

UNIVERSITÉ M.S.B.Y DE JIJEL



FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme

MASTER

GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des matériaux

PAR

MEKIMAH Meriem et REGGAB Bouchra

Intitulé

Elaboration et Caractérisation d'une Structure Nasicon

Le jury composé de:

Mr ARADA Mohamed El Hachemi	MCB Université de M.S.B.Y Jijel	Président
Mr CHOUIKH Fathi	MCB Université de M.S.B.Y Jijel	Examineur
Mr BOUNAR Nedjemeddine	MCA Université de M.S.B.Y Jijel	Rapporteur

Promotion 2020

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A L'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect :

Mon chère père.

A la femme qui a souffert sans me laisser me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse :

Mon adorable mère.

*A mes chères sœurs : **Samah, Yasmine, Selma et ses enfants.***

*A mes frères : **Zinou .Adel, sa femme et sa belle fille.***

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour.

*A mes adorables amis ; **Sara, Meriem et nousseiba.***

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès surtout

Islam.

*Sans oublier mon binôme **Bouchra** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension*

au long de ce projet.

*Une spéciale dédicace à ma deuxième famille **Namous** et une personne qui a été très cher à mon cœur : **Oussama** qui me donne de l'amour et de l'espoir.*

Meriem

Dédicace

A ma mère, pour tous ses sacrifices, son amour, sa tendresse, son soutien et ses prières tout au long de mes études,

Merci d'être toujours là pour moi

Bouchra

Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Interaction Matériaux et Environnement du département génie des procédés de l'université Mohamed-Seddik Benyahia de Jijel, sous la direction du docteur **BOUNAR Nedjemeddine**, maître de conférence au sein de la faculté des sciences et de technologie et chef de département génie des procédés.

Nous lui adressons nos sincères et vifs remerciements pour avoir accepté la responsabilité d'encadrer notre travail et la confiance qu'il nous a accordé, pour ses orientations précieuses et son soutien moral dans certains moments de doute et d'égarement dans les labyrinthes des structures NASICON. Sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail, sa courtoisie et son humour débordant, ne se sont jamais démentis.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail. Qu'ils trouvent, ici l'expression de nos sentiments les plus empressés.

Nous souhaitons aussi remercier **M^{elle} MELLIT Farah**, doctorante, pour ses conseils et son aide désintéressée lors des journées passées au laboratoire. Toute notre sympathie.

A tous, Nous disons : soyez sincèrement remerciés.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. Bibliographie	4
I.1.La Famille des composés de type NASICON	5
I.1.1. Structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)$	5
I.1.2. La famille $\text{NASICON}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$	6
I.1.3. Les particularités cristallographiques des composés NASICON	10
I.1.3.1. Influence du cation A sur les paramètres de maille	10
I.1.3.2. Valence de liaison ($\Sigma \text{BV}_{\text{exp}}$)	11
I.1.3.3. Agitation thermique élevée du cation A	13
I.1.4. Propriétés des composés NASICON	13
I.1.4.1. Conduction ionique	13
I.1.4.2. Intercalation électrochimique	15
I.1.4.3. Expansion thermique	16
I.1.5. Autres propriétés	18
Références bibliographiques	19
Chapitre II. Elaboration et Technique de caractérisation	23
II.1. Synthèse	24
II.1.1.Synthèse par réaction à l'état solide (voie sèche)	24
II-1-2-Préparation des échantillons	26
III.1.2.1.Calcul théoriques des masses	26
III.1.2.2.Préparation des phases substituées	28
II.2.Technique de caractérisation (diffraction des rayons X sur poudres)	30
II.2.1. Principe de la méthode	31
II.2.2.Appareil utilisé	32
II.2.3. Affinement de structure	33
II.2.4. Méthode de Rietveld	34
II. 3.Les logiciels utilisés	36
II.3.1.Logiciel winplotr	36
II.3.2.Logiciel celref	36

II.3.3.Base de données PDF2	36
Références bibliographiques	38
Chapitre III. Résultats et discussion	40
III.1. Etude structurales : la diffraction des rayons X(DRX)	41
III.1.1.Résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X(DRX)	41
III.1.2.Affinement des résultats de DRX	42
a-Première phase	43
b- Deuxième phase	44
b-Troisième phase	45
III.1.4.Interprétation des résultats	48
Conclusion générale	49

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Projection de la structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ selon la direction $[001]$	05
Figure I.2. Description de la structure en tant qu'alignement de « motif lanterne ».	06
Figure I.3. 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 $\text{Na}(\text{M}(2))\text{O}_8$	09
Figure II.1. Différentes étapes de synthèse par réaction à l'état solide.....	25
Figure II.2. Balance de précision.	28
Figure II.3. Mortier en agate.....	28
Figure II.4. Pastilleuse de laboratoire.....	29
Figure II.5. Les échantillons sous formes de pastilles.....	29
Figure II.6. Les étapes de préparation des échantillons.....	30
Figure II.7 : Géométrie Bragg- Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.....	32
Figure II.8. Diffractomètre sur poudre.....	33
Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ en fonction de la substitution X (avec $x = 0 ; 0,05 ; 0,1$ et $0,15$)	42
Figure III.2. Variation de paramètre a en fonction du taux de substitution.....	46
Figure III.3. Variation de paramètre c en fonction du taux de substitution.....	47
Figure III.4. Variation de volume en fonction du taux de substitution.....	47

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau .I. 1 : Exemples de composés présentant des sommes de valence de liaison faibles pour les cations A.....	12
Tableau.I.2 : Exemples de coefficients d'expansion thermique de composés NASICON.....	17
Tableau II: 1.Quantités des composés de départ utilisées dans l'élaboration.....	28
Tableau.III.1.Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé $\text{Na}_{1.05} \text{Fe}_{0.05} \text{Ti}_{1.95} (\text{PO}_4)_3$	43
Tableau.III.2.Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé $\text{Na}_{1.1} \text{Fe}_{0.1} \text{Ti}_{1.9} 0.1(\text{PO}_4)_3$	44
Tableau.III.3.Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé $\text{Na}_{1.15} \text{Fe}_{0.15} \text{Ti}_{1.85} 0.15(\text{PO}_4)_3$	45
Tableau.III.4. Récapitulatif de la variation des paramètres de maille et du volume en fonction du taux de substitution.....	46

Introduction générale

Introduction générale

Les dispositifs de stockage d'énergie comme les batteries, connaissent un essor important dans le contexte industriel et environnemental actuel. Dans ce cadre, la nécessité d'élaborer de nouveaux électrolytes solides a conduit au développement des thématiques de recherche concernant la mobilité ionique au sein des matériaux cristallisés.

Parmi les matériaux présentant des propriétés de conduction ionique remarquables, les composés de la famille NASICON (NATrium Super Ionic CONductor) ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Cette famille regroupe un ensemble de phases de même type structural de formule générale $A_xM_2(XO_4)_3$. La première d'entre elles, $NaZr_2(PO_4)_3$, fut synthétisée dès 1967 par Sljukic et al, sa structure fut résolue l'année suivante par Hagmane Kierkegaard. Mais c'est en 1976 que Hong et Goodenough mirent en évidence leur comportement de bons conducteurs ioniques et d'isolants électroniques, à travers l'étude de la série de phases $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{11}$ ($0 \leq x \leq 3$) avec par exemple une conductivité ionique de l'ordre de 0.2 S.cm^{-1} pour $x = 2$ à 573 K. Depuis ces travaux, la stabilité de la structure autorisant un grand nombre de substitutions, les composés de type NASICON ont été largement développés dans la perspective d'une utilisation dans les batteries, les capteurs ou les électrodes.

Ces études ont non seulement mis en évidence d'autres propriétés caractéristiques comme leur faible expansion thermique mais aussi des propriétés plus spécifiques aux formulations synthétisées telles que l'insertion/extraction de lithium ou de sodium, le magnétisme, la luminescence ou le stockage de gaz. On peut signaler également que des composés NASICON à l'état vitreux ont été étudiés dans le but d'élaborer notamment des phases amorphes conducteurs ioniques.

Dans ce travail, nous avons essayé de voir l'effet de la substitution sur le comportement structurale d'un composé appartenant à la famille NASICON.

Notre choix s'est porté sur des stœchiométries inédites, de formulation $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, dans le but de créer des lacunes au sein du réseau, susceptibles de favoriser la migration des porteurs de charge.

Ce manuscrit est constitué essentiellement de 3 chapitres :

Le premier chapitre propose une étude bibliographique des composés de la famille NASICON. Leurs caractéristiques structurales sont décrites ainsi que leurs principales propriétés physiques.

Dans le second chapitre, on présente la méthode de l'élaboration ainsi que la technique de caractérisation DRX utilisée.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous donnerons des perspectives de recherche découlant de ces travaux.

Chapitre I

Bibliographie

Bibliographie

Ce premier chapitre propose dans sa première partie, une présentation générale de la famille des composés de type NASICON. Après une description détaillée de la structure caractéristique de ces phases, leurs principales propriétés physiques, telles que la conduction ionique ou leur faible expansion thermique, sont évoquées une à une.

I.1. La Famille des composés de type NASICON

Le terme NASICON représente une famille de composés de même type structural dont le premier élément $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ fut synthétisé en 1967 par Sijukic et al [1], sa structure ayant été résolue l'année suivante par Hagman et Kierkegaard [2].

I.1.1. Structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Ce composé cristallise dans le système trigonal et sa structure adopte le groupe d'espace $R\bar{3}c$ ($Z = 6$, $a \approx 8.5 \text{ \AA}$ et $c \approx 22 \text{ \AA}$). Celle-ci peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres ZrO_6 reliés entre eux par les sommets, chaque oxygène appartenant simultanément à deux polyèdres PO_4 et ZrO_6 . Cet ensemble constitue le squelette NASICON $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ (Figure I. 1).

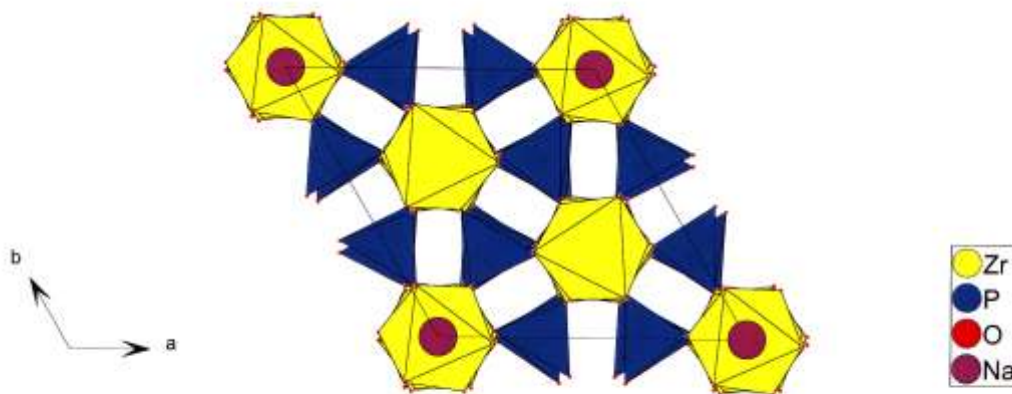


Figure I. 1 :
Projection de la structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ selon la direction $[001]$

Le motif de base $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ appelé « motif lanterne » en raison de sa forme, est constitué de deux octaèdres ZrO_6 pontés par trois tétraèdres PO_4 et est lié à six autres motifs identiques (Figure I. 2). Ces motifs sont disposés parallèlement à la direction $[001]$ délimitant ainsi un réseau de cavités. Le centre de ces cavités correspond au site $6b$ $(0, 0, 0)$, communément appelé site M1, et est entièrement occupé par les cations Na^+ . Ce site de symétrie $\bar{3}$ possède une coordination 6, les oxygènes formant un antiprisme autour de l'atome central.

Il est situé entre deux motifs $Zr_2(PO_4)_3$ suivant la direction $[001]$ et la succession de ces sites forme des colonnes $O_3ZrO_3NaO_3ZrO_3$ le long de cet axe.

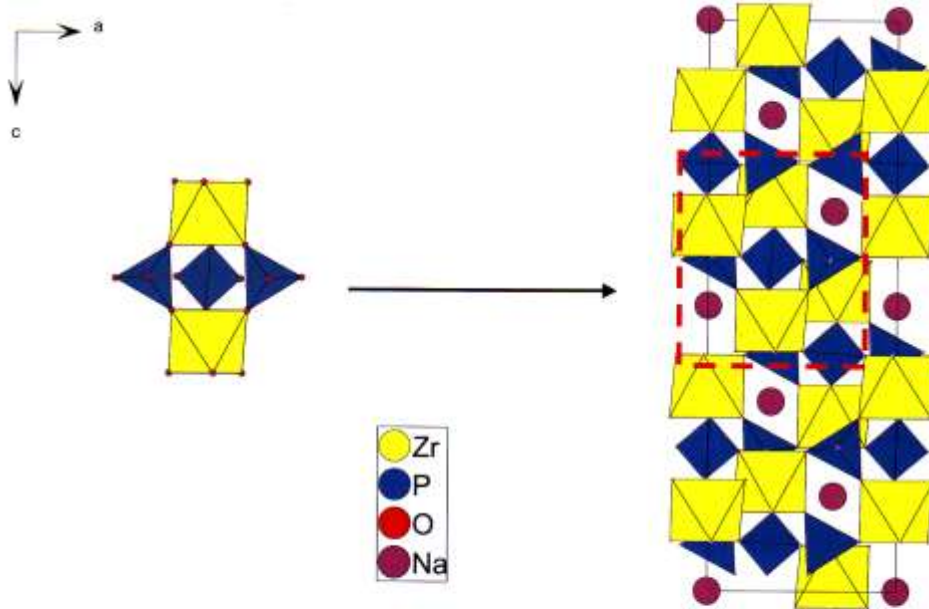


Figure I. 2 :

Description de la structure en tant qu'alignement de « motifs lanterne »

I.1.2. La famille NASICON $A_xM_2(XO_4)_3$

La taille des cavités et la stabilité du réseau NASICON ont conduit à l'obtention de nombreuses phases appartenant à ce type structural. On peut ainsi remplacer totalement ou partiellement non seulement les cations A, mais aussi les atomes centraux des octaèdres MO_6 et des tétraèdres XO_4 . Il est également possible d'effectuer des substitutions par des cations de degrés d'oxydation différents adoptant le même type de coordinence. Le changement de charge électrique globale du réseau est alors compensé par les cations A qui peuvent présenter des états d'oxydation allant de +1 à +4. Des cations de même type peuvent donc occuper différents sites, de même qu'un site peut être occupé par des cations de tailles et de degrés d'oxydation différents.

Un certain nombre de substitutions rencontrées dans la littérature sont données ci-dessous:

- A: cations monovalents (Li^+ , Na^+ , K^+), divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^+ , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...), trivalents (Al^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+}) ou encore tétravalents (Zr^{4+} , Hf^{4+} ...).
- M: Mg^{2+} , Al^{3+} , S^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , ...
- X: cations de petite taille (Si^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , ...)

Pour certains de ces composés, les substitutions effectuées peuvent entraîner des pertes de symétrie pouvant résulter de la répartition des cations A et/ou des distorsions du squelette $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$. Ainsi, les phases $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, [3,4] $\text{La}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [5] et $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [6] cristallisent dans le groupe d'espace R-3. Dans ce groupe, les positions de type M1 correspondent alors à deux sites différents 3a (0, 0, 0) et 3b (0, 0, 1/2) qui sont, pour ces composés, occupés de façon inégale. Dans ce type de phases, on observe que la flexibilité du réseau lui permet de s'adapter à l'occupation des sites de type M1. Ainsi, dans le cas où un des deux sites 3a ou 3b est vide, certains auteurs ont remarqué que l'antiprisme entourant le site vide se dilate selon c par rapport à celui qui contient le cation A. Parallèlement les distances M-O proches du site M1 vide sont plus courtes que les distances M-O proches du site M1 occupé. Par exemple dans la phase $\text{Na}_{0.25}\text{Eu}_{0.25}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ où les ions Na^+ et Eu^{3+} sont ordonnés sur la moitié des sites M1, El Jazouli et al. [7] ont montré que la distance cation-oxygène (2.489 Å) est plus courte que la distance entre le centre du site vacant et les atomes d'oxygène l'entourant (2.596 Å). De même, dans cette phase, les distances Ti-O proches d'un site M1 vide (1.859 Å) sont plus courtes que celles qui sont proches d'un site occupé (1.982 Å). Plus récemment, Bykov et al. [8] ont montré que le groupe d'espace P-3 c1 permettait de décrire l'arrangement des cations A sur un tiers des sites M1 dans les phases $\text{Ln}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ à l'exception de $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Ces phases seront décrites plus précisément dans la suite de ce chapitre. D'autre part, une maille monoclinique C2/c a été également proposée dès 1976 par Hong et al. [9] pour le composé $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{Si}_2\text{PO}_{12})$ à basse température. Dans cette maille, l'arrangement des octaèdres et des tétraèdres du squelette NASICON est conservé bien que le réseau soit distordu. Enfin, comme noté dans la littérature, [10,11] on constate dans les phases au lithium que quand la taille du cation tétravalent augmente (Sn, Hf, Zr) une

variété triclinique à basse température est observée. Il est intéressant de préciser que pour certains de ces composés, la variété R-3c peut être obtenue par chauffage. Ainsi, cette transition de type ordre-désordre est observée à température ambiante pour le composé $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ [11] et à 150°C pour le composé $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$. [10]

Quel que soit le groupe d'espace adopté, on rencontre dans la littérature trois types de sites interstitiels de géométries différentes pour les cations A :

- le site appelé M1 (en position 6b (0,0,0) dans le groupe d'espace R-3c)

Ce site M1 est celui qui est occupé par les cations Na^+ dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ dont la structure a été décrite précédemment (un atome par maille). C'est le site le plus stable et il est occupé préférentiellement par le cation A dans la plupart des composés $\text{A}_x\text{MA}_2(\text{XO}_4)_3$ lorsque $x \leq 1$. Ce site peut être plein, comme dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

(R-3C) [2] et $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (R-3C) [12] mais il peut aussi n'être que partiellement occupé, à 50% comme dans $\text{Ba}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (R-3C) [13] et à 33% comme dans $\text{La}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (R-3) [5]. les sites appelés M2 (en position 18e ($x, 0, 1/2$) dans le groupe d'espace (R-3c).

Ces sites de symétrie 2 sont au nombre de trois par maille. Ils se situent entre les colonnes de motifs $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ et sont connectés aux sites M1 formant un réseau tridimensionnel de tunnels qui permettent dans certains cas la migration des cations A. Ces sites sont très spacieux et possèdent une coordinence qui peut varier selon la distorsion du squelette NASICON et/ou la taille du cation A. Ils sont souvent occupés dans les composés $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ où $x \geq 1$, on observe alors généralement une occupation mixte des sites M1 et M2 (Figure I. 3).

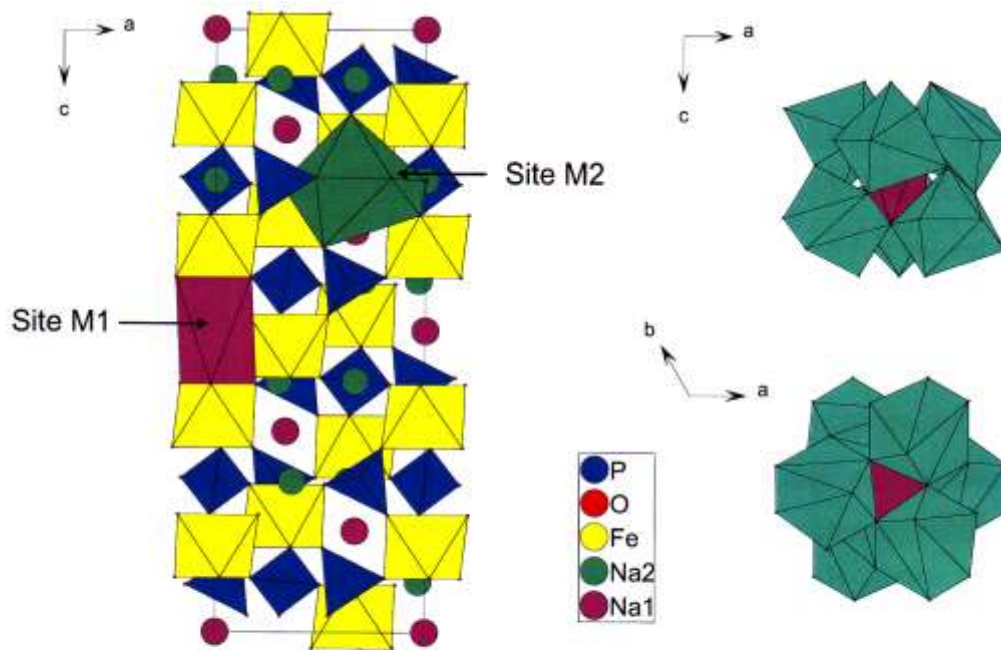


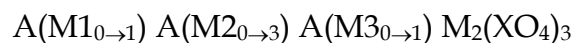
Figure I. 3 :
Projection de la structure de $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ¹⁴ et mode de connexion
entre les polyèdres $\text{Na}(\text{M1})\text{O}_6$ et $\text{Na}(\text{M2})\text{O}_8$

Ainsi, dans le cas de $\text{Na}_3\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3$ (R -3 c) [15], les sites M1 et M2 sont partiellement occupés (respectivement à 89 et 70%), alors que dans $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (R -3)[16], le site M1 est vide, le site M2 étant plein .

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

Ce site intermédiaire (un atome par maille) entre M1 et M2, de symétrie 32, ne peut être occupé que par de petits cations comme le lithium dans la phase $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. [17]

Afin de mettre en évidence ces différents sites pour les cations A, la formule générale des composés de type NASICON pourrait s'écrire:



Il est important de souligner l'existence de composés NASICON de formulation $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ c'est-à-dire ne possédant pas de cation de type A. On peut citer par exemple, la phase $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ [18] ou encore $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. [19] Ces exemples démontrent la grande stabilité de ce type structural en l'absence de cation A. ce qui est peu fréquent dans le cas de structures ouvertes possédant des tunnels et de grandes cavités.

Compte tenu du nombre de sites disponibles pour le cation A et de la grande flexibilité de la structure, de nombreuses solutions solides ont été également étudiées dans le but de favoriser certaines propriétés telles que la conduction ionique et l'expansion thermique. Dans ce cadre, l'influence de la nature des cations (charge et taille) sur les caractéristiques cristallographiques a été plus particulièrement examinée. Ainsi, en 1976, Honq a publié une étude sur la solution solide complète $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), montrant qu'une distorsion monoclinique était observée au milieu du domaine ($1.8 \leq x \leq 2.2$) avec un groupe d'espace $C2/c$, toutes les autres compositions adoptant le groupe spatial $R-3c$. D'autre part, Mentre et al. [12] ont étudié la solution solide complète entre $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R3$) et $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R-3c$). Ils ont montré que le groupe d'espace restait $R-3$ jusqu'au terme $\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ tandis que pour des compositions plus riches en sodium, la répartition lacune/calcium/sodium est telle que le groupe d'espace devient $R-3c$. Une transition $R-3 \rightarrow R-3c$ peut d'ailleurs être obtenue par chauffage (pour $x = 0.3$, à 920°C). [12] Enfin, pour la solution solide $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ dont les termes extrêmes $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ cristallisent respectivement en $R-3c$ et $R-3$, Fakrane et al. [20] ont constaté que l'introduction d'une petite quantité de manganèse ($x = 0.1$) conduisait immédiatement à la perte du plan de glissement c . On constate ainsi que l'on rencontre différentes situations dans la littérature sans qu'une règle générale puisse être proposée.

I.1.3. Les particularités cristallographiques des composés NASICON

La flexibilité du squelette a amené de nombreux auteurs à s'intéresser à l'influence de la taille et du degré d'oxydation des cations A sur la structure, et plus particulièrement sur les paramètres de maille. [21,27] Plusieurs propriétés caractéristiques du squelette NASICON ont ainsi pu être mises en évidence.

I.1.3.1. Influence du cation A sur les paramètres de maille

Dans les squelettes $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ où $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ou Zr , la substitution d'un cation A occupant le site M1 par un autre cation de degré d'oxydation identique et de rayon atomique supérieur entraîne une augmentation du paramètre c tandis que le paramètre a diminue. [21,22,23] Cette évolution a notamment été observée lors l'étude

de la série $AZr_2(PO_4)_3$, où A est un métal alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), décrite par Lenain et al. [23] en 1987. De même, en 1997, Brochu et al. [24] ont montré que dans les composés $Cd_{0.5-x}Sr_xZr_2(PO_4)_3$, la substitution des ions Cd^{2+} ($r_i = 0.95 \text{ \AA}$) par les ions Sr^{2+} ($r_i = 1.18 \text{ \AA}$) entraîne une diminution du paramètre a, de 8.8368 Å pour $x = 0$ à 8.704 Å pour $x = 0.5$, associée à un accroissement du paramètre c, de 22.286 Å pour $x = 0$ à 23.38 Å pour $x = 0.5$. Ce phénomène a été expliqué par Alamo [25] en 1993 grâce à un modèle présentant la rotation concertée des tétraèdres PO_4 et des octaèdres MO_6 qui permet l'étirement du site M1 le long de l'axe c facilitant ainsi l'accueil d'un cation A de plus grande taille.

Dans le cas de la substitution du cation A par un cation de degré d'oxydation supérieur, une augmentation du paramètre c et une diminution du paramètre a ont également été observées. Delmas et al. [26] ont expliqué cette évolution en considérant la répulsion électrostatique et le taux d'occupation du site M1. En effet, une substitution par un cation de degré d'oxydation supérieur entraîne l'augmentation du nombre de lacunes au sein du site M1 et ainsi une diminution de la répulsion cation-cation entre les colonnes $0_3M0_3A0_3M0_3$ impliquant une diminution du paramètre a. D'autre part, la cohésion des colonnes $0_3M0_3A0_3M0_3$, parallèles à l'axe c, est assurée par les liaisons cation-oxygène du site M1. La diminution du taux d'occupation de ces sites entraîne une diminution de la cohésion de ces colonnes et donc une augmentation du paramètre c. Pour illustrer ce comportement, on peut citer l'exemple des phases $ATi_2(PO_4)_3$ où $A = Na^{+1}$, $Ca_{0.5}^{2+}$ et $La_{0.33}^{3+}$ pour lesquelles Senbhagaraman et al. [27] ont reporté les paramètres de maille respectifs $a = 8.49 ; 8.38$ et 8.29 \AA d'une part et $c = 21.81 ; 22.02$ et 22.42 \AA d'autre part.

I.1.3.2. Valence de liaison (ΣBV_{exp})

Appliqué vers les années 1980-1990 à la cristallographie par Brown et Brese, [28,29] le concept de valence de liaison permet de valider une structure déterminée par diffraction des rayons X ou des neutrons, l'utilisation de cette méthode étant clairement supérieure à celle de la simple somme des rayons ioniques dans de nombreux cas. Ainsi, la valence d'une liaison V_{ij} entre deux atomes i et j est définie telle que la somme de toutes les valences (ΣBV_{exp}) pour un atome i donné doit être

égale à la valence théorique de cet atome i . La valence V_{ij} d'une liaison peut être calculée à partir d'une formule empirique qui dépend à la fois de la distance d_{ij} entre ces deux atomes i et j et d'un paramètre R_{ij} tabulé. Elle s'écrit alors:

$V_{ij} = \exp[R_i(d_{ij})/b]$ où $b = 0.37 \text{ \AA}$. La participation d'un anion j au polyèdre de coordination d'un cation i peut alors se discuter en fonction de sa contribution à la valence du cation i .

Dans les composés de type NASICON, quelque soit la formulation considérée, la taille des cavités qui accueillent les cations A est en général trop importante par rapport au rayon de ces cations. Ceci se traduit dans la plupart des cas par une somme de valence de liaison (ΣBV_{exp}) trop faible par rapport à la valeur attendue ($BV_{\text{théo}}$) [29] ainsi que par une agitation thermique importante. Ces écarts sont observés que la structure soit résolue par diffraction des rayons X (poudre/monocristal) ou par diffraction des neutrons (poudre), montrant ainsi que cette caractéristique n'est pas un artéfact dû à une mauvaise localisation des atomes légers. Le tableau I. 1 rassemble des exemples choisis de composés NASICON présentant cette caractéristique, composés pour lesquels nous avons calculé la valence de liaison pour le cation A à partir des données structurales.

Tableau I. 1 : Exemples de composés présentant des sommes de valence de liaisons faibles pour les cations A.

Composé	Groupe spatial	Données	ΣBV_{exp}	$BV_{\text{théo}}$	Ecart (%)	Ref.
$\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$-\bar{R}3c$	Neutrons	Li1 (36f) : 0.49	1	- 41 %	17-b
			Li2 (18e) : 1.15	1	+ 15 %	
$\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	$-\bar{R}3$	RX poudre	Mn1 (3a) : 1.47	2	- 27 %	6
			Mn2 (3b) : 1.01	2	- 50 %	
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$-\bar{R}3c$	RX monocristal	0.79	1	- 21 %	9
$\text{Ce}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	$-\text{P}\bar{3}c1$	RX poudre	1.34	3	- 56 %	8
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	$-\bar{R}3$	RX poudre	1.30	2	- 35 %	24
$\text{Pb}_{0.5}\text{FeNb}(\text{PO}_4)_3$	$-\bar{R}3c$	RX poudre	1.57	2	- 22 %	7
$\text{Ba}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$-\bar{R}3c$	Neutrons	1.79	2	- 11 %	13

I.1.3.3. Agitation thermique élevée du cation A

Une autre caractéristique fréquemment rencontrée dans les composés de type NASICON concerne le facteur d'agitation thermique isotrope du cation A qui est anormalement élevé. Ainsi, dans $\text{Ba}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, [13] ce facteur est 4 fois plus élevé que celui du titane, 10 fois plus important que celui du zirconium dans $\text{Ln}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [8] ou encore 6 fois plus grand dans $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [24]. Si ce comportement peut être attendu dans le cas d'un petit cation A, il est plus étonnant de l'observer pour de gros cations pour lesquels la taille de la cage est plus adaptée. Quoi qu'il en soit, une agitation thermique élevée impose de s'interroger sur une possible délocalisation du cation A dans sa cavité, délocalisation pouvant éventuellement être à l'origine d'une conduction ionique si la structure présente des chemins de conduction accessibles aux cations A.

I.1.4. Propriétés des composés NASICON

Si les composés NASICON ont d'abord été développés pour leurs propriétés remarquables de conduction ionique, ils présentent d'autres propriétés caractéristiques comme, par exemple, leur faible expansion thermique. De plus, la grande diversité de formulations possibles a permis l'élaboration de nouvelles phases présentant des propriétés plus spécifiques comme le magnétisme, la luminescence ou le stockage de gaz [30,31].

I.1.4.1. Conduction ionique

Les propriétés de conduction ionique des phases de structure NASICON ont été signalées pour la première fois en 1976 par Hong [9] et Goodenough [32] pour les phases de type $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). En effet, si les deux termes limites de cette solution solide $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ présentent des résistivités importantes, les valeurs de conductivité ionique obtenues pour les compositions telles que $1.8 < X < 2.4$ sont très proches de celles de l'alumine β . Par exemple, la composition $x = 2$ ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) présente une conductivité ionique de 0.2 S.cm^{-1} à 573 K associée à une énergie d'activation de 0.29 eV [32].

La structure de type NASICON n'est pas favorable à l'existence d'une conduction électronique. Cela s'explique par la trop grande distance qui sépare les éléments de

transition M (4.5-5.0 A) et la présence des groupements isolants XO_4 qui forment des obstacles à la propagation des électrons en empêchant le recouvrement des orbitales.

L'intérêt porté aux phases de structure NASICON suite aux travaux de Honq [9] explique la très grande variété de composés rapportés dans la littérature. Cela a permis de mettre en évidence les paramètres structuraux importants à l'origine de la migration des cations tels que la géométrie des sites interstitiels occupés par les cations A ou encore la stabilité et la flexibilité du réseau $M_2(XO_4)_3$. En effet, de nombreux auteurs [12,33,35] se sont intéressés à l'influence de la nature des cations constituant la structure sur les propriétés de conduction ionique, élaborant ainsi de nouvelles compositions ou de nouvelles solutions solides. Parmi les facteurs favorisant le déplacement des porteurs de charges, on peut notamment citer l'augmentation du nombre de sites vacants induite par la substitution des cations de la phase initiale par des cations de degré d'oxydation plus élevés comme dans les solutions solides $Ca_{1-x}Na_{2x}Ti_4(PO_4)_6$ [12] et $Na_{1.5}Nb_{0.3}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ [33]. En revanche, la substitution d'un cation du squelette $[M_2(XO_4)_3]^-$ par un autre cation de degré d'oxydation plus faible, comme par exemple dans la solution solide $Na_{1+x}Zr_{2-x}L_x(PO_4)_3$ (L = Cr, Yb), [34] permet d'augmenter le nombre de porteurs de charge A et ainsi d'améliorer la conductivité ionique de la phase. Enfin, la substitution du cation M par un cation de plus petite taille peut également permettre d'augmenter la flexibilité du squelette et par conséquent d'élargir les « bottlenecks » facilitant ainsi le passage des cations A. Ce phénomène a, par exemple, été observé dans la solution solide $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$. [35]

Si de nombreux composés présentant une conduction ionique par les ions lithium et sodium ont été répertoriés, certaines études ont également montré la capacité de cations trivalents ou même tétravalents à diffuser dans le réseau NASICON. Ainsi pour les composés $(Nd_{0.1}Zr_{0.9})_{40/39}Nb(PO_4)_3$ et $HfNb(PO_4)_3$, [36,37] les conductivités ioniques rapportées sont de l'ordre de 10^{-4} S.cm⁻¹ à 600°C et sont associées à des énergies d'activation de l'ordre de 0.6 eV.

- **Chemins de conduction**

Les auteurs qui se sont intéressés aux chemins de conduction empruntés par le sodium dans les phases $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ont montré que cette conduction ionique est tridimensionnelle contrairement à celle de l'alumine p qui est

bidimensionnelle. [38] Ces études ont également révélé que la conductivité ionique est étroitement liée à la structure des matériaux. Ainsi, les compositions qui possèdent la meilleure conductivité ionique sont celles qui présentent une distorsion monoclinique à basse température et une transition de phase vers la maille rhomboédrique aux environs de 400 K. Les investigations menées par Wuensh et al. [39] puis par Kohler et al. [40] ont montré que dans cette maille idéale, le sodium occupe simultanément les sites de type M1 et M2 et que le chemin de conduction entre ces deux sites n'est pas rectiligne mais présente une forme courbe. Plus tard, Boilot et al. [41] ont mis en évidence l'existence d'un site intermédiaire appelé mid-Na, le maximum d'occupation de ce site étant directement lié au maximum de conductivité observé pour la composition $x = 2$. Ces résultats ont été confirmés par le modèle de chemin de conduction proposé par Mazza [42] en 2001, qui a également montré l'importance de la rotation concertée des octaèdres encadrant le site M1 entraînant l'élargissement des « bottlenecks ». On note ainsi que la taille et la forme de ces goulots d'étranglement dépend de la taille des unités octaédriques et tétraédriques ainsi que de la température qui contrôle leur ouverture.

I.1.4.2. Intercalation électrochimique

Plusieurs groupes de recherche [43,45] ont mis en évidence des propriétés intéressantes d'intercalation/désintercalation de lithium ou de sodium. Ces procédés sont rendus possibles par la présence au sein de la structure de cations M réductibles tels que le titane, le fer ou le cuivre. Ainsi dans la phase $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ la réduction simultanée du cuivre et du titane permet de synthétiser une série de composés $\text{Li}_x\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ tels que $0 \leq x \leq 3.5$ dans lesquels les atomes de cuivre et de lithium sont répartis dans les sites de type M2. [46,47] De même dans les phases $\text{Mn}_{(0,05-x)}\text{Ca}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, il est possible d'intercaler jusqu'à 2 atomes de lithium, ce qui entraîne la redistribution des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} au sein des sites M1. [43] Ces composés trouvent leur application dans des dispositifs de stockage d'énergie et dans l'élaboration d'électrodes positives au sodium ou au lithium. Par exemple, des cycles de charge et décharge permettent d'intercaler ou d'extraire des ions Li^+ dans la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XPO}_4)_3$ ($X = \text{P}, \text{As}$) grâce à l'oxydo-réduction du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. [45] Certains auteurs comme Tillement [48] ont également montré la possibilité d'introduire dans la structure NASICON, dans les positions des cations A et M, des éléments de transition sous deux valences différentes afin d'améliorer la conductivité

électronique et d'obtenir ainsi des composés à conduction mixte. Enfin, l'intercalation électrochimique de cations tels que Li^+ a permis, dans certains cas, d'obtenir des précisions sur les positions de ces atomes difficiles à localiser par diffraction des rayons X. On peut citer ainsi l'étude électrochimique de la phase $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.⁴⁹ En effet, grâce à la comparaison des potentiels d'intercalation obtenus avec ceux couramment observés pour les sites M1 et M2, Aatiq et al. [49] ont montré que les ions Li^+ occupent les sites M1 dans cette phase initiale et que les cations intercalés se répartissent ensuite au sein des sites M2.

I.1.4.3. Expansion thermique

Une autre propriété caractéristique des composés NASICON est leur faible expansion thermique. Elle fut mise en évidence dès 1979 par Boilot et Salanie [50] qui travaillaient sur les phases $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Alamo et al. [51] ont ensuite montré que cette faible expansion thermique globale est due à l'évolution anisotrope des paramètres de maille. En effet, dans la maille idéale ($R\bar{3}c$), lorsque la température augmente le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente. Ces mêmes auteurs ont ensuite proposé un modèle expliquant ce comportement particulier. [23] Celui-ci repose sur la rotation couplée des octaèdres MO_6 et des tétraèdres XO_4 qui entraîne l'allongement des sites M1 selon c et la diminution simultanée du paramètre a . Ce modèle a également été proposé pour expliquer l'évolution des paramètres de maille avec la taille du cation interstitiel, évolution décrite dans la partie structurale de ce chapitre.

Si ces observations peuvent être généralisées à la plupart des composés cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$, la situation est souvent inversée dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ avec une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre c lorsque la température augmente. La principale différence entre ces deux mailles réside dans l'occupation du site M1. En effet, dans la majorité des phases cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}$, ce site n'est que partiellement occupé entraînant ainsi l'apparition de lacunes. Lightfoot et al. ont alors démontré que dans la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ où les sites pleins et les sites vacants sont parfaitement ordonnés, on observe avec la température, une expansion de la taille du site occupé tandis que celle du site vacant se contracte. [5,52] Cette évolution conduit à des coefficients d'expansion thermique quasi-nuls pour le paramètre c et positif pour le paramètre a . Ce phénomène d'expansion/contraction des

sites pleins et vacants a permis d'expliquer le comportement thermique de nombreuses phases.

Enfin, de nombreux résultats concernant l'expansion thermique des phases NASICON ont été résumés par Pet'kov et Orlova [53] qui ont essayé d'en extraire les principes qui la gouvernent. Il apparaît que le taux d'occupation des sites M1 et M2 et la taille du cation A jouent un rôle clé. En effet, ce sont les phénomènes de contraction ou dilatation de ces sites qui semblent avoir l'influence la plus importante sur l'expansion thermique globale des phases NASICON. Le tableau 1.2 regroupe des exemples d'expansions thermiques déterminées pour des phases cristallisant dans les groupes d'espace $R\bar{3}$ et $R\bar{3}c$.

Tableau 1. 2 : Exemples de coefficients d'expansion thermique de composés NASICON.

Composé	Groupe d'espace	α_a ($\times 10^{-6}K^{-1}$)	α_c ($\times 10^{-6}K^{-1}$)
NaZr ₂ (PO ₄) ₃ [54]	$R\bar{3}c$	-5.5	23.8
NaTi ₂ (PO ₄) ₃ [55]	$R\bar{3}c$	-5.3	20.8
LiZr ₂ (PO ₄) ₃ [56]	$R\bar{3}c$	-4.8	23.9
LiGe ₂ (PO ₄) ₃ [57]	$R\bar{3}c$	-0.8	22
Sr _{1/2} Zr ₂ (PO ₄) ₃ [58]	$R\bar{3}$	3.6	-1.2
Sr _{1/2} Ti ₂ (PO ₄) ₃ [58]	$R\bar{3}$	13.2	-0.02
Ba _{1/2} Zr ₂ (PO ₄) ₃ [59]	$R\bar{3}$	5.4	-1.8
Ca _{1/2} Zr ₂ (PO ₄) ₃ [58]	$R\bar{3}$	-2.57	7.74
Ca _{1/2} Ti ₂ (PO ₄) ₃ [58]	$R\bar{3}$	6.99	1.31
La _{1/3} Ti ₂ (PO ₄) ₃ [5]	$R\bar{3}$	12.44	-1.53
NbZr(PO ₄) ₃ [60]	$R\bar{3}c$	-3.2	8.1

Ce tableau montre cependant que tous les composés n'obéissent pas aux modèles proposés par Alarno et al[51] puis Lightfoot et al[52] puisqu'il existe des phases possédant

le même groupe d'espace, comme $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [58] qui présentent des expansions thermiques opposées.

I.1.5. Autres propriétés

La diversité des compositions possibles a permis l'élaboration de phases à propriétés spécifiques. Par exemple, les phases $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1/6}\text{Pb}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{17/6}(\text{SiO}_4)_{1/6}$ qui contiennent des éléments optiquement actifs présentent des propriétés de luminescence intéressantes. [6,30] Certaines phases comme $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_{12}\text{PO}_{12}$ ont également été développées dans le but d'une application en tant que base de capteurs de gaz CO_2 . [31]

Références bibliographiques:

- [1] Sljukic M. ; Matkovic B. ; Prodic B. ; Scavnicar S. ; Croatia chemical Acta. 1967 , 39, 145.
- [2] Hagman L. O. ; Kierkegaard P . ; Acta Chem.Scand. 1969, 2, 1822.
- [3] Senbhagarama S. ; Guru Row T. N. ; Umarji A. M. ; Slid State Com. 1989, 71, 609.
- [4] Senbhagarama S. ; Guru Row T. N. ; Umarji A. M. ; J. Mater. Chem. 1993, 3, 3.
- [5] Lightfoot P . ; Woodcock D.A. ; Jorgensen J. D. ; Short S. ; Int. J. Inorg. Mater. 1999, 1, 53.
- [6] Mouline A. ; Alami M. ; Brochu R. ; Olazcuaga R. ; Le Flem G. ; Mater. Res. Bull. 2000, 35, 899.
- [7] El Jazouli A. ; El Bouari A. ; Fakrane H. ; Olazcuaga R. ; Le Flem G. ; J. Alloys and Comp. 1997, 262, 49.
- [8] Bykov D. M. ; Gobechiya E. R. ; Kabalov Yu. K. ; Tomolin S. V. ; J. Solid State Chem. 2006, 179, 3101.
- [9] Hong H. Y-P. ; Mater. Res. Bull. 1976, 11, 173.
- [10] Iglesias J. E. ; Sanz J. ; Martinez-Juarez A. ; Rojo J. M. ; J. Solid State Chem.1997, 130, 322.
- [11] Paris M. A. ; Martinez-Juarez A. ; Rojo J. M. ; Iglesias J. E. ; Sanz J. ; Chem Mater. 1997, 9, 1430.
- [12] Mentre O. ; Abderaham F. ; Deffontaines B. ; Vast P. ; Solid State Ionics.. 1994, 72, 293.
- [13] Woodcock D.A. ; Lightfoot P . ; Smith R. I. ; J. Mater. Chem., 1999, 9, 2631.
- [14] Masquelier C. ; Wurm C. ; Rodriguez-Carjaval J. ; Gaubicher J. ; Nazar L. ; Chem Mater.2000, 12, 525.
- [15] Chakir M. ; El Jazouli A. ; de Wall D. ; J. Solid State Chem.2006, 179, 1883.
- [16] Aatiq A.; Ménétrier M.; Croguennec L. ; Suard E. ; Delma C. ; J. Mater. Chem. 2002, 12, 2971.
- [17] Catti M. ; Stramare S. ; Solid State Ionics.. 2000, 136-137, 489.
- [18] Leclair A. ; Borel M.-M.; Grandin A.; Raveau B. Acta Cryst. 1989, C45, 699.
- [19] Gopalakrishan J. ; Kasthuri Rangan K.; Chem Mater.1992, 4, 745 ;

- [20] Fakrane O. ; Aatiq A. ; Lamire M. ; El Jazouli A. ; Delma C. ; Ann. Chim.Sci. Mater. 1998, 23,81.
- [21] Alamo J. ; Roy R. ; McKinstry H. A. ; Bull; Amer. Cer. Soc. 1982, 61; 33;
- [22] Alamo J. ; Roy R. ; J. Mater. Sci. 1986, 21, 444.
- [23] Lenain G. E.; McKinstry H. A. ; Alamo J. ; Agrawol D. K. ; J. Mater. Sci. 1987, 12, 17.
- [24] Brochu R. ; El-Yakoubi M. ; Louer M. ; Alami M. ; Mater. Res. Bull. 1997, 32-1, 15.
- [25] Alamo J. ; Solid State Ionics.. 1993, 63-65, 547.
- [26] Delma C. ; Cherkaoui F. ; Hagenmuller P. ; Mater. Res. Bull. 1986, 21, 469.
- [27] Senbhagarama S. ; Umarji A. M. ; J. Solid State Chem.1990, 85, 169.
- [28] Brown I. D. ; Structure and Bonding in Crystals 1981, 2, 1.
- [29] Brese N. E. ; O'Keeffe M. ; Acta Cryst . 1991, B47, 192.
- [30] Bakhaus K. ; Cherkaoui F. ; Savariault J. M. ; Dexpert Ghys J. ; J. Solid State Chem.1999, 146, 499.
- [31] Aono H. ; Itagaki Y. ; Sadaoka Y. ; Sensors and Actuators B, 2007.
- [32] Goodeough J. B. ; Hong H. Y-P. ; Kafalas J. A. ; Mater. Res. Bull. 1976, 11, 203.
- [33] Verissimo C. ; Garrido F. M. S. ; Alves O. L. ; Iglesias J. E. ; Rojo J. M. ; Solid State Ionics. 1997, 100, 127.
- [34] Delma C. ; Voila J. C. ; Olazcuaga R. ; Le Flem G. ; Hagenmuller P. ; Mater. Res. Bull. 1997, 32-1, 15.
- [35] Maldanodo Manso P. ; Losilla E. R. ; Martinez-Laru M. ; Aranda M. A. G. ; Chem Mater. 2003, 15, 1879.
- [36] Hasegawa Y. ; Imanaka N. ; J. Alloys and Comp. 2005, 408-412, 661.
- [37] Imanaka N. ; Itaya M. ; Veda T. ; Adachi G. ; Solid State Ionics.. 2002, 154-155, 319.
- [38] Köhler H. ; Schultz H. ; Melnikov O. ; Mater. Res. Bull. 1983, 18, 1143.
- [39] Wuens B. ; Schioler L. J. ; Prince E. ; "Proceeding of the conference on High temperature Solid Oxide Electrolytes, August 16-17 , 1983"; Cations Conductors; 1983, 2, 55.
- [40] Köhler H. ; Schultz H. ; Mater. Res. Bull. 1985, 20, 1461.
- [41] Boilot J. P. ; Collin G. ; Colombari P. ; J. Solid State Chem.1988, 73, 160.
- [42] Mazza D. ; J. Solid State Chem.2001, 156,154.
- [43] Aatiq A. ; Ménétrier M. ; El Jazouli A. ; Delma C. ; Solid State Ionics.2002, 150, 391.

- [44] Cushing B. L. ; Goodeough J. B. ; J. Solid State Chem.2001, 162, 176.
- [45] Masquelier C. ; Padhi A. K. ; Goodeough J. B. ; J. Solid State Chem. 1998, 135,228.
- [46] Brussereau L. ; Olazcuaga R. ; Delma C. ; Le Flem G. ; J. Alloys and Comp. 1992, 188, 110.
- [47] Boireau A. ; Olazcuaga R. ; Delma C. ; Le Flem G. ; Solid State Ionics.1993, 63-65, 484.
- [48] Tillement O. ; Angenault J. ; Couturier J. C. ; Quarton M. ; Solid State Ionics. 1991, 44, 299.
- [49] Aatiq A. ; Delma C. ; El Jazouli A. ; J. Solid State Chem. 2001, 158, 169.
- [50] Boilot J. P. ; Salanie J. P. ; Mater. Res. Bull. 1979, 14, 1469.
- [51] Alamo J. ; Roy R. ; Comm Amer. Cer. Soc. 1984, 67, C78.
- [52] Woodcock D. A. ; Lightfoot P. ; Ritter C. ; Chem. Com. 1998, 107.
- [53] Pet'Kov V. I. ; Orlova A. I. ; Inorg Mater. 2003, 39, 1013.
- [54] Pet'Kov V. I. ; Orlova A. I. ; Kasantsev G. N. ; J. Thermal. Anal. Calorim. 2001, 66, 623.
- [55] Woodcock D. A. ; Lightfoot P. ; J. Mater. Chem. 1999, 9, 2907.
- [56] Catti M. ; Comotti A. ; Di Blas S. ; Chem. Mater. 2003, 15, 1628.
- [57] Brochu R. ; Loüer M. ; Alami M. ; Mater. Res. Bull. 1997, 32, 113.
- [58] Govindan Kutty K. V. ; Asuvathraman R. ; Sridharan R. ; J. Mater. Sci. 1998, 33, 4007.
- [59] Limaye S. Y.; Agrawal D. K. ; Roy R. ; Mehrotra R. ; J. Mater. Sci. 1991, 26, 93.
- [60] Oota T.; Yamai I. ; J. Am. Ceram. Soc. 1986, 69, 1.

Chapitre II

Elaboration et Technique de Caractérisation

Elaboration et Technique de caractérisation

Ce chapitre présente la méthode d'élaboration et les techniques de utilisées au cours de ce travail :

Les différentes étapes de synthèse, la technique de la diffraction des rayons X sur poudres pour la caractérisation structurale, et les logiciels utilisés.

II.1. Synthèse

L'intérêt porté aux propriétés des solides a entraîné de développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé dans la synthèse de nos échantillons.

Dans la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse des composés NASICON. La voie solide-solide classique à haute température est la plus couramment utilisée pour la synthèse de poudres cristallisées des composés NASICON.

II.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide (voie sèche)

Nous avons opté pour l'utilisation de la méthode céramique (voie sèche) qui consiste à chauffer le mélange de deux ou plusieurs solides pour faire réagir et former le produit désiré. En général, les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et la réaction s'effectue à l'état solide. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Il est donc important que les matériaux de départ soient broyés pour réduire la taille des particules et avoir la surface de contact maximum pour la diffusion des réactifs.

Les étapes de la synthèse par voie solide sont représentées sur la figure II. 1.

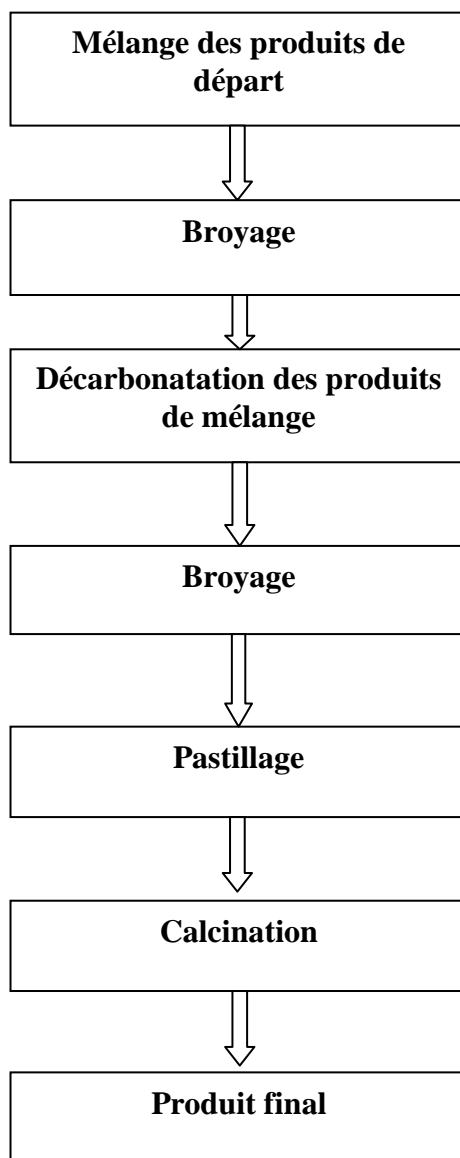


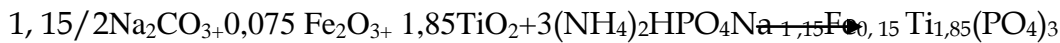
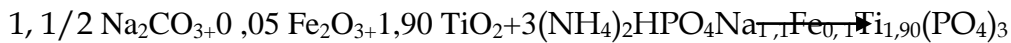
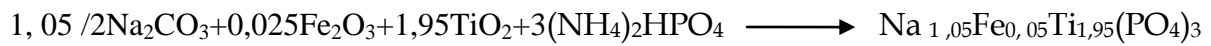
Figure II.1. Différentes étapes de synthèse par réaction à l'état solide.

II-1-2-Préparation des échantillons

Dans notre travail, la synthèse des échantillons a été effectuée par la réaction à l'état solide à haute température. En premier lieu, nous commençons par un calcul des masses de départ des différents éléments. En second lieu, nous présentons les étapes et les conditions d'élaboration.

III.1.2.1.Calcul théoriques des masses

Les réactions globales des échantillons:



Exemple de calcul :

Pour $x=0.05$

Les masses molaires des oxydes :

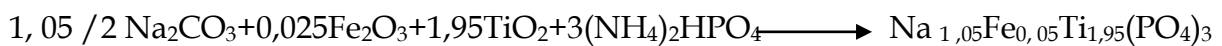
$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{g/mol} ;$$

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{g/mol} ;$$

$$M(\text{TiO}_2) = 79,866 \text{g/mol} ;$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 130,9698 \text{g/mol} .$$

Prenons la réaction suivante : pour $x=0.05$



$$M(\text{Na}_{1,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{1,95}(\text{PO}_4)_3) = M_t = 405,1863 \text{g/mol}$$

$$M_{\text{Total}} \longrightarrow 1 \text{ mole}$$

$$2 \text{g} \longrightarrow n_{\text{Total}}$$

$$n_{\text{Total}} = (2 \cdot 1) / M_{\text{Total}} = (2 \cdot 1) / 405.1863 = 4.936 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$

La quantité de matière de chaque oxyde est :

- $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.05 / 2 (4.936 \cdot 10^{-3}) = 2.5914 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$
- $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.025 (4.936 \cdot 10^{-3}) = 1.234 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$
- $n(\text{TiO}_2) = 1.95 (4.936 \cdot 10^{-3}) = 7.8482 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$
- $n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 3 (4.936 \cdot 10^{-3}) = 1.48 \cdot 10^{-2} \text{ mole.}$

La masse de chaque oxyde est:

$$n = m / M ; \text{ donc : } m = n \cdot M ; \text{ tel que :}$$

n : le nombre de mole ;

m: la masse de l'oxyde. ;

M : la masse molaire de chaque oxyde.

Donc, les masses sont :

- $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2.5914 \cdot 10^{-3} (105,989) = 0.2746 \text{ g.}$
- $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.234 \cdot 10^{-4} (159,69) = 1.9705 \cdot 10^{-2} \text{ g.}$
- $m(\text{TiO}_2) = 7.8482 \cdot 10^{-3} (79,866) = 0.6268 \text{ g.}$
- $m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 1.48 \cdot 10^{-2} (130,9698) = 1.9383 \text{ g.}$

Tableau II: 1.Quantités des composés de départ utilisées dans l'élaboration.

X	Formule de la phase (g/mol)	Masse totale (g/mol)	Masse de Na ₂ CO ₃ (g)	Masse de Fe ₂ O ₃ (g)	Masse de TiO ₂ (g)	Masse de (NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)
0.05	Na _{1.05} Fe _{0.05} Ti _{1.95} (PO ₄) ₃	405.1863	0.2746	0.019705	0.6268	1.9383
0.1	Na _{1.1} Fe _{0.1} Ti _{1.9} (PO ₄) ₃	406.7351	0,2866	0,0392	0,7462	1,9320
0.15	Na _{1.15} Fe _{0.15} Ti _{1.85} (PO ₄) ₃	408.2811	0,2985	0,0587	0,7238	1,9247

III.1.2.2.Préparation des phases substituées

Les produits de départ suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction sont mélangées et broyées manuellement à sec dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Afin de décomposer les carbonates, une première étape de recuit est effectuée dans un creuset en alumine A500 °C pendant 8 heures.



Figure II.3.Mortier en agate.



Figure II.2.Balance de précision.

La poudre obtenue est ensuite pastillée, dans un moule de 13 mm de diamètre sous une pression d'environ 10 tonnes. La température du second recuit entre 1000°C et 1200°C dépend de la composition de la phase.



Figure II.4.Pastilleuse de laboratoire.



Figure II.5.Les échantillons sous formes de pastilles.

Les étapes d'élaboration des échantillons avec les conditions opérationnelles sont résumées dans l'organigramme suivant :

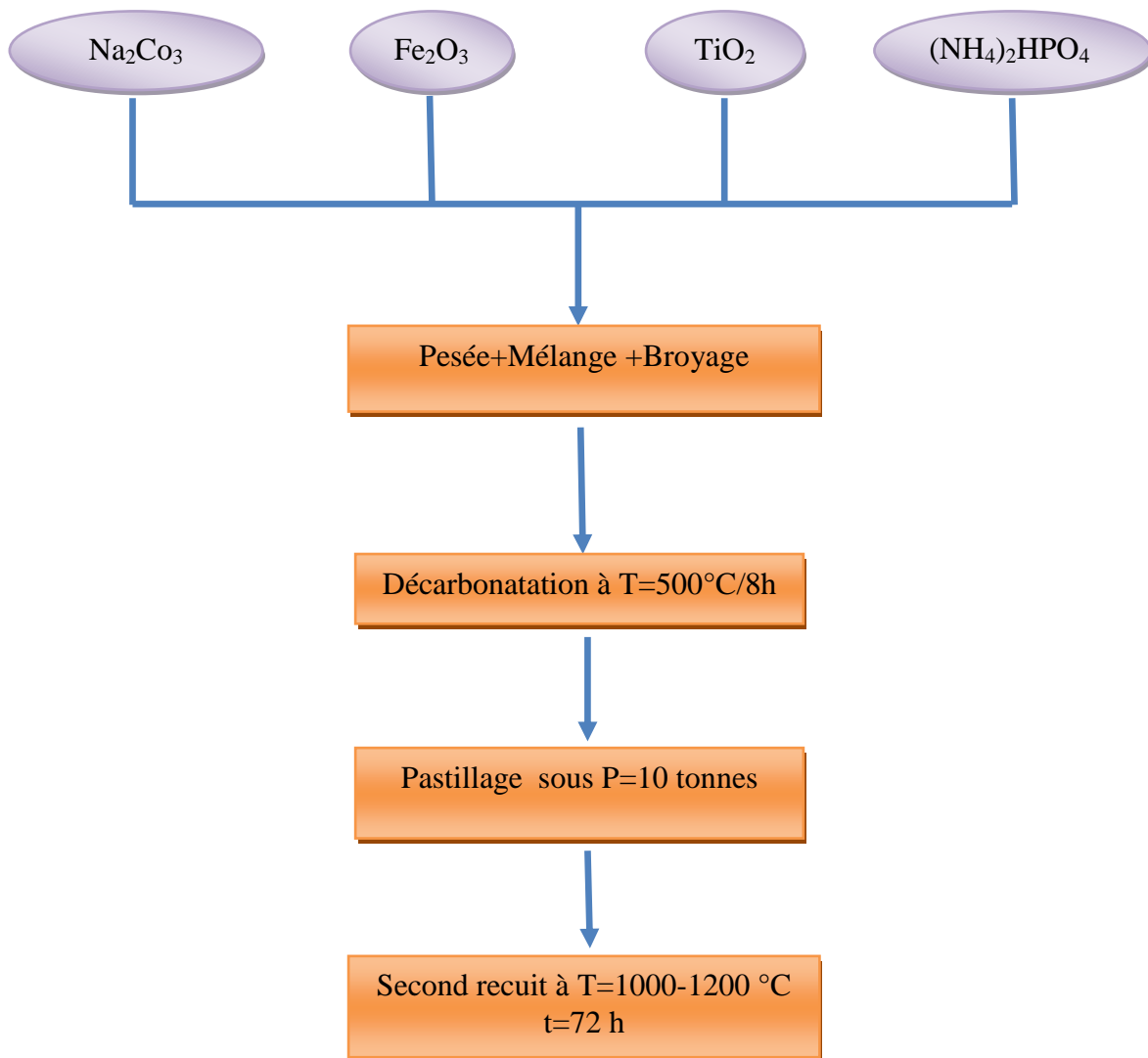


Figure II.6. L'organigramme des étapes de préparation des échantillons.

II.2. Technique de caractérisation (diffraction des rayons X sur poudres)

Pour la caractérisation des échantillons préparés, nous avons utilisés la technique de diffraction des rayons X (DRX).

II.2.1. Principe de la méthode

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

La méthode de diffraction X sur poudre a été inventée par **P.DEBYE** et **P. SCHERRER**. Elle consiste en l'étude de diffraction des rayons par solides cristallisés à l'état de micro cristaux ou poudre, cette méthode permet de caractériser des matériaux étudiés qualitativement par :

- a- Détermination de la structure de la phase (s) contenue dans la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données ou déduire d'un modèle original proposé. On pourra affiner avec une bonne précision les paramètres cristallins et les positions atomiques dans un certain nombre de cas.
- b- Détection de la présence d'impuretés.
- c- Test de la cristallinité des matériaux.

Dans la méthode poudre on utilise un rayonnement Monochromatique, ce rayonnement sur un échantillon composé d'un grand nombre de micro cristaux de tailles de l'ordre de 0.01 à 0.001 mm. Pour chaque plan réticulaire (hkl) il se trouve forcément dans l'échantillon des micro cristaux en position de réflexion, alors ils donnent des faisceaux diffractés déviés de 2θ par rapport aux faisceaux primaires.

L'ensemble de ces faisceaux réfléchis forme une ouverture 2θ tels que l'angle θ est défini par la relation de **BRAGG** :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

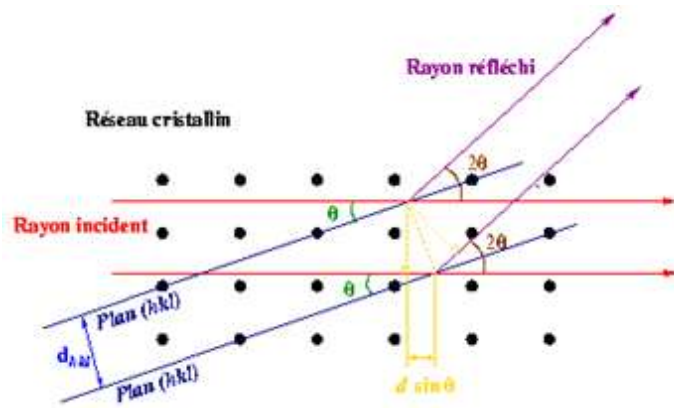


Figure II.7 .Géométrie Bragg- Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [4].

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [4]: chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

II.2.2. Appareil utilisé

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advance Bruker AXS .Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K_{\alpha 1}(\lambda_1=1.54056 \text{ \AA})$ et $K_{\alpha 2}(\lambda_2=1.54439 \text{ \AA})$, elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement K_{β} .



Figure II.8. Diffractomètre sur poudre.

II.2.3. Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X , on procède comme suit :

- On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF [5].
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld.

II.2.4. Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld [6], repose entièrement sur une hypothèse structurale de départ, le principe de la méthode consiste à comparer le diffractogramme observé avec celui calculé en utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. Le formalisme de Rietveld permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes dans la cellule élémentaire, les taux d'occupations des différents atomes et les facteurs thermiques.

La préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention de résultats de bonne qualité, il faut alors prendre quelques précautions à savoir :

- Avoir un produit monophasé et en quantité suffisante.
- La taille des cristallites doit être faible et homogène pour ceci, on utilise des tamis.
- La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles en utilisant un porte échantillon à remplissage latéral.

Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld, divers logiciels ont été développés. Parmi les plus utilisés actuellement on peut citer : GSAS [7], FullProf [8], Rietan [9] et Rietica[10].

Dans notre travail, connaissant d'abord les paramètres de maille approximatifs, l'affinement du profil est réalisé avec le programme TOPAS [11], qui permet d'affiner :

- La position des raies.
- La largeur à mi-hauteur FWHM.
- La forme des raies (Pseudo-Voigt).
- Le paramètre d'asymétrie.
- Le bruit de fond.

Une fois ces paramètres sont précisément déterminés, on affine selon les étapes suivantes:

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage zéro.
- Paramètre de maille.
- Positions atomiques.
- Paramètres de fonction de profil et asymétrie.
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.
- Taux d'occupation atomique

Dans la méthode Rietveld on cherche à minimiser la quantité " $\sum W_i(y_{iobs} - y_{ical})$ ", où :

y_{iobs} : intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$,

y_{ical} : intensité calculée pour un angle de diffraction $2\theta_i$,

W_i : poids statistique de chaque mesure.

Dans ce but, on peut définir des critères d'affinement (ou facteurs de confiance) qui rendent compte de la qualité de l'affinement [12].

$R_F = \frac{\sum (I_k('obs'))^{1/2} - (I_k(calc))^{1/2} }{\sum (I_k('obs'))^{1/2}}$	R-facteur de structure
$R_B = \frac{\sum I_k('obs') - I_k(calc) }{\sum I_k('obs')}$	R-Bragg
$R_p = \frac{\sum y_i(obs) - y_i(calc) }{\sum y_i(obs)}$	R-profil
$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$	R-profil pondéré
$S = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$	GoF
$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_{0i} \right]^{1/2}$	

N et P représentent respectivement le nombre de points utilisés dans l'affinement et le nombre de paramètres affinés. Du point de vue purement mathématique, la valeur Rwp est la plus significative puisqu'elle contient au numérateur le résidu qui est minimalisé. C'est aussi l'expression qui exprime le mieux l'évolution de l'affinement.

II. 3. Les logiciels utilisés

L'étude des spectres et leur interprétation a nécessité l'utilisation de plusieurs logiciels (celref, Winploter, et la base de donnée PDF2).

II.3.1. Logiciel winploter

Ce dernier est utilisé pour déterminer les positions des pics du spectre ainsi que leurs intensités intégrées, après une conversion de ces spectres du format RAW vers DAT.

La recherche des phases consiste à sélectionner par l'ensemble de ces pics, ceux ayant les intensités les plus fortes pour l'identification de (ou des) phase (s) présentent dans les échantillons. Ensuite on utilise la base de données (JCPD) pour faire la comparaison.

II.3.2. Logiciel celref

Ce logiciel est utilisé pour faire l'affinement des paramètres cristallin des phases à partir des valeurs initiales pris généralement de la phase originale, la comparaison avec les réflexions mesurées permet de converger après quelques cycles vers le paramètre cristallin de la phase étudiée.

La qualité du calcul et sa précision sont constatés dans les erreurs sur les paramètres cristallins et les écarts entre les données mesurées et calculées.

II.3.3. Base de données PDF2

L'identification des phases dans un échantillon consiste à faire une comparaison entre les positions des pics (données en 2θ ou par conversion en d) et leurs intensités relatives avec celles de la base de données PDF

Plusieurs critères peuvent être utilisés dans cette recherche, en particulier concernant l'intensité des pics et la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

L'identification peut se faire successivement pour plusieurs phases et ne se termine que lorsque tous les pics sont indexés (nature de la phase et indices de Miller Correspondants).

References bibliographiques:

- [1] Carrasco. M. P; Guilem.M. C. and Alamo. J; Mat. Res. Bull. 1992, 603-610, 27.
- [2] Rodrigo .J.L. and Alamo. J; Mat. Res. Bull. 1991, 475-480, 26.
- [3] Benabbas .A. Provost .J;Borel.M.M;Leclaire.A and Raveau.B. Chem. Matter. 1993, 5, 1143
- [4]Eberhart.J. P. Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons, 1991.
- [5] Altermatt.U. D and Brown I. D.ActaCryst. 1987, A34.
- [7] Larson. A.C and Von Dreele.R.B; GSAS (General Structure Analysis System) Program, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748.
- [8] Rodriguez-Carvajal. J; Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Galy Ed. J.; Toulouse, France, 1990,127.
- [9] Izumi .F; Nippon Kessho Gakkai Shi. ; 1985, 27, 23.
- [10] Hunter. B; “Rietica a visual Rietveld program”, International Union of rystallography Commission on Powder Diffraction Newsletter, 1998, 20.
- [11] Coelho.A. A; J. Appl. Cryst. 2000, 33, 899.
- [12] Young .R. A; “The Rietveld Method”, IUCr-Oxford University Press, Young ed R. A.; 1996.

Chapitre III

Résultats et discussion

Résultats et discussion

Ce chapitre est entièrement consacré à l'étude de la phase $Na_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

L'étude Structurale et les résultats obtenus ont été réalisés à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudres.

III.1. Etude structurales : la diffraction des rayons X(DRX)

III.1.1.Résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X(DRX)

Les diffractogrammes des échantillons de compositions $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $x=0 ; 0,05 ; 0,1$ et $0,15$ sont représentés à la figure III .1. Ils ont été enregistrés avec un diffractomètre Brucker D8 Advanced puis traités avec le logiciel CELREF.

Les spectres des échantillons sont sous format. raw, une conversion vers le format. dat est nécessaire pour adopter ce fichier au logiciel winploter qui nous permet de déterminer les positions des pics des spectres ainsi que leur intensité intégrée.

La recherche des phases consiste à sélectionner les pics ayant les plus fortes intensités pour les comparer avec la banque de données [Fiche (PCPDFWIN)(13 - 0082)].

L'affinement des paramètres de maille ce fait avec le logiciel CELREF.

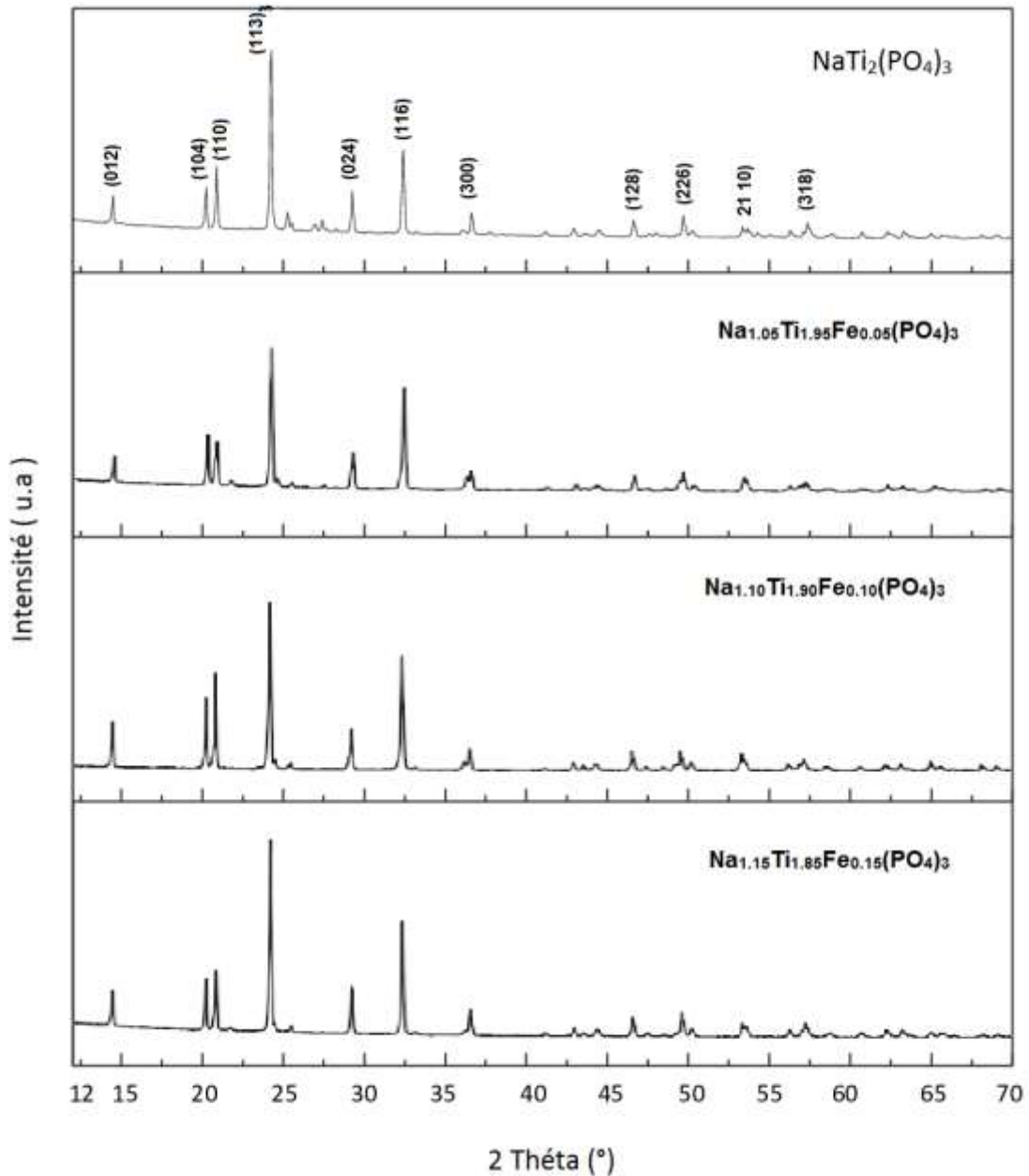


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ en fonction de la substitution X (avec $x = 0 ; 0,05 ; 0,1$ et $0,15$).

L'analyse des diffractogrammes indique que tous les composés cristallisent dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace $R-3c$, en accord avec la phase originale.

III.1.2. Affinement des résultats de DRX :

L'affinement est réalisé étape par étape afin d'éviter les divergences de l'affinement pour donner une mauvaise indexation des pics.

Les diagrammes de DRX (figures III.1) indiquent l'aspect des phases substituées $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ de structure rhomboédrique, groupe d'espace R-3 C confirmées par l'affinement à l'aide de logiciel Celref .

a-Première phase

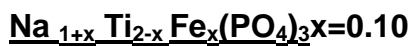
Valeurs finales

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
8.500	8.500	21.765	90.00	90.00	120.00	1572.52

Sigma 0.005 **SG** : R-3c

H	K	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	Difference
0	1	2	14.539	14.538	0,001
1	0	4	20.295	20.293	0,002
1	1	0	20.936	20.935	0,001
1	1	3	24.301	24.293	0,008
0	2	4	29.322	29.317	0,005
1	1	6	32.448	32.452	- 0,004
3	0	0	36.679	36.682	- 0,003
1	2	8	46.712	46.708	0,004
2	2	6	49.778	49.773	0,005
2	1	10	53.444	53.446	- 0,002
3	1	8	56.380	56.379	0.001

Tableau.III.1.Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé $\text{Na}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$.

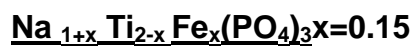
b-Deuxième phase

Valeurs finales

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
8.520	8.520	21.761	90.00	90.00	120.00	1579.64
Sigma 0.007	SG : R-3c					

Tableau.III.2.Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé
Na_{1.1} Fe_{0.1} Ti_{1.9} 0.1(PO₄)₃.

H	K	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	Différence
0	1	2	14.544	14.538	0,006
1	0	4	20.294	20.293	0,001
1	1	0	20.939	20.935	0,004
1	1	3	24.296	24.293	0,003
0	2	4	29.324	29.317	0,007
1	1	6	32.449	32.452	- 0,003
3	0	0	36.681	36.682	- 0,001
1	2	8	46.710	46.708	0,002
2	2	6	49.779	49.773	0,006
2	1	10	53.442	53.446	- 0,004
3	1	8	56.382	56.379	0.003

c-Troisième phase

Valeurs finales

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
8.560	8.560	21.758	90.00	90.00	120.00	1594.28
Sigma 0.006	SG : R-3c					

Tableau.III.3. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé
 $\text{Na}_{1.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Ti}_{1.85}\text{0.15}(\text{PO}_4)_3$.

H	K	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	Difference
0	1	2	14.540	14.538	0,002
1	0	4	20.297	20.293	0,004
1	1	0	20.936	20.935	0,001
1	1	3	24.298	24.293	0,005
0	2	4	29.321	29.317	0,004
1	1	6	32.450	32.452	- 0,002
3	0	0	36.679	36.682	- 0,003
1	2	8	46.713	46.708	0,005
2	2	6	49.777	49.773	0,004
2	1	10	53.445	53.446	- 0,001
3	1	8	56.385	56.379	0.006

Les résultats d'affinement des paramètres par logiciel Celref sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau.III.4. Récapitulatif de la variation des paramètres de maille et du volume en fonction du taux de substitution.

X	Composé	Volume (Å ³)	a (Å)	c (Å)
0	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	1355.75	8.4800	21.7700
0.05	Na _{1.05} Fe _{0.05} Ti _{1.95} (PO ₄) ₃	1572.52	8.500	21.765
0.10	Na _{1.1} Fe _{0.10} Ti _{1.9} (PO ₄) ₃	1579.64	8.520	21.761
0.15	Na _{1.15} Fe _{0.15} Ti _{1.85} (PO ₄) ₃	1594.28	8.560	21.758

Les données du tableau ci-dessous sont présentées dans les figures III.2, II.3 et III.4.

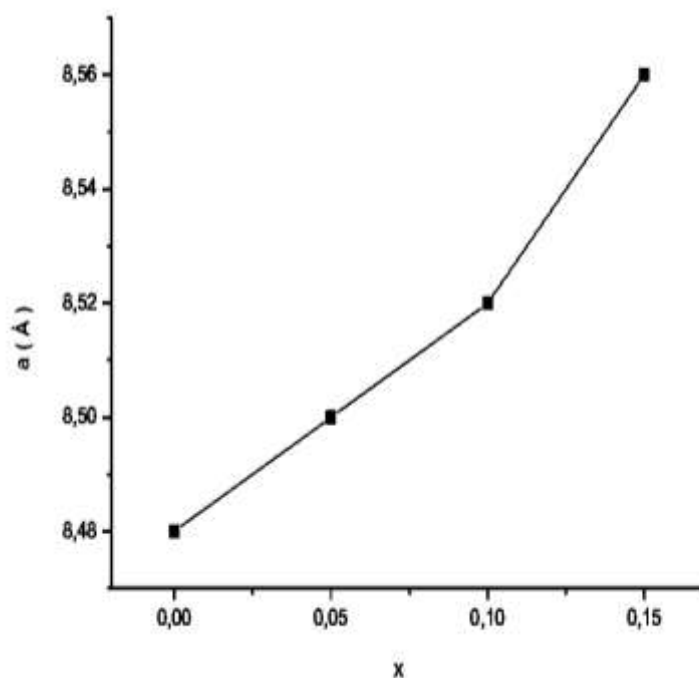


Figure III.2. Variation de paramètre a en fonction du taux de substitution.

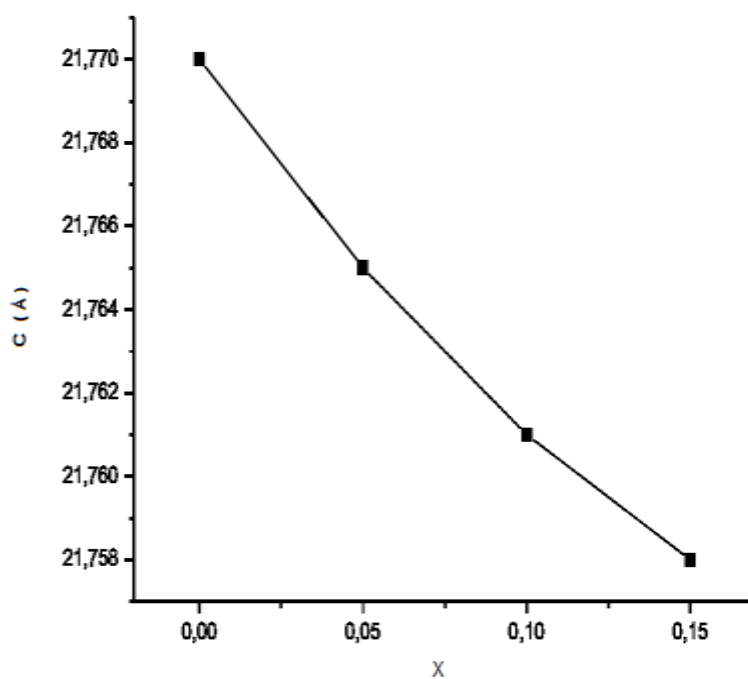


Figure III.3. Variation de paramètre c en fonction du taux de substitution.

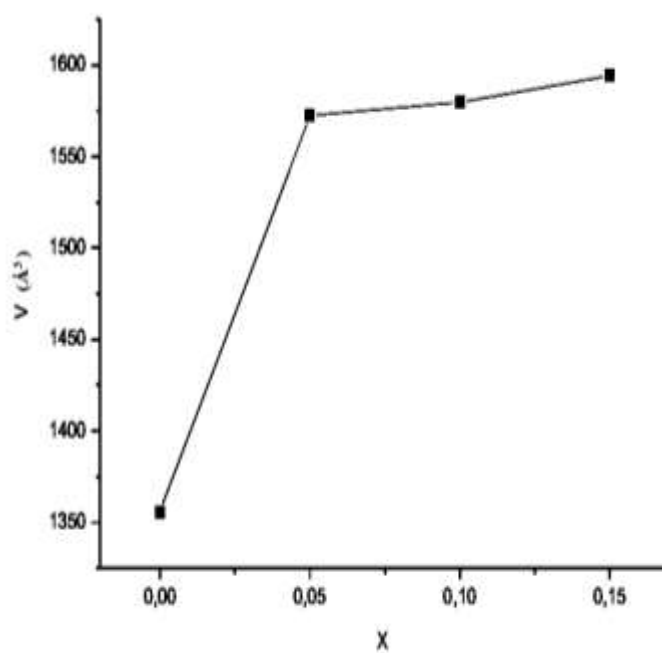


Figure III.4. Variation de volume en fonction du taux de substitution.

III.1.4. Interprétation des résultats :

L'analyse des pics observés, nous permet de constater que la majorité des pics caractéristiques de cette phase sont présents avec des intensités considérables et cela nous confirme après comparaison avec la banque de données (PCPDFWIN)(13 - 0082).

La substitution du Ti par Fe dans le composé $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ provoque une variation des paramètres de maille en fonction de taux de substitution x (0.05 ; 0.1 ; 0.15).

La différence de charge entre Ti^{4+} et Fe^{3+} ainsi que la différence de taille provoquent l'augmentation de paramètre a et la diminution de c pour les taux de substitution ($x=0.05$; 0.1 ; 0.15), ce qui conduit à l'augmentation du volume de la maille.

On peut conclure que la variation de nos paramètres peut s'expliquer par l'effet de charge Fe^{3+} et Ti^{4+} accompagné par l'effet de taille avec une légère variation des rayons ioniques $\text{Fe}^{3+} = (0,645 \text{ \AA})$ et $\text{Ti}^{4+} = (0,605 \text{ \AA})$ de coordinance 6.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons fait l'élaboration et la caractérisation de la structure Nasicon $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x=0, 0,05, 0,1, 0,15$) dans le but d'étudier l'influence des du taux de substitution du Fe^{3+} sur les propriétés structurales de ce composé. L'élaboration a été réalisée par la méthode usuelle de la réaction à l'état solide.

Les échantillons obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X sur poudres. Après comparaison avec la banque de données (fiche PCPDFWIN ;12-0082), les résultats de la DRX montrent que toutes les phases présentent des pics caractéristiques de la phase originale avec des intensités considérables et cristallisent dans le système rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}C$.

L'affinement des paramètres de maille a été réalisée par le logiciel CELREF et montre une augmentation du paramètre a en fonction du taux de substitution de qui peut être expliquer par un effet de taille (différence du rayon ionique de $\text{Fe}^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$ par rapport à $\text{Ti}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}$) et un effet de charge. La répulsion électrostatique entre les métaux de transition qui diminue en fonction de x et qui réduit le paramètre c .

L'augmentation du volume fait élargir les tunnels, ce qui facilite la migration des cations Na^+ au sein de la structure.

En perspective, nous proposons d'effectuer des mesures de conductivité ionique, pour voir l'effet de la substitution sur la taille des tunnels et la mobilité des cations au sein de ces composés.

N.B

Vue la conjoncture que traverse notre pays, à l'instar, d'ailleurs du reste du monde (pandémie de covid-19, oblige) et ce, depuis mi-mars de cette année, imposant un confinement général et l'arrêt de toutes les activités universitaires, Il ne nous a pas été possible de mener à terme cette étude, laissant un sentiment d'inachevé et des...regrets.

Dans le dernier chapitre qui consiste en la caractérisation de nos échantillons, pour pouvoir mieux comprendre la structure et particulièrement celle du composé $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, objet de notre étude, nous nous sommes contenté que des étapes de synthèse et d'élaboration de nos échantillons et de l'opération de caractérisations structurales par diffraction de rayons X. La microscopie électronique à balayage (MEB), et mesure de la conductivité électrique n'ont pu être mené et ce, pour les raisons citées ci-dessus.

Nous déplorons sincèrement ce contretemps et nous nous excusons auprès des honorables membres du jury et du lecteur.

Annexe

Name and formula

Reference code: 98-008-0426

Compound name: Sodium Ditungstium Tris(phosphate)
Common name: Sodium Ditungstium Tris(phosphate)

Chemical formula: $\text{Na}_1\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Ti}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: R -3 c
Space group number: 167

a (Å): 8,4800
b (Å): 8,4800
c (Å): 21,7700
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 2,97
Volume of cell (10⁶ pm³): 1355,75
Z: 6,00

RIR: 2,55

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 13/05/1997
Modification Date: 30/11/1999
Original ICSD space group: R3-CH. Displacement factors specified as Uij, but entered as Bij. X-ray diffraction (powder)
Structure type: NaZr2(PO4)3. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 33-1296
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-085-2265
Structure type: NaZr2(PO4)3
Recording date: 5/13/1997
Modification date: 11/30/1999
ANX formula: AB2C3X12
Z: 6
Calculated density: 2.97
R value: 0.036
Pearson code: hR36
Wyckoff code: f2 e c b
PDF code: 00-033-1296
Publication title: Crystal structures of nonstoichiometric sodium ditungstium triphosphates
ICSD collection code: 80426
Structure: NaZr2(PO4)3
Chemical Name: Sodium Ditungstium Tris(phosphate)
Second Chemical Formula: Na Ti2 (P O4)3

References

Structure: Nishizawa, H.;Shimanouchi-Futagami, R., *Kochi Daigaku Rigakubu Kiyo, Kagaku (Memoirs of Faculty of Science, Kochi University, Ser. C)*, **16**, 13 - 17, (1995)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	6,08788	14,538	12,2
2	1	0	4	4,37263	20,293	23,4
3	1	1	0	4,24000	20,935	32,8
4	1	1	3	3,66090	24,293	100,0
5	0	0	6	3,62833	24,514	2,3
6	2	0	2	3,47931	25,582	3,8
7	0	2	4	3,04394	29,317	24,1
8	1	1	6	2,75675	32,452	43,2
9	2	1	1	2,75344	32,492	15,1
10	1	2	2	2,68966	33,284	1,6
11	0	1	8	2,55170	35,141	0,3
12	2	1	4	2,47271	36,302	1,8
13	3	0	0	2,44796	36,682	7,9
14	1	2	5	2,34056	38,429	0,0
15	2	0	8	2,18631	41,260	2,1
16	2	2	0	2,12000	42,612	0,1
17	1	1	9	2,10103	43,016	5,7
18	1	0	10	2,08722	43,315	0,1
19	2	1	7	2,07087	43,674	2,2
20	2	2	3	2,03494	44,486	3,0
21	0	3	6	2,02929	44,617	1,9
22	1	3	1	2,02797	44,647	0,4
23	3	1	2	2,00208	45,256	0,5
24	1	2	8	1,94319	46,708	13,5
25	1	3	4	1,90762	47,632	2,1
26	0	2	10	1,87262	48,579	1,3
27	3	1	5	1,84493	49,356	1,7
28	2	2	6	1,83045	49,773	15,2
29	0	0	12	1,81417	50,251	3,7
30	0	4	2	1,81040	50,363	3,0
31	4	0	4	1,73966	52,564	0,6
32	2	1	10	1,71299	53,446	6,9
33	1	3	7	1,70392	53,754	5,6
34	3	2	1	1,67978	54,590	0,5
35	1	1	12	1,66791	55,011	0,2
36	2	3	2	1,66498	55,116	0,7
37	3	1	8	1,63064	56,379	6,0
38	1	2	11	1,61143	57,113	0,0
39	3	2	4	1,60945	57,189	3,5
40	1	4	0	1,60257	57,458	5,8
41	2	2	9	1,59433	57,783	1,1
42	2	3	5	1,57127	58,713	2,0
43	4	1	3	1,56486	58,977	2,9
44	0	4	0	1,52197	60,812	3,4
45	0	1	14	1,52127	60,842	1,3
46	1	3	10	1,48734	62,383	4,8
47	3	2	7	1,48139	62,662	1,4
48	1	4	6	1,46595	63,399	3,5
49	0	3	12	1,45754	63,807	1,1
50	5	0	2	1,45559	63,903	0,0

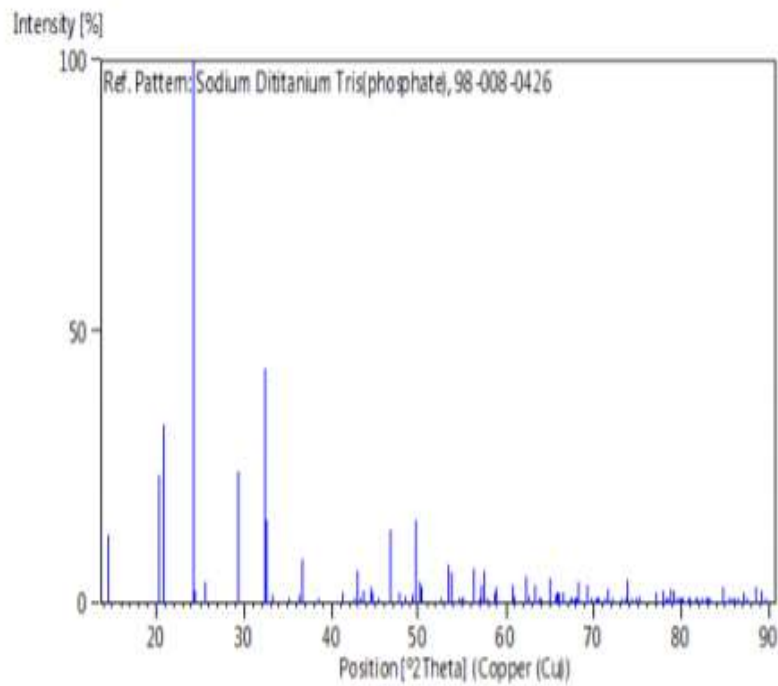
51	2	1	13	1,43388	64,989	0,0
52	2	3	8	1,43248	65,060	0,9
53	2	0	14	1,43190	65,089	4,4
54	3	1	11	1,41940	65,734	1,6
55	0	5	4	1,41805	65,805	1,9
56	3	3	0	1,41333	66,053	2,0
57	4	0	10	1,40350	66,575	1,9
58	3	3	3	1,38727	67,458	0,7
59	2	4	1	1,38505	67,580	0,1
60	2	2	12	1,37837	67,952	0,6
61	4	2	2	1,37672	68,045	0,1
62	1	1	15	1,37312	68,248	3,8
63	1	2	14	1,35662	69,195	3,3
64	2	4	4	1,34483	69,890	0,7
65	1	0	16	1,33786	70,307	0,0
66	4	1	9	1,33597	70,422	0,6
67	3	2	10	1,33240	70,638	0,6
68	4	2	5	1,32231	71,259	0,7
69	3	3	6	1,31695	71,594	0,6
70	5	1	1	1,31659	71,616	2,6
71	1	5	2	1,30942	72,069	0,2
72	1	3	13	1,29355	73,096	0,3
73	5	0	8	1,29252	73,163	0,2
74	2	3	11	1,28289	73,803	0,3
75	5	1	4	1,28189	73,870	4,0
76	0	2	16	1,27585	74,278	0,3
77	2	4	7	1,26739	74,859	0,2
78	1	5	5	1,26235	75,210	1,3
79	4	2	8	1,23635	77,077	0,6
80	3	1	14	1,23598	77,105	2,1
81	0	6	0	1,22398	78,003	2,3
82	2	1	16	1,22174	78,173	0,2
83	3	3	9	1,22030	78,283	0,0
84	0	5	10	1,21758	78,492	0,2
85	5	1	7	1,21430	78,744	2,7
86	0	0	18	1,20944	79,123	2,2
87	4	3	1	1,20548	79,435	0,0
88	4	1	12	1,20106	79,705	0,0
89	3	4	2	1,19997	79,872	0,6
90	2	2	15	1,19758	80,063	0,3
91	3	2	13	1,18772	80,865	0,9
92	1	5	8	1,18692	80,931	0,2
93	0	4	14	1,18659	80,958	0,0
94	4	3	4	1,17060	81,617	0,0
95	2	5	0	1,17596	81,845	0,6
96	2	4	10	1,17028	82,328	0,3
97	3	4	5	1,16343	82,920	0,2
98	1	1	18	1,16305	82,952	0,0
99	1	2	17	1,16280	82,974	1,0
100	2	5	3	1,16082	83,147	0,5
101	0	6	6	1,15977	83,239	0,1
102	2	3	14	1,14269	84,770	2,9
103	4	2	11	1,13631	85,359	0,0
104	1	3	16	1,13141	85,818	0,0
105	5	1	10	1,12810	86,131	0,3
106	4	3	7	1,12549	86,378	0,9
107	5	2	6	1,11868	87,036	2,0
108	1	6	1	1,11845	87,057	0,1
109	3	3	12	1,11493	87,402	0,2
110	6	1	2	1,11405	87,488	0,1

111	3	4	8	1,10359	88,533	3,1
112	1	5	11	1,09758	89,146	2,2
113	1	6	4	1,09695	89,211	0,3
114	4	0	16	1,09316	89,604	0,3

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,19100	0,16400	0,08700	0,5000	1,0000	36f
2	O2	O	0,02500	0,20100	0,19100	0,5000	1,0000	36f
3	P1	P	0,28700	0,00000	0,25000	0,5000	1,0000	18e
4	TI1	Ti	0,00000	0,00000	0,14500	0,5000	1,0000	12c
5	NA1	Na	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	6b

Stick Pattern



Résumé

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la structure de type Nasicon à travers l'élaboration par voie solide du composé $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)$. Le diagramme de DRX de la phase originale $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a été indexé dans le système rhomboédrique de groupe d'espace R-3c. Pour les échantillons substitués, la majorité des pics caractéristiques de cette phase sont présents avec des intensités considérables.

La substitution de Ti par Fe dans la structure $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ engendre une augmentation du paramètre de la maille a qui peut être expliquée par un effet de taille, accompagnée par un effet de charge, grâce à la différence des rayons ionique $\text{Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ et $\text{Ti}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ et une légère diminution du paramètre de maille c due au la répulsion électrostatique entre les métaux de transition.

Mots clés : *Structure Nasicon , Diffraction RX, substitution.*

Abstract

As part of this thesis, we are interested on the one hand in the Nasicon -type structure through the solid synthesis of the compound $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)$

The XRD diagram of the original $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ phase was indexed in the face-centered cubic system of space group R-3c. For the substituted samples, the majority of peaks characteristic of this phase are present with considerable intensities.

The substitution of Ti by Fe in the $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ structure causes an increase in the lattice parameter a which can be explained by a size effect ,accompanied by a charge effect ,due to the difference in ionic radius $\text{Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ et $\text{Ti}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ and a slight decrease in the mesh parameter c due to the electrostatic repulsion between the transition metals.

Keywords: *Nasicon structure, , X Ray diffraction, substitution.*