentent des formes arrondies. Ainsi, la réaction de pyrolyse a diminué la taille des particules et a créé de la porosité comme l'ont confirmé les mesures BET qui donnent une surface spécifique d'environ  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , soit deux ordres de grandeur plus élevés qu'avant la pyrolyse. Cet effet a déjà été observé précédemment pour des matériaux similaires comme les composites à base d'oxyphosphate :  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  [27]. Ceux-ci ont été obtenus par la réaction de  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  avec différentes sources de carbone comme le glucose ou le saccharose, et se présentent sous la forme d'agglomérations de particules primaires de taille submicrométrique.

L'augmentation de la surface spécifique est essentielle pour améliorer les performances électrochimiques. Elle améliore l'imprégnation des particules par l'électrolyte qui se traduit par une meilleure accessibilité aux ions  $\text{Na}^+$  qui peuvent diffuser dans les particules en plus grand nombre. La diminution de taille des particules réduit la longueur des chemins de diffusion des ions  $\text{Na}^+$ . Ces deux caractéristiques permettent d'augmenter la puissance de l'accumulateur électrochimique.

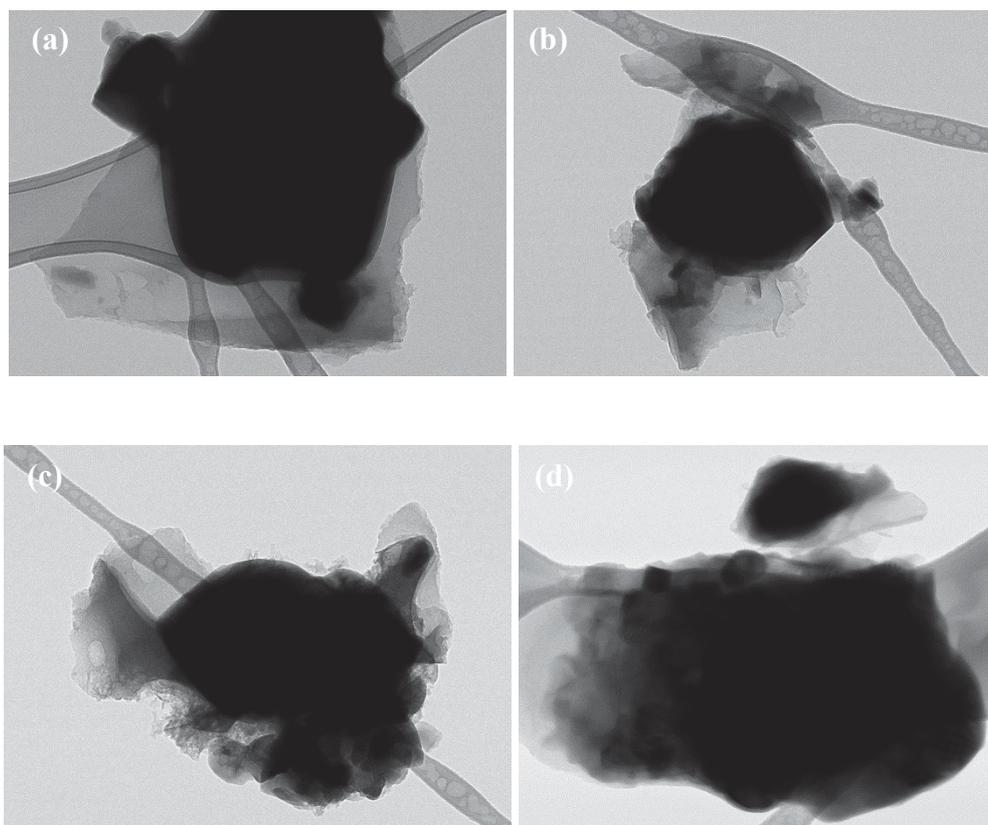


**Figure II.21.** Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les 4 composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0$  (a), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d).

### II.3.2.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés MET obtenus pour les quatre composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$  et 1 confirment la diminution de taille des particules par rapport aux phases non pyrolysées (Figure II.22). Cependant, on observe surtout des régions plus claires autour des particules qui n'étaient pas visibles pour les phases avant pyrolyse (Figure II.12) et qui peuvent être attribuées au carbone. Ces régions ne sont confinées que sur la surface des particules et ne constituent pas un enrobage de quelques monocouches mais sont assez étendues autour des particules. Cette observation suggère que la réaction de pyrolyse a produit une quantité assez élevée de carbone. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que la fraction massique de carbonées d'environ 2%.

Ces résultats confirment donc la présence de carbone en surface mais aussi autour des particules. Comme la spectrométrie Raman indique qu'il s'agit de carbone partiellement graphitique, cet enrobage permet d'améliorer la percolation électronique au sein du composite.

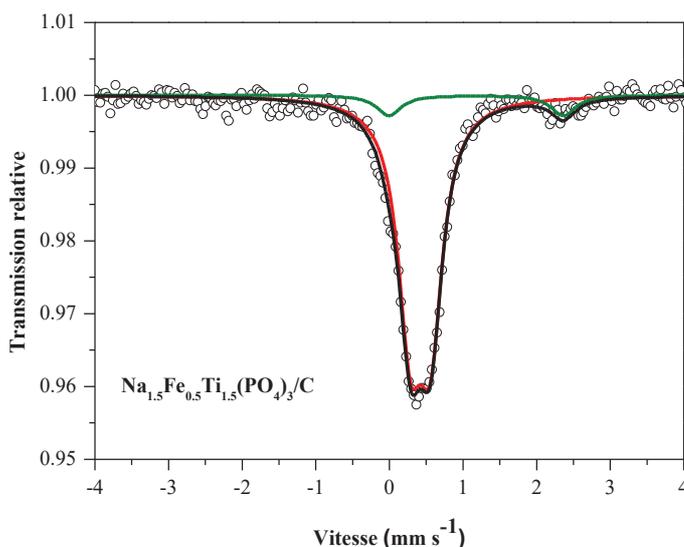


**Figure II.22.** Clichés de microscopie électronique en transmission obtenus pour les 4 composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0$  (a), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d).

### II.3.3. Caractérisation du fer

#### II.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les résultats présentés dans la partie II.3.3 montrent que la pyrolyse n'a pas modifié profondément la structure des phases NASICON mais surtout leur texture. Pour analyser les possibles changements autour du fer, des mesures de spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et de susceptibilité magnétique ont été effectuées. Le spectre Mössbauer du composite  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  est constitué d'une raie principale à environ  $0,42 \text{ mm s}^{-1}$ , similaire à celle de  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  et d'un pic supplémentaire de faible intensité à environ  $2,4 \text{ mm s}^{-1}$  (Figure II.23). Deux doublets ont été utilisés pour rendre compte de ces données expérimentales et les paramètres Mössbauer sont reportés dans le tableau II.19.



**Figure II.23.** Spectre Mössbauer de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  mesuré à température ambiante.

	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	Contribution	$\chi^2$
$\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0,420(7) 1,178(7)	0,275(5) 2,368(2)	0,400(3)* 0,400(3)*	91% 9%	0,6

\* valeurs contraintes à être égales

**Tableau II.19.** Paramètres du spectre Mössbauer du composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  mesuré à température ambiante. Les valeurs du déplacement isomérique se rapportent à  $\alpha\text{Fe}$ .

Le doublet principal représente 91% de l'absorption totale. Ses paramètres Mössbauer :  $\delta = 0,42 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,27 \text{ mm s}^{-1}$  sont proches de ceux de la phase avant pyrolyse  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et reflètent la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin. Le second doublet représente 9% de l'absorption totale et a pour paramètres Mössbauer :  $\delta = 1,18 \text{ mm s}^{-1}$  et  $\Delta = 2,37 \text{ mm s}^{-1}$ . Ces valeurs sont caractéristiques de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin qui n'est pas observé dans la phase avant pyrolyse. La configuration électronique de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin est  $3d^5\uparrow 3d^1\downarrow$  et la valeur élevée de  $\Delta$  est liée à l'anisotropie de la densité électronique autour du fer créée par les électrons  $\text{Fe } 3d\downarrow$ . Cette valeur ne reflète donc pas directement l'asymétrie structurale locale autour du fer mais l'anisotropie des électrons de valence  $3d$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et par conséquent le degré d'oxydation +2 du fer. L'origine exacte des ions  $\text{Fe}^{2+}$  n'a pu être déterminée. Il pourrait s'agir de défauts intrinsèques à la phase NASICON: atomes de fer en sites interstitiels ou en surface, lacunes d'oxygène, etc. Mais il pourrait aussi s'agir de la formation de nouvelles phases constituant des impuretés comme  $\text{Na}_x\text{FePO}_4$  qui possède des paramètres Mössbauer très

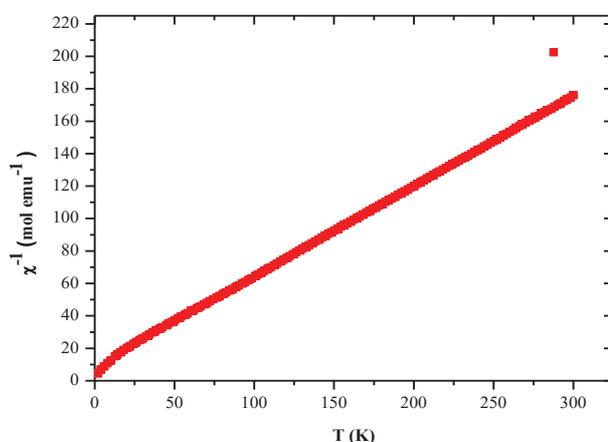
proches des valeurs obtenues dans ce travail pour  $\text{Fe}^{2+}$ . De telles impuretés, si elles existent, seraient de petites tailles et/ou mal cristallisées puisqu'elles n'ont pas été détectées par DRX.

### II.3.3.2. Etude des propriétés magnétiques

L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  est similaire à celle de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  mais avec une diminution de la constante de Curie :  $C = 3,57 \text{ emu K mol}^{-1}$  et donc de la valeur du moment magnétique  $\mu_{\text{eff}} = 5,34 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  (Figure II.24). Si l'on considère, pour simplifier, que l'aimantation du composite provient uniquement de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  détecté par spectrométrie Mössbauer, la loi de Curie-Weiss pour le composite dans le régime paramagnétique peut être s'écrire:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = 0.91 \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{T - \theta_{\text{Fe}^{3+}}} + 0.09 \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{T - \theta_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (5)$$

où  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  ( $C_{\text{Fe}^{2+}}$ ) et  $\theta_{\text{Fe}^{3+}}$  ( $\theta_{\text{Fe}^{2+}}$ ) sont respectivement la constante et la température de Curie de la phase NASICON (de l'impureté  $\text{Fe}^{2+}$ ). Comme les valeurs des températures de Curie de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sont proches, nous avons considéré, pour simplifier, que  $\theta = \theta_{\text{NFTP}} = \theta_{\text{Fe}^{2+}}$ , ce qui conduit à  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 2,56 \text{ emu K mol}^{-1}$ . Le moment magnétique a été évalué à partir de l'équation (5). La valeur obtenue :  $\mu_{\text{eff}} = 4,5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  est proche de celle du moment magnétique de spin de l'ion libre  $\text{Fe}^{2+}$  ( $4,9 \mu_{\text{B}}$ ) et confirme l'existence de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin qui est aussi observé en accord avec la spectroscopie Mössbauer. Comme pour  $\text{Fe}^{3+}$ , la valeur du moment magnétique de  $\text{Fe}^{2+}$  est inférieure à celle de l'ion libre et reflète la covalence des liaisons Fe-O.



**Figure II.24.** Variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

### II.3.4. Etude électrochimique

#### II.3.4.1. Sodiation des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0 ; 0,5 ; 1$

Les mécanismes d'insertion électrochimique du sodium dans les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0 ; 0,5$  et  $1$  ont été caractérisés par sodiation complète en demi-cellule électrochimique de type pile bouton (cf. Annexe A.1.2.). Les courbes de potentiel sont similaires pour les 3 phases et présentent chacune 3 plateaux à environ 2 V (P1), 1,2 V (P2) et 0,3 V (P3) (Figure II.25). Une analyse des mécanismes réactionnels a été proposée antérieurement pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  [7] :

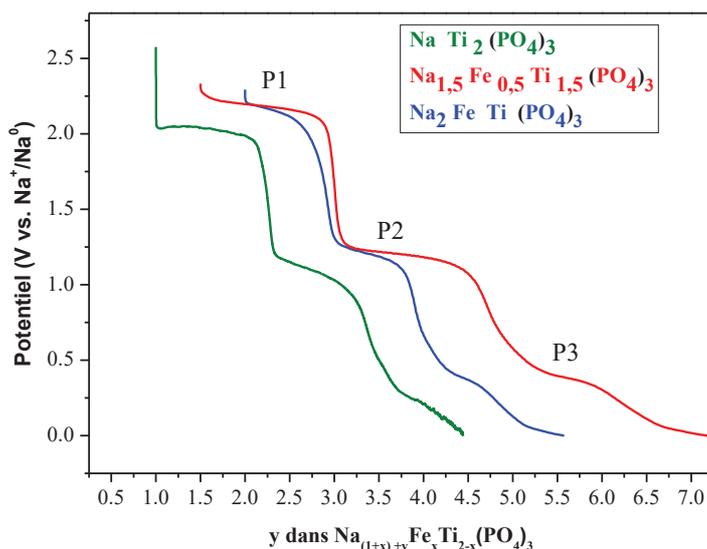
- P1 : réaction biphasique  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  associée au couple  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ;
- P2 : décomposition de l'électrolyte ;
- P3 : réaction biphasique  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_3$ ;

Les valeurs des potentiels des différents plateaux et les nombres de  $\text{Na}^+$  associés sont reportés dans le Tableau II.20. Les résultats indiqués dans ce tableau et l'analyse antérieure des mécanismes pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  permettent d'effectuer les remarques et les hypothèses suivantes:

- Les potentiels des plateaux sont systématiquement plus faibles pour  $x = 0$  que pour les 2 phases contenant du fer.
- La forme du « pseudo plateau » P1 évolue en fonction de  $x$ , ce qui traduit des mécanismes différents. Pour  $x = 1$ , il a été montré que P1 ne correspondait pas à une réaction biphasique mais à une solution solide d'insertion [2].
- Le nombre de  $\text{Na}^+$  associé à P1 est inférieur au nombre attendu pour  $x = 0$  (1,25 au lieu de 2), ce qui indique une extraction partielle du sodium. Pour  $x = 0,5$ , ce nombre augmente et suggère que la substitution Ti/Fe est bénéfique dans ce cas. Toutefois, il devient inférieur à 1 pour  $x = 1$ .
- Les valeurs du potentiel du plateau P2 sont similaires pour les trois phases. Le mécanisme associé est donc indépendant de la composition de la phase active en accord avec un mécanisme de dégradation de l'électrolyte. La pente pourrait traduire une limitation cinétique. Cependant, les nombres de  $\text{Na}^+$  impliqués varient avec un maximum pour  $x = 0,5$  ce qui indique une décomposition plus importante de l'électrolyte dans ce cas qui est sans doute liée à la morphologie des particules.
- Le plateau P3 est assez mal défini et implique un nombre de  $\text{Na}^+$  inférieur au nombre attendu (= 1 Na/unité formulaire) pour toutes les compositions, le meilleur accord étant

obtenu pour  $x = 0,5$ . Bien que ce plateau soit en principe associé à une réaction biphasique, les variations du potentiel suggèrent une limitation cinétique. Le faible nombre de sodium pourrait être lié à un nombre insuffisant de  $Ti^{3+}$  à l'intérieur de la structure résultant d'une réduction partielle de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  associée à P1, en particulier pour  $x = 0$ . Mais il pourrait aussi être lié à des difficultés d'extraction du Na en raison de la taille des particules.

La comparaison des courbes de potentiel de première sodiation des composites  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3/C$  montre donc globalement des similitudes entre les mécanismes de  $NaTi_2(PO_4)_3/C$  et des phases substituées Ti/Fe. Cependant, on observe des différences significatives entre les nombres de sodium associés à chaque plateau et un changement d'allure du plateau P1. Enfin, ces courbes de potentiel ne permettent pas de mettre clairement en évidence l'effet du fer qui sera analysé plus en détail dans le chapitre 3.



**Figure II.25.** Variations du potentiel en fonction du nombre de Na insérés dans les composites  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3/C$  avec  $x = 0 ; 0,5$  et  $1$  en régime galvanostatique (C/10).

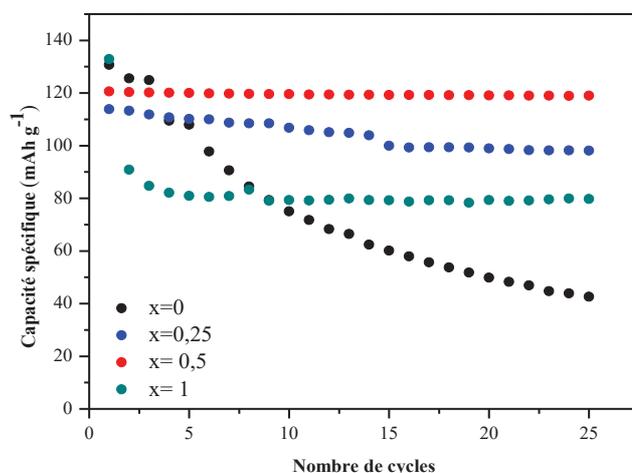
x	0	0,5	1
P1	2,09 V/1,25 Na	2,2 V/ 1,5 Na	2,18 V/ 0,93 Na
P2	1,1 V/1,0 Na	1,2 V/ 1,7 Na	1,21 V/ 0,94 Na
P3	0,28 V/0,66 Na	0,39V/0,95 Na	0,38 V/ 0,66 Na

**Tableau II.20.** Valeurs du potentiel vs  $Na^+/Na^0$  et nombres de sodium par unité formulaire associés aux plateaux P1, P2 et P3.

### II.3.4.2. Performances électrochimiques du 1<sup>er</sup> plateau P1

L'étude de la sodiation des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  du paragraphe précédent a montré que le plateau P1 était particulièrement intéressant en raison du nombre de sodium insérés et de la valeur du potentiel qui permet d'éviter la dégradation de l'électrolyte. Des tests électrochimiques ont été effectués pour les 4 phases  $x = 0$  ; 0,25 ; 0,5 et 1 dans la gamme de potentiel 1,6 - 3,0 V en mode galvanostatique avec un courant  $C/10$ .

La comparaison des capacités de décharge en fonction du nombre de cycles montre une assez bonne stabilité sauf pour le composite  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (Figure II.26). Les capacités initiales sont proches (115 - 130  $\text{mAh g}^{-1}$ ) pour les différentes compositions mais diminuent ensuite fortement pour  $x = 0$  et  $x = 1$ . Dans le premier cas ( $x = 0$ ), on a une diminution progressive pour aboutir à une capacité de 40  $\text{mAh g}^{-1}$  après 25 cycles. Cette diminution pourrait être due à une perte progressive de percolation électronique. La composition  $x = 1$  présente une forte capacité irréversible au 1<sup>er</sup> cycle (40  $\text{mAh g}^{-1}$ ) puis une stabilisation de la capacité à 80  $\text{mAh g}^{-1}$ . Des tests sur plusieurs batteries montrent que cette irréversibilité varie fortement d'un échantillon à l'autre alors que pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  on observe assez systématiquement la perte continue de capacité. Pour  $x = 0,25$  la capacité est initialement de 113  $\text{mAh g}^{-1}$ , décroît légèrement sur les 15 premiers cycles puis se stabilise à 100  $\text{mAh g}^{-1}$ . Enfin, les meilleurs résultats ont été obtenus pour  $x = 0,5$  avec une capacité de 120  $\text{mAh g}^{-1}$  stable sur 25 cycles (98%). Ces résultats montrent que la substitution du titane par le fer améliore significativement les performances électrochimiques et semble converger vers la composition optimale correspondant à la composition  $x = 0,5$ .



**Figure II.26.** Capacités spécifiques de décharge en fonction du nombre de cycles des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0$ ; 0,25 ; 0,5 et 1.

### II.4. Conclusion

Les phases NASICON  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ont été synthétisées par voie solide et caractérisées par différentes techniques. L'existence d'impuretés  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en faibles quantités a été mise en évidence sauf pour  $x = 0,5$ . Toutes les phases ont la même structure rhomboédrique et l'évolution des paramètres structuraux s'explique par la substitution Ti/Fe dans la structure et l'occupation des sites M(2) par les atomes de sodium. Ces résultats ont été confirmés par spectroscopie Raman. A température ambiante, ces phases sont paramagnétiques et le fer est présent sous la forme de  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin au centre d'un octaèdre  $\text{FeO}_6$  peu déformé, comme l'ont montré les mesures magnétiques et la spectroscopie Mössbauer. Le matériau se présente sous forme de particules micrométriques assez massives avec une faible surface spécifique. Les tests électrochimiques indiquent une faible insertion électrochimique du sodium et une forte polarisation qui ne permettent pas d'envisager l'utilisation de ces phases comme matériaux d'électrode.

Afin d'augmenter la porosité des particules pour une meilleure imprégnation par l'électrolyte et effectuer un enrobage de carbone pour améliorer la conductivité électronique de l'électrode, ces phases ont été pyrolysées avec du saccharose, utilisé comme source de carbone. Les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenus montrent une nette augmentation de la surface spécifique des particules, ainsi que la présence de carbone graphitique. La structure rhomboédrique des phases NASICON est conservée, mais la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques ont mis en évidence la réduction d'une faible quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les modifications morphologiques et l'enrobage par le carbone ont nettement améliorés les performances électrochimiques en particulier pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  qui montre une capacité spécifique de  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  en mode galvanostatique à C/10 avec une bonne tenue en cyclage. C'est donc ce composite qui a été retenu pour une étude plus détaillée des performances et une analyse approfondie des mécanismes réactionnels et qui seront présentées au chapitre suivant.

# Références bibliographiques du chapitre II

- [1] O. Tillement, J. Angenault, J. C. Couturier, M. Quarton, *J. Solid State Ionics*, 53–56 (1992) 391–399.
- [2] S. Patoux, G. Rousse, J. B. Leriche, C. Masquelier, *J. Chem. Mater.*, 15 (2003) 2084–2093.
- [3] M. J. Aragón, C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J. L. Tirado, *J. Power Sources*, 252 (2014) 208–213.
- [4] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [5] J. Rodriguez-Carvajal, *Congr. Int. Union of Crystallography*, Toulouse, France (1990) 127.
- [6] J. L. Rodrigo, P. Carrasco, J. Alamo, *J. Mater Res. Bull.*, 24 (1989) 611–618.
- [7] P. Senguttuvan, G. Rousse, M. E. Arroyo y de Dompablo, H. Vezin, J. M Tarascon, M. R. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 3897–3903.
- [8] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, P. Karvonen, A. I. Virtanen, J. Paasivirta, *J. Acta Chem. Scand.*, 22 1968 1822–1832.
- [9] S. Difi, I. Saadoune, M.T. Sougrati, R. Hakkou, K. Edstrom, P.E. Lippens, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 25220–25234.
- [10] [http://www.eqi.ethz.ch/fmi/xsl/eqi/eqi\\_property\\_details\\_fr.xsl?node\\_id=1524](http://www.eqi.ethz.ch/fmi/xsl/eqi/eqi_property_details_fr.xsl?node_id=1524).
- [11] H. Güler, F. Kurtulus, *J. Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 394–397.
- [12] C. E. Bamberger, G. M. Begun, O. B. Cavin, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 317–324.
- [13] O. Toshiaki, I. Fujio and F. Yoshinori, *J. of Raman Spectroscopy* 6 (1978) 321–324.
- [14] M. Cretin, P. Fabry, L. Abello, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 1149–1156.
- [15] C. M. Burba, R. Frech, *J. Solid State Ionics*. 177 (2006) 1489–1494.
- [16] G. Butt, N. Sammes, G. Tompsett, A. Smirnova, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 134 (2004) 72–79.
- [17] Y. Yue, W. Pang, *J. Mater. Res. Bull.*, 25 (1990) 841–844.
- [18] P. Tarte, A. Rulmont, and C. Merckaert-Ansay, *J. Spectrochimica Acta.* 9 (1986) 1009-1016.
- [19] I. Fately, G. William: *Infrared and Raman selection Rules for Molecular and lattice Vibration: The Correlation method*
- [20] C.M. Burba, R. Frech, *J. Solid State Ionics*, 177 (2007) 3445–3454.
- [21] R. Píkl, D. de Waal, A. Aatiq, A. El Jazouli, *J. Vibrational Spectroscopy* 16 (1998) 137–143.
- [22] D. Beltran-Porter, R. Olazcuaga, L. Fournes, F. Menil, G. Le Flem, *Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 1155–1160.
- [23] C. Greaves, P. R. Slater, M. Slaski, C. M. Muirhead, *J. Phys. B* 194–196 (1994) 199–200.
- [24] A. Sadezki, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon*. 43 (2005) 1731–1742.
- [25] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A207–A209.

[26] C. M. Julien, K. Zaghib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane, F. Gendron, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 063511–1–063511–7.

[27] K. Maher, K. Edström, I. Saadoune, T. Gustafssonb, M. Mansori, *J. Power Sources* 196 (2011) 2819–2825.

**Chapitre III : Mécanismes  
réactionnels dans les électrodes à  
base de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$**

### III.1. Introduction

La caractérisation des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $0 \leq x \leq 1$  a montré que la composition  $x=0,5$  possédait les propriétés électrochimiques les plus intéressantes. C'est donc ce composite qui a été choisi pour une étude plus approfondie des mécanismes réactionnels et des performances électrochimiques.

Bien qu'il soit possible, en principe, de comprendre les mécanismes à partir de mesures *ex situ*, certaines incertitudes persistent dans ce cas quand à la validité d'extrapoler les interprétations effectuées sur de telles mesures pour comprendre les mécanismes de la batterie en fonctionnement. En particulier pour les matériaux d'insertion comme les NASICON où la distribution des ions insérés au sein de la structure peut évoluer si l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint (effets cinétiques), les mécanismes déduits de mesures *ex situ* peuvent s'avérer inexacts. C'est pourquoi l'étude des mécanismes a été effectuée à partir de techniques *operando* avec une cellule électrochimique spécifique pour des mesures d'absorption et de réflexion d'un rayonnement X ou  $\gamma$  sur une batterie en fonctionnement (Annexe A.1.3.).

Les études *operando* s'effectuent en général sur de longues durées (2 – 20 jours) et nécessitent une mise au point souvent délicate impliquant plusieurs essais. Seuls les résultats les plus fiables sont présentés dans cette thèse. Il a ainsi été possible de caractériser l'évolution structurale de la phase NASICON en fonction du taux de sodium inséré par diffraction des rayons X (DRX), les changements des états d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et du titane par spectroscopie d'absorption X (XAS).

Cette approche multi-technique nous a permis d'élucider les mécanismes d'insertion associés au plateau de potentiel P1 à 2,2 V et qui est présentée dans la partie III.2. Les performances électrochimiques associées à ce plateau : tenue en cyclage, efficacité coulombique et tenue en régime sont reportées dans la partie III.3. Enfin, la possibilité de cycliser à bas potentiel (0,4 V), qui a été démontrée pour  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , est analysée pour le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  dans la partie III.4.

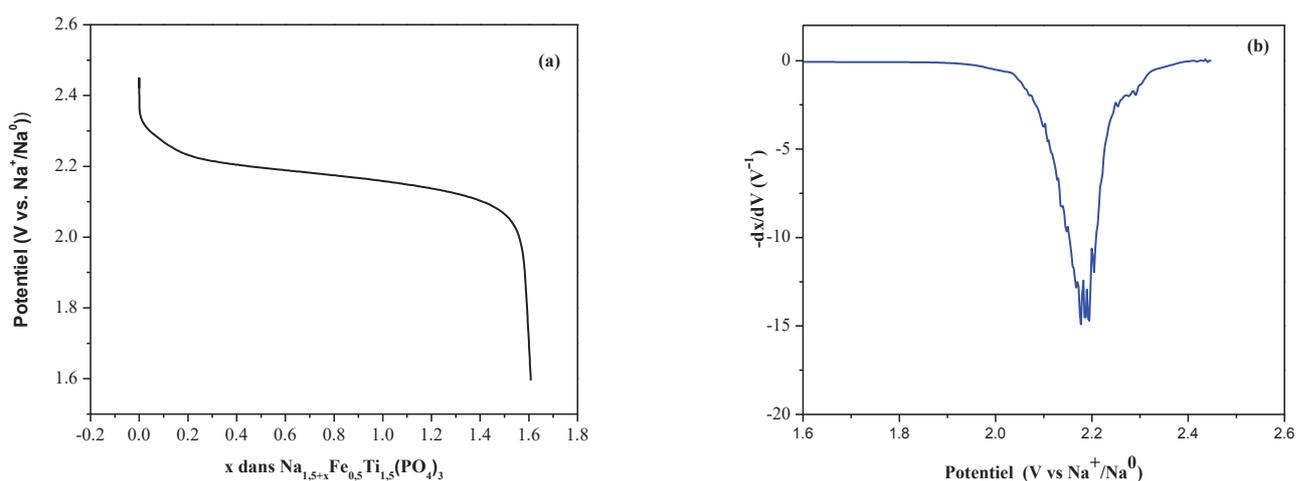
## III.2. Mécanismes réactionnels et performances associés à P1

### III.2.1. Mesures DRX *operando*

#### III.2.1.1. Variations du potentiel

La caractérisation du 1<sup>er</sup> plateau de potentiel P1 de la cellule Na//Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C a été effectuée par DRX *operando* pendant la 1<sup>ère</sup> décharge. Les mesures ont été réalisées en continu avec la cellule *in situ* en mode galvanostatique sous un régime C/15 (1 Na par unité formulaire en 15 h). Chaque diffractogramme a été enregistré en 2 h pendant l'insertion de 0,13 Na par unité formulaire.

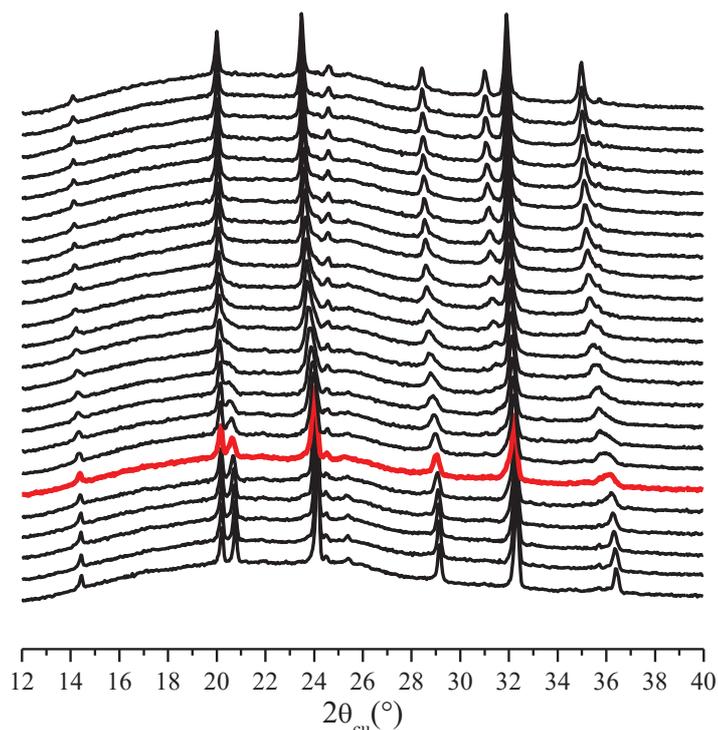
Les variations de la tension aux bornes de la cellule en fonction du nombre de Na<sup>+</sup> insérés,  $x$ , sont représentées sur la figure III.1a. On observe une diminution du potentiel de 2,5 V (circuit ouvert) à 1,6 V (valeur fixée pour les mesures) associée à l'insertion de 1,6 Na. La courbe représentant la dérivée de  $x$  par rapport au potentiel (Figure III.1b), appelée aussi capacité incrémentale, montre un pic à 2,18 V qui correspond à P1. Ce pic est large et de faible intensité, ce qui indique que P1 est un « pseudo-plateau » dont le potentiel diminue continument. On peut juste observer sur la figure III.1a un changement de pente vers 0,2 Na qui suggère que le mécanisme d'insertion ne se réduit pas à une simple réaction biphasique comme dans le cas de NaFeTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



**Figure III.1.** Variations du potentiel de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C vs Na<sup>+</sup>/Na<sup>0</sup> en fonction du nombre d'ions Na<sup>+</sup> insérés,  $x$ , pendant la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1 (a) et dérivée de  $x$  par rapport au potentiel (b).

## III.2.1.2. Evolution structurale

L'ensemble des diffractogrammes enregistrés lors de la décharge pour le 1<sup>er</sup> plateau est représenté à la figure III.2. Ces diffractogrammes montrent une évolution complexe avec la disparition et l'apparition progressives de certaines raies et le déplacement d'autres raies. Pour plus de clarté, une sélection de diffractogrammes est représentée à la figure III.3.



**Figure III.2.** Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1 de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

Le premier diffractogramme ( $x = 0$ ) est similaire à celui de la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (cf. Figure II.6) avec les mêmes raies de diffraction situées aux mêmes positions. La principale différence concerne le fond continu, particulièrement présent pour les résultats *in situ*, et qui provient de la cellule électrochimique. Ce diffractogramme est caractéristique de la phase rhomboédrique ( $R-3c$ ) et les paramètres de maille obtenus par la méthode de Le Bail ( $a = 8,52 \text{ \AA}$  et  $c = 21,76 \text{ \AA}$ ) sont similaires à ceux obtenus lors de l'étude structurale de la phase de départ ( $a = 8,52 \text{ \AA}$  et  $c = 21,79 \text{ \AA}$ ). Les autres composants de la cellule ont donc peu d'influence sur l'évaluation des paramètres structuraux.

Le diffractogramme obtenu en fin de décharge sur le plateau P1 correspond à la composition  $\text{Na}_{3,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Il est très différent du diffractogramme de la phase de

départ  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  mais ressemble à celui de  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  de structure triclinique [1]. Il a donc été affiné avec le même groupe d'espace  $P-1$  (Figure III.4). Les paramètres de maille sont similaires à ceux publiés pour  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (Tableau III.1). Les différences par rapport à la phase de départ  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  montrent les mêmes tendances que  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  par rapport à  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

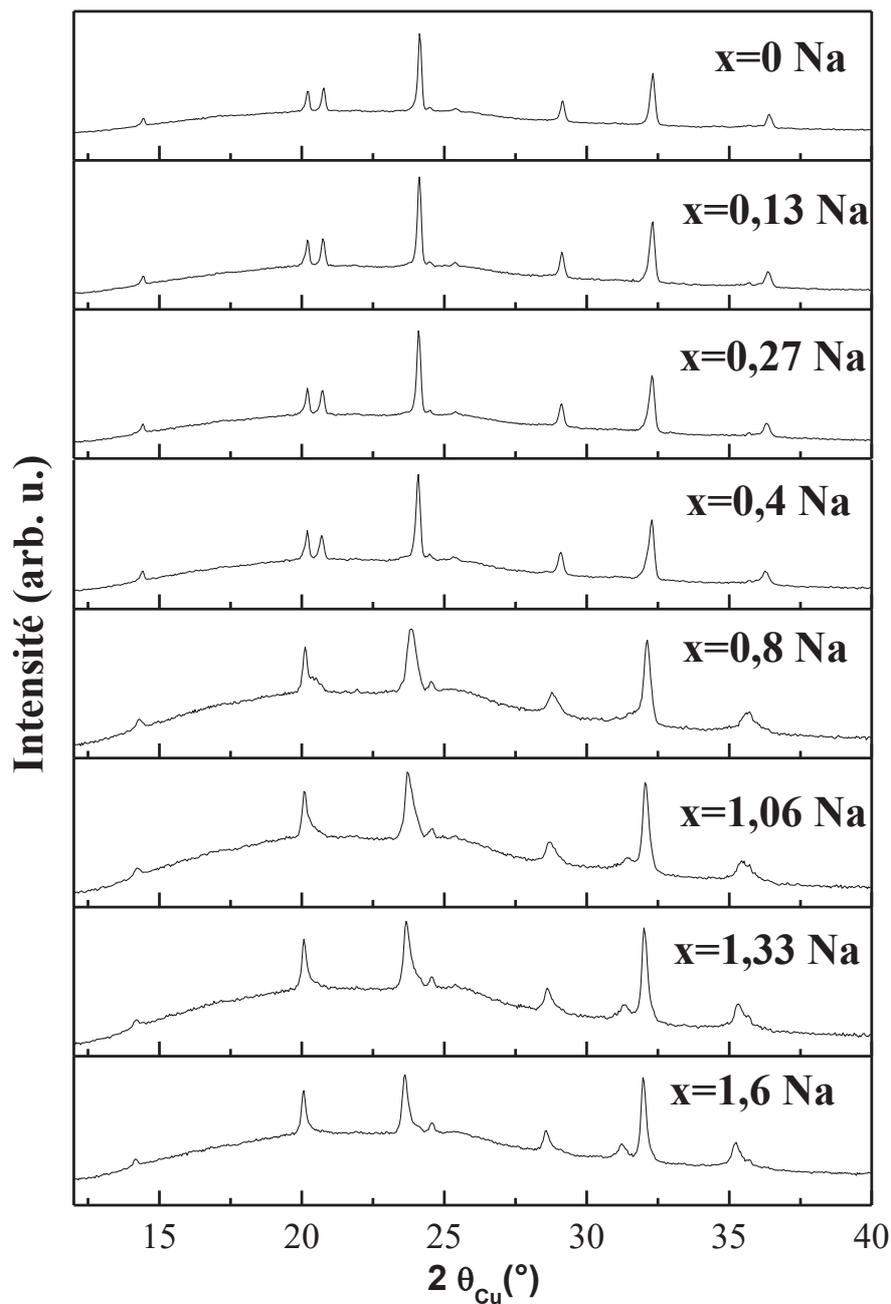
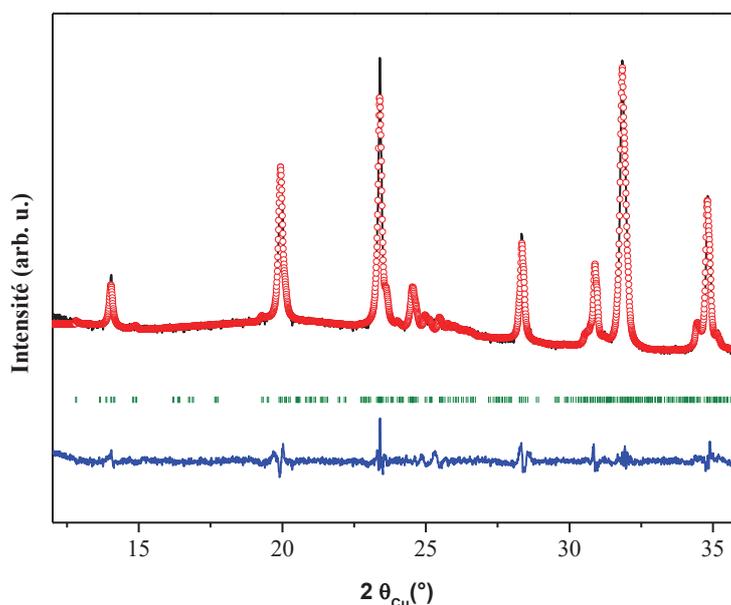


Figure III.3. Sélection des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1 de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

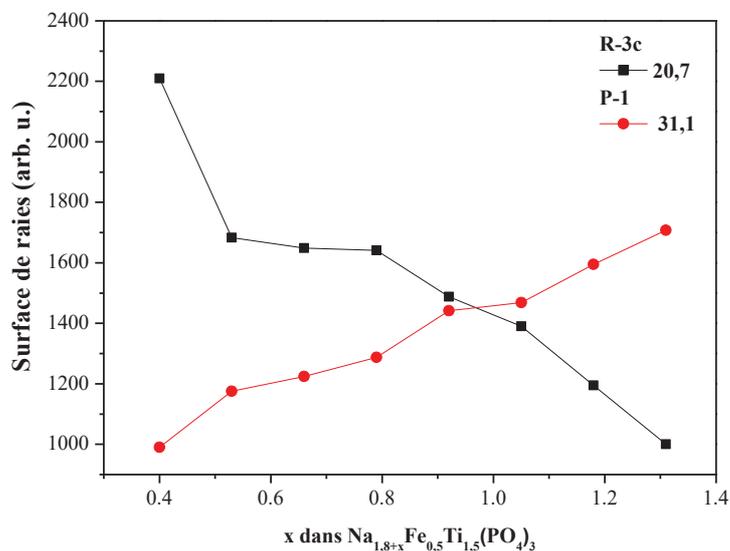
Nombre de Na insérés (x)	Groupe d'espace	Paramètres de maille					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
0 Na	<i>R-3c</i>	8,521	8,521	21,757	90	90	120
0,13 Na	<i>R-3c</i>	8,539	8,539	21,758	90	90	120
0,27Na	<i>R-3c</i>	8,547	8,547	21,753	90	90	120
0,4 Na	<i>R-3c</i>	8,574	8,574	21,746	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,755	8,929	21,652	90,15	90,19	120,45
0,8 Na	<i>R-3c</i>	8,573	8,573	21,747	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,755	8,937	21,650	90,18	90,24	120,47
1,06 Na	<i>R-3c</i>	8,571	8,571	21,769	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,738	8,904	21,641	90,13	90,22	120,47
1,33 Na	<i>R-3c</i>	8,571	8,571	21,752	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,741	8,921	21,651	90,10	90,30	120,49
1,6 Na	<i>P-1</i>	8,891	8,884	21,492	89,92	90,62	120,44

**Tableau III.1.** Paramètres de maille des phases obtenus par affinement des diffractogrammes lors de la 1<sup>ère</sup> décharge de la cellule Na//Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (Plateau P1)



**Figure III.4.** Diffractogramme de la fin de 1<sup>ère</sup> décharge du plateau P1 de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

On a vu au chapitre précédent que les atomes de sodium occupent dans  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  tous les sites interstitiels M(1) et 1/6 des sites M(2). L'insertion d'ions  $\text{Na}^+$  va donc entraîner une occupation progressive des sites M(2) et ce résultat DRX montre qu'en fin de décharge sur le plateau P1, on a un changement de phase qui ressemble à celui observé pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Toutefois, la figure III.3 montre clairement que les diffractogrammes en début de décharge (0-0,4 Na) sont similaires avec un faible déplacement des raies. Les diffractogrammes subissent ensuite des modifications progressives avec disparition de certaines raies ( $\theta = 20,7^\circ$ ) caractéristiques du groupe d'espace  $R-3c$ , et l'apparition d'autres raies ( $\theta = 23,6^\circ$  et  $31,1^\circ$ ) caractéristiques du groupe d'espace  $P-1$ . Les diffractogrammes en début de décharge indiquent que le groupe d'espace  $R-3c$  est conservé et que l'évolution des paramètres de maille obtenus par la méthode de Le Bail est caractéristique d'une solution solide (Tableau III.1). Ensuite, dans l'intervalle  $0,4 < x < 1,6$ , les diffractogrammes sont pu être affinés en considérant la phase de la fin de la solution solide ( $R-3c$ ) et celle de la fin de la décharge sur le plateau P1 ( $P-1$ ). On observe alors la diminution de la première phase au profit de la seconde en fonction de la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  insérés (Figure III.5), ce qui est un comportement caractéristique d'un domaine biphasé.



**Figure III.5.** Variations de la surface des raies caractéristiques des phases  $\text{Na}_{1,9}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ( $\theta = 20,7^\circ$ ) et  $\text{Na}_{3,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ( $\theta = 31,1^\circ$ ) correspondant, respectivement, aux phases de début et de la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1.

Le mécanisme associé au plateau P1 est donc plus complexe que la réaction biphasique observée pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il se décompose en deux processus successifs : une

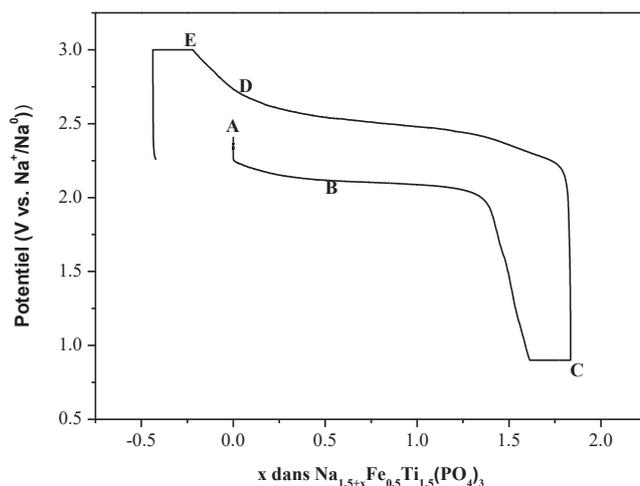
solution solide en début de décharge puis une réaction biphasique jusqu'à la fin de la décharge. Dans le domaine restreint de la solution solide, on observe essentiellement l'augmentation du paramètre de maille  $a$  de 8,52 Å ( $x = 0$ ) à 8,57 Å ( $x = 0,4$ ) alors que le paramètre  $c$  ne subit pas de variation significative. Cette augmentation est directement liée à l'occupation progressive par le sodium des sites interstitiels M(2) situés dans des plans parallèles à  $(a,b)$ . Pour un taux d'insertion de sodium  $x > 0,4$ , ces paramètres restent constants, en accord avec une réaction biphasique. Les paramètres de maille de la phase P-1 varient significativement en fonction de  $x$  mais ne montrent pas de tendance définie. Ces variations pourraient être liées au désordre des ions  $\text{Na}^+$  sur les sites M(2) en raison de leur mobilité ou plus probablement aux difficultés d'affinement des diffractogrammes *in situ*. La substitution du titane par le fer conduit donc à un mécanisme original sur le plateau P1 qui nous a incités à utiliser la spectroscopie Mössbauer *operando* du  $^{57}\text{Fe}$  pour mieux cerner ce mécanisme.

### III.2.2. Mesures Mössbauer *operando*

#### III.2.2.1. Variations du potentiel

La spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a été utilisée en mode *operando* pour analyser les changements à l'échelle atomique autour du fer dans le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  au cours d'un cycle de dé charge-charge sur le plateau P1 (Protocole 1 de mesures). Comme pour la DRX, l'enregistrement des données a tout d'abord été effectué en mode continu pendant l'insertion et l'extraction du sodium avec la même cellule électrochimique et un régime galvanostatique de C/25. Chaque spectre a été enregistré en 2h, ce qui correspond à une variation de 0,08 Na. La fenêtre de potentiel a été fixée à 0,9 – 3 V.

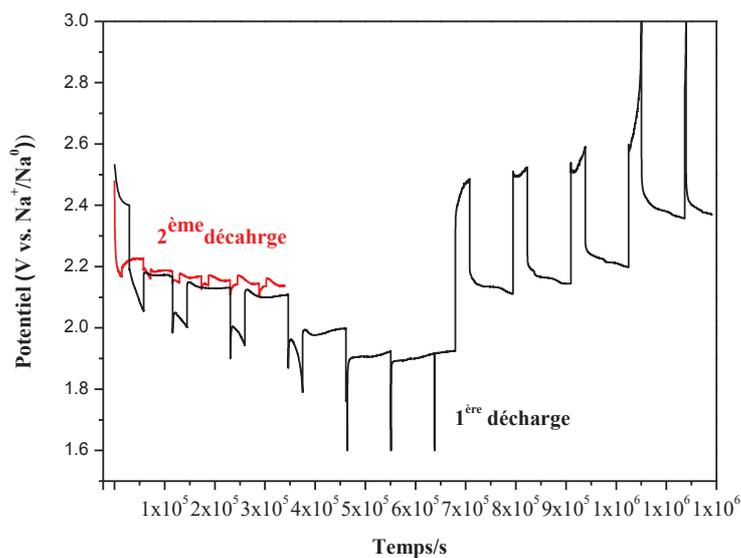
Les variations de la tension aux bornes de la cellule électrochimique en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés sont représentées à la figure III.6. Lors de la décharge, le potentiel diminue de 2,4 V à 0,9 V pour une insertion de 1,6  $\text{Na}^+$ . Un potentiel constant a été maintenu en fin de décharge pour effectuer un enregistrement plus long. La charge subséquente effectuée jusqu'à 3 V a permis d'extraire environ 2 Na. On notera la forte polarisation de la cellule utilisée (~0,5 V), ce qui indique que la résistance interne de l'électrode est élevée, sans doute en raison de la formulation et de la mise en forme du matériau d'électrode qui sont spécifiques à la cellule électrochimique utilisée pour ces mesures.



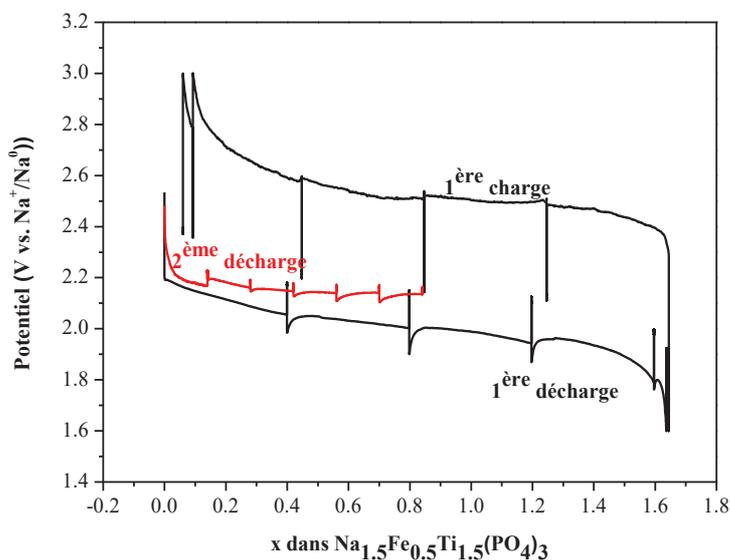
**Figure III.6.** Protocole 1 de mesures Mössbauer *operando* : variations du potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1.

Afin d'améliorer la qualité des spectres qui sont particulièrement bruités avec le protocole 1, une autre méthode de mesures a été proposée en enregistrant les spectres à intervalles de temps réguliers de 12 h en circuit ouvert. Un courant constant (C/10) a été imposé pendant des intervalles de 4 h pour le 1<sup>er</sup> cycle, ce qui correspond à l'insertion de 0,4 Na et pendant des intervalles de 1,4 h pour la 2<sup>ème</sup> décharge, soit une insertion de 0,14 Na. La fenêtre de potentiel a été fixée à 1,6 - 3 V (Protocole 2 de mesures).

Les variations de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps (Figure III.7) montrent clairement l'alternance des intervalles à courant constant (où le potentiel diminue en décharge et augmente en charge) et des intervalles à courant nul où la relaxation du potentiel est observée. Lors de ces périodes de relaxation, le potentiel est quasiment constant, ce qui indique que l'enregistrement du spectre s'effectue pour un état proche de l'équilibre thermodynamique. Les variations de la différence de potentiel en fonction du nombre de sodium insérés/extraits ont une allure similaire à celle de la courbe de potentiel obtenue avec la 1<sup>ère</sup> méthode (Figure III.8). Lors de la 1<sup>ère</sup> décharge, le potentiel diminue de 2,5 à 1,6 V avec l'insertion de 1,6  $\text{Na}^+$  qui sont ensuite quasiment tous extraits lors de la charge pour la fenêtre de potentiel fixée. La polarisation de 0,6 V traduit la forte résistance interne de l'électrode.



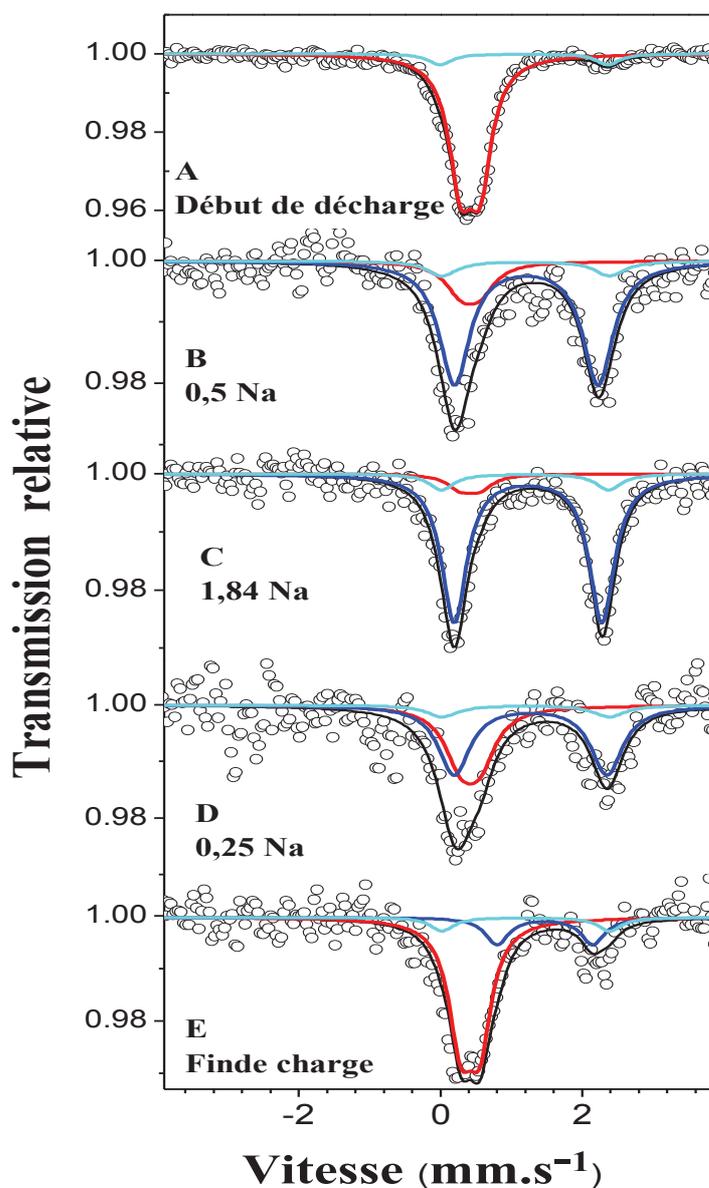
**Figure III.7.** Protocole 2 de mesures Mössbauer *operando* : variations du potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du temps pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1.



**Figure III.8.** Protocole 2 de mesures Mössbauer *operando* : variations du potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1.

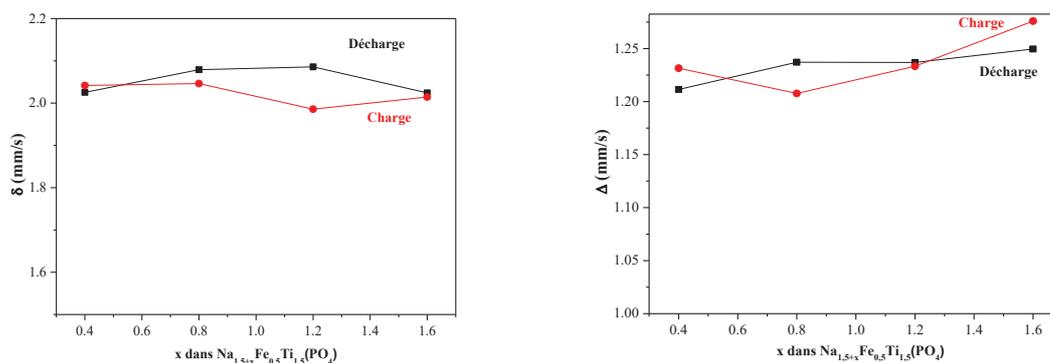
### III.2.2.2. Changement d'état d'oxydation du fer

Les spectres obtenus avec le protocole 1 sont très bruités en raison du temps d'enregistrement limité et de la faible quantité de fer dans les échantillons (Figure III.9). Le spectre initial montre la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin et d'une faible quantité de  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces résultats obtenus avec la cellule électrochimique sont similaires à ceux obtenus pour le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. II. 23) :  $\text{Fe}^{3+}$  est caractéristique de la phase NASICON et  $\text{Fe}^{2+}$  résulte de la pyrolyse.



**Figure III.9.** Protocole 1 de mesures Mössbauer *operando* : spectres Mössbauer de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour le 1<sup>er</sup> cycle sur le plateau P1.

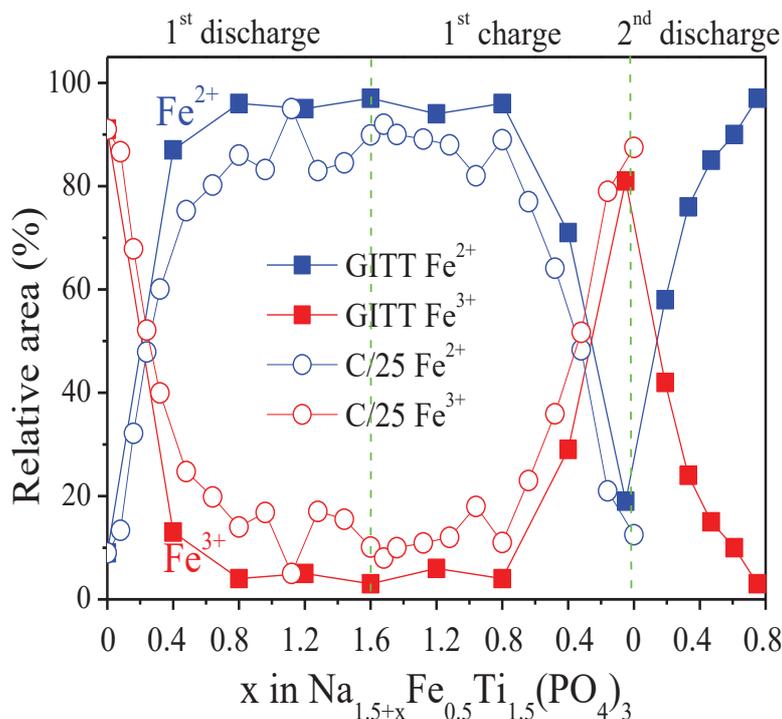
On observe en début de décharge la croissance d'un pic (B) vers  $2,0 \text{ mm s}^{-1}$  dont l'intensité se stabilise vers  $1 \text{ Na}^+$  inséré. En charge, ce pic décroît après l'extraction d'environ  $1 \text{ Na}^+$ . L'intensité du pic A vers  $0,34 \text{ mm s}^{-1}$  ne varie quasiment pas pendant le cycle, ce qui indique que le pic B est une composante d'un doublet dont l'autre composante contribue au pic A. On observe donc la décroissance du doublet  $\text{Fe}^{3+}$  au profit d'un autre doublet dont les valeurs élevées du déplacement isomérique ( $\sim 1,25 \text{ mm s}^{-1}$ ) et l'éclatement quadripolaire ( $\sim 2,0 \text{ mm s}^{-1}$ ) sont caractéristiques de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin. Toutefois, ces paramètres sont différents de ceux de l'impureté  $\text{Fe}^{2+}$  du composite ( $\delta = 1.242(8) \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 2.663(4) \text{ mm s}^{-1}$ ) dont la contribution au spectre Mössbauer peut être considérée comme constante en raison de l'inactivité électrochimique de  $\text{Fe}^{2+}$  à ce potentiel. Ainsi, tous les spectres ont été ajustés avec 3 doublets correspondant à  $\text{Fe}^{3+}$  (Nasicon),  $\text{Fe}^{2+}$  (impureté) et  $\text{Fe}^{2+}$  (Nasicon). Les paramètres Mössbauer et la contribution relative de  $\text{Fe}^{2+}$  (impureté) ont été fixés. Les variations des paramètres Mössbauer des deux autres doublets ne montrent pas d'évolution cohérente et sont peu significatives (Figure III.10).



**Figure III.10.** Protocole 1 de mesures Mössbauer *operando* : variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour le 1<sup>er</sup> cycle sur le plateau P1.

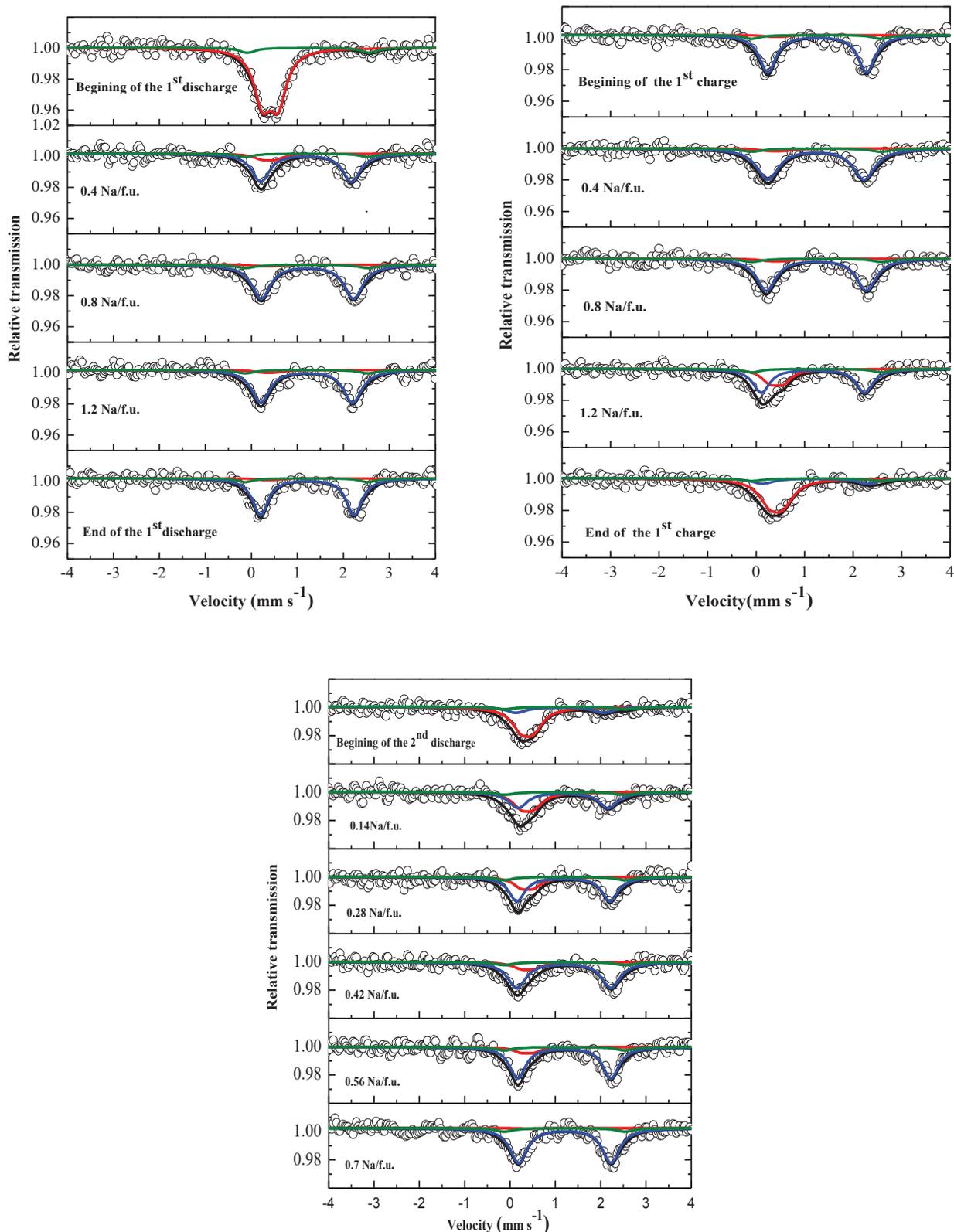
Par contre, les surfaces relatives montrent des changements importants en début de décharge et en fin de charge pour moins de 0,8 Na (Figure III.11). Comme la surface totale des spectres varie peu tout au long du 1<sup>er</sup> cycle de décharge-charge, on en déduit que les facteurs Lamb-Mössbauer sont proches pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, les surfaces relatives des sous-spectres reflètent les contributions relatives de ces deux états d'oxydation. Les résultats obtenus montrent donc que la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  s'accompagne de la diminution quasi-linéaire de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  au profit de  $\text{Fe}^{2+}$  pour moins de 0,4 Na. Puis, on observe une décroissance plus lente de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  et ensuite il reste une quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  d'environ

10% jusqu'à la fin de décharge. Il n'y a donc pas eu insertion complète dans toutes les particules du composite pour cet échantillon. Ce phénomène est réversible puisqu'on a une augmentation de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  après l'extraction d'environ 1 Na avec une forte augmentation quasi-linéaire dans l'intervalle 0 – 0,4 Na.



**Figure III.11.** Protocoles 1 et 2 de mesures Mössbauer *operando* : variations des surfaces relatives des sous-spectres Mössbauer de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  actifs ( $\text{Fe}^{2+}$  inactif n'est pas représenté) de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour le 1<sup>er</sup> cycle sur le plateau P1.

Les spectres Mössbauer obtenus avec le protocole 2 sont moins bruités car le temps d'enregistrement a été multiplié par 3. On obtient globalement la même évolution que pour le protocole 1 (Figure III.12). Toutefois l'allongement du temps d'enregistrement nous a obligés à réduire le nombre de spectres pour maintenir un temps de mesure acceptable (7 jours). L'ajustement des données expérimentales a été effectué de la même façon que pour le protocole 1 avec 3 doublets. Les paramètres Mössbauer de  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\delta = 0,42 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,28 \text{ mm s}^{-1}$  et de l'impureté  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\delta = 1,2 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 2,4 \text{ mm s}^{-1}$ , RA = 9% ont été fixés mais pas ceux de  $\text{Fe}^{2+}$  résultant de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figure III.12.** Protocole 2 de mesures Mössbauer *operando* : spectres Mössbauer de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour le 1<sup>er</sup> cycle et le début du 2<sup>ème</sup> cycle sur le plateau P1.

Les variations du déplacement isomérique de  $\text{Fe}^{2+}$  résultant de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction de la quantité de  $\text{Na}^+$  insérés sont faibles et peuvent être attribuées aux incertitudes liées à la qualité des spectres (Tableau III.2). La valeur moyenne  $\delta = 1,23 \pm 0,04 \text{ mm s}^{-1}$  est proche de celle de l'impureté. L'éclatement quadripolaire présente des variations plus importantes qui pourraient être liées à des changements de l'environnement local du fer associés au remplissage continu des sites M(2) par  $\text{Na}^+$  durant la décharge. Ces variations sont aussi observées pendant la charge, mais dans les deux cas, elles ne présentent pas de tendance significative, ce qui suggère que les sites M(2) sont occupés aléatoirement. La valeur moyenne :  $\Delta = 2,05 \pm 0,12 \text{ mm s}^{-1}$  diffère significativement de celle de l'impureté mais reste typique de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin.

Les variations des contributions relatives de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (hors impureté) montrent des tendances comparables au protocole 1, mais ces contributions sont plus proches des valeurs attendues pour une réduction complète : 0% pour  $\text{Fe}^{3+}$  et 91% pour  $\text{Fe}^{2+}$ , au-dessus de 0,8  $\text{Na}^+$  insérés (Figure III.11). La réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  a donc été plus efficace avec le protocole 2. Cependant, pour le composite étudié  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  qui contient 91%  $\text{Fe}^{3+}$  actif et 9%  $\text{Fe}^{2+}$  inactif, la réduction complète de  $\text{Fe}^{3+}$  a consommé environ 0,45 Na. Avec le protocole 2 qui permet d'approcher l'équilibre thermodynamique, il reste environ 10% de  $\text{Fe}^{3+}$  après l'insertion initiale de 0,4  $\text{Na}^+$ , ce qui confirme que le début de décharge concerne exclusivement le fer et que le titane reste inactif. Après insertion de 0,8 Na, la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  reste stable et faible ce qui suggère que le mécanisme ne concerne dans cette région que la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . Enfin, il existe une zone de transition entre 0,4 et 0,8 Na où les deux mécanismes se déroulent simultanément avec la fin de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  et le début de la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$ .

Ce processus est globalement réversible comme le montre les variations des contributions relatives pour la charge (Fig. III.11) mais la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  pour 0,4  $\text{Na}^+$  inséré est plus élevée qu'en décharge. Cette différence pourrait être due aux conditions expérimentales (cellule, électrochimie) ou à des processus qui rendent l'extraction du sodium plus difficile que l'insertion. Cette asymétrie des processus d'insertion et d'extraction électrochimiques est à rapprocher des variations de potentiel qui semblent plus stables en décharge qu'en charge (Figure III.7).

Première décharge: Nombre d'ions Na <sup>+</sup> insérés	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	RA (%)	Site
0	0,411(4)	0,341(9)	0,440(3)	91	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
	1,242(8)	2,663(4)	0,440(3)	9	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
0,4	1,233(6)	1,972(7)	0,463(2)	78	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,463(2)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,463(2)**	13	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
0,8	1,259(3)	2,009(3)	0,487(2)	87	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,487(2)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,487(2)**	4	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
1,2	1,245(4)	2,001(5)	0,474(6)	86	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,474(6)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,474(6)**	5	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
1,6 Fin de 1 <sup>ère</sup> décharge	1,258(1)	2,036(5)	0,474(6)	88	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,474(6)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,474(6)**	3	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
Nombre d'ions Na <sup>+</sup> extraits	<b>Première charge</b>				
0,4	1,234(6)	1,984(4)	0,544(5)	87	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,544(5)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,474(6)**	4	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
0,8	1,241(6)	2,063(1)	0,479(1)	86	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,479(1)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,479(1)**	5	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
1,2	1,211(4)	2,025(4)	0,444(1)	62	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,444(1)**	9	
	0,411*	0,341*	0,444(1)**	29	impuretéFe <sup>3+</sup> [Oh]
1,56 Fin de 1 <sup>ère</sup> charge	1,216(1)	2,179(5)	0,479(8)	14	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,479**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,479**	77	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
Nombre d'ions Na <sup>+</sup> insérés	<b>Deuxième décharge</b>				
0,14	1,210(1)	1,989(5)	0,498(1)	49	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,498(1)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,498(1)**	42	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
0,28	1,215(6)	2,053(2)	0,428(1)	67	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,428(1)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,428(1)**	24	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
0,42	1,224(9)	2,079(1)	0,501(9)	76	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,501(9)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,501(9)**	15	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
0,56	1,233(1)	2,057(2)	0,425(3)	80	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,425(3)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,425(3)**	11	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
0,7	1,246(2)	2,041(7)	0,460(1)	90,5	Fe <sup>2+</sup> [Oh]
	1,242*	2,663*	0,460(1)**	9	impureté
	0,411*	0,341*	0,460(1)**	0,5	Fe <sup>3+</sup> [Oh]

\*valeurs fixées, \*\* valeurs contraintes à être égales

**Tableau III.2.** Paramètres Mössbauer des spectres obtenus avec le protocole 2 pour le 1<sup>er</sup> cycle et le début de la 2<sup>ème</sup> décharge sur le plateau P1 de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

En fin de charge, la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  (80%) diffère de la quantité dans le composite de départ (91%), ce qui indique que 10% de  $\text{Fe}^{2+}$  issus de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en décharge n'ont pas été oxydés. La seconde décharge étant similaire à la première : on observe une diminution rapide de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  avec persistance de 10 %  $\text{Fe}^{3+}$  pour 0,5  $\text{Na}^+$  inséré. Le plus grand nombre de points de mesure permet de confirmer la décroissance quasi-linéaire de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  pour les premiers 0,4  $\text{Na}^+$  insérés. Ensuite, la décroissance est moins rapide jusqu'à 0,8  $\text{Na}^+$  en accord avec le démarrage de la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  dans cette zone de transition.

### III.2.3. Spectroscopie d'absorption X operando

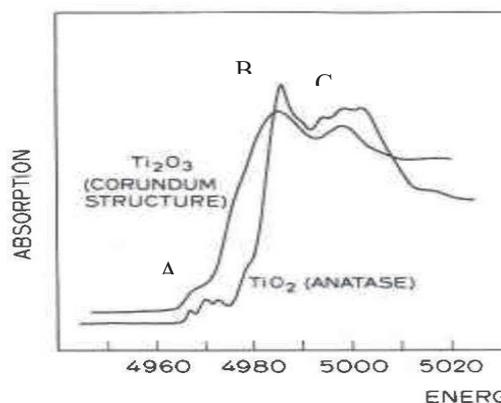
#### III.2.3.1. Principe de la technique

La spectroscopie d'absorption X concerne l'absorption par la matière d'un rayonnement X, émis par une source synchrotron qui permet d'obtenir une radiation monochromatique, L'interaction entre le rayonnement et les atomes provoque différents phénomènes au sein de la matière dont les transitions électroniques entre les niveaux de cœur et les états électroniques vides qu'il est possible de sélectionner en fixant un intervalle d'énergie adéquat.

Pour ce travail, il s'agit du seuil K du titane, c'est-à-dire des transitions électroniques entre le niveau Ti (1s) et les états vides obéissant aux règles de sélection. Avec l'approximation dipolaire, les transitions autorisées sont de type  $\text{Ti}(1s) \rightarrow \text{Ti}(p)$ . Le spectre d'absorption reflète ainsi la densité d'états partielle  $\text{Ti}(p)$  de la bande de conduction de la phase NASICON modulée par la probabilité de transition. La forme du spectre dépend essentiellement de la structure électronique locale du titane donc de son état d'oxydation, de sa coordinance, de la nature des ligands, etc.

Dans le cas de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , le titane et ses premiers voisins forment un octaèdre peu déformé  $\text{Ti}^{4+}\text{O}_6$ . Il existe de nombreuses études XAS sur les titanates dans la littérature. En particulier les spectres XAS Ti K de  $\alpha\text{-Ti}^{3+}_2\text{O}_3$  (corindon) et  $\text{Ti}^{4+}\text{O}_2$  (anatase), qui sont constitués tous deux d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  mais dans des enchainements différents, sont représentés à la figure III.13 [2]. Les spectres sont constitués de deux structures principales B (~4985 eV) et C (~5000 eV) qui sont attribués aux transitions dipolaires  $\text{Ti}(1s) \rightarrow \text{Ti}(p)$  et de pics de faible intensité (~4970 eV) associés à des transitions dipolaires et quadripolaires (principalement  $\text{Ti}(1s) \rightarrow \text{Ti}(d)$ ). Toutes ces structures ont été analysées en détail dans la

littérature [3-4]. Pour simplifier, on retiendra ici que la réduction de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  provoque le décalage du seuil d'absorption de quelques eV vers les énergies décroissantes.



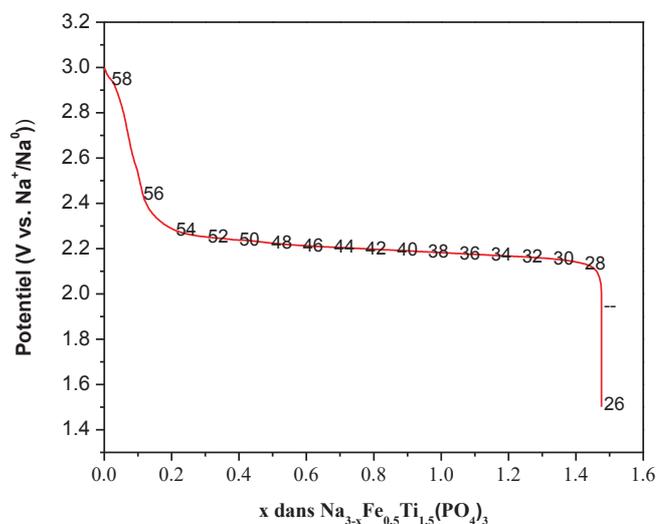
**Figure III.13.** Spectres XAS au seuil K du Ti de  $Ti_2O_3$  et  $TiO_2$  montrant les structures du pré-seuil (A) et les deux structures principales (B et C) caractéristiques des titanates [2].

### III.2.3.2. Evolution des spectres pendant la charge

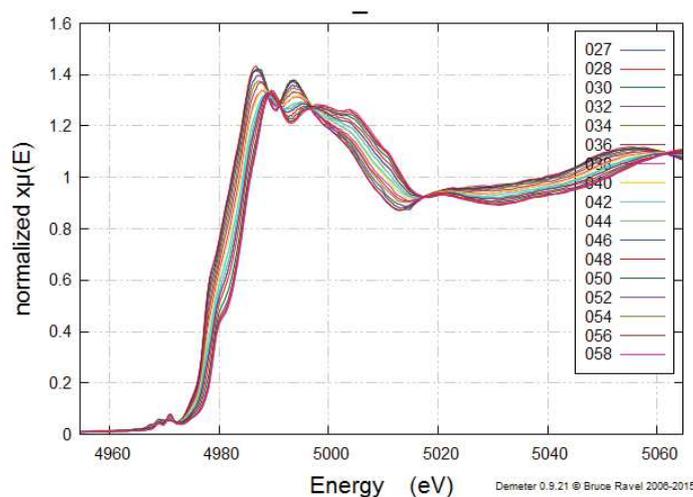
Les spectres au seuil K du Ti de  $Na_{1,5}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3/C$  ont été obtenus avec la cellule électrochimique en transmission, comme pour la spectrométrie Mössbauer, avec la source de rayonnement synchrotron Elettra (Trieste, Italie). Les spectres ont été enregistrés en continu avec un régime galvanostatique de C/25 dans la fenêtre de potentiel 1,5 - 3 V sur le plateau P1. Chaque enregistrement des données a été effectué en 1,2 h, ce qui correspond à l'insertion/extraction de 0,048  $Na^+$ . En raison de problèmes techniques qui ont affecté l'enregistrement des données pendant la décharge, on ne présente ici que les résultats obtenus pendant la charge dont la courbe de potentiel est représentée à la figure III.14. Cette courbe montre que la charge concerne l'extraction d'environ 1,5  $Na^+$ . Elle est principalement constituée d'un plateau à 2,2 V.

Les spectres obtenus pendant la charge sont représentés à la figure III.15 et montrent une transformation progressive en fonction du nombre de  $Na^+$  extraits se traduisant par un décalage vers les énergies croissantes. Le spectre en début de charge (n°27) est similaire à celui de  $Ti^{3+}$  dans  $Ti_2O_3$  alors que le spectre de fin de charge (n°58) ressemble à celui de  $Ti^{4+}$  dans  $TiO_2$  anatase (Figure III.16). On notera aussi que le spectre en fin de charge est identique à celui enregistré en début de décharge (n°00) et qui correspond à  $Na_{1,5}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ . On retrouve donc bien les caractéristiques de  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  dans des environnements octaédriques  $TiO_6$ . L'ensemble des spectres a été ajusté à partir des deux spectres extrêmes (n°00) et (n°27).

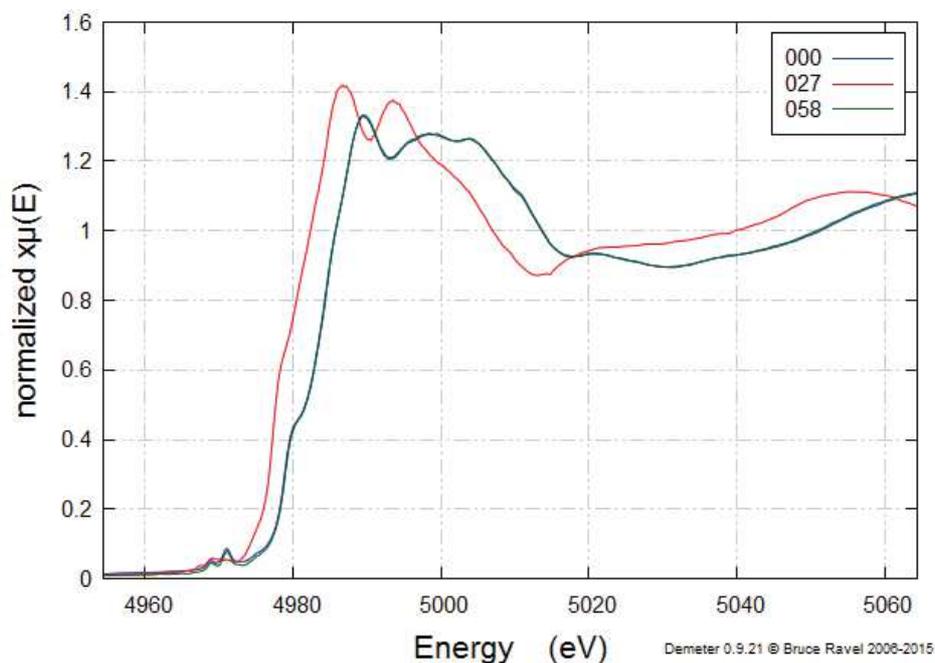
Les contributions relatives de ces deux composantes peuvent être assimilées aux quantités relatives de  $Ti^{4+}$  et  $Ti^{3+}$  et sont représentées à la figure III.17. Lors de la charge, on observe clairement l'augmentation quasi-linéaire de la quantité de  $Ti^{4+}$  et la diminution de celle de  $Ti^{3+}$  entre  $\sim 1,5$  Na (n°29) et  $\sim 0,3$  Na (n°52), puis des variations très faibles jusqu'en fin de charge (n°58). Ces résultats montrent que l'extraction de 1,5 Na de  $Na_3Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  s'accompagne essentiellement de l'oxydation de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{4+}$  pour  $\sim 1,2$  Na puis de celle du  $Fe^{2+}$  pour  $\sim 0,3$  Na. Bien que les données obtenues en décharge soient partielles, elles montrent une tendance symétrique en accord avec la réversibilité de ce mécanisme.



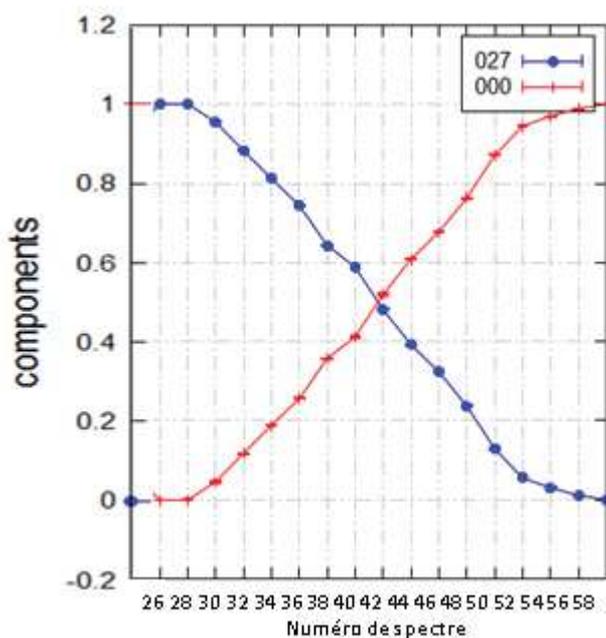
**Figure III.14.** Mesures XAS : variations du potentiel de  $Na_{1,5+x}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3/C$  vs  $Na^+/Na^0$  en fonction de x pour la 1<sup>ère</sup> charge sur le plateau P1. Les différents points de mesure (numéros des spectres) sont indiqués sur la courbe de potentiel.



**Figure III.15.** Spectres XAS au seuil K du Ti de  $Na_{1,5+x}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3/C$  lors de la charge sur le plateau P1. La numérotation des spectres en fonction de x est représentée à la figure III.14.



**Figure III.16.** Spectres XAS au seuil K du Ti de  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en début de décharge (00), en fin de décharge (27) et en fin de charge (58) pour le plateau P1.



**Figure III.17.** Variations des surfaces relatives des sous-spectres XAS au seuil K du Ti de  $\text{Ti}^{4+}$  (000) et  $\text{Ti}^{3+}$  (027) lors de la 1<sup>ère</sup> charge de  $\text{Na}_{1.5+x}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sur le plateau P1. La composition de l'électrode correspondant à chaque numéro de spectre peut être déduite de la Figure III.14.

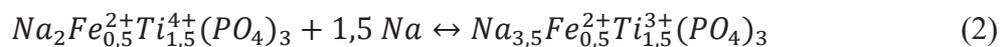
### III.2.4. Discussion

Les trois techniques *operando* DRX, Mössbauer et XAS ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur le mécanisme électrochimique associé au plateau P1. En début de décharge ( $x < 0,5$ ), la DRX montre que la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  conserve la même structure *R-3c* avec des variations de paramètres de maille caractéristiques d'une solution solide  $\text{Na}_{1,5+x}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ . La spectrométrie Mössbauer indique que le  $\text{Fe}^{3+}$  est réduit en  $\text{Fe}^{2+}$  dans ce domaine de compositions. Une réaction biphasique est ensuite observée avec l'apparition d'une phase riche en sodium et de structure *P-1*. Il n'y a pas de changement de l'état d'oxydation du fer mais on assiste à la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . Lors de la charge, le mécanisme est réversible : la spectroscopie XAS montre l'oxydation progressive du  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{4+}$  en accord avec une réaction biphasique sur une grande partie du plateau P1 et la spectroscopie Mössbauer confirme qu'il n'y a pas de changement de l'état d'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$ . En fin de charge (extraction d'environ 0,5 Na), la spectroscopie XAS montre que le titane dans la phase NASICON est au degré d'oxydation +4 alors que la spectrométrie Mössbauer montre la transformation progressive de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . Le mécanisme réactionnel sur le plateau P1 se déroule donc suivant deux processus successifs mais avec une région de transition autour de 0,5 Na où les deux coexistent. Ces deux processus sont réversibles et peuvent s'écrire en première approximation:

- 1) Solution solide pour  $0 \leq x \leq 0,5$  :



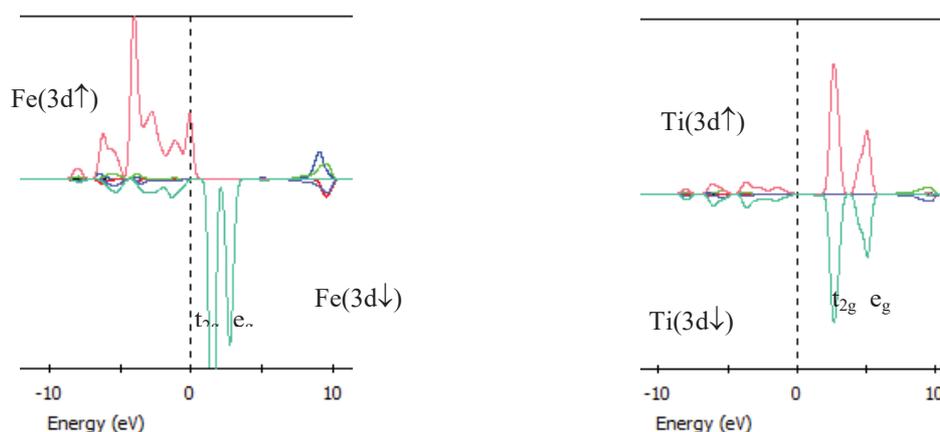
- 2) Réaction biphasique pour  $0,5 \leq x \leq 2$  :



Il s'agit d'une description simplifiée qui ne prend pas en compte l'impureté  $\text{Fe}^{2+}$  et les limitations cinétiques qui sont observées même à des régimes lents tels que C/10 ou C/25. De plus, l'analyse des diffractogrammes *operando* montre que les paramètres de maille des deux phases varient pour le mécanisme biphasique. Même si ces variations sont faibles, il pourrait s'agir de l'effet du désordre des Na sur les sites M(2) ou d'une région transitoire à l'interface entre les phases *R-3c* et *P-1* comme proposé pour l'étude des mécanismes d'insertion du sodium dans les oxyphosphates de vanadium [5]. Une étude plus poussée nécessiterait sans doute une analyse structurale par diffraction des neutrons. Les effets cinétiques sont particulièrement importants pour l'analyse quantitative des mécanismes comme le montre la

comparaison des deux protocoles proposés pour les mesures en spectroscopie Mössbauer. Une analyse fiable en termes de reproductibilité nécessite la recherche de conditions expérimentales proches de l'équilibre thermodynamique, ce qui a nécessité dans notre cas différents tests de DRX *operando*. Toutefois, les résultats obtenus montrent que les tendances sont conservées même en dehors de l'équilibre thermodynamique : le mécanisme est toujours basé sur les deux processus (1) et (2) mais avec une zone de transition moins bien définie et une distribution plus désordonnée du sodium sur les sites M(2).

Le mécanisme en deux étapes peut s'expliquer qualitativement à partir de la structure électronique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  calculée par une méthode DFT. La densité d'états du fer montre que les états  $\text{Fe}(3d\uparrow)$  sont occupés et les états  $\text{Fe}(3d\downarrow)$  sont vides en accord avec l'état d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}$ . Par contre, la majorité des états  $3d(\text{Ti})$  sont vides en accord avec  $\text{Ti}^{4+}$  (Figure III.18).



**Figure III.18.** Densités d'états partielles de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenues par calcul DFT.

Dans les deux cas on a un éclatement  $t_{2g}$ - $e_g$  typique de l'environnement octaédrique, mais le pic  $t_{2g}$  de  $\text{Fe}(3d\downarrow)$  est situé en dessous des états  $\text{Ti}(3d)$ . Dans le cadre d'un modèle de bandes rigides, l'apport d'électrons associés aux  $\text{Na}^+$  insérés lors de la décharge va d'abord remplir des états  $\text{Fe}(3d)$  puis  $\text{Ti}(3d)$  provoquant successivement les changements d'état d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ . Cette analyse suggère que le potentiel redox de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  est supérieur à celui de  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  (vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ ). Des études antérieures sur les matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion à base de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ont montré que les couples redox  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  [6-7] et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [8] ont respectivement pour potentiels 2,5 et 2,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Comme la différence entre les potentiels Redox de  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  et  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  est de 0,33 V, les potentiels redox de  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  et

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sont respectivement estimés à 2,2 et 2,5 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ . Le potentiel redox de  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  est en bon accord avec le potentiel du plateau P1 et celui de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  confirme l'ordre des deux processus réactionnels observés par les techniques *operando*.

Une analyse théorique complète est bien sûr plus complexe puisqu'elle nécessite de considérer les différentes configurations de Na insérés parmi les sites M(2) libres. Toutefois, il semble acquis expérimentalement (cf. Ch. II) que la substitution Fe/Ti améliore significativement les propriétés électrochimiques. Sur la base du mécanisme que nous venons de mettre en évidence, nous pensons que le fer améliore la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  en début de décharge (solution solide) et facilite l'insertion initiale du  $\text{Na}^+$  dans les particules pour amorcer ensuite la réaction biphasique. La réversibilité du mécanisme facilite l'extraction des ions  $\text{Na}^+$  surtout en fin de charge. La partie suivante montre les conséquences de ce mécanisme en termes de performances électrochimiques.

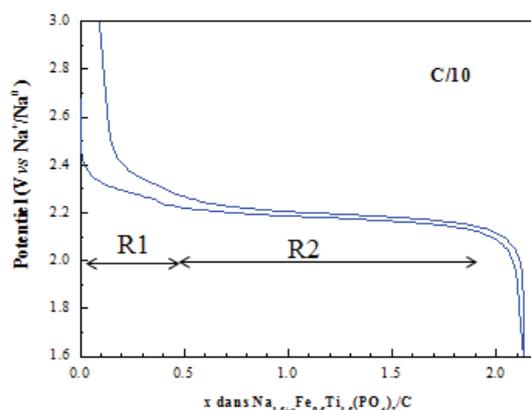
### III.3. Performances électrochimiques sur P1

#### III.3.1. Courbe de potentiel

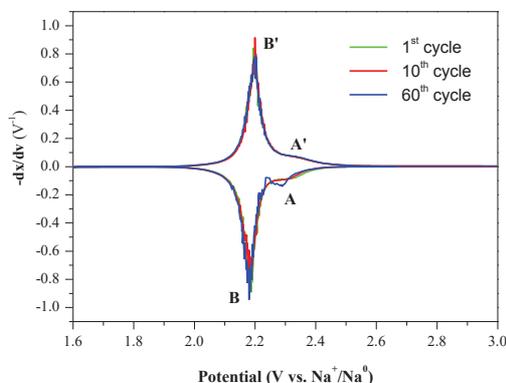
Les courbes de potentiel présentées dans la partie III.2 ont été obtenues avec la cellule électrochimique pour les mesures *operando*. La configuration de cette cellule, la formulation et la mise en forme de l'électrode à base de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ne sont pas optimales : l'insertion de  $\text{Na}^+$  est limitée ( $\sim 1,6$  Na) et la polarisation est élevée. Mêmes si ces limitations permettent d'analyser les mécanismes réactionnels, il est nécessaire de considérer une configuration plus proche des applications pour les tests électrochimiques.

La cellule électrochimique utilisée est de type « pile bouton » dont la description est donnée en Annexe A.1.2. L'électrolyte est constitué de  $\text{NaClO}_4$  1M dissous dans du carbonate de propylène (PC) avec 5% de carbonate de fluoroéthylène (FEC). Le matériau d'électrode est constitué du composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (75 %m), du noir de carbone (15 %m) pour améliorer la conductivité électronique et du poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF (Fluka) (10 %m) pour assurer la tenue mécanique de l'électrode. Le mélange est effectué dans une solution de N-Méthyl-2-pyrrolidone ou NMP(Aldrich) pendant 2 h afin d'assurer une bonne homogénéité, puis étalé sur un film d'aluminium et enfin séché pendant 2 h à 80°C. Un disque de 12 mm qui servira d'électrode positive est découpé, ce qui correspond à environ 2 mg de masse cathodique, puis séché pendant 12 h à 120°C sous vide.

La courbe du potentiel mesurée pour le premier cycle sur le plateau P1 en régime galvanostatique (C/10) et dans l'intervalle de potentiels 1,6-3 V montre que la quantité de sodium insérés est proche du maximum attendu (2 Na) et que la perte de capacité en charge et la polarisation sont faibles (Figure III.19). En accord avec le mécanisme proposé précédemment, les variations du potentiel montrent deux processus identifiés par les régions R1 et R2 et qui apparaissent clairement sur la courbe de dérivée avec les pics A (décharge) et A' (charge) à  $\sim 2,3$  V et les pics B (décharge) et B' (charge) à  $\sim 2,2$  V (Figure III.20). Le décalage entre les pics A et A' permet d'évaluer la polarisation à 20 mV. La résistance interne de l'électrode est donc faible, ce qui montre l'efficacité de l'enrobage des particules par le carbone pour améliorer la conductivité électronique. La capacité spécifique du composite pour la première décharge:  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  est proche de la valeur théorique:  $128 \text{ mAh g}^{-1}$ . La différence pouvant être attribuée aux 9%  $\text{Fe}^{2+}$  dans le composite de départ qui sont électrochimiquement inactifs. La courbe de potentiel de la charge est similaire à celle de la décharge mais présente une perte de capacité irréversible d'environ  $5 \text{ mAh g}^{-1}$ .



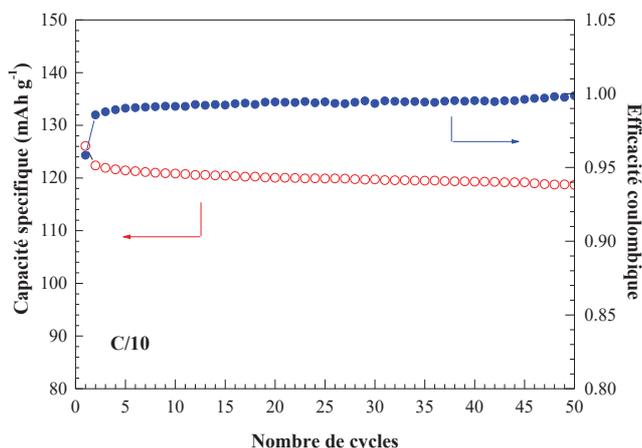
**Figure III.19.** Variations du potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés, x, durant le 1<sup>er</sup> cycle décharge-charge sur le plateau P1.



**Figure III.20.** Variations de la capacité incrémentale en fonction de la tension de la batterie  $\text{Na}/\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pour les 1<sup>er</sup>, 10<sup>ème</sup> et 60<sup>ème</sup> cycles sur le plateau P1.

### III.3.2. Tenue en cyclage

Les tests électrochimiques réalisés en pile bouton pour un régime galvanostatique de C/10 et une fenêtre de potentiels 1,6 – 3,0 V montrent que la capacité de décharge de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  est stable en fonction du nombre de cycles (Figure III.21). La capacité spécifique après 50 cycles est de  $119 \text{ mAh g}^{-1}$ , soit une perte par rapport à la 1<sup>ère</sup> décharge d'environ 5%, tandis que l'efficacité coulombique est de 99,8%. Celle-ci augmente rapidement en début de cyclage puisqu'elle passe de 96% au 1<sup>er</sup> cycle à 99% au 2<sup>ème</sup> cycle puis augmente jusqu'à 99,8%. La perte de capacité apparaît principalement au 1<sup>er</sup> cycle. Cette excellente rétention de capacité peut être liée à la bonne réversibilité des cycles de charge-décharge, comme le montre la stabilité (position et forme) des pics A et B des courbes de dérivée de x par rapport au potentiel (Figure III.20).

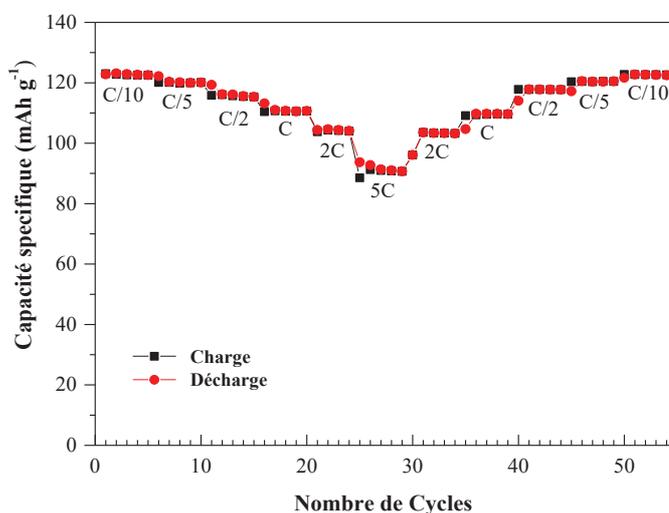


**Figure III.21.** Capacité spécifique de décharge et efficacité coulombique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction du nombre de cycles sur le plateau P1.

### III.3.3. Tenue en régime

L'évolution de la capacité spécifique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction de l'intensité du courant imposé en régime galvanostatique a été mesurée par des séries successives de 5 cycles à C/10, C/5, C/2, C, 2C et 5C dans la gamme de potentiels 1,6 - 3,0 V. Après cette montée en régime, une période de relaxation de 5 min a été imposée (circuit ouvert), puis une autre série de mesures a été effectuée avec le protocole inverse pour évaluer la réversibilité du comportement du matériau d'électrode. Les résultats obtenus montrent de

bonnes performances (Figure III.22). Les valeurs de la capacité spécifique sont respectivement : 123, 120, 116, 110, 105 et 91 mAh g<sup>-1</sup> à C/10, C/5, C/2, 1C, 2C et 5C avec une excellente réversibilité puisqu'on retrouve en fin de test la capacité initiale.



**Figure III.22.** Capacité spécifique de décharge sur le plateau P1 de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C en fonction du nombre de cycles pour différents régimes galvanostatiques.

Ces résultats sont meilleurs que ceux du composite NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C obtenu avec la même méthode de synthèse (cf. Ch. II). Ils montrent que le composite Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C présente une meilleure tenue en cyclage avec une capacité spécifique proche de la capacité théorique à C/5 et un comportement aux courants forts favorable aux applications de puissance. L'amélioration des performances due à la substitution Ti/Fe a aussi été observée pour des électrodes à base de nanoparticules Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C obtenues par le procédé sol-gel [9]. Ces performances sont cependant inférieures à celles obtenues dans ce travail, mais elles confirment l'apport bénéfique de cette substitution. Comme le montre notre analyse des mécanismes réactionnels, la substitution Ti/Fe améliore l'insertion/extraction des ions Na<sup>+</sup> et donc la tenue en régime. Mais l'amélioration des performances est aussi liée à l'enrobage des particules par le carbone et à l'augmentation de la porosité dus à la pyrolyse et qui agissent, respectivement, sur la percolation électronique (faible polarisation) et la diffusion des ions Na<sup>+</sup> (capacité spécifique et puissance).

### III.4. Etude *operando* de la décharge complète

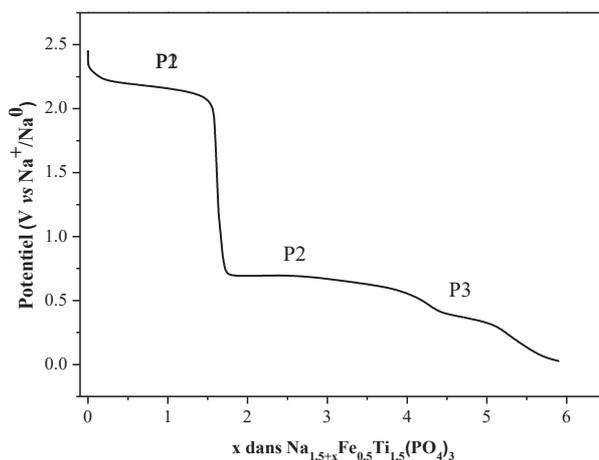
#### III.4.1. Diffraction des rayons X

##### III.4.1.1. Description générale de la courbe de décharge

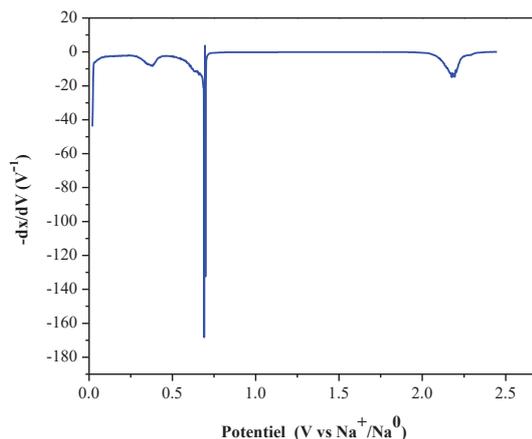
Afin d'étudier la décharge complète par DRX *operando*, les diffractogrammes ont été enregistrés toutes les 2 h avec la cellule *in situ* en mode galvanostatique sous un régime de C/15. Chaque spectre correspond donc à l'insertion de 0,13 Na. Les variations de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés,  $x$ , sont représentées à la figure III.23. On observe une diminution du potentiel de 2,5 V (circuit ouvert) à 0 V associée à l'insertion de 5,9  $\text{Na}^+$  avec 3 plateaux :

- P1 à  $\sim 2.2$  V sur 0 - 1.6 Na,
- P2 à  $\sim 0.6$  V sur 1,6 - 4 Na
- P3 à  $\sim 0.3$  V sur 4,4 - 5 Na

La courbe de dérivée de  $x$  par rapport au potentiel (Figure. III.24) montre un pic à 2,18 V qui correspond au plateau P1, dont l'étude du mécanisme a été détaillée dans la partie II.2.1 et ne sera plus abordée dans cette partie. On observe ensuite un pic très marqué à 0,69 V qui correspond au plateau P2 et un épaulement vers 0,64 V qui correspond à la diminution continue du potentiel sur ce plateau. Enfin, le pic large et de faible intensité à 0,37 V correspond au plateau P3.



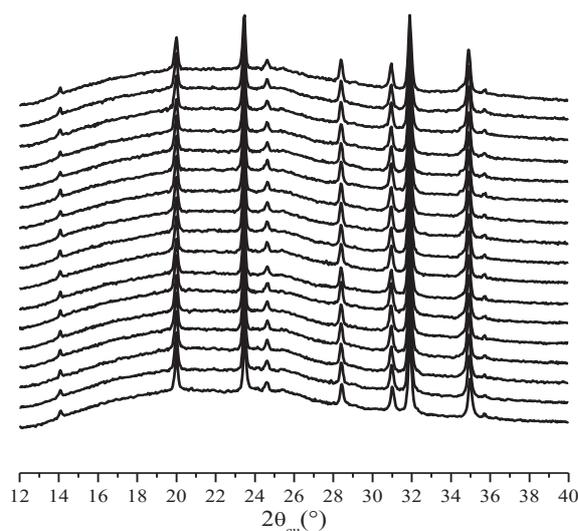
**Figure III.23.** Variations du potentiel de  $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés,  $x$ , pour la 1<sup>ère</sup> décharge complète jusqu'à 0 V.



**Figure III.24.** Dérivée de  $x$  par rapport au potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour la 1<sup>ère</sup> décharge jusqu'à 0 V.

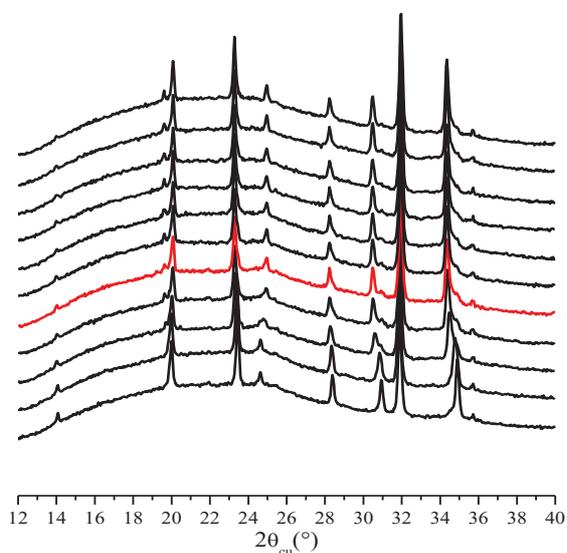
### III.4.1.2. Evolution structurale

Pour le plateau P2 à 0,6 V, les diffractogrammes ne montrent pas d'évolution significative des positions et de l'intensité des raies (Figure III.25). Les affinements structuraux du 1<sup>er</sup> (1,73 Na) et du dernier (4 Na) diffractogramme ont donné la même structure triclinique que la phase  $\text{Na}_{3,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  obtenue à la fin de P1. Les paramètres de maille sont très proches (Tableau III.3) et on peut considérer qu'il n'y a pas eu d'insertion d'ions  $\text{Na}^+$  dans le matériau. Puis on observe entre 4,5 et 5 Na l'apparition de nouvelles raies de diffraction ( $\theta = 19,6^\circ, 30,6^\circ, 34,4^\circ$ ) et le déplacement d'autres raies ( $\theta = 20^\circ, 24,7^\circ$  et  $28,4^\circ$ ), les diffractogrammes n'évoluant plus ensuite jusqu'à la fin de décharge à 5,9 Na (Figure III.26).

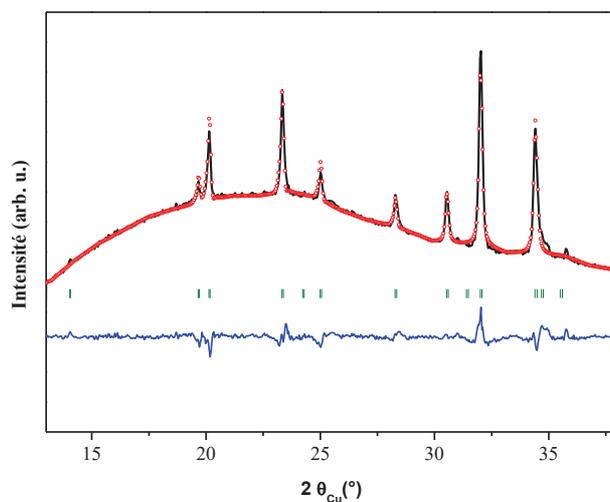


**Figure III.25.** Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* durant la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P2 de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

Le diffractogramme enregistré en fin de décharge a pu être affiné avec une structure rhomboédrique  $R-3c$  (Figure III.27) comme pour la phase de départ, mais avec des paramètres de maille très différents puisque  $a$  augmente de 8,52 Å à 9,02 Å et  $c$  diminue de 21,76 Å à 21,36 Å (Tableau III.3). Ces résultats sont similaires à ceux publiés pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  qui montrent que  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ont la même structure rhomboédrique avec, respectivement, les paramètres de maille:  $a = 8,49$  Å,  $c = 21,79$  Å et  $a = 9,06$  Å,  $c = 21,38$  Å [1]. L'augmentation de  $a$  est associée au remplissage des sites M(2) par le sodium et la diminution de  $c$  à la diminution de la répulsion électrostatique entre les atomes de titane alignés suivant  $c$  (cf. Figure II.4) et réduits par l'insertion des ions  $\text{Na}^+$ .



**Figure III.26.** Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P3 de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .



**Figure III.27.** Diffractogramme obtenu à la fin de 1<sup>ère</sup> décharge complète de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

Pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , l'existence des phases rhomboédriques en début et en fin de décharge n'est pas surprenante puisque les sites M(1) restent totalement occupés et que les sites M(2) sont vides en début de décharge et tous occupés en fin de décharge. A la fin du premier plateau P1, la situation est très différente puisque les sites M(2) sont partiellement occupés par le sodium (2/3) et c'est la distribution ordonnée entre les atomes de sodium et les lacunes sur ces sites qui provoque la distorsion triclinique.

La situation est analogue pour  $\text{Na}_{1,5+x}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  en fin de décharge complète où tous les sites M(2) sont quasiment tous occupés. Par contre, dans la phase de départ  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , les sites M(2) sont partiellement occupés (1/6) et donc très lacunaires. L'affinement avec le groupe d'espace  $R-3c$  et non pas  $P-1$  indique d'ailleurs que les atomes de sodium ne sont pas ordonnés sur les sites M(2). Ce désordre pourrait s'expliquer par l'effet négligeable de la substitution du titane par le fer sur l'énergie des sites M(2) comme l'ont montré des calculs DFT effectués en parallèle sur ce travail : bien que le fer favorise l'occupation d'un site M(2) voisin, les différences énergétiques sont tellement faibles que tous les sites lacunaires M(2) peuvent être occupés par le sodium à température ambiante. D'autre part, le nombre d'atomes de sodium sur les sites M(2) est trop faible pour imposer un ordre par répulsion électrostatique. En fin de décharge sur le plateau P1, les atomes de sodium occupent une grande partie (5/6) des sites M(2) et imposent un ordre Na/lacunes responsable de la distorsion triclinique comme pour  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Les diffractogrammes enregistrés sur le plateau P3 ont pu être affinés en considérant deux phases de structures  $P-1$  et  $R-3c$  (Figure III.28) correspondant aux groupes d'espace des phases obtenues, respectivement, à la fin du plateau P2 (ou début du plateau P3) et en fin de décharge complète (puisque'il n'y a pas d'évolution des diffractogrammes entre la fin de P3 et la fin de décharge). Les paramètres de maille obtenus pour ces deux phases sont quasiment constants en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés et sont proches des phases respectives en début et en fin du plateau P3. On en déduit que le mécanisme d'insertion associé au plateau P3 est une réaction biphasique qui transforme la phase triclinique avec une composition proche de  $\text{Na}_{3,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  en une phase rhomboédrique de composition proche de  $\text{Na}_{3,8}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , l'incertitude sur la composition en sodium étant de l'ordre de 5%.

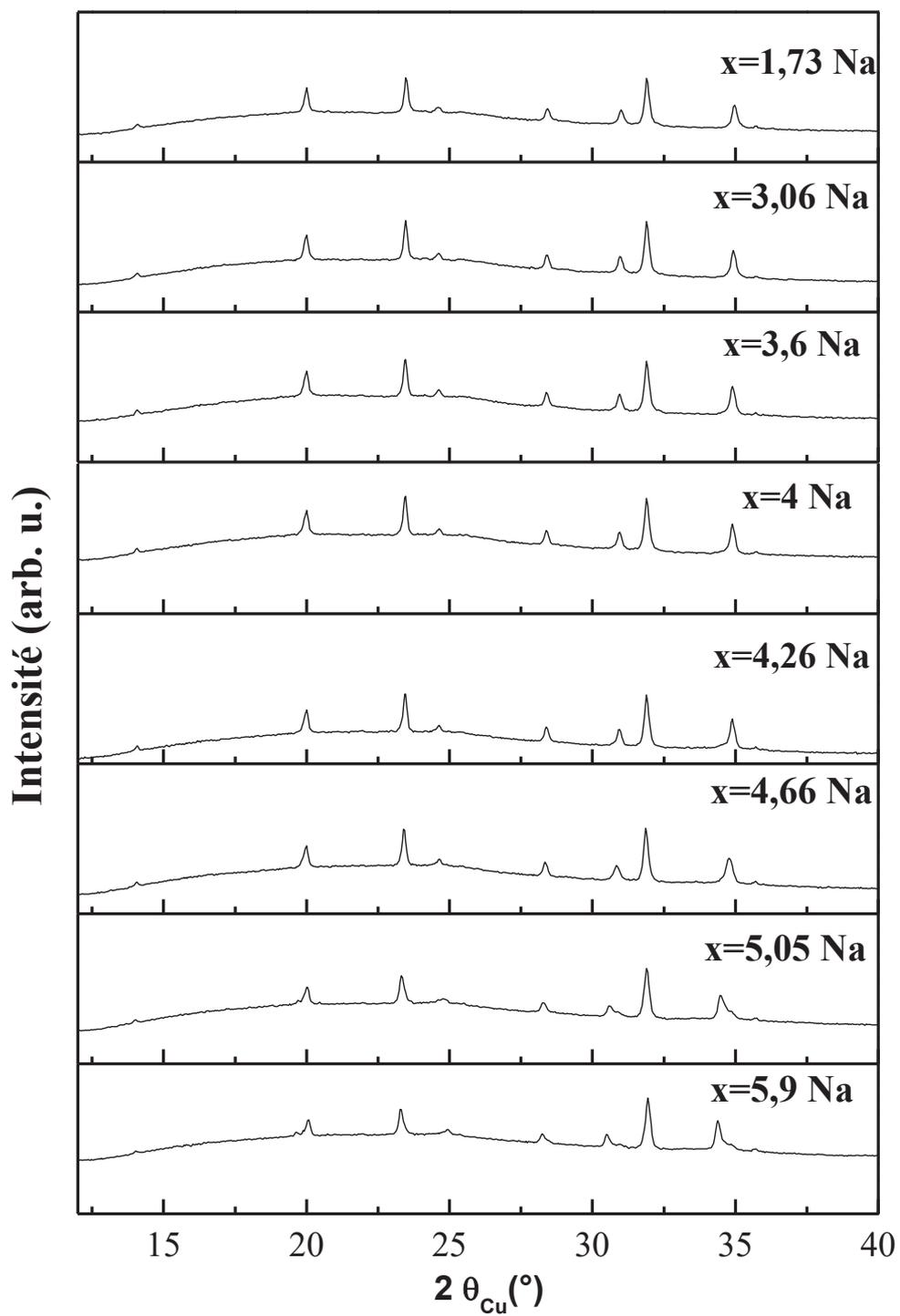


Figure III.28. Sélection de diffractogrammes obtenus par DRX *operando* pour la 1<sup>ère</sup> décharge sur le plateau P3 de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

Nombre de Na insérés (x)	Groupe d'espace	Paramètres de maille					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
0	<i>R-3c</i>	8,521	8,521	21,757	90	90	120
1,7	<i>P-1</i>	8,890	8,880	21,488	89,92	90,619	120,443
4	<i>P-1</i>	8,893	8,885	21,490	89,92	90,62	120,44
4,7	<i>R-3c</i>	9,052	9,052	21,363	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,893	8,893	21,468	89,87	90,67	120,42
4,9	<i>R-3c</i>	9,029	9,029	21,383	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,930	8,895	21,482	89,72	90,75	120,57
5,9	<i>R-3c</i>	9,024	9,024	21,358	90	90	120

**Tableau III.3.** Paramètres de maille des phases obtenus par affinement des diffractogrammes de la 1<sup>ère</sup> décharge sur les plateaux P2 et P3 de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

### III.4.2. Spectroscopie Mössbauer *operando*

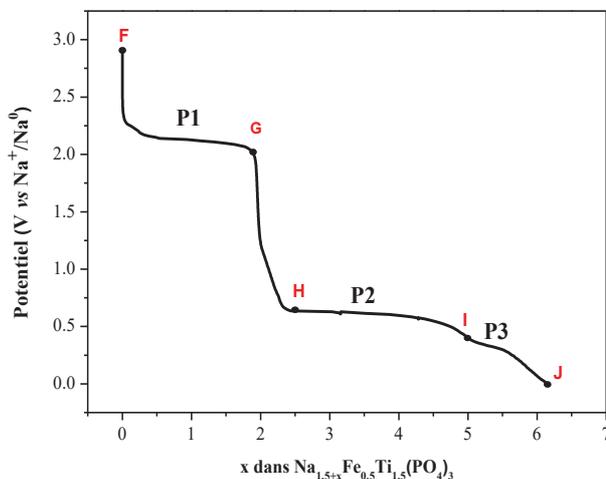
#### III.4.2.1. Courbe de potentiel

Pour l'étude de la décharge complète, les spectres Mössbauer ont été enregistrés en continu toutes les 2 h (protocole 1 décrit dans la partie III.2) avec un régime galvanostatique de C/25. Chaque spectre correspond donc à l'insertion de 0,08 Na. Les variations de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du nombre d'ions Na<sup>+</sup> insérés, x, sont représentées sur la figure III.29. Le potentiel diminue de 2,9 V (circuit ouvert) à 0,1 V avec une insertion totale de 6,2 Na. Le nombre d'ions Na<sup>+</sup> insérés est proche de celui observé pour la décharge complète de la cellule utilisée pour la DRX *operando*. La courbe de potentiel présente également 3 plateaux:

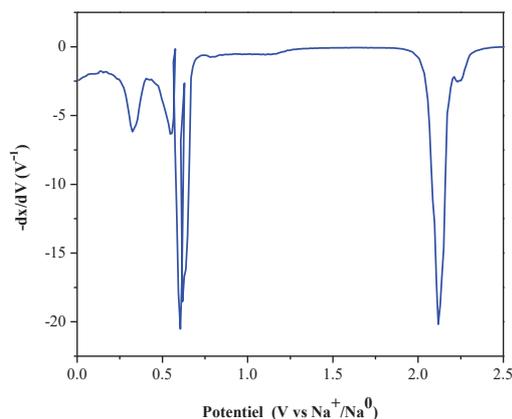
- P1 à ~ 2.2 V sur 0 - 2 Na,
- P2 à ~ 0.6 V sur 2,3 - 4,5 Na
- P3 à ~ 0.3 V sur 5 - 5,5 Na

La dérivée de x par rapport au potentiel (Figure III.30) montre un pic de faible intensité à 2,24 V et un pic plus marqué à 2,12 V qui peuvent être associées au plateau P1. On observe ensuite

deux pics bien définis à 0,62 et 0,60 V et un pic de plus faible intensité à 0,55 V. Ces structures correspondent au « pseudo-plateau» P2 le potentiel diminue après l'insertion de 4 Na<sup>+</sup>. Enfin on a un pic à 0,32 V qui correspond au plateau P3.



**Figure III.29.** Variations du potentiel de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C vs Na<sup>+</sup>/Na<sup>0</sup> en fonction du nombre de Na<sup>+</sup> insérés pour les mesures Mössbauer *operando* de la 1<sup>ère</sup> décharge jusqu'à 0 V.



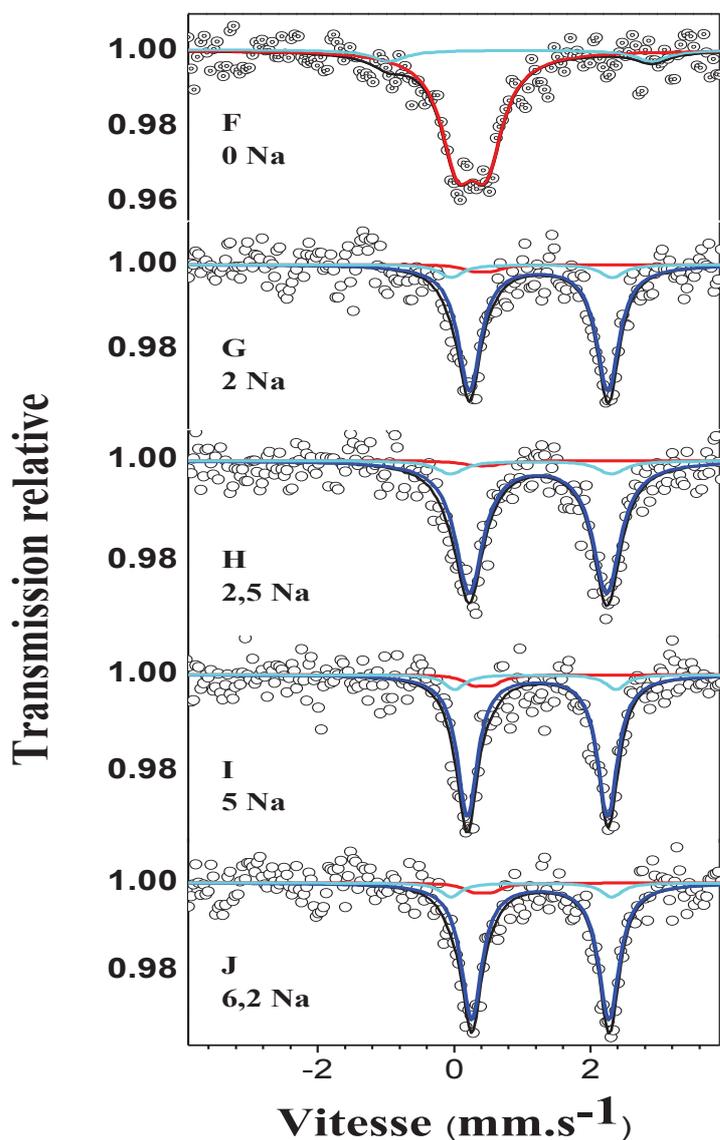
**Figure III.30.** Dérivée de x par rapport au potentiel de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C vs Na<sup>+</sup>/Na<sup>0</sup> en fonction du potentiel pour la 1<sup>ère</sup> décharge jusqu'à 0 V.

#### III.4.2.2. Evolution des spectres Mössbauer

Une sélection de spectres Mössbauer du <sup>57</sup>Fe obtenus pendant la décharge est présentée sur la figure III.31. Les spectres obtenus pour le plateau P1 sont similaires à ceux présentés dans l'étude détaillée du mécanisme associé à ce plateau de potentiel (cf. III.2.2). Cette analyse n'est donc pas reprise dans ce paragraphe mais on rappellera que ces spectres montrent l'existence de Fe<sup>3+</sup> haut spin (91%) et Fe<sup>2+</sup> haut spin (9%) dans le composite de départ, puis la réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> jusqu'à environ 0,5 Na et enfin la stabilisation des états d'oxydation du fer avec majoritairement Fe<sup>2+</sup> en fin de décharge du plateau P1. Pour les

mesures effectuées durant la décharge complète, le spectre obtenu à la fin du plateau P1 (spectre G: 2Na) reflète la présence de 90%  $\text{Fe}^{2+}$  dont 9% sont dus à la pyrolyse et 10%  $\text{Fe}^{3+}$ . Les spectres obtenus pour le reste de la décharge (2 – 6 Na) ont donc été ajustés par 3 doublets correspondant à :

- $\text{Fe}^{3+}$  qui n'a pas été réduit sur le plateau P1, paramètres fixés mais contribution libre ;
- $\text{Fe}^{2+}$  du composite de départ, paramètres et contribution fixés ;
- $\text{Fe}^{2+}$  résultant de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  sur P1, paramètres et contribution libres.



**Figure III.31.** Protocole 1 de mesures Mössbauer *operando* : spectres Mössbauer de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour la décharge complète.

Pour le plateau P2 (2,3 - 4,5 Na), tous les spectres sont similaires au spectre H de la figure III.31 (2,5 Na). Les faibles variations des paramètres Mössbauer de  $\text{Fe}^{2+}$  et des contributions relatives reflètent principalement les fluctuations statistiques de comptage et ne sont pas significatives. Il en est de même pour les spectres enregistrés après le plateau P2 (spectre I : 5 Na) et jusqu'à la fin de décharge (spectre J : 5,9 Na) qui ne montrent pas de variations significatives. On n'observe pas non plus de variations de la surface des spectres qui pourraient indiquer un changement des facteurs Lamb-Mössbauer et donc des forces de liaisons Fe-O. On en déduit que le fer est électrochimiquement inactif sur les plateaux P2 et P3. En particulier, ces spectres ne font pas apparaître de composante caractéristique de  $\text{Fe}^0$  (attendu vers  $0 \text{ mm s}^{-1}$ ) qui pourrait traduire une réaction de conversion de la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  qui est observée par exemple avec  $\text{FeSn}_2$  [10] ou les oxydes de fer [11]. La structure NASICON est donc conservée jusqu'à la décharge complète. Enfin, les spectres sont trop bruités pour montrer des variations significatives de l'éclatement quadripolaire qui pourraient refléter des changements de l'environnement local du fer (distorsion des octaèdres  $\text{FeO}_6$ ) ou à plus longue distance : occupation des sites M(2) par le sodium et changement de la charge ou de l'environnement du titane.

Décharge complète : nombre de Na inséré	$\delta \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	$\Delta \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	RA (%)	Site
Spectre F x = 0 Début du plateau P1	1,233(7) 1,178(7)* 0,420(7)*	2,070(6) 2,368(2)* 0,275(5) *	0,357(4) 0,357(4)** 0,357(4)**	6 9 85	$\text{Fe}^{2+}[\text{Oh}]$ impureté $\text{Fe}^{3+}[\text{Oh}]$
Spectre G x = 2 Fin du plateau P1	1,233(4) 1,178(7)* 0,420(7)*	2,046(2) 2,368(2)* 0,275(5) *	0,394(9) 0,394(9) ** 0,394(9) **	81 9 10	$\text{Fe}^{2+}[\text{Oh}]$ impureté $\text{Fe}^{3+}[\text{Oh}]$
Spectre H x = 2,5	1,231(5) 1,178(7)* 0,420(7)*	2,014(5) 2,368(2)* 0,275(5) *	0,491(1) 0,491(1) ** 0,491(1) **	84 9 7	$\text{Fe}^{2+}[\text{Oh}]$ impureté $\text{Fe}^{3+}[\text{Oh}]$
Spectre I x = 5	1,252(2) 1,178(7)* 0,420(7)*	2,368(2) 2,368(2)* 0,275(5) *	0,430(1) 0,430(1) ** 0,430(1) **	84 9 7	$\text{Fe}^{2+}[\text{Oh}]$ impureté $\text{Fe}^{3+}[\text{Oh}]$
Spectre J x = 6,2 Fin de décharge	1,249(8) 1,178(7)* 0,420(7)*	2,041(7) 2,368(2)* 0,275(5) *	0,369(1) 0,369(1)** 0,369(1)**	86 9 5	$\text{Fe}^{2+}[\text{Oh}]$ impureté $\text{Fe}^{3+}[\text{Oh}]$

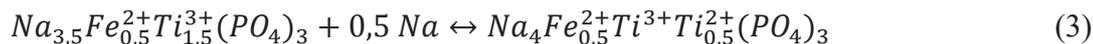
\*valeurs fixées, \*\* valeurs contraintes à être égales

**Tableau III.4.** Protocole 1 de mesures Mössbauer *operando* : paramètres Mössbauer des spectres enregistrés lors de la décharge complète de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

### III.4.3. Discussion

Le mécanisme de P1 a été discuté dans la partie II et concerne principalement les transformations réversibles  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (solution solide) et  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  (réaction biphasique) conduisant à la phase  $Na_{3,5}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  de structure triclinique  $P-1$ . Au-delà de 2 Na, la courbe de potentiel montre un second plateau P2 à  $\sim 0,6$  V. Les diffractogrammes et les spectres Mössbauer ne montrent pas de variations significatives pour le plateau P2, ce qui indique que la phase NASICON reste inchangée et que des réactions secondaires consommant une quantité significative de sodium se produisent à ce potentiel. L'existence de ce plateau et l'absence de changements structuraux avaient déjà été observées pour  $NaTi_2(PO_4)_3$  et attribuées à la réaction du noir de carbone avec l'électrolyte [1]. Une étude récente de la décomposition de l'électrolyte  $NaClO_4/PC/FEC$  (PC : Propylene carbonate, FEC Fluoroethylene carbonate) utilisé avec une électrode à base d'étain a été effectuée par XPS [12]. Cette étude a montré qu'il existait différentes réactions irréversibles impliquant des composants de l'électrolyte, comme le PC vers 1,2 V, mais aussi du liant PVDF [12]. Il s'agit donc d'un mécanisme irréversible responsable d'une perte de capacité importante qui devrait être pris en compte si  $Na_{1,5}Fe_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3/C$  est cyclé à bas potentiel. Il faut noter que le nombre d'ions sodium associés à ce plateau est variable. Nous avons par exemple observé qu'il augmentait significativement quand le courant imposé en régime galvanostatique diminuait (régime lent), ce qui est bien sûr lié à la vitesse des réactions associées à la décomposition de l'électrolyte. La réduction de cette perte de capacité nécessite une reformulation de l'électrode, par exemple en remplaçant le PVDF par la carboxyméthylcellulose (CMC), et/ou le changement de l'électrolyte.

Après ce phénomène parasite de décomposition de l'électrolyte, on observe un plateau P3 sur environ 0,5 Na. Les diffractogrammes peuvent être interprétés par une réaction biphasique conduisant à la transformation d'une phase de structure  $P-1$  en une phase de structure  $R-3c$  :



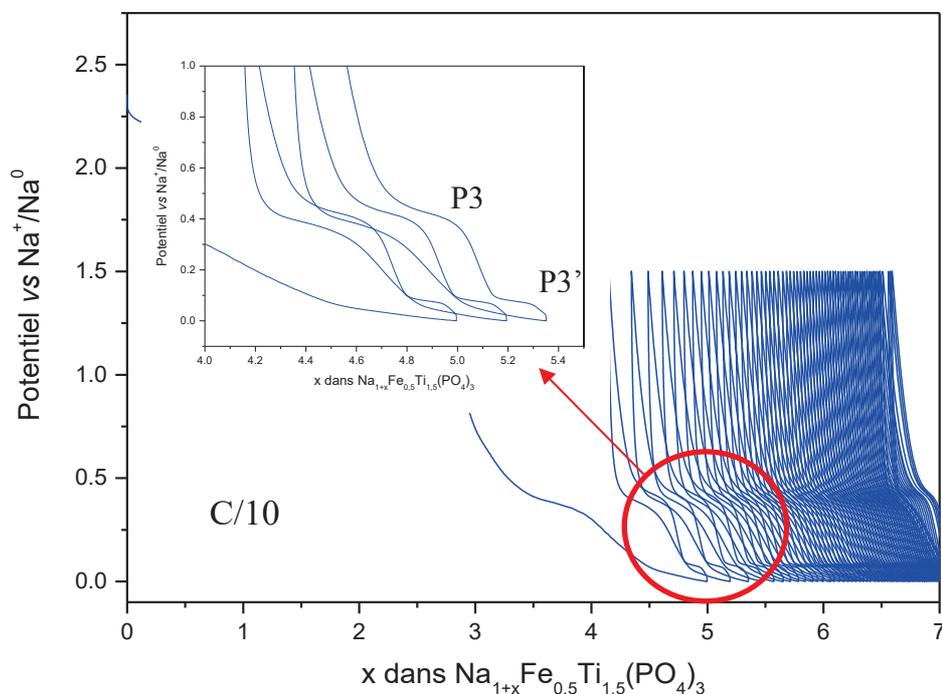
Il n'y a pas de modification de l'état d'oxydation du fer ce qui indique que 1/3 du  $Ti^{3+}$  a été partiellement réduit en  $Ti^{2+}$ . La réduction du  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  dépend du taux d'occupation des sites M(2) à la fin du plateau P1. Dans la phase de départ  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , le sodium occupe tous les sites M(1) et  $x$  sites M(2) par unité formulaire. A la fin de P1, l'occupation maximale est  $x+2$ . Comme il y a 3 sites M(2) par unité formulaire, il est donc

possible de réduire  $1-x \text{ Ti}^{3+}$  par unité formulaire soit  $0,5 \text{ Ti}^{3+}$  pour la composition étudiée dans ce travail. La réaction (3) montre que la valeur expérimentale est proche de la valeur attendue, ce qui limite la possibilité d'insertion sur le plateau P3.

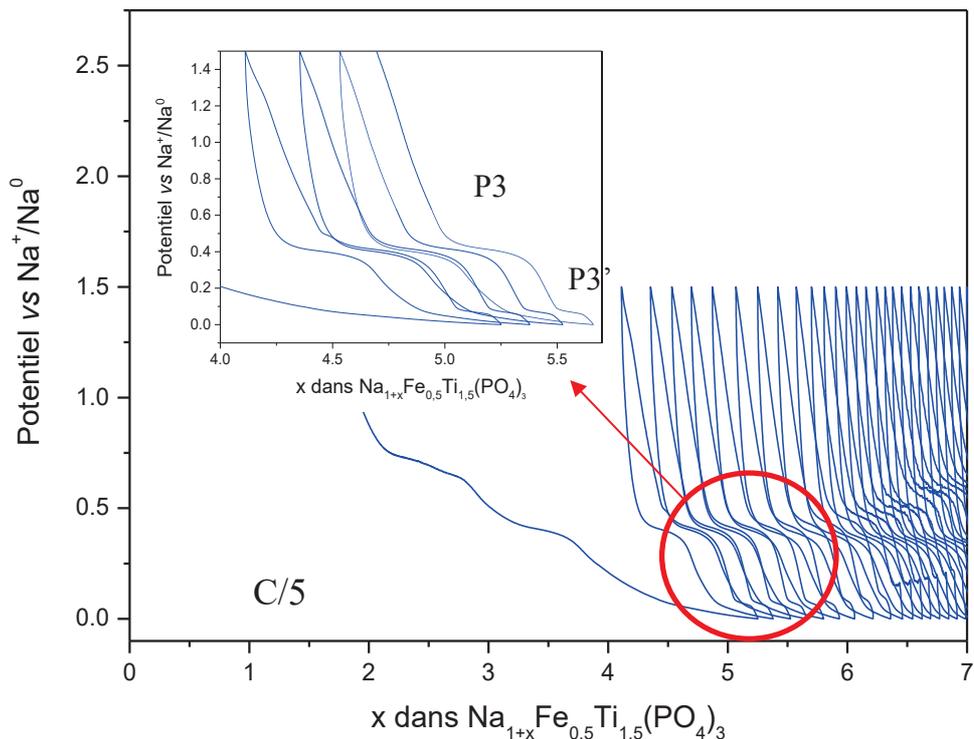
Enfin, le potentiel décroît jusqu'à 0 V sans modification des diffractogrammes et des spectres Mössbauer. La consommation de sodium à ce faible potentiel est due à des réactions secondaires associées à la décomposition irréversible de l'électrolyte. Toutefois, ces réactions concernent une quantité plus faible de sodium que pour le plateau P2, typiquement 0,5 Na, et sont un problème moins crucial pour l'utilisation de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  comme matériau d'électrode à bas potentiel.

#### III.4.4. Performances à bas potentiel

Les tests électrochimiques ont été effectués en pile bouton avec l'électrolyte ainsi que la formulation et la mise en forme des électrodes décrites au paragraphe III.3.1. Les mesures ont été réalisées en mode galvanostatique à C/10 (Figure III.32) et C/5 (Figure III.33) dans la fenêtre de potentiel 0 - 1,5 V après une première décharge complète. Cette 1<sup>ère</sup> décharge est similaire à celle décrite au paragraphe III.4.1.1.



**Figure III.32.** Variations du potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour une décharge complète suivie du cyclage dans l'intervalle 0 - 1,5 V en mode galvanostatique à C/10.



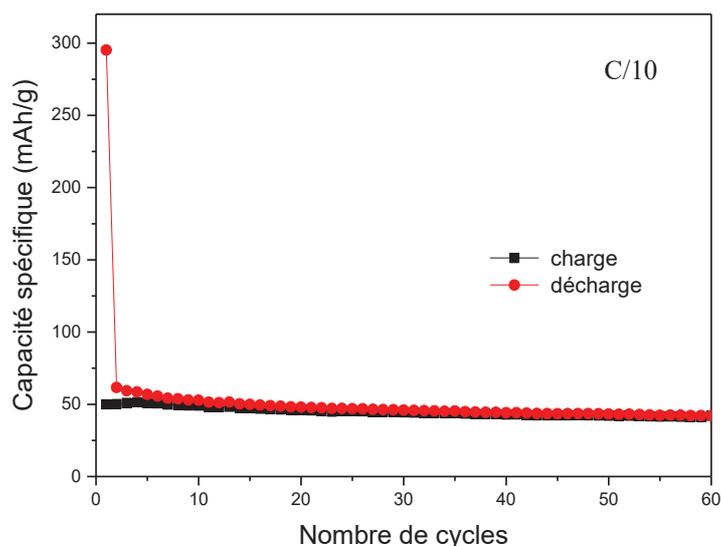
**Figure III.33.** Variations du potentiel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$  en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés pour une décharge complète suivie du cyclage dans l'intervalle 0 - 1,5 V en mode galvanostatique à C/5.

La courbe de potentiel montre que la 1<sup>ère</sup> charge s'effectue en deux étapes associées, respectivement, aux plateaux P3' (~0,08 V) et P3 (~0,43 V) alors que la 2<sup>ème</sup> décharge montre clairement un plateau qui correspond à P3 (~0,37 V) puis une diminution continue du potentiel jusqu'à un plateau proche de 0 V. Cette 2<sup>ème</sup> décharge a une allure proche de la 1<sup>ère</sup> décharge en dessous de 0,5 V mais implique environ deux fois moins d'ions  $\text{Na}^+$ . Des résultats similaires ont été obtenus pour les tests à C/5 avec P3' (~0,07 V) et P3 (~0,40 V) pour la 1<sup>ère</sup> charge et P3 (~0,39 V) et P3' (~0 V) pour la 2<sup>ème</sup> décharge. On notera toutefois une forte augmentation de la polarisation après 10 cycles qui est associée à une mauvaise tenue mécanique de l'électrode provoquant une augmentation de la résistance interne.

L'origine du plateau P3 a été discutée précédemment et correspond à la transformation réversible  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ . L'allure du plateau P3' est similaire à celle observée pour les courbes de charge-décharge des carbones durs tels que le carbone obtenu par pyrolyse du saccharose dont la capacité spécifique peut atteindre  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  en fonction de l'électrolyte et du liant utilisés [13]. On peut donc associer le plateau P3' à l'intercalation réversible des ions  $\text{Na}^+$

dans le carbone du composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  issu de la pyrolyse. Bien que les deux mécanismes associés à P3 et P3' soient réversibles, on peut observer que la 1<sup>ère</sup> charge correspond à l'extraction de  $0,8 \text{ Na}^+$  et la 2<sup>ème</sup> décharge à l'insertion de  $1 \text{ Na}^+$ . De plus, la charge montre deux plateaux bien définis alors que la décharge montre une décroissance plus continue avec un pseudo-plateau vers 0 V sur  $0,4 \text{ Na}^+$  au lieu de  $0,2 \text{ Na}^+$  en charge. On a donc une irréversibilité de 20% qui tend ensuite à décroître avec le nombre de cycles. Cette irréversibilité et la décroissance continue du potentiel pourraient être associées à des réactions de décomposition de l'électrolyte qui se déroulent en parallèle avec l'intercalation dans le carbone. Les cycles suivants sont similaires avec une réduction de la perte irréversible qui pourrait traduire une stabilisation de la SEI en cyclage mais des mesures complémentaires (impédance, XPS) sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

L'évolution des capacités spécifique de charge et décharge en fonction du nombre de cycles est représentée à la figure III.34 pour le test à C/10.



**Figure III.34.** : Capacités spécifiques de charge et décharge de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction du nombre de cycles pour une décharge complète suivie du cyclage dans l'intervalle 0 - 1,5 V en mode galvanostatique à C/10.

La capacité initiale de  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  correspond à l'insertion de  $5 \text{ Na}^+$  utilisés pour la sodiation complète de la phase  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $2,5 \text{ Na}^+$ ) et celle du carbone, ainsi qu'aux réactions parasites de décomposition de l'électrolyte. La capacité de la 1<sup>ère</sup> charge est de  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  (extraction de  $0,8 \text{ Na}^+$ ) et celle de la 2<sup>ème</sup> décharge de  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  (insertion de  $1 \text{ Na}^+$ ). On retrouve ici la perte de capacité de 20% sur le 1<sup>er</sup> cycle réversible. Cette perte

diminue en fonction du nombre de cycles et les capacités de charge et de décharge se stabilisent à environ  $40 \text{ mAh g}^{-1}$ . On peut remarquer que cette capacité reste supérieure à la capacité maximale attendue pour l'insertion des 0,5 Na nécessaires à la réduction  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  de  $30 \text{ mAh g}^{-1}$  (plateau P3), ce qui indique que le carbone reste actif en cyclage.

Ces résultats montrent l'existence de mécanismes réversibles d'insertion des ions  $\text{Na}^+$  à bas potentiels pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Toutefois, la capacité spécifique, même si elle est supérieure à celle attendue, est faible et exclut l'utilisation de ce matériau. Cette limitation est liée à la substitution du titane par le fer puisque pour une composition  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , il n'est possible d'insérer sur le plateau P3 que  $1-x \text{ Na}^+$ . Même pour un composite  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0$ ), la capacité ne serait que de  $60 \text{ mAh g}^{-1}$ . Enfin, pour réduire l'irréversibilité au 1<sup>er</sup> cycle, il conviendrait d'utiliser un composite initialement plus riche en sodium et un électrolyte plus stable.

### III.5. Conclusion

Suite aux caractérisations largement détaillées dans le chapitre II, le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  a été choisi comme matériau d'électrode pour batterie Na-ion. Ce matériau a été considéré pour ses propriétés électrochimiques en tant que matériau d'électrode avec un potentiel moyen de 2,2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ . L'étude du mécanisme réactionnel a été effectuée en combinant différentes techniques *operando* complémentaires :

- la DRX pour suivre l'évolution structurale de la phase NASICON ;
- la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  pour suivre les changements d'état d'oxydation du fer ;
- la XAS au seuil K de Ti pour suivre les changements d'état d'oxydation du titane.

L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence un mécanisme plus complexe que pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  constitué de deux réactions successives et réversibles :

- 1) Solution solide pour  $0 \leq x \leq 0,5$  :



- 2) Réaction biphasique pour  $0,5 \leq x \leq 2$  :



Ce mécanisme rend compte d'une situation « idéale » à l'équilibre thermodynamique alors que les effets cinétiques sont importants dans la gamme des régimes galvanostatiques considérés (C/20 - 5C). Il existe ainsi une zone de transition autour de 0,5 Na où les deux réactions coexistent et les quantités relatives de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  diffèrent des valeurs optimales indiquées dans ces deux équations. Le déroulement séquentiel des deux réactions est directement lié aux potentiels redox des deux métaux de transition dans les NASICON : 2,3 V pour  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et 2,2 V pour  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ . La réaction biphasique conduit à la transformation de la structure rhomboédrique de la phase initiale en une structure triclinique qui s'explique par l'occupation partielle des sites interstitiels M(2) par le sodium.

Les performances électrochimiques obtenues à ce potentiel montrent une capacité spécifique de 125 mAh  $\text{g}^{-1}$  à C/10 proche de la valeur théorique. La tenue en cyclage est excellente avec une efficacité coulombique supérieure à 99,5% après 50 cycles sans optimisation de la formulation d'électrode. Enfin, plus de 71% de la capacité est conservée à 5C, ce qui est favorable aux applications de puissance. Ces performances sont principalement dues à l'augmentation de la surface spécifique et à l'enrobage des particules par le carbone

qui améliorent, respectivement, l'imprégnation par l'électrolyte et la percolation électronique. Ces améliorations résultent donc de la pyrolyse de la phase NASICON avec le saccharose. Toutefois, la comparaison avec le composite  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  montre que la substitution du titane par le fer est aussi bénéfique. L'existence d'une solution solide en début d'insertion favorise la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  au sein des particules. On notera enfin la polarisation particulièrement faible (20 mV) qui traduit la faible résistance interne de l'électrode.

Par ailleurs, la courbe de potentiel de la décharge complète en mode galvanostatique montre qu'en plus du plateau à 2,2 V (P1), il existe un plateau à 0,6 V (P2) associé à l'insertion de 2-4  $\text{Na}^+$  et un plateau à 0,3 V (P3) associé à l'insertion de 0,5  $\text{Na}^+$ . L'étude par DRX et spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  *operando*, ainsi qu'une analyse bibliographique, nous a permis d'attribuer le plateau P2 à une réaction irréversible de décomposition de l'électrolyte alors que le plateau P3 correspondrait à la réaction biphasique :



Dans cette réaction, la phase triclinique obtenue à la fin du plateau P1 est transformée en une phase rhomboédrique. A cette réaction réversible s'ajoute l'intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans le carbone issu de la pyrolyse. Il en résulte une capacité spécifique de 40-50 mAh  $\text{g}^{-1}$  avec une bonne tenue en cyclage. Il est donc en principe possible d'utiliser  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  à bas potentiels. Toutefois, la décomposition de l'électrolyte (P2) consomme beaucoup de sodium et empêche l'utilisation en cellule complète avec une électrode positive dont la teneur en sodium est limitée. Il faut donc prévoir la pré-sodiation de la phase NASICON dont la faisabilité n'est pas démontrée ou envisager le changement de la formulation de l'électrolyte. Il existe en plus une limitation intrinsèque au mécanisme qui limite fortement le nombre de sodium associé au plateau P3 et qui est proche de la valeur théorique (0,5 Na) pour la composition étudiée. Il ne sera donc pas possible d'augmenter la capacité spécifique théorique pour une utilisation à bas potentiel.

# Références bibliographiques du chapitre III

- [1] P. Senguttuvan, G. Rousse, M. E. Arroyo y de Dompablo, H. Vezin, J. M. Tarascon, M. R. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 3897–3903.
- [2] G. A. Waychunas, *J. American Mineralogist*, 72 (1987) 89-101,
- [3] ZY, Wu. G, Ouvrard. P, Gressier. CR, Natoli, J. *American Physical Society*, 55 (1997) 10382.
- [4] D. Cabaret, Y. Joly, H. Renevier, *J. synchrotron radiation*, 6 (1999) 258-260.
- [5] J. M. Ateba, M. L. Croguennec, J. Barker, N.I. Basir, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.*, 159(8) (2012) A1171-A1175.
- [6] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagemuller, *J. Mater. Res. Bull*, 22 (1987) 631–639.
- [7] C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Soubeyroux, *J. Solid State Ionics*, 419 (1988) 28–30.
- [8] M. Morcrette, C. Wurm, C. Masquelier, *J. Solid State Sci*, 4 (1) (2002) 239–246.
- [9] M. J. Aragón, C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J. L. Tirado, *J. Power Sources*, 252 (2014) 208–213.
- [10] M. Chamas, M. T. Sougrati, C. Reibel, P. E. Lippens, *J. Chem. Mater.* 25 (2013) 2410–2420.
- [11] Z. Jirak, R. Salmon, L. Fournés, F. Menil, P. Hagemuller, *J. Inorg. Chem.* 21 (1982) 4218–4223.
- [12] M. Vogt, M. El Kazzi, E. Jämstorp Berg, S. Pérez Villar, P. Novák, and C. Villevieille, *J. Chem. Mater.*, 27 (2015) 1210.
- [13] K. Kubota, and S. Komaba, *J. Electrochemical Society*, 162 (14) (2015) A2538-A2550.

**Chapitre IV : Les composites**  
 **$\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $0 \leq x \leq 1$**

### IV.1. Introduction

Les résultats présentés dans les deux chapitres précédents ont montré qu'il était possible d'obtenir des composites Fe-Ti de type  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , par voie solide-solide et pyrolyse, ayant des propriétés électrochimiques intéressantes, en particulier pour la composition  $x = 0,5$ . Ces performances ont été obtenues pour un potentiel moyen de 2,2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ . Pour augmenter la densité spécifique d'énergie d'une batterie, il faut augmenter la capacité spécifique des électrodes ou la différence de potentiel. Dans ce dernier cas, il est donc nécessaire de diminuer le potentiel de l'anode. Les tests électrochimiques effectués sur les composites fer-titane à plus bas potentiel ( $\sim 0,3$  V) ont été moins concluants. L'étude des mécanismes réactionnels a montré que la substitution du titane par le fer améliorerait la diffusion ionique en maintenant la capacité délivrée à 2,2 V car les potentiels redox des couples  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sont proches. Cette étude a également montré que le plateau à bas potentiel est principalement associé à la transformation  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ . La capacité spécifique étant déterminée par le nombre de sites interstitiels M(2) vacants :  $1-x$ , ce nombre est trop faible pour envisager l'application des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  comme matériaux d'anode à 0,3 V.

Les NASICON à base d'étain de type  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  ont été proposés comme matériaux d'anode pour batterie Li-ion. Leur structure est identique à celle de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  mais le remplacement du titane par l'étain conduit à un mécanisme d'insertion très différent qui permet d'atteindre des valeurs de potentiel plus faibles (0 - 1 V). On a donc considéré la famille de composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $0 \leq x \leq 1$  pour évaluer leurs performances électrochimiques à bas potentiel. D'un point de vue fondamental, la comparaison des mécanismes avec les composites Fe-Ti est particulièrement intéressante. Ces deux familles de NASICON ont la même structure et les mêmes compositions puisque l'étain et le titane ont le même degré d'oxydation :  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Les différences seront donc principalement associées aux propriétés chimiques de ces éléments liées à leurs configurations électroniques : Ti ( $3d^24s^2$ ) et Sn ( $5s^25p^2$ ). Des différences sont aussi attendues pour la substitution de ces éléments par le fer. Dans un cas, il s'agit de l'échange entre deux métaux de transition (Fe/Ti), et dans l'autre de la substitution d'un élément  $5s^25p^2$  par un métal de transition (Fe/Sn).

Les méthodes d'étude étant similaire à celles des chapitres II et III, l'ensemble des résultats sur les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sont présentés dans ce chapitre IV sous une forme plus condensée. La synthèse et la caractérisation des phases cristallisées et des composites sont décrites dans la partie IV.2 alors que l'étude des mécanismes réactionnels et les résultats des tests électrochimiques font l'objet de la partie IV.3.

### IV.2. Synthèse et caractérisations

#### IV.2.1. Synthèse des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Le protocole de synthèse des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x = 0, 0,5$  et  $1$  est similaire au protocole décrit précédemment pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (cf. II.2.1). Les réactifs, sous forme de poudres, sont  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,5% Sigma-Aldrich),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99,9% Sigma-Aldrich),  $\text{SnO}_2$  (99,5% Fischer) et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99,9% Sigma-Aldrich). Ils sont mélangés en proportions stœchiométriques puis soumis à deux types de traitements thermiques en fonction de la composition:

##### i. $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$

Le mélange est chauffé à  $800^\circ\text{C}$  pendant 16 h puis refroidi graduellement à température ambiante pour être broyé avec un mortier en agate. Ce produit est alors chauffé à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 16 h pour réduire les impuretés  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  [1]. Le produit final est une poudre de couleur blanche.

##### ii. $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,5$ et $1$ )

Le traitement thermique utilisé pour les compositions  $x = 0,5$  et  $1$  est plus proche du protocole utilisé pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . Le mélange des réactifs est successivement chauffé à:  $200^\circ\text{C}$  (48 h),  $600^\circ\text{C}$  (48 h) et  $950^\circ\text{C}$  (48 h) avec des refroidissements à température ambiante et des broyages intermédiaires. Le dernier palier est important pour réduire le taux d'impuretés. Les produits obtenus sont des poudres de couleur jaune pâle.

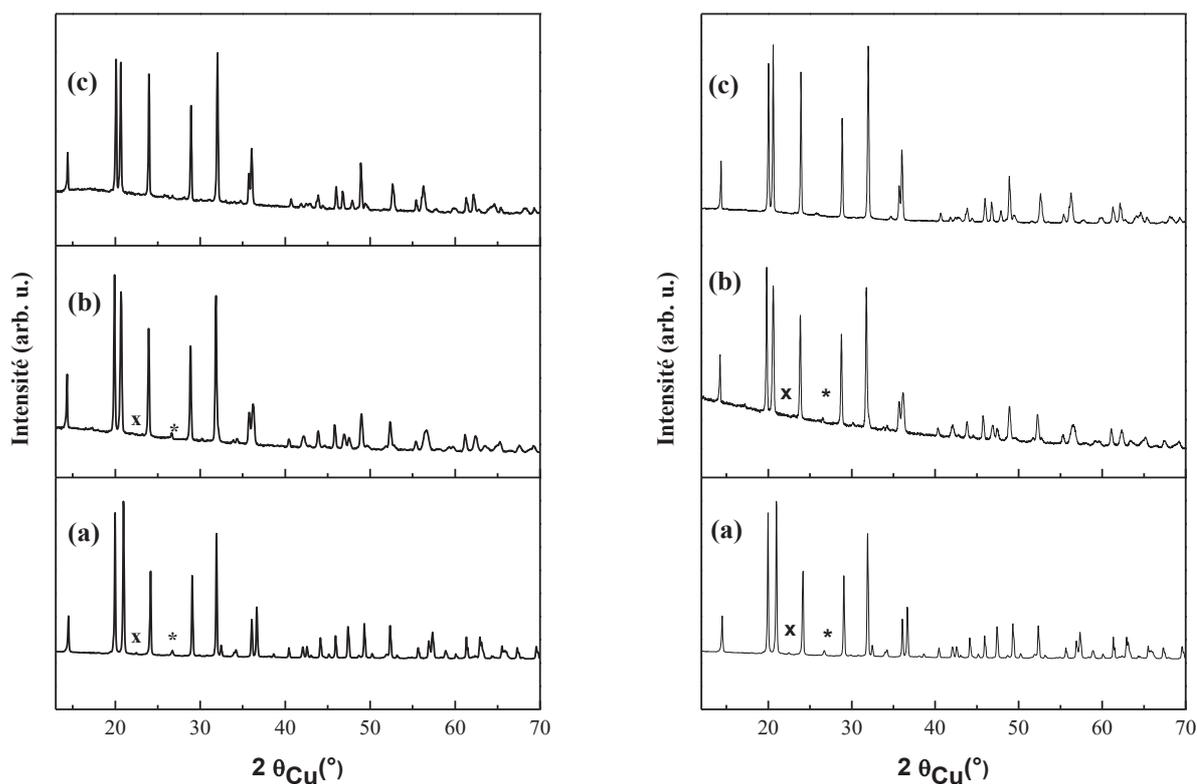
##### iii. $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x = 0, 0,5, 1$ )

Pour les trois compositions  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0 ; 0,5$  et  $1$ ), l'enrobage des particules est effectué par pyrolyse avec du saccharose suivant le même protocole utilisé dans le cas de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (cf.II.3.1). Les produits obtenus sont des matériaux composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sous forme de poudres de couleur noire.

## IV.2.2. Caractérisation structurale

## IV.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) sont représentés à la figure IV.1. Pour chaque composition, les diffractogrammes des phases et des composites sont identiques. On ne distingue pas de raies additionnelles significatives sur les diffractogrammes des composites, ce qui indique que la réaction de pyrolyse avec le saccharose ne modifie ni la composition ni la cristallinité des phases NASICON. L'analyse succincte des diffractogrammes montre l'existence de raies de faibles intensités qui peuvent être attribués à  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  et  $\text{SnO}_2$ . Il reste donc une faible quantité d'impuretés résultant de la synthèse solide-solide. Les autres raies de diffraction ont été indexées dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  en accord avec la littérature [2,3].

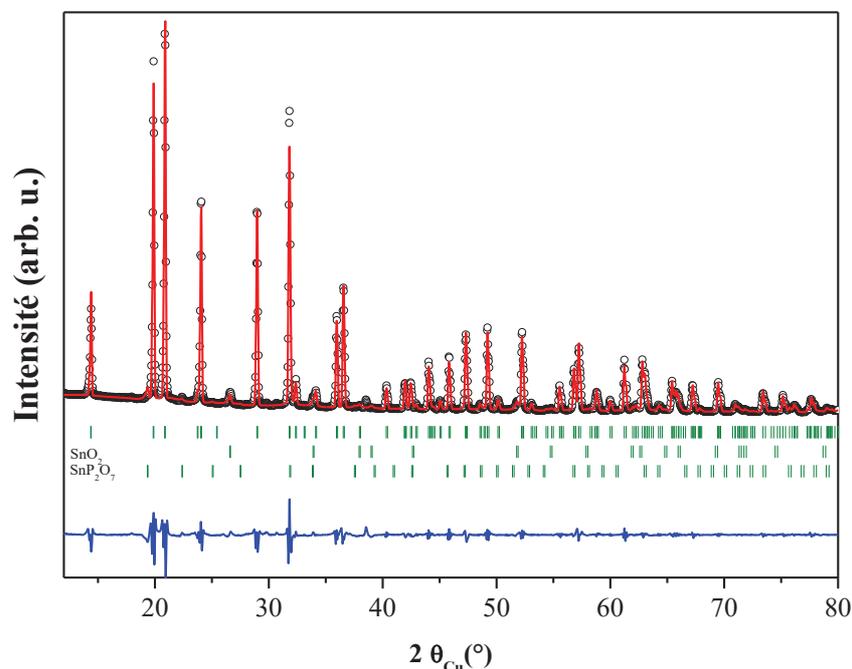


**Figure IV.1.** Diffractogrammes des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  : (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,5$ , (c)  $x=1$ . Les raies associées à la phase  $\text{SnO}_2$  (\*) et  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (x) indiquent la présence d'impuretés.

### IV.2.2.2. Affinement structural de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

L'affinement structural de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  a été effectué suivant le protocole décrit au paragraphe II.2.2.1.2 en déterminant préalablement les paramètres de maille et de profil (fonction pseudo-Voigt) par la méthode de Le Bail. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour un affinement avec la méthode de Rietveld avec le programme Fullprof [4]. Les positions atomiques de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  publiées par Rodrigo *et al* [5] ont été utilisées pour initialiser la procédure.

L'affinement des données expérimentales a été effectué en libérant progressivement les paramètres structuraux pour la phase majoritaire. Un bon accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés a été obtenu comme le montre la figure IV.2. Les quantités d'impuretés  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  sont inférieures à 1%. Les paramètres structuraux de la phase  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenus par l'affinement sont reportés dans le tableau IV.1. Les paramètres de maille :  $a = 8,512(3) \text{ \AA}$  et  $c = 22,485(1) \text{ \AA}$  sont proches des valeurs reportées dans la littérature [1-3, 6]. L'étain occupe le site 12c, le phosphore le site 18e et l'oxygène deux sites 36f. Le sodium occupe les sites M(1) (6b) alors que les sites M(2) (18e) sont vides. Les coordonnées atomiques obtenues par l'affinement sont similaires à ceux de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

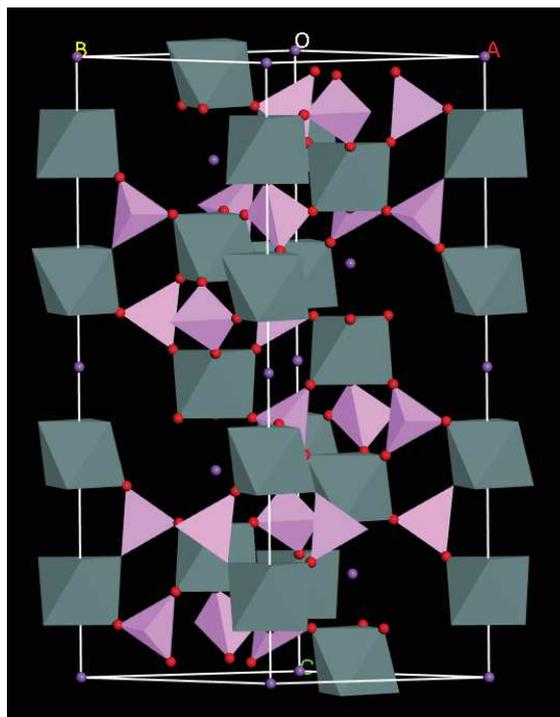


**Figure IV.2.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et calculé (-) de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Les traits verticaux représentent les positions attendues des raies pour les phases  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .

<b>Groupe d'espace : R-3c</b>						
a = 8,512(3) Å						
c = 22,485(1) Å						
V = 470,3 Å <sup>3</sup>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Na(1)	6b	0	0	0	0,998(7)	2,686
Sn(1)	12c	0	0	0,1465(8)	2*	1,199
P(1)	18e	0,2893(2)	0	¼	3*	0,329
O(1)	36f	0,1844(7)	0,9665(1)	0,1925(1)	6*	0,996**
O(2)	36f	0,1924(4)	0,1679(2)	0,0861(9)	6*	0,996**
Paramètres de Profil:						
X = 0,0029(3)						
U = 0,0672(6)						
V = -0,0551(3)						
W = 0,0340(9)						
Facteurs d'accord:						
R <sub>p</sub> = 5,32%; R <sub>wp</sub> = 7,56%; R <sub>B</sub> = 2,89%						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

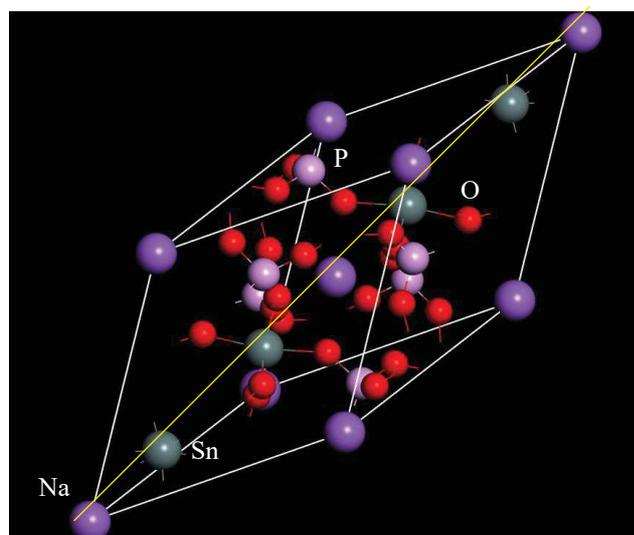
**Tableau IV.1.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord issus de l'affinement du diffractogramme DRX du composite NaSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)/C.

La structure de NaSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Figure IV.3) est un réseau tridimensionnel constitué d'octaèdres SnO<sub>6</sub> et de tétraèdres PO<sub>4</sub>. L'enchaînement s'effectue par les sommets : chaque octaèdre partage ses sommets avec ceux des tétraèdres PO<sub>4</sub> pour former une structure ouverte favorable à l'insertion des ions Na<sup>+</sup>. Les longueurs de liaison reportées dans le tableau IV.2 sont en bon accord avec les sommes des rayons ioniques obtenues avec R<sub>i</sub>(Sn<sup>4+</sup>) = 0,69 Å, R<sub>i</sub>(P<sup>5+</sup>) = 0,17 Å et R<sub>i</sub>(O<sup>2-</sup>) = 1,4 Å. Les atomes de sodium sur les sites M(1) sont au centre d'antiprismes NaO<sub>6</sub> qui partagent des faces triangulaires avec les octaèdres SnO<sub>6</sub>. Les longueurs de liaisons Na-O (2,48 Å) sont supérieures à la somme des rayons ioniques (2,37 Å) en prenant R<sub>i</sub>(Na<sup>+</sup>) = 1,02 Å. Ce résultat est en accord avec la grande mobilité des ions Na<sup>+</sup> dans la structure NASICON. Les longueurs de liaisons P-O et Na-O sont similaires à celles trouvées pour NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



**Figure IV.3.** Maille hexagonale de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  montrant les octaèdres  $\text{SnO}_6$  et les tétraèdres  $\text{PO}_4$  de la structure NASICON. Les atomes de sodium occupent majoritairement les sites M(1) (6b) alors que les sites M(2) (18e) sont vides.

La structure de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  est donc similaire à celle de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , avec l'étain qui occupe les sites du titane. Le volume de la maille de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $V = 1411 \text{ \AA}^3$ ) est supérieur d'environ 4% au volume de la maille de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $V = 1357 \text{ \AA}^3$ ). Cette augmentation est liée à celle du paramètre de maille  $c$  de 21,79 Å pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  à 22,48 Å pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  alors que le paramètre  $a$  varie peu : de 8,48 Å à 8,51 Å. La figure IV.4 montre l'enchaînement des cations  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Na}^+$  suivant l'axe  $c$  qui est comparable à celui des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Na}^+$  dans  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (cf. Figure II.8). L'augmentation de  $c$  est donc directement liée à l'augmentation du rayon ionique de  $R_i(\text{Ti}^{4+}) = 0,605 \text{ \AA}$  à  $R_i(\text{Sn}^{4+}) = 0,69 \text{ \AA}$  : 4 métaux/maille suivant l'axe  $c$  soit une augmentation de  $8 \times 0,085 \text{ \AA} = 0,68 \text{ \AA}$ . Elle reflète l'augmentation du volume des atomes sur le site 12c qui est directement liée à la configuration électronique. L'augmentation des longueurs de liaison Sn-O modifie le volume des octaèdres  $\text{SnO}_6$  par rapport à  $\text{TiO}_6$  et provoque, suivant  $a$  et  $b$ , le déplacement des atomes d'oxygène mais pas celui des atomes de phosphore (cf. tableaux II.1 et IV.2) conduisant à la rotation des tétraèdres  $\text{PO}_4$ . L'existence des sites interstitiels M(2) facilite ces mouvements internes sans variation notable des paramètres de maille  $a$  et  $b$ . C'est principalement l'occupation de ces sites M(2) par le sodium qui provoque l'augmentation de  $a$  et  $b$ .



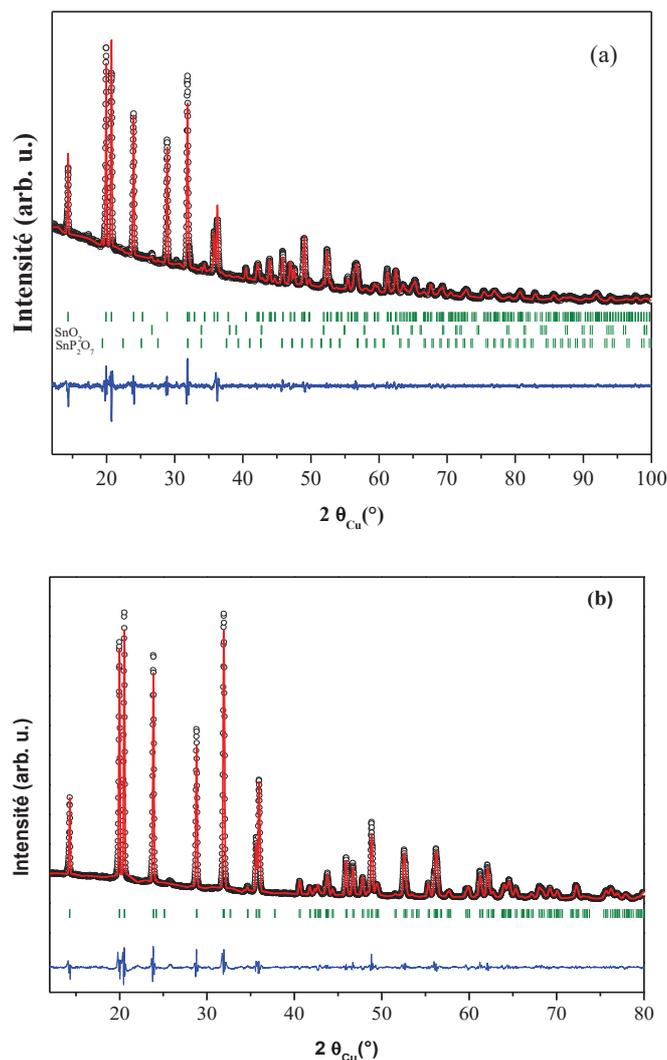
**Figure IV.4.** Maille rhomboédrique de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  montrant l'alignement Na-Sn-Sn-Na suivant l'axe hexagonal  $c$ .

$\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	
Liaison	Distance atomique (Å)
<b>Sn-O1</b>	3 x 2,016
<b>Sn-O2</b>	3 x 2,058
<b>Na1-O2</b>	6 x 2,477
<b>P-O1</b>	2 x 1,515
<b>P-O2</b>	2 x 1,500

**Tableau IV.2.** Distances interatomiques (en Å) de Na-O, Sn-O et P-O pour les premières sphères de coordination de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

#### IV.2.2.3. Affinement structural de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Les affinements Rietveld des diffractogrammes de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0,5$  et 1 ont été effectués en considérant le même groupe d'espace  $R-3c$  pour la phase majoritaire en accord avec les résultats publiés pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$  [7]. L'occupation mixte du site 12c par Sn et Fe et l'occupation partielle des sites M(2) (18e) par le sodium ont été considérées. La comparaison des diffractogrammes expérimentaux et calculés montrent un bon accord (Figure IV.5). La recherche d'impuretés associées aux pics de faible intensité a permis de détecter la présence de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  et  $\text{SnO}_2$  pour  $x = 0,5$  (1%) mais en faible proportion. Pour  $x = 1$ , ces impuretés n'ont pas été mises en évidence et une seule phase a été considérée pour l'affinement



**Figure IV.5.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimentaux (.) et calculés (-) de (a)  $Na_{1,5}Fe_{0,5}Sn_{1,5}(PO_4)_3$  et (b)  $Na_2FeSn(PO_4)_3$ . Les traits verticaux représentent les positions attendues des raies de diffraction pour la phase majoritaire,  $SnO_2$  et  $SnP_2O_7$ .

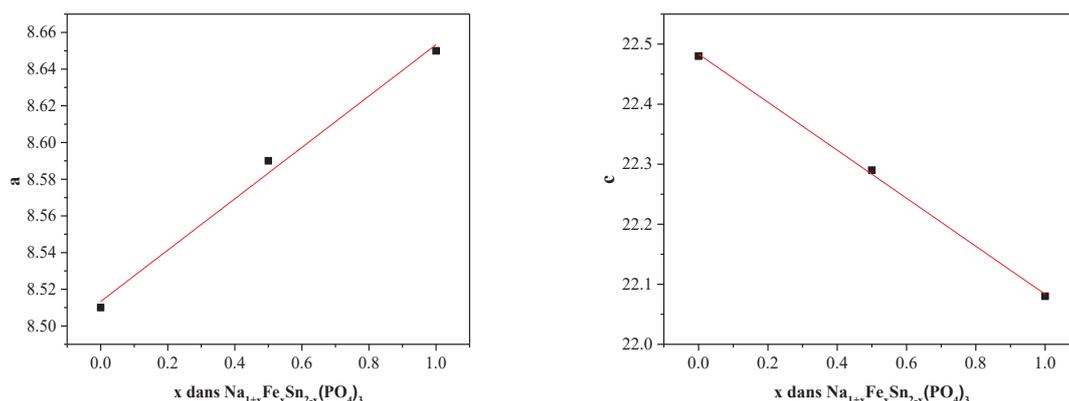
Pour les deux compositions, les affinements ont été initialisés à partir des paramètres de maille obtenus par la méthode de Le Bail et des positions atomiques publiées pour  $Na_2FeSn(PO_4)_3$  [7], puis effectués en libérant progressivement les paramètres structuraux pour converger vers une solution stable avec des facteurs d'accord acceptables (Tableaux IV.3 et IV.4).

Pour  $x = 1$ , les paramètres de maille sont en accord avec les valeurs reportées par Bouari *et al* [7]:  $a = 8,66 \text{ \AA}$  et  $c = 22,02 \text{ \AA}$  et les coordonnées atomiques sont quasiment identiques. L'écart le plus important est observé pour  $y_{O(1)}$ , mais il n'est que de 0,003. Les taux d'occupation des sites M(1) et M(2) confirment le remplissage complet des sites M(1)

par le sodium et un remplissage partiel ( $\sim 1/3$ ) des sites M(2). Les positions atomiques sont similaires pour  $x = 0,5$  alors que les paramètres de maille sont intermédiaires entre les valeurs obtenues pour  $x = 0$  et  $x = 1$ . Les sites M(1) sont aussi complètement occupés par le sodium alors que seul 1/6 des sites M(2) est occupé. Les distances interatomiques dans les sphères de première coordination sont indiquées dans les tableaux IV.5 et IV.6.

L'évolution structurale observée pour les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction de  $x$  montre que:

- 1) La structure rhomboédrique est conservée ;
- 2) Les paramètres de maille évoluent significativement :  $a$  augmente et  $c$  diminue en fonction de  $x$  et ces variations sont linéaires (Figure IV.6). Ils semblent donc suivre une loi de Végard, caractéristique de la formation d'une solution solide  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .



**Figure IV.6.** Variations des paramètres de maille de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  en fonction de  $x$ .

Ainsi pour  $x$  augmentant de 0 à 1, on observe une augmentation de +1,6% pour  $a$  et une diminution de -1,8% pour  $c$ . C'est l'occupation progressive par le sodium des sites M(2) situés dans des plans parallèles à  $(a,b)$  qui provoque l'augmentation de  $a$ . La substitution de  $\text{Sn}^{4+}$  ( $R_i(\text{Sn}^{4+}) = 0,69 \text{ \AA}$ ) par  $\text{Fe}^{3+}$  ( $R_i(\text{Fe}^{3+}) = 0,65 \text{ \AA}$ ) provoque la diminution de la longueur moyenne des liaisons M-O ( $M = \text{Sn}, \text{Fe}$ ) au sein des octaèdres  $\text{MO}_6$ . Comme discuté dans le paragraphe précédent pour la comparaison entre  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , les variations des longueurs M-O affectent surtout le paramètre  $c$  car les éléments M sont situés le long de cet axe et pas le paramètre  $a$  en raison de l'adaptation de la structure NASICON. La diminution du rayon ionique va donc diminuer  $c$  et ne modifiera pas significativement  $a$ . Il faut noter que cet effet est dû à la

répulsion électrostatique entre les cations  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (similaire à la répulsion entre  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et à la taille des ions liées à leur configuration électronique. Pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $x$  variant de 0 à 1, l'augmentation du paramètre  $a$  est similaire à celle dans le cas de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (+1,4%) car le nombre d'atomes de sodium occupant M(2) est identique, mais la diminution de  $c$  est bien plus faible (-0,4%) en raison de la différence entre les rayons ioniques :  $R_i(\text{Ti}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}) < R_i(\text{Fe}^{3+} = 0,65 \text{ \AA}) < R_i(\text{Sn}^{4+} = 0,69 \text{ \AA})$ .

- 3) Pour  $x$  variant de 0 à 1, le volume de maille de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  augmente d'environ 1,4% en raison de l'augmentation de  $a$  et  $b$  (+1,6%) qui est partiellement compensée par la diminution de  $c$  (-1,8%). Cette augmentation est de +2,4% pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  car l'augmentation de  $a$  et  $b$  (+1,4%) n'est pas compensée par celle de  $c$  (-0,4%).
- 4) Pour  $x$  variant de 0 à 1, la distance moyenne Sn/Fe-O diminue de 2,04 Å à 2,01 Å en accord avec la différence entre les rayons ioniques. La distance moyenne Na-O avec Na en M(1) diminue de 2,48 Å à 2,45 Å, ce qui pourrait être dû à un effet de compression lié au remplissage des sites M(2). Les variations des distances moyennes P-O et Na-O avec Na en M(2) sont d'environ 0,01 Å.

En conclusion, la substitution de l'étain par le fer dans  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ne change pas la structure NASICON mais diminue significativement la valeur du paramètre de maille  $c$ . L'augmentation de la teneur en fer entraîne celle du sodium pour préserver l'électroneutralité du cristal, ce qui conduit à l'occupation croissante des sites M(2). Cette situation est analogue à celle des phases Fe-Ti.

<b>Groupe d'espace : R-3c</b>						
a = 8,589(9) Å						
c = 22,288(3) Å						
V = 474,06 Å <sup>3</sup>						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Na(1)	6b	0	0	0	0,978(9)	3,525
Na(2)	18e	0,6360(4)	0	¼	0,522(1)	2,996
Sn (1)	12c	0	0	0,1467(1)	1*	1,357**
Fe (1)	12c	0	0	0,1467(1)	0,5*	1,357**
P(1)	18e	0,2897(3)	0	¼	3*	1.371
O(1)	36f	0,1862(9)	0,9746(2)	0,1929(9)	6*	0,312**
O(2)	36f	0,1916(4)	0,1659(3)	0,0859(0)	6*	0,312**
Paramètres de Profil:						
X = 0,0029(3)						
U = 0,06128(6)						
V = -0,02579(8)						
W = 0,05698(6)						
Facteurs d'accord:						
R <sub>p</sub> = 6,5%; R <sub>wp</sub> = 10,1%; R <sub>B</sub> = 4,59%						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

**Tableau IV.3.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord issus de l'affinement du diffractogramme DRX du composite Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Sn<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

<b>Groupe d'espace : R-3c</b>						
a = 8,649(1) Å						
c = 22,080(6) Å						
V = 476,84(1) Å <sup>3</sup>						
<b>Atome</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occupation</b>	<b>B<sub>iso</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>
Na(1)	6b	0	0	0	0,988(1)	5,017(9)
Na(2)	18e	0,6280(1)	0	¼	0,997(3)	3,858(1)
Sn(1)	12c	0	0	0,1468(2)	1*	1,118(4)**
Fe(1)	12c	0	0	0,1468(2)	1*	1,118(4)**
P(1)	18e	0,2904(9)	0	¼	3*	1,396
O(1)	36f	0,1849(1)	0,9713(9)	0,1940(7)	6*	0,606(1)**
O(2)	36f	0,1907(5)	0,1647(2)	0,0853(1)	6*	0,606(1)**
Paramètres de Profil:						
X = 0,0029(3)						
U = 0,08222(7)						
V = -0,01707(2)						
W = 0,01712(3)						
Facteurs d'accord:						
R <sub>p</sub> = 13,7%; R <sub>wp</sub> = 11,6%; R <sub>B</sub> = 4,45 %						
*valeurs fixées						
** valeurs contraintes à être égales						

**Tableau IV.4.** Paramètres structuraux et facteurs d'accord issus de l'affinement du diffractogramme DRX du composite Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

<b>Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Sn<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C</b>	
Liaison	Distance atomique (Å)
<b>Sn/Fe-O1</b>	3 x 1,988
<b>Sn/Fe -O2</b>	3 x 2,053
<b>Na1-O2</b>	6 x 2,455
<b>Na2-O1</b>	2 x 2,873
<b>Na2-O1</b>	2 x 2,617
<b>Na2-O2</b>	2 x 2,405
<b>Na2-O2</b>	2 x 2,346
<b>P- O1</b>	2 x 1,506
<b>P- O2</b>	2 x 1,535

**Tableau IV.5.** Distances interatomiques (en Å) de Na-O, Sn-O et P-O pour les premières sphères de coordination de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Sn<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

<b>Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C</b>	
Liaison	Distance atomique (Å)
<b>Sn/Fe-O1</b>	3 x 1,968
<b>Sn/Fe -O2</b>	3 x 2,049
<b>Na1-O2</b>	6 x 2,450
<b>Na2-O1</b>	2 x 2,885
<b>Na2-O1</b>	2 x 2,612
<b>Na2-O2</b>	2 x 2,404
<b>Na2-O2</b>	2 x 2,351
<b>P- O1</b>	2 x 1,501
<b>P- O2</b>	2 x 1,550

**Tableau IV.6.** Distances interatomiques (en Å) de Na-O, Sn-O et P-O pour les premières sphères de coordination de Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C.

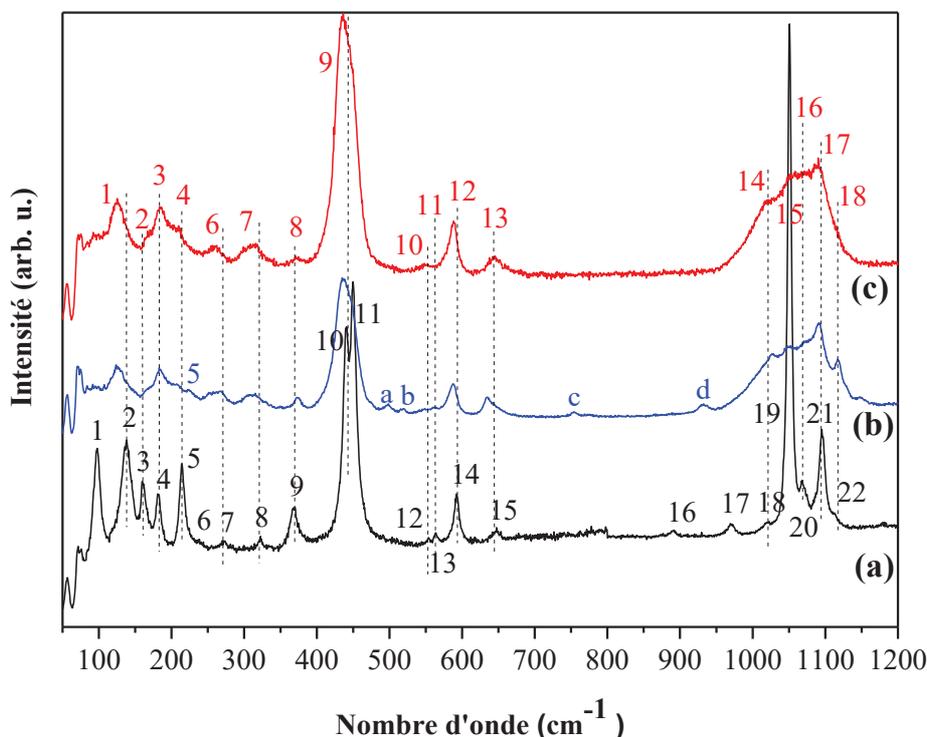
### IV.2.3. Spectroscopie Raman

#### IV.2.3.1. Description générale des spectres

Les spectres Raman des phases de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0, 0,5$  et  $1$ ) sont représentés à la Figure IV.7 pour la gamme de fréquences  $50\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . Ils présentent des caractéristiques communes et les principales différences concernent l'élargissement des raies apparaissant pour les compositions  $x = 0,5$  et  $1$ . Sur la base d'études antérieures [8,9] et de l'analyse effectuée au chapitre II pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , on peut distinguer trois régions en fonction de la fréquence:

- R1 :  $\nu < 400\text{ cm}^{-1}$  ;
- R2 :  $400\text{ cm}^{-1} < \nu < 900\text{ cm}^{-1}$  ;
- R3 :  $\nu > 900\text{ cm}^{-1}$ .

Pour l'attribution des bandes de vibrations, l'analyse des spectres Raman a été effectuée pour la phase  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ , puis pour les deux autres compositions  $x = 0,5$  et  $1$ , et enfin pour les composites.



**Figure IV.7.** Spectres Raman de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,5$  et (c)  $x=1$ . Les raies sont indexées différemment pour  $x=0$  et pour  $x=0,5/1$ . Les traits pointillés indiquent les positions des bandes de  $x=0$  pour comparaison.

### IV.2.3.2. Interprétation du spectre de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$

Le spectre Raman de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  montre de nombreuses structures d'intensités et de largeurs différentes. Nous avons isolé 22 pics, ce qui est proche des 25 modes actifs possibles ( $8 A_{1g} + 17 E_g$ ). La liste des pics et leurs fréquences sont reportées dans le tableau IV.7. La même approche que celle utilisée pour  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (cf. II.2.2.2) a été appliquée. En considérant la symétrie ponctuelle  $C_2$  du site 18e du phosphore dans  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ , on dénombre 14 modes de vibrations internes du groupement anionique  $(\text{PO}_4)^{3-}$  qui sont actifs en spectroscopie Raman ( $5A_{1g}+9E_g$ ) :

- les modes d'élongation symétriques, 2 fréquences  $\nu_1$ :  $A_{1g} + E_g$ ;
- les modes de déformation angulaire symétriques, 4 fréquences  $\nu_2$ :  $2 A_{1g} + 2 E_g$ ;
- les modes d'élongation antisymétriques, 4 fréquences  $\nu_3$ :  $A_{1g} + 3 E_g$  ;
- les modes de déformation angulaire antisymétriques, 4 fréquences  $\nu_4$ :  $A_{1g} + 3 E_g$ .

Les fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_3$  associées aux modes d'élongation sont les plus élevées ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) et se situent dans la région R1 définie plus haut, alors que les fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_4$  se trouvent dans la région R2 ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui permet de les distinguer facilement. Les 11 modes de vibrations externes à  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et actifs en spectrométrie Raman sont:

- les modes de translation de  $\text{PO}_4$  :  $A_{1g} + 3 E_g$  ;
- les modes de translation de Sn :  $A_{1g} + 2 E_g$  ;
- les modes de rotation de  $\text{PO}_4$  :  $A_{1g} + 3 E_g$ .

Ces modes se situent dans la région R3. Enfin, on notera qu'il n'y a pas de modes actifs pour  $\text{Na}^+$  sur les sites 6b. L'attribution des modes internes a été effectuée à partir de cette analyse et des données publiées [10], (Tableau IV.7). Les bandes 18-22 sont attribuées aux modes d'élongation des liaisons P-O. L'attribution des bandes 16 et 17 est incertaine mais elles pourraient être associées à ce même type de modes. Les bandes 10-15 sont attribuées aux modes de déformation angulaire O-P-O mais des modes de vibrations associées à  $\text{SnO}_6$  pourraient exister dans cette région comme cela a été proposé pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$  [9]. Les bandes 1-9 sont dues aux modes de vibrations externes. Leur interprétation est plus complexe en raison du couplage entre ces modes, mais une proposition d'attribution qui prend en compte l'effet de la substitution du l'étain par le fer est proposée dans le paragraphe suivant.

Raies NaSn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) <i>x</i> = 0	Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) Na <sub>1,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Ti <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) [Tarte <i>et al</i> ]	Attribution	Raies Fe-Sn	Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) <i>x</i> = 0,5	Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) <i>x</i> = 1
<b>1</b>	98			-			
<b>2</b>	138			-	<b>1</b>	129	127
<b>3</b>	160			-	<b>2</b>	140	140
<b>4</b>	181			-	<b>3</b>	183	184
<b>5</b>	214			-	<b>4</b>	206	208
<b>6</b>	235			-	<b>5</b>	224	
<b>7</b>	272			-	<b>6</b>	260	260
<b>8</b>	322			<i>v</i> <sub>5</sub> SnO <sub>6</sub>	<b>7</b>	310	313
<b>9</b>	368			-	<b>8</b>	373	370
<b>10</b>	441	433	/443	<i>v</i> <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>9</b>	436	436
<b>11</b>	450	439	/472	<i>v</i> <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>9</b>		
<b>12</b>	554	548	/558	<i>v</i> <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	<b>10</b>	549	549
<b>13</b>	563		/577	<i>v</i> <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	<b>11</b>	561	
<b>14</b>	592		/601	<i>v</i> <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	<b>12</b>	588	589
<b>15</b>	647		/656	<i>v</i> <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> / <i>v</i> <sub>1</sub> SnO <sub>6</sub>	<b>13</b>	636	643
<b>16</b>	892			-			
<b>17</b>	971	971/987		-			
<b>18</b>	1021	1010	1016/1002	<i>v</i> <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>	<b>14</b>	1026	1020
<b>19</b>	1051	1071	1049/1054	<i>v</i> <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>	<b>15</b>	1056	1050
<b>20</b>	1067	1098	1057/1051	<i>v</i> <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>16</b>	1071	1069
<b>21</b>	1095		1085/1094	<i>v</i> <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>17</b>	1090	1090
<b>22</b>	1112		/1106	<i>v</i> <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>18</b>	1118	
				SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	a	498	
				SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	b	519	
				SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	c	754	
				SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	d	933	

**Tableau IV.7.** Numéros (Région R1 en rouge, R2 en bleu et R3 en noir), fréquences et attributions des raies Raman de Na<sub>1+x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (*x* = 0, 0,5 et 1) relatifs aux spectres de la figure IV.7. Les fréquences obtenues dans ce travail pour Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et publiées par Tarte *et al.* (NaSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/NaGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) [10] sont aussi indiquées pour comparaison.

### IV.2.3.3. Interprétation des spectres de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$

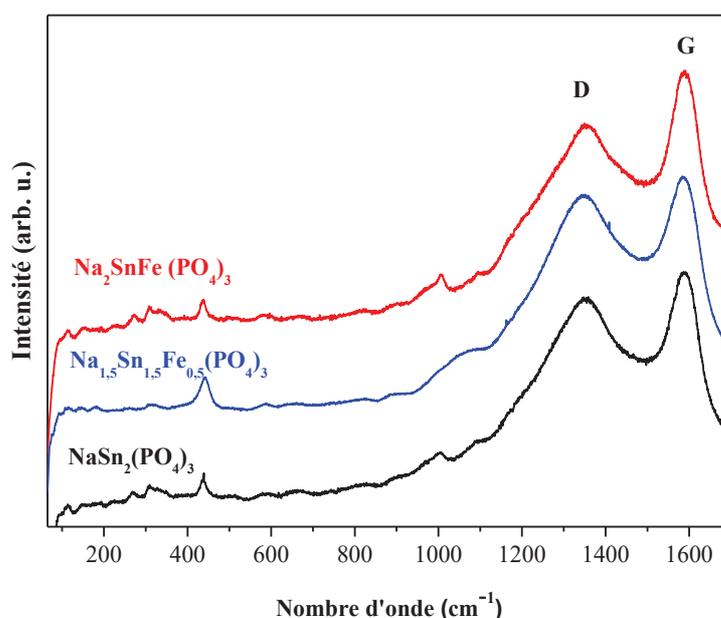
Les spectres Raman de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$  sont similaires, sauf les bandes a-d observées pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (Figure IV.7). Ces bandes peuvent être attribuées à  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  [11], ce qui confirme la présence de cette impureté observée par DRX. Par contre, il est difficile de détecter la présence de  $\text{SnO}_2$  dont les modes de vibration sont proches des bandes 11 et 13 des deux composites. Les spectres sont constitués de bandes plus larges que celles de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ . Ainsi, dans la région R1 on ne distingue plus les pics résolus de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  qui sont associés aux modes internes d'élongation P-O, mais une bande large entre 950 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  avec des structures de faible intensité qui correspondent à ces pics. On a donc une distribution de modes qui traduit une distribution des longueurs P-O mais pas de déplacement des bandes en fréquence. L'élargissement des bandes est plus faible dans R2 mais on ne distingue plus les deux bandes 10 et 11 de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  qui forment maintenant une bande large indexée 9. Enfin, ce même type d'élargissement apparaît aussi pour les modes externes de R3 qui sont constitués de bandes larges et de faible intensité. Les changements importants qui apparaissent dans la région R3 sont liés à l'occupation des sites M(2) par le sodium et à la distribution des atomes d'étain et de fer sur le même site cristallographique qui induisent indirectement des variations de longueurs et d'angles dans les tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Cet effet semble être moins important sur les modes de déformation angulaire dans R2.

L'attribution des modes externes dans R1 est plus complexe. On observe le décalage de certaines bandes en fonction de  $x$ , ce qui indique qu'elles pourraient être associées à la substitution de l'étain par le fer. Pour  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , les bandes autour de 300  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées à des modes de l'octaèdre  $\text{FeO}_6$  [12, 13]. Ici, les bandes 6 et 7 des deux phases Sn-Fe se trouvent dans cette zone et pourraient correspondre à ce type de modes. Ces bandes sont élargies et décalées vers les basses fréquences par rapport aux bandes 7 et 8 de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  (la bande 8 est attribuée à  $\text{SnO}_6$  [9]). L'élargissement et le décalage traduisent, respectivement, un désordre plus important dans les octaèdres  $\text{MO}_6$  et une diminution de la covalence des liaisons M-O lors de la substitution de Sn par Fe pour M. La diminution de covalence est justifiée par l'augmentation de la différence d'électronégativité entre Sn-O (1,5) et Fe-O (1,7). Pour les fréquences inférieures, l'attribution des modes est plus ambiguë et on ne peut proposer que des hypothèses. Autour de 200  $\text{cm}^{-1}$ , les modes seraient principalement associés aux mouvements de translation et de rotation des tétraèdres  $\text{PO}_4$  [12]. Les bandes 3 et

4 (et 5 pour  $x = 0,5$ ) des phases Sn-Fe pourraient correspondre à ces modes car leurs fréquences sont peu décalées par rapport à celles des modes 4 et 5 de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  mais elles sont élargies. Pour les bandes en dessous de cette fréquence, il est difficile de mettre en corrélation  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  et les deux phases Sn-Fe. Les couplages intermoléculaires de type Sn/Fe-O-Sn/Fe ou Sn/Fe-O-P qui sont fortement influencés par la substitution de l'étain par le fer devraient modifier significativement les modes dans cette région et plus généralement dans R1. Une analyse plus approfondie nécessiterait le calcul des spectres Raman.

#### IV.2.3.4. Interprétation des spectres de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x = 0 ; 0,5$ et $1$ )

Les spectres Raman des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0 ; 0,5$  et  $1$ ) sont représentés à la figure IV.8 dans la gamme de fréquences 50-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres sont similaires et montrent principalement deux bandes larges et intenses à environ 1350 et 1590  $\text{cm}^{-1}$  correspondant, respectivement, aux bandes D et G du carbone. Les intensités relatives et les largeurs de ces bandes sont quasiment identiques mais on peut noter une bande G un peu plus intense pour  $x = 1$ . Les bandes de faibles intensités en dessous de 800  $\text{cm}^{-1}$  sont comparables aux bandes observées pour les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  dans les régions R1 et R2. Dans l'intervalle 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  on observe des structures larges qui correspondent à la superposition des modes observés pour les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  dans R3 et du bas de la bande D du carbone.



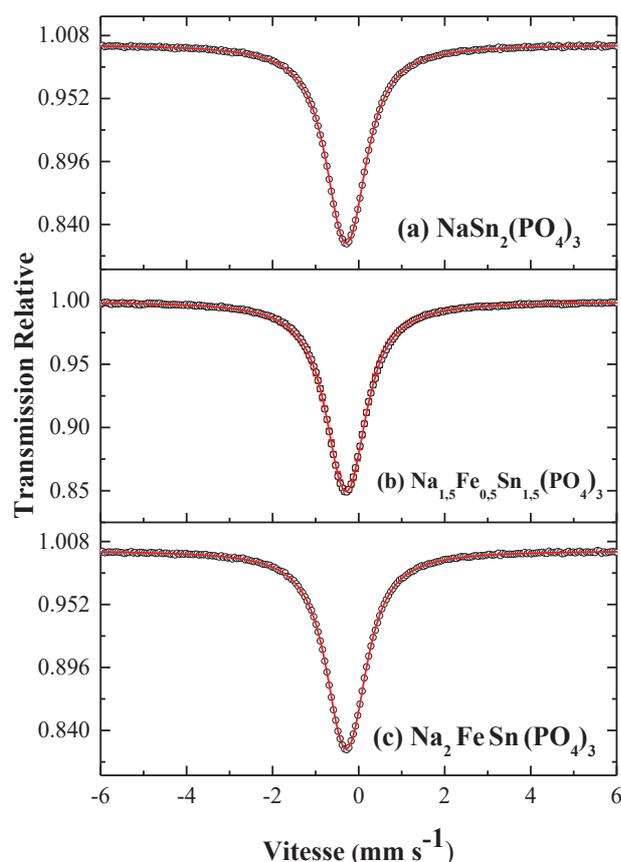
**Figure IV.8.** Spectres Raman de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0$ ,  $x = 0,5$  et  $x = 1$ .

Les bandes D et G observées ici sont similaires à celles des spectres Raman des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. II.3.2.2). On en déduit que les produits formés par la pyrolyse du saccharose sont similaires, donc constitués de carbone en partie graphitique qui assurera la percolation électronique. La bande G qui est plus intense pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  indique que ce composite contient le plus fort taux de graphite et devrait avoir la meilleure conduction électronique.

#### IV.2.4. Spectroscopie Mössbauer

##### IV.2.4.1. Spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$

Les spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  des trois composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x=0; 0,5$  et 1) mesurés à température ambiante sont similaires et constitués d'un seul pic (Figure IV.9). Comme l'étain dans  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  n'occupe qu'un seul site cristallographique, tous les spectres ont été ajustés par un seul doublet dont les paramètres hyperfins sont reportés dans le tableau IV.8.



**Figure IV.9.** Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,5$  et (c)  $x=1$ .

	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$2\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	C.R. %	Site
<b>NaSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C</b>	-0,279(2)	0,299(2)	1,048(8)	100	Sn <sup>4+</sup> [Oh]
<b>Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Sn<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C</b>	-0,292(2)	0,279(9)	0,996(2)	100	Sn <sup>4+</sup> [Oh]
<b>Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C</b>	-0,290(1)	0,290(1)	1,010(5)	100	Sn <sup>4+</sup> [Oh]

**Tableau IV.8.** Paramètres Mössbauer de <sup>119</sup>Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour les composites Na<sub>1+x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) : déplacement isomérique relatif à BaSnO<sub>3</sub> ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $2\Gamma$ ) et contribution relative (C.R.).

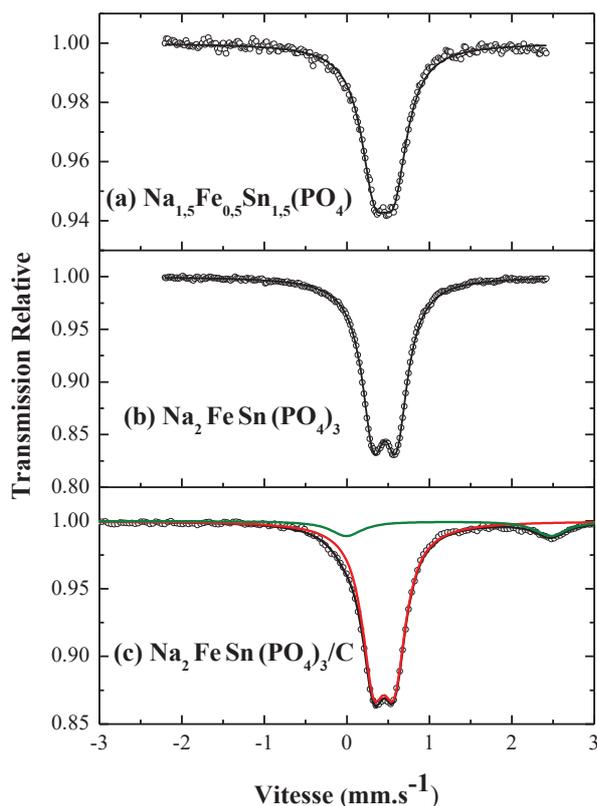
Les valeurs des paramètres hyperfins ne montrent pas de variations significatives en fonction de la composition. Le déplacement isomérique :  $\delta \approx -0,29$  mm s<sup>-1</sup> (référence: BaSnO<sub>3</sub>) est caractéristique de Sn<sup>4+</sup>. Sa valeur est inférieure à celle de l'étain dans SnO<sub>2</sub>, ce qui reflète un caractère plus ionique des liaisons Sn-O. Cette valeur négative du déplacement isomérique pour un oxyde d'étain IV reflète l'effet inductif des liaisons P-O covalentes sur les liaisons Sn-O qui sont ainsi plus ioniques que dans SnO<sub>2</sub>. Cet effet peut être corrélé à la différence d'électronégativité entre les deux cations reliés à l'oxygène : Sn (1,96) et P(2,19). Les valeurs de l'éclatement quadripolaire :  $\Delta \approx 0,3$  mm s<sup>-1</sup> sont également indépendantes de  $x$  et caractéristiques d'un environnement octaédrique peu déformé, en accord avec les données structurales. Enfin, la largeur de raie ne varie pas non plus avec  $x$ , ce qui indique qu'elle n'est pas sensible aux changements de l'environnement de l'étain au-delà de la première sphère de coordination provoqués par la distribution des cations Sn/Fe pour  $x = 0,5$  et  $1$ .

#### IV.2.4.2. Spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe

Les spectres Mössbauer du <sup>57</sup>Fe des deux phases Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $x = 0,5$  et  $1$ ) mesurés à température ambiante sont constitués d'un doublet qui n'est pas complètement résolu pour  $x = 0,5$ , ce qui pourrait s'expliquer par une statistique insuffisante (Figure IV.10). Comme les phases Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ne contiennent qu'un seul site cristallographique pour le fer, qui est commun avec celui de l'étain (12c), tous les spectres ont été ajustés par un seul doublet dont les paramètres hyperfins sont regroupés dans le tableau IV.9.

Les valeurs du déplacement isomérique  $\delta \approx 0,46$  mm s<sup>-1</sup> (référence :  $\alpha$ Fe) et de l'éclatement quadripolaire  $\Delta \approx 0,26$  mm s<sup>-1</sup> sont similaires pour les deux compositions et sont

caractéristiques de  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par El Bouari *et al.* pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$  [7]. La valeur du déplacement isomérique est proche de celle du fer dans  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\delta \approx 0,43 \text{ mm s}^{-1}$ ), ce qui indique que ce paramètre hyperfin ne dépend pas du type de cation ( $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ ) auquel il se substitue. Pour le fer, le déplacement isomérique dépend du nombre d'électrons  $\text{Fe}(3d)$  donc principalement des liaisons chimiques avec les atomes premiers voisins. Comme pour l'étain, sa valeur reflète l'effet inductif des liaisons P-O covalentes mais cette fois-ci sur les liaisons Fe-O qui sont plus ioniques que P-O en accord avec la différence d'électronégativité entre Fe (1,83) et P(2,19) [14]. L'éclatement quadripolaire est plus faible que dans  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\Delta \approx 0,34 \text{ mm s}^{-1}$ ), ce qui pourrait traduire un environnement octaédrique moins distordu comme le suggère les distances de liaisons pour  $x = 1$ :  $d(\text{Fe}/\text{Sn}-\text{O}) = 3 \times 1,97 \text{ \AA} + 3 \times 2,05 \text{ \AA}$  et  $d(\text{Fe}/\text{Ti}-\text{O}) = 3 \times 1,93 \text{ \AA} + 3 \times 2,05 \text{ \AA}$ . L'absence de champ magnétique hyperfin indique que les deux phases sont paramagnétiques à température ambiante.



**Figure IV.10.** Spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec (a)  $x = 0,5$ , (b)  $x = 1$  et spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  du composite  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  enregistrés à température ambiante.

	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$2\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	C.R. %	Site
<b>Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Sn<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	0,455(2)	0,241(3)	0,390(4)	100	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
<b>Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	0,460(4)	0,279(1)	0,335(3)	100	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
<b>Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C</b>	0,450(1)	0,251(1)	0,534(5)*	90	Fe <sup>3+</sup> [Oh]
	1,231(3)	2,488(1)	0,534(5)*	10	Fe <sup>2+</sup> [Oh]

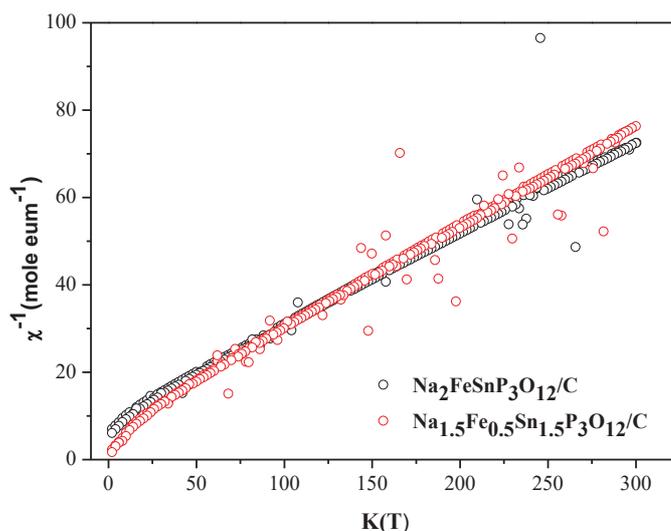
\*contraints à être identiques

**Tableau IV.9.** Paramètres Mössbauer du <sup>57</sup>Fe des spectres enregistrés à température ambiante de Na<sub>1+x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x = 0,5 et 1) et du composite Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C: déplacement isomérique relatif à αFe (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ) et contribution relative (C.R.).

Le spectre Mössbauer du <sup>57</sup>Fe du composite Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C enregistré à température ambiante montre un doublet similaire à celui de phase Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ainsi qu'un pic de faible intensité à ~2,5 mm s<sup>-1</sup>. Ce spectre a été ajusté par deux doublets dont les paramètres Mössbauer sont reportés dans le tableau IV.9. Les paramètres du doublet principal (90%) sont proches de ceux de la phase avant pyrolyse et sont attribués à Fe<sup>3+</sup> haut spin. Les paramètres de l'autre doublet (10%) sont caractéristiques de Fe<sup>2+</sup> haut spin et sont proches des valeurs trouvées pour Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (δ ≈ 1,18 mm s<sup>-1</sup> et Δ ≈ 2,37 mm s<sup>-1</sup>). La pyrolyse du saccharose a donc créé les mêmes types de défauts/impuretés pour les composites Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C et Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C qui ne sont pas détectés par DRX.

#### IV.2.5. Propriétés magnétiques de Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (x = 0,5 et 1)

Les mesures de susceptibilité magnétique des phases Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (x = 0,5 et 1) ont été effectuées entre 0 et 300 K sous un champ magnétique fixé à 100 mT. La figure IV.11 montre l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique 1/χ en fonction de la température pour les deux composites. Les deux courbes sont proches et montrent un caractère paramagnétique sur une large gamme de température et antiferromagnétique à très basse température. Ces données sont en bon accord avec les résultats publiés par El Bouari *et al* [7] pour Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



**Figure IV.11.** Variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction de la température

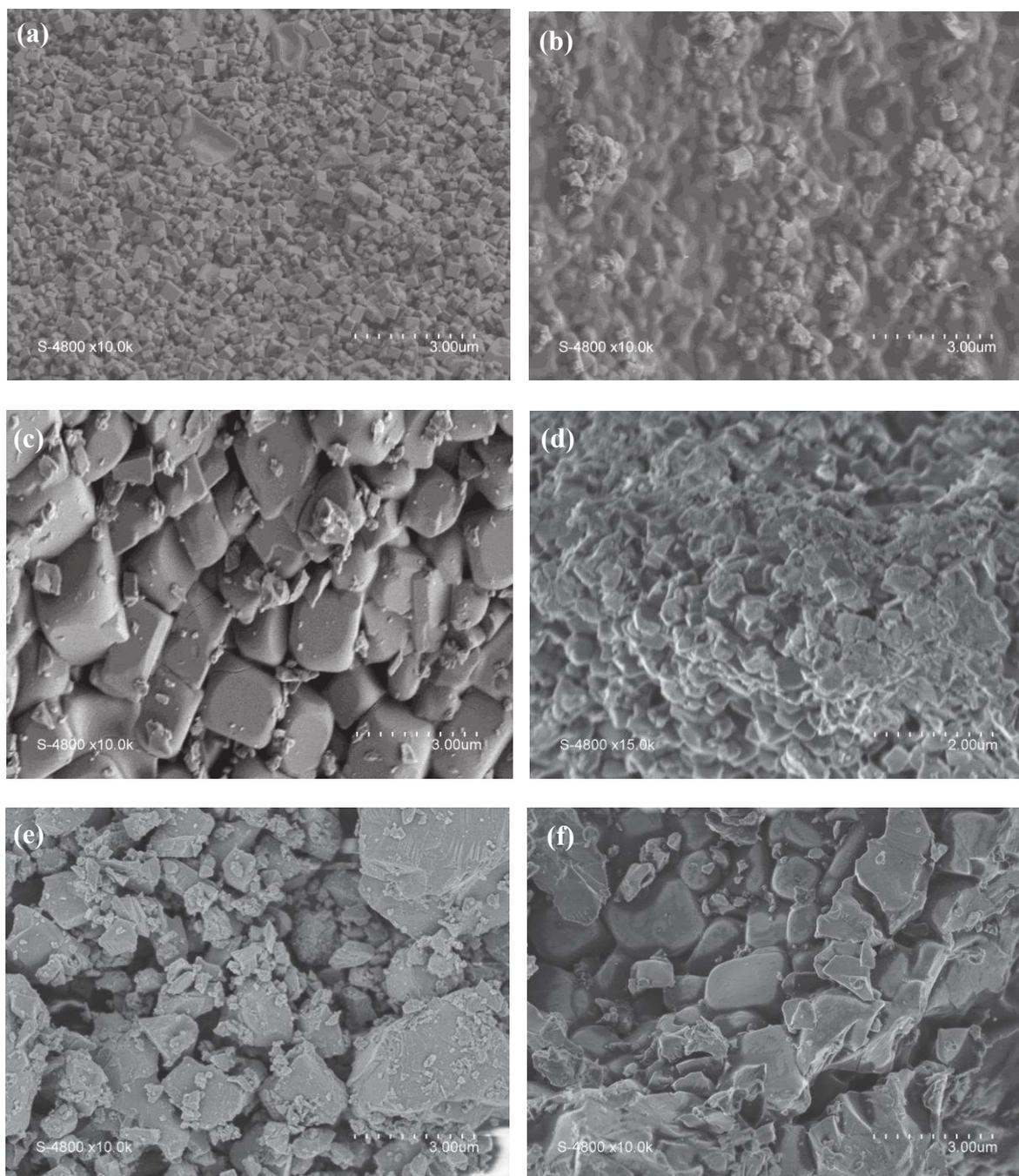
Les températures de Néel de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sont respectivement:  $T_N \approx 16$  K et  $T_N \approx 18$  K et les températures de Curie :  $\theta \approx -9$  K et  $-32$  K. Cette dernière valeur diffère de la valeur obtenue pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ( $\theta \approx -8$  K) et montre l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  pour la composition  $x = 1$ . L'ordre antiferromagnétique à basse température est en accord avec l'existence d'un champ magnétique hyperfin sur le fer mis en évidence antérieurement par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  à 4,2 K [7]. L'existence de ce type d'interactions suggère le transfert du champ magnétique hyperfin sur l'étain. Ce transfert a par exemple été observé à température ambiante pour les intermétalliques Fe-Sn comme  $\text{FeSn}_2$  [15]. Dans ce dernier cas, les deux types d'atomes sont premiers voisins alors qu'ils sont plus éloignés dans ce cas.

Les constantes de Curie de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenues à partir des pentes des droites de corrélation linéaire pour le régime paramagnétique sont, respectivement,  $C = 4,16$  emu K mol $^{-1}$  et  $C = 4,34$  emu K mol $^{-1}$ . Les moments magnétiques du fer :  $\mu_{\text{eff}} = 5,7$   $\mu_{\text{B/Fe}}$  et  $\mu_{\text{eff}} = 5,9$   $\mu_{\text{B/Fe}}$  sont caractéristiques du  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin dans un environnement octaédrique ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ). Ces valeurs sont plus élevées que celle obtenue pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 5,4$   $\mu_{\text{B/Fe}}$ ) et pourraient indiquer un caractère plus ionique des liaisons Fe-O dans les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Cependant, la différence est faible et n'est pas confirmée par la spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  qui donne des déplacements isomériques identiques pour les deux familles de matériaux.

### IV.2.6. Caractérisation morphologique et texturale

Les clichés MEB des trois phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et des trois composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) sont présentées à la figure IV.12. La comparaison entre les trois phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  montre des différences notables. Pour  $x = 0$ , les particules sont cubiques avec des faces assez lisses et des tailles assez homogènes de quelques centaines de nanomètres de côté. Pour  $x = 0,5$ , les particules ont aussi une forme cubique avec des surfaces lisses et des tailles assez homogènes mais de quelques micromètres de côté. Enfin pour  $x = 1$ , les particules ont des formes irrégulières et des tailles variant de quelques centaines de nanomètres à une dizaine de micromètres avec une morphologie proche des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . Les différences entre  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  et les deux autres phases contenant du fer pourraient s'expliquer par les conditions de synthèse. En particulier le dernier traitement thermique à haute température qui dure 16 h dans le premier cas et 48 h dans le second pourrait expliquer la différence entre les tailles des particules. On observe donc des différences notables de morphologies entre les différentes phases provenant des conditions de synthèse mais aussi du ratio Sn/Fe car les propriétés chimiques de ces deux éléments sont très différentes.

Après la réaction de pyrolyse du saccharose, les clichés montrent clairement l'existence d'une substance enrobant les particules et la formation d'agrégats bien visibles pour  $x = 0$  et  $0,5$ . Sur la base des résultats Raman, on peut considérer que cette substance est le carbone en partie graphitique qui pourra donc assurer la conductivité électronique entre les particules. Concernant la distribution de taille, on observe la même tendance que pour les phases avec l'augmentation de la taille moyenne et de la dispersion en fonction de  $x$ . Bien que l'augmentation de la porosité ne soit pas aussi visible que pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. II.3.2.3), la surface spécifique mesurée par BET pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ :  $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  est similaire à celle de ces composites, et est deux ordres de grandeurs plus élevée que celle de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$  ( $0,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Cette augmentation de la surface spécifique est favorable à l'imprégnation des particules par l'électrolyte et la diffusion des ions  $\text{Na}^+$ .



**Figure IV.12.** Clichés MEB obtenus pour les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec: (a et b)  $x = 0$ , (c et d)  $x = 0,5$ , et (e et f)  $x = 1$ .

### IV.3. Etude des mécanismes réactionnels

#### IV.3.1. Comparaison des composites

##### IV.3.1.1. Conditions expérimentales

L'étude des mécanismes réactionnels des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) a été effectuée à partir de mesures *operando* (DRX et spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ ) comme pour le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. chapitre III). Toutefois, nous avons aussi effectué des mesures *ex situ* pour réduire les temps de mesure. Dans les deux cas, l'insertion et l'extraction du sodium ont été effectuées avec des cellules électrochimiques de type Swagelok (cf. Annexe A.1.1.) et des électrodes sous forme de poudre composée de 80%*m* de matière active et 20%*m* de noir de carbone. Pour les mesures *ex situ*, le matériau d'électrode sodié est extrait de la cellule sous atmosphère contrôlée, puis placé dans un porte-échantillon spécifique pour les mesures DRX et Mössbauer. Il est protégé de l'air pour éviter l'oxydation pendant les mesures.

Les tests électrochimiques ont été effectués en pile bouton (cf. Annexe A.1.2.) avec des électrodes sous la forme d'un film étalé sur une feuille de cuivre. La formulation utilisée pour les électrodes est : 75%*m* matière active, 10%*m* liant et 15%*m* de noir de carbone. Deux liants ont été considérés pour évaluer leur influence sur la dégradation de l'électrolyte ( $\text{NaClO}_4$  dans PC + 5%*v* FEC) : le polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme pour les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et la carboxyméthylcellulose (CMC). Comme on l'a vu précédemment (cf. III.4), les réactions de dégradation de certains composants de l'électrolyte se déroulent en dessous de 2 V et sont irréversibles, ce qui pénalise les matériaux à bas potentiel comme les composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

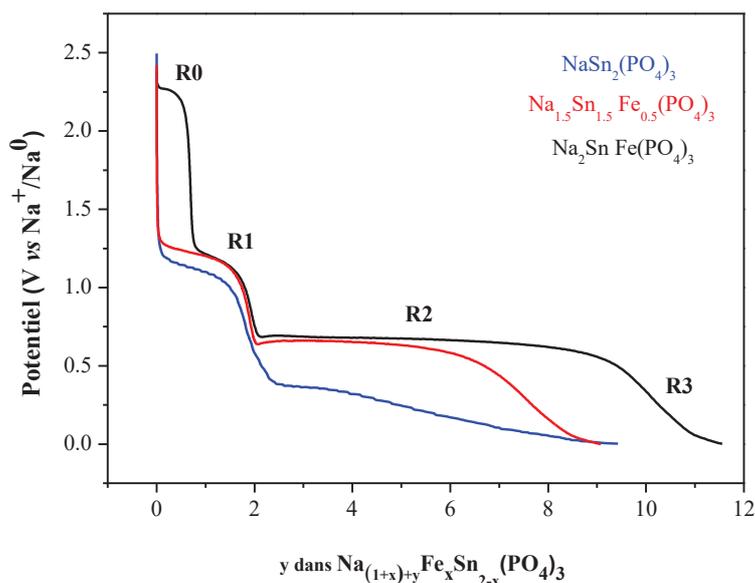
##### IV.3.1.2. Comportement en décharge

Les courbes de potentiel des électrodes à base de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) et PVDF obtenues en régime galvanostatique (C/5) sont représentées à la figure IV.13. Les courbes de potentiel ont des profils différents en fonction de  $x$  mais présentent toutes une succession de plateaux. On peut distinguer quatre régions:

- **la région  $R_0$**  qui correspond à un plateau à  $\sim 2,3$  V observé pour  $x = 1$  sur 0,6 Na ;
- **la région  $R_1$**  qui correspond à un plateau à  $\sim 1,2$  V observé pour toutes les compositions et qui s'étend sur 1 à 2 Na en fonction de  $x$  ;

- la région **R<sub>2</sub>** qui correspond à un plateau à  $\sim 0,6$  V observé pour  $x = 0,5$  sur 4,5 Na et pour  $x = 1$  sur 7 Na. Pour  $x = 0$ , le plateau est à un potentiel de  $\sim 0,4$ V et concerne moins de 2 Na ;
- la région **R<sub>3</sub>** qui correspond à la diminution continue du potentiel jusqu'à 0 V observée pour  $x = 0$  sur 5 Na,  $x = 0,5$  sur 2,5 Na et  $x = 1$  sur 2 Na.

Les régions **R<sub>2</sub>** et **R<sub>3</sub>** ont des allures similaires pour  $x = 0,5$  et  $x = 1$  mais elles sont très différentes pour  $x = 0$ .

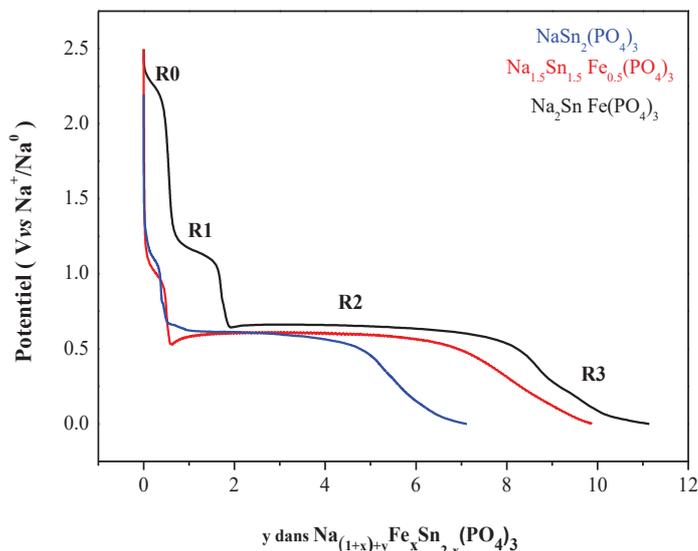


**Figure IV.13.** Courbes de potentiel des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) avec le liant PVDF pour la première décharge en mode galvanostatique à C/5.

Les courbes de potentiel des électrodes à base de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) et CMC ont toutes la même allure sauf pour la région **R<sub>0</sub>** qui n'apparaît que pour  $x = 1$  (Figure IV.14). Concernant les quantités d'ions  $\text{Na}^+$  associées aux différentes régions, les compositions  $x = 0,5$  et  $x = 1$  se différencient essentiellement pour **R<sub>1</sub>**, alors que la composition  $x = 0$  présente un plateau **R<sub>2</sub>** moins étendu. La comparaison avec la formulation PVDF montre que les profils de potentiel sont similaires pour  $x = 0,5$  et  $x = 1$  mais les quantités d'ions  $\text{Na}^+$  sont différentes en particulier pour la région **R<sub>2</sub>** de la composition  $x = 0,5$ . Enfin, pour  $x = 0$ , les profils obtenus avec les formulations PVDF et CMC sont très différentes.

Ces résultats montrent que les comportements électrochimiques des électrodes avec les formulations PVDF et CMC sont proches, sauf pour  $x = 0$  avec la formulation PVDF. On a

donc décidé d'étudier les mécanismes réactionnels de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . On pourra ainsi déterminer l'origine de la région  $R_0$  qui n'existe pas pour les autres compositions. Comme  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec la formulation PVDF montre un profil original, une analyse de son comportement est aussi proposée.



**Figure IV.14.** Courbes de potentiel des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) avec le liant CMC pour la première décharge en mode galvanostatique à  $C/5$ .

### IV.3.2. Mécanismes réactionnels de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

#### IV.3.2.1. Effets cinétiques

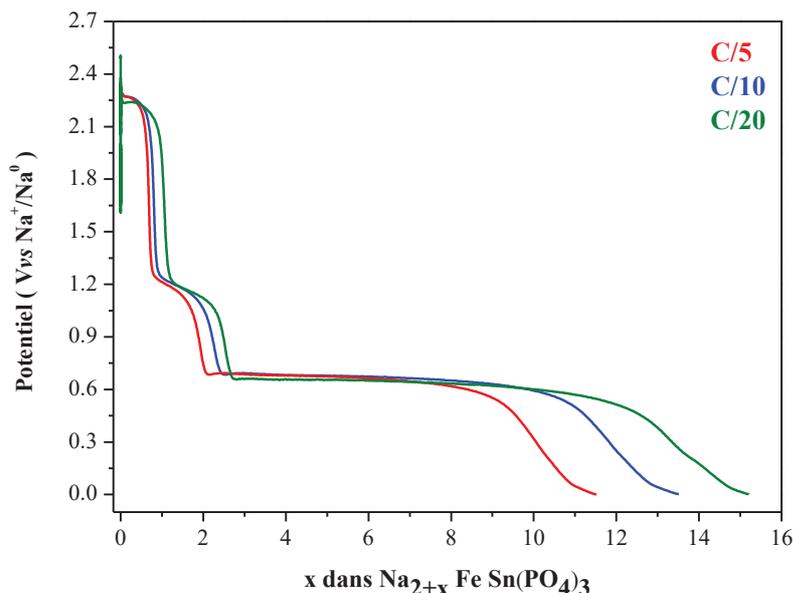
La comparaison précédente entre les courbes de décharge relatives aux compositions  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0, 0,5, 1$  montre des différences significatives qui pourraient être liées à la composition, la morphologie des particules ou à des effets cinétiques. Pour évaluer l'influence de la cinétique de réaction sur le potentiel, des tests ont été effectués avec une électrode composite à base de  $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et la formulation PVDF à différents régimes galvanostatiques :  $C/20$ ,  $C/10$  et  $C/5$  (Figure IV.15).

Les trois profils sont similaires et présentent des plateaux pour chaque région  $R_0$ - $R_2$  ayant les mêmes valeurs de potentiel mais pas les mêmes quantités d'atomes de sodium. En diminuant le courant de  $C/5$  à  $C/10$  puis  $C/20$  on peut remarquer :

- $R_0$  : le nombre de  $\text{Na}^+$  insérés à 2,1V augmente : 0,58, 0,68, 0,87 et on observe une forte courbure en fin de plateau, ce qui reflète une limitation cinétique ;
- $R_1$  : la quantité de  $\text{Na}^+$  insérés dans l'intervalle 1,3 - 0,68 V varie peu : 1,3, 1,6 et 1,6 ;

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> : la décharge complète est obtenue pour 11,5, 13 et 15 Na<sup>+</sup> insérés, les différences apparaissant essentiellement sur R<sub>2</sub>.

On conclut que les mécanismes réactionnels sont semblables pour les différents régimes galvanostatiques entre C/5 et C/20 mais sont limités cinétiquement. Les différences concernent les quantités d'ions Na<sup>+</sup> associées aux mécanismes mais pas les mécanismes eux-mêmes.



**Figure IV.15.** Courbes de potentiel de la première décharge des électrodes à base de Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C avec la formulation PVDF à différents régimes galvanostatiques.

#### IV.3.2.2. Evolution structurale

- **Courbe de décharge**

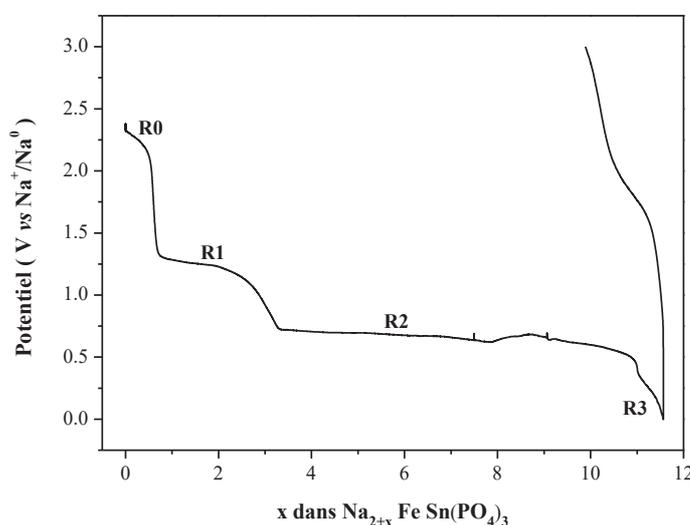
L'évolution structurale du composite Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C a été effectuée par DRX *operando* avec la cellule *in situ*. Les diffractogrammes ont été enregistrés en continu pour un cycle complet en mode galvanostatique avec un régime de C/15 entre 0 et 3 V. Chaque diffractogramme a été enregistré en 5 h pendant l'insertion de 0,33 Na. Les variations de la différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique en fonction du nombre de Na<sup>+</sup> insérés, x, sont représentées à la figure IV.16. Pour la décharge, on observe des variations similaires à celle des tests en pile bouton avec les 4 régions R<sub>0</sub>-R<sub>3</sub>, ce qui montre que les mesures DRX sont représentatives des mécanismes électrochimiques. On notera cependant des variations anormales du potentiel en fin de région R<sub>2</sub>, entre 7,5 et 9 Na, dues à un

problème technique et une région  $R_3$  moins étendue. En conséquence, 4 diffractogrammes ont été enregistrés dans cette zone.

Les quantités de sodium associées aux différentes régions sont :

- $R_0$  : 0 - 0,55 Na (total : 0,55 Na) pour l'intervalle 2 - 2,3V
- $R_1$  : 0,7 - 3,3 Na (total 2,6 Na) pour l'intervalle 0,73 - 1,3 V
- $R_2$  : 3,3 - 11 Na (total 7,7 Na) pour l'intervalle 0,4 - 0,73V
- $R_3$  : 11 - 11,6 Na (total 0,6 Na) pour  $< 0,4$  V

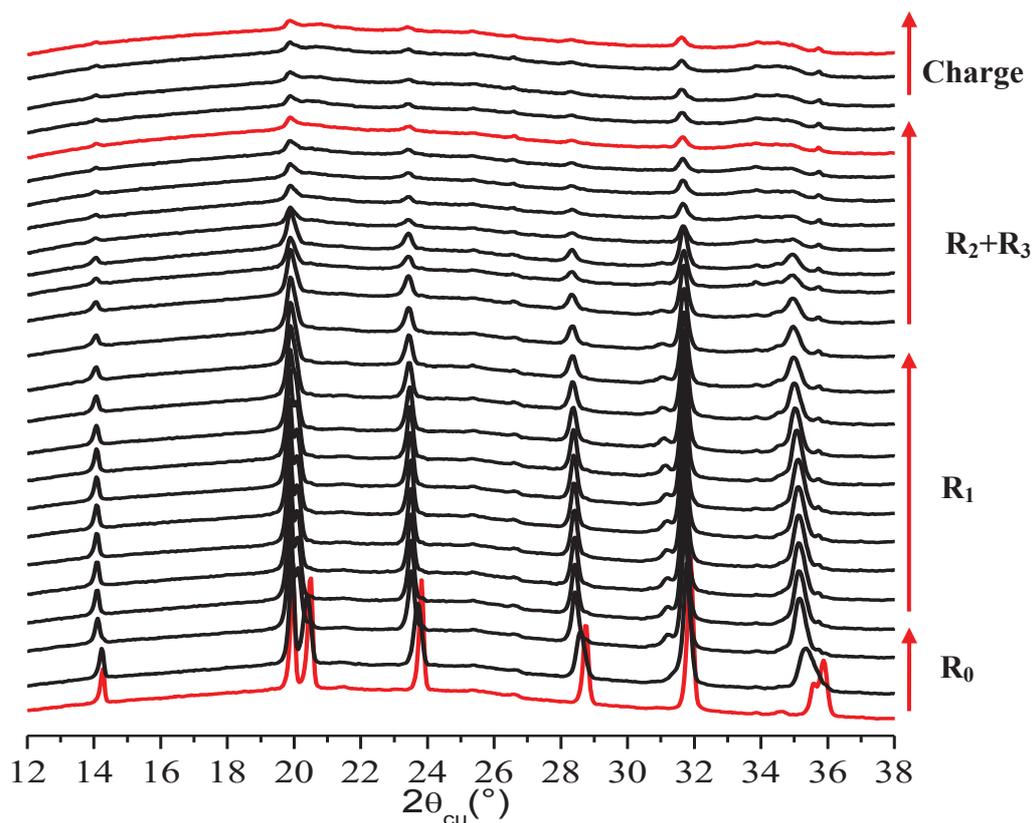
La charge réalisée en limitant la valeur maximale du potentiel à 3 V montre une faible réversibilité (1,7 Na) par rapport à la 1<sup>ère</sup> décharge et un pseudo-plateau de potentiel à 1,8 V.



**Figure IV.16.** Courbe de potentiel du premier cycle d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en cellule *in situ* pour les mesures DRX *operando* en régime galvanostatique de C/15.

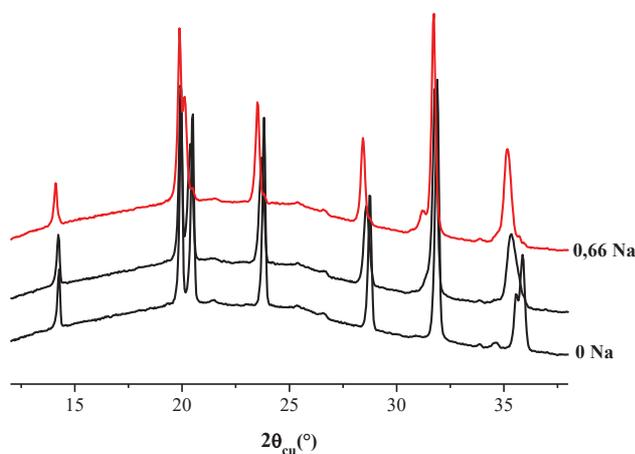
### • Résultats

L'évolution des diffractogrammes des rayons X durant le 1<sup>er</sup> cycle est représentée à la figure IV.17. On observe des changements importants en début de décharge dans la région  $R_0$ , puis les diffractogrammes se stabilisent dans la région  $R_1$ . On a ensuite une diminution globale de l'intensité des principales raies de diffraction dans la région  $R_3$  mais certaines d'entre elles ( $20^\circ$ ,  $23,5^\circ$ ,  $31,7^\circ$ ,  $35,8^\circ$ ) persistent à la fin de cette région. Ces raies restent stables avec un élargissement en fin de décharge dans la région  $R_3$  et en charge. Pour avoir plus de détails sur l'évolution structurale, ces diffractogrammes ont été traités avec la méthode de Le Bail.



**Figure IV.17.** Evolution des diffractogrammes *operando* pour la 1<sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/15.

Le diffractogramme obtenu au début de la décharge est similaire à celui du composite  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. IV.2.2.3) et montre l'existence d'une seule phase cristallisée avec le groupe d'espace  $R-3c$  (Figure IV.18) et des paramètres de maille proches de ceux du composite (Tableau IV.10). Cette comparaison confirme que la mise en forme de l'électrode et la cellule *in situ* ne modifient pas les diffractogrammes.



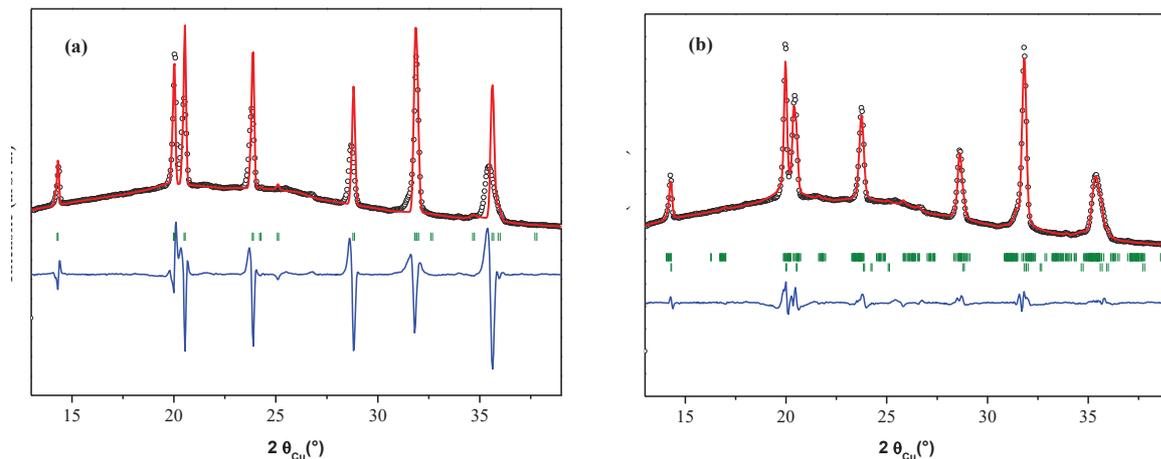
**Figure IV.18.** Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* dans la région  $R_0$  pour une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/15.

Nombre de Na inséré x	Groupe d'espace	Paramètres de maille					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
0	<i>R-3c</i>	8,649	8,649	22,015	90	90	120
0,33	<i>R-3c</i>	8,655	8,655	22,041	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,786	8,831	21,796	89,37	90,86	120,07
1	<i>R-3c</i>	8,689	8,655	22,041	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,776	8,826	21,794	89,37	90,86	120,02
2	<i>R-3c</i>	8,688	8,688	22,042	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,777	8,825	21,793	89,37	90,85	120,02
3	<i>R-3c</i>	8,688	8,688	22,042	90	90	120
	<i>P-1</i>	8,794	8,825	21,787	89,37	90,85	120,05
3,33	<i>P-1</i>	8,791	8,830	21,786	89,38	90,905	120,08

**Tableau IV.10.** Paramètres de maille des phases NASICON déterminés à partir des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* pour une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  à différents stades de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/15.

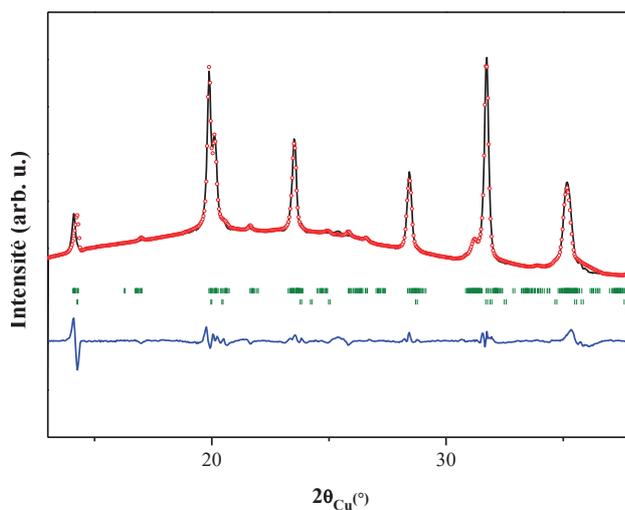
Le diffractogramme obtenu pour l'insertion de 0,33 Na montre le déplacement ( $20,5^\circ$ ,  $23,8^\circ$ ,  $28,4^\circ$ ), la disparition et l'apparition ( $\sim 31^\circ - 36^\circ$ ) de certaines raies (Figure IV.18). Le traitement avec une seule phase *R-3c* n'est pas satisfaisant (Figure IV.19), ce qui indique que l'insertion ne peut être assimilée à une solution solide comme le début de décharge des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. III.2.1).

En supposant que les ions  $\text{Na}^+$  insérés occupent les sites M(2) conduisant à une distorsion triclinique, nous avons envisagé la formation d'une phase de structure *P-1*. Le diffractogramme a donc été traité avec deux phases de structures *R-3c* (phase de départ) et *P-1* (phase formée). La comparaison des diffractogrammes expérimental et calculé montre un bon accord et confirme cette hypothèse. La contribution de la phase *P-1*, évaluée à partir des surfaces relatives des deux diffractogrammes ajustés sur les données expérimentales, est de 34%. Les paramètres de maille de la phase rhomboédrique sont proches de ceux de la phase de départ.



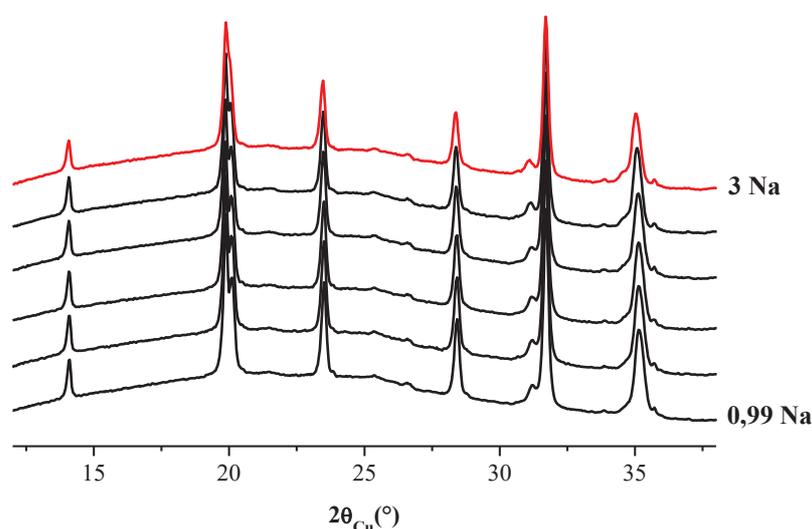
**Figure IV.19.** Diffractogramme obtenu par DRX *operando* pour l’insertion de 0,33 Na dans une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/15 : affinement des données expérimentales avec une seule phase (a) et avec deux phases (b).

Le diffractogramme obtenu à la fin de la région  $R_0$  pour l’insertion de 0,66 Na a été également affiné avec deux phases (Figure IV.20). La structure *P-1* est majoritaire mais la phase *R-3c* doit être prise en compte pour un bon accord entre les diffractogrammes calculé et expérimental. Les paramètres de maille de ces deux phases sont similaires à ceux obtenus pour l’insertion de 0,33 Na mais la contribution de la phase majoritaire a augmentée. Le mécanisme de début de décharge associé à la région  $R_0$  est donc une réaction biphasique qui transforme la phase de départ de structure *R-3c* en une phase de structure *P-1* contenant plus de sodium sur les sites M(2). La transformation est incomplète puisqu’on détecte toujours la phase *R-3c* à la fin de  $R_0$ .



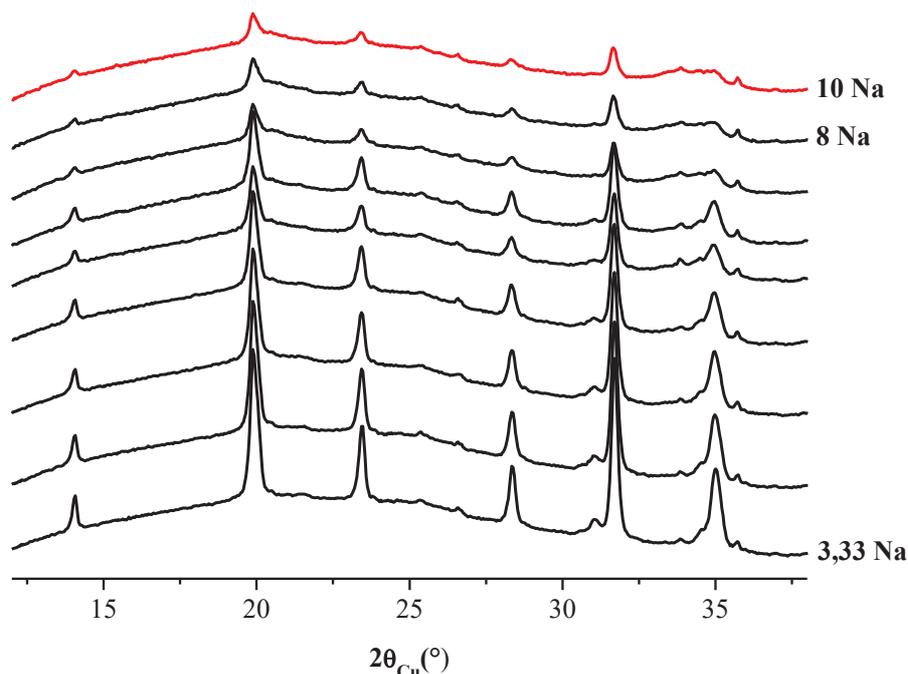
**Figure IV.20.** Diffractogramme obtenu par DRX *operando* pour l’insertion de 0,66 Na dans une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/15.

Dans la région  $R_1$ , les diffractogrammes sont similaires et ne montrent pas de variations des positions et de l'intensité des raies de diffraction (Figure IV.21). Les paramètres de maille et les contributions relatives des deux phases  $R-3c$  et  $P-1$  utilisées pour l'affinement des données expérimentales ne changent pas significativement (Tableau IV.10). Il n'y a donc pas d'ions  $\text{Na}^+$  insérés dans ces phases dans la région  $R_1$ . Toutefois, le dernier diffractogramme obtenu pour l'insertion de 3 ions  $\text{Na}^+$ , dans la région intermédiaire entre  $R_1$  et  $R_2$  où le potentiel diminue, diffère des autres diffractogrammes. On observe clairement le recouvrement des 2 pics à  $20^\circ$  qui forment un pic asymétrique avec un épaulement vers  $20,1^\circ$ . Cette tendance va se confirmer dans la région  $R_2$ .



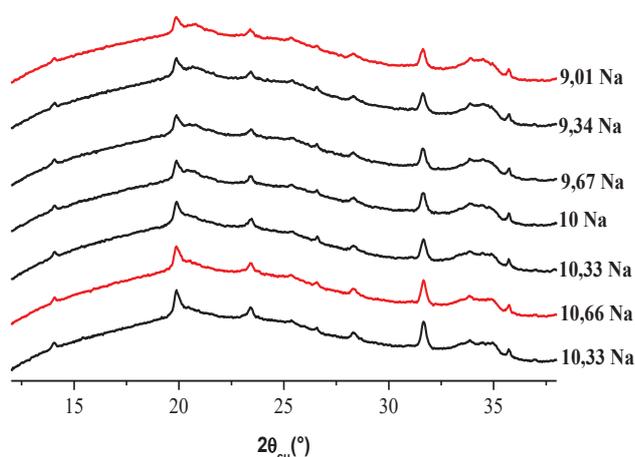
**Figure IV.21.** Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* dans la région  $R_1$  pour une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de  $C/15$ .

Le 1<sup>er</sup> diffractogramme de la région  $R_2$ , obtenu pour l'insertion de 3,3 Na, montre que le pic à  $20^\circ$  est asymétrique confirmant le recouvrement des 2 pics observés dans la région  $R_1$  (Figure IV.22). On a ensuite une diminution progressive de l'intensité des pics en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés et un élargissement important entre  $30$  et  $35^\circ$ , on peut attribuer cette évolution à la disparition progressive des phases  $R-3c$  et  $P-1$  qui subsistent toutefois, mais en faible quantité, après l'insertion de 7 Na. L'existence d'un pic diffus de diffraction entre  $20$  et  $23^\circ$  et entre  $30$  et  $35^\circ$  peut être attribuée à une/des phases amorphes ou de taille nanométrique. Enfin, les deux diffractogrammes enregistrés pour 8 et 10 ions  $\text{Na}^+$  insérés ne montrent pas de différences.



**Figure IV.22.** Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* dans la région  $R_2$  pour une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/15.

Les deux diffractogrammes enregistrés dans la région  $R_3$  pour 11,3 et 11,6 ions  $\text{Na}^+$  insérés sont identiques aux derniers diffractogrammes de la région  $R_2$  et confirment la coexistence des phases amorphes et des phases NASICON minoritaires en fin de décharge (Figure IV.23). Ces diffractogrammes ne nous ont pas permis de détecter la présence de phases cristallisées issues de la transformation des phases  $R-3c$  et  $P-1$  dans la région  $R_2$ .



**Figure IV.23.** Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* dans la région  $R_3$  et pendant la 1<sup>ère</sup> charge pour une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/15.

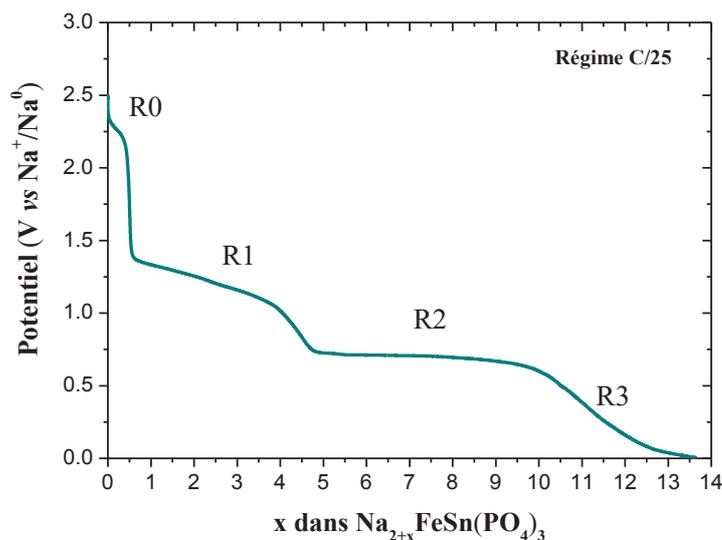
### IV.3.2.3. Spectrométrie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$

- **Courbe de décharge**

L'évolution des propriétés électroniques locales de l'étain durant le 1<sup>er</sup> cycle électrochimique du composite  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  a été déterminée par spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  en mode *operando* avec la même cellule *in situ* utilisée pour la DRX. Les spectres ont été enregistrés en continu avec un régime galvanostatique de C/25 entre 0 et 3 V. Chaque spectre a été enregistré en 2 h pendant l'insertion de 0,08 Na. Les variations de la différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés,  $x$ , sont représentées à la figure IV.24. L'allure globale est la même que les tests en pile bouton avec les 4 régions  $\text{R}_0$ - $\text{R}_3$ , ce qui montre que les mesures Mössbauer *operando* sont représentatives des mécanismes électrochimiques. Toutefois la région  $\text{R}_1$  est plus étendue dans le cas (4 Na) et le potentiel décroît. Les quantités de sodium associées aux différentes régions sont :

- $\text{R}_0$  : 0 - 0,47 Na (total : 0,47 Na) pour l'intervalle 2 - 2,3 V
- $\text{R}_1$  : 0,53 - 4,6 Na (total 4,1 Na) pour l'intervalle 0,8 - 1,5 V
- $\text{R}_2$  : 4,6 - 10,5 Na (total 5,4 Na) pour l'intervalle 0,5 - 0,8 V
- $\text{R}_3$  : 10,5 - 13,6 Na (total 3,1 Na) pour un potentiel < 0,5 V

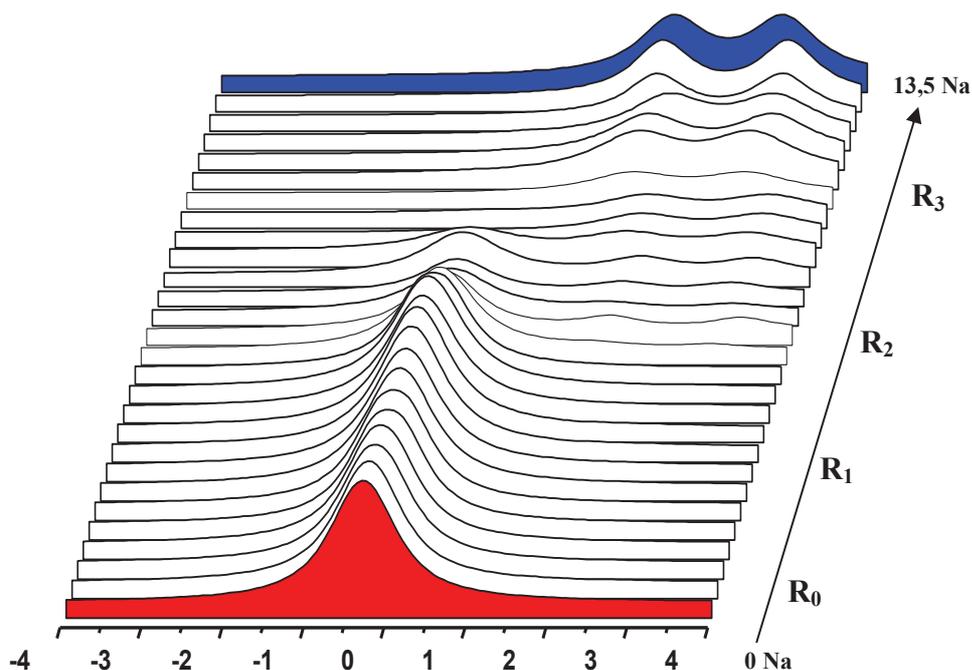
La charge (désodiation) réalisée en limitant la valeur maximale du potentiel à 3 V montre une faible réversibilité ( $3,2 \text{ Na}^+$ ) par rapport à la 1<sup>ère</sup> décharge et un potentiel de 1,8 V.



**Figure IV.24.** Courbe de potentiel de la première décharge d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en cellule *in situ* pour les mesures *operando* de spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  en régime galvanostatique de C/25.

• Résultats

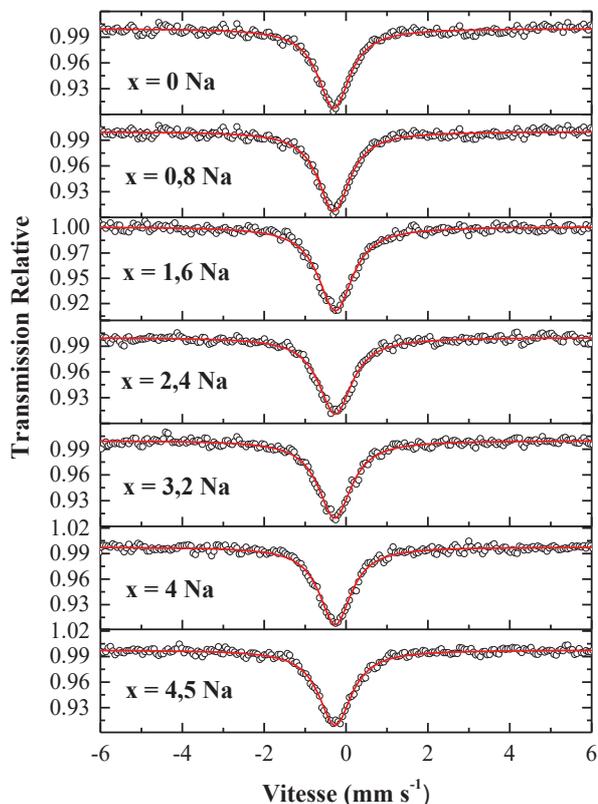
L'évolution globale des spectres Mössbauer durant la première décharge est représentée sur la figure IV.25. Dans les régions  $R_0$  et  $R_1$ , les spectres sont similaires et formés d'un seul pic à  $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$  caractéristique de  $\text{Sn}^{4+}$ . Dans la région  $R_2$ , ce pic disparaît progressivement au profit d'un doublet centré sur  $\sim 2,5 \text{ mm s}^{-1}$  caractéristique de  $\text{Sn}^0$  qui se stabilise dans la région  $R_4$ .



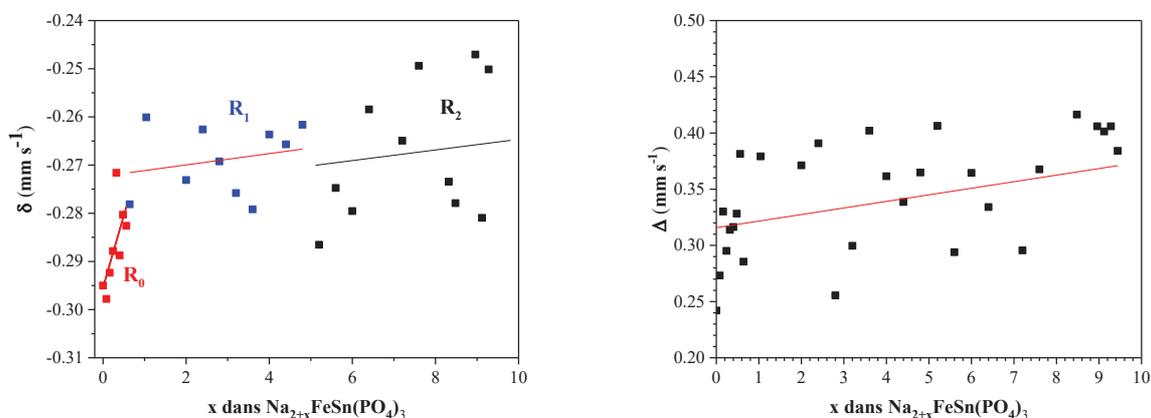
**Figure IV.25.** Evolution des spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  *operando* (spectres ajustés sur les données expérimentales) obtenus pour la 1<sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de  $C/25$ .

Tous les spectres des régions  $R_0$  et  $R_1$  ont été affinés à partir d'un seul doublet (Figure IV.26). Les paramètres hyperfins obtenus pour le 1<sup>er</sup> spectre (0 Na) sont identiques à ceux du composite  $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , ce qui indique que le spectre Mössbauer enregistré avec la cellule *in situ* reflète directement le composite et n'est perturbé ni par la formulation, ni la mise en forme de l'électrode et ni par la cellule électrochimique. Les valeurs des paramètres Mössbauer sont très dispersées tout au long de la décharge (Figure IV.27). Pour le déplacement isomérique, l'intervalle de dispersion est faible ( $< 0,05 \text{ mm s}^{-1}$ ) alors que pour l'éclatement quadripolaire il est d'environ  $0,15 \text{ mm s}^{-1}$ . Dans les deux cas, cette dispersion est liée à la statistique de comptage limitée par la durée d'enregistrement des spectres, mais l'effet est plus marqué pour l'éclatement quadripolaire qui n'est résolu que pour le

déplacement isomérique dont la valeur reflète le maximum d'absorption. La largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 0,85(7)$  mm s<sup>-1</sup> présente aussi une forte dispersion mais aucune tendance significative. Sa valeur est caractéristique d'un seul type d'environnement et ne reflète pas de distribution importante.



**Figure IV.26.** Sélection de spectres Mössbauer de <sup>119</sup>Sn *operando* d'une électrode à base de Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C dans les régions R<sub>0</sub> et R<sub>1</sub> de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/25.

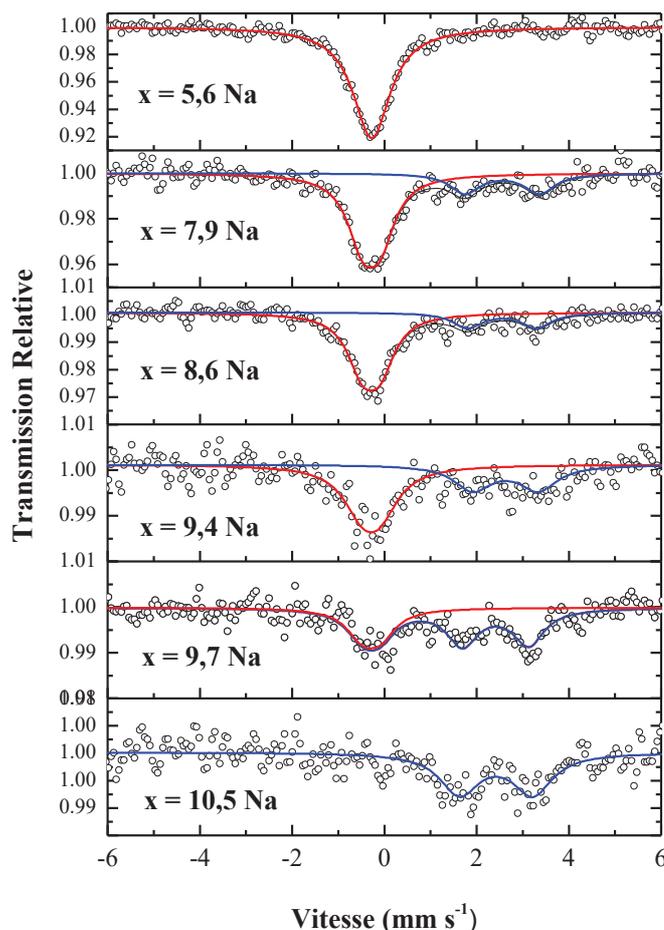


**Figure IV.27.** Variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de la contribution Sn<sup>4+</sup> en fonction du nombre d'ions Na<sup>+</sup> insérés dans une électrode à base de Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C avec un régime galvanostatique de C/25.

Bien que la dispersion soit importante, les valeurs du déplacement isomérique dans la région  $R_0$  ( $< 0,5$  Na) montrent une augmentation progressive entre  $-0,30$  et  $-0,27$  mm s<sup>-1</sup>. Cette variation de  $0,03$  mm s<sup>-1</sup> est faible mais traduit des variations de la charge de l'étain, principalement l'augmentation du nombre d'électrons  $5s(\text{Sn})$ , sans changement de l'état d'oxydation de l'étain qui reste  $\text{Sn}^{4+}$ . La tendance est moins marquée pour l'éclatement quadripolaire mais va dans le même sens, ce qui reflète une augmentation de l'asymétrie locale. Dans la région  $R_1$  ( $0,5 - 4,5$  Na), on n'observe pas de tendance significative et les paramètres Mössbauer sont :  $\delta = -0,27(1)$  mm s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,35(5)$  mm s<sup>-1</sup>, les incertitudes reflétant les variations dues à la statistique de comptage. L'environnement local de l'étain  $\text{SnO}_6$  n'évolue donc pas dans cette région.

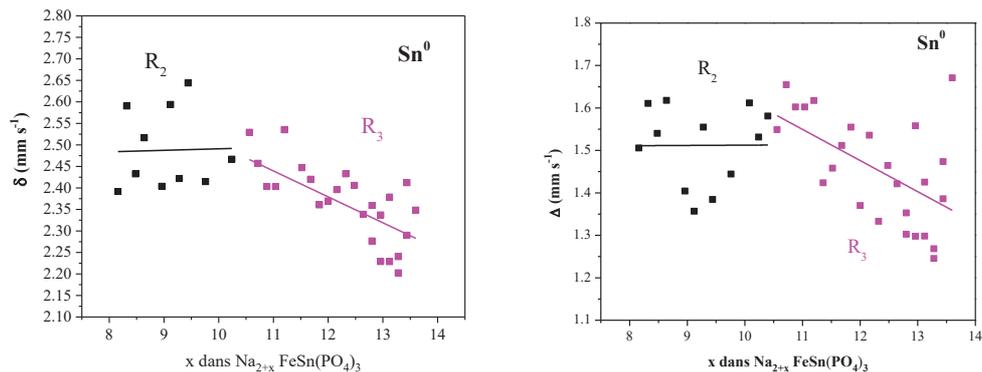
Dans la région  $R_2$  ( $4,5 - 10,5$  Na), les spectres Mössbauer sont formés du pic  $\text{Sn}^{4+}$  et d'un doublet centré sur  $\sim 2,5$  mm s<sup>-1</sup> qui peut être attribué à  $\text{Sn}^0$ . L'intensité du 1<sup>er</sup> pic diminue avec le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés,  $x$ , alors l'intensité du pic  $\text{Sn}^0$  augmente, mais faiblement par rapport aux variations du pic  $\text{Sn}^{4+}$  (Figure IV.28). Il y a donc réduction complète de  $\text{Sn}^{4+}$ , qui est le seul état d'oxydation détecté au début de  $R_2$ , en  $\text{Sn}^0$  à la fin de cette région.

L'absorption  $\gamma$  est globalement plus faible en fin de région  $R_2$ . Le rapport signal sur bruit est donc plus faible et ne permet pas d'évaluer précisément les paramètres Mössbauer, en particulier pour le doublet. Il a toutefois été possible de traiter l'ensemble des spectres avec 2 doublets pour  $x > 5,6$ . Les paramètres Mössbauer et la largeur à mi-hauteur du sous-spectre  $\text{Sn}^{4+}$  n'évoluent pas significativement par rapport à la région  $R_1$  mais montrent une dispersion plus importante, en particulier pour le déplacement isomérique (Figure IV.27). Les environnements octaédriques  $\text{Sn}^{4+}\text{O}_6$  sont donc inchangés mais leur nombre diminue.



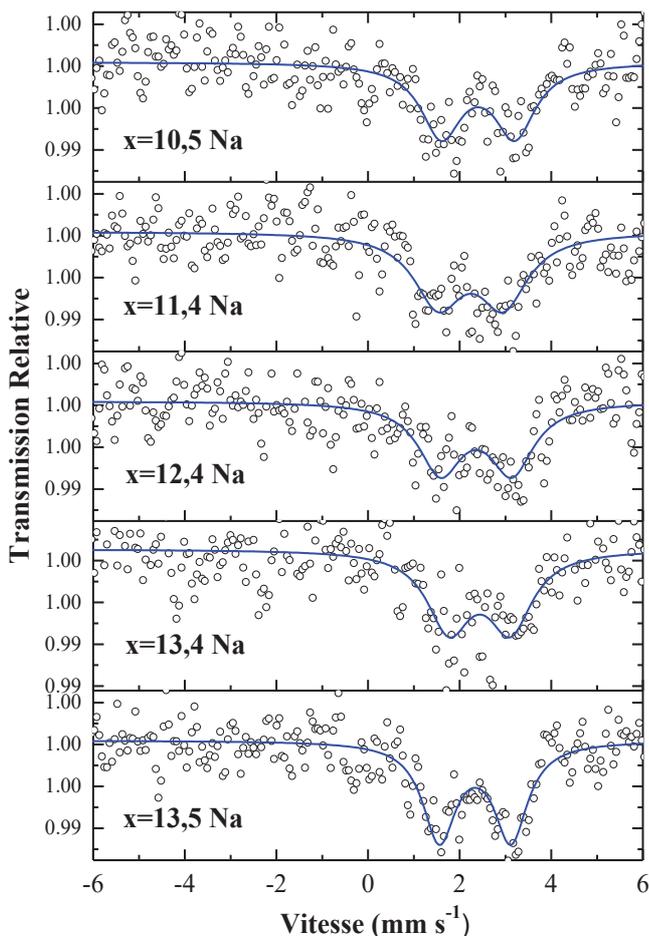
**Figure IV.28.** Sélection de spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  *operando* d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $\text{R}_2$  de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de  $\text{C}/25$ .

Les valeurs des paramètres Mössbauer du doublet  $\text{Sn}^0$  sont aussi dispersées et ne montrent pas d'évolution significative en fonction de  $x$ . (Figure IV.29). Les valeurs moyennes sont  $\delta = 2,50(15) \text{ mm s}^{-1}$  et  $\Delta = 1,50(15) \text{ mm s}^{-1}$ . Le déplacement isomérique est proche de celui de  $\beta\text{Sn}$ , donc caractéristique de  $\text{Sn}^0$ , mais l'éclatement quadripolaire est très élevé, ce qui indique une distribution de charges très anisotrope autour de l'étain. L'origine de cette anisotropie n'a pu être déterminée précisément. Elle pourrait être due à l'existence d'atomes premiers voisins de natures différentes (Na, O, Fe, Sn), à une forte distorsion géométrique ou à la taille nanométrique des particules formées. La largeur à mi-hauteur des pics est plus élevée que pour  $\text{Sn}^{4+}$  :  $\Gamma = 1,0(2) \text{ mm s}^{-1}$ , ce qui suggère l'existence de différents types d'environnements pour l'étain.



**Figure IV.29.** Variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de la contribution  $\text{Sn}^0$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés dans une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/25.

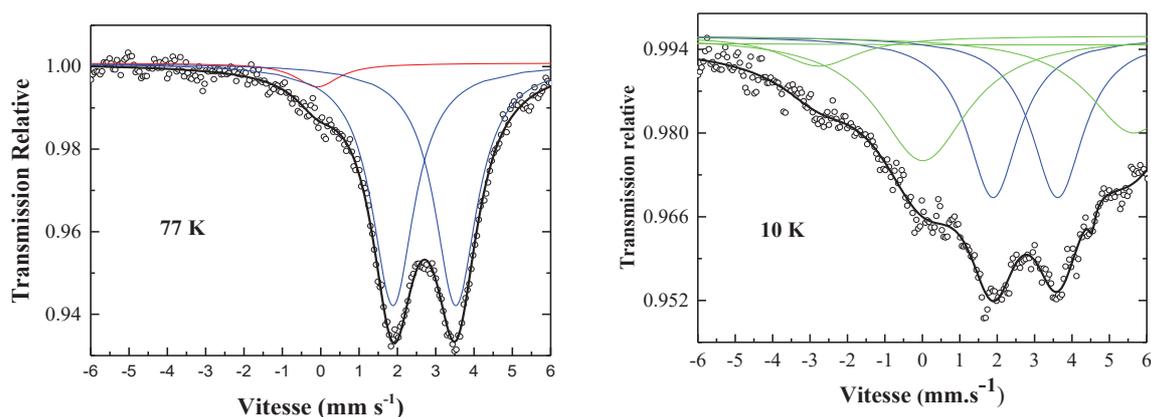
Dans la région  $R_3$  (10,5 - 13,6 Na), les spectres sont constitués du seul doublet caractéristique de  $\text{Sn}^0$  et tous les spectres ont été traités avec un seul doublet (Figure IV.30).



**Figure IV.30.** Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  *operando* d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $R_3$  de la 1<sup>ère</sup> décharge et un régime galvanostatique de C/25

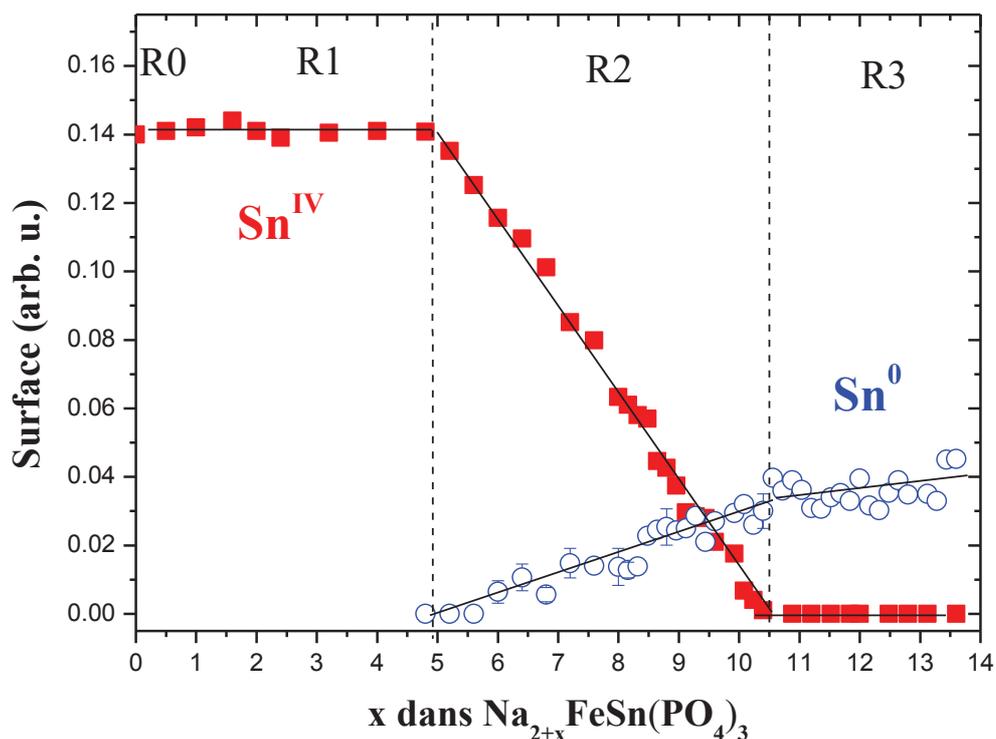
Les variations des paramètres Mössbauer montrent toujours une grande dispersion liée à la statistique de comptage mais on observe clairement une tendance décroissante (Figure IV.29). Le déplacement isomérique moyen diminue de  $\delta = 2,5(1) \text{ mm s}^{-1}$  à  $\delta = 2,3(1) \text{ mm s}^{-1}$  et l'éclatement quadripolaire de  $\Delta = 1,5(1) \text{ mm s}^{-1}$  à  $\delta = 1,4(1) \text{ mm s}^{-1}$ . La diminution du déplacement isomérique indique des variations significatives des populations électroniques de l'étain : faible diminution de  $5s(\text{Sn})$  et/ou forte augmentation de  $5p(\text{Sn})$ . Dans le dernier cas, cela traduit une augmentation du transfert électronique vers l'étain qui peut être causée par l'augmentation du nombre de liaisons Sn-Na, c'est-à-dire du nombre d'atomes Na par Sn. C'est typiquement ce qui est observé pour le déplacement isomérique de  $^{119}\text{Sn}$  dans  $\text{Na}_x\text{Sn}$  (ou  $\text{Li}_x\text{Sn}$ ) qui diminue quand  $x$  augmente. On a donc une signature de la sodiation de l'espèce à base de  $\text{Sn}^0$  dans le matériau d'électrode.

Les variations de l'éclatement quadripolaire sont moins significatives et indiquent que l'environnement de l'étain est toujours très anisotropique (nature des ligands, distorsion). Des spectres *ex situ* du matériau d'électrode en fin de décharge ont été enregistrés à 77 K et 10 K (Figure IV.31). Ils confirment la présence de l'effet quadripolaire qui est visible sur les deux spectres (doublet) mais aussi l'apparition d'un éclatement magnétique à 10 K. La présence de ce champ magnétique hyperfin pour l'étain indique la présence de fer dans un environnement proche, ce qui confirme la complexité de la structure locale de l'étain qui n'est pas lié qu'aux atomes de sodium et d'étain comme dans les phases  $\text{Na}_x\text{Sn}$ .



**Figure IV.31.** Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  *ex situ* d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fin de 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/20 enregistrés à 77 K et 10 K.

L'analyse des variations de surface des spectres et sous-spectres Mössbauer fournissent des informations intéressantes sur l'évolution des différentes espèces contenant l'isotope étudié et sur les facteurs Lamb-Mössbauer. Les variations des surfaces absolues des doublets  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  durant la 1<sup>ère</sup> décharge sont représentées à la figure IV.32.



**Figure IV.32.** Variations de la surface des doublets  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  des spectres Mössbauer *operando* de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés dans une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pour la décharge complète avec un régime galvanostatique de  $C/25$ .

La surface,  $S$ , du spectre Mössbauer d'un matériau contenant un seul type d'étain est proportionnelle à la quantité d'isotopes  $^{119}\text{Sn}$  dans ce matériau,  $n$ , et à la valeur du facteur Lamb-Mössbauer,  $f$ , qui rend compte de la force des liaisons chimiques impliquant l'étain. Dans les régions  $R_0$  et  $R_1$ , les spectres Mössbauer ne contiennent que la contribution  $\text{Sn}^{4+}$  et  $S(\text{Sn}^{4+}) \propto f(\text{Sn}^{4+}).n(\text{Sn}^{4+})$  alors qu'à la fin de la région  $R_2$  (ou début de  $R_3$ ) les spectres Mössbauer reflètent les espèces formées par réduction de  $\text{Sn}^{4+}$  et ne contiennent que  $\text{Sn}^0$  dont la surface  $S(\text{Sn}^0) \propto f(\text{Sn}^0).n(\text{Sn}^0)$ . On peut ainsi déterminer le rapport des facteurs Lamb-Mössbauer des deux types d'étain à température ambiante :  $f(\text{Sn}^{4+})/f(\text{Sn}^0) \approx 4,66$ . Typiquement,  $f(\text{Sn}^{4+}) \approx 0,5$  pour un oxyde d'étain à température ambiante, ce qui indique que

$f(\text{Sn}^0) \approx 0,1$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs du facteur Lamb-Mössbauer de  $\beta\text{Sn}$  ou  $\text{Na}_x\text{Sn}$ , ce qui explique la faible absorption observée dans  $R_2$  et  $R_3$ . Les variations des surfaces des pics  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  sont représentées à la figure IV.32. La surface du pic  $\text{Sn}^{4+}$  est constante dans les régions  $R_0$  et  $R_1$ , puis décroît linéairement dans la région  $R_2$  où la surface du pic  $\text{Sn}^0$  croît linéairement. La différence entre les surfaces au début (0,14) et à la fin (0,03) de la région  $R_2$  est due à la différence entre facteurs Lamb-Mössbauer des deux espèces.

Les quantités relatives de  $\text{Sn}^{4+}$  et de  $\text{Sn}^0$  sont obtenues à partir des relations :

$$n(\text{Sn}^{4+}) = \frac{1}{1 + \frac{f(\text{Sn}^0) \cdot S(\text{Sn}^{4+})}{f(\text{Sn}^{4+}) \cdot S(\text{Sn}^0)}} \quad (1)$$

$$n(\text{Sn}^0) = 1 - n(\text{Sn}^{4+}) \quad (2)$$

Les quantités obtenues en corrigeant les surfaces par les facteurs Lamb-Mössbauer donnent évidemment 100% de  $\text{Sn}^{4+}$  au début de la région  $R_2$  et 100% de  $\text{Sn}^0$  à la fin de la région  $R_2$  avec des variations quasi-linéaires entre ces deux limites.

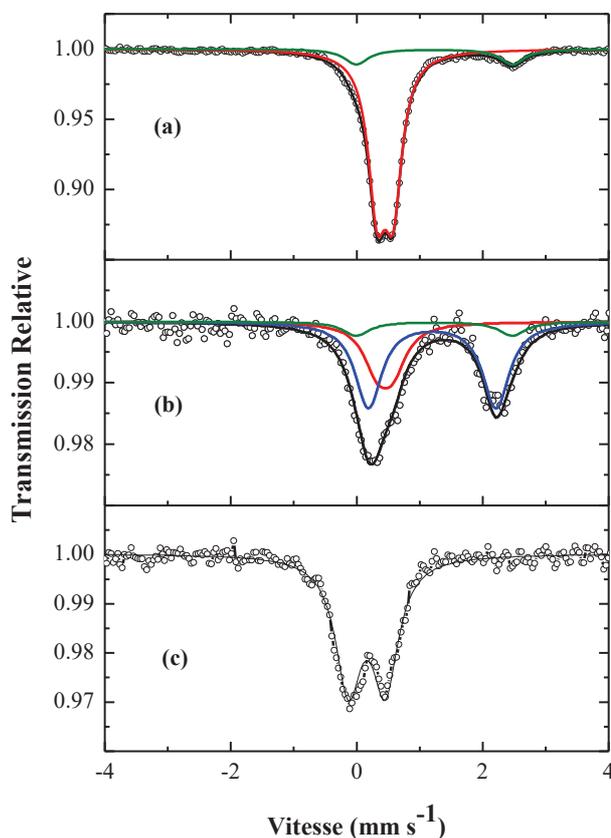
Dans la région  $R_3$ , la quantité de  $\text{Sn}^0$  est constante. On observe cependant une augmentation de la surface du pic  $\text{Sn}^0$  de 0,05, ce qui indique que le facteur Lamb-Mössbauer de cette espèce augmente d'environ 20%. L'augmentation du facteur Lamb-Mössbauer a été observée pour la lithiation d'anodes à base de  $\beta\text{Sn}$  et on admet généralement que  $f(\beta\text{Sn}) = 0,04$  et  $f(\text{Li}_x\text{Sn}) \approx 0,1$  à température ambiante. Par analogie, l'augmentation observée ici peut être attribuée à la formation des liaisons Na-Sn aux dépens des liaisons Sn-Sn.

#### IV.3.2.4. Spectroscopie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

- **Conditions expérimentales**

L'étude du comportement du fer durant la 1<sup>ère</sup> décharge de l'électrode à base de  $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  a été effectuée par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  *ex situ* à température ambiante. Chaque analyse a été réalisée *post mortem* à partir du matériau d'électrode récupéré à partir de la cellule électrochimique en boîte à gants et mélangé à de la cellulose (inerte aux rayons  $\gamma$ ). Le matériau sous forme de poudre compactée est alors introduit dans un porte-échantillon étanche pour réduire les réactions avec l'air pendant les mesures.

L'insertion électrochimique a été effectuée en cellule Swagelok avec la même formulation que les expérimentations *operando*. Pour chaque échantillon, on a vérifié que la courbe de potentiel avait la même allure que celle obtenue en pile bouton. Deux spectres sont présentés : au début de la région R<sub>2</sub> (4 Na) et à la fin de décharge (Figure IV.33).



**Figure IV.33.** Spectres Mössbauer du <sup>57</sup>Fe d'une électrode à base de Na<sub>2</sub>SnFe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C mesurés *ex situ* à différents stades de la 1<sup>ère</sup> décharge: (a) matériau de départ ; (b) insertion de 4 Na (Région R<sub>2</sub>) et (c) fin de première décharge.

- **Résultats**

Pour comparaison, le spectre obtenu pour le composite Na<sub>2</sub>SnFe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C est représenté à la figure IV.33 et reflète la présence de 90% Fe<sup>3+</sup> haut spin ( $\delta = 0,45 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,25 \text{ mm s}^{-1}$ ) et 10% Fe<sup>2+</sup> haut spin de l'impureté ( $\delta = 1,23 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 2,49 \text{ mm s}^{-1}$ ) (Tableau IV.11).

Le spectre Mössbauer de l'échantillon obtenu au début de la région R<sub>2</sub> (x = 4 Na) se distingue du spectre du matériau non sodié par l'élargissement du pic principal à 0,45 mm s<sup>-1</sup> et la croissance du pic vers 2,2 mm s<sup>-1</sup>. Ce spectre a pu être traité en considérant les deux composants du matériau de départ (paramètres fixés) et un doublet supplémentaire. Les

paramètres Mössbauer de ce doublet ( $\delta = 1,18 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta = 2,06 \text{ mm s}^{-1}$ ) peuvent être attribués à  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin. Ces valeurs sont différentes de ceux du  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'impureté mais sont très proches des paramètres Mössbauer du  $\text{Fe}^{2+}$  issu de la sodiation de  $\text{Na}_{1,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sur le plateau  $\text{P}_0$  à 2,2V. Les contributions relatives de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont respectivement 33% et 57%, les 10% restant étant dus au  $\text{Fe}^{2+}$  initial (impureté) qui n'a pas réagi. En considérant que les facteurs Lamb-Mössbauer sont identiques, on a donc la transformation de 67% des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Comme on avait initialement 0,9  $\text{Fe}^{3+}$  par unité formulaire, il y a donc 0,6  $\text{Fe}^{3+}$  réduit, ce qui correspond approximativement au nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés sur  $\text{R}_0$  (0,55  $\text{Na}^+$  à 2 V).

En fin de décharge, le spectre Mössbauer est constitué d'un doublet dont le déplacement isomérique ( $\delta = 0,16 \text{ mm s}^{-1}$ ) est caractéristique de  $\text{Fe}^0$  alors que l'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 0,58 \text{ mm s}^{-1}$ ) reflète l'asymétrie de l'environnement du fer. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour les nanoparticules de fer obtenues, par exemple, lors de la lithiation d'électrodes à base de  $\text{FeSn}_2$  [16]. Cependant, la valeur assez élevée de l'éclatement quadripolaire pourrait indiquer l'existence de différents types de liaisons chimiques comme Fe-Fe ou Fe-Sn. Ces résultats suggèrent que le fer présent dans les phases NASICON sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  a été réduit en  $\text{Fe}^0$  dans la région  $\text{R}_2$  et/ou  $\text{R}_3$ .

Nombre de Na insérés $x$	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$2\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	Surface relative %	Identification
0	0,455(1)	0,253(1)	0,534(1)*	90	$\text{Fe}^{3+}$
	1,234(3)	2,490(1)	0,534(1)*	10	$\text{Fe}^{2+}$ impureté
4 Na	0,455**	0,253**	0,474(1)*	33	$\text{Fe}^{3+}$
	1,234**	2,490**	0,474(1)*	10	$\text{Fe}^{2+}$ impureté
	1,180(1)	2,057(5)	0,474(1)*	57	$\text{Fe}^{2+}$
Fin de décharge	0,159(9)	0,585(3)	0,497(6)	100	$\text{Fe}^0$

\*contraints à être identiques

\*\*fixés

**Tableau IV.11.** Paramètres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenus à partir des spectres *ex situ* à différents stades de la 1<sup>ère</sup> décharge: (a) matériau de départ, (b) insertion de 4 Na (Région  $\text{R}_2$ ) et (c) fin de première décharge.

### IV.3.2.5. Discussion

Les données expérimentales obtenues par DRX et spectroscopie Mössbauer montrent que les mécanismes réactionnels résultant de l'insertion du sodium dans les composites  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sont plus complexes que pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Les différences sont liées aux propriétés chimiques (configurations électroniques) de l'étain et du titane. Dans les mécanismes d'insertion électrochimiques, les métaux de transition réagissent généralement par des changements d'état d'oxydation n'entraînant pas de modifications structurales importantes. L'étain, comme d'autres éléments du bloc p, a tendance à former des alliages avec le sodium (ou le lithium) mais aussi avec d'autres éléments s'ils sont présents dans le matériau d'électrode, ce qui conduit généralement à la formation de nouvelles espèces parfois difficiles à identifier. Le mécanisme réactionnel qui est proposé ici est basé sur les résultats expérimentaux exposés dans les paragraphes précédents, mais aussi en effectuant des hypothèses qu'il conviendrait de confirmer par des expériences complémentaires.

Pour la région  $R_0$ , associée au plateau de potentiel à  $\sim 2,2\text{V}$ , le mécanisme est assez clairement établi. La phase  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , de structure rhomboédrique, se transforme en une phase plus riche en sodium de structure triclinique (DRX). On a donc une transformation biphasique due à l'occupation des sites M(2) par le sodium. Comme pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , les électrons supplémentaires associés aux ions  $\text{Na}^+$  insérés transforment  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  à  $2,2\text{V}$  (spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ ) mais ici l'étain reste électrochimiquement inactif à ce potentiel (spectroscopie Mössbauer du  $^{119}\text{Sn}$ ). La quantité théorique d'ions  $\text{Na}^+$  insérés est donc deux fois plus faible. Comme la masse molaire de l'étain est plus élevée que celle du titane, la capacité spécifique théorique est réduite à  $53 \text{ mAh g}^{-1}$ . Cette valeur n'est toutefois pas atteinte car il n'y a que  $0,5 \text{ Na}^+$  qui est inséré sur ce plateau. Une nouvelle phase a donc été formée à la fin de la région  $R_0$  suivant la réaction biphasique :



La quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le matériau de départ provenant de la pyrolyse a été négligée pour simplifier l'écriture de cette réaction. L'origine du caractère partiel de cette réaction n'est pas établie mais on peut effectuer les remarques suivantes. D'abord, on pourrait penser que le taux d'occupation plus important des sites M(2) ( $= 1/3$ ) par rapport à  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $= 1/6$ ) rend la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  plus difficile. Toutefois un taux d'insertion proche de la valeur théorique a été obtenu dans ce travail pour  $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ainsi que dans des travaux

antérieurs [17]. Les effets cinétiques semblent être plus limitants que pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. IV.3.2.1) et pourraient provenir de la morphologie ou de la cristallinité des particules. La diffusion des ions  $\text{Na}^+$  pourrait aussi être réduite par les spécificités de  $\text{Sn}^{4+}$  par rapport à  $\text{Ti}^{4+}$  : rayon ionique plus élevé et effet sur l'énergie des sites M(2).

Dans la région  $\text{R}_1$ , on n'observe ni modification structurale (DRX), ni modification des états d'oxydation de l'étain et du fer (spectroscopie Mössbauer). Il n'y a donc d'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans le NASICON. Il s'agit sans doute de la dégradation irréversible de l'électrolyte dont la décomposition de PC qui se déroule à  $\sim 1,2$  V.

Dans la région  $\text{R}_2$  formé d'un plateau à  $\sim 0,7$  V lié à l'insertion de 6 - 8 Na, la situation est plus complexe. On observe l'amorphisation et/ou la diminution de la taille des particules de structure *P-1* (DRX) qui indique que la phase NASICON est détruite progressivement sur ce plateau. L'étain est réduit de  $\text{Sn}^{4+}$  à  $\text{Sn}^0$  (spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ ) tout le long du plateau. Comme celui-ci est plus long que les 4 Na attendus pour cette transformation, il y a d'autres réactions en parallèle. D'une part, on peut avoir la dégradation de l'électrolyte avec le noir de carbone (cf. III.4.3). Il faut signaler que l'insertion peut réduire indirectement les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Les atomes de fer ne forment pas d'alliage avec le sodium comme dans le cas de l'étain, mais la pulvérisation des phases NASICON provoque l'extrusion des atomes de fer. Ils peuvent, soit former des nanoparticules de fer métallique comme observé pour les intermétalliques Fe-Sn qui réagissent électrochimiquement avec le lithium [15, 16], soit former des espèces plus complexes associant d'autres atomes du matériau et en particulier l'étain. Le  $\text{Fe}^0$  mis en évidence en fin de décharge (spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ ) et l'existence d'un champ magnétique hyperfin sur l'étain (spectroscopie Mössbauer du  $^{119}\text{Sn}$ ) vont dans ce sens mais une étude expérimentale complémentaire est nécessaire pour suivre plus précisément l'évolution des espèces formées.

Sur la base des variations du déplacement isomérique Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ , on s'attend à la formation d'une phase riche en étain, mais la valeur élevée de l'éclatement quadripolaire exclut la formation de particules d'étain métallique isolées. On sait que le fer ne forme pas d'alliages avec le sodium et on peut considérer que les ions  $(\text{PO}_4)^{3-}$  constituent des entités très covalentes qui ne seront pas dissociées. Enfin, des études antérieures sur les phases  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  utilisées comme matériau d'anode pour batteries Li-ion suggèrent un mécanisme en 1<sup>ère</sup> décharge basé sur une réaction de conversion produisant  $\text{Sn}/\text{Li}_3\text{PO}_4$  [19]. On peut donc

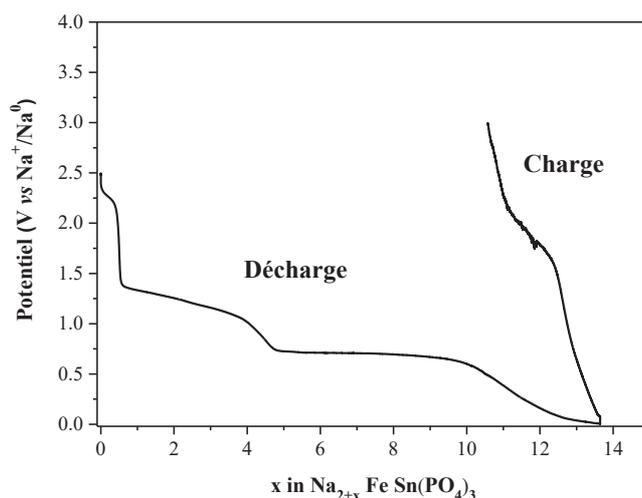
penser que l'insertion du Na provoque la rupture des liaisons Sn-O pour former principalement des liaisons Sn-Sn mais aussi Fe-Sn. Par analogie avec les résultats publiés sur  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ , on devrait avoir la formation de phosphates de type  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Bien que la spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  ne mette pas en évidence la présence de liaisons entre l'étain et les groupements  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , de telles liaisons pourraient exister en quantité minoritaire, en particulier si la réaction est incomplète. La situation des atomes de fer extrudés est assez complexe. Ils forment certainement des nanoparticules de  $\text{Fe}^0$  et des liaisons Fe-Sn. Comme pour l'étain, l'existence de liaisons avec les groupements  $(\text{PO}_4)^{3-}$  n'est cependant pas à exclure. C'est donc dans la région  $R_2$  que se situe la principale différence avec  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  qui ne montrait pas d'activité électrochimique à ce potentiel.

Dans la région  $R_3$ , on observe la sodiation de l'étain (spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ ) mais pas de recristallisation (DRX). La diminution du déplacement isomérique de  $^{119}\text{Sn}$  d'environ  $0,2 \text{ mm s}^{-1}$  correspond à la formation de liaisons Sn-Na aux dépens des liaisons Sn-Sn. Pour les alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$ , cette diminution correspond à  $x \approx 2$ . Les alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$  sont formés électrochimiquement à un potentiel inférieur à 0,6 V, ce qui est compatible avec le profil observé dans la région  $R_3$ . Toutefois la valeur élevée de l'éclatement quadripolaire exclut la formation de particules  $\text{Na}_x\text{Sn}$  cristallisées dont l'éclatement quadripolaire est inférieur à  $1 \text{ mm s}^{-1}$ . Les espèces formées sont plus complexes incluant des liaisons Sn-Fe et sans doute Sn-O. On peut donc émettre l'hypothèse qu'en fin de décharge on a formé un composite constitué de nanoparticules mal cristallisées de  $\text{Na}_x\text{Sn}$  dispersés dans une matrice constituée de carbone et de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , mais aussi de nanoparticules de fer métallique et/ou  $\text{FeSn}_x$  et éventuellement associées à des groupements phosphates. Enfin, le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  (cf. Figure IV.32) est plus élevé que le nombre attendu pour la formation de  $\text{Na}_x\text{Sn}$  (avec  $x \sim 2-3$ ). Ce résultat suggère que d'autres réactions que la formation d'alliages se déroulent durant la charge. Cet aspect sera abordé dans la partie IV.3.3.

La complexité du matériau obtenu en fin de décharge est liée à la spécificité des réactions électrochimiques qui forment souvent des phases métastables de taille nanométrique et à la présence d'éléments qui peuvent former différents types de liaisons chimiques. Des caractérisations complémentaires (spectroscopie Mössbauer *operando* du  $^{57}\text{Fe}$ , RMN, infra-rouge) sont nécessaires pour préciser la nature de ces liaisons et leur influence sur les propriétés électrochimiques.

## IV.3.2.6. Réversibilité

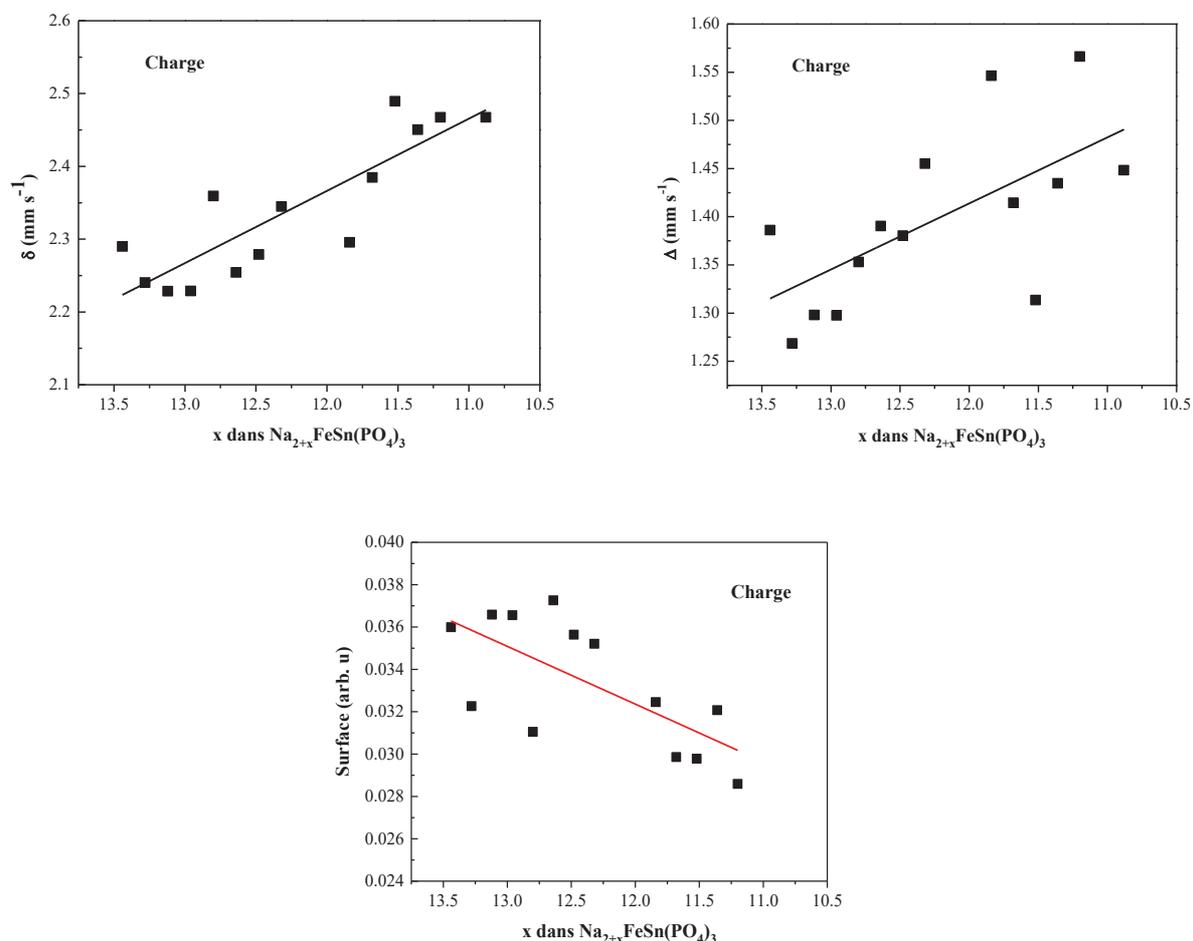
La courbe de potentiel montre une perte importante de capacité au premier cycle. L'analyse des mécanismes de la 1<sup>ère</sup> décharge indique que la réaction biphasique dans la région  $R_0$  est réversible même si celle-ci est limitée cinétiquement dans la gamme de courants considérée. De plus, la capacité théorique attendue dans cette région ( $53 \text{ mAh g}^{-1}$ ) est trop faible pour les applications. Le mécanisme se déroulant dans la région  $R_1$  (dégradation de l'électrolyte) est irréversible mais conserve la structure de la phase NASICON. La réaction de conversion dans la région  $R_2$  transforme irréversiblement cette phase et ne permet plus par la suite de revenir dans la région  $R_0$ . Les mécanismes qui se déroulent dans les régions  $R_1$  et  $R_2$  sont donc responsables de l'importante perte de capacité au 1<sup>er</sup> cycle. La région  $R_3$  a été attribuée à la formation d'alliages ou d'espèces sodiées à base d'étain qui devrait être réversible. Toutefois, les courbes de potentiel obtenues en charge montrent un pseudo-plateau vers 1,7 V qui n'apparaît pas lors de la 1<sup>ère</sup> décharge (Figure IV.34).



**Figure IV.34.** Courbe de potentiel du 1<sup>er</sup> cycle d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en cellule *in situ* pour les mesures *operando* de spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  en régime galvanostatique de C/25.

Les techniques *operando* ont aussi été utilisées pour la charge dans la continuation de la 1<sup>ère</sup> décharge. Les diffractogrammes ne montrent pas d'évolution par rapport à la fin de décharge, ce qui indique qu'il n'y a pas de recristallisation ou de modification structurale des phases cristallisées toujours présentes en fin de décharge (Figure IV.23). Les spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  sont très bruités et constitués d'un seul doublet comme dans la région  $R_3$  de la décharge. Les variations des paramètres Mössbauer et de la surface du doublet sont

représentées à la figure IV.35. Les tendances observées sont symétriques à la région  $R_3$ . Le déplacement isomérique moyen augmente de  $\delta = 2,25(10) \text{ mm s}^{-1}$  à  $2,45(5) \text{ mm s}^{-1}$  et l'éclatement quadripolaire de  $\Delta = 1,3(1) \text{ mm s}^{-1}$  à  $1,5(1) \text{ mm s}^{-1}$ . On a donc une désodiation des espèces à base d'étain obtenues à la fin de décharge dans la région  $R_3$ . De même on observe la diminution de la surface du doublet d'environ 20% qui traduit la diminution du facteur Lamb-Mössbauer typique de la formation de liaisons Sn-Sn. Ces résultats indiquent que le mécanisme de sodiation dans  $R_3$  impliquant principalement l'étain est réversible en charge. Par contre la valeur élevée du potentiel moyen ne reflète pas directement la transformation  $\text{Na}_x\text{Sn} \rightarrow \beta\text{Sn}$ , ce qui suggère que les espèces à base d'étain sont plus complexes. Il pourrait aussi s'agir d'une forte polarisation de l'électrode associée à la présence de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et de la SEI qui réduisent la conductivité électronique.



**Figure IV.35.** Variations du déplacement isomérique  $\delta$ , de l'éclatement quadripolaire  $\Delta$  et de la surface du doublet  $\text{Sn}^0$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  extraits lors de la charge d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de  $C/25$ .

### IV.3.3. Mécanismes réactionnels de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$

#### IV.3.3.1. Objectif

On a vu précédemment que les courbes de potentiel des électrodes à base de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avaient toutes la même allure sauf  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  formulé avec le liant PVDF (cf. Figure IV.13). Dans la partie précédente, les mécanismes réactionnels d'insertion/désinsertion des ions  $\text{Na}^+$  dans  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ont été décrits. La comparaison des profils de potentiel indiquent que ces mécanismes sont similaires pour les autres composites sauf  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$ . Cette partie concerne l'analyse des mécanismes d'insertion du composite  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  afin de comprendre cette différence. Elle est essentiellement basée sur la spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  en mode *operando*.

#### IV.3.3.2. Spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$

- **Courbe de décharge**

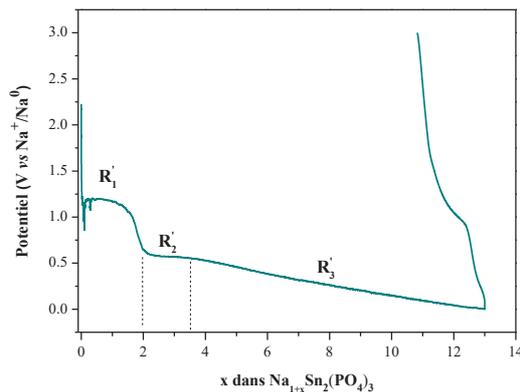
L'évolution du comportement de l'étain durant la 1<sup>ère</sup> décharge du composite  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  a été étudiée par spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  en mode *operando* avec la cellule *in situ* utilisée auparavant. Les conditions identiques aux études *operando* précédentes ont été considérées :

- formulation d'électrode : 80%*m* de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et 20%*m* de noir de carbone ;
- électrolyte :  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$  + 5%*vol* FEC.

Les spectres ont été enregistrés en continu avec un régime galvanostatique de C/20. Chaque spectre a été enregistré en 4 h pendant l'insertion de 0,2 Na. Les variations de la tension aux bornes de la cellule électrochimique en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés,  $x$ , sont représentées à la figure IV.36. L'allure globale de la courbe de potentiel est la même que celle obtenue le PVDF et permet de définir trois régions :

- $R'_1$  : plateau à 1,2 V (0 - 2 Na) ;
- $R'_2$  : plateau à 0,6 V (2 - 3,5 Na) ;
- $R'_3$  : décroissance continue jusqu'à la décharge complète (3,5 - 13 Na).

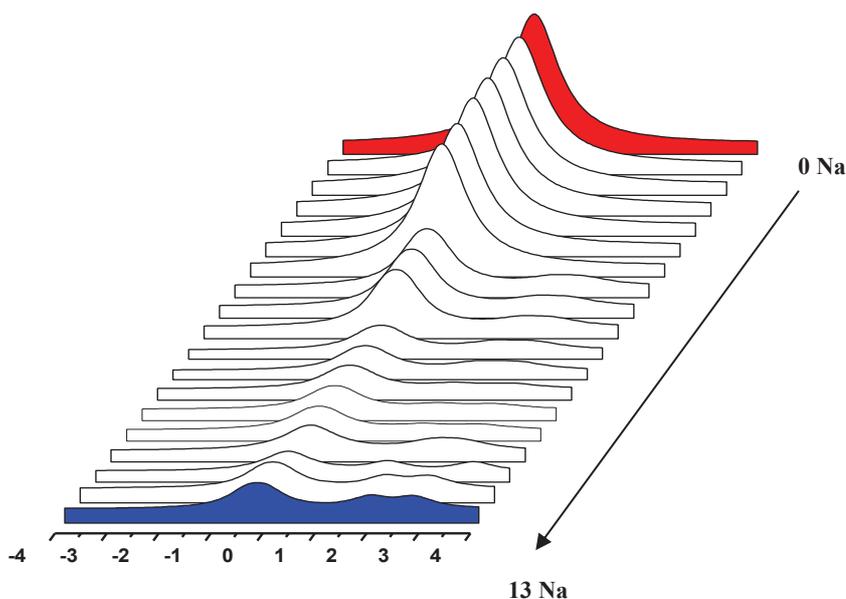
On notera que la région  $R'_3$  est plus étendue pour cette expérience (~10 Na) que pour le test électrochimique avec  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  (~ 6 Na). Cette différence s'explique par un effet de cinétique réactionnelle associé à la différence entre les régimes galvanostatiques : C/20 pour la spectroscopie Mössbauer *operando* et C/5 pour le test électrochimique. Cet effet a été mis en évidence pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. IV.3.2.1).



**Figure IV.36.** Courbe de potentiel de la première décharge d’une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en cellule *in situ* pour les mesures *operando* de spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  avec un régime galvanostatique de C/20.

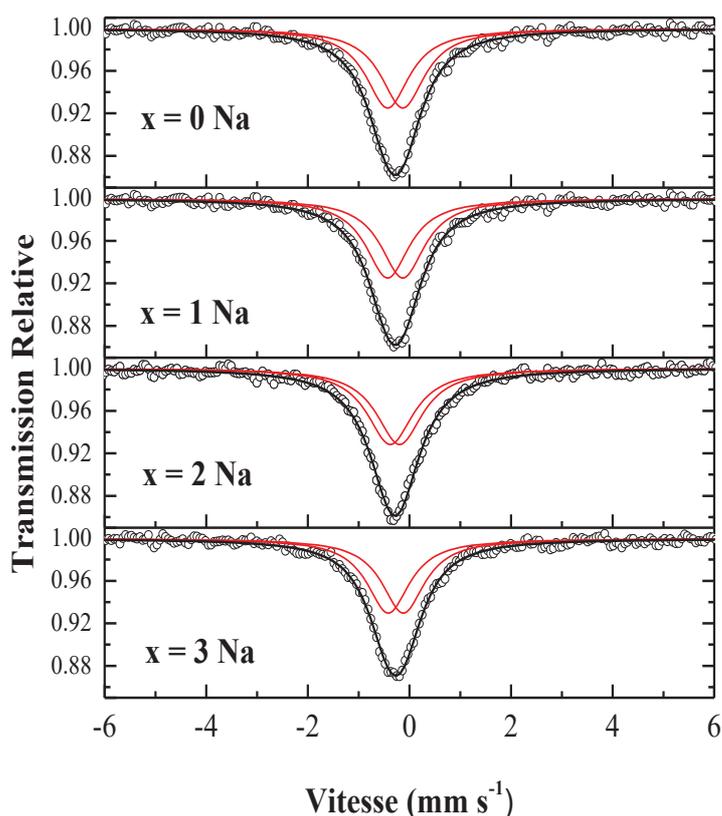
### IV.3.3.3. Résultats

L’évolution globale des spectres Mössbauer durant la première décharge de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  est représentée sur la figure IV.37. Elle est similaire à celle observée dans les régions  $\text{R}_1$  (plateau à 1,2 V) et  $\text{R}_2$  (plateau à 0,6 V) de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . En début de décharge, les spectres sont constitués d’un seul pic à  $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$  caractéristique de  $\text{Sn}^{4+}$ . L’intensité de ce pic décroît progressivement au profit d’un doublet centré sur  $\sim 2,5 \text{ mm s}^{-1}$  caractéristique de  $\text{Sn}^0$ . Toutefois, à la fin de la décharge, on observe encore nettement le pic  $\text{Sn}^{4+}$ , ce qui indique que la réduction n’est pas complète.

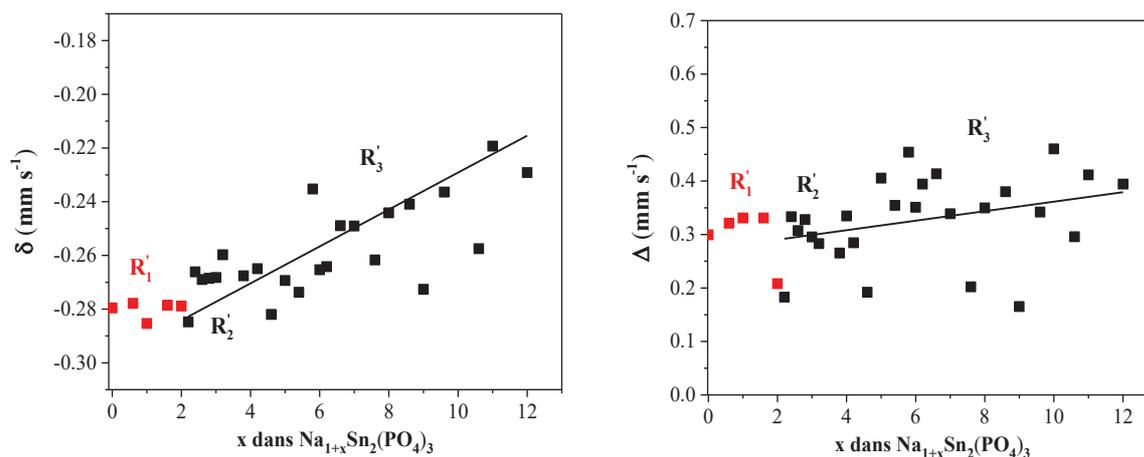


**Figure IV.37.** Evolution des spectres Mössbauer *operando* de  $^{117}\text{Sn}$  (spectres ajustés sur les données expérimentales) obtenus pour la 1<sup>ère</sup> décharge d’une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/20.

Les spectres obtenus dans la région  $R'_1$  ont été affinés à partir d'un seul doublet (Figure IV.38). Les paramètres hyperfins obtenus pour le 1<sup>er</sup> spectre (0 Na) :  $\delta = -0,28(1)$  mm s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,31(2)$  mm s<sup>-1</sup>, sont identiques à ceux du composite  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  :  $\delta = -0,279(2)$  mm s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,299(2)$  mm s<sup>-1</sup> (cf. IV.2.4.1) confirmant que les mesures reflètent correctement l'étain dans le composite. Les valeurs des paramètres Mössbauer varient très peu avec une dispersion inférieure à 0,01 mm s<sup>-1</sup> pour le déplacement isomérique et 0,04 mm s<sup>-1</sup> pour l'éclatement quadripolaire sauf pour  $x \sim 2$  où on observe une diminution de 0,1 mms<sup>-1</sup> (Figure IV.39). La largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 1,0(1)$  mm s<sup>-1</sup> est proche de celle du composite et reste constante dans toute la région. On en conclut que le composite est inchangé dans cette région et que le plateau de potentiel est associé à la dégradation de l'électrolyte comme pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .



**Figure IV.38.** Spectres Mössbauer *operando* de  $^{119}\text{Sn}$  d'une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans les régions  $R'_1$  (0 et 1 Na) et  $R'_2$  (2 et 3 Na) de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/20.



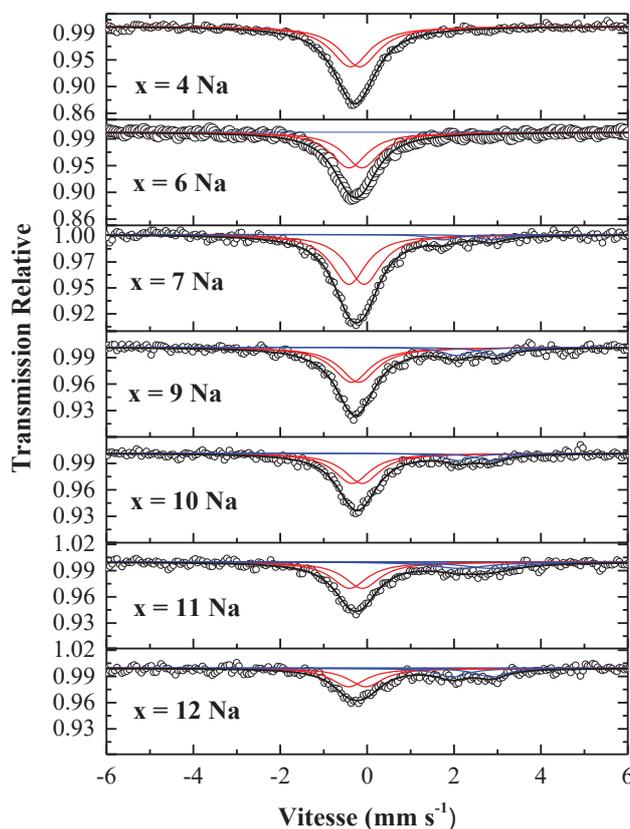
**Figure IV.39.** Variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de la contribution  $\text{Sn}^{4+}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés pour la 1<sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de  $\text{C}/20$ .

Les spectres obtenus dans la région  $\text{R}'_2$  (2 - 3,5 Na) sont similaires à ceux de la région  $\text{R}'_1$  et ont été traités avec un doublet (Figure IV.38). Par contre, la dispersion des paramètres Mössbauer est plus importante (Figure IV.39) et la surface totale du spectre diminue faiblement (Figure IV.38). Cette diminution indique le début de la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$ , mais la statistique de comptage n'a pas permis de détecter d'autres pics qui seraient associés au produit formé. La valeur moyenne du déplacement isomérique est plus élevée ( $\approx -0,27 \text{ mm s}^{-1}$ ) que dans  $\text{R}'_1$  mais l'éclatement quadripolaire ne montre pas d'évolution significative. Ces résultats suggèrent que le mécanisme associé à  $\text{R}'_2$  est similaire à celui de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $\text{R}_2$  puisqu'ils se déroulent tous les deux au même potentiel. Toutefois, le nombre de sodium impliqué dans  $\text{R}_2$  est beaucoup plus élevé (5,4 Na). Comme  $\text{R}'_2$  concerne le début de la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$ , cette région a été associée à  $\text{R}'_3$  pour l'analyse des données.

Dans la région  $\text{R}'_3$  (3,5-12 Na), les spectres Mössbauer sont formés du pic  $\text{Sn}^{4+}$  et d'un doublet centré sur  $\sim 2,5 \text{ mm s}^{-1}$  qui peut être attribué à  $\text{Sn}^0$  (Figure IV.40). L'intensité du 1<sup>er</sup> pic continue à diminuer alors que l'intensité du pic  $\text{Sn}^0$  augmente, mais faiblement par rapport aux variations du pic  $\text{Sn}^{4+}$ . Comme pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , on observe des modifications importantes de l'allure du doublet durant la décharge qui sont dues à la statistique de comptage.

Le déplacement isomérique de  $\text{Sn}^{4+}$  augmente progressivement dans cette région entre  $\delta = -0,28 \text{ mm s}^{-1}$  et  $\delta = -0,22 \text{ mm s}^{-1}$  (Figure IV.39). Cette augmentation de  $0,06 \text{ mm s}^{-1}$  est significative par rapport à la dispersion des valeurs ( $0,04 \text{ mm s}^{-1}$ ) et elle est plus importante

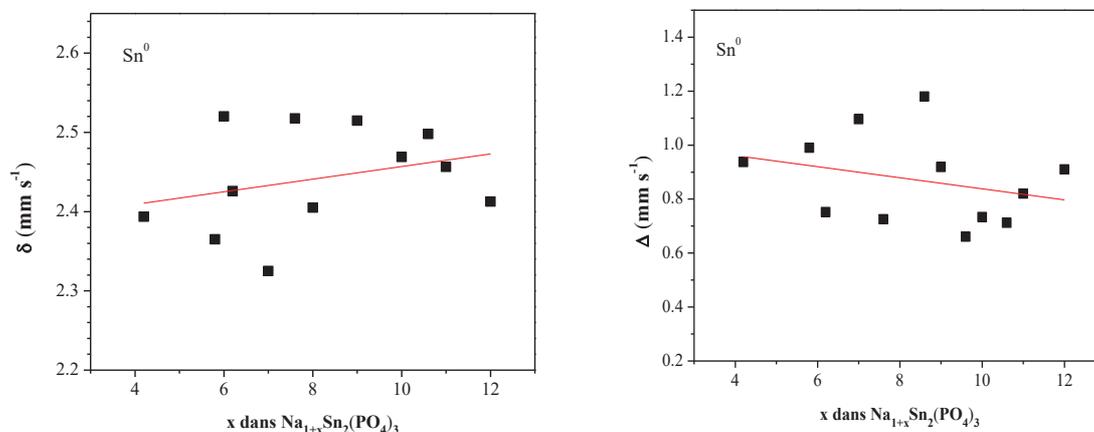
que pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0,03 \text{ mm s}^{-1}$ ). Elle peut être corrélée à l'augmentation de la population électronique  $5s(\text{Sn})$  et/ou à la diminution de la population électronique  $5p(\text{Sn})$ , ce qui traduit une diminution de l'ionicté des liaisons Sn-O. Par contre les variations de l'éclatement quadripolaire sont faibles et indiquent que l'environnement octaédrique de  $\text{Sn}^{4+}$  dans  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  est conservé durant la décharge.



**Figure IV.40.** Spectres Mössbauer *operando* de  $^{119}\text{Sn}$  d'une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $R'_3$  de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de  $C/20$ .

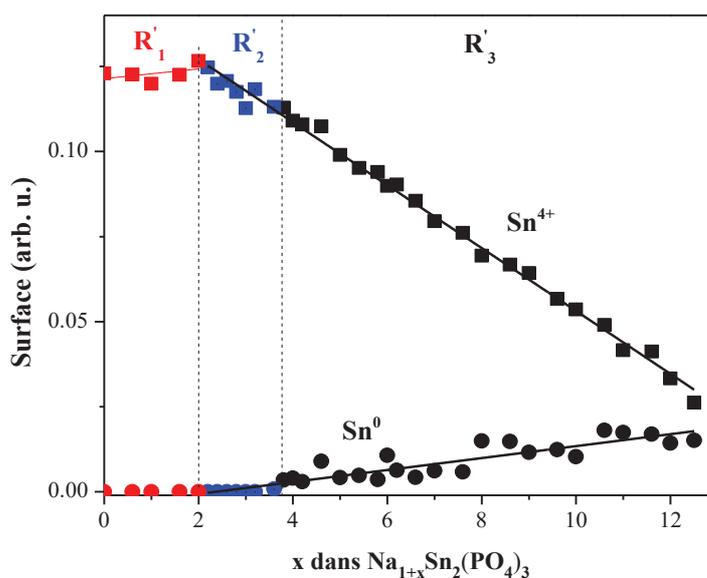
Pour le doublet  $\text{Sn}^0$ , les dispersions sur les valeurs du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire sont respectivement de  $0,2 \text{ mm s}^{-1}$  et  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$  (Figure IV.41). Ces valeurs sont élevées par rapport aux tendances observées : augmentation du déplacement isomérique de  $+0,05 \text{ mm s}^{-1}$  et diminution de l'éclatement quadripolaire de  $-0,2 \text{ mm s}^{-1}$  qui sont donc peu significatives. La valeur moyenne du déplacement isomérique:  $\delta = 2,45(20) \text{ mm s}^{-1}$  est proche de celle de  $\beta\text{Sn}$  et de la valeur obtenue pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $R_2$ . L'éclatement quadripolaire moyen :  $\Delta = 0,9(3) \text{ mm s}^{-1}$  est plus élevé que celui de  $\beta\text{Sn}$  et reflète l'anisotropie de la densité de charge autour de l'étain. Celle-ci peut être liée à la nature des atomes voisins de l'étain ou plus probablement à une forte distorsion géométrique

et à la taille nanométrique des particules formées. Toutefois, cette valeur est plus faible que celle obtenue pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $\text{R}_2$  ( $1,5 \text{ mm s}^{-1}$ ). La différence pourrait être liée à l'existence de liaisons Fe-Sn



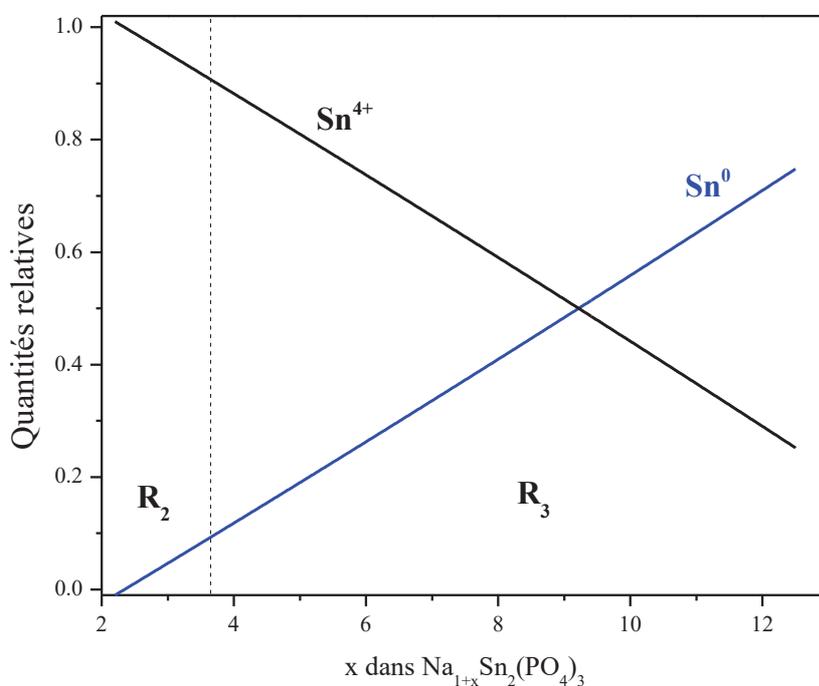
**Figure IV.41.** Variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de la contribution  $\text{Sn}^0$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés pour une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $\text{R}'_3$  de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de  $\text{C}/20$ .

Les variations des surfaces des pics  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  sont représentées à la figure IV. 42. La surface du pic  $\text{Sn}^{4+}$  est constante dans les régions  $\text{R}'_1$ , puis décroît linéairement dans les régions  $\text{R}'_2$  et  $\text{R}'_3$ . L'augmentation de la surface du pic  $\text{Sn}^0$  est significative dans la région  $\text{R}'_3$  mais à la fin de décharge la surface du pic  $\text{Sn}^{4+}$  reste plus élevée.

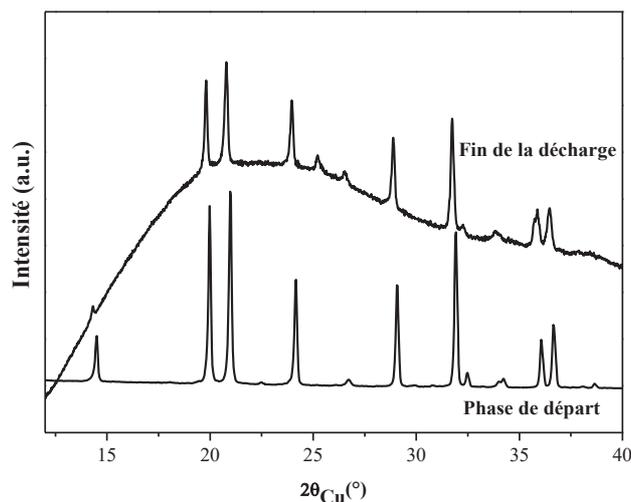


**Figure IV.42.** Variations de la surface des doublets  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  des spectres Mössbauer *operando* de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés dans une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pour la décharge complète avec un régime galvanostatique de  $\text{C}/20$ .

Pour évaluer les quantités relatives de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$ , il faut déterminer le rapport des facteurs Lamb-Mössbauer qui est obtenu à partir de la surface des spectres (cf. IV.3.2.3). L'extrapolation de la droite de corrélation de la surface du pic  $\text{Sn}^{4+}$  montre que la surface s'annule pour 16 Na. A cette valeur la surface du pic  $\text{Sn}^0$  serait 0,025. Le rapport entre la surface du pic  $\text{Sn}^{4+}$  dans  $R'_1$  et cette valeur indique que le facteur Lamb-Mössbauer  $f(\text{Sn}^0)$  est 5 fois plus faible que  $f(\text{Sn}^{4+})$ . Ce rapport est plus élevé que celui obtenu pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  d'environ 20%, ce qui peut se justifier par l'absence des liaisons Fe-Sn plus covalentes. Les quantités relatives obtenues à partir des droites de corrélation des surfaces des pics  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  corrigées par les facteurs Lamb-Mössbauer (cf. relations du paragraphe IV.2.3) sont représentées à la figure IV.43. La quantité de  $\text{Sn}^{4+}$  passe de 100% à 25% durant la décharge dans  $R'_2+R'_3$ . Le diffractogramme *ex situ* obtenu en fin de décharge montre les raies de diffraction de la phase cristallisée  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  superposées à une bande large bande de diffusion résultant de la cellule *in situ* et de phases amorphes formées pendant la décharge (Figure IV.44). L'espèce contenant  $\text{Sn}^{4+}$  en fin de décharge reflète donc  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  qui n'a pas réagi avec le sodium alors que  $\text{Sn}^0$  appartient au produit de la sodiation qui est amorphe et/ou de taille nanométrique.



**Figure IV.43.** Variations des quantités relatives de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  obtenues à partir des spectres Mössbauer *operando* de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés pour une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et une décharge complète avec un régime galvanostatique de  $C/20$ .



**Figure IV.44.** Diffractogramme *ex situ* du matériau d'électrode obtenu en fin de décharge pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un régime galvanostatique de C/20.

#### IV.3.3.4. Discussion

La réaction la plus simple permettant de rendre compte de la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$  est :



Cette réaction nécessite 8 Na alors que l'extrapolation de la droite de corrélation de la quantité de  $\text{Sn}^{4+}$  (Figure IV.43) indique qu'il en faudrait le double pour avoir une réduction complète de  $\text{Sn}^{4+}$ . Les valeurs du déplacement isomérique sont compatibles avec la formation de particules d'étain métallique. Bien que la valeur moyenne soit plus faible de  $\sim 0,1 \text{ mm s}^{-1}$  et que l'effet quadripolaire soit plus important que  $\beta\text{Sn}$ , la formation d'alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$  semble exclue. En effet, on n'observe pas de corrélation entre le déplacement isomérique et le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés alors qu'il devrait diminuer comme on l'a observé pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dans la région  $\text{R}_3$  (cf. Figure. IV.29). Il est plus probable que les valeurs des paramètres Mössbauer reflètent l'existence de liaisons autres que Sn-Sn, comme des liaisons Na-Sn près de la surface, et un environnement plus distordu autour de l'étain.

Cette différence entre le nombre théorique d'atomes de sodium nécessaires pour la réduction de l'étain (8 Na) et le nombre extrapolé à partir des mesures Mössbauer (16 Na) montre que la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$  n'est pas la seule réaction consommant du sodium dans la région  $\text{R}'_2+\text{R}'_3$ . Comme l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans le carbone dur résultant de la pyrolyse est minoritaire et apparaît à bas potentiel, on attribue cette consommation excessive à la dégradation de l'électrolyte qui peut apparaître à  $\sim 0,6 \text{ V}$  (formation de la SEI sur le carbone) ou à plus bas potentiel. Toutefois, ce type de réaction, comme la réaction de conversion (4),

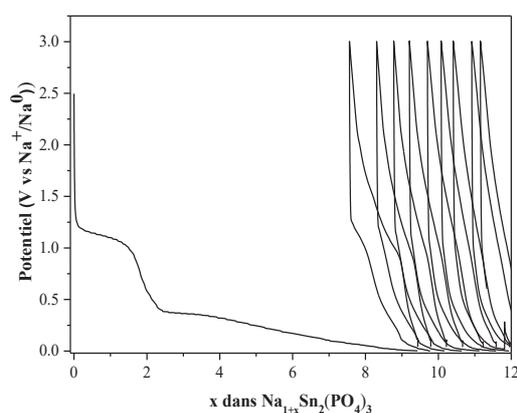
est généralement associés à un plateau de potentiel, comme on l'a observé pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Le profil obtenu pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}-\text{CMC}$  va aussi dans ce sens. Ici, la décroissance progressive du potentiel est similaire à celle observée pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}-\text{PVDF}$ . Ces deux batteries ont des configurations différentes (pile bouton et Swagelok), des mises en forme d'électrodes (films, poudre) et des formulations différentes. Comme le PVDF peut se défluorurer (formation de  $\text{NaF}$ ) [19], le liant ne joue plus son rôle et on est dans une situation proche des formulations sans liant utilisées pour les expériences *in situ*, ce qui pourrait expliquer la similitude des profils de potentiel.

En conclusion, la 1<sup>ère</sup> décharge de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sans liant ou avec liant PVDF consiste en une transformation incomplète de la phase NASICON en étain métallique due à la diminution du potentiel qui atteint 0 V avant la réduction complète de  $\text{Sn}^{4+}$ . Par contre, le profil du potentiel de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}-\text{CMC}$  est similaire à  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , ce qui indique que le produit en fin de décharge contient de l'étain sodié.

### IV.3.3.5. Réversibilité

- Etude pas spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$

La courbe de potentiel de la 1<sup>ère</sup> charge (entre 0 et 3 V) de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}-\text{PVDF}$  (Figure IV.45) a la même allure que celle obtenue avec la spectroscopie Mössbauer *operando* (Figure IV. 36).

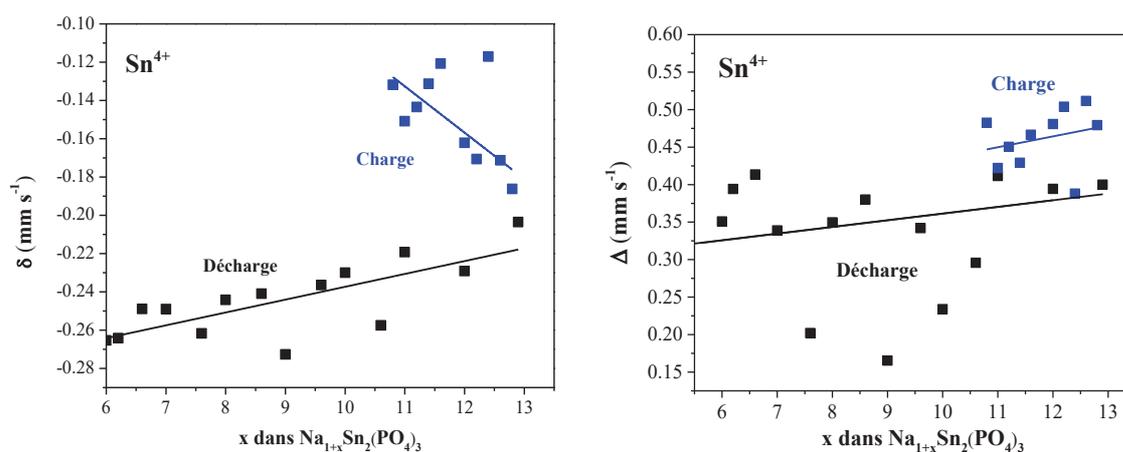


**Figure IV.45.** Courbe de potentiel d'une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}-\text{PVDF}$  cyclée en pile bouton avec un régime galvanostatique de  $C/5$  entre 0 et 3 V.

La désodiation concerne 1,5 Na pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}-\text{PVDF}$  et 2 Na pour les mesures Mössbauer, la différence pouvant être attribuée aux différents régimes utilisés. Comme pour la décharge, ces mesures sont donc représentatives des mécanismes réactionnels. La courbe de

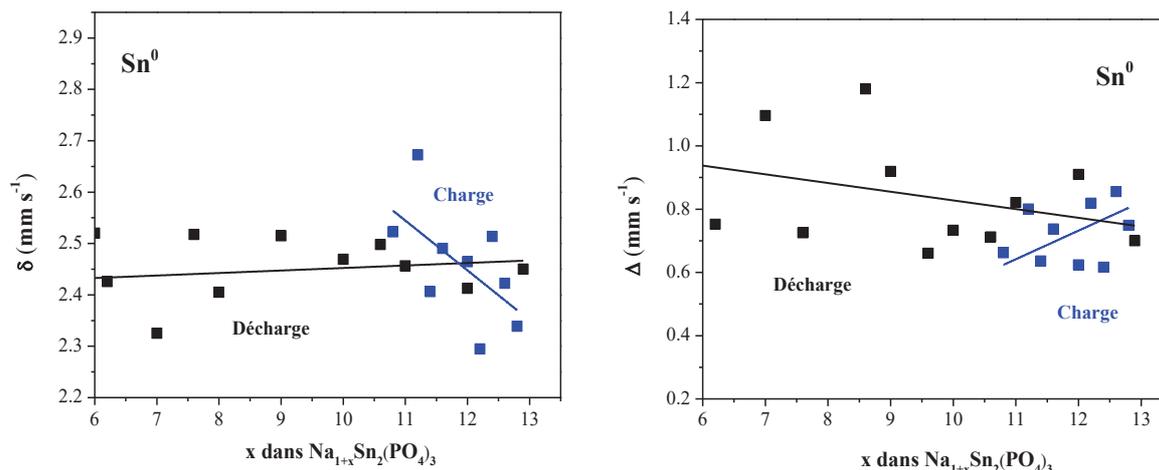
charge présente une croissance continue et rapide du potentiel avec un « pseudo-plateau » à  $\sim 1$  V mieux défini à C/20 qu'à C/5. Le faible nombre d'ions  $\text{Na}^+$  extraits de l'électrode indique une forte perte de capacité au 1<sup>er</sup> cycle, en accord avec l'irréversibilité attendue des mécanismes de la 1<sup>ère</sup> décharge : décomposition de l'électrolyte et destruction partielle de la phase NASICON.

Comme pour la décharge dans la région  $R'_3$ , les spectres Mössbauer sont constitués des structures attribuées à  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  et ont été traités avec deux doublets. Les variations des paramètres Mössbauer du doublet  $\text{Sn}^{4+}$  sont représentées à la figure IV.46. La dispersion des valeurs est élevée mais on observe une augmentation progressive du déplacement isomérique, en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  extraits, d'environ  $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ . Cette augmentation peut être associée à la diminution de l'ionicité des liaisons Sn-O. Il n'y a pas d'évolution significative de l'éclatement quadripolaire mais la valeur moyenne est plus élevée d'environ  $0,1 \text{ mm s}^{-1}$  que celle obtenue pour la décharge.



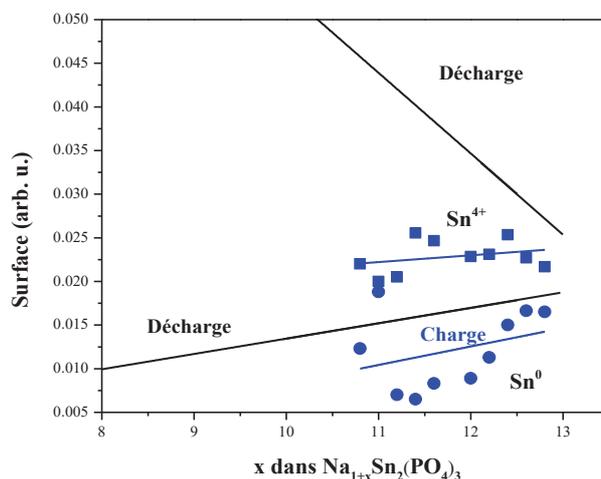
**Figure IV.46.** Variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de la contribution  $\text{Sn}^{4+}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés pour une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  durant la 1<sup>ère</sup> charge avec un régime galvanostatique de C/20.

Pour  $\text{Sn}^0$ , les tendances observées sont moins significatives par rapport à la dispersion des valeurs ( $\sim 0,3 \text{ mm s}^{-1}$ ) et les valeurs des paramètres Mössbauer sont proches de celles de la décharge (Figure IV.47). Il n'y a donc pas de modifications importantes de l'environnement de l'étain pour cette espèce.



**Figure IV.47.** Variations du déplacement isomérique,  $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire,  $\Delta$ , de la contribution  $\text{Sn}^0$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés pour une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  durant la 1<sup>ère</sup> charge avec un régime galvanostatique de  $C/20$ .

Les variations des surfaces des sous-spectres sont représentées à la figure IV.48. Elles sont peu significatives par rapport à la dispersion des valeurs. La quantité de  $\text{Sn}^{4+}$  est stable, ce qui signifie que la quantité de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  encore présent en fin de décharge n'évolue pas. La diminution de la surface du sous-spectre  $\text{Sn}^0$  semble aussi peu importante mais pourrait refléter une diminution de la quantité de cette espèce ou du facteur Lamb-Mössbauer  $f(\text{Sn}^0)$ .



**Figure IV.48.** Variations de la surface des doublets  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^0$  des spectres Mössbauer opérando de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  insérés dans une électrode à base de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pour la charge complète avec un régime galvanostatique de  $C/20$ .

Durant la 1<sup>ère</sup> charge, on observe une évolution significative des paramètres Mössbauer de  $\text{Sn}^{4+}$  sans variations de quantité. Ce résultat suggère que l'environnement de

l'étain dans  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  change sans destruction de la structure, ce qui pourrait être dû à des variations de la teneur en sodium dans cette phase. L'extraction d'ions  $\text{Na}^+$  pourrait rompre les liaisons Na-Sn à la surface des nanoparticules d'étain métallique mais il n'y a pas de reformation observable de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  ni d'oxydation de l'étain. Il semble donc peu probable que la quantité de  $\text{Sn}^0$  diminue avec le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  extraits. La diminution de surface du doublet  $\text{Sn}^0$  doit donc être attribuée à la diminution du facteur Lamb-Mössbauer. Cette diminution peut être associée au remplacement des liaisons Na-Sn à la surface des nanoparticules par des liaisons Sn-Sn, ce qui justifierait l'augmentation du déplacement isomérique de  $\text{Sn}^0$ . Toutefois, ce phénomène de surface ne permet pas de rendre compte du nombre d'ions  $\text{Na}^+$  associés à la charge.

En conclusion, la charge ne semble pas affecter notablement l'étain, ce qui est cohérent avec la composition de l'électrode en fin de décharge qui ne contient pas d'étain sodié. Ces résultats confirment donc l'irréversibilité de la 1<sup>ère</sup> décharge et suggèrent que l'extraction d'ions  $\text{Na}^+$  concerne majoritairement d'autres espèces que celles à base d'étain.

- **Proposition d'un mécanisme**

L'allure de la courbe de potentiel de la 2<sup>ème</sup> décharge de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  à C/5 est similaire à celle de la 1<sup>ère</sup> charge, mais ce cycle réversible montre une forte polarisation. On observe que le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  impliqués dans cette décharge est supérieur au nombre d'ions extraits lors de la 1<sup>ère</sup> charge mais aussi à celui de la 2<sup>ème</sup> charge. Cette perte de sodium peut être attribuée à la dégradation de l'électrolyte puisque la courbe de 2<sup>ème</sup> décharge présente un pseudo-plateau à  $\sim 1,1$  V comparable à celui de la 1<sup>ère</sup> décharge. De plus, la forme de la courbe de potentiel en dessous de 0,1 V est similaire à celle observée pour les composites  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (cf. III.4.3). Elle est caractéristique de l'insertion/désinsertion d'ions  $\text{Na}^+$  dans le carbone dur issu de la pyrolyse du saccharose.

Contrairement aux composites  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  qui contiennent de l'étain sodié en fin de 1<sup>ère</sup> décharge, le mécanisme réversible majoritaire pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  n'est pas basé sur l'étain. La forme des courbes de potentiel pour les cycles réversibles sur l'intervalle de potentiel de décharge : 0 - 1 V est comparable à celle obtenue pour les carbones durs dont la capacité spécifique est de l'ordre de  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  [20]. De plus, les composites synthétisés dans ce travail contiennent typiquement plus de 2% m de carbone résultant de la pyrolyse (cf. II.3.2.3.2) qui est constitué de graphite et de carbone dur. La différence entre les masses molaires de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  (545 g) et du carbone (12 g) indique que les quantités molaires de ces deux espèces sont du même ordre de grandeur. Cette quantité de carbone dur pourrait

donc être en grande partie responsable de la réversibilité observée pour le composite  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$ . Comme suggéré pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , la forte polarisation, observée également pour les cycles réversibles, peut être attribuée aux phosphates de sodium qui ont une faible conductivité électronique. Le rôle du carbone dur pourrait aussi être amplifié par la réaction de conversion qui, en détruisant la phase NASICON enrobée de ce carbone, provoque sa dispersion au sein de l'électrode, ce qui expliquerait pourquoi la contribution du carbone dur à la capacité spécifique de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , cyclé à bas potentiel, est faible.

En conclusion, nous proposons que la faible capacité réversible de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  soit due à l'insertion/désinsertion des ions  $\text{Na}^+$  dans le carbone dur produit lors de la pyrolyse du saccharose. L'activité électrochimique de l'étain est très faible mais la réaction de conversion et la dégradation de l'électrolyte sont responsables de la forte perte irréversible de capacité au 1<sup>er</sup> cycle. Cette capacité supplémentaire apportée par le carbone pyrolytique pourrait aussi contribuer à la capacité réversible des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .

### IV.4. Performances électrochimiques du composite $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

#### IV.4.1. Objectif

L'étude précédente a montré que la 1<sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  consistait en une succession de mécanismes réactionnels à différents potentiels qui pouvaient être associés à différents mécanismes:

- $R_0$  : réaction biphasique (2,2 V) ;
- $R_1$  : dégradation de l'électrolyte (1,2 V) ;
- $R_2$  : réaction de conversion et dégradation de l'électrolyte (0,6 V) ;
- $R_3$  : formation d'alliages (< 0,6 V).

Le premier mécanisme est réversible, mais la destruction de la structure NASICON dans la région  $R_3$  ne permet pas de revenir dans  $R_0$  après une décharge complète. De plus, la capacité spécifique de l'électrode pour cette région est faible car la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  est incomplète et l'étain est électrochimiquement inactif. La formation d'alliages à base d'étain dans la région  $R_3$  est réversible, comme l'a démontrée l'analyse de la 1<sup>ère</sup> charge, et elle est accompagnée de l'insertion réversible d'ions  $\text{Na}^+$  dans le carbone dur résultant de la pyrolyse avec le carbone. On peut donc s'attendre à une capacité spécifique plus élevée que pour le plateau à 2,2 V.

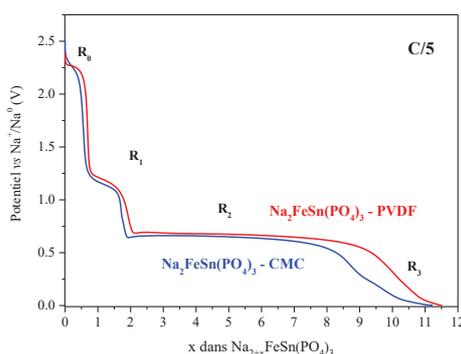
Cette partie concerne l'évaluation des performances électrochimiques de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  après une première décharge complète. L'influence de la formulation d'électrode abordée précédemment (cf. IV.3.1.2) est ici complétée par une comparaison des capacités spécifiques en cyclage. La meilleure formulation a été retenue pour les tests électrochimiques qui sont exposés ci-après. Comme pour le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , tous les tests ont été effectués en pile bouton avec une anode à base de sodium métallique, un électrolyte 1M  $\text{NaClO}_4$  dissous dans PC avec 5%vol FEC et un séparateur en microfibrilles de verre. La différence de potentiel aux bornes de la pile a été mesurée en régime galvanostatique entre C/20 et C en limitant les variations dans l'intervalle 0 - 3 V.

#### IV.4.2. Influence de la formulation d'électrode

L'influence de la formulation d'électrode sur les effets cinétiques lors de la 1<sup>ère</sup> décharge a été analysée au paragraphe IV.3.1. Les mêmes formulations ont été considérées pour les tests de tenue en cyclage :

- $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF: 75% m de matière active, 15% m de noir de carbone, 10% m de PVDF + NMP;
- $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC: 75% m de matière active, 15% m de noir de carbone, 10% m de CMC + eau.

Les courbes de potentiel pour la 1<sup>ère</sup> décharge (régime galvanostatique C/5) des électrodes basées sur ces deux formulations sont représentées à la figure IV-49.



**Figure IV.49.** Comparaison des courbes de potentiel de la première décharge (C/5) des électrodes à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF et  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC.

Les courbes de potentiel obtenues pour les deux formulations ont la même allure et montrent les différentes régions  $R_0 - R_3$  caractéristiques des mécanismes décrits dans le

paragraphe précédent. La comparaison de ces courbes montre que les mêmes nombre d'ions  $\text{Na}^+$  sont associés aux régions  $R_0$  et  $R_1$  mais que des différences notables apparaissent pour :

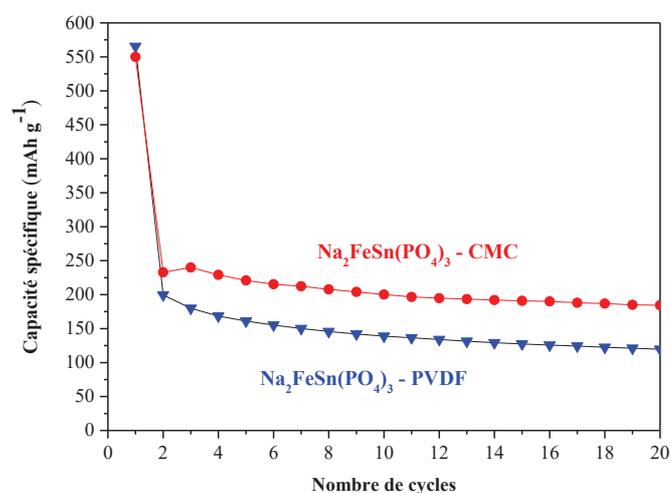
- $R_2$  : 7 Na pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  et 6 Na pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-CMC}$
- $R_3$  : 2 Na pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  et 3 Na pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-CMC}$

La différence observée pour  $R_2$  est liée à la dégradation de l'électrolyte et surtout à celle du PVDF. Pour  $R_3$ , l'insertion des 2  $\text{Na}^+$  pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$  conduit essentiellement à la formation d'alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$ . La plus grande étendue de cette région pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-CMC}$  indique que la sodiation de l'étain est plus avancée et/ou que l'intercalation dans le carbone dur est plus importante. Ces deux mécanismes pourraient être favorisés par la CMC qui améliore le maintien de la percolation électronique [20]. Dans les deux cas, le nombre total d'ions  $\text{Na}^+$  insérés correspond à une capacité spécifique d'environ  $560 \text{ mAh g}^{-1}$ .

L'évolution des capacités spécifiques de la décharge pour ces deux formulations en fonction du nombre de cycles est représentée à la figure IV.50. Dans les deux cas, on observe une forte perte en capacité après la 1<sup>ère</sup> décharge due à l'irréversibilité des mécanismes de dégradation de l'électrolyte et de la réaction de conversion comme expliqué précédemment. Pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-PVDF}$ , la capacité diminue ensuite de  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\sim 4 \text{ Na}$ ) à  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\sim 2 \text{ Na}$ ) sur 20 cycles. La capacité initiale des cycles réversibles (2<sup>ème</sup> décharge) est assez surprenante si on considère que la région  $R_3$  en 1<sup>ère</sup> décharge n'implique que 2 Na. Toutefois, cette capacité de 2<sup>ème</sup> décharge inclut aussi la contribution du carbone dur et une perte irréversible due à la dégradation de l'électrolyte et au PVDF qui persistent en cyclage. Après 20 cycles, la perte de capacité traduit une perte de cohésion du matériau d'électrode qui est associée à la perte continue de liant et aux variations volumiques liées à la formation des alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$ .

La capacité de 2<sup>ème</sup> décharge de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C-CMC}$  est similaire ( $230 \text{ mAh g}^{-1}$ ) à l'autre formulation, mais après 20 cycles la perte est plus faible puisque la capacité se maintient à  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ . La CMC maintient la cohésion de l'électrode, puisqu'elle ne se décompose pas, et la percolation électronique malgré les variations volumiques associées à la formations des alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$ . Cette dernière réaction ne peut être seule à l'origine de la capacité obtenue après 20 cycles. D'autres réactions réversibles sont associées comme l'intercalation dans le carbone dur. Toutefois, l'instabilité de la SEI (partielle car elle ne concerne que les espèces à base d'étain) conduit à une perte cumulée de sodium en cyclage. La réduction de cette perte de capacité et celle de la perte initiale nécessitent des

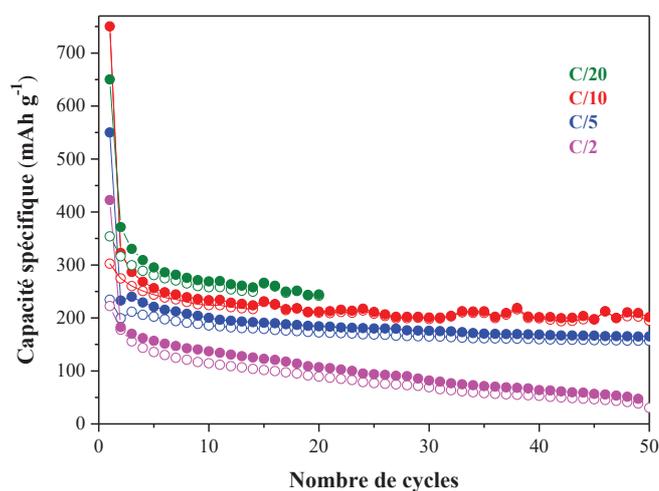
améliorations du matériau d'électrode (formulation, traitement de surface) et/ou de l'électrolyte.



**Figure IV.50.** Variations des capacités spécifiques d'électrodes à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF et  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC avec un régime galvanostatique de C/5.

#### IV.4.3. Performances de $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC

L'évolution de la capacité spécifique de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC pour différents régimes galvanostatiques allant de C/20 à C/2 est représentée à la figure IV. 51.



**Figure IV.51.** Variations de la capacité spécifique d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC pour différents régimes galvanostatiques entre C/20 et C/2.

La comparaison des courbes de la figure IV.51 montre que l'augmentation du courant provoque la diminution de la capacité spécifique de la 1<sup>ère</sup> décharge de 750 à 420 mAh g<sup>-1</sup>.

Cette forte diminution traduit la limitation cinétique des réactions de dégradation de l'électrolyte et de conversion de la phase NASICON qui a été mise en évidence précédemment (cf. Figure IV.15).

La diminution de la région  $R_3$ , qui est associée à la sodiation de l'étain et à l'insertion dans le carbone dur, est moins prononcée ce qui conduit à une différence plus faible entre les capacités de 1<sup>ère</sup> charge : 350 et 230 mAh g<sup>-1</sup>. On observe ensuite une diminution progressive puis la stabilisation de la capacité à 250, 210 et 200 mAh g<sup>-1</sup> pour C/20, C/10 et C/5. Le mécanisme réversible est alors basé sur la formation d'alliages  $Na_xSn$  et l'intercalation dans le carbone dur. Par contre, sous un régime C/2, la diminution est continue sur les 50 cycles. Ce comportement pourrait être associé à la perte de cohésion de l'électrode malgré l'utilisation de la CMC. En effet, la région  $R_2$  (conversion) est limitée à 2 Na pour C/2 et la formation d'espèces  $Sn^0$  et  $Na_3PO_4$ , est fortement réduite. Le matériau d'électrode en fin de 1<sup>ère</sup> décharge est majoritairement constitué de la phase de départ. On a donc une réduction de la capacité pour les premiers cycles qui est due à la quantité limitée de matière active. La mauvaise cyclabilité peut être attribuée à l'inhomogénéité du matériau formé de particules de tailles très différentes (mélange des particules micrométriques du composite de départ et des produits de la sodiation). En effet, une texture inhomogène empêche l'amortissement efficace des variations volumiques et provoque la perte progressive des contacts électriques entre les particules de l'électrode. Enfin, on notera que l'efficacité coulombique diminue avec le régime.

En conclusion, les composite  $Na_2FeSn(PO_4)_3/C-CMC$  présentent les meilleures performances avec une capacité réversible d'environ 200 mAh g<sup>-1</sup> pour des régimes C/5-C/20. Une telle capacité s'explique par l'existence de différents mécanismes réactionnels associés à l'étain et probablement au carbone dur. La bonne tenue en cyclage peut être attribuée à la CMC qui maintient la percolation électronique et aux phosphates de sodium qui maintiennent la dispersion des particules actives. L'effet des variations volumiques est amorti par une « matrice » formée par les éléments inactifs : nanoparticules de fer, phosphates de sodium et noir de carbone, mais aussi par le carbone dur qui contribue significativement à la capacité. Il s'agit donc d'un mécanisme original favorisant la réversibilité. Toutefois, la perte de capacité au 1<sup>er</sup> cycle et en cyclage ainsi que la forte polarisation limitent les applications potentielles de ce matériau et nécessitent des améliorations substantielles.

## IV.5. Conclusion

Les mécanismes réactionnels et les performances des composites  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ont été étudiés dans ce chapitre. Ces composites ont été obtenus par voie solide-solide suivie d'une pyrolyse avec le saccharose. Les phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ont une structure NASICON similaire à celle de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , le fer se substituant à l'étain sur le même site cristallographique et les sites interstitiels M(2) étant progressivement occupés par les atomes de sodium en fonction de  $x$ . Pour une valeur donnée de  $x$ , le volume de maille est plus grand pour  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  car le paramètre de maille  $c$  devient plus élevé, suite à la différence des rayons ioniques de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Les valeurs de  $a$  sont par ailleurs identiques car elles dépendent essentiellement de la teneur en sodium. C'est d'ailleurs l'augmentation de la teneur en sodium, associée à la substitution de l'étain par le fer, qui explique l'augmentation de  $a$  avec  $x$ , mais contrairement à  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , on observe une diminution de  $c$  car le rayon ionique de  $\text{Fe}^{3+}$  est inférieur à celui de  $\text{Sn}^{4+}$ .

L'existence des degrés d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  a été confirmée par spectroscopie Mössbauer ainsi qu'une faible quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  due à la pyrolyse avec le saccharose. Cette réaction de pyrolyse est essentielle puisqu'elle augmente la porosité des particules, qui facilite leur imprégnation par l'électrolyte, et qu'elle recouvre les particules de carbone partiellement graphitique favorable à la conduction électronique.

Les courbes de potentiel de 1<sup>ère</sup> décharge sont différentes de celles de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . En particulier, le plateau à 2,2 V est très peu étendu ( $x = 1$ ), voire inexistant ( $x = 0$  et 0,5) et le plateau à 0,6 V est très étendu. Le plateau à 2,2 V est associé à la réduction incomplète de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . L'étain est inactif et rend la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  plus difficile que le titane. Le plateau à 0,6 V est associé à la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$  en  $\text{Sn}^0$  due à une réaction de conversion avec le sodium qui détruit la structure NASICON. La nature exacte de tous les produits de cette réaction n'est pas élucidée mais les espèces majoritaires sont des nanoparticules d'étain métallique (pour  $x = 0$ ) et/ou de fer métallique avec des alliages fer-étain (pour  $x \neq 0$ ), dispersées dans une matrice de phosphates de sodium (principalement  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et de carbone. La décharge jusqu'à 0 V consiste principalement en une sodiation de l'étain pour former des alliages de type  $\text{Na}_x\text{Sn}$  en interaction forte avec les espèces voisines. Le mécanisme est donc totalement différent de celui de  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  où la structure NASICON est conservée jusqu'en fin de décharge. La différence entre ces mécanismes est directement liée aux propriétés chimiques des éléments : Ti est un métal de transition 3d qui

favorise les changements de degré d'oxydation sans modification structurale importante alors que Sn est un élément du bloc p qui forme préférentiellement des alliages avec le sodium.

Toutefois, ce mécanisme est associé à des réactions secondaires principalement dues à la dégradation de l'électrolyte et du liant (PVDF) qui consomment une quantité importante de sodium. Ces réactions sont responsables du plateau à 1,2 V et contribuent au plateau à 0,6 V. Dans ce dernier cas, l'effet est amplifié par la pulvérisation du NASICON qui augmente l'interface avec l'électrolyte favorable à ce type de réaction. En particulier pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  formulé avec le PVDF ou sans liant, la réaction de conversion est incomplète et ne permet pas la sodiation de l'étain métallique en fin de décharge.

La dégradation de l'électrolyte et la réaction de conversion sont irréversibles et causent une importante perte de capacité au 1<sup>er</sup> cycle. Le mécanisme réversible est principalement basé sur la sodiation/désodiation des alliages à base d'étain mais aussi du carbone dur résultant de la pyrolyse. C'est ce dernier mécanisme qui explique le cyclage de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF. Ce double mécanisme permet aux autres composites d'atteindre des capacités spécifiques de 100 - 300 mAh g<sup>-1</sup> avec une bonne tenue en cyclage. Toutefois, la forte polarisation due à la faible conductivité électronique des phosphates et la perte de capacité au 1<sup>er</sup> cycle ne permettent pas d'envisager l'application de ces composites comme matériaux d'électrode négative pour batteries Na-ion. Cette étude a aussi montré l'importance de la formulation d'électrode et de l'électrolyte qui doivent être améliorées pour réduire les réactions parasites. Mais il restera toujours une perte de capacité au 1<sup>er</sup> cycle associée à la réaction de conversion.

# Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] R. Perret, A. Boudjada. *J. Comptes Rendus*, 282C (1976) 245.
- [2] J.L Rodrigo, and J. Alamo. *J. Mat. Res. Bull*, 26(6) (1991) 475-480.
- [3] H. Pu, M. Jun, W. Tianshi, Q. Bingsheng, Z. Chuanjian, S. Chaoqun, Z. Jianghui, and C. Guanglei, *J. Chem. Mater.* 27 2015 6668–6674.
- [4] J. Rodriguez-Carvajal, *Congr. Int. Union of Crystallography*, Toulouse, France, (1990) 127.
- [5] J.L. Rodrigo, P. Carrasco, and J. Alamo. *J. Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 611-618.
- [6] M.P. Carrasco, M. C. Guillem and J. Alamo, *J. Mat. Res. Bull*, 27 (1992) 603-610.
- [7] A. El Bouari, A. El Jazouli, S. Benmokhtar, P. Gravereaub, A. Wattiaux, *J. Alloys and Compounds* 503 (2010) 480–484.
- [8] R. D. de Waal, A. Aatiq, A. El Jazouli, *J. Vibrational Spectroscopy* 16 (1998) 137–143.
- [9] C.J. Antony, A. Aatiq, C. Yohannan Panicker, M. Junaid Bushiri, H.T. Varghese., T.K. Manojkumarf, *J. Spectrochimica Acta Part A*, 78 (2011) 415–419.
- [10] P. Tarte, A. Rulmont, and C. Merckaert-Ansay, *J. Spectrochimica Acta.* 9 (1986)1009-1016.
- [11] U. Chung-Hshi, N. Osvaldk, and O. Davida, *J. Chem.* 53 (1975) 79.
- [12] M. Barj, G. Lucazeau, and C. Delmas, *J. Academic Press, Inc.* 92 (1992) 0022-4596.
- [13] G. Butt, N. Sammes, G. Tompsett, A. Smirnova, O. Yamamoto, *J. Power Sources.*134 (2004) 72–79.
- [14] D. Beltran-Porter, R. Olazcuaga, L. Fournes, F. Menil, G. Le Flem, *Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 1155–1160.
- [15] M. Chamas, M. T. Sougrati, C. Reibel, P. E. Lippens, *J. Chem. Mater.* 25 (2013) 2410–2420.
- [16] R.A. Dunlap, O. Mao, and J.R. Dahn, *J. Phys. Rev. B* 59 (1999) 3494-3500.
- [17] S. Patoux, G. Rousse, J. B. Leriche, C. Masquelier, *J. Chem. Mater*, 15 (2003) 2084–2093.
- [18] C. Wang-Jun, Y. Jin, C. Long, W. Cong-Xiao, X. Yong-Yao, *J. Power Sources*, 217 (2012) 77e84.
- [19] L. M. Vogt, M. El Kazzi, E. Jämstorp Berg, S. Pérez Villar, P. Novák, and C. Villevieille, *J. Chem. Mater.* 27 (2015) 1210.
- [20] K. Kubota, and S. Komaba, *J. Electrochemical Society*, 162 (14) (2015) A2538-A2550.

# Conclusions générales

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux phosphates de type NASICON utilisables comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité de stockage d'énergie.

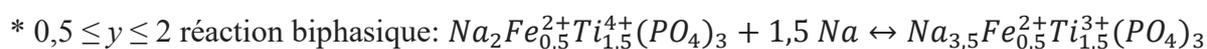
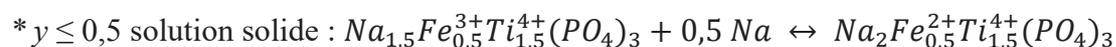
Le premier chapitre a permis d'introduire la notion d'accumulateur électrochimique et un bref historique expliquant la situation actuelle sur le stockage électrochimique de l'énergie. Les batteries lithium-ion présentent les meilleures performances en termes de densité d'énergie et une rapide revue des matériaux d'électrode a été proposée. Cependant, le développement de ces systèmes pourrait être limité par des difficultés d'approvisionnement en lithium. Les batteries sodium-ion constituent une alternative intéressante même si la densité d'énergie est plus faible. La transposition des résultats obtenus pour la technologie lithium-ion aux batteries sodium-ion n'est toutefois pas immédiate comme le montre, par exemple, le cas du graphite utilisé commercialement comme électrode négative dans les batteries lithium-ion mais qui n'insère pas les ions  $\text{Na}^+$ . La recherche de nouveaux matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion s'est donc fortement développée ces dernières années. En particulier, les phosphates de métaux de transitions de type NASICON possèdent des propriétés attractives comme leur conductivité ionique ou la possibilité de fixer le potentiel de fonctionnement. Les phases à base de titane ont fait l'objet de travaux de recherche dont les résultats ont été reportés dans ce chapitre, mais la substitution partielle de cet élément par le fer et son remplacement par l'étain n'ont quasiment pas été abordés dans la littérature. Ce sont ces phases, de compositions  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , qui sont étudiées dans ce travail de thèse.

Le chapitre II est consacré à la synthèse et à la caractérisation des phases  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  obtenues par voie solide et des composites correspondant  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenus par pyrolyse du saccharose. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées (DRX, Raman, ATG, MEB, MET, BET, spectroscopie Mössbauer, SQUID) a permis de déterminer précisément la structure et la morphologie des phases cristallines et des composites. Les phases cristallines obtenues pour différentes valeurs de  $x$  sont isostructurales (Groupe d'Espace :  $R-3c$ ) et les variations des paramètres de maille ont été expliquées à partir de la substitution Fe/Ti sur un seul site cristallographique et par le remplissage des sites interstitiels M(2) par les ions  $\text{Na}^+$ . Les particules sont de taille submicrométrique et bien cristallisées, avec peu d'impuretés, en particulier pour  $x = 0,5$ . Le fer est sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin et l'absence d'interaction magnétique confirme le désordre chimique sur le site

cristallographique des métaux de transition. L'efficacité de la réaction de pyrolyse est démontrée par la forte augmentation de la porosité de deux ordres de grandeur, favorisant ainsi l'imprégnation par l'électrolyte et la diffusion des ions  $\text{Na}^+$ . Cette réaction provoque aussi la décomposition du saccharose qui permet l'enrobage des particules par du carbone partiellement graphitique, améliorant ainsi la conduction électronique de l'électrode. La structure cristalline des phases NASICON est conservée mais une partie du  $\text{Fe}^{3+}$  ( $< 10\%$ ) a été réduite en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les tests électrochimiques effectués sur les phases et les composites confirment la nette amélioration des propriétés d'insertion liées à la substitution Fe/Ti et à la réaction de pyrolyse. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le composite  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  qui a donc été choisi pour une étude plus approfondie.

L'étude des mécanismes réactionnels et des performances électrochimiques de  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  a été détaillée dans le chapitre III. La courbe de potentiel de 1<sup>ère</sup> décharge en mode galvanostatique avec un régime lent (C/10) montre 3 plateaux successifs en fonction du nombre de  $\text{Na}^+$  insérés,  $y$ , dont l'origine a pu être déterminée à partir de mesures *operando* par DRX, spectroscopie Mössbauer et XAS.

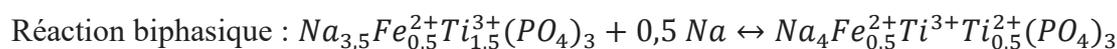
### 1) $y \leq 2$ : plateau à $\sim 2,2$ V



### 2) $2 \leq y \leq 4,5$ : plateau à $\sim 0,6$ V

Décomposition irréversible de l'électrolyte

### 3) $5 \leq y \leq 5,5$ : plateau à $\sim 0,3$ V



### 4) $5,5 \leq y \leq 6$ : diminution continue du potentiel jusqu'à 0 V

Décomposition irréversible de l'électrolyte et insertion réversible dans le carbone dur.

Le mécanisme 1) est fortement réversible et permet d'atteindre, en régime lent (C/10), une capacité spécifique proche de la capacité théorique ( $128 \text{ mAh g}^{-1}$ ) avec une bonne tenue en cyclage, une efficacité coulombique de 99,8% et une faible polarisation (20 mV). Les performances restent intéressantes à régime rapide (5C) où la perte de capacité n'est que de 25%. Le potentiel assez élevé (2,2 V) permet d'éviter la décomposition de l'électrolyte en cyclage mais réduit la densité d'énergie. Après une décharge complète, le composite peut être

## Conclusions générales

utilisé avec un potentiel de travail moins élevé mais la capacité spécifique ne dépasse pas 50 mAh g<sup>-1</sup>. Cette faible valeur, associée à la perte irréversible de la 1<sup>ère</sup> décharge, ne permet pas d'envisager l'utilisation de Na<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C comme matériau d'électrode négative à bas potentiel. Le remplacement du titane par l'étain qui est connu pour former des alliages avec le sodium à bas potentiel a donc été considéré.

L'étude des phases Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et des composites Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C avec 0 ≤ x ≤ 1 a été présentée dans le chapitre IV. Les phases ont toutes une structure rhomboédrique similaire à celle de Na<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mais les paramètres de maille et leur évolution en fonction de x sont différents. Cette différence a été expliquée à partir des valeurs des rayons ioniques de Sn<sup>4+</sup> et Ti<sup>4+</sup>. Le fer se trouve sous la forme Fe<sup>3+</sup> haut spin et la phase x = 1 montre un ordre antiferromagnétique à basse température associé au transfert du moment magnétique par l'étain. La morphologie des particules diffère de celle des phases à base de titane avec une forme cubique pour les phases riches en étain, mais la surface spécifique reste faible. La réaction de pyrolyse avec le saccharose permet aussi d'augmenter cette surface de deux ordres de grandeur et d'assurer l'enrobage des particules par le carbone, améliorant les conductivités ionique et électronique aux interfaces.

Les courbes de potentiel de la 1<sup>ère</sup> décharge obtenues pour les composites en mode galvanostatique avec un régime lent (C/10) montrent trois plateaux successifs en fonction du nombre de Na<sup>+</sup> insérés y. Les nombres associés à chaque plateau varient en fonction de la composition, x, et des conditions de test. Ils sont donnés ici à titre indicatif. Ainsi pour Na<sub>2</sub>FeSn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C on observe :

**1) y ≤ 0,5 : plateau à ~2,3 V**

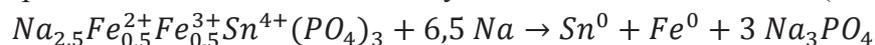
Réaction biphasique:  $Na_2Fe^{3+}Sn^{4+}(PO_4)_3 + 0,5 Na \leftrightarrow Na_{2,5}Fe_{0,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}Sn^{4+}(PO_4)_3$

**2) 0,5 ≤ y ≤ 2 : plateau à ~1,2 V**

Décomposition irréversible de l'électrolyte

**3) 2 ≤ y ≤ 10 : plateau à ~0,6 V**

Décomposition irréversible de l'électrolyte et réaction de conversion (simplifiée):



**4) 10 ≤ y ≤ 12 : diminution continue du potentiel jusqu'à 0 V**

Formation réversible d'alliages Na-Sn :  $Sn^0 + z Na \rightarrow Na_{z \approx 2}Sn$ ,

décomposition irréversible de l'électrolyte et insertion réversible dans le carbone dur.

La réaction de conversion 3) est simplifiée car les produits formés sont plus complexes comme le montre la présence d'alliages  $\text{Fe}_x\text{Sn}$  détectés par spectroscopie Mössbauer. Ces produits sont mal cristallisés et forment sans doute un nanocomposite principalement constitué de nanoparticules de Sn/Fe dispersées dans une matrice de phosphates de sodium et de carbone. Le mécanisme réactionnel est donc plus complexe que pour les composites à base de titane et conduit à la destruction totale de la phase NASICON. Il est aussi plus sensible aux effets cinétiques comme le montrent les effets du courant galvanostatique et de la préparation d'électrode sur la longueur des plateaux. En particulier, nous avons observé des comportements électrochimiques différents pour  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en fonction du type de liant utilisé. Dans le cas du PVDF, la décroissance de potentiel 4) est très étendue et a pu être attribuée à la décomposition de l'électrolyte associée à une réaction de conversion incomplète qui se déroule normalement sur le plateau 3). Dans ce cas, une faible réversibilité est observée qui a été attribuée à l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans le carbone dur.

Les performances obtenues pour  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)$  sont plus intéressantes puisque la capacité réversible est de  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  à C/10 avec une bonne tenue en cyclage. Cette valeur plus élevée est principalement due à la réaction de formation d'alliages qui vient s'ajouter à l'insertion dans le carbone dur. Ces différences au niveau des mécanismes et des performances montrent l'importance cruciale de la texture et de la formulation de l'électrode, ainsi que des réactions parasites associées à la dégradation de l'électrolyte. Toutefois, le potentiel moyen de fonctionnement et la polarisation durant les cycles réversibles sont élevés et reflètent l'augmentation de la résistance interne due à la restructuration de l'électrode en 1<sup>ère</sup> décharge. De plus, la perte irréversible au 1<sup>er</sup> cycle est importante en raison de la dégradation de l'électrolyte et de la réaction de conversion. S'il est envisageable de réduire le premier phénomène, la réaction de conversion est liée au mécanisme propre aux composites à base d'étain. Enfin, la perte cumulée de capacité est plus élevée que pour les composites à base de titane en raison de l'instabilité de la SEI associée aux variations volumiques des alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$ .

La comparaison des deux familles de composites étudiées montre que les meilleures performances sont obtenues pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  à 2,2 V. Même s'il est possible d'utiliser les matériaux à plus bas potentiel, les performances sont insuffisantes et doivent être améliorées. Il est possible d'agir sur la mise en forme du matériau, la formulation de l'électrode et la composition de l'électrolyte pour réduire les réactions parasites. Toutefois,

ces améliorations seront toujours limitées par les mécanismes réactionnels intrinsèques aux matériaux considérés qui ont été mis en évidence. Cet aspect plus fondamental a permis de montrer la différence entre les comportements électrochimiques des phosphates de type NASICON associant le fer à un métal de transition : le titane, ou à un élément du bloc p : l'étain.

Une insertion électrochimique peut être réalisée si le matériau hôte accepte les ions  $\text{Na}^+$  (canaux de diffusion et sites interstitiels) et les électrons associés (changement d'état d'oxydation). Le premier critère est rempli puisque la structure ouverte des NASICON est favorable à la diffusion des ions  $\text{Na}^+$ . Le second aspect dépend de la capacité du réseau cristallin à se charger électriquement. Pour les deux familles de phosphates considérées, les ions  $\text{Na}^+$  insérés vont tout d'abord occuper les sites interstitiels M(2) et les électrons associés vont provoquer la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Mais ensuite, les mécanismes vont se différencier. Pour les phases à base de titane, les électrons vont pouvoir être absorbés par le réseau par réduction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  puis  $\text{Ti}^{2+}$ , entraînant des relaxations locales mais n'affectant pas profondément la cohésion de l'ensemble. Pour les phases à base d'étain, le changement d'état d'oxydation que doit subir cet élément est trop important et déstabilise les liaisons Sn-O, provoquant l'extrusion des atomes d'étain et la formation de liaisons entre  $\text{Na}^+$  et  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Les atomes d'étain et de fer extrudés se regroupent alors, ensemble ou séparément, pour former des nanoparticules dont l'activité électrochimique dépend de la teneur en étain. Les particules électrochimiquement inactives (Fe,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , C, etc.) constituent une matrice composite qui maintient la dispersion des centres actifs, assurant ainsi la tenue en cyclage. L'origine des mécanismes réactionnels, et par conséquent des performances électrochimiques, est donc principalement liée à la stabilité des liaisons chimiques M-O (M = Ti, Sn).

Il reste toutefois des questions non élucidées en particulier pour les phases à base d'étain. Le rôle du fer n'est pas complètement établi. Pourquoi observe-t-on une réduction partielle de  $\text{Fe}^{3+}$  à 2,2 V ? La réaction de conversion produit-elle essentiellement des nanoparticules de fer ? Quel est son comportement à bas potentiel en cours de cyclage ? Une étude *operando* par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  pourrait apporter des réponses intéressantes. De plus, on admet que la majorité des phosphates forment  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Cette hypothèse n'a pas été vérifiée et des phases plus complexes pourraient coexister. Une caractérisation plus poussée de l'environnement des groupements  $\text{PO}_4$  par RMN ou spectroscopie infrarouge pourrait être envisagée. Ce travail a aussi mis en évidence

## Conclusions générales

---

l'importance des réactions parasites irréversibles. Une meilleure compréhension de ces processus est nécessaire pour réduire la perte de capacité. L'identification des produits de dégradation pourrait être effectuée par XPS et le suivi de l'évolution des interfaces par impédance.

# Annexes

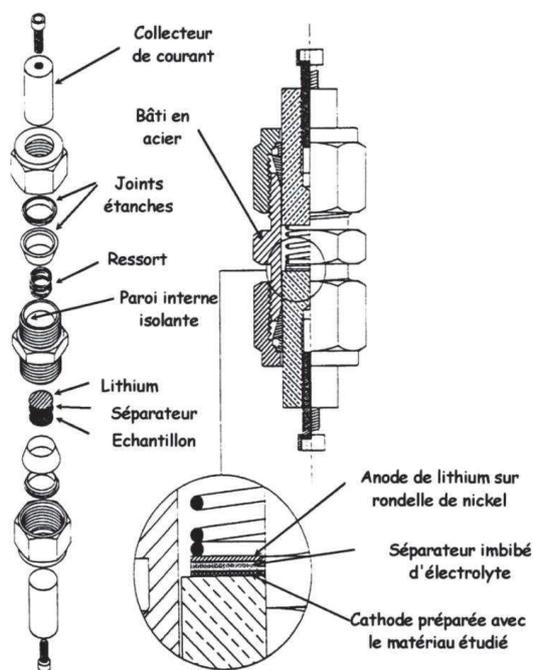
## Annexe A : Les mesures électrochimiques

### A.1. Dispositifs expérimentaux

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type Mac Pile (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un ordinateur Macintosh, et sur système d'enregistrement automatique multicanaux de type VMP (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un logiciel EC-lab® qui permet de coupler différentes techniques électrochimiques. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. Dans ce travail de recherche, deux types de cellules électrochimique sont été utilisés: des cellules de type « Swagelok » et des piles boutons.

#### A.1.1. Cellules de type « Swagelok »

Une cellule Swagelok à deux électrodes est composée d'un corps en téflon fileté hermétique aux extrémités desquels se trouvent deux plongeurs et collecteurs de courant. Le collecteur de courant de l'électrode positive est en aluminium et celui de l'électrode négative est en acier inoxydable (Figure A.1).

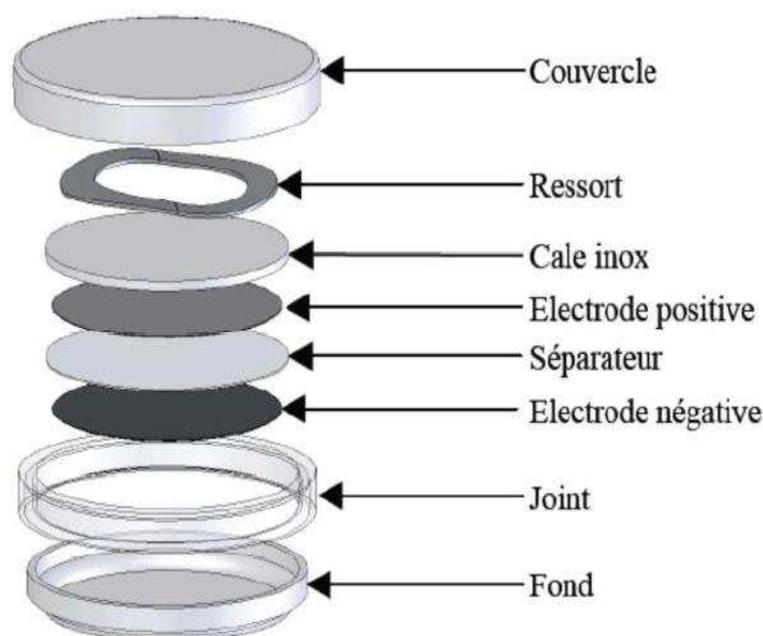


**Figure A.1.** Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type Swagelok™ (schéma de B. Gérard [1]).

Les cellules de type Swagelok ont été utilisées pour des tests électrochimiques de quelques cycles et des caractérisations *ex situ*. Il est en effet possible d'utiliser directement le matériau actif en poudre mélangé avec du carbone, mais on peut aussi intégrer un liant ou utiliser un film déposé sur un collecteur de courant (voir méthode ci-dessous). Sous forme de poudre, la masse de matériau d'électrode utilisée est de 20 mg. Elle est plus élevée qu'en pile bouton, ce qui facilite les caractérisations. Nous avons généralement utilisé la composition 80 %m de matériau actif et 20 %m de noir de carbone (Super P).

### A.1.2. Cellules de type pile bouton

Concernant la cellule de type pile bouton (Figure A.2), le montage de la pile se fait en plusieurs étapes : d'abord on pose le disque de sodium coupé en boîte à gants sur un ressort, puis on ajoute un séparateur de courant de type Whatman et quelques gouttes de l'électrolyte liquide. On dépose ensuite la pastille d'électrode positive préparée face au sodium métal. Enfin, un ressort en acier et un joint d'étanchéité sont ajoutés à l'assemblage afin d'assurer le contact entre tous les composants de l'accumulateur et l'étanchéité du système. On procède à la fermeture de la pile en pressant le capot supérieur. Ces montages sont réalisés en boîte à gants.



**Figure A.2.** Schéma de montage d'une pile bouton.

Les cellules de type pile bouton ont été utilisées pour les tests électrochimiques plus poussés (tenue en cyclage). Elles nécessitent la mise en forme de l'électrode sous la forme d'un film déposé sur un collecteur de courant et une formulation adaptée à cette mise en forme tout en optimisant les propriétés mécaniques et électrochimiques. Nous avons utilisé l'approche suivante :

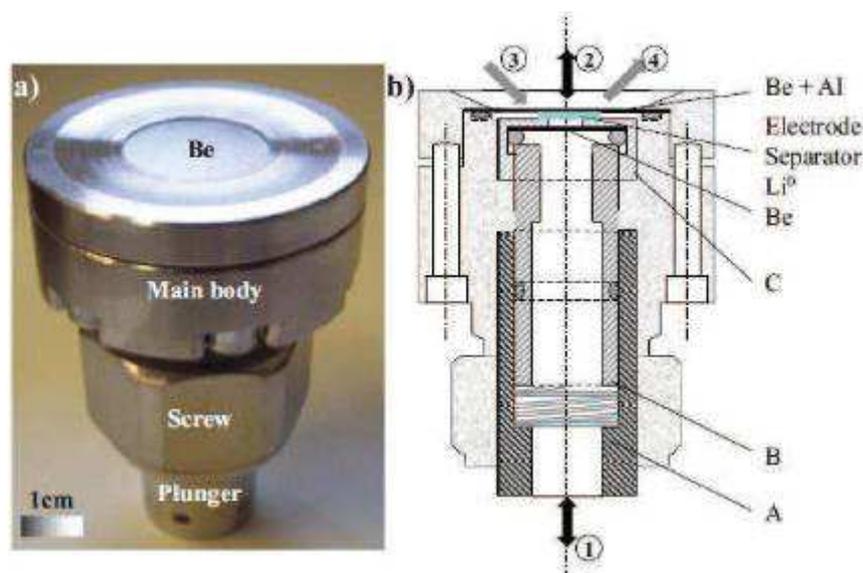
- 1) Mélange du matériau actif sous forme de poudre et du graphite avec un broyeur mécanique pendant 1 h à la vitesse de  $250 \text{ tr min}^{-1}$ .
- 2) Mélange avec du Polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant et quelques gouttes de N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pour fluidifier. Suite à différents essais, la composition suivante a été choisie pour les tests : 75 %m de matériau actif, 15 %m de noir de carbone, 10 %m de PVDF.
- 3) Le mélange visqueux obtenu est étalé sur une feuille d'aluminium pour obtenir une épaisseur uniforme de  $100 \mu\text{m}$  puis séché pendant 3 h à  $60^\circ\text{C}$ .
- 4) Des disques de 12 mm sont découpés dans ce film (masse moyenne : 3 mg), séchés pendant 12 h dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  avant d'être stockés en boîte à gants.

Les cellules de type pile bouton ont été utilisées avec une électrode négative constituée de sodium métallique et un séparateur en fibre de verre (Whatman). L'électrolyte était un sel de sodium ( $\text{NaClO}_4$ , 1M) dissout dans du carbonate de propylène (PC) avec 5%v de carbonate de fluoroéthylène (FEC) comme additif.

### A.1.3. Cellule pour mesures *in situ*

Les mesures *operando* présentées dans ce travail ont été effectuées à partir d'une cellule électrochimique conçue initialement pour la DRX (mode réflexion) et l'absorption X (mode transmission) [2]. Elle a ensuite été modifiée pour la spectroscopie Mössbauer. Cette cellule est dérivée des cellules « Swagelok » présentées en A.1.1 (Figure A.3). Elle est constituée d'une fenêtre principale en béryllium, transparente aux rayons X et  $\gamma$  sur la partie supérieure et d'un collecteur de courant en aluminium (Figure A.3). Le matériau d'électrode à étudier est placé sur ce collecteur avec une formulation adéquate qui est précisée dans les chapitres concernée pour chaque étude. Il y a ensuite le séparateur, l'électrode de lithium et la fenêtre de béryllium inférieure pour les analyses en transmission.

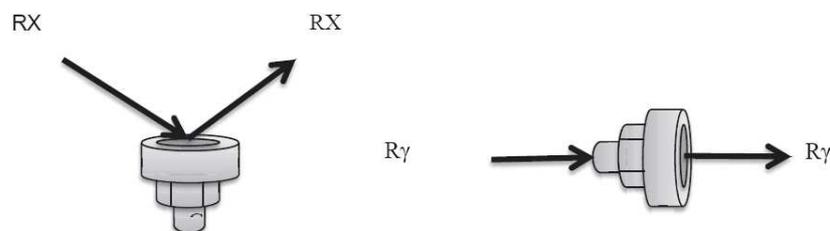
Les mesures DRX *operando* sont réalisées avec une source de rayons X et un compteur de détection du rayonnement mobiles autour de l'échantillon fixe. Cette géométrie permet d'utiliser plusieurs types de supports : support standard (cf. annexe B.1), capillaire, support pour les études en température et support pour la cellule *in situ*. La cellule est utilisée en mode réflexion (Figure A.4) et c'est la partie supérieure où se trouve le matériau d'électrode à étudier qui diffracte le rayonnement.



Avec le spectromètre Mössbauer la cellule *in situ* est fixée sur un porte échantillon en plomb placé entre la source de rayonnement  $\gamma$  et le détecteur. Elle est donc utilisée en mode transmission comme pour l'absorption X (Figure A.4) et l'ensemble de la cellule est soumis au rayonnement.

Pour effectuer les mesures *operando* la cellule est connectée à un potentiostat qui permet d'imposer différents modes : galvanostatique, potentiostatique, etc. Les protocoles sont précisés dans le texte de ce manuscrit pour chaque étude. Le point important concerne le temps d'enregistrement qui doit être suffisamment long pour obtenir un rapport signal sur bruit acceptable. La durée d'un enregistrement (diffractogramme, spectre) peut varier de quelques minutes (DRX, absorption X) à plusieurs heures (spectroscopie Mössbauer) et la durée totale, typiquement pour 1 cycle, peut donc atteindre plusieurs semaines. En régime galvanostatique, les enregistrements sont effectués en continu pendant la charge et la

décharge. Suivant les mécanismes réactionnels, le matériau d'électrode peut donc évoluer au cours de la mesure. Il faut donc faire un compromis sur le temps d'acquisition qui doit être suffisamment élevé pour avoir un bon rapport signal sur bruit mais assez faible pour éviter des modifications trop importante du matériau. Avec la spectroscopie Mössbauer ce temps dépend aussi du type d'isotope étudié et il est de quelques heures, ce qui nécessite l'utilisation de courants faibles ( $< C/20$ ). C'est pourquoi nous avons aussi utilisé le mode OCV (cf. A.2.2) qui permet d'effectuer des enregistrements plus longs pour une teneur constante en sodium. Le nombre d'enregistrements est plus faible mais il permet d'effectuer les mesures en relaxation et d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ces deux approches sont complémentaires et particulièrement adaptées aux mécanismes réactionnels variés des NASICON.



**Figure A.4.** Modes d'utilisation de la cellule électrochimique *in situ* : réflexion et transmission.

## A.2. Protocoles de mesure

### A.2.1. Le mode galvanostatique

Les mesures en régime galvanostatique sont effectuées en imposant un courant constant entre les deux électrodes jusqu'à atteindre une valeur fixée de potentiel. La fin de décharge (sodiation) est définie par la valeur minimale du potentiel et la fin de charge (désodiation) par sa valeur maximale. Pour ces deux valeurs, le courant change de sens. L'intensité du courant définit le régime qui est noté sous la forme  $C/x$ , correspondant à l'échange entre les deux électrodes d'une mole d'électrons par mole de matériau actif pendant  $x$  heures.

### A.2.2. Le mode OCV (Open Circuit Voltage)

Les mesures à l'équilibre dynamique OCV (Open Circuit Voltage) consistent à alterner des périodes de décharge (ou de charge) 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  $\Delta V/\Delta t = 1 \text{ mV h}^{-1}$ .

## Annexe B : Caractérisations structurales

### B.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre PHILIPS X'Pert MPD muni d'un monochromateur arrière et utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre, dans les conditions suivantes : entre 12 et 120° (2 $\theta$ ), par pas de 0,033°, avec un temps de comptage de 30 s par pas. Les mesures ont été effectuées en mode *operando* avec la cellule électrochimique *in situ* (cf. A.1.3) et *ex situ* avec un porte échantillon constitué de verre sur laquelle la poudre est déposée et bien étalée à l'aide d'une lame de verre.

Pour effectuer les affinements structuraux avec la méthode de Rietveld, des diffractogrammes expérimentaux ayant un faible rapport signal sur bruit ont été enregistrés. Dans ce cas, la préparation de l'échantillon est un facteur déterminant, par exemple l'orientation préférentielle des cristallites doit être évitée et la poudre déposée sur le porte-échantillon doit être arasée à l'aide d'une lame de rasoir. De même, les durées d'enregistrement ont été optimisées.

### B.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld

La structure des différents échantillons étudiés a été déterminée par la méthode de Rietveld appliquée aux diffractogrammes DRX avec le programme Fullprof [3].

La méthode de Rietveld consiste à ajuster un diffractogramme théorique sur un diagramme expérimental à partir d'un modèle structural. Cette méthode repose sur la minimisation de la différence entre les intensités observées et calculées affectées de leur poids statistique (méthode des moindres carrés). En raison de la complexité des structures, l'affinement par la méthode de Rietveld a été effectué sur la base des paramètres de maille obtenus préalablement par la méthode de Le Bail.

La première étape consiste ainsi à affiner les paramètres de maille et les paramètres du profil des raies. Le profil des raies est assimilé à une fonction pseudo-Voigt (pV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L):

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G$$

où  $\eta$  est le facteur de forme qui définit les contributions relatives des deux fonctions G et L.

Ce facteur de forme varie avec l'angle de diffraction  $2\theta$  selon la relation:

$$\eta(2\theta) = \eta_0 + X(2\theta)$$

où  $X$  prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle  $2\theta$ . La largeur des raies ( $H$ ) varie avec l'angle  $2\theta$  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 [4]. Il y a donc 5 paramètres à déterminer pour le profil des raies et au maximum 6 paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) par la méthode de Le Bail.

La deuxième étape consiste à optimiser les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques et les facteurs de d'agitation thermique (supposée isotrope) sur la base des paramètres évalués par la méthode de Le Bail. Le facteur d'échelle (une valeur unique pour toutes les raies d'une même phase cristalline) est aussi évalué. Les positions atomiques de chaque élément sont successivement affinées, puis si cela est justifié les taux d'occupation de chaque site, et enfin les facteurs de déplacement atomique isotrope. Cette opération est effectuée en fixant les paramètres de maille et de profil qui sont alors libérés pour optimiser leurs valeurs.

L'accord entre les diffractogrammes expérimental (obs.) et calculé (calc.) est jugé par différentes grandeurs:

- le facteur de profil pondéré:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2}{\sum_i w_i \cdot I_i^{exp2}}}$$

où  $I_i$  est l'intensité et  $w_i$  le poids statistique pour un angle  $2\theta_i$ ,

- le facteur de Bragg:

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i(obs.) - I_i(calc.)|}{\sum_i I_i(obs.)}$$

Où  $I_i$  est l'intensité intégrée de la réflexion  $i$ .

$R_B$  est très sensible aux variations d'intensité des raies et des paramètres.

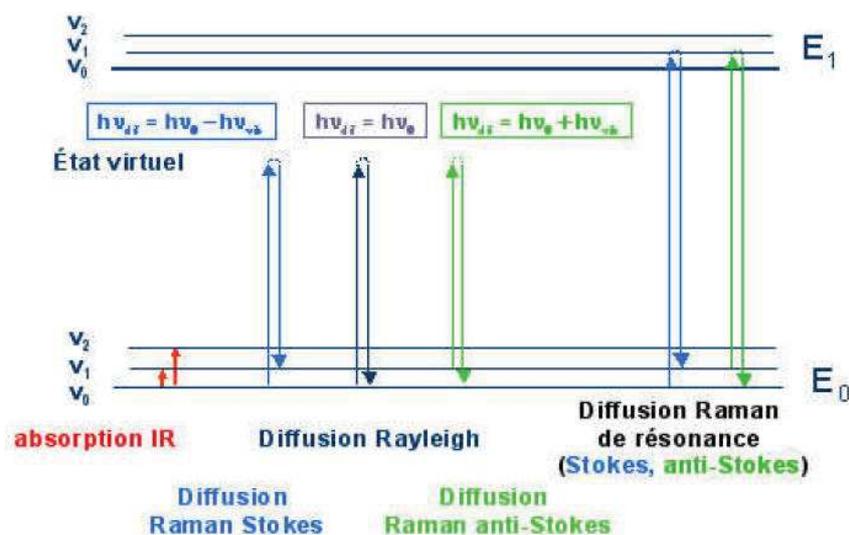
La qualité de l'affinement peut être évaluée à partir des valeurs de

- $R_{wp}$  : appréciation du *modèle*, typiquement 7 - 10% ;
- $R_{exp}$  : appréciation de la *statistique* ;
- $\chi^2$  sachant que  $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$

En général, on trace aussi la courbe représentant la différence entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé qui permet de juger de la qualité de l'affinement. Les écarts-types donnés dans les fichiers de résultats considèrent une erreur expérimentale provenant uniquement de la statistique de comptage qui ne prend pas en compte le bruit de fond, la forme des raies ou d'un modèle structural non adapté au matériau. Les valeurs données dans ce manuscrit sont multipliées par le facteur de Berar pour corriger ce défaut [4].

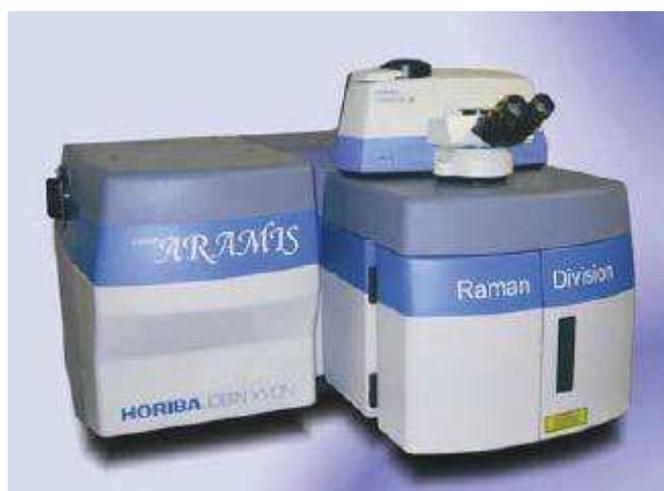
### B.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le décalage en fréquence d'un faisceau lumineux traversant un matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser d'énergie  $h\nu_0$ , le matériau émet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh, dont l'énergie est égale à celle de l'excitation  $h\nu_{diff} = h\nu_0$ , la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes ( $h\nu_0 - h\nu_{vib}$ ) ou anti-Stokes ( $h\nu_0 + h\nu_{vib}$ ) (Figure B.1). La variation d'énergie observée nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques des modes de vibration (phonons) qui forment en général des bandes pour un solide ou des modes discrets de rotation et de vibration pour une molécule.



**Figure B.1.** Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre LabRAM ARAMIS IR<sup>2</sup> (Figure B.2) et un laser Hélium/Néon ( $\lambda_b = 633 \text{ nm}$ ). Les mesures ont toutes été réalisées *ex situ* : échantillon directement posé sur une lame de microscope, recouvert ou non d'une lamelle de quartz. Tous les spectres ont été obtenus à la température ambiante, dans le domaine  $50 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  et avec un temps d'acquisition de 30 min. Un filtre de densité optique a été utilisé pour moduler la puissance du laser et la réduire à des valeurs de l'ordre de quelques centaines de microwatts de façon à éviter toute dégradation de l'échantillon par échauffement local.



**Figure B.2.** Spectrophotomètre LabRAM ARAMIS IR<sup>2</sup>.

## **Annexe C : Caractérisations physico-chimiques et texturales**

### **C.1. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour obtenir des images de la surface et de la morphologie de l'échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Ces images se forment à partir de l'émission d'électrons qui proviennent essentiellement de la surface de l'échantillon (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Différents niveaux de contraste peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon.

Un microscope électronique est composé de quatre parties principales : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection des divers signaux qui formeront ensuite l'image et un dispositif électronique de visualisation de l'image.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL 5600 qui permet des grossissements de  $\times 100000$ ,  $\times 30000$  et  $\times 10000$ . Les images ont été réalisées en plusieurs endroits de l'échantillon pour mettre en évidence les possibles variations de morphologie.

Le porte-échantillon permet d'introduire l'échantillon dans une chambre objet qui est munie d'un dispositif de pompage à fort débit et d'un sas limitant les entrées d'air lors de l'introduction ou de l'extraction de l'échantillon. En pratique, les échantillons (poudres) de quelques milligrammes ont été déposés sur un disque adhésif de carbone, tous les clichés MEB présentés dans ce manuscrit sont réalisés sans métallisation préalable de l'échantillon.

### **C.2. Microscopie électronique à transmission**

A la différence du microscope électronique à balayage, le microscope électronique en transmission exploite quant à lui les propriétés des électrons ayant été transmis à travers un objet suffisamment fin (de l'ordre de 100 nm). Du fait de son interaction avec l'échantillon, le faisceau d'électron incident produit par chauffage d'un filament (ou par effet de champ) va interagir avec les éléments constitutifs de l'échantillon, et par un jeu de lentilles successives. Une image de cet objet (cliché de diffraction) est projetée sur un écran d'observation.

Les images ont été réalisées avec un microscope de type JEOL 1200 EXII fonctionnant avec une tension d'accélération de 120 kV. Une photo du dispositif est présentée sur la Figure C.1. Les échantillons ont été réalisés à partir de la poudre dispersée dans l'éthanol et soumis aux ultrasons pendant 20 minutes. Une grille cuivrée possédant une pellicule de carbone est alors plongée dans cette solution pour prélever les particules à observer. La grille est ensuite séchée, puis introduite dans le microscope à l'aide d'un porte échantillon pour être analysée.



**Figure C.1.** Microscope électronique à balayage JEOL 1200 EXII.

### **C.3. Mesures magnétiques**

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS XL7. Pour les mesures d'aimantation deux régimes ont été utilisés :

- ZFC (Zero Field Cooling) où les mesures sont réalisées en fonction de la température croissante après que l'échantillon ait été préalablement refroidi à 2 K sous champ magnétique nul. Un champ magnétique de 100 mT est alors appliqué et la susceptibilité est enregistrée de 2 à 300 K.
- FC (Field Cooling) où la susceptibilité est mesurée en refroidissant les échantillons à 2 K avec le même champ imposé de 100 mT. Chaque échantillon est constitué de 30 mg de poudre placée dans une gélule de gélatine qui est insérée dans une paille. Pour les échantillons

sensibles à l'air, la préparation est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon et la gélule est scellée par un film adhésif de Kapton® pour éviter toute oxydation.

### **C.4. Mesures de surface spécifique par la méthode de B.E.T.**

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode de B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) en utilisant un appareil de type ASAP 2020. La théorie B.E.T. suppose que les molécules de gaz adsorbées forment, en équilibre dynamique avec l'azote gazeux, une monocouche à la surface de l'échantillon permettant ainsi de relier la surface accessible de l'échantillon au volume de gaz adsorbé. La surface mesurée est ramenée à la masse de l'échantillon pour obtenir une valeur de surface spécifique.

En pratique, le volume d'azote adsorbé à la surface de l'échantillon est mesuré à la température de l'azote liquide (77 K). Les échantillons sont constitués de 50 mg de poudre placée dans un tube en U. Lors de la mesure, l'échantillon est séché pendant 4 h à 300°C sous balayage d'azote. Lors de la mesure le tube en U est refroidi dans un bain d'azote liquide, les molécules d'azote s'adsorbent à la surface de l'échantillon. Lors du retour à température ambiante du tube en U, les molécules de gaz sont alors désorbées.

### **C.5. Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision des trois grandeurs : masse de l'échantillon, température et variation de la température.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un appareil de type Labsys, qui peut atteindre la température de 1000°C sous air. La quantité d'échantillon prise pour chaque mesure est de 40-50 mg. Les analyses ont été réalisées à une température comprise entre 0 à 650°C en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C min<sup>-1</sup>. La référence interne utilisée est l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Annexe D : La spectroscopie Mössbauer

### D.1. L'effet Mössbauer

L'effet Mössbauer est un phénomène nucléaire qui consiste en l'émission ou l'absorption d'un rayonnement  $\gamma$  par les noyaux d'un isotope sans effet de recul. Le recul d'un noyau peut être assimilé à un phénomène balistique provoqué par l'émission ou l'absorption d'un photon  $\gamma$  associées à une transition nucléaire. Dans un solide, l'énergie de recul d'une partie des noyaux est absorbée par le réseau. Le pourcentage de noyaux ramené à la quantité d'isotopes dans le solide définit le facteur de Lamb-Mössbauer qui peut être déterminé expérimentalement.

L'énergie d'une transition nucléaire dépend des interactions entre le noyau et les charges qui l'entourent. Dans un solide, la valeur de cette énergie dépend de l'environnement atomique de l'isotope donc de la nature de ce solide. De plus, certaines interactions peuvent lever la dégénérescence de certains niveaux en fonction du spin nucléaire donnant naissance à plusieurs transitions nucléaires. La spectrométrie Mössbauer permet de mesurer l'absorption des photons  $\gamma$  par un solide en fonction de leur énergie  $E$  et ainsi de mettre en évidence ces différentes transitions nucléaires. Le balayage en énergie est réalisé par effet Doppler en animant la source par un mouvement périodique grâce à un système électromécanique. L'énergie du rayonnement est donnée par :

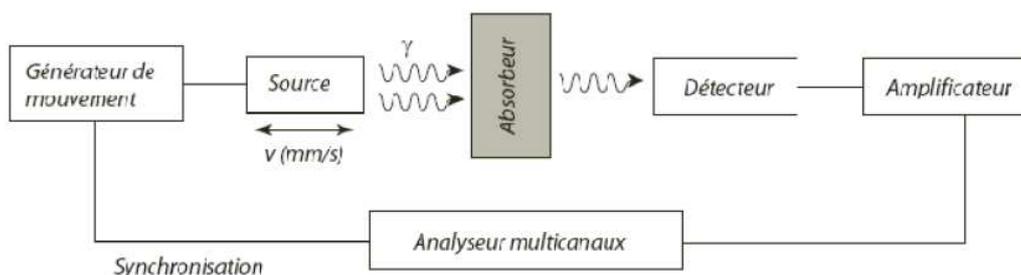
$$E_{\gamma} = E_0 (1 + v/c)$$

où  $E_0$  est l'énergie de la transition nucléaire des isotopes de la source,  $v$  est la vitesse de déplacement relatif source-absorbeur et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide. Comme l'énergie est directement reliée à la vitesse de la source, les spectres Mössbauer sont conventionnellement tracés en fonction de  $v$  et non de l'énergie. Pour  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ ) l'absorption  $\gamma$  est typiquement mesurée sur une échelle  $\pm 10 \text{ mm s}^{-1}$  où  $1 \text{ mm s}^{-1}$  correspond à une énergie de  $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$ . On remarquera que les énergies mesurées sont faibles par rapport à l'énergie  $E_0$ , en accord avec la faible perturbation induite par les interactions entre le noyau et son environnement.

Pour mesurer ces faibles variations énergétiques, il est nécessaire d'utiliser une source ayant une raie d'émission très fine, c'est-à-dire avec un temps de vie de l'état nucléaire excité assez long. Pour  $^{57}\text{Fe}$ , ce temps est de 270 jours, ce qui donne une largeur de  $0,194 \text{ mm s}^{-1}$  compatible avec les échelles de mesure. Le rapport entre la largeur de raie et l'énergie de transition qui est de l'ordre de  $10^{-13}$ , montre la grande sélectivité de la spectroscopie Mössbauer comparée aux mesures optiques par exemple.

## D.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'une source de rayonnement  $\gamma$ , d'un dispositif de modulation de l'énergie, d'un absorbeur (échantillon à caractériser), d'un dispositif de comptage des photons transmis par l'absorbeur et d'un système de stockage de données (Figure D.1).



**Figure D.1.** Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission.

Le détecteur transforme les photons transmis par l'absorbeur en impulsions électriques qui sont ensuite amplifiées. Un analyseur multicanaux synchronisé avec le mouvement de la source compte alors les photons et les classe selon leur énergie.

Le profil de vitesse utilisé est triangulaire (accélération constante) avec une fréquence de l'ordre de 5 à 10 Hz. Deux spectres sont enregistrés au cours d'un aller-retour de la source (une période) puis sont ensuite moyennés lors d'une étape de « pliage ».

La spectroscopie Mössbauer permet d'obtenir des informations sur l'environnement atomique de l'isotope Mössbauer en raison des interactions électrostatiques et magnétiques (hyperfines). Expérimentalement, il est possible d'extraire différents « paramètres Mössbauer ».

### D.3. Les principaux paramètres Mössbauer

#### D.3.1. Le déplacement isomérique

Le déplacement isomérique ( $\delta$ ) résulte de l'interaction électrostatique monopolaire entre le noyau et son environnement et a pour expression :

$$\delta = \frac{1}{6\epsilon_0} Z e^2 \Delta \langle R^2 \rangle \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \}$$

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide

$Z$  : numéro atomique du noyau

$e$  : charge élémentaire

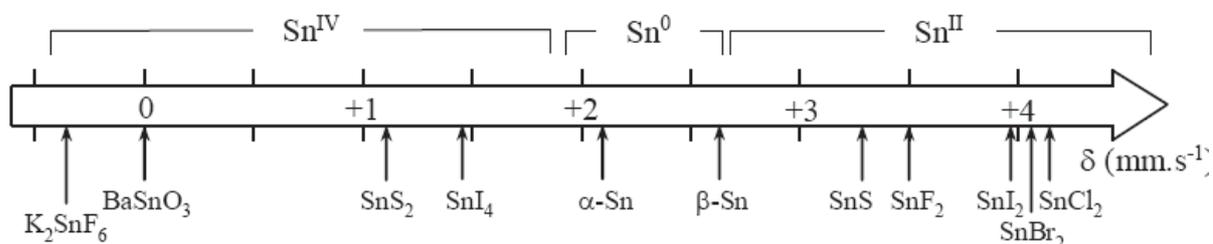
$\Delta \langle R^2 \rangle$  : variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité ( $\approx -4.10^{-2} \text{ fm}^2$  pour  $^{57}\text{Fe}$ )

$|\psi_a(0)|^2, |\psi_s(0)|^2$  : densités électroniques au centre des noyaux ( $=\rho(0)$ ) dans les matériaux absorbeur (a) et source (s)

Le déplacement isomérique est donc proportionnel à un terme nucléaire qui ne dépend pas de l'environnement du noyau et de la densité électronique au noyau due aux électrons de type s. Le terme nucléaire peut être positif ( $^{119}\text{Sn}$ ) ou négatif ( $^{57}\text{Fe}$ ). Les variations de la densité électronique au noyau  $\rho(0)$  sont directement corrélées aux variations des nombres d'électrons de valence s (effet direct) et anticorrélées et de façon moindre aux variations des électrons de valence p et d (effet d'écran). Ainsi, le déplacement isomérique fournit des informations sur la structure électronique locale de l'isotope Mössbauer comme son état de valence, sa coordinence, sa covalence ou son état de spin.

Pour  $^{119}\text{Sn}$ , les variations de  $\rho(0)$  dépendent essentiellement de celles des électrons 5s et le déplacement isomérique augmente pour la série Sn(IV)-Sn(0)-Sn(II) (Figure D.2). Pour  $^{57}\text{Fe}$ , ce sont essentiellement les électrons 3d qui sont impliqués dans les liaisons chimiques et qui influencent  $\rho(0)$ . Comme le terme nucléaire est négatif, une augmentation du déplacement isomérique correspond à l'augmentation du nombre d'électrons 3d. Dans le cas simple où le spectre Mössbauer peut-être représenté par une courbe lorentzienne, le déplacement

isomérique représente la position du spectre par rapport à une référence qui est choisie pour chaque isotope :  $\text{BaSnO}_3$  pour  $^{119}\text{Sn}$  et  $\alpha\text{Fe}$  pour  $^{57}\text{Fe}$ .



**Figure D.2.** Echelle des déplacements isomériques obtenus par spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  par rapport à  $\text{BaSnO}_3$ .

### D.2.2. L'éclatement quadripolaire

L'éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ) résulte de l'interaction électrostatique quadripolaire entre le noyau et son environnement. Dans le cas d'une transition nucléaire  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  ( $^{119}\text{Sn}$  et  $^{57}\text{Fe}$ ) son expression est donnée par :

$$\Delta = \frac{1}{2} Q e |V_{ZZ}| \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)}$$

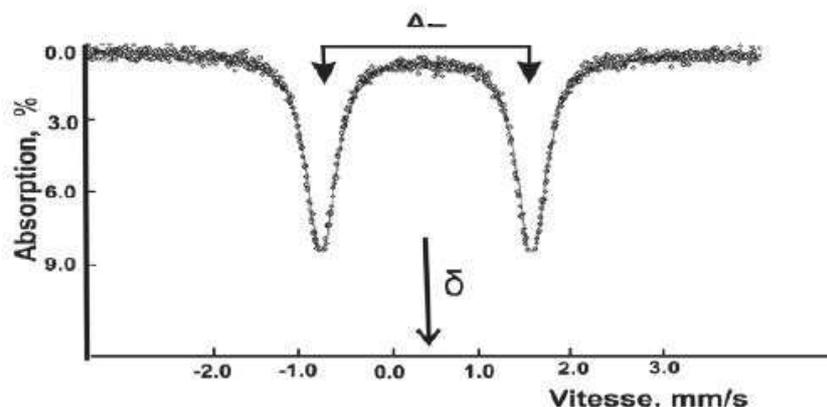
où  $Q$  est le moment quadripolaire nucléaire de l'état excité qui ne dépend pas de l'environnement du noyau,  $V_{ZZ}$  est la composante de plus grande valeur absolue du tenseur des gradients de champs électrique dans le système d'axes principaux et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie lié aux deux autres composantes  $V_{XX}$  et  $V_{YY}$  ( $|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$ ) par la relation :

$$\eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}}$$

Comme  $0 < \eta < 1$ , la valeur de l'éclatement quadripolaire dépend essentiellement de  $V_{ZZ}$  qui traduit la déformation de la densité électronique par rapport à l'axe principal  $Z$ .

Ainsi l'éclatement quadripolaire mesure la déformation de la densité électronique autour du noyau et indirectement la distorsion structurale autour de l'atome, l'état de spin etc. Par exemple, l'éclatement quadripolaire de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) haut spin dépend principalement de la répartition et de la nature des atomes voisins et les valeurs observées sont généralement inférieures à  $1 \text{ mm s}^{-1}$ . En revanche, dans le cas de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) haut spin la distribution des

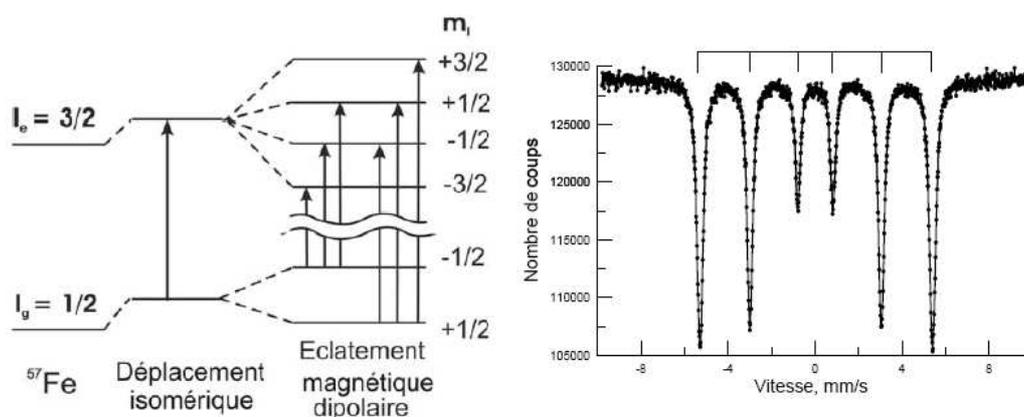
électrons  $3d_{\uparrow}$  et  $3d_{\downarrow}$  contribue plus fortement à l'asymétrie de la densité électronique que la distorsion structurale locale et les valeurs de  $\Delta$  peuvent être assez élevées jusqu'à 3 à 4  $\text{mm s}^{-1}$ . Dans le cas le plus simple l'éclatement quadripolaire se manifeste par un doublet dans le spectre (Figure D.3).



**Figure D.3.** Spectre Mössbauer constitué d'un doublet typique de l'éclatement quadripolaire. La position du centre du doublet définit le déplacement isomérique  $\delta$  et la différence énergétique entre les deux pics l'éclatement quadripolaire  $\Delta$ .

### D.2.3 Les interactions magnétiques hyperfines

Le champ magnétique hyperfin résulte des interactions magnétiques entre le noyau et son environnement (effet Zeeman). Pour  $^{57}\text{Fe}$  et dans le cas le plus simple, l'interaction magnétique hyperfine se traduit par un éclatement en 6 raies (Figure D.4). D'une façon générale, le couplage des interactions quadripolaire et magnétique conduit à une distribution des raies d'absorption qui requiert une analyse plus complexe des spectres.



**Figure D.4.** Diagramme d'éclatement magnétique de l'état fondamental ( $I_g$ ) et du premier état excité ( $I_e$ ) du  $^{57}\text{Fe}$  et spectre Mössbauer avec éclatement magnétique hyperfin pour  $\alpha\text{Fe}$ .

L'existence de plusieurs environnements différents pour un isotope dans le matériau va conduire à une diversité d'interactions qui vont toutes contribuer au spectre Mössbauer et l'extraction des paramètres peut s'avérer complexe. Dans le cas où les environnements sont assez proches (amorphes, verres), on peut avoir des distributions qui vont principalement modifier les largeurs des raies. Pour une seule transition nucléaire, la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) traduit la durée de vie de l'état nucléaire excité et la résolution expérimentale. Une largeur plus importante va donc nous renseigner sur la distribution des transitions nucléaires, c'est-à-dire sur la diversité des environnements de l'isotope Mössbauer.

## Annexe E : La spectroscopie d'absorption X

### E.1. Principe

La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'absorption d'un faisceau de photons par la matière provoquant la transition de l'état fondamental vers un état excité. En mode transmission, la détection du signal est réalisée par mesure directe du flux de photons  $I$  transmis par l'échantillon. La relation entre l'intensité incidente ( $I_0$ ) et l'intensité transmise ( $I$ ) est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

$I_0$  : intensité du faisceau incident

$\mu$  : coefficient d'absorption

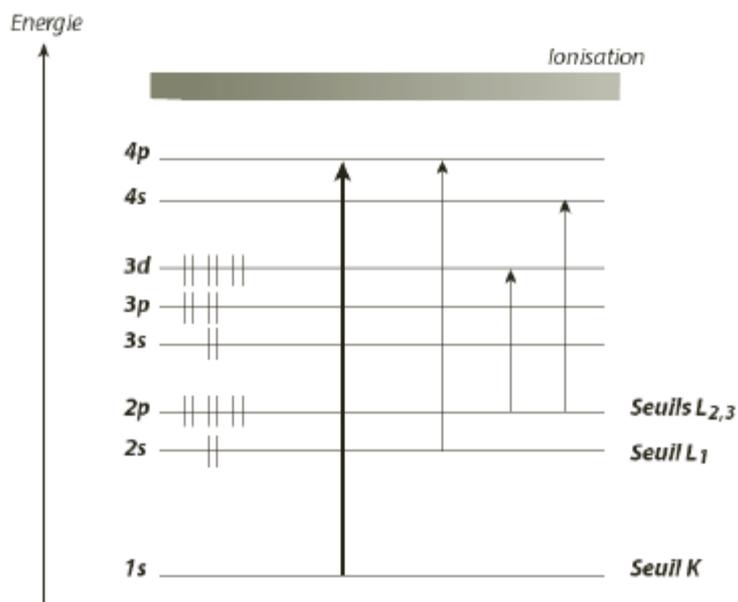
$x$  : épaisseur de l'échantillon

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption X par fluorescence, la détection du signal de fluorescence consiste à dénombrer les photons produits par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé. Le processus de désexcitation correspond au remplissage du trou profond par un électron provenant d'une couche externe. Ce phénomène, tributaire de l'existence du trou de cœur, est directement proportionnel au signal d'absorption.

En variant la longueur d'onde (ou l'énergie) des rayons X sur un domaine large, on observe des discontinuités de l'absorption à des longueurs d'ondes fixées caractéristiques des transitions électroniques : transition d'un électron de cœur vers les premiers états liés inoccupés ou vers le continuum. Dans l'approximation dipolaire, les transitions obéissent aux règles de sélection et on définit par exemple le seuil K lorsque l'électron excité provient d'un niveau 1s, le seuil  $L_I$  lorsqu'il provient d'un niveau 2s, etc. (Figure E.1).

Les états finaux sont influencés par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Le spectre d'absorption reflète donc la symétrie du champ cristallin, la nature des liaisons chimiques et la configuration électronique de l'atome absorbeur sous forme d'une structure fine observée dans une zone s'étendant quelques eV au-dessus du seuil d'absorption, appelée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structures) [5]. Les phénomènes de diffusion simple de l'électron éjecté entre l'atome absorbeur et ses voisins apparaissent pour des énergies plus

élevées créant des oscillations appelées structures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures). Celles-ci fournissent des informations sur l'environnement structural local de l'atome sondé.



**Figure E.1.** Représentation schématisée des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption.

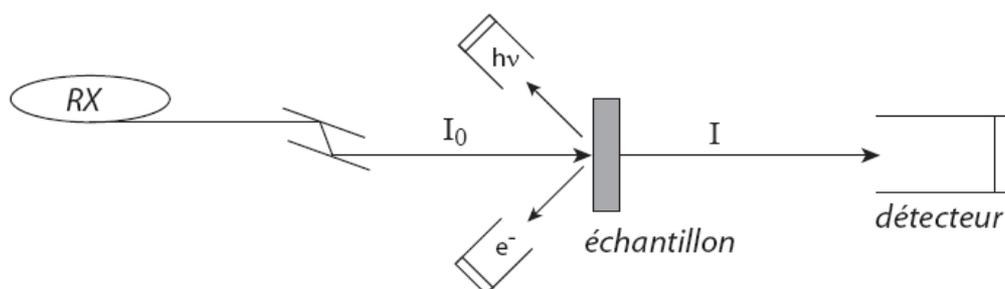
Grâce à la double sélectivité de cette technique par rapport à un élément chimique (énergie caractéristique des seuils pour chaque élément) et par rapport à la symétrie de l'état final (règles de sélection), l'étude des spectres XANES permet d'analyser les densités d'états électroniques partielles des états vides. Elle a été utilisée dans le cadre de ce travail pour distinguer les états d'oxydation du titane qui sont reliés aux densités d'états 3d(Ti).

## E.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comprend (Figure E.2) :

- ✓ **une source de rayonnement polychromatique intense**, produit par un anneau de stockage, (ex : 2 GeV avec un courant moyen dans l'anneau de 309 mA) ;

- ✓ **un monochromateur** à double réflexion de Bragg constitué par exemple de deux cristaux parallèles Si (111) qui permet de sélectionner et varier l'énergie  $E = h\nu$  pour effectuer l'acquisition d'un spectre ;
- ✓ **des chambres d'ionisation** remplies de gaz neutre He/Ne pour détecter les photons par mesure des intensités du faisceau incident et du faisceau transmis. Pour assurer une bonne reproductibilité des mesures XANES, le calibrage du monochromateur est vérifié pendant l'enregistrement des données en utilisant une feuille métallique de nickel ou de la poudre de phosphore rouge selon le seuil mesuré.



**Figure E.2.** Schéma du dispositif expérimental pour les mesures XANES en mode transmission

Le traitement des données consiste à calculer le coefficient d'absorption :  $\mu(E) = \log \frac{I}{I_0}$ , puis à retrancher le fond continu du spectre et enfin à le normaliser.

## **Références bibliographiques des annexes**

- [1] S. Denis, "Synthèse par chimie douce, structures et propriétés électrochimiques des vanadates  $RVO_4$  et  $RxR'_{1-x}VO_4$  ( $R, R' = In, Cr, Fe, Al$ )", Thèse de doctorat, Sciences des Matériaux, Université de Picardie Jules Verne, (1998).
- [2] J. B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaim and F. Baudalet, J. Electrochemical Society, **157**, A606-A610.
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, <http://www.llb.cea.fr/fullweb/powder.html>, (2004).
- [4] J. F. Berar and Lelann, J. App. Cryst., 1 (1991) 24.
- [5] Y. Joly, "*Introduction à l'absorption X*", Eds. Ecole thématique CNRS, SESTEa, Balaruc-les-Bains (2004).

## Tableaux de la thèse

<b>Tableau I.1.</b> Coefficients d'expansion thermique de différents composés NASICON. ....	32
<b>Tableau I.2.</b> Comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux d'électrode NASICON pour batteries Li-ion. ....	37
<b>Tableau I.3.</b> Comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux d'électrode de type NASICON pour batteries Na-ion.....	41
<b>Tableau II.1.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	55
<b>Tableau II.2.</b> Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O des premières sphères de coordination dans $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . ....	56
<b>Tableau II.3.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ . ....	60
<b>Tableau II.4.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .....	61
<b>Tableau II.5.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord pour $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . ....	62
<b>Tableau II.6.</b> Paramètres de maille et taux d'occupation des sites M(1) et M(2) par Na obtenus par la méthode de Rietveld pour quelques compositions $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . Les taux d'occupation théoriques de M(2) évalués en considérant un remplissage complet de M(1) sont indiqués entre parenthèses.....	63
<b>Tableau II.7.</b> Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O des premières sphères de coordination de $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ . ....	65
<b>Tableau II.8.</b> Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O pour les premières sphères de coordination de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .....	65
<b>Tableau II.9.</b> Distances interatomiques (en Å) des liaisons Ti-O, P-O et Na-O pour les premières sphères de coordination de $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . ....	66
<b>Tableau II.10.</b> Attribution des fréquences Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) observées dans ce travail pour la phase $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et celles obtenues par [12]. ....	69
<b>Tableau II.11.</b> Fréquences des modes Raman et leurs attributions pour $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $x=0$ (b), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d). ....	71
<b>Tableau II.12.</b> Paramètres Mössbauer de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . Les valeurs du déplacement isomérique sont données par rapport à $\alpha\text{Fe}$ .....	75
<b>Tableau II.13.</b> Comparaison des teneurs en impuretés observées par DRX pour les composés $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ et les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec (a) $x=0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. ....	82
<b>Tableau II.14.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . ....	83
<b>Tableau II.15.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord de $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3\text{C}$ . ....	84

<b>Tableau II.16.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	85
<b>Tableau II.17.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord de $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	86
<b>Tableau II.18.</b> Fréquences et contributions relatives des modes Raman du carbone pour le composite $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	89
<b>Tableau II.19.</b> Paramètres du spectre Mössbauer du composite $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mesuré à température ambiante. Les valeurs du déplacement isomérique se rapportent à $\alpha\text{Fe}$ . .....	93
<b>Tableau II.20.</b> Valeurs du potentiel $v_s \text{Na}^+/\text{Na}^0$ et nombres de sodium par unité formulaire associés aux plateaux P1, P2 et P3. .....	96
<b>Tableau III.1.</b> Paramètres de maille des phases obtenus par affinement des diffractogrammes lors de la 1 <sup>ère</sup> décharge de la cellule $\text{Na}/\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (Plateau P1) .....	107
<b>Tableau III.2.</b> Paramètres Mössbauer des spectres obtenus avec le protocole 2 pour le 1 <sup>er</sup> cycle et le début de la 2 <sup>ème</sup> décharge sur le plateau P1 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	117
<b>Tableau III.3.</b> Paramètres de maille des phases obtenus par affinement des diffractogrammes de la 1 <sup>ère</sup> décharge sur les plateaux P2 et P3 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	133
<b>Tableau IV.1.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord issus de l'affinement du diffractogramme DRX du composite $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	151
<b>Tableau IV.2.</b> Distances interatomiques (en Å) de Na-O, Sn-O et P-O pour les premières sphères de coordination de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	153
<b>Tableau IV.3.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord issus de l'affinement du diffractogramme DRX du composite $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	157
<b>Tableau IV.4.</b> Paramètres structuraux et facteurs d'accord issus de l'affinement du diffractogramme DRX du composite $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	158
<b>Tableau IV.5.</b> Distances interatomiques (en Å) de Na-O, Sn-O et P-O pour les premières sphères de coordination de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	159
<b>Tableau IV.6.</b> Distances interatomiques (en Å) de Na-O, Sn-O et P-O pour les premières sphères de coordination de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	159
<b>Tableau IV.7.</b> Numéros (Région R1 en rouge, R2 en bleu et R3 en noir), fréquences et attributions des raies Raman de $\text{Na}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ( $x=0, 0,5$ et $1$ ) relatifs aux spectres de la figure IV.7. Les fréquences obtenues dans ce travail pour $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et publiées par Tarte <i>et al</i> ( $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) [10] sont aussi indiquées pour comparaison. ....	162
<b>Tableau IV.8.</b> Paramètres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ des spectres enregistrés à température ambiante pour les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x=0, 0,5$ et $1$ ) : déplacement isomérique relatif à $\text{BaSnO}_3$ ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $2\Gamma$ ) et contribution relative (C.R.) .....	166
<b>Tableau IV.9.</b> Paramètres Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ des spectres enregistrés à température ambiante de $\text{Na}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ( $x=0,5$ et $1$ ) et du composite $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ : déplacement	

isomérique relatif à  $\alpha\text{Fe}$  ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $2\Gamma$ ) et contribution relative (C.R.). ..... 168

**Tableau IV.10.** Paramètres de maille des phases NASICON déterminés à partir des diffractogrammes obtenus par DRX *operando* pour une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  à différents stades de la 1<sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/15..... 178

**Tableau IV.11.** Paramètres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  d'une électrode à base de  $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  obtenus à partir des spectres *ex situ* à différents stades de la 1<sup>ère</sup> décharge: (a) matériau de départ, (b) insertion de 4 Na (Région  $\text{R}_2$ ) et (c) fin de première décharge. .... 192

## Figures de la thèse

<b>Figure I.1.</b> Schéma d'une cellule électrochimique. Le sens du courant est celui obtenu lors de la décharge de l'accumulateur. ....	3
<b>Figure I.2.</b> Evolution de la répartition du marché des accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion, à travers le monde depuis 1991[9]. ....	6
<b>Figure I.3.</b> Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion pendant la décharge. ....	7
<b>Figure I.4.</b> Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-soufre. ....	10
<b>Figure I.5.</b> Illustration schématique des mécanismes réactionnels des matériaux d'électrode avec les ions lithium [13]. ....	11
<b>Figure I.6.</b> Capacité et potentiel de fonctionnement d'électrodes positives et négatives pour batteries Li-ion [12]. ....	11
<b>Figure I.7.</b> Représentation de la structure de LiCoO <sub>2</sub> . ....	12
<b>Figure I.8.</b> Représentation de la structure de type olivine de LiFe(PO <sub>4</sub> ). ....	13
<b>Figure I.9.</b> Structures hexagonale et rhomboédrique du graphite. ....	14
<b>Figure I.10.</b> Evolution de la demande en lithium, de la disponibilité du lithium et du nombre de véhicules électriques en fonction du temps [46]. ....	17
<b>Figure I.11.</b> Potentiel en fonction de la capacité massique des matériaux d'électrodes positives et négatives pour batteries sodium-ion [48]. ....	18
<b>Figure I.12.</b> Courbes de charge et de décharge du graphite par rapport sodium métallique... ..	19
<b>Figure I.13.</b> Profil en potentiel en fonction de la capacité spécifique du carbone dur traité thermiquement à 1600°C [51]. ....	20
<b>Figure I.14.</b> Profil de potentiel en fonction du nombre de sodium de Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [55]. ....	21
<b>Figure I.15.</b> Variations de la densité d'énergie volumique des alliages lithium et sodium en fonction de l'expansion volumique [61]. ....	22
<b>Figure I.16.</b> Différentes structures cristallines de Na <sub>x</sub> MO <sub>y</sub> : (a) P2-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> , (b) O3-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> , (c) P3-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> , (d) Na <sub>0.44</sub> MnO <sub>2</sub> , and (e) Na <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Na: jaune, Co/Mn/V: bleu, O: rouge [64-66]. ....	24
<b>Figure I.17.</b> Enchaînement selon la direction [001] des octaèdres ZrO <sub>6</sub> et des tétraèdres PO <sub>4</sub> dans le réseau de NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	26
<b>Figure I.18.</b> Structure de NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> comme enchaînement d'unités élémentaires Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	27
<b>Figure I.19.</b> Projection de la structure de γ-Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> et connexion entre les polyèdres Na(M(1))O <sub>6</sub> et Na(M(2))O <sub>8</sub> . ....	29
<b>Figure I.20.</b> Structure électronique simplifiée montrant les positions relatives des états de Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	31
<b>Figure I.21.</b> (a) Courbe de décharge avec relaxation de la batterie Li//LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [104]. ....	33

<b>Figure I.22.</b> Courbes de 1 <sup>ère</sup> décharge de la phase $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ en régime galvanostatique pour des courants de $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ (A), $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ (B) et $0,50 \text{ mA cm}^{-2}$ (C) [116].	35
<b>Figure I.23.</b> Spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ de la phase $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ en fin de première décharge à différents régimes [116].	36
<b>Figure I.24.</b> Capacités de décharge de $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ en fonction de nombres de cycles [116].	36
<b>Figure I.25.</b> Courbes de charge/décharge d'une batterie $\text{Na}/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [102].	38
<b>Figure I.26.</b> Courbes de potentiel en régime galvanostatique de la phase $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ dans les fenêtres de potentiels (2.5-0 V), (2.5-2 V) et (2.0-0 V).	40
<b>Figure I.27.</b> Courbes de potentiel en régime galvanostatique de $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ à C/10.40	
<b>Figure II.1.</b> Echantillons de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) et $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ obtenus par voie solide.	52
<b>Figure II.2.</b> Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec (a) $x=0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. Les raies associées à la phase $\text{TiO}_2$ rutile (*), $\text{TiO}_2$ anatase ( $\phi$ ) et $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $\chi$ ) montrent la présence d'impuretés sauf pour $x=0,5$ .	53
<b>Figure II.3.</b> Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{TiO}_2$ anatase et $\text{TiO}_2$ rutile.	55
<b>Figure II.4.</b> Maille hexagonale de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ montrant les octaèdres $\text{TiO}_6$ et les tétraèdres $\text{PO}_4$ de la structure NASICON. Les atomes de sodium occupent majoritairement les sites M(1) (6b) alors que les sites M(2) (18e) sont vides.	57
<b>Figure II.5.</b> Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et obtenu par la méthode de Rietveld (-) pour $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction de $\text{Na}_{1,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .	58
<b>Figure II.6.</b> Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et obtenu par la méthode de Rietveld (-) pour $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction.	59
<b>Figure II.7.</b> Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et obtenu par la méthode de Rietveld (-) pour $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . La courbe bleue représente la différence entre les deux diffractogrammes et les traits verticaux les positions attendues des raies de diffraction de $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .	59
<b>Figure II.8.</b> Maille rhomboédrique de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ obtenue par calcul DFT qui montre les atomes de Ti et de Fe situés le long de l'axe rhomboédrique $c_{\text{rh}}$ et les distances interatomique le long de cet axe.	64
<b>Figure II.9.</b> Spectre Raman de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Les raies associés à la phase $\text{TiO}_2$ anatase sont indiqués par *.	67

<b>Figure II.10.</b> Spectres Raman de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $x= 0$ (a), 0,25 (b) 0,5 (c) et 1 (d). .....	70
<b>Figure II.11.</b> Clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (a) $x=0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. Les clichés (e) et (f) sont des agrandissements des compositions $x=0,5$ et 1.....	72
<b>Figure II.12.</b> Clichés de microscopie électronique en transmission des matériaux $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec (a) $x=0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. ....	73
<b>Figure II.13.</b> Spectres Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ de (a) $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et (b) $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ mesurés à température ambiante. ....	75
<b>Figure II.14.</b> Variations de la susceptibilité magnétique de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ en fonction de la température.....	77
<b>Figure II.15.</b> Courbes de charge/décharge de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)$ dans la gamme de potentiels 1,6 – 3,0 V en mode galvanostatique (C/10).....	78
<b>Figure II.16.</b> Courbes de charge/décharge de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ dans la gamme de potentiel 1,6 – 3,0 V en mode galvanostatique (C/10).....	79
<b>Figure II.17.</b> Echantillons de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=0,5$ obtenus par pyrolyse des phases NASICON avec le saccharose.....	81
<b>Figure II.18.</b> Diffractogrammes des rayons X des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec (a) $x= 0$ , (b) 0,25, (c) 0,5 et (d) 1. Les raies associées à la phase $\text{TiO}_2$ anatase ( $^{\phi}$ ), $\text{TiO}_2$ rutile ( $^*$ ) et $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $^x$ ) montrent la présence d'impuretés sauf pour $x = 0,5$ .....	82
<b>Figure II.19.</b> Spectres Raman des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec (a) $x=0$ , (b) $x= 0,5$ et (c) $x=1$ . ....	88
<b>Figure II.20.</b> Spectres Raman de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (trait noir), de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (trait rouge), et déconvolution des bandes D et G.....	89
<b>Figure II.21.</b> Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les 4 composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0$ (a), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d).....	91
<b>Figure II.22.</b> Clichés de microscopie électronique en transmission obtenus pour les 4 composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0$ (a), 0,25 (b), 0,5 (c) et 1 (d).....	92
<b>Figure II.23.</b> Spectre Mössbauer de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mesuré à température ambiante. .....	93
<b>Figure II.24.</b> Variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composite $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	94
<b>Figure II.25.</b> Variations du potentiel en fonction du nombre de Na insérés dans les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0$ ; 0,5 et 1 en régime galvanostatique (C/10). ....	96
<b>Figure II.26.</b> Capacités spécifiques de décharge en fonction du nombre de cycles des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x = 0$ ; 0,25 ; 0,5 et 1.....	97

<b>Figure III.1.</b> Variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés, x, pendant la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1 (a) et dérivée de x par rapport au potentiel (b).....	104
<b>Figure III.2.</b> Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	105
<b>Figure III.3.</b> Sélection des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ .....	106
<b>Figure III.4.</b> Diffractogramme de la fin de 1 <sup>ère</sup> décharge du plateau P1 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . .....	107
<b>Figure III.5.</b> Variations de la surface des raies caractéristiques des phases $\text{Na}_{1,9}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ( $\theta = 20,7^\circ$ ) et $\text{Na}_{3,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ( $\theta = 31,1^\circ$ ) correspondant, respectivement, aux phases de début et de la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1.....	108
<b>Figure III.6.</b> Protocole 1 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1. ....	110
<b>Figure III.7.</b> Protocole 2 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du temps pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1.....	111
<b>Figure III.8.</b> Protocole 2 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P1. ....	111
<b>Figure III.9.</b> Protocole 1 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : spectres Mössbauer de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour le 1 <sup>er</sup> cycle sur le plateau P1. ....	112
<b>Figure III.10.</b> Protocole 1 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de $\text{Fe}^{2+}$ dans $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour le 1 <sup>er</sup> cycle sur le plateau P1.....	113
<b>Figure III.11.</b> Protocoles 1 et 2 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : variations des surfaces relatives des sous-spectres Mössbauer de $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}$ actifs ( $\text{Fe}^{2+}$ inactif n'est pas représenté) de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour le 1 <sup>er</sup> cycle sur le plateau P1. ....	114
<b>Figure III.12.</b> Protocole 2 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : spectres Mössbauer de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour le 1 <sup>er</sup> cycle et le début du 2 <sup>ème</sup> cycle sur le plateau P1.....	115
<b>Figure III.13.</b> Spectres XAS au seuil K du Ti de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2$ montrant les structures du pré-seuil (A) et les deux structures principales (B et C) caractéristiques des titanates [2].....	119
<b>Figure III.14.</b> Mesures XAS : variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5+x}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction de x pour la 1 <sup>ère</sup> charge sur le plateau P1. Les différents points de mesure (numéros des spectres) sont indiqués sur la courbe de potentiel.....	120

<b>Figure III.15.</b> Spectres XAS au seuil K du Ti de $\text{Na}_{1,5+x}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ lors de la charge sur le plateau P1. La numérotation des spectres en fonction de x est représentée à la figure III.14. ....	120
<b>Figure III.16.</b> Spectres XAS au seuil K du Ti de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en début de décharge (00), en fin de décharge (27) et en fin de charge (58) pour le plateau P1. ....	121
<b>Figure III.17.</b> : Variations des surfaces relatives des sous-spectres XAS au seuil K du Ti de $\text{Ti}^{4+}$ (000) et $\text{Ti}^{3+}$ (027) lors de la 1 <sup>ère</sup> charge de $\text{Na}_{1,5+x}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ sur le plateau P1. La composition de l'électrode correspondant à chaque numéro de spectre peut être déduite de la Fig. III.14. ....	121
<b>Figure III.18.</b> Densités d'états partielles de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ obtenues par calcul DFT. ....	123
<b>Figure III.19.</b> Variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés, x, durant le 1 <sup>er</sup> cycle décharge-charge sur le plateau P1. ....	125
<b>Figure III.20.</b> Variation de la capacité incrémentale en fonction de la tension de la batterie $\text{Na} // \text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ pour les 1 <sup>er</sup> , 10 <sup>ème</sup> et 60 <sup>ème</sup> cycles sur le plateau P1. ....	125
<b>Figure III.21.</b> Capacité spécifique de décharge et efficacité coulombique de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en fonction du nombre de cycles sur le plateau P1. ....	126
<b>Figure III.22.</b> Capacité spécifique de décharge sur le plateau P1 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en fonction du nombre de cycles pour différents régimes galvanostatiques. ....	127
<b>Figure III.23.</b> Variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés, x, pour la 1 <sup>ère</sup> décharge complète jusqu'à 0 V. ....	128
<b>Figure III.24.</b> Dérivée de x par rapport au potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour la 1 <sup>ère</sup> décharge jusqu'à 0 V. ....	129
<b>Figure III.25.</b> Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> durant la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P2 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . ....	129
<b>Figure III.26.</b> Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P3 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . ....	130
<b>Figure III.27.</b> Diffractogramme obtenu à la fin de 1 <sup>ère</sup> décharge complète de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . ....	130
<b>Figure III.28.</b> Sélection de diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> pour la 1 <sup>ère</sup> décharge sur le plateau P3 de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . ....	132
<b>Figure III.29.</b> Variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés, x, pour les mesures Mössbauer <i>operando</i> de la 1 <sup>ère</sup> décharge jusqu'à 0V. ....	134
<b>Figure III.30.</b> Dérivée de x par rapport au potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du potentiel pour la 1 <sup>ère</sup> décharge jusqu'à 0 V. ....	134

<b>Figure III.31.</b> Protocole 1 de mesures Mössbauer <i>operando</i> : spectres Mössbauer de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour la décharge complète. ....	135
<b>Figure III.32.</b> Variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour une décharge complète suivie du cyclage dans l'intervalle 0-1,5 V en mode galvanostatique à C/10.....	138
<b>Figure III.33.</b> Variations du potentiel de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ vs $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ en fonction du nombre de $\text{Na}^+$ insérés pour une décharge complète suivie du cyclage dans l'intervalle 0-1,5 V en mode galvanostatique à C/5.....	139
<b>Figure III.34.</b> : Capacités spécifiques de charge et décharge de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en fonction du nombre de cycles pour une décharge complète suivie du cyclage dans l'intervalle 0-1,5 V en mode galvanostatique à C/10. ....	140
<b>Figure IV.1.</b> Diffractogrammes des phases $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ et des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ : (a) $x=0$ , (b) $x=0,5$ , (c) $x=1$ . Les raies associées à la phase $\text{SnO}_2$ (*) et $\text{SnP}_2\text{O}_7$ (X) indiquent la présence d'impuretés. ....	149
<b>Figure IV.2.</b> Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (.) et calculé (-) de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Les traits verticaux représentent les positions attendues des raies pour les phases $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , $\text{SnO}_2$ et $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . ....	150
<b>Figure IV.3.</b> Maille hexagonale de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ montrant les octaèdres $\text{SnO}_6$ et les tétraèdres $\text{PO}_4$ de la structure NASICON. Les atomes de sodium occupent majoritairement les sites M(1) (6b) alors que les sites M(2) (18e) sont vides. ....	152
<b>Figure IV.4.</b> Maille rhomboédrique de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ montrant l'alignement Na-Sn-Sn-Na suivant l'axe hexagonal $c$ . ....	153
<b>Figure IV.5.</b> Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimentaux (.) et calculés (-) de (a) $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et (b) $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$ . Les traits verticaux représentent les positions attendues des raies de diffraction pour la phase majoritaire, $\text{SnO}_2$ et $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .....	154
<b>Figure IV.6.</b> Variations des paramètres de maille de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ en fonction de $x$ . .	155
<b>Figure IV.7.</b> Spectres Raman de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec (a) $x=0$ , (b) $x=0,5$ et (c) $x=1$ . Les raies sont indexées différemment pour $x=0$ et pour $x=0,5/1$ . Les traits pointillés indiquent les positions des bandes de $x=0$ pour comparaison. ....	160
<b>Figure IV.8.</b> Spectres Raman de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec $x=0$ , $x=0,5$ et $x=1$ . ....	164
<b>Figure IV.9.</b> Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec (a) $x=0$ , (b) $x=0,5$ et $x=1$ . ....	165
<b>Figure IV.10.</b> Spectres Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ de $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec (a) $x=0,5$ , (b) $x=1$ et spectre Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ du composite $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ enregistrés à température ambiante. ....	167
<b>Figure IV.11.</b> Variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en fonction de la température.....	169

<b>Figure IV.12.</b> Clichés MEB obtenus pour les phases $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ et les composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec : (a et b) $x=0$ , (c et d) $x=0,5$ , et (e et f) $x=1$ .....	171
<b>Figure IV.13.</b> Courbes de potentiel des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x=0, 0,5, 1$ ) avec le liant PVDF pour la première décharge en mode galvanostatique à $C/5$ .....	173
<b>Figure IV.14.</b> Courbes de potentiel des composites $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ( $x=0, 0,5, 1$ ) avec le liant CMC pour la première décharge en mode galvanostatique à $C/5$ .....	174
<b>Figure IV.15.</b> Courbes de potentiel de la première décharge des électrodes à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec la formulation PVDF à différents régimes galvanostatiques.....	175
<b>Figure IV.16.</b> Courbe de potentiel du premier cycle d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en cellule <i>in situ</i> pour les mesures DRX operando en régime galvanostatique de $C/15$ .....	176
<b>Figure IV.17.</b> Evolution des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> pour la 1 <sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ .....	177
<b>Figure IV.18.</b> Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> dans la région $R_0$ pour une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ .....	177
<b>Figure IV.19.</b> Diffractogramme obtenu par DRX <i>operando</i> pour l'insertion de 0,33 Na dans une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ : affinement des données expérimentales avec une seule phase (a) et avec deux phases (b)...	179
<b>Figure IV.20.</b> Diffractogramme obtenu par DRX <i>operando</i> pour l'insertion de 0,66 Na dans une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ .....	179
<b>Figure IV.21.</b> Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> dans la région $R_1$ pour une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ .....	180
<b>Figure IV.22.</b> Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> dans la région $R_2$ pour une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ .....	181
<b>Figure IV.23.</b> Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX <i>operando</i> dans la région $R_3$ et pendant la 1 <sup>ère</sup> charge pour une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/15$ .....	181
<b>Figure IV.24.</b> Courbe de potentiel de la première décharge d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en cellule <i>in situ</i> pour les mesures <i>operando</i> de spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ en régime galvanostatique de $C/25$ .....	182
<b>Figure IV.25.</b> Evolution des spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ <i>operando</i> (spectres ajustés sur les données expérimentales) obtenus pour la 1 <sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de $C/25$ .....	183

<b>Figure IV.26.</b> Sélection de spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ <i>operando</i> d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ dans les régions $\text{R}_0$ et $\text{R}_1$ de la 1 <sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/25. ....	184
<b>Figure IV.27.</b> Variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de la contribution $\text{Sn}^{4+}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés dans une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de C/25. ....	184
<b>Figure IV.28.</b> Sélection de spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ <i>operando</i> d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ dans la région $\text{R}_2$ de la 1 <sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/25. ....	186
<b>Figure IV.29.</b> Variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de la contribution $\text{Sn}^0$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés dans une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de C/25. ....	187
<b>Figure IV.30.</b> Sélection de spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ <i>operando</i> d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ dans la région $\text{R}_3$ de la 1 <sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/25. ....	187
<b>Figure IV.31.</b> Spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ <i>ex situ</i> d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en fin de 1 <sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/20 enregistrés à 77 K (a) et 10 K (b). ....	188
<b>Figure IV.32.</b> Variations de la surface des doublets $\text{Sn}^{4+}$ et $\text{Sn}^0$ des spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés dans une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ pour la décharge complète avec un régime galvanostatique de C/25. ....	189
<b>Figure IV.33.</b> Spectres Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mesurés <i>ex situ</i> à différents stades de la 1 <sup>ère</sup> décharge: (a) matériau de départ ; (b) insertion de 4 Na (Région $\text{R}_2$ ) et (c) fin de première décharge. ....	191
<b>Figure IV.34.</b> Courbe de potentiel du 1 <sup>er</sup> cycle d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en cellule <i>in situ</i> pour les mesures <i>operando</i> de spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ en régime galvanostatique de C/25. ....	196
<b>Figure IV.35.</b> Variations du déplacement isomérique $\delta$ (a), de l'éclatement quadripolaire $\Delta$ (b) et de la surface (c) du doublet $\text{Sn}^0$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ dé-insérés lors de la charge d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de C/25. ....	197
<b>Figure IV.36.</b> Courbe de potentiel de la première décharge d'une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ en cellule <i>in situ</i> pour les mesures <i>operando</i> de spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ avec un régime galvanostatique de C/20. ....	199
<b>Figure IV.37.</b> Evolution des spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ (spectres ajustés sur les données expérimentales) obtenus pour la 1 <sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de C/20. ....	199

<b>Figure IV.38.</b> Spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ d'une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ dans les régions $\text{R}'_1$ (0 et 1 Na) et $\text{R}'_2$ (2 et 3 Na) de la 1 <sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/20. ....	200
<b>Figure IV.39.</b> Variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de la contribution $\text{Sn}^{4+}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés pour la 1 <sup>ère</sup> décharge d'une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de C/20. ....	201
<b>Figure IV.40.</b> Spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ d'une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ dans la région $\text{R}'_3$ de la 1 <sup>ère</sup> décharge, et un régime galvanostatique C/20. .	202
<b>Figure IV.41.</b> Variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de la contribution $\text{Sn}^0$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés pour une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ dans la région $\text{R}'_3$ de la 1 <sup>ère</sup> décharge avec un régime galvanostatique de C/20. ....	203
<b>Figure IV.42.</b> Variations de la surface des doublets $\text{Sn}^{4+}$ et $\text{Sn}^0$ des spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés dans une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ pour la décharge complète avec un régime galvanostatique de C/20. ....	203
<b>Figure IV.43.</b> Variations des quantités relatives de $\text{Sn}^{4+}$ et $\text{Sn}^0$ obtenues à partir des spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés pour une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ et une décharge complète avec un régime galvanostatique de C/20.	204
<b>Figure IV.44.</b> Diffractogramme <i>ex situ</i> du matériau d'électrode obtenu en fin de décharge pour $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ avec un régime galvanostatique de C/20. ....	205
<b>Figure IV.45.</b> Courbe de potentiel d'une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF cyclée en pile bouton avec un régime galvanostatique de C/5 entre 0 et 3 V. ....	206
<b>Figure IV.46.</b> Variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de la contribution $\text{Sn}^{4+}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés pour une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ durant la 1 <sup>ère</sup> charge avec un régime galvanostatique de C/20. ....	207
<b>Figure IV.47.</b> Variations du déplacement isomérique, $\delta$ , et de l'éclatement quadripolaire, $\Delta$ , de la contribution $\text{Sn}^0$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés pour une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ durant la 1 <sup>ère</sup> charge avec un régime galvanostatique de C/20. ....	208
<b>Figure IV.48.</b> Variations de la surface des doublets $\text{Sn}^{4+}$ et $\text{Sn}^0$ des spectres Mössbauer <i>operando</i> de $^{119}\text{Sn}$ en fonction du nombre d'ions $\text{Na}^+$ insérés dans une électrode à base de $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ pour la charge complète avec un régime galvanostatique de C/20. ....	208
<b>Figure IV.49.</b> Comparaison des courbes de potentiel de la première décharge (C/5) des électrodes à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC. ....	211
<b>Figure IV.50.</b> Variations des capacités spécifiques d'électrodes à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -PVDF et $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC avec un régime galvanostatique de C/5. ....	213
<b>Figure IV.51.</b> Variations de la capacité spécifique d'une électrode à base de $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -CMC pour différents régimes galvanostatiques entre C/20 et C/2. ....	213

## Phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion à haute densité d'énergie

Ce mémoire est consacré à l'étude des composites à base de phosphates de type NASICON comme matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion :  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Ces composites ont été synthétisés par voie solide suivie d'une pyrolyse avec le saccharose. Ils sont constitués de particules ayant une porosité élevée et enrobées par du carbone conférant à l'électrode une bonne conductivité ionique et électronique. Les mécanismes réactionnels se produisant lors des cycles de charge-décharge ont été analysés en mode *operando* par diffraction des rayons X, spectroscopies Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et de  $^{119}\text{Sn}$  et spectroscopie d'absorption X. Pour les composites fer-titane, ces mécanismes sont essentiellement basés sur la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  dans les canaux des phases cristallisées avec changements d'état d'oxydation des métaux. Pour les composites fer-étain, les mécanismes sont plus complexes incluant insertion, conversion conduisant à la destruction des phases NASICON, puis formation d'alliages  $\text{Na}_x\text{Sn}$ . Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec un potentiel de fonctionnement de 2,2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ . Même si ces deux familles de matériaux peuvent être utilisées à plus bas potentiel, les performances doivent être améliorées pour envisager leur application comme électrode négative.

MOTS-CLES : Batterie sodium-ion, Matériau d'électrode, Stockage d'énergie, Phosphates, Mécanismes réactionnels, mesures *operando*, Spectroscopie Mössbauer.

## NASICON-type phosphates as electrode materials for high energy density sodium-ion batteries

This thesis is devoted to the study of phosphate based composites with NASICON type structure, that are used as electrode materials for sodium-ion batteries:  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et  $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  with  $0 \leq x \leq 1$ . These composites were synthesized by solid state route followed by a pyrolysis reaction with sucrose. They consist of particles having high porosity and coated with carbon giving to the electrode good ionic and electronic conductivity. The reaction mechanisms occurring during charge-discharge cycles were analyzed in *operando* mode, by X-ray diffraction,  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopies and X-ray absorption spectroscopy. For the iron-titanium composites, the mechanisms are essentially based on the diffusion of  $\text{Na}^+$  in the channels of the crystalline phases with changes of transition metal oxidation state. For iron-tin composites, the mechanisms are more complex including insertion, conversion leading to the destruction of the NASICON phases and then reversible formation of  $\text{Na}_x\text{Sn}$  alloys. The best electrochemical performances were obtained for  $\text{Na}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  with an operating potential of 2.2 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}^0$ . Although these two types of materials can be used at lower potential, the performances must be improved to consider their application as the negative electrode.

KEYWORDS: Sodium-ion battery, Electrode material, Energy storage, Phosphates, Reaction mechanisms, *Operando* measurements, Mössbauer spectroscopy.

## فوسفات من نوع NASICON كمادة قطب للبطاريات صوديوم ايون مع كثافة طاقة عالية

تكرس هذه الأطروحة لدراسة مركبات الفوسفات من نوع Nasicon كأقطاب للبطاريات الصوديوم أيون  $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3/C$  و  $Na_{1+x}Fe_xSn_{2-x}(PO_4)_3/C$ . تم تحضير هذه المركبات عن طريق المواد الصلبة متبوعان بالانحلال الحراري مع السكروز. المركبات المحصل عليها تتألف من جسيمات ذات مسامية عالية و مغلفة بالكربون التي تعطي للقطب موصلية أيونية و الكترونية جيدة. تم تحليل آليات التفاعل التي تحدث خلال دورات الشحن و التفريغ عن طريق استعمال الأشعة السينية. التحليل الطيفي Mössbauer للحديد و القصدير و طيف الامتصاص السيني في وضع *Operando*. بالنسبة للمركبات الحديدية و التيتانيوم. تستند هذه الآليات على نشر  $Na^+$  في قنوات المواد المتبلورة مع تغير حالة أكسدة المعادن. أما بالنسبة للمركبات الحديد و القصدير فالآليات فهي معقدة. بما في ذلك الإدخال و التحويل الذي يؤدي إلي تدمير مركبات Nasicon، ثم تشكيل مريج  $Na_xSn$ . تم الحصول علي أفضل أداء كهرو كيميائي مع جهد كهربائي 2.2V مقابل  $Na^+/Na^0$ ، علي الرغم من أن هذين النوعين يمكن أن تستخدم في اقل جهد كهربائي، فلا بد من تحسين الأداء للنظر في استعمالها كقطب سالب.

الكلمات المفتاح: بطارية ايون الصوديوم، مادة القطب، تخزين الطاقة، الفوسفات، آليات التفاعل،

تدابير *Operando*، التحليل الطيفي Mössbauer.