

THESE

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

Centre de recherche : Centre des Sciences des Matériaux

Structures de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux
(Rabat-Maroc)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue le : 30/03/2019 par :

Mohammed HADOUCHI

Synthèse et étude structurale de nouveaux phosphate et vanadates à structure ouverte : Propriétés électrochimiques et magnétiques

JURY

Lahcen EL AMMARI	PES,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat – Maroc	Président
Abdelilah LAHMAR	IR-HDR,	UFR des Sciences, Université de Picardie Jules Verne – France	Rapporteur
Bouchaib MANOUN	PES,	Faculté des Sciences et Techniques Settat, Université Hassan I – Maroc	Rapporteur
Abdelaziz LAGHZIZIL	PES,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat – Maroc	Rapporteur
Ismael SAADOUNE	PES,	Faculté des Sciences et Techniques Marrakech, Université Cadi Ayyad – Maroc	Examineur
Abderrazzak ASSANI	PES,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat – Maroc	Directeur de Thèse
Mohamed SAADI	PES,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat – Maroc	Co-Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2018-2019

Dédicaces

Au nom du dieu le plus puissant le miséricordieux

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents

À ma sœur et mes frères

À toute ma famille

À tous ceux qui me sont chers

— Remerciements —

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), Centre des Sciences des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction des Professeurs Monsieur Abderrazzak ASSANI et Monsieur Mohamed SAADI. Notant que ce travail de thèse est réalisé par le soutien du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) dans le cadre du Programme de Bourses d'Excellence de Recherche (N° de Bourse : 53UM52016).

Je voudrais tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Abderrazzak ASSANI, Professeur à la faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, de m'avoir accueilli dans sa structure de recherche, pour l'encadrement, les conseils, et les encouragements, tout au long de ce travail de thèse. Bien au-delà de mes remerciements, Je lui adresse vivement toute ma reconnaissance pour son soutien et sa confiance.

Je tiens aussi à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur Mohamed SAADI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, d'avoir co-dirigé ce travail avec beaucoup de persévérance. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité et son enthousiasme tout au long de ce travail.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait, Monsieur Lahcen El AMMARI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et je lui adresse mes sincères remerciements pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience, son encouragement constant et ses précieux conseils tout au long de ma thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Abdelilah LAHMAR, Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de Picardie Jules Verne (France), d'avoir accepté de rapporter mes travaux de recherche et de faire partie du Jury de ma thèse. Je voudrais également lui exprimer ma profonde gratitude pour son indéfectible soutien et pour sa fructueuse collaboration durant la préparation de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Bouchaib MANOUN, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques Settat, Université Hassan 1^{er}, qui me fait un grand honneur de vouloir accepter de rapporter les travaux de cette thèse et d'être membre du jury.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Abdelaziz LAGHZIZIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur et de faire partie du Jury de ma thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également au professeur Ismael SAADOUNE de la Faculté des Sciences et Techniques Marrakech, Université Cadi Ayyad, non seulement pour l'honneur qu'il me fait de bien examiner ce travail, mais aussi de m'avoir invité à son laboratoire pour réaliser les tests de batteries, qui m'ont beaucoup aidés à avancer dans mes travaux de thèse.

Un grand merci également au Professeur Mohammed SAJIEDDINE de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, pour les mesures par spectroscopie Mössbauer.

Je voudrais aussi en profiter pour remercier profondément le Professeur Yakov KOPELEVICH de Instituto de Física "Gleb Wataghin" Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, de m'avoir donné l'opportunité de bénéficier de ses compétences dans le domaine du magnétisme.

Mes remerciements également vont à mes amis et camarades du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, Saïd, Elhassan, Alami, Ghaleb, Jamal, Adam, Wafae et Nourelhouda pour leurs aides et leurs soutiens.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements mes amis, Habib, Walid, Hamza, Abdelfattah, Mohammed, Ayoub et Abdellah pour leurs amitiés et leurs soutiens durant ces longues années.

Je tiens à remercier chaleureusement mes amis du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à Amiens (France), Akram, Jamal et Saïd pour leur grande gentillesse et pour les moments inoubliables qu'on avait passé.

Je remercie également tous les membres du Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement de la Faculté des Sciences et Techniques Marrakech, Abdelhaq, Ilyasse, Mohammed, Siham, Hasna, Noha, Samira et Ayoub pour leur grande gentillesse.

En fin, je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse, l'étude structurale et l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux phosphate et vanadates à base de métaux de transition.

Un nouveau phosphate, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, de type Alluaudite, a été synthétisé sous forme pulvérulente. Sa structure cristalline a été affinée à partir de la diffraction de rayons X (DRX) sur poudre. Ce phosphate a été également caractérisé par microscopie électronique à balayage et par spectroscopies Raman et Infrarouge. L'étude des propriétés magnétiques de ce phosphate a révélé un comportement antiferromagnétique. Les tests électrochimiques ont confirmé que $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, utilisé comme anode pour une batterie Na-ion, a subi une réaction de type conversion. La capacité atteinte lors de la première décharge à 0,02 V est de 562 mAh g^{-1} .

Deux nouveaux vanadates de type Alluaudite, $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Na, Ag), ont été synthétisés sous forme de monocristaux et leurs structures cristallines ont été résolues à partir de la DRX sur monocristal. Leur forme polycristalline a été caractérisée par MEB, DRX, spectroscopie Mössbauer et spectroscopies Raman et Infrarouge. Les mesures magnétiques pour les deux vanadates confirment la dominance des interactions antiferromagnétiques.

La structure cristalline du nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ a été déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal. La poudre de ce vanadate a été synthétisée et caractérisée par DRX et par spectroscopies Raman et Infrarouge. L'investigation magnétique a révélé un comportement magnétique remarquable, à savoir, la présence d'une transition non conventionnelle de type verre de spin en plus de l'antiferromagnétisme.

Mots clés : Phosphate, Vanadate, Diffraction de rayons X, Propriétés magnétiques, Batteries Na-ion, Spectroscopie Mössbauer.

Abstract

This thesis work deals with the synthesis, the structural study and the physico-chemical properties of new transition metals-based phosphate and vanadates.

A new Alluaudite-type phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, was synthesized in powder form. Its crystalline structure has been refined from powder X-ray diffraction (XRD). This phosphate was also characterized by scanning electron microscopy and by Raman and Infrared spectroscopies. The magnetic properties study of this phosphate revealed antiferromagnetic behavior. Electrochemical tests confirmed that $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, used as anode for a Na-ion battery, undergoes a conversion type reaction. The capacity reached during the first discharge at 0.02 V is 562 mAh g^{-1} .

Two new Alluaudite-type vanadates, $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$), were synthesized as single crystals and their crystal structures were resolved from single-crystal XRD. Their polycrystalline form has been characterized by SEM, DRX, Mössbauer spectroscopy and by Raman and Infrared spectroscopies. Magnetic measurements for both vanadates confirm the dominance of antiferromagnetic interactions.

The crystal structure of the new vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ was determined by single crystal X-ray diffraction. The powder of this vanadate was synthesized and characterized by XRD and by Raman and Infrared spectroscopies. Magnetic investigation revealed a remarkable magnetic behavior, namely, the presence of an unconventional spin-glass type transition in addition to antiferromagnetism.

Keywords: Phosphate, Vanadate, X-ray diffraction, Magnetic properties, Na-ion batteries, Mössbauer spectroscopy.

Table des matières

Liste de publications.....	I
Liste de figures.....	II
Liste de tableaux.....	IV
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités et état de l'art	4
I-1 Introduction.....	5
I-2 Généralités sur les phosphates et vanadates à base de métaux de transition	6
I-2-1 Les phosphates de métaux de transition	6
I-2-2 Les vanadates de métaux de transition	7
I-3 Etat de l'art et choix du sujet	7
I-4 La famille Alluaudite, de sa découverte jusqu'à nos jours	8
I-4-1 La découverte du premier phosphate Alluaudite	8
I-4-2 Description structurale du phosphate Alluaudite.....	9
I-4-3 Intérêt de la famille de composés Alluaudite	12
Chapitre II : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques et électrochimiques du nouveau phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	14
II-1 Introduction	15
II-2 Essaies de synthèse des cristaux des phosphates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ (A = Ag et Na)	15
II-3 Synthèse et caractérisation structurale du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	16
II-3-1 Synthèse du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ sous forme polycristalline.....	16
II-3-2 Etude structurale du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ par diffraction de rayon-X sur poudre....	17
II-3-2-1 Affinement de la structure par la méthode de Rietveld	17
II-3-2-2 Description de la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	22
II-3-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	26
II-3-4 Caractérisation par spectroscopies IR et Raman	27
II-4 Propriétés magnétiques du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	29
II-5 Test électrochimique du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ comme anode pour les batteries Na-ion..	32
II-6 Conclusion.....	36
Chapitre III : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques de nouveaux vanadates de type alluaudite $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na)	38
III-1 Introduction.....	39
III-2 Synthèse des cristaux et étude structurale des vanadates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na).....	39
III-2-1 Synthèse des cristaux de vanadates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na)	39
III-2-2 Étude structurale des vanadates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na).....	40
III-2-2-1 Résolution et affinement de la structure des vanadates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na).....	42

III-2-2-2 Description de la structure des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na).....	44
III-3 Synthèse et caractérisations des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A= Ag et Na) sous forme polycristalline	56
III-3-1 Synthèse des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A= Ag et Na) sous forme polycristalline	56
III-3-2 Caractérisation par Diffraction de rayons X sur poudre	56
III-3-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
III-3-4 Caractérisation par spectroscopies Raman et Infrarouge	60
III-3-5 Caractérisation par spectroscopie Mössbauer	62
III-4 Etude des propriétés magnétiques des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na).....	63
III-5 Conclusion	67
Chapitre IV : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques du nouveau vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	69
IV-1 Introduction.....	70
IV-2 Synthèse des cristaux et étude structurale du nouveau vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	70
IV-2-1 Synthèse des cristaux du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	70
IV-2-3 Étude structurale sur monocristal du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	71
IV-2-3-1 Résolution et affinement de la structure cristalline du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	72
IV-2-3-2 Description de la structure du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	74
IV-3 Synthèse et caractérisation du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$ sous forme polycristalline	80
IV-3-1 Synthèse du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$ sous forme polycristalline.....	80
IV-3-2 Caractérisation par diffraction de Rayon-X sur poudre.....	81
IV-3-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	82
IV-3-4 Caractérisation par spectroscopies IR et Raman	83
IV-4 Etude des propriétés magnétiques du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	85
IV-5 Conclusion	90
Conclusion générale et perspectives.....	91
Annexe : Techniques expérimentales.....	94
I-1 Méthodes de synthèse	95
I-1-1 Méthode de synthèse des cristaux	95
I-1-2 Méthode de synthèse de poudres.....	95
I-2 Caractérisation structurale	96
I-2-1 Diffraction des Rayons X sur monocristal	96
I-2-2 Diffraction des Rayons X sur poudre	100
I-2-3 Affinement structural par la méthode de Rietveld.....	102
I-2-3-1 Méthode de Le Bail.....	102
I-2-3-2 Méthode de Rietveld	102
I-2 Caractérisations spectroscopiques et morphologique	104

I-2-1 Spectroscopie Mössbauer	104
I-2-2 Spectroscopie Raman	105
I-2-3 Spectroscopie FT-IR.....	105
I-2-3 Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	106
I-3 Caractérisations électrochimiques	106
I-3-1 Principe de fonctionnement de la batterie rechargeable	106
I-3-1 Test électrochimique	108
I-4 Mesures magnétiques.....	111
Références bibliographiques.....	114

Liste de publications

- ✚ Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; Lahmar, A.; El Marssi, M.; Sajieddine, M.; El Ammari, L. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag or Na) Alluaudite-Type Vanadates. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2018**. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4964-5>.
- ✚ Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; Saadoune, I.; Lahmar, A.; Bouyanfif, H.; El Marssi, M.; El Ammari, L. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Phosphate, $Na_2Co_2Cr(PO_4)_3$. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, 28 (6), 2854–2864. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0956-y>.
- ✚ Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; El Ammari, L. The Alluaudite-Type Crystal Structures of $Na_2(Fe/Co)_2Co(VO_4)_3$ and $Ag_2(Fe/Co)_2Co(VO_4)_3$. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2016**, 72 (7), 1017–1020. <https://doi.org/10.1107/S2056989016009981>.
- ✚ Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; Kopelevich, Y.; Lahmar, A.; Bouyanfif, H.; El Marssi, M.; El Ammari, L. Unconventional Spin-Glass-Like State in $AgCo_2V_3O_{10}$, the Novel Magnetically Frustrated Material, *J. Alloy. Comp.* (revision submitted)

Liste de figures

Figure I-1 Image du minéral Alluaudite de Buranga pegmatite, Gatumba District, Western Province, Rwanda [1].....	9
Figure I-2 Structure tridimensionnelle du phosphate alluaudite de Rwanda $\text{Na}_{0,625}\text{Li}_{0,025}\text{Ca}_{0,125}\text{Mn}_{1,125}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}_{1,975}(\text{PO}_4)_3$	10
Figure I-3 L'environnement des sites X(1) et X(2).....	11
Figure II-1 Protocole expérimental suivi lors de l'exploitation du système $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	16
Figure II-2 Diagrammes de diffraction de rayons-X observé et calculé du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	18
Figure II-3 Environnement des atomes de phosphore P1 et P2 dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	22
Figure II-4 Environnement octaédrique des atomes de Co(1)/Cr(1) et Co(2) dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	23
Figure II-5 Environnement des atomes de sodium Na(1) et Na(2) dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	24
Figure II-6 Représentation du dimère (Co(1)/Cr(1)) ₂ O ₁₀ dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	24
Figure II-7 Succession des octaèdres qui mettent en commun des arêtes construisant des chaînes en zigzag infinies suivant la direction $[10\bar{1}]$	25
Figure II-8 Feuillet parallèle au plan (101) dans le phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	25
Figure II-9 Structure tridimensionnelle du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	26
Figure II-10 Images MEB et spectre EDS de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	27
Figure II-11 Spectres Infrarouge et Raman du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	28
Figure II-12 Variation thermique de χ_M et χ_M^{-1} pour le phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	29
Figure II-13 Variation thermique en courant alternatif AC de la susceptibilité magnétique (χ' : partie réelle et χ'' : partie imaginaire) à différentes fréquences pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	30
Figure II-14 Cycles d'hystérésis à T = 4 K et à T = 70 K pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	31
Figure II-15 type d'interactions possible dans les chaînes du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	32
Figure II-16 Deuxième type d'interactions qui se produisent entre les chaînes du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	32
Figure II-17 Profils de décharge/charge galvanostatiques de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3/\text{NaClO}_4:\text{PC}/\text{Na}$ demi-pile cyclée dans la fenêtre de potentiel de 0,02 à 3V avec un régime de C/5 (10,67 mA g ⁻¹).....	33
Figure II-18 Voltamogramme cyclique pour l'électrode $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ à une vitesse de balayage de 0,02 mV s ⁻¹ entre 0.02 et 3 V.....	34
Figure II-19 Diagrammes de diffraction de rayons X ex-situ mesurés à différents potentiels de décharge et de charge pour les électrodes de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$	36
Figure III-1 Environnement tétraédrique des atomes de Vanadium dans la structure de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	48
Figure III-2 Environnement tétraédrique des atomes de Vanadium dans la structure de $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	48
Figure III-3 Environnement octaédrique du site mixte Co1/Fe1 dans la structure des deux vanadates, (a) $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et (b) $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	49
Figure III-4 Environnement octaédrique des atomes du Co2 dans la structure des deux vanadates, (a) $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et (b) $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	50
Figure III-5 Environnements des atomes d'argent et de sodium dans la structure des deux vanadates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A= Ag et Na).....	51
Figure III-6 Enchaînement des dimères (Co1/Fe1) ₂ O ₁₀ et des octaèdres Co(2)O ₆ , (a) dans le vanadate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et (b) dans le vanadate $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$. (c) Illustration d'une chaîne en zigzag qui se propage suivant la direction $[10\bar{1}]$	52

Figure III-7 (a) Feuillet parallèle au plan (101) dans la structure des deux vanadates, (b) projection du feuillet sur le plan (110)	53
Figure III-8 Structure tridimensionnelle du vanadate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	54
Figure III-9 Structure tridimensionnelle du vanadate $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	54
Figure III-10 Diagrammes de diffraction de Rayons X observé et calculé du vanadate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	57
Figure III-11 Diagrammes de diffraction de Rayons X observé et calculé du vanadate $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	57
Figure III-12 Images MEB et spectre EDS de la poudre du vanadate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	59
Figure III-13 Images MEB et spectre EDS de la poudre du vanadate $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	59
Figure III-14 (a) et (c) Spectres Raman, (b) et (d) spectres Infrarouge. Les spectres en couleur bleu sont du vanadate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et les verts sont pour $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	60
Figure III-15 Spectres Mössbauer à température ambiante des vanadate $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na).....	62
Figure III-16 Susceptibilité magnétique (χ_M) et susceptibilité magnétique inverse (χ_M^{-1}) en fonction de la température (a) pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et (b) pour $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$. La ligne droite rouge représente le fit de la loi de Curie-Weiss	64
Figure III-17 Représentations des chemins des interactions magnétiques (a) dans le vanadate au Na et (b) dans le vanadate au Ag	66
Figure III-18 Représentation des interactions possibles entre les chaînes qui se propagent suivant la direction [001]. Données du vanadate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	67
Figure IV-1 Formation du groupement V_3O_{10} à partir des tétraèdres VO_4 dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	76
Figure IV-2 Environnement octaédrique des atomes de Co1 et Co2 formant un dimère Co_2O_{10}	77
Figure IV-3 Unités tétramériques Co_4O_{18} dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	77
Figure IV-4 Environnement des atomes Ag1 et Ag2 dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	78
Figure IV-5 Formation du ruban infini suivant la direction [010] à partir de la succession d'unités Co_4O_{18} et de groupements V_3O_{10} partageant des sommets.....	78
Figure IV-6 Feuillet parallèle au plan (001) dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	79
Figure IV-7 Projection du feuillet suivant la direction [100]	79
Figure IV-8 Structure tridimensionnelle du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	80
Figure IV-9 Diagrammes de diffraction de rayon-X observé et calculé du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	82
Figure IV-10 Images MEB et spectre EDS de la poudre du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	83
Figure IV-11 (a) Spectre Raman, (b) spectre IR, à température ambiante de la poudre du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	84
Figure IV-12 Susceptibilité magnétique (χ_M) et susceptibilité magnétique inverse (χ_M^{-1}) en fonction de la température pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$. Les flèches correspondent aux températures T_f (H) du verre de spin « spin glass » et Néel T_{N1} (H). La ligne droite rouge correspond à la loi de Curie – Weiss (voir le texte).	86
Figure IV-13 Parties de $\chi_M(T)$ à basse température mesurées dans les régimes ZFC et FCC pour différents champs appliqués.	87
Figure IV-14 Susceptibilité magnétique réversible mesurée pour $H = 25$ kOe et $H = 40$ kOe.	87
Figure IV-15 Diagramme de phase de champ magnétique - température (H-T) construit sur la base de nos résultats expérimentaux; Les points $H(T_f)$ sont obtenus comme indiqué sur la figure IV-12; $H(T_{N1})$ et $H(T_{N2})$ correspondent à deux transitions antiferromagnétiques [voir Figures IV-12 et IV-14; $T_{N2}(H)$ pour $H = 30$ kOe et $H = 40$ kOe ont été localisés dans les minima de $d\chi(T)/dT$ pour $T < T_{N1}(H)$].	88
Figure IV-16 Susceptibilité en courant alternative, la partie réelle χ' et la partie imaginaire χ'' à différentes fréquences pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ avec un champ d'excitation $H_{ac} = 10$ Oe.....	89
Figure IV-17 Hystérésis ferromagnétique $M(H)$ mesurée à $T = 2$ K pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	89

Liste de tableaux

Tableau I-1 Différents sites cristallographiques de type A dans quelques phosphates de type Alluaudite (\square : représente la lacune)	11
Tableau II-1 Résultats de l'investigation des systèmes $A_2O/CoO/Cr_2O_3/P_2O_5$ ($A = Ag$ et Na).....	16
Tableau II-2 Données cristallographiques obtenues par l'affinement de Rietveld du phosphate $Na_2Co_2Cr(PO_4)_3$	19
Tableau II-3 Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents du phosphate $Na_2Co_2Cr(PO_4)_3$	20
Table II-4 Distances interatomiques (Å), angles ($^\circ$), et valence de liaison (VL) dans la structure du phosphate $Na_2Co_2Cr(PO_4)_3$	20
Tableau II-5 Bandes Raman et IR observées pour $Na_2Co_2Cr(PO_4)_3$	28
Tableau III-1 Résultats de l'investigation des systèmes $A_2O/CoO/Fe_2O_3/V_2O_5$ ($A = Li, Na, K, Rb$ et Ag) correspondants au rapport molaire $A : Co : Fe : V = 2 : 2 : 1 : 3$	40
Tableau III-2 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na).....	41
Table III-3 Facteurs de reliabilité du dernier cycle d'affinement structural des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na).....	42
Tableau III-4 Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes ou équivalents des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na) (le symbole * indiquent les atomes Co, Fe et V appartenant au vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	43
Table III-5 facteurs des déplacements atomiques anisotropes dans la structure des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na) (le symbole * indiquent les atomes Co, Fe et V appartenant au vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	44
Table III-6 Principales distances, angles interatomiques et calcul de valence de liaisons (VL) dans la structures des deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na)	45
Tableau III-7 Vanadates appartenant à la famille alluaudite.....	55
Tableau III-8 Paramètres affinés par la méthode de Le Bail pour les deux vanadates.....	58
Tableau III-9 Bandes Raman et IR observées pour les deux vanadates.....	61
Tableau III-10 Paramètres Mössbauer pour les deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na)	63
Tableau IV-1 Résultats de l'exploration du système $A_2O/CoO/Cr_2O_3/V_2O_5$ ($A = Ag$ et Na) avec le rapport molaire $A : Co : Cr : V = 2 : 2 : 1 : 3$	71
Tableau IV-2 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	71
Tableau IV-3 Facteurs de reliabilité obtenus après le dernier cycle d'affinement structural du $AgCo_2V_3O_{10}$	72
Tableau IV-4 Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	73
Tableau IV-5 Facteurs des déplacements atomiques anisotropes des atomes du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	73
Tableau IV-6 Distances interatomiques (Å), angles ($^\circ$) et bonde de valence (VL) dans la structure du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$	74
Tableau IV-7 Comparaison de paramètres de maille du vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$ avec ceux de son isotype $NaMg_2V_3O_{10}$	80
Tableau IV-8 Résultats d'affinement du diagramme DRX de $AgCo_2V_3O_{10}$ par la méthode de Le Bail.....	82
Tableau IV-9 Bandes Raman et IR observées dans $AgCo_2V_3O_{10}$	85

Introduction générale

Le domaine des matériaux inorganiques à structures ouvertes s'est considérablement développé au cours des dernières décennies. Ces matériaux ne sont plus limités aux zéolites d'aluminosilicate, aux phosphates d'aluminium, mais ils réunissent désormais plusieurs phosphates, vanadates, sulfates, molybdates et arsénates à base de métaux de transition [2]. Les composés à base de métaux de transition présentant des structures ouvertes ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs nombreuses applications potentielles, en tant que matériaux d'électrode efficaces pour les batteries rechargeables [3,4], matériaux pour la catalyse [5–7] ainsi que leurs propriétés magnétiques fascinantes [8]. Ces matériaux continuent d'attirer davantage l'attention des chercheurs en raison de leurs multitudes et diverses charpentes ouvertes bi- ou tridimensionnelles pouvant engendrer des propriétés prometteuses. Plus particulièrement, la richesse structurale et les propriétés physiques remarquables [4, 8–10] des phosphates et vanadates de métaux de transition font, désormais, de ces matériaux des sujets de recherche d'actualité.

À titre de contribution à la valorisation de ce type de matériaux, le laboratoire « Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) » est historiquement impliqué dans la synthèse et l'étude structurale de nouveaux phosphates, et récemment des vanadates à base de métaux de transition adoptant des structures ouvertes.

L'objectif principal de ce travail, inscrit dans le cadre de cette thèse, est la synthèse et l'étude structurale de nouveaux phosphates et vanadates à base de métaux de transition (Fer, cobalt et chrome). En plus des compétences reconnues dans le domaine de la synthèse inorganique et de la cristallographie, le laboratoire (LCAM) a renoué des collaborations fructueuses avec le Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France et le Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME), Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, pour atteindre cet objectif.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Après des généralités sur les phosphates et vanadates de métaux de transition et leurs propriétés ainsi que l'état de l'art et les principaux résultats de la littérature portant sur la famille de composés recherchés dans le cadre de cette thèse et qui sont relatés dans le chapitre I, nous présenterons et nous discuterons les résultats obtenus dans les chapitres II, III et IV.

Dans le chapitre II nous décrivons la synthèse, la caractérisation structurale, spectroscopique et morphologique d'un nouveau phosphate de structure Alluaudite, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$. Une étude des propriétés magnétiques ainsi qu'un test électrochimique en tant que électrode négative pour une batterie au sodium ont été réalisés sur ce phosphate.

Le chapitre III est consacré à la synthèse, l'étude structurale, spectroscopique et morphologique de deux nouveaux vanadates de type Alluaudite, $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ (A = Ag et Na). Les propriétés magnétiques seront discutées pour comprendre la relation structure-propriétés magnétiques dans ces deux vanadates.

Le dernier chapitre (chapitre IV) sera dédié au nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, sa synthèse, sa caractérisation structurale, spectroscopique et morphologique ainsi que ses propriétés magnétiques.

Les différentes méthodes et techniques d'analyse, utilisées pour réaliser les travaux de cette thèse, sont rassemblées en annexe.

Chapitre I : Généralités et état de l'art

I-1 Introduction

La chimie du solide ou chimie inorganique, comme d'autres branches de la chimie, s'intéresse à la synthèse, l'étude structurale, les propriétés et les applications de solides inorganiques. La majorité de ces solides sont non moléculaires et leurs propriétés sont déterminées par la manière dont les atomes ou les ions se regroupent en trois dimensions. Dans les substances moléculaires, cependant, la structure et les propriétés dans certains cas sont proches de celles des molécules individuelles. Par conséquent, la chimie du solide dépend en grande partie de la synthèse et de la caractérisation des solides moléculaires et non moléculaires qui présentent des propriétés uniques pour des applications spéciales en raison de l'interaction étroite des atomes dans les solides [12].

Depuis les années 90 du siècle précédent, de nombreux progrès scientifiques majeurs ont été réalisés dans la chimie du solide, notamment la découverte de l'activité électrochimique de LiFePO_4 comme électrode pour les batteries au lithium [9,13]. Les besoins de la société dans le domaine énergétique constituent l'un des plus grands défis à relever pour le présent et l'avenir. Les matériaux avec des structures à charpente tridimensionnelles délimitant des tunnels, construits de cations de métaux de transition et de polyanions XO_4^{n-} , font l'objet de recherches très poussées dans le monde entier. Ceci a incité les chercheurs à développer de nouveaux composés polyanioniques (phosphates, vanadates, silicates, sulfates ...) pour des applications dans les batteries au lithium et au sodium rechargeables [3,4].

Les progrès technologiques associés au besoin croissant de nouveaux matériaux performants pour des applications dans des appareils électroniques ont été un précurseur majeur du développement considérable et rapide de la chimie de l'état solide. La synthèse de nouveaux matériaux a donc joué un rôle important en termes d'amélioration d'importantes propriétés électrochimiques [3,4], optiques [14], magnétiques [2,8] et catalytiques [15]. La diversité et la complexité des structures cristallines et leur étroite relation avec les propriétés physiques des matériaux ont fait de la chimie de l'état solide un domaine de recherche très dynamique. Par conséquent, l'exploration et la valorisation de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques intéressantes doivent commencer par la compréhension de leurs structures cristallines. De la compréhension de cette relation structure-propriétés, les applications peuvent être améliorées.

Dans ce contexte, la synthèse de nouveaux composés à base de métaux de transition et l'étude de leurs structures cristallines et leurs propriétés, constituent l'objectif principal de notre laboratoire « Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux ». Dans le présent chapitre, nous

donnons un bref rappel sur les phosphates et les vanadates à base de métaux de transition et leurs propriétés physiques. Ensuite nous nous intéressons, plus particulièrement, à une famille de composés appelée 'Alluaudite' qui est la famille ciblée dans le cadre de cette thèse.

I-2 Généralités sur les phosphates et vanadates à base de métaux de transition

I-2-1 Les phosphates de métaux de transition

Les phosphates forment une classe importante de matériaux dont les nombreuses familles présentent une grande originalité structurale. Cette originalité résulte du comportement chimique du groupement phosphate $(\text{PO}_4)^{3-}$ qui, à l'état solide, doit s'associer à d'autres éléments chimiques, sous forme cationique A^+ et/ou M^{n+} ($n=2, 3, 4\dots$) pour former des composés stables.

En raison de la diversité structurale des phosphates, les propriétés physicochimiques qui leur sont associés sont très variées. Les propriétés des phosphates sont par ailleurs directement corrélées à la nature et au degré d'oxydation des cations M^{n+} introduits dans la charpente. Elles peuvent être magnétiques dans les phosphates d'éléments de transition [16], électroniques dans les bronzes phosphates de tungstène [17], ou luminescentes dans les phosphates de terres rares [18].

En tant que matériaux fonctionnels, les phosphates de métaux de transition ont été largement étudiés et largement utilisés dans l'industrie. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'exemple le plus convaincant dans ce domaine serait le phosphate de vanadium, qui est le seul catalyseur commercialisé pour l'oxydation du butane en anhydride [6]. Les phosphates de fer ont également montré une activité élevée dans diverses réactions d'oxydation [7,19]. En outre, ils sont amplement étudiés pour leur activité électrochimique comme électrodes cathodiques peu coûteuses et respectueuses de l'environnement pour les batteries au lithium et au sodium [13,20]. L'exemple le plus répandu est le phosphate, LiFePO_4 , de structure olivine qui a fait ces preuves comme électrode positive pour les batteries au lithium présentant le grand avantage d'avoir une grande sécurité intrinsèque et ayant une très bonne durée de vie en terme de cyclage [9]. De même, les phosphates de zirconium et de titane viennent parmi les matériaux les plus étudiés. A titre d'exemple, Tian et al. [21] ont constaté qu'une électrode à air fabriquée à partir de phosphate de zirconium présentait une activité électrocatalytique remarquable pour la réaction de réduction de l'oxygène. Par ailleurs, les phosphates de titane sont rapportés comme de bon catalyseurs [5,22].

I-2-2 Les vanadates de métaux de transition

La synthèse et la caractérisation des vanadates ont donné accès à des matériaux d'une grande importance pour une large variété d'applications allant de batteries [10], à l'optique du laser [23]. En outre, le magnétisme et d'autres propriétés sont également rapportés dans les vanadates de métaux de transition [11].

Les vanadates font partie de la classe des Phosphates–Arséniates–Vanadates qui présentent une grande diversité structurale et peuvent lier à la fois des ions de bloc d et de terres rares dans divers types structuraux [8]. Les groupements tétraédriques VO_4 peuvent jouer des rôles particulièrement intéressants dans les solides magnétiques, car ils peuvent créer des chaînes étendues, des structures tridimensionnelles ou des réseaux bidimensionnels, conduisant à des systèmes avec des propriétés magnétiques intéressantes [24].

Les vanadates de métaux de transition ont plusieurs autres propriétés tels que la photocatalyse [25] et comme électrocatalyseurs pour la production d'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau [26] qui les rendent dignes d'être étudiés. D'un point de vue structural, les phosphates forment évidemment une énorme catégorie de solides avec une variété presque illimitée de structures avec chaque classe d'ions métalliques [27]. Les vanadates ont également une bibliothèque structurale remarquable dans le monde minéralogique [28].

I-3 Etat de l'art et choix du sujet

Notre laboratoire de recherche « Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) » est historiquement impliqué dans la synthèse et l'étude structurale de nouveaux phosphates à charpentes mixtes. Les travaux de recherches réalisées dans ce laboratoire au cours de ces dernières années sur ce thème sont principalement axés sur la possibilité d'isoler de nouveaux matériaux contenant des éléments de transition avec des structures ouvertes. De nombreuses structures originales ont été publiées à l'occasion de ces travaux [29–49]. Cependant, dans le but d'étudier la relation structure-propriété dans ces structures, des collaborations étroites ont été mise en place avec le Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France et le Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME), FST Marrakech, afin de réaliser des études de propriétés magnétiques au LPCM et électrochimiques au LCME des composés synthétisés.

Dans ce contexte, le but de cette thèse porte sur la synthèse exploratoire de nouveaux phosphates et vanadates à base de cobalt et l'étude de leurs structures et leurs propriétés. Le système choisi est : $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{M}_2\text{O}_3/\text{X}_2\text{O}_5$ avec $\text{A} = \text{Na}^+$ et Ag^+ , $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ et Fe^{3+} et $\text{X} = \text{P}^{5+}$ et

V^{5+} . Le type de structure ciblée est la structure de type Alluaudite [50] qui est représentée par la formule générale $A(1)A(2)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ où A(1) et A(2) sont des sites larges capables d'accueillir des cations mono- ou bivalents, tandis que les sites cationiques M sont occupés par des cations bi- ou trivalents adoptants un environnement octaédrique. Notre choix de la famille de composés de structure Alluaudite se justifie par les propriétés intéressantes que possèdent ces phases, nous pouvons citer, à titre d'exemple, les phosphates $Na_{1.86}Ca_{0.14}Fe_3(PO_4)_3$, $Na_2Mn_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$, $Na_2Fe_{1.96}V_{0.96}(PO_4)_3$ et $Na_{1.702}Fe_3(PO_4)_3$ qui ont été signalés comme des matériaux d'électrode prometteurs pour les batteries au lithium et au sodium [51–54]. Également, la combinaison de divers métaux de transition de nature magnétique différente dans les structures type alluaudite suggère la présence de propriétés magnétiques intéressantes. En explorant la littérature, seules quelques phosphates de type Alluaudite [50] ont été étudiés magnétiquement [55–57].

Dans le système $A_2O/CoO/M_2O_3/X_2O_5$, nous avons choisi le cobalt comme cation bivalent fixe qui occuperait le site M(2) dans la structure alluaudite. Ce choix est justifié par l'intérêt considérable consacré aux composés à base de cobalt en raison de leur application comme électrodes pour les batteries au lithium [58], électrocatalyseurs pour la production d'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau [59]. De plus, les composés à base de cobalt présentent des propriétés magnétiques intéressantes en raison de leur anisotropie magnétique importante et des transitions magnétiques induites par le champ [60–62].

En ce qui concerne l'élément A, nous avons choisi le sodium et l'argent. En effet, la taille de ces cations est très adéquate pour stabiliser la structure alluaudite [55,63–65]. De plus, les composés à base de sodium sont très recherchés pour des applications en tant qu'électrodes pour les batteries au sodium [66], tandis que les composés à base d'argent sont connus pour leurs propriétés catalytiques [67].

I-4 La famille Alluaudite, de sa découverte jusqu'à nos jours

I-4-1 La découverte du premier phosphate Alluaudite

L'alluaudite est une espèce minérale correspondant au phosphate de formule $(Na,Ca)Mn^{2+}(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg^{2+},Mn^{2+})_2(PO_4)_3$ (Figure I-1). Ce minéral a été découvert par le géologue et minéralogiste français François Alluaud (II) [21 septembre 1778 - 18 février 1866] dans la Pegmatite de Buranga, district de Gatumba, province occidentale, Rwanda. Ensuite il a été nommé par le minéralogiste français Alexis Damour [19 juillet 1808- 22 septembre 1902] en 1847 en honneur de François Alluaud. L'appellation Alluaudite est ensuite généralisée sur tous les composés synthétisés adoptant la même structure.



Figure I-1 Image du minéral Alluaudite de Buranga pegmatite, Gatumba District, Western Province, Rwanda [1]

I-4-2 Description structurale du phosphate Alluaudite

La structure du premier phosphate Alluaudite a été décrite par Fisher en 1955 [68], ensuite P.B. Moore [49] a résolu la structure cristalline de ce phosphate en 1971, en utilisant un monocristal de Rwanda. Ce phosphate de formule $\text{Na}_{0,625}\text{Li}_{0,025}\text{Ca}_{0,125}\text{Mn}_{1,125}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}_{1,975}(\text{PO}_4)_3$ cristallise dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ et avec les paramètres de maille suivants : $a = 12,004(2) \text{ \AA}$, $b = 12,533(4) \text{ \AA}$, $c = 6,404(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114,4(1)^\circ$ et un volume de $963,457 \text{ \AA}^3$.

La structure de ce phosphate Alluaudite est construite d'un enchaînement tridimensionnel de deux types d'octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$ et $\text{M}(2)\text{O}_6$ (M = cations bi- ou trivalents) et de deux types de tétraèdres PO_4 délimitant deux types de tunnels, de forme hexagonale, parallèle à l'axe c , notés $\text{X}(1)$ et $\text{X}(2)$ (Figure I-2). En effet, le site $\text{M}(1)$ est occupé par 0,95 Mn^{2+} , 0,025 Li^+ et 0,025 Mg^{2+} alors que le site double $\text{M}(2)$ est occupé par 1,975 Fe^{3+} et 0,025 Mg^{2+} . Le site $\text{X}(1)$ est occupé par 0,625 Na^+ , 0,175 Mn^{2+} , 0,125 Ca^{2+} avec 0,075 de ce site demeure vacant, tandis que le site $\text{X}(2)$ est vide.

La formule générale de du phosphate Alluaudite établie par P.B. Moore et J. Ito [69] est $(\text{X}2)(\text{X}1)(\text{M}1)(\text{M}2)_2(\text{PO}_4)_3$, où les sites sont classés par ordre décroissant de leur taille respective.

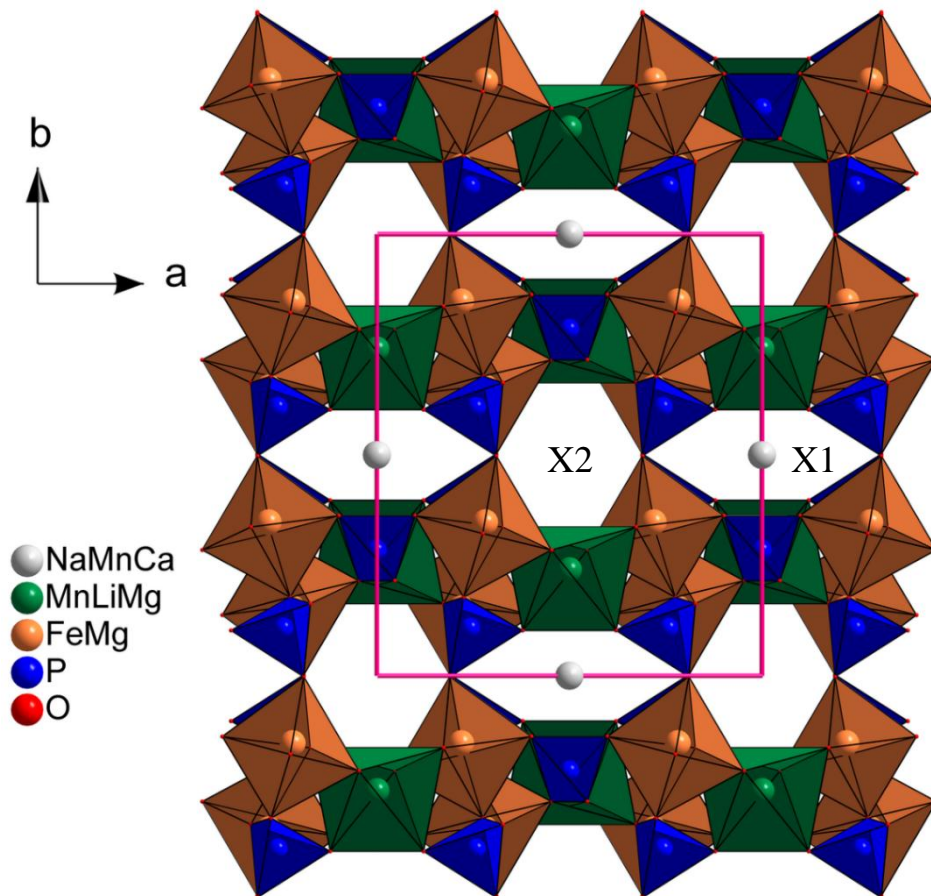


Figure I-2 Structure tridimensionnelle du phosphate alluaudite de Rwanda $Na_{0,625}Li_{0,025}Ca_{0,125}Mn_{1,125}Mg_{0,05}Fe_{1,975}(PO_4)_3$

- **Description des différents sites cationiques dans la structure Alluaudite**

- ❖ **Les sites X(1) et X(2)**

Dans la structure Alluaudite, les sites X(2) et X(1) sont localisés dans les tunnels qui se propagent le long de la direction [001]. Le site X(1) est localisé dans la position de Wyckoff $4b$ du groupe d'espace $C2/c$, qui correspond au tunnel 1. Alors que le site X(2) se trouve dans le tunnel 2 à la position de Wyckoff $4a$. La coordinance du site X(1) est de 8, conduisant à un environnement cubique déformé, tandis que le site X(2) est de coordinance 4 donnant un environnement plan carré (Figure I-3).

Au cours des années 1990, de nombreux phosphates synthétiques de type alluaudite ont été rapportés dans la littérature [57,70–74], démontrant la stabilité de la structure alluaudite. Une nouvelle étude réalisée par Hatert et al. (2000) [75], basée sur plusieurs phosphates alluaudites à partir desquels une nouvelle nomenclature de la formule générale a été élaborée, qui a fait apparaître trois nouveaux sites. Selon cette nomenclature, les sites X(1) et X(2) sont renommés A(1) et A(2) respectivement, la formule générale de l'alluaudite proposée est :

$[A(2)A(2)'] [A(1)A(1)'A(1)'']M(1)M(2)_2(PO_4)_3$, où les sites A(2) et A(2)' sont situés dans le tunnel 2 et les sites A(1) A(1)' et A(1)'' se trouvent dans le tunnel 1.

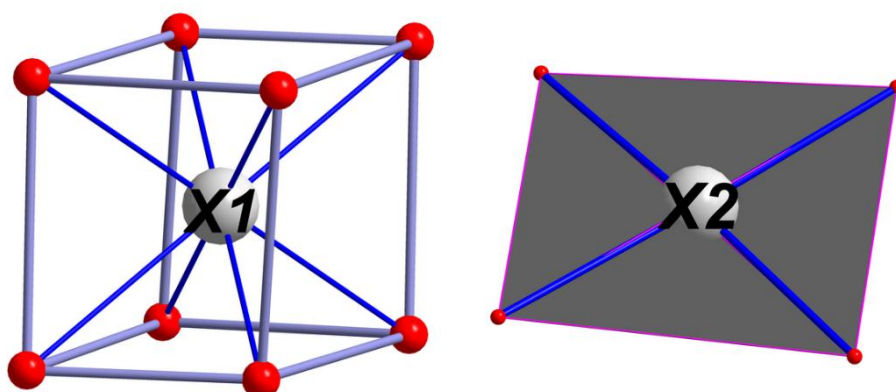


Figure I-3 L'environnement des sites X(1) et X(2).

Nous rassemblons dans le tableau I-1 les différents sites cristallographiques de type A dans quelques phosphates de type Alluaudite.

Tableau I-1 Différents sites cristallographiques de type A dans quelques phosphates de type Alluaudite (\square : représente la lacune)

Sites	A(2)	A'(2)	A(1)	A(1)'	A(1)''	Réf.
Coordonnées atomiques	0, 0, 0	0, y, ¼ (y ≈ 0)	½, 0, 0	0, y, ¼ (y ≈ 1/2)	x, y, z	
Position de Wyckoff	4a	4 ^e	4b	4 ^e	8f	
$Na_{0,625}Li_{0,025}Ca_{0,125}Mn_{1,125}Mg_{0,05}Fe_{1,975}(PO_4)_3$	\square	\square	Na, Mn et Ca	\square	\square	[49]
$Cu_{1,35}Fe_3(PO_4)_3$	Cu	\square	\square	Cu	Cu	[74]
$NaCdIn_2(PO_4)_3$	\square	\square	Na	\square	\square	[76]
$NaCdCaMg_2(PO_4)_3$	\square	Na, Ca	Na, Cd	\square	\square	[71]
$NaMn_3(PO_4)(HPO_4)_2$	\square	Na	\square	\square	H	[56]
$NaMnFe_2(PO_4)_3$	\square	Na	Na	\square	\square	[75]
$Na_{0,5}Li_{0,5}MnFe_2(PO_4)_3$	\square	Na, Li	Na	\square	\square	[75]
$Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$	\square	Na	Na	\square	\square	[35]
$Na_2FeMn_2(PO_4)_3$	\square	Na	Na	\square	\square	[62]
$Na_{1,67}Zn_{1,67}Fe_{1,33}(PO_4)_3$	\square	Na	Na	\square	\square	[37]

En conclusion, la majorité des alluaudites contiennent des atomes dans les sites A(1) et A(2)', avec des lacunes sur A(2), A(1)' et A(1)". Néanmoins, les sites A(1)' ou A(1)" peuvent être occupés, comme dans les composés protonés de type alluaudite de formule générale $[A(2)A(2)'] [A(1)A(1)'A(1)"] M(1)M(2)_2(PO_4)(HPO_4)_2$ où les sites M(1) et M(2) sont exclusivement occupés par les cations bivalents alors que les cations monovalents et/ou les protons sont localisés sur les A(1)' ou A(1)". Comme exemples de ce type de phosphates protonés, nous pouvons citer : $NaMg_3(PO_4)(HPO_4)_2$ [38], $AgMg_3(PO_4)(HPO_4)_2$ [77], $NaCo_3(PO_4)(HPO_4)_2$ [78], $AgNi_3(PO_4)(HPO_4)_2$ [79].

❖ Les sites M(1) et M(2)

Les sites M(1) et M(2) adoptent des environnements octaédriques occupés par des cations di- ou trivalents de petites tailles. Les deux sites M(1) et M(2) sont situés dans les positions 4e et 8f respectivement du groupe d'espace C2/c. Le site de type M(1) est distordu alors que celui de type M(2) est presque régulier.

I-4-3 Intérêt de la famille de composés Alluaudite

Dans les dernières décennies, la synthèse de nouveaux composés de type alluaudite a attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans le monde entier. A ce jour, de nombreux composés de type alluaudite ont été rapportés dans la littérature avec différentes méthodes de synthèses, à savoir, voie hydrothermale, voie solide, sol gel...etc. Ceci est dû à la grande stabilité de la structure alluaudite qui permet d'accommoder une large variété de cation dans les sites A et M. De plus, la famille alluaudite n'est plus limitée juste aux phosphates mais de récentes investigations ont menées à des arsénates [31,44–47], des sulfates [84–87], des molybdates [88–90], et des vanadates [40,41,91] adoptant une structure de type alluaudite. Il est à noter que notre laboratoire était le premier à s'investir dans l'étude de vanadate alluaudite en publiant les premiers d'entre eux $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag, Na) [39] et $Na_{1,40}Mn_{0,30}Fe_3(VO_4)_3$ [40].

La structure tridimensionnelle ouverte de la famille alluaudite qui délimite deux types de tunnels ainsi que sa possibilité d'accueillir des éléments monovalents, essentiellement le Li^+ , Na^+ et Ag^+ , et une grande variété de métaux de transition, permet de prédire des propriétés physiques très intéressantes, tels que la mobilité facile des ions à travers les tunnels et également des propriétés magnétiques intéressantes. Ayant ces propriétés structurales remarquables, les composés de type alluaudite peuvent être des matériaux d'électrodes prometteurs pour les batteries lithium-ion et sodium-ion. Récemment, plusieurs travaux sur de nouveaux composés

de type alluaudite ont été développées et qui ont portées, particulièrement, sur leurs études structurales [36,39,63,64,86,91–95] et leurs études électrochimiques [52–54,65,85,87,96].

Animé par le grand intérêt accordé à cette famille de matériaux, nous nous sommes investis dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux alluaudites à base de phosphate ou de vanadate ainsi qu'à leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, dont les résultats seront exposés et discutés dans la suite du présent travail de thèse.

Chapitre II : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques et électrochimiques du nouveau phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ ¹

¹ Les résultats obtenus et qui font l'objet de ce chapitre ont été publiés dans un journal international dont la référence est :

Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; Saadoun, I.; Lahmar, A.; Bouyanfif, H.; El Marssi, M.; El Ammari, L. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Phosphate, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, 28 (6), 2854–2864.

<https://doi.org/10.1007/s10904-018-0956-y>

II-1 Introduction

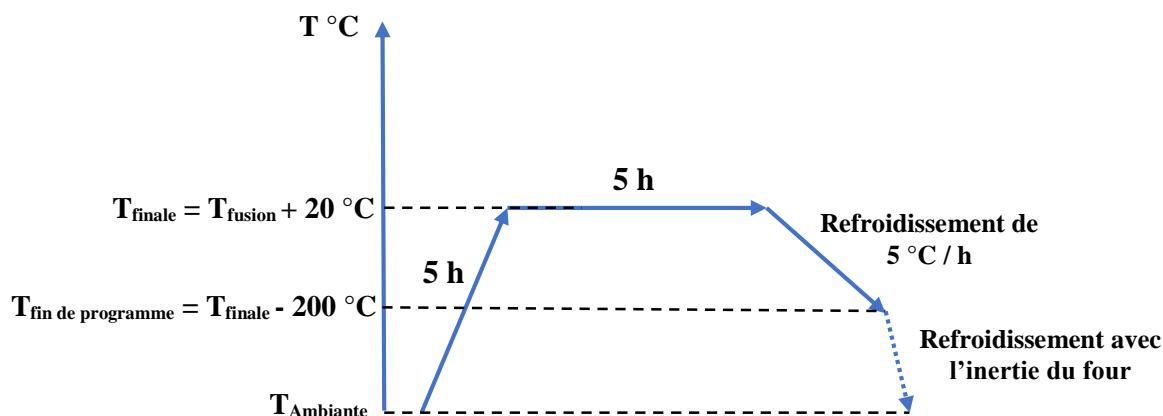
Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, la structure alluaudite, construite par des polyèdres de métaux de transition délimitant deux types de tunnels pouvant accueillir des éléments monovalents, laisse présager la présence de la conductivité électronique et / ou ionique et facilitera l'intercalation / désintercalation des ions Li^+ et Na^+ . En effet, Warner et al. [72], ont montré la présence d'une conductivité mixte ionique/électronique dans le phosphate de type alluaudite, $\text{Cu}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3$. De même, les composés de type alluaudite ont fait leur preuve en tant que matériaux d'électrode prometteurs pour les batteries au lithium et au sodium [50–53]. D'autre part, l'accommodation de divers métaux de transition dans la charpente tridimensionnelle d'alluaudite permet de prédire la présence de propriétés magnétiques intéressantes [54–56].

Ce chapitre porte sur la synthèse, l'étude structurale, les propriétés magnétiques et électrochimiques du phosphate à base de sodium, de cobalt et de chrome, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, en tant que nouveau membre de la famille alluaudite [47].

II-2 Essais de synthèse des cristaux des phosphates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ (A = Ag et Na)

Les essais de synthèse de $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ avec (A = Na et Ag) a été réalisée par la méthode de fusion directe à partir des mélanges stœchiométriques des réactifs, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.0\%$, Merck), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (100%, AnalaR NORMAPUR), NaNO_3 (99-100,5%, Sigma-Aldrich) et AgNO_3 ($\geq 99\%$, Acros Organics), correspondant au rapport molaire A : Co : Cr : P = 2 : 2 : 1 : 3 (A = Na et Ag). Les mélanges réactionnels ont subi les étapes suivantes :

Dissolution des réactifs dans un bécher avec un volume convenable d'eau distillée et quelques gouttes de HNO_3 . Ensuite le mélange réactionnel est maintenu sous agitation, à l'aide d'un agitateur magnétique, à température ambiante pendant une nuit. La solution résultante est chauffée lentement sur une plaque chauffante. Après séchage, le résidu obtenu est recueilli dans un creuset d'alumine, puis chauffé à l'air à $200\text{ }^\circ\text{C}$ et à $300\text{ }^\circ\text{C}$ entrecoupé du broyage pour une bonne homogénéisation. Le solide obtenu est placé dans un creuset en platine afin de subir le processus de croissance cristalline à partir du mélange fondu au moyen d'un four programmable (Nabertherm). Le processus de croissance cristalline est décrit dans la figure suivante :



Nous rassemblons dans le tableau II-1 les résultats de l'exploration des systèmes $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ag}$ et Na).

Tableau II-1 Résultats de l'investigation des systèmes $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ag}$ et Na).

Précurseurs	$T_{\text{Fusion}} (\text{°C})$	Résultats
NaNO_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1070	Cristaux de couleur rose foncée : maclé Cristaux de couleur verte : maclé
AgNO_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1040	Cristaux de couleur vert foncé : maclé Cristaux de couleur verte : très peu de réflexions

D'après le tableau ci-dessus, nous n'avons pas pu obtenir des cristaux de bonne qualité en exploitant les systèmes $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ag}$ et Na). Cela nous a forcé de synthétiser la poudre des phosphates désirées et d'effectuer la résolution structurale sur poudre.

II-3 Synthèse et caractérisation structurale du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

II-3-1 Synthèse du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ sous forme polycristalline.

$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ a été synthétisé par la méthode de Citrate-gel à partir du mélange stœchiométrique de Na_2CO_3 ($\geq 99.0\%$, Merck), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.0\%$, Merck) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (100%, AnalaR NORMAPUR). Dans un premier temps, les précurseurs du Na, de Co et de Cr ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée avec 2 ml de HNO_3 . La solution obtenue a été maintenue sous agitation à température ambiante pendant 30 min, parallèlement, une solution contenant le $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et l'acide citrique (≥ 99.5

%, Merck) en excès a été préparée. L'excès de l'acide citrique utilisé est évalué par rapport aux quantités stoechiométriques de Na^+ , Co^{2+} et Cr^{3+} mises en jeu pour cette réaction et qui correspond au rapport molaire $n(\text{Na}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}) : n(\text{Acide citrique}) = 1:2$. La deuxième solution ainsi obtenue est mélangée à la première. Pour obtenir une solution résultante, de pH égal à 1. Celle-ci est chauffée lentement à température avoisinant 70°C conduisant à un gel. Le résidu recueilli après séchage du gel est mis dans un creuset d'alumine pour subir des traitements thermiques à des paliers de températures de 200°C , 400°C , 600°C , 800°C et 820°C pendant une durée de 24h pour chacun. Ces traitements thermiques sont entrecoupés de broyage. La progression de la réaction a été contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre. Au terme du traitement à 820°C la poudre obtenue est de couleur grise.

II-3-2 Etude structurale du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ par diffraction de rayon-X sur poudre

Pour contrôler la pureté de la poudre obtenue, un diffractogramme de rayons X de haute précision a été enregistré à température ambiante. Les données sont collectées dans un domaine angulaire 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ avec un pas de mesure de $0,03^\circ$ et un temps de comptage de 30 s par pas à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D5000 opérant avec le mode de balayage θ - 2θ et le rayonnement CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

II-3-2-1 Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

La résolution et l'affinement structurale par la méthode de Rietveld a été réalisée en utilisant le programme FullProf [97]. Durant l'affinement, 57 paramètres ont été affinés, à savoir, le facteur d'échelle, le décalage du zéro, les paramètres de maille, les paramètres de largeur à mi-hauteur, les paramètres de profil des raies, les paramètres d'asymétrie, les paramètres de déplacement atomiques isotrope et les facteurs d'occupation des sites. La fonction pseudo-Voigt a été choisie pour décrire la forme des pics de diffraction. Le bruit de fond est estimé par interpolation linéaire entre des points correspondant à des régions sans réflexions.

Au cours de l'affinement de la structure cristalline de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, nous avons examiné plusieurs modèles cristallographiques. Sur la base du rapport stœchiométrique de 1: 2 pour le chrome et le cobalt dans les réactifs de départ, nous avons supposé le même rapport dans la structure cristalline. Par conséquent, le site cristallographique 8f est occupé par les deux cations Co^{2+} et Cr^{3+} . L'affinement des taux d'occupation dans ce site mixte de $\text{Co}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ conduit à 0,49275/ 0,50013. Afin de respecter la neutralité électrique, les occupations du Co^{2+} et Cr^{3+} ont été fixées. Dans le modèle final, Co^{2+} et Cr^{3+} partagent la même position générale 8f du

groupe d'espace $C2/c$ avec les taux d'occupation de 0,5/0,5. Ce choix est corroboré par le travail de Essehli et al. qui rapporte la même distribution cationique lors de la résolution structurale sur poudre du phosphate de type alluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [98].

De même, trois atomes ont montré des paramètres de déplacements atomiques isotropes négatifs, par conséquent, les atomes de même nature ont été restreints à avoir les mêmes paramètres de déplacement isotrope. Cela a conduit à une bonne concordance entre le diagramme expérimentale et celui calculé (Figure II-2). Les données cristallographiques et les facteurs de reliabilité obtenus après l'affinement par la méthode de Rietveld sont rassemblés dans le Tableau II-2. Les coordonnées atomiques sont répertoriées dans le Tableau II-3. La validité du modèle structural du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ est confirmé par le calcul des bondes de valence de chaque atome (Brown & Altermatt, 1985) [99]. Les valeurs des bondes de valence sont en bon accord avec le modèle structural. Les principales distances interatomiques (Å), les angles ($^\circ$) et le calcul des valences de liaison sont rassemblés dans le tableau II-4. Dans le dernier modèle, les distances interatomiques P2—O4 et P1—O2 sont de 1,487 et 1,649 Å respectivement, de telles valeurs ne sont pas compatibles avec la liaison $\text{P}^{5+}\text{—O}^{2-}$ dans la géométrie du PO_4 isolé qui est évalué à environ 1,57 Å (Shannon, 1976) [100]. Pour que la géométrie des tétraèdres de PO_4 reste raisonnable, des restrictions de distances P2—O4 et P1—O2 ont été utilisées dans la procédure de l'affinement. Après de telles restrictions, les distances obtenues sont de 1,573 Å pour P1—O2 et de 1,539 Å pour P2—O4, qui sont en bon accord avec la liaison $\text{P}^{5+}\text{—O}^{2-}$.

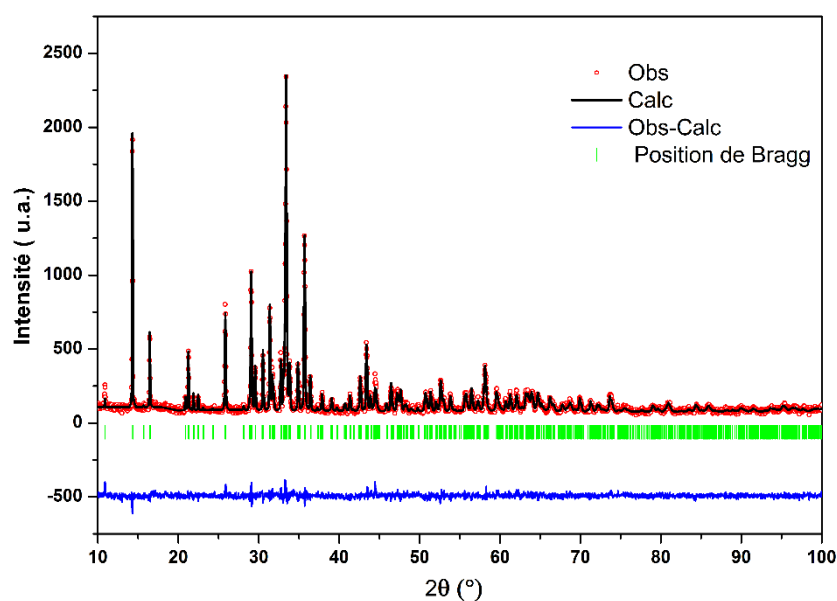


Figure II-2 Diagrammes de diffraction de rayons-X observé et calculé du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Tableau II-2 Données cristallographiques obtenues par l'affinement de Rietveld du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$
Système cristallin	Monoclinique
Masse molaire	500,857
Groupe d'espace	C2/c (No 15)
Paramètres de la maille	a = 11,7819 (6) Å b = 12,3623 (7) Å c = 6,4100 (3) Å $\beta = 114,096 (3) (^\circ)$ V = 852,28 (8) Å ³
Collection de données	
Diffractomètre	Siemens D5000
Type de radiation	CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
Température	298 K
Affinement	
Nombre de points mesurés	3001
Nombre de paramètres affinés	57
Nombre de restriction	2
Fonction du profil	Pseudo-Voigt
Bruit de fond	Interpolation linéaire
R-facteurs de Rietveld	
R_p	8,081
R_{wp}	10,462
R_{exp}	8,837
R_F	6,28
R_B	8,125
Goodness of fit χ^2	1,401

Tableau II-3 Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Atome	Site	X	Y	Z	U_{iso}	Occupation
Na1	4b	0,50000	0,00000	0,00000	0,003(3)	0,50000
Na2	4e	0,50000	0,516 (1)	0,75000	0,003(3)	0,50000
Co1	8f	0,2177 (6)	0,1598 (4)	0,1319 (9)	0,008 (2)	0,50000
Cr1	8f	0,2177 (6)	0,1598 (4)	0,1319 (9)	0,008 (2)	0,50000
Co2	4e	0,00000	0,2677 (5)	0,25000	0,007 (3)	0,50000
P1	4e	0,00000	0,2870 (7)	-0,25000	0,010 (4)	0,50000
P2	8f	0,2696 (9)	0,3953 (7)	0,379 (1)	0,023 (3)	1,00000
O1	8f	0,107 (1)	0,364 (1)	-0,248 (3)	0,005 (2)	1,00000
O2	8f	0,277 (1)	0,325 (1)	0,185 (3)	0,005 (2)	1,00000
O3	8f	0,339 (1)	0,338 (1)	0,610 (2)	0,005 (2)	1,00000
O4	8f	0,334 (1)	0,503 (1)	0,389 (2)	0,005 (2)	1,00000
O5	8f	0,131 (1)	0,398 (1)	0,324 (2)	0,005 (2)	1,00000
O6	8f	0,038 (2)	0,212 (1)	-0,038 (3)	0,005 (2)	1,00000

Table II-4 Distances interatomiques (Å), angles (°), et valence de liaison (VL) dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Atome	Distance (Å) Co1/Cr1—O			
Co1/Cr1	Co1/Cr1—O1	2,06 (2)	Co1/Cr1—O3 ^v	2,06 (2)
	Co1/Cr1—O2 ^v	1,91 (2)	Co1/Cr1—O4 ^{xii}	2,02 (2)
	Co1/Cr1—O3	2,14 (2)	Co1/Cr1—O5 ^{iv}	2,02 (2)
	$\langle \text{Co1/Cr1—O} \rangle = 2,037(7)$			
	VL (Co1) = 2,40 (4)		VL (Cr1) = 2,62 (5)	
	Angle (°) O—Co1/Cr1—O			
	O3—Co1/Cr1—O5 ^{iv}	175,1 (1)	O2 ^v —Co1/Cr1—O5 ^{iv}	97,2 (1)
	O1—Co1/Cr1—O3	89,3 (1)	O4 ^{xii} —Co1/Cr1—O5 ^{iv}	82,8 (1)
	O3—Co1/Cr1—O3 ^v	86,0 (1)	O1—Co1/Cr1—O3 ^v	83,7 (1)
	O2 ^v —Co1/Cr1—O3 ^v	86,4 (1)	O2 ^v —Co1/Cr1—O3	81,5 (1)
O3—Co1/Cr1—O4 ^{xii}	93,2 (1)	O2 ^v —Co1/Cr1—O4 ^{xii}	110,4 (1)	
O1—Co1/Cr1—O5 ^{iv}	92,8 (1)	O1—Co1/Cr1—O4 ^{xii}	79,3 (9)	
O3 ^v —Co1/Cr1—O5 ^{iv}	98,6 (1)			
Co2	Distance (Å) Co2—O			
	Co2—O1	2,17 (2)	Co2—O4 ^{xiv}	2,18 (2)
	Co2—O1 ^{xiii}	2,17 (2)	Co2—O6	2,14 (1)
	Co2—O4 ^{xii}	2,18 (1)	Co2—O6 ^{xiii}	2,14 (1)
	$\langle \text{Co2—O} \rangle = 2,164(7)$			

	VL (Co2) = 1,69 (3)			
	Angle (°) O—Co2—O			
	O4 ^{xiv} —Co2—O6	166,1 (9)	O4 ^{xii} —Co2—O6	106,0 (1)
	O1—Co2—O4 ^{xiv}	84,4 (1)	O1 ^{xiii} —Co2—O6 ^{xiii}	115,1 (1)
	O4 ^{xii} —Co2—O4 ^{xiv}	93,0 (1)	O6—Co2—O6 ^{xiii}	86,2 (9)
	O1—Co2—O4 ^{xii}	73,6 (9)	O1 ^{xiii} —Co2—O4 ^{xii}	84,4 (1)
	O4 ^{xii} —Co2—O6 ^{xiii}	86,2 (9)	O1 ^{xiii} —Co2—O4 ^{xiv}	73,6 (9)
	O1—Co2—O6 ^{xiii}	115,1 (1)	O1—Co2—O6	93,0 (1)
O1—Co2—O6	93,0 (1)	O1—Co2—O6 ^{xiii}	115,1 (1)	
P1	Distance (Å) P1—O			
	P1—O1	1,55 (2)	P1—O2	1,57 (2)
	P1—O1 ^{xv}	1,55 (2)	P1—O2 ^{xv}	1,57 (2)
	⟨P1—O⟩ = 1,564 (8)			
	VL (P1) = 4,6 (2)			
	Angle (°) O—P1—O			
	O1—P1—O1 ^{xv}	106,8 (2)	O1 ^{xv} —P1—O2	107,7 (1)
	O1—P1—O2	114,7 (2)	O1 ^{xv} —P1—O2 ^{xv}	114,7 (2)
O1—P1—O2 ^{xv}	107,7 (2)	O2—P1—O2 ^{xv}	105,4 (2)	
P2	Distance (Å) P2—O			
	P2—O3	1,55 (2)	P2—O5	1,52 (2)
	P2—O4	1,54 (1)	P2—O6	1,53 (2)
	⟨P2—O⟩ = 1,534 (9)			
	VL (P2) = 5,01 (1)			
	Angle (°) O—P2—O			
	O3—P2—O4	109,5 (2)	O4—P2—O5	107,5 (2)
	O3—P2—O5	109,5 (2)	O4—P2—O6	109,2 (1)
O3—P2—O6	103,7 (2)	O5—P2—O6	117,3 (2)	
Na1	Distance (Å) Na1—O			
	Na1—O2 ⁱ	2,31 (1)	Na1—O6 ^{iv}	2,58 (2)
	Na1—O2 ⁱⁱ	2,31 (1)	Na1—O6 ^v	2,38 (2)
	Na1—O6 ⁱⁱⁱ	2,38 (1)	Na1—O6 ^{vi}	2,58 (2)
	⟨Na1—O⟩ = 2,424 (6)			
VL (Na1) = 1,17 (2)				
Na2	Distance (Å) Na2—O			
	Na2—O1 ^{vii}	2,73 (2)	Na2—O5	2,35 (1)
	Na2—O1 ^{viii}	2,73 (2)	Na2—O5 ^{ix}	2,35 (1)
	Na2—O4	2,80 (2)	Na2—O5 ^x	2,47 (1)

$\text{Na}_2\text{—O}4^{\text{ix}}$	2,80 (2)	$\text{Na}_2\text{—O}5^{\text{xi}}$	2,47 (2)
$\langle \text{Na}_2\text{—O} \rangle = 2,587(6)$			
VL (Na2) = 1,08 (2)			

$\text{VL} = \exp[(d_0 - d)/B_0]$, d_0 a été déterminé à partir de la Ref. [99], $B_0 = 0,37$, et d = longueur de liaison.

Codes de symétrie: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x+1/2, y-1/2, z$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (vi) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $x+1/2, y+1/2, z+1$; (viii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ix) $-x+1, y, -z+3/2$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xi) $x, -y+1, z+1/2$; (xii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (xiii) $-x, y, -z+1/2$; (xiv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (xv) $-x, y, -z-1/2$.

II-3-2-2 Description de la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Dans la structure de ce phosphate, les deux atomes du phosphore, adoptent un environnement tétraédrique $\text{P}(1)\text{O}_4$ et $\text{P}(2)\text{O}_4$. Les distances P(1)-O et P(2)-O sont comprises entre 1,55 (2) Å et 1,57 (2) Å pour $\text{P}(1)\text{O}_4$ et entre 1,52 (2) Å et 1,55 (2) Å pour $\text{P}(2)\text{O}_4$ (Figure II-3). Les angles O-P-O dans ces tétraèdres sont consignés dans le tableau II-4.

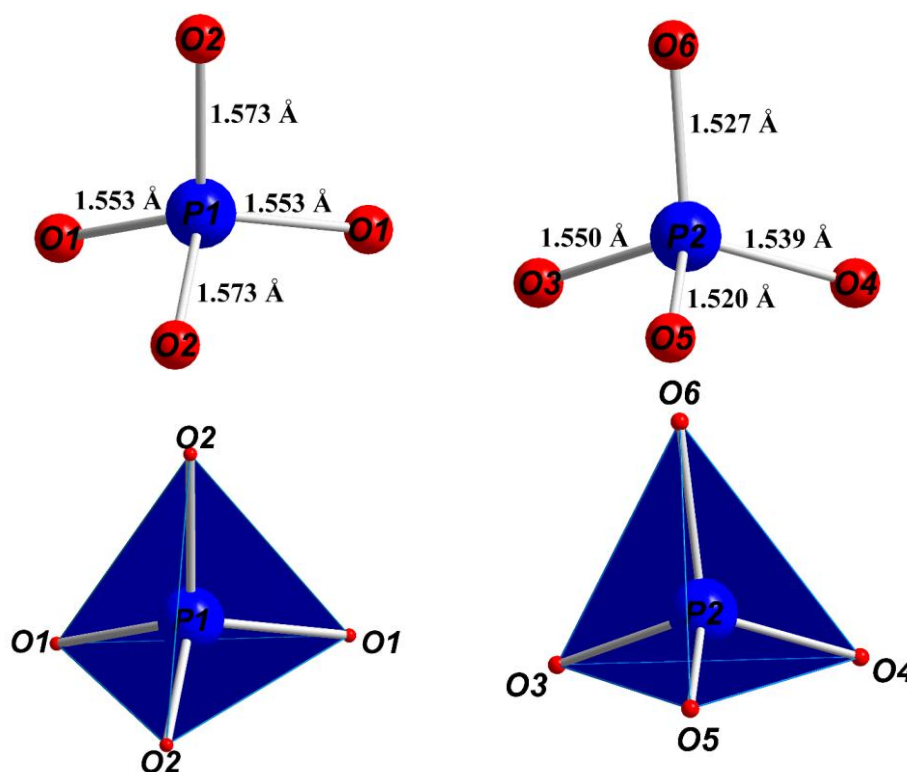


Figure II-3 Environnement des atomes de phosphore P1 et P2 dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Dans la structure de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, les atomes Cr(1) et Co(1) partagent le même site de position générale 8*f*. Ils sont entourés par six atomes d'oxygène conduisant à un environnement octaédrique presque régulier (Co(1)/Cr(1))O₆ avec une distance moyenne (Co(1)/Cr(1))—O de 2,037(2) Å (Figure II-4).

L'atome de Co(2) est localisé dans la position spéciale 4*e* caractérisé par un environnement octaédrique déformé Co(2)O₆. La distance moyenne Co(2)—O est de l'ordre de 2,164 (7) Å (Figure II-4). Les angles significatifs des différents types d'octaèdres sont rassemblés dans le tableau II-4

L'atome de sodium Na(1) est entouré par six atomes d'oxygène conduisant à une bipyramide à base carré déformé. Les distances Na(1)—O varient entre 2,31 (2) Å et 2,58 (2) Å, tandis que l'atome Na(2) est entouré par huit atomes d'oxygène avec des distances Na(2)—O allant de 2,35 (1) Å à 2,80 (2) Å (Figure II-5).

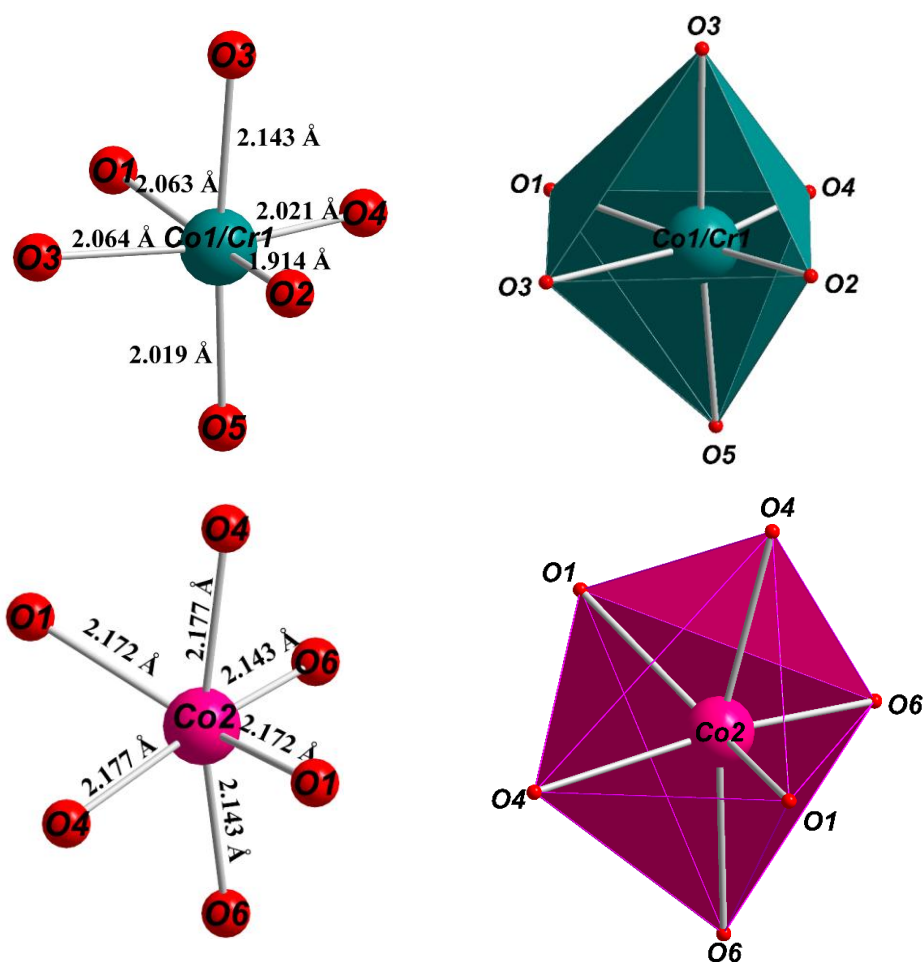


Figure II-4 Environnement octaédrique des atomes de Co(1)/Cr(1) et Co(2) dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

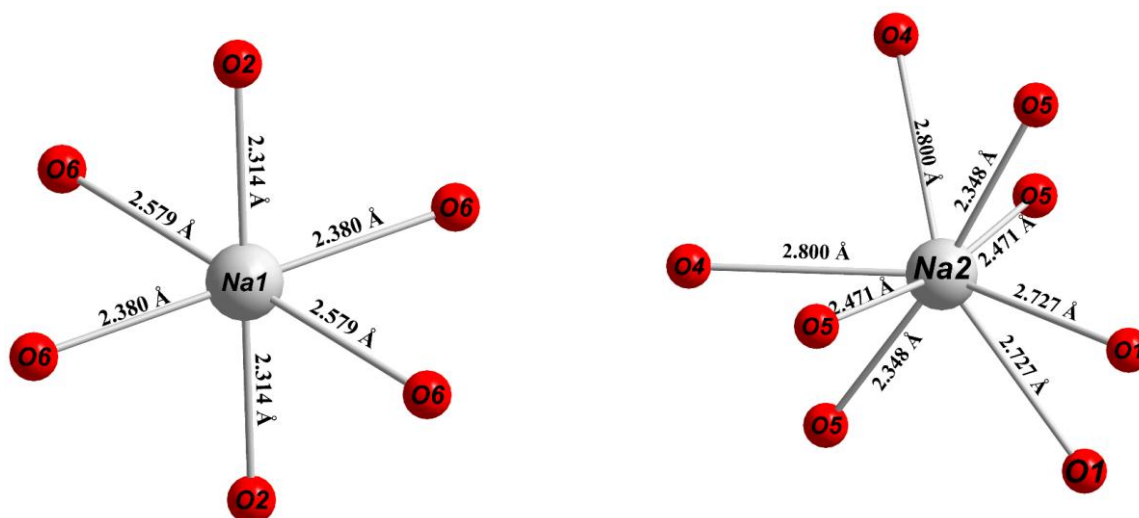


Figure II-5 Environnement des atomes de sodium Na(1) et Na(2) dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Les octaèdres $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))\text{O}_6$ forment des dimères $[(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))_2\text{O}_{10}]$ en partageant des arêtes $\text{O}_3\text{—O}_3$ (Figure II-6). La distance $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))\text{---}(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))$ est de 3,081 Å et l'angle $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))\text{---O}_3\text{---}(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))$ est de 93,78 (6) °.

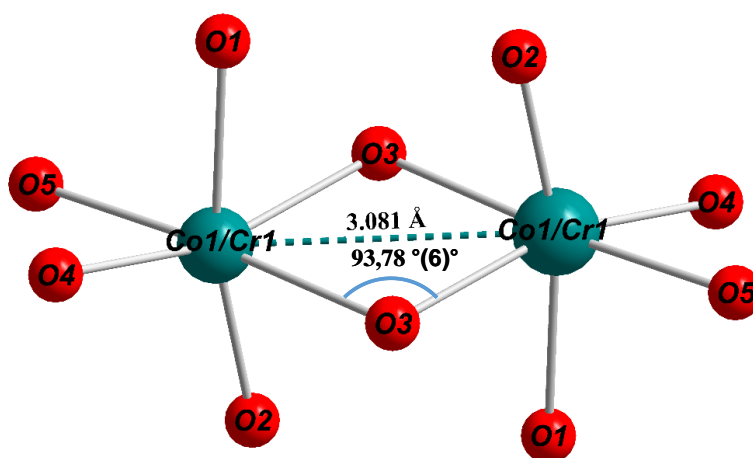


Figure II-6 Représentation du dimère $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))_2\text{O}_{10}$ dans la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Une succession alternée de dimers $[(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))_2\text{O}_{10}]$ et d'octaèdres de $\text{Co}(2)\text{O}_6$, en mettant en commun des arêtes, conduit à la formation de chaînes en zigzag infinies se développant suivant la direction $[10\bar{1}]$ (Figure II-7).

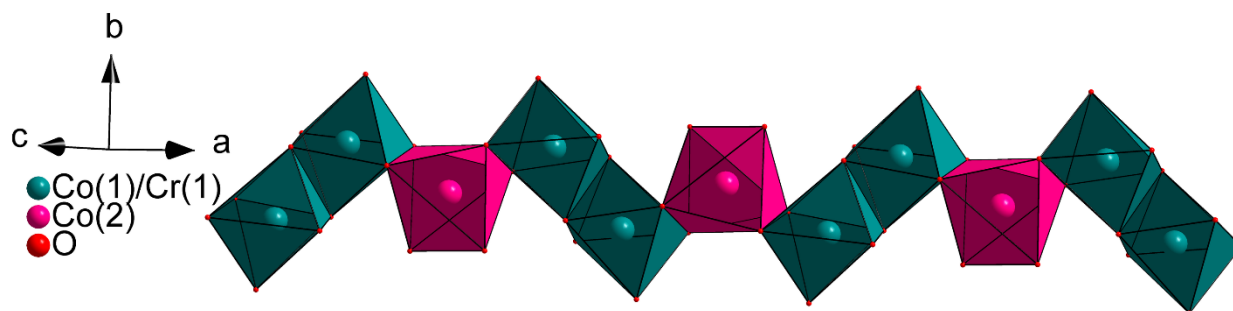


Figure II-7 Succession des octaèdres qui mettent en commun des arêtes construisant des chaînes en zigzag infinies suivant la direction $[10\bar{1}]$

Ces chaînes sont connectées entre elles via les tétraèdres PO_4 en partageant des sommets, pour conduire à la formation de feuillets parallèles au plan (a, c) (voir figure II-8).

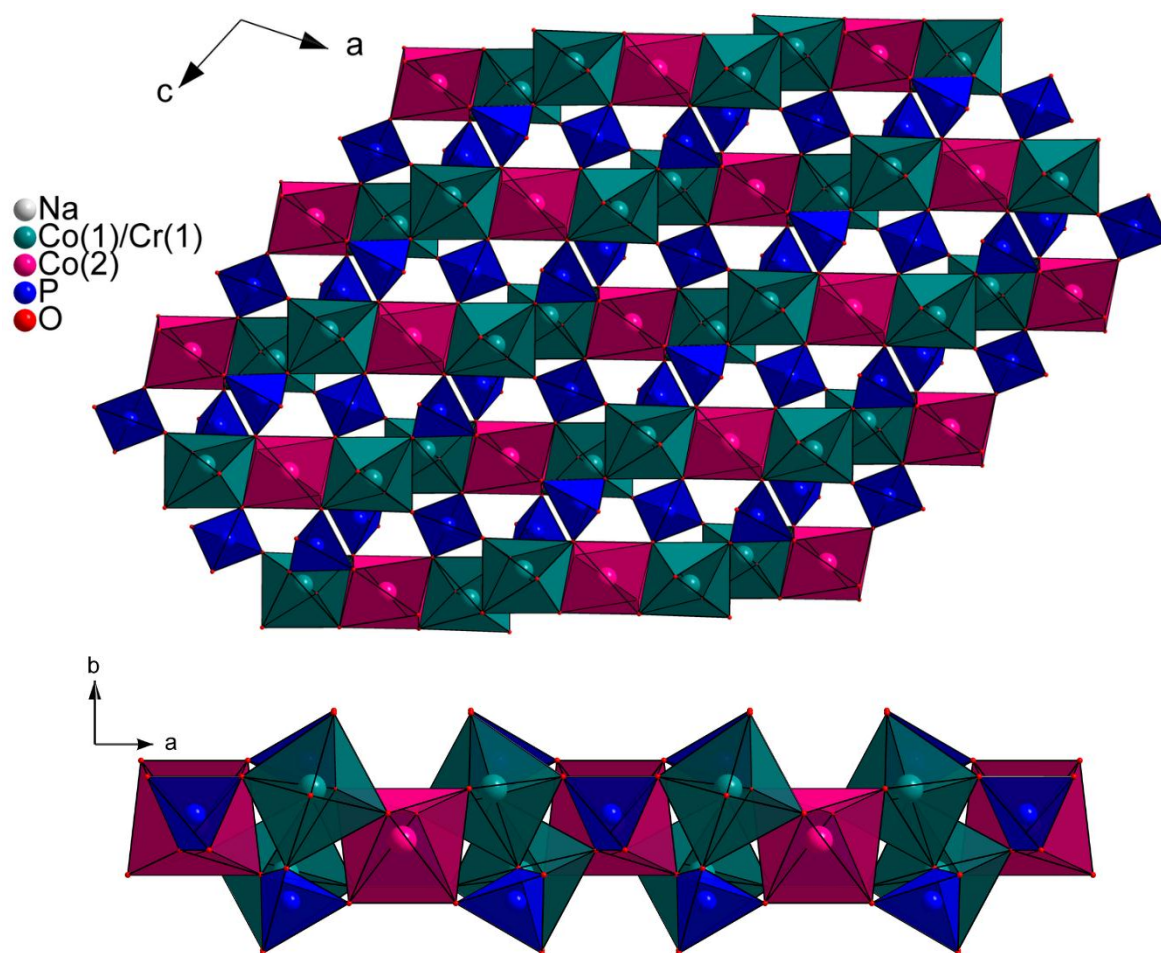


Figure II-8 Feuillelet parallèle au plan (101) dans le phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

La jonction de ces feuillets par les sommets des tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ et ceux des octaèdres $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))\text{O}_6$ conduit à la formation de la structure tridimensionnelle ouverte engendrant

deux type de tunnels parallèles à la direction [001] où se situent les cations Na(1) et Na(2) (Figure II-9).

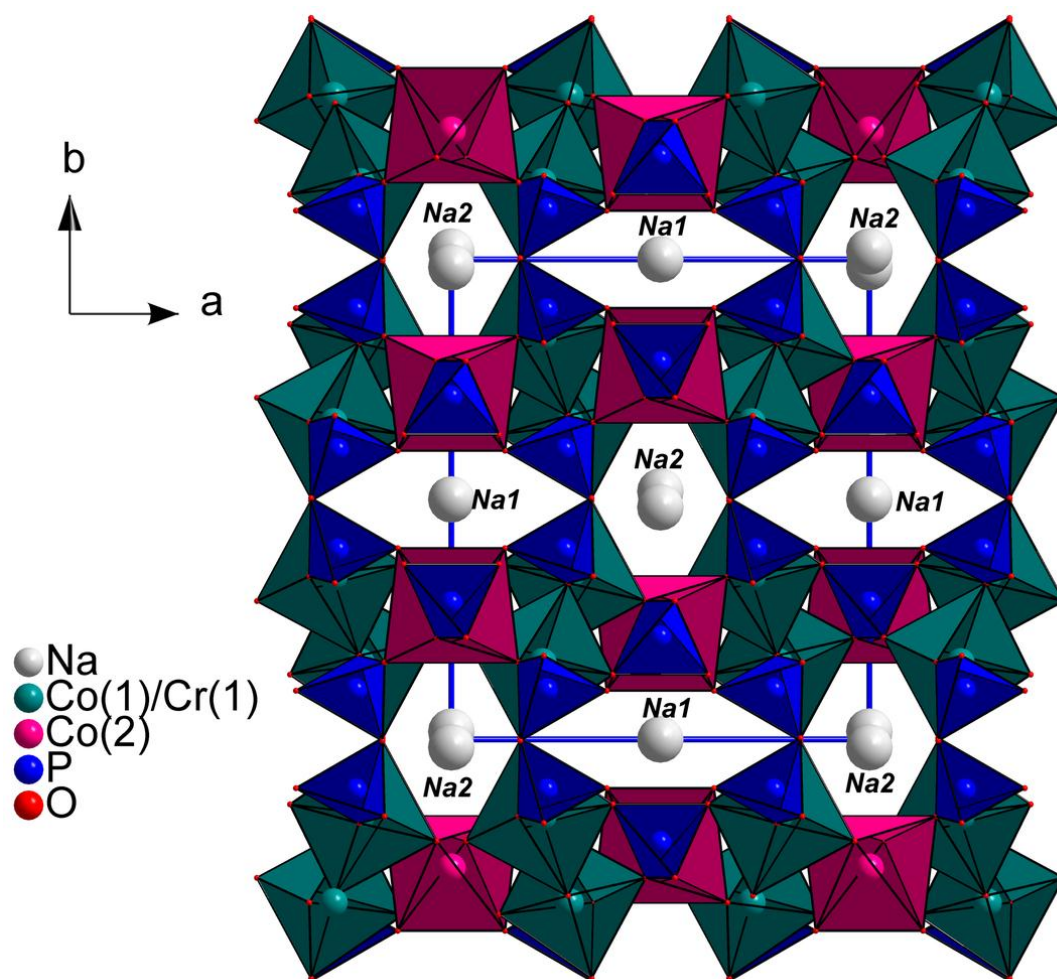


Figure II-9 Structure tridimensionnelle du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

II-3-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et l'analyse élémentaire de la poudre du $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ ont été caractérisées par un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les images MEB et le spectre EDS sont, présentés sur la figure II-10, montrent une morphologie poreuse de la poudre. L'analyse EDS confirme que les rapports $\text{Na} / \text{P} = 0,62$, $\text{Co} / \text{P} = 0,54$ et $\text{Cr} / \text{P} = 0,29$ sont très proches de ceux de la composition de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ (Figure II-10).

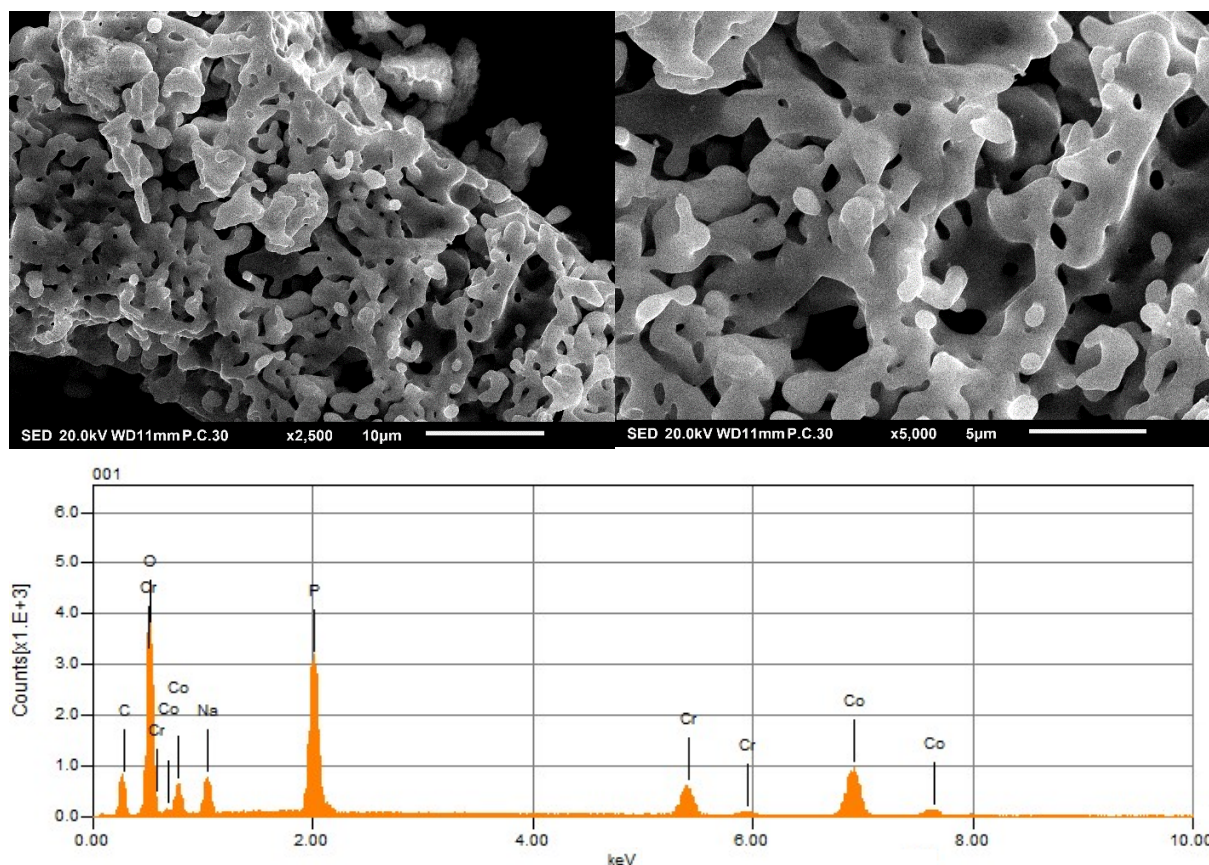


Figure II-10 Images MEB et spectre EDS de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

II-3-4 Caractérisation par spectroscopies IR et Raman

La figure II-11 montre le spectre infrarouge et celui Raman du phosphate synthétisé. Les bandes observées sont consignées dans le tableau II-5. Rappelons que l'ion isolé PO_4^{3-} adoptant une géométrie tétraédrique (Td) est caractérisé par quatre modes de vibrations internes: (i) vibrations de valence (vibration d'élongation) de la liaison P—O symétrique ν_1 non dégénéré apparaissant à 938 cm^{-1} et asymétrique triplement dégénérée ν_3 observée à 1017 cm^{-1} . (ii) vibrations de déformation de l'angle O—P—O symétrique ν_2 doublement dégénéré localisée à 420 cm^{-1} et asymétrique triplement dégénéré ν_4 567 cm^{-1} [101].

Dans le spectre IR, les bandes d'absorption observées à $1099, 1036, 990, 950$ et 905 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes d'élongations asymétriques d'origine ν_1 et ν_3 , des liaisons P-O des groupements PO_4^{3-} . Les bandes situées entre 669 et 492 cm^{-1} peuvent être assignées aux modes de déformations O-P-O d'origine ν_4 et ν_2 . Pour le spectre Raman, les bandes observées à 1117 et 1067 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation asymétrique des P-O de type ν_3 , tandis que la bande intense située à 977 cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique des P-O de type ν_1 . Les bandes localisées à $674, 606$ et 562 cm^{-1} résultent vraisemblablement des vibrations de déformations O-P-O de type ν_4 , alors que les bandes observées à $514, 483, 451$ et

385 cm^{-1} , émanent des modes de déformation O-P-O des anions PO_4^{3-} et qui sont d'origine ν_2 . Les autres modes observés à basse fréquence, inférieurs à 300 cm^{-1} sont dus aux vibrations externes.

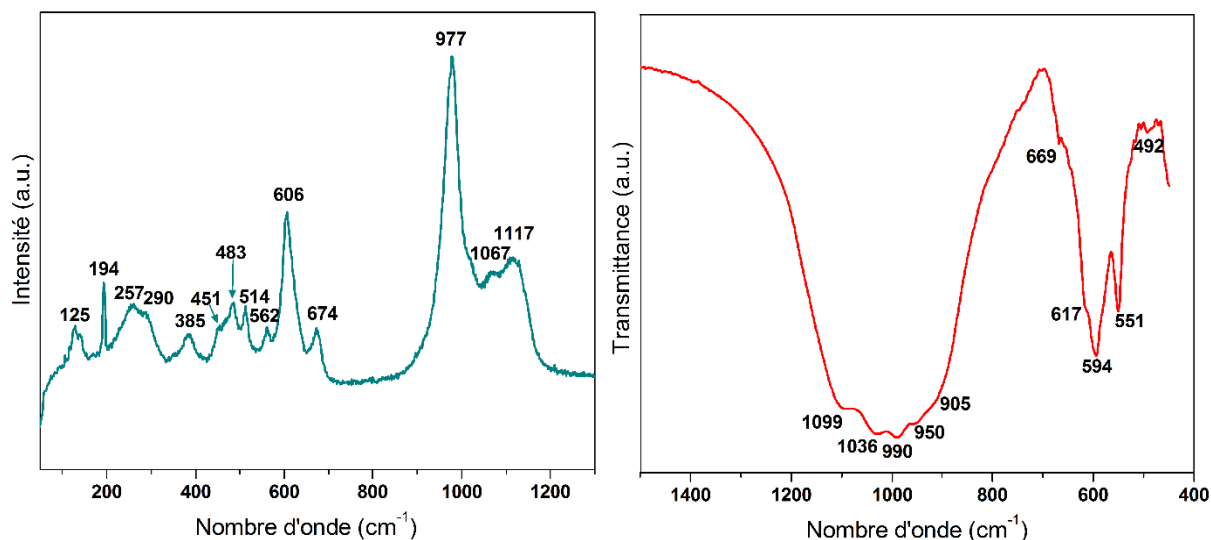


Figure II-11 Spectres Infrarouge et Raman du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Tableau II-5 Bandes Raman et IR observées pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$		
Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Assignement
1117	1099	élongations d'origine ν_1 et ν_3
1067	1036	
977	990	
	950	
	905	
674	669	déformations d'origine ν_4 et ν_2
606	617	
562	594	
514	551	
483	492	
451		modes externes
385		
290		
257		
194		
125		

II-4 Propriétés magnétiques du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Les mesures magnétiques de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ ont été effectuées au moyen d'un magnétomètre DynaCool « Physical Property Measurement System (PPMS) » sur la poudre synthétisée scellée dans une capsule de gélatine. L'aimantation en fonction de la température a été mesurée en mode Zero-Field-Cooled (ZFC) (refroidissement à champ nul) en refroidissant l'échantillon de 300 à 2 K en absence du champ magnétique, ensuite un champ externe de 10 kOe a été appliqué et les données sont collectées en chauffant l'échantillon jusqu'à 300 K. Les mesures de susceptibilité en courant alternatif (AC) à des fréquences allant de 500 Hz à 5 kHz dans le domaine de température de 2-40 K ont été effectuées avec un champ d'excitation de 10 Oe. L'aimantation en fonction du champ a été mesurée de -1 à 1 Tesla à différentes températures.

La susceptibilité magnétique molaire ($\chi_M = M/H$) et la susceptibilité magnétique molaire inverse χ_M^{-1} mesurées en mode ZFC pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, dans l'intervalle de température de 2 à 300 K, sont présentées dans la figure II-12. Les données ont été corrigées du signal diamagnétique de tous les atomes ($-195,6 \times 10^{-6} \text{ uem.mol}^{-1}$). Une transition de l'état paramagnétique à un ordre antiferromagnétique a été observée au voisinage de $T_N \approx 7 \text{ K}$. Dans la région de haute température au-dessus de 100 K, la susceptibilité magnétique molaire inverse, χ_M^{-1} en fonction de T suit la loi de Curie-Weiss dont l'expression est :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}$$

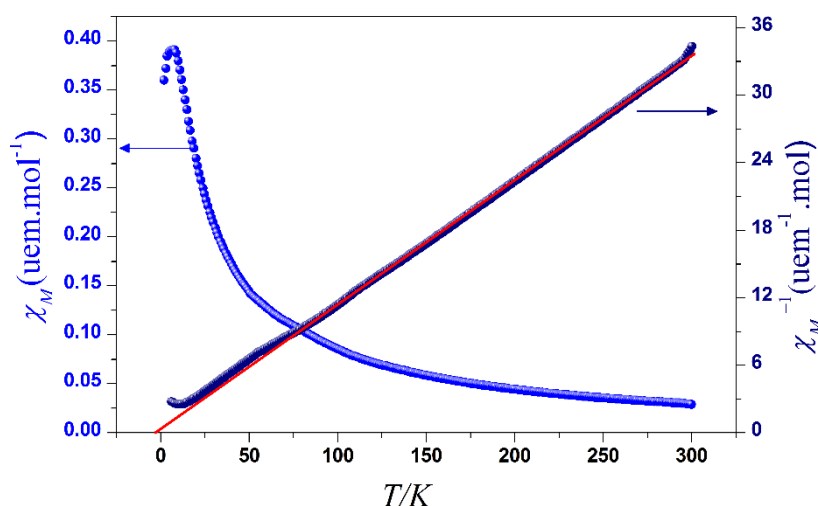


Figure II-12 Variation thermique de χ_M et χ_M^{-1} pour le phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Le fit a conduit à une température de Curie-Weiss $\theta = -4,57 \text{ K}$ et une constante de Curie $C = 9,05 \text{ uem. K. mol}^{-1}$ par unité de formule. La température de Curie-Weiss négative indique

que les interactions prédominantes sont antiferromagnétiques. Le moment magnétique effectif calculé à partir de la constante de Curie est de $\mu_{\text{eff}} = 8,51 \mu_B$, qui est en accord avec le moment effectif de $\mu_{\text{eff}} = 8,30 \mu_B$ attendu pour deux cations Co^{2+} ($S = 3/2$) et un cation Cr^{3+} ($S = 3/2$) en tenant compte de l'hypothèse du couplage spin-orbite due à la contribution orbitale non-saturée généralement observée dans le cation Co^{2+} [61,102,103].

Pour approfondir l'étude du comportement magnétique de ce phosphate, des mesures de susceptibilité en courant alternatif AC en mode ZFC ont été effectuées dans le domaine de température allant de 2 à 40 K, avec un champ d'excitation de 10 Oe et à des fréquences de 500, 889, 1580, 2809, et 4992 Hz (Figure II-13). La variation thermique de la partie réelle de susceptibilité (χ') montre un pic autour de 7 K, avec l'apparition concomitante, d'une transition magnétique dans la partie imaginaire (χ'') à la même température, confirmant ainsi la transition du désordre paramagnétique à l'ordre antiferromagnétique qui s'établit vers 7 K.

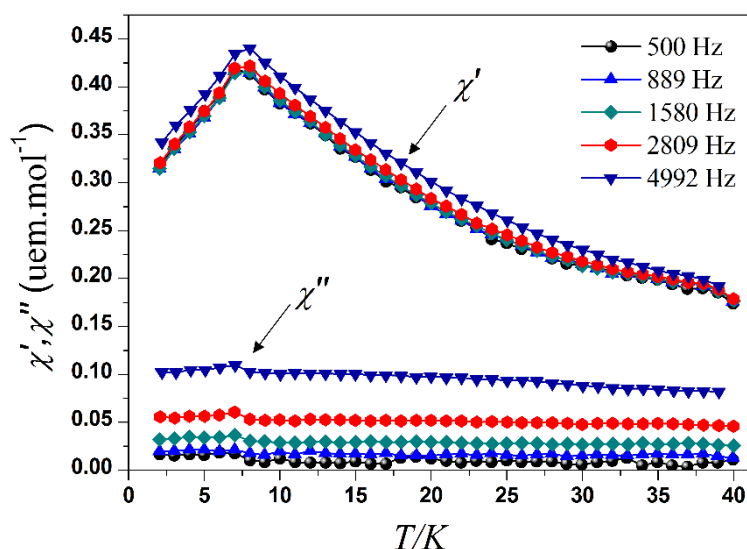


Figure II-13 Variation thermique en courant alternatif AC de la susceptibilité magnétique (χ' : partie réelle et χ'' : partie imaginaire) à différentes fréquences pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

L'état antiferromagnétique de ce phosphate a été confirmé par les mesures de l'aimantation isotherme en fonction du champ à 4 K et à 70 K (Figure II-14). Aussi bien l'aimantation à 4 K que celle à 70 K augmentent linéairement avec l'augmentation du champ. De plus, aucune ouverture d'hystérésis n'a été observée dans la courbe $M-H$ à 4 K, ce qui confirme la nature antiferromagnétique de ce phosphate.

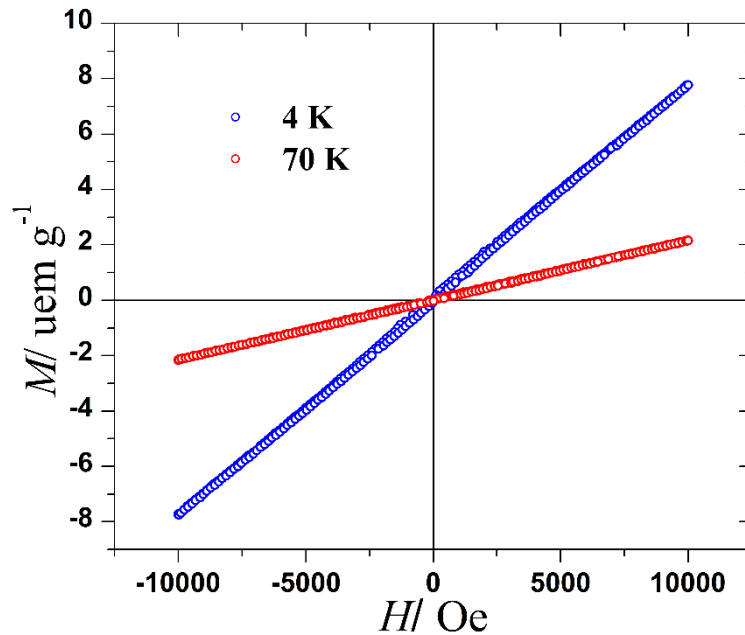


Figure II-14 Cycles d'hystérésis à $T = 4 \text{ K}$ et à $T = 70 \text{ K}$ pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Rappelons que la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ montre l'existence des chaînes infinies qui se propagent suivant la direction $[10\bar{1}]$ et qui sont formées d'une succession alternée d'octaèdres CoO_6 et de dimères $(\text{Co},\text{Cr})_2\text{O}_{10}$ liées par des arêtes (Figure II-15). Les interactions magnétiques par super-échange peuvent être discutées selon les règles semi-empiriques de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA) [104–106].

Deux types d'interactions par super-échange dans ces chaînes sont attendus: le premier type se produit dans les dimères $(\text{Co},\text{Cr})_2\text{O}_{10}$ (Figure II-15) dans lesquels la distance entre les sites mixtes est de $3,081 \text{ \AA}$ et l'angle $(\text{Co1}/\text{Cr1})-\text{O3}-(\text{Co1}/\text{Cr1}) = 93,78 (6)^\circ$. Cette liaison suggère l'existence d'une compétition entre trois interactions de type 90° cation-anion-cation possibles dans ces dimères, $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$. Selon les règles GKA, les interactions directes $90^\circ \text{ Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ sont fortement antiferromagnétiques, tandis que les interactions de type 90° entre $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ devraient être ferromagnétiques. Le deuxième type d'interactions dans ces chaînes se produit entre les octaèdres $\text{Co}(2)\text{O}_6$ et les octaèdres mixtes $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))\text{O}_6$ reliés par le partage d'arêtes, comme illustré dans la figure II-15. La distance entre $\text{Co}(2)-(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))$ est de $3,235 (8) \text{ \AA}$ et les angles sont $(\text{Co1}/\text{Cr1})-\text{O1}-\text{Co}(2) = 99,50(7)^\circ$ et $(\text{Co1}/\text{Cr1})-\text{O4}-\text{Co}(2) = 99,54(7)^\circ$ qui sont légèrement plus élevés que la distance et l'angle susmentionnés. Selon les règles GKA et en considérant que ces angles sont proches de 90° , cette dernière connexion peut donner deux interactions de type 90° cation-anion-cation, $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ qui sont des interactions ferromagnétiques.

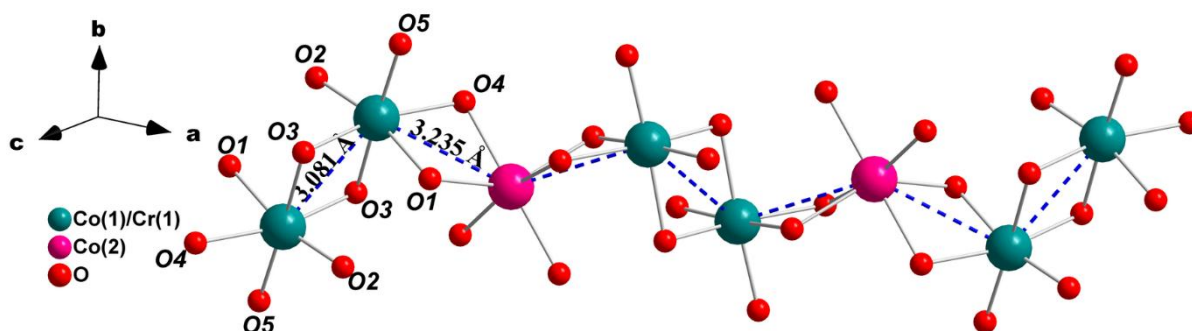


Figure II-15 type d'interactions possible dans les chaînes du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Aussi, les interactions entre les chaînes de type cation-anion-anion-cation qui ne peuvent pas être négligées, se produisent entre les octaèdres $(\text{Co}(1)/\text{Cr}(1))\text{O}_6$ et entre les octaèdres de $\text{Co}(2)\text{O}_6$ à travers les tétraèdres PO_4 le long de la direction $[001]$ (Figure II-16). Ces types d'interactions de super-échange suivent les mêmes règles que celles de type 180° cation-anion-cation qui donnent, conformément aux règles de GKA, des interactions antiferromagnétiques en cas de $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ et $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ et des interactions ferromagnétiques en cas de $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$.

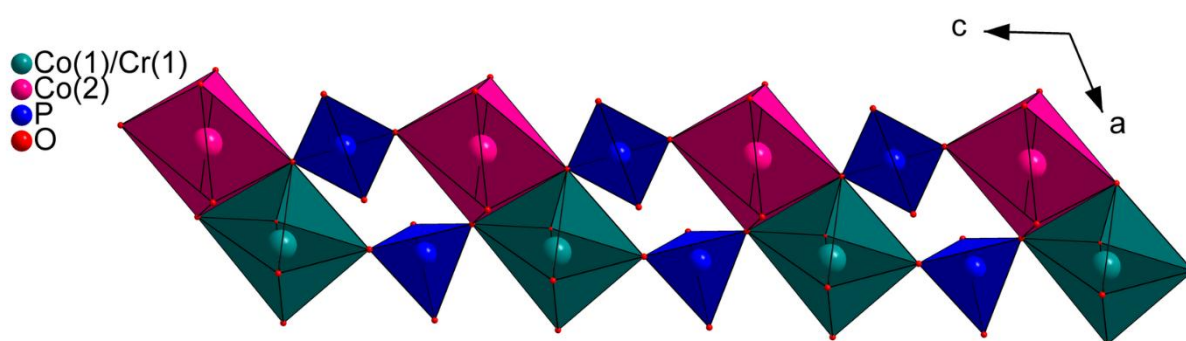


Figure II-16 Deuxième type d'interactions qui se produisent entre les chaînes du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

En résumé, les interactions par super-échange selon les règles de GKA dans ce phosphate sont en compétition entre l'état antiferromagnétique et ferromagnétique. Une étude par diffraction de neutrons afin de déterminer la structure magnétique est nécessaire pour comprendre le comportement magnétique de ce phosphate.

II-5 Test électrochimique du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ comme anode pour les batteries Na-ion

Les propriétés électrochimiques du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ comme anode pour une batterie au sodium ont été étudiées par cyclage galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel 0,02-3 V et par voltammétrie cyclique à température ambiante en utilisant un système de test

de batterie VMP (Bio-Logic). La méthode de préparation de l'électrode, l'assemblage des batteries et leur cyclage sont décrites en détails dans l'annexe.

✚ Cyclage en mode galvanostatique

Les courbes de décharge/charge de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3/\text{NaClO}_4$: PC/Na demi-piles, cyclées entre 0,02 et 3 V à un régime de C/5 ($10,67 \text{ mA g}^{-1}$) (correspond à un échange théorique d'un ion Na^+ durant une charge ou une décharge de 5h), sont représentés sur la figure II-17. Pendant la première décharge (processus de sodiation), le potentiel chute presque verticalement à 1 V, suivie d'un faible pseudo-palier entre 0,9 et 0,65 V conduisant à un gain de capacité de $52,5 \text{ mAh g}^{-1}$ résultant de l'insertion d'un ion de sodium. Cette capacité est en bon accord avec la capacité théorique de $53,5 \text{ mAh g}^{-1}$ correspondant à l'insertion d'un atome de sodium.

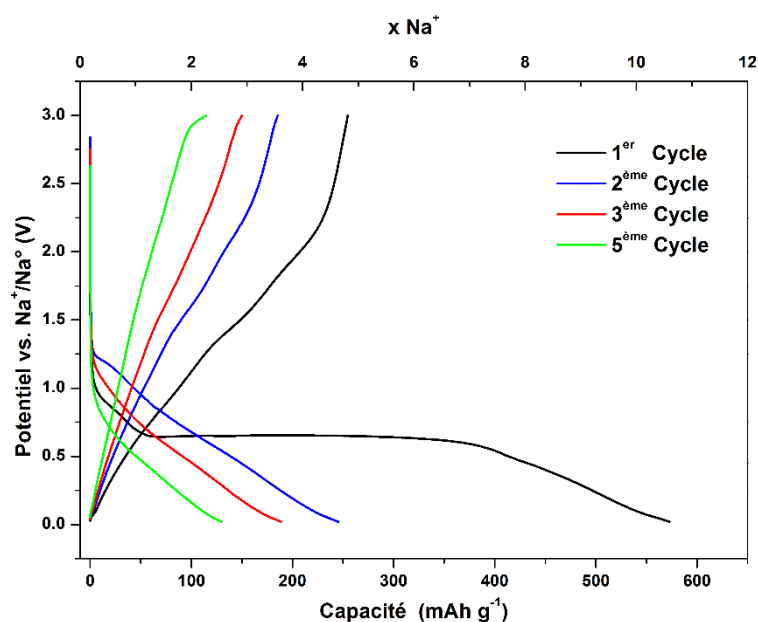


Figure II-17 Profils de décharge/charge galvanostatiques de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3/\text{NaClO}_4$:PC/Na demi-pile cyclée dans la fenêtre de potentiel de 0,02 à 3V avec un régime de C/5 ($10,67 \text{ mA g}^{-1}$)

Le deuxième long palier situé autour de 0,64 V qui se termine avec une capacité de 355 mAh g^{-1} correspond à l'intercalation de près de sept ions de sodium qui est en bon accord avec la valeur théorique de 374 mAh g^{-1} résultante de la réduction de deux Co^{2+} et un Cr^{3+} à leurs formes métallique. Un comportement similaire a été observé dans les phosphates de type alluaudite, $\alpha\text{-Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [55], $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [98], dans les phosphate de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ [107], $\text{NaNiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [107] et $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [107], et aussi dans les oxyphosphates, $\text{M}_{0.5}\text{TiOPO}_4$ (M = Ni, Co et Fe) [108–111]. Après le long palier, le potentiel diminue progressivement jusqu'à 0,02 V pour atteindre une capacité de 562 mAh g^{-1} , cet excès

de capacité peut s'expliquer par la décomposition de l'électrolyte et/ou la formation de l'interface électrolyte solide (SEI).

Lors de la charge suivante, le palier à 0,64 V disparaît complètement, ce qui indique que $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ présente une réaction d'insertion suivie d'une réaction de conversion conduisant à un processus irréversible résultant d'un réarrangement structural fort dans le phosphate étudié [98].

✚ Cyclage en mode voltammétrie cyclique

Le voltammogramme cyclique (CV) de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, mesurés à une vitesse de balayage de $0,02 \text{ mV s}^{-1}$ dans une fenêtre potentielle de 0,02-3 V, est représenté sur la figure II-18.

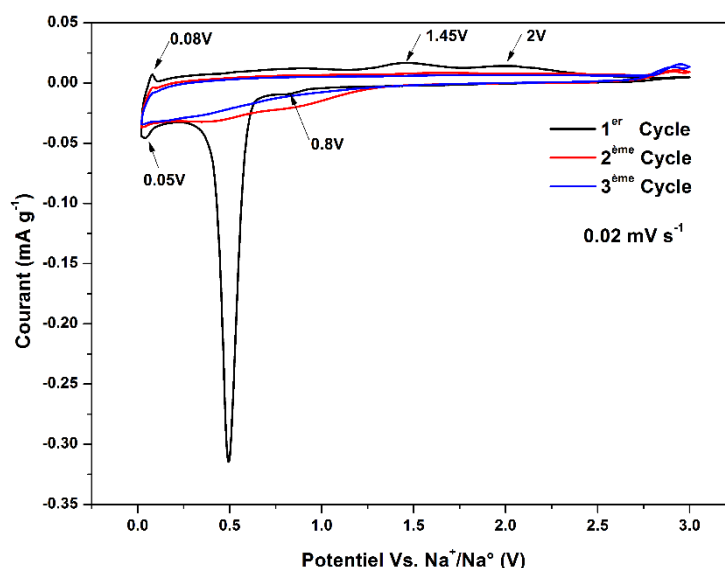


Figure II-18 Voltammogramme cyclique pour l'électrode $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ à une vitesse de balayage de $0,02 \text{ mV s}^{-1}$ entre 0,02 et 3 V

Le premier balayage cathodique montre trois pics de réduction. Le premier pic large centré à 0,8 V peut être assigné à la réduction de Cr^{3+} en Cr^{2+} . Le pic fort majeur à 0,5 V correspondant au long palier observé dans la première décharge galvanostatique correspondant à la réduction de deux Co^{2+} et un Cr^{2+} en Co^0 et Cr^0 . Le troisième pic mineur à 0,05 V peut être dû à la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode conduisant à la formation d'un film d'interface électrolyte solide (SEI). La charge suivante montre trois pics mineurs. Le premier pic mineur à 0,08 V peut être attribué à l'oxydation de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Les larges pics anodiques centrés aux potentiels 1,45 et 2 V respectivement, peuvent être attribués à la réoxydation du cobalt métallique [112,113]. Tous ces pics ont disparu dans les cycles suivants, sans pour autant pouvoir identifier des pics qui correspondraient à l'oxydation

du chrome. Ce comportement pourrait s'expliquer par le processus d'oxydoréduction irréversible des métaux de transition [114,115].

Mesures par DRX ex-situ

Des mesures DRX ex-situ ont été effectuées pour étudier le mécanisme de réaction électrochimique conduisant à ce processus de sodiation irréversible de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$.

Afin de réaliser ces mesures, les cellules de type Swagelok ont été déchargées et/ou chargées avec un régime de C/10 au potentiel désiré puis arrêtées. Après une période de relaxation de 10h pour atteindre la stabilité de la cellule (homogénéisation de la concentration en sodium), les cellules sont démontées à l'intérieur de la boîte à gants pour récupérer les électrodes à analyser. Les électrodes obtenues ont été ensuite rincées avec du carbonate de diméthyle (DMC), séparées de la feuille de Cu et séchées pendant 24 heures dans la boîte à gants avant l'analyse par DRX.

La figure III-19, montre les diagrammes de diffraction de rayons X des électrodes obtenues. Pendant le processus de sodiation, la structure cristalline de l'électrode 'pristine' reste inchangé jusqu'au potentiel de décharge de 0,66 V, équivalent à l'intercalation d'un ion Na^+ . Au potentiel de 0,59 V, l'amorphisation commence à se manifester sur les diagrammes de DRX. À la fin de la décharge, tous les pics ont disparu, à l'exception du pic le plus intense, situé vers 33° en 2θ , dont l'intensité a diminué significativement. Pendant la charge suivante, le caractère amorphe persiste même à 3V. Cette amorphisation pourrait être le résultat du phénomène de réaction de réduction irréversible provoqué par l'intercalation de sodium et/ou la réaction avec l'électrolyte [111,112,116].

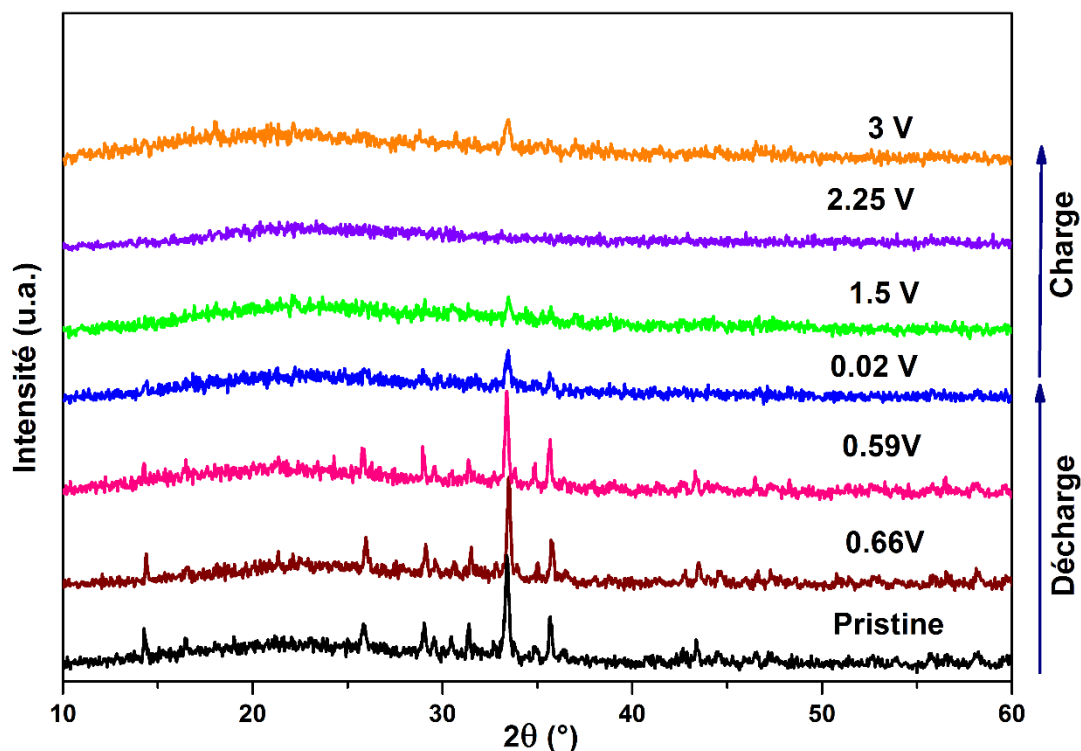


Figure II-19 Diagrammes de diffraction de rayons X ex-situ mesurés à différents potentiels de décharge et de charge pour les électrodes de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

II-6 Conclusion

Le nouveau phosphate de type alluaudite, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, a été synthétisé avec succès par la méthode de Citrate-gel. Sa structure cristalline a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre en utilisant la méthode de Rietveld. La structure de ce phosphate est constituée d'octaèdres CoO_6 , d'octaèdres $(\text{Co},\text{Cr})\text{O}_6$ et de tétraèdres PO_4 dont l'association conduit à une structure tridimensionnelle à charpente ouverte libérant deux types de tunnels parallèles à la direction $[001]$. Ces tunnels sont occupés par les cations Na^+ . $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ a également été caractérisée par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman et Infrarouge.

Les propriétés magnétiques de ce phosphate ont confirmé que les interactions prédominantes sont antiferromagnétiques avec une transition de l'état paramagnétique à l'ordre antiferromagnétique est observée au voisinage de $T_N \approx 7$ K. La variation thermique de la susceptibilité magnétique inverse suit la loi de Curie-Weiss, donnant une température de Curie-Weiss de $\theta = -4,57$ K.

Les tests électrochimiques de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3/\text{NaClO}_4:\text{PC}/\text{Na}$ montrent que lors de la première décharge à 0,02 V, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ délivre une capacité de 562 mAh g^{-1} . La perte de

capacité pendant la charge suivante explique que $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ subit une réaction de type conversion irréversible. L'analyse par DRX ex-situ révèle que l'amorphisation se produit pendant la décharge à 0,02 V. Ces résultats confirment, également, que $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ a subit une réaction de réduction irréversible qui pourrait être dû à l'intercalation de sodium et /ou à la réaction avec l'électrolyte.

Chapitre III : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques de nouveaux vanadates de type alluaudite $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na) ¹

¹ Les résultats obtenus et qui font l'objet de ce chapitre ont été publiés dans des journaux internationaux dont les références sont :

Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; Lahmar, A.; El Marssi, M.; Sajieddine, M.; El Ammari, L. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag or Na) Alluaudite-Type Vanadates. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4964-5>.

Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; El Ammari, L. The Alluaudite-Type Crystal Structures of $Na_2(Fe/Co)_2Co(VO_4)_3$ and $Ag_2(Fe/Co)_2Co(VO_4)_3$. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2016, 72 (7), 1017–1020. <https://doi.org/10.1107/S2056989016009981>.

III-1 Introduction

Les essais de remplacement du phosphore par le vanadium dans $A_2Co_2Cr(PO_4)_3$ ne sont pas concluants. Ces essais ont tous abouti à la formation du vanadate stable connu de formule, $Co_3V_2O_8$ [117]. En plus, lors des essais de synthèse de $Ag_2Co_2Cr(VO_4)_3$, nous avons isolé des cristaux d'un nouveau vanadate $AgCo_2V_3O_{10}$ qui sera traité dans le dernier chapitre (IV).

Devant cette difficulté, nous avons opté de poursuivre notre objectif (synthèse de vanadate de type alluaudite) en remplaçant le Cr^{3+} par le Fe^{3+} . Notre investigation a permis d'isoler de nouveaux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na) [39,48], dont la synthèse, l'étude structurale et les propriétés magnétiques seront développées et discutées dans le présent chapitre.

III-2 Synthèse des cristaux et étude structurale des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

III-2-1 Synthèse des cristaux de vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

L'investigation des systèmes $A_2O/CoO/Fe_2O_3/V_2O_5$ correspondants au rapport molaire $A : Co : Fe : V = 2 : 2 : 1 : 3$ avec (A = Li, Na, K, Rb, Ag) a été réalisé par la méthode de fusion directe. Chaque mélange réactionnel stœchiométriques des réactifs, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, NH_4VO_3 , Fer métallique et ANO_3 (A = Na, K et Ag) ou A_2CO_3 (A = Li et Rb) a subi le processus suivant :

Les réactifs $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, NH_4VO_3 et ANO_3 (A = Na, K, Ag) ou A_2CO_3 (A = Li, Rb) sont mis en solution dans un bécher avec un volume convenable d'eau distillée et quelques gouttes de HNO_3 . Ensuite, une solution, préparée par dissolution du fer métallique dans un bécher contenant du HNO_3 avec chauffage modéré sur une plaque chauffante, est ajoutée à la première solution. Le mélange réactionnel résultant est maintenu sous agitation, à l'aide d'un agitateur magnétique, à température ambiante pendant une nuit. La solution obtenue est chauffée sur une plaque chauffante à une température modérée d'ordre $70\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'un solide sec. Ce dernier est placé dans un creuset d'alumine, puis chauffé à l'air à $200\text{ }^\circ\text{C}$ et à $300\text{ }^\circ\text{C}$ entrecoupé du broyage pour assurer une bonne homogénéisation. Le solide obtenu est placé dans un creuset en platine afin de subir le processus de croissance cristalline à partir du mélange fondu au moyen d'un four programmable (Nabertherm). Le protocole utilisé est le même décrit dans les chapitres II.

Nous citons dans le tableau III-1 les résultats de notre investigation.

Tableau III-1 Résultats de l'investigation des systèmes $A_2O/CoO/Fe_2O_3/V_2O_5$ (A = Li, Na, K, Rb et Ag) correspondants au rapport molaire A : Co : Fe : V = 2 : 2 : 1 : 3

Précurseurs	T _{Fusion} (°C)	Résultats
NaNO ₃ , Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Fe métallique et NH ₄ VO ₃	980	Cristaux rose foncé : nouvelle phase Na ₂ Co ₂ Fe(VO ₄) ₃ Cristaux marron foncé : phase connu Co ₃ V ₂ O ₈ [117]
AgNO ₃ , Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Fe métallique et NH ₄ VO ₃	980	Cristaux vert : nouvelle phase Ag ₂ Co ₂ Fe(VO ₄) ₃ Cristaux marron foncé : phase connu Co ₃ V ₂ O ₈ [117]
Li ₂ CO ₃ , Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Fe métallique et NH ₄ VO ₃	990	Cristaux marron foncé : phase connu Co ₃ V ₂ O ₈ [117]
KNO ₃ , Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Fe métallique et NH ₄ VO ₃	980	Cristaux marron foncé : phase connu Co ₃ V ₂ O ₈ [117]
Rb ₂ CO ₃ , Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Fe métallique et NH ₄ VO ₃	1020	Cristaux marron foncé : phase connu Co ₃ V ₂ O ₈ [117]

Les tentatives des synthèse de $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ avec (A = Li, Na, K, Rb et Ag) montrent que les essais avec Li, K et Rb ont conduit à des cristaux de la phase connue $Co_3V_2O_8$ [117], tandis que les essais avec Na et Ag ont conduit à l'obtention des cristaux des phases recherchées de type alluaudite $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag, Na).

III-2-2 Étude structurale des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Pour les deux vanadates, des cristaux de couleur verte pour le vanadate d'Ag et de couleur rose foncée pour celui de Na ont été sélectionnés, montés sur une fibre très fine en verre et testés au moyen du diffractomètre à 4 cercles. La collecte des intensités de diffraction des rayons X a été effectuée sur des cristaux de bonne qualité. Les conditions d'enregistrement des données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau III-2. La collecte des données a abouti à un total de 17675 réflexions pour la phase au Na et 15366 réflexions pour la phase au Ag.

La réduction des données de diffraction des rayons X et la correction des intensités des effets de Lorenz, de polarisation et d'absorption ont conduit à 2094 réflexions indépendantes parmi lesquelles 1893 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ pour la phase au Na et à 2113 réflexions indépendantes parmi elles 1987 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ pour la phase d'Ag.

Tableau III-2 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na)

Données cristallographiques		
Formule chimique	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$	$C2/c$
Paramètres de la maille	$a = 11,7258 (2) \text{ \AA}$ $b = 12,7819 (2) \text{ \AA}$ $c = 6,8264 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 111,069 (1)^\circ$	$a = 11,7846 (4) \text{ \AA}$ $b = 12,8314 (4) \text{ \AA}$ $c = 6,8064 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 111,001 (1)^\circ$
Volume de la maille	$V = 954,73 (3) \text{ \AA}^3$	$V = 960,85 (5) \text{ \AA}^3$
Multiplicité Z	4	4
Densité calculée	$3,927 \text{ g cm}^{-3}$	$5,053 \text{ g cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	$\mu = 7,85 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 11,60 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1068	1350
Collecte de données		
Diffractomètre	4 cercles Bruker X8 APEX2-CCD	
Température (K)	$T = 293 \text{ K}$	
Longueur d'onde Mo ($K\alpha$) (Å)	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Domaine de θ ($^\circ$)	$\theta_{min} = 2,5^\circ, \theta_{max} = 35,0^\circ$	$\theta_{min} = 2,4^\circ, \theta_{max} = 35,0^\circ$
R_{int}	0,047	0,039
Limites des indices de Miller	$h = -17 \rightarrow 18$ $k = -20 \rightarrow 20$ $l = -10 \rightarrow 10$	$h = -18 \rightarrow 18$ $k = -20 \rightarrow 20$ $l = -9 \rightarrow 10$
Réflexions mesurées	17675	15366
Réflexions indépendantes	2094	2113
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	1893	1987
Nombre de paramètres affinés	95	96

III-2-2-1 Résolution et affinement de la structure des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

La structure cristalline de ces deux nouveaux vanadates a été résolue par la méthode directe. Tous les calculs sont effectués à l'aide des logiciels SHELXS 2013 et SHELXL 2013 développés par Sheldrick [118,119]. Ces logiciels ont été utilisés via l'interface WinGX [120].

Après avoir déterminé les positions des deux atomes d'Argent et deux atomes de Vanadium par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS 2013 [118], l'exécution de la série de Fourier différence nous a permis de localiser les six atomes d'oxygène et les deux atomes de sodium indépendants. La distinction entre le Cobalt et le Fer par la diffraction des rayons X est difficile. Par conséquent, nous avons examiné plusieurs modèles cristallographiques au cours de l'affinement de la structure cristalline des deux vanadates.

Le model final qui a donné les meilleurs facteurs de reliabilités en respectant la neutralité électrostatique des deux phases avec les états d'oxydation +II pour le Cobalt et +III pour le Fer a abouti à l'occupation des atomes Co1 et Fe1 du même site générale 8f du groupe d'espace C2/c avec des taux d'occupation de 50% chacun. Les autres atomes occupent totalement leurs positions cristallographiques.

Le dernier cycle d'affinement de ces deux structures a conduit à de bons facteurs de reliabilité qui sont regroupés dans le tableau III-3.

Table III-3 Facteurs de reliabilité du dernier cycle d'affinement structural des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Affinement structural		
Composé	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$
$R[F^2 > 2 \sigma(F^2)]$	0,022	0,020
$wR(F^2)$	0,054	0,048
S	1,10	1,13

Les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et anisotropes sont répertoriés dans les tableaux III-4 et III-5.

Tableau III-4 Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes ou équivalents des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na) (le symbole * indiquent les atomes Co, Fe et V appartenant au vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$)

Atome	Site	X	Y	Z	U_{eq}	Occ, (<1)
Na1	4a	0,5000	0,5000	0,5000	0,0124 (2)	
Ag1		0,5000	0,5000	0,5000	0,02160 (6)	
Na2	4e	1,0000	0,49761 (1)	0,2500	0,0258 (3)	
Ag2		1,000	0,50836 (2)	0,2500	0,02680 (6)	
Co1	8f	0,79141 (2)	0,66131 (2)	0,88043 (4)	0,00606 (6)	0,5
Co1 *		0,79215 (2)	0,66178 (2)	0,88030 (4)	0,00616 (5)	0,5
Fe1	8f	0,79141 (2)	0,66131 (2)	0,88043 (4)	0,00606 (6)	0,5
Fe1 *		0,79215 (2)	0,66178 (2)	0,88030 (4)	0,00616 (5)	0,5
Co2	4e	0,5000	0,73185 (3)	1,2500	0,00738 (7)	
Co2 *		0,5000	0,73364 (2)	1,2500	0,00735 (6)	
V1	8f	0,77139 (3)	0,61299 (2)	0,38340 (4)	0,00566 (6)	
V1 *		0,77107 (2)	0,61328 (2)	0,38254 (4)	0,00550 (5)	
V2	4e	0,5000	0,70721 (3)	0,7500	0,00639 (8)	
V2 *		0,5000	0,70582 (3)	0,7500	0,00588 (7)	
O1	8f	0,8408 (1)	0,4929 (1)	0,4032 (2)	0,0109 (2)	
O1 *		0,8373 (1)	0,4915 (1)	0,3987 (2)	0,0122 (2)	
O2	8f	0,7862 (1)	0,6831 (1)	0,1758 (2)	0,0115 (2)	
O2 *		0,7847 (1)	0,6838 (1)	0,1742 (2)	0,0112 (2)	
O3	8f	0,8429 (1)	0,6727 (1)	0,6264 (2)	0,0104 (2)	
O3 *		0,8416 (1)	0,6741 (1)	0,6240 (2)	0,0119 (2)	
O4	8f	0,6204 (1)	0,6025 (1)	0,3329 (2)	0,0117 (2)	
O4 *		0,6212 (1)	0,6053 (1)	0,3352 (2)	0,0101 (2)	
O5	8f	0,6141 (1)	0,6226 (1)	0,7671 (2)	0,0121 (2)	
O5 *		0,6156 (1)	0,6233 (1)	0,7664 (2)	0,0107 (2)	
O6	8f	0,5364 (1)	0,7773 (1)	0,9853 (2)	0,0105 (2)	
O6 *		0,5369 (1)	0,7765 (1)	0,9854 (2)	0,0097 (2)	

Table III-5 facteurs des déplacements atomiques anisotropes dans la structure des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na) (le symbole * indiquent les atomes Co, Fe et V appartenant au vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$)

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Na1	0,0210 (6)	0,0071 (5)	0,0074 (4)	-0,0057 (4)	0,0030 (4)	-0,0014 (3)
Ag1	0,0369 (1)	0,01543 (9)	0,01221 (9)	-0,01168 (8)	0,00850 (9)	-0,00332 (6)
Na2	0,0097 (5)	0,0568 (10)	0,0105 (5)	0,000	0,0031 (4)	0,000
Ag2	0,0126 (1)	0,0498 (2)	0,0171 (1)	0,000	0,00416 (8)	0,000
Co1	0,0057 (1)	0,0073 (1)	0,0055 (1)	-0,00055 (7)	0,00240 (7)	-0,00051 (7)
Co1 *	0,00632 (9)	0,00701 (9)	0,00568 (9)	-0,00050 (6)	0,00281 (7)	-0,00053 (6)
Fe1	0,0057 (1)	0,0073 (1)	0,0055 (1)	-0,00055 (7)	0,00240 (7)	-0,00051 (7)
Fe1 *	0,00632 (9)	0,00701 (9)	0,00568 (9)	-0,00050 (6)	0,00281 (7)	-0,00053 (6)
Co2	0,0068 (1)	0,0083 (2)	0,0076 (1)	0,000	0,0033 (1)	0,000
Co2 *	0,0068 (1)	0,0085 (1)	0,0076 (1)	0,000	0,0037 (1)	0,000
V1	0,0057 (1)	0,0065 (1)	0,0046 (1)	-0,00002 (8)	0,00159 (9)	-0,00011 (8)
V1 *	0,0063 (1)	0,0056 (1)	0,0046 (1)	0,00016 (7)	0,00204 (8)	0,00002 (7)
V2	0,0071(2)	0,0066 (2)	0,0047 (1)	0,000	0,0012 (1)	0,000
V2 *	0,0066 (1)	0,0062 (1)	0,0045 (1)	0,000	0,0015 (1)	0,000
O1	0,0103 (6)	0,0094 (6)	0,0130 (5)	0,0003 (4)	0,0042 (5)	-0,0015 (4)
O1*	0,0130 (6)	0,0083 (5)	0,0158 (6)	-0,0003 (4)	0,0060 (5)	0,0010 (4)
O2	0,0139 (6)	0,0127 (6)	0,0082 (5)	-0,0004 (5)	0,0043 (4)	0,0006 (4)
O2 *	0,0086 (5)	0,0100 (5)	0,0134 (6)	-0,0001 (4)	0,0021 (4)	0,0022 (4)
O3	0,0116 (6)	0,0117 (6)	0,0076 (5)	-0,0038 (4)	0,0031 (4)	-0,0016 (4)
O3 *	0,0091 (5)	0,0111 (5)	0,0153 (6)	0,0007 (4)	0,0043 (4)	-0,0005 (4)
O4	0,0079 (5)	0,0109 (6)	0,0159 (6)	-0,0008 (4)	0,0036 (5)	0,0004 (5)
O4 *	0,0117 (5)	0,0109 (5)	0,0078 (5)	0,0027 (4)	0,0037 (4)	0,0013 (4)
O5	0,0093 (6)	0,0098 (6)	0,0150 (6)	0,0012 (4)	0,0015 (5)	-0,0019 (5)
O5 *	0,0128 (5)	0,0118 (5)	0,0081 (5)	-0,0006 (4)	0,0044 (4)	-0,0006 (4)
O6	0,0076 (5)	0,0156 (6)	0,0083 (5)	-0,0017 (4)	0,0029 (4)	-0,0025 (4)
O6 *	0,0090 (5)	0,0133 (5)	0,0072 (5)	0,0018 (4)	0,0033 (4)	0,0020 (4)

III-2-2-2 Description de la structure des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Le tableau III-6 rassemble les principales distances, angles interatomiques et calcul de valences de liaisons (VL) dans la structure des deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na).

Table III-6 Principales distances, angles interatomiques et calcul de valence de liaisons (VL) dans la structures des deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Atome	Distance (Å) Co1/Fe1—O	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$
Co1/Fe1	Co1/Fe1—O5	2.004 (1)	2,002 (1)
	Co1/Fe1—O3	2.034 (1)	2,036 (1)
	Co1/Fe1—O1 ⁱⁱ	2.049 (1)	2,045 (1)
	Co1/Fe1—O6 ^{viii}	2.053 (1)	2,050 (1)
	Co1/Fe1—O2 ^{ix}	2.030 (1)	2,058 (1)
	Co1/Fe1—O2 ^x	2.155 (1)	2,163 (1)
		$\langle \text{Co1/Fe1—O} \rangle = 2,041(1)$	$\langle \text{Co1/Fe1—O} \rangle = 2,059(1)$
		VL (Co1) = 2,273 (4) VL (Fe1) = 2,724 (4)	VL (Co1) = 2,244 (4) VL (Fe1) = 2,690 (4)
	Angle (°) O—Co1/Fe1—O	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$
	O1 ⁱⁱ — Co1/Fe1—O2 ^{ix}	170.56 (6)	171.65 (5)
	O1 ⁱⁱ — Co1/Fe1—O2 ^{viii}	100.07 (5)	99.39 (6)
	O5— Co1/Fe1—O1 ⁱⁱ	89.90 (6)	90.99 (6)
	O3— Co1/Fe1—O1 ⁱⁱ	88.78 (5)	88.38 (6)
	O1 ⁱⁱ — Co1/Fe1—O6 ^{vii}	98.78 (6)	97.39 (6)
	O2 ^{viii} — Co1/Fe1—O2 ^{ix}	83.06 (5)	83.72 (5)
	O5— Co1/Fe1—O2 ^{viii}	90.57 (6)	91.11 (6)
O3— Co1/Fe1—O2 ^{ix}	90.74 (5)	90.99 (5)	
O6 ^{vii} — Co1/Fe1—O2 ^{viii}	83.72 (5)	83.21 (5)	
O5— Co1/Fe1—O2 ^{ix}	81.13 (5)	81.17 (5)	
O5— Co1/Fe1—O3	105.30 (5)	105.84 (6)	
O3— Co1/Fe1—O6 ^{vii}	79.33 (5)	78.90 (5)	
O6 ^{vii} — Co1/Fe1—O2 ^{ix}	90.40 (5)	90.65 (6)	
Co2	Distance (Å) Co2—O	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$
	Co2—O6	2.073 (1)	2,083 (1)
	Co2—O6 ^x	2.073 (1)	2,083 (1)
	Co2—O4 ^{xi}	2.116 (1)	2,115 (1)
	Co2—O4 ^{viii}	2.116 (1)	2,115 (1)
	Co2—O3 ^{vii}	2.121 (1)	2,116 (1)
	Co2—O3 ^{xii}	2.121 (1)	2,116 (1)
		$\langle \text{Co2—O} \rangle = 2,103(1)$	$\langle \text{Co2—O} \rangle = 2,105(1)$
		VL (Co2) = 1,979(3)	VL (Co2) = 1,968(3)
Angle (°) O— Co2—O	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$	

	O6—Co2—O6 ^x	149.21 (7)	147.59 (8)
	O6 ^x —Co2—O4 ^{xi}	96.50 (5)	97.17 (6)
	O6—Co2—O3 ^{vii}	76.94 (5)	76.38 (5)
	O6 ^x —Co2—O3 ^{vii}	85.91 (5)	85.05 (5)
	O6—Co2—O4 ^{xi}	107.41 (5)	108.15 (5)
	O6 ^x —Co2—O4 ^{viii}	107.41 (5)	108.15 (5)
	O6—Co2—O3 ^{xii}	85.91 (5)	85.05 (5)
	O6 ^x —Co2—O3 ^{xii}	76.94 (5)	76.38 (5)
	O6—Co2—O4 ^{viii}	96.50 (5)	97.17 (5)
	O4 ^{viii} —Co2—O3 ^{vii}	85.05 (5)	86.67 (5)
	O3 ^{vii} —Co2—O3 ^{xii}	111.92 (7)	109.61 (8)
	O4 ^{xi} —Co2—O3 ^{xii}	85.05 (5)	86.67 (5)
	O4 ^{xi} —Co2—O4 ^{viii}	78.07 (7)	77.16 (7)
V1	Distance (Å) V1—O	Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃	Na₂Co₂Fe(VO₄)₃
	V1—O4	1.681 (1)	1,682 (1)
	V1—O1	1.732 (1)	1,719 (1)
	V1—O2	1.737 (1)	1,737 (1)
	V1—O3	1.738 (1)	1,743 (1)
		⟨V1—O⟩ = 1,722 (1)	⟨V1—O⟩ = 1,720 (1)
		VL (V1) = 4,987 (9)	VL (V1) = 5,01 (1)
	Angle (°) O—V1—O	Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃	Na₂Co₂Fe(VO₄)₃
	O4—V1—O1	112.09 (7)	112,21 (7)
	O4—V1—O2	105.87 (7)	106,26 (7)
	O1—V1—O2	110.50 (7)	109,96 (7)
	O4—V1—O3	108.78 (7)	109,92 (7)
	O1—V1—O3	107.01 (7)	105,32 (7)
O2—V1—O3	112.67 (6)	113,29 (6)	
V2	Distance (Å) V2—O	Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃	Na₂Co₂Fe(VO₄)₃
	V2—O5 ^{xi}	1.697 (1)	1,692 (1)
	V2—O5	1.697 (1)	1,692 (1)
	V2—O6 ^{xi}	1.755 (1)	1,753 (1)
	V2—O6	1.755 (1)	1,753 (1)
		⟨V2—O⟩ = 1,726 (1)	⟨V2—O⟩ = 1,722 (1)
		VL (V2) = 4,939 (9)	VL (V2) = 4,99 (1)
	Angle (°) O—V2—O	Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃	Na₂Co₂Fe(VO₄)₃
	O5 ^{xi} —V2—O5	102.84 (9)	100,53 (9)
O5 ^{xi} —V2—O6 ^{xi}	108.23 (6)	109,73 (6)	

	O5—V2—O6 ^{xi}	109.38 (6)	108,42 (7)
	O5 ^{xi} —V2—O6	109.38 (6)	108,42 (7)
	O5—V2—O6	108.24 (6)	109,74 (6)
	O6 ^{xi} —V2—O6	117.73 (9)	118,51 (9)
Na1, Ag1	Distance (Å) A1—O	Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃	Na₂Co₂Fe(VO₄)₃
	A1—O5	2.424 (1)	2,412 (1)
	A1—O5 ⁱ	2.424 (1)	2,412 (1)
	A1—O4	2.504 (1)	2,484 (1)
	A1—O4 ⁱ	2.504 (1)	2,484 (1)
	A1—O4 ⁱⁱ	2.595 (1)	2,562 (1)
	A1—O4 ⁱⁱⁱ	2.595 (1)	2,562 (1)
	A1—O5 ^v	—	2,882 (1)
	A1—O5 ^{xi}	—	2,882 (1)
		⟨Ag1—O⟩ = 2,508 (1)	⟨Na1—O⟩ = 2,585 (1)
	VL (Ag1) = 1,009 (1)	VL (Na1) = 1,068 (1)	
Na2, Ag2	Distance (Å) A2—O	Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃	Na₂Co₂Fe(VO₄)₃
	A2—O1 ^{iv}	2.471 (1)	2,435 (1)
	A2—O1 ^v	2.471 (1)	2,435 (1)
	A2—O1	2.477 (1)	2,447 (1)
	A2—O1 ^{vi}	2.477 (1)	2,447 (1)
	A2—O3 ^v	—	2,780 (2)
	A2—O3 ^{iv}	—	2,780 (2)
		⟨Ag2—O⟩ = 2,474 (1)	⟨Na2—O⟩ = 2,554 (2)
	VL (Ag2) = 0,725(1)	VL (Na2) = 0,856 (1)	

Codes de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x, -y+1, z-1/2$; (vi) $-x+2, y, -z+1/2$; (vii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$; (viii) $x, y, z+1$; (ix) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (x) $-x+1, y, -z+5/2$; (xi) $-x+1, y, -z+3/2$; (xii) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$.

Dans la structure des deux vanadates, les atomes de vanadium V1 et V2 adoptent des environnements tétraédriques V(1)O₄ et V(2)O₄. Les distances V—O dans la structure de Na₂Co₂Fe(VO₄)₃ varient entre 1,682 (1) et 1,743(1) Å pour V(1)O₄ et entre 1,692 (1) et 1,753(1)Å pour V(2)O₄ (Figure III-1). Pour le vanadate Ag₂Co₂Fe(VO₄)₃, les distances V—O sont comprises entre 1,681(1) et 1,738 (1) Å pour le tétraèdre V(1)O₄ et entre 1,697(1) et 1,755(1)Å pour le tétraèdre V(2)O₄ (Figure III-2). Ces distances V—O et les angles O—V—O (Tableau III-6) sont conformes à ceux rencontrés dans les vanadates formants de groupements tétraédriques VO₄.

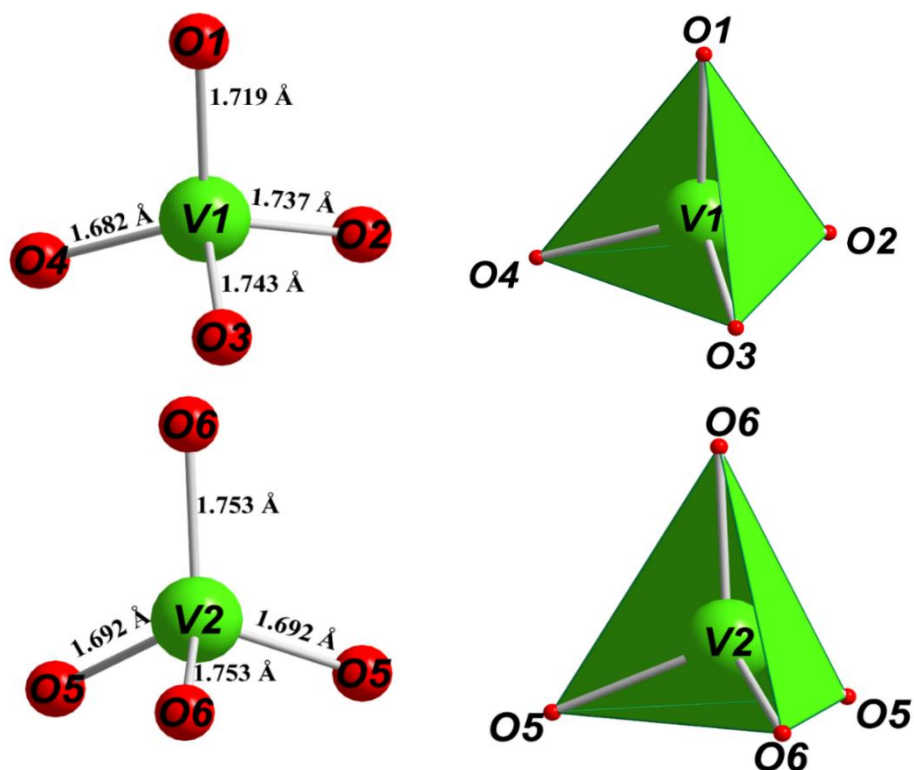


Figure III-1 Environnement tétraédrique des atomes de Vanadium dans la structure de $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$

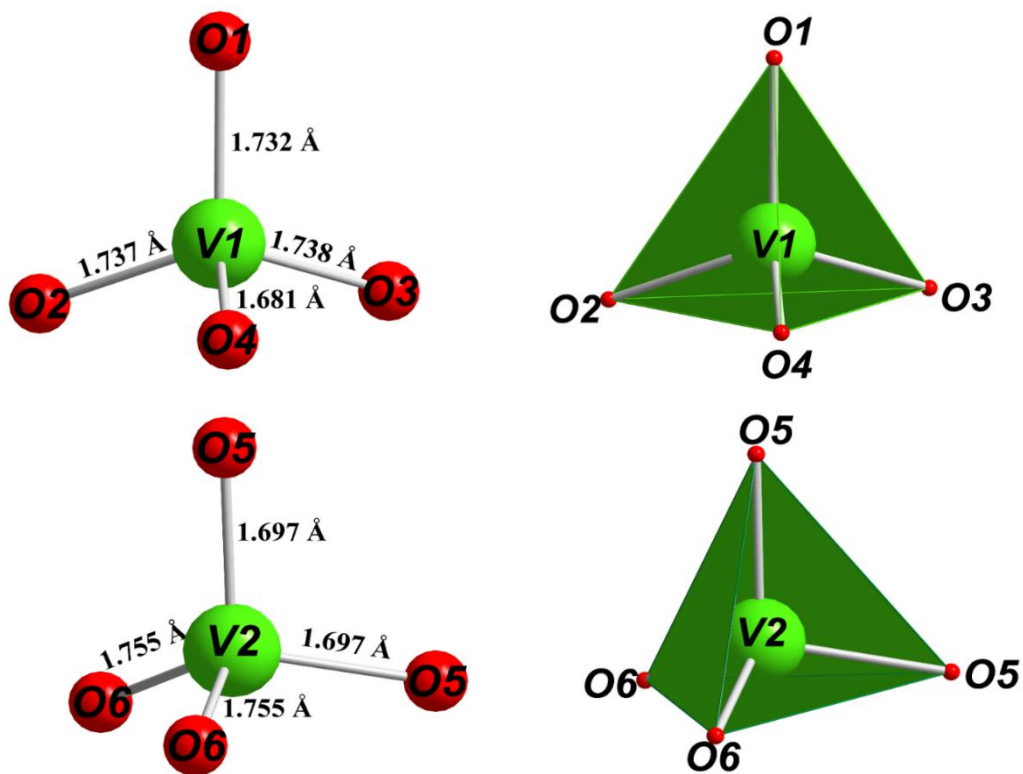


Figure III-2 Environnement tétraédrique des atomes de Vanadium dans la structure de $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

Dans la structure des deux vanadates, les atomes de Fe1/Co1 sont entourés par six atomes d'oxygène formant des octaèdres presque réguliers. Les distances (Fe1/Co1)—O varient entre 2,002 (1) et 2,163 (1) Å pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et entre 2,004 (1) et 2,155 (1) Å pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (Figure III-3). Les angles O—(Fe1/Co1)—O caractéristiques des octaèdres (Fe1/Co1)O₆ dans les deux vanadates sont données dans le tableau III-7.

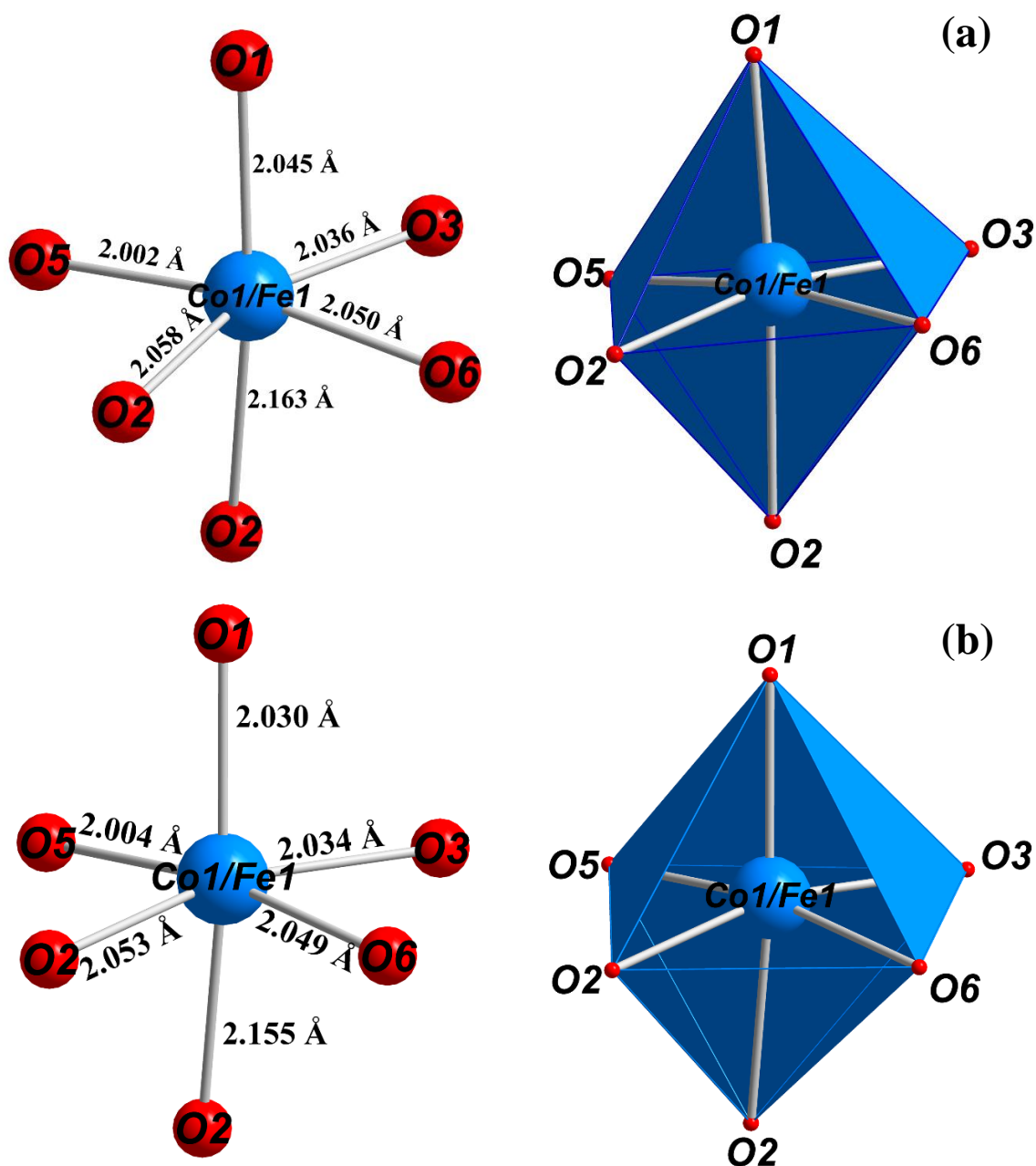


Figure III-3 Environnement octaédrique du site mixte Co1/Fe1 dans la structure des deux vanadates, (a) $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et (b) $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

Dans les deux structures, les atomes Co2 sont entourés par six atomes d'oxygènes adoptant un environnement octaédrique déformé, avec des distances Co2—O comprises entre

2,083 (1) et 2,116 (1) Å pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et entre 2,073 (1) et 2,120 (1) Å pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (Figure III-4).

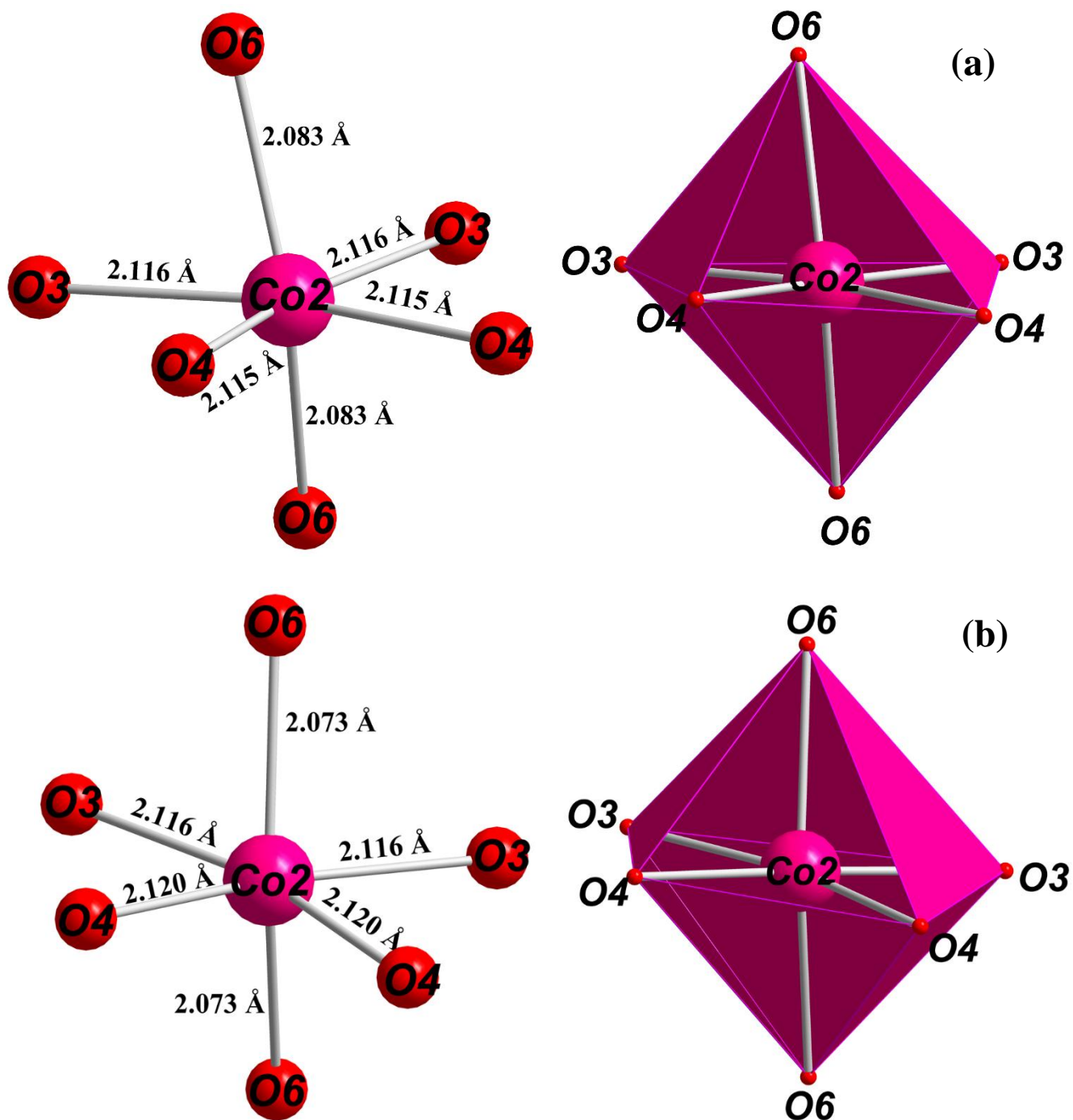


Figure III-4 Environnement octaédrique des atomes du Co_2 dans la structure des deux vanadates, (a) $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et (b) $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

Dans la structure du vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$, l'atome Na1 est entouré par huit atomes d'oxygènes avec des distance Na1—O allant de 2,412 (1) à 2,882 (1) Å, alors que l'atome Na2 est entouré par six atomes d'oxygènes avec des distances Na2—O varient entre 2,435 (1) et 2,780 (2) Å (Figure III-5).

Pour le vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$, Ag1 est entouré par six oxygènes, tandis que, Ag2 est entouré par quatre oxygènes. Les distances Ag—O varient entre 2,424(1) Å et 2,595(1) Å pour Ag1 et entre 2,471(1) Å et 2,477(1) Å pour Ag2 (Figure III-5).

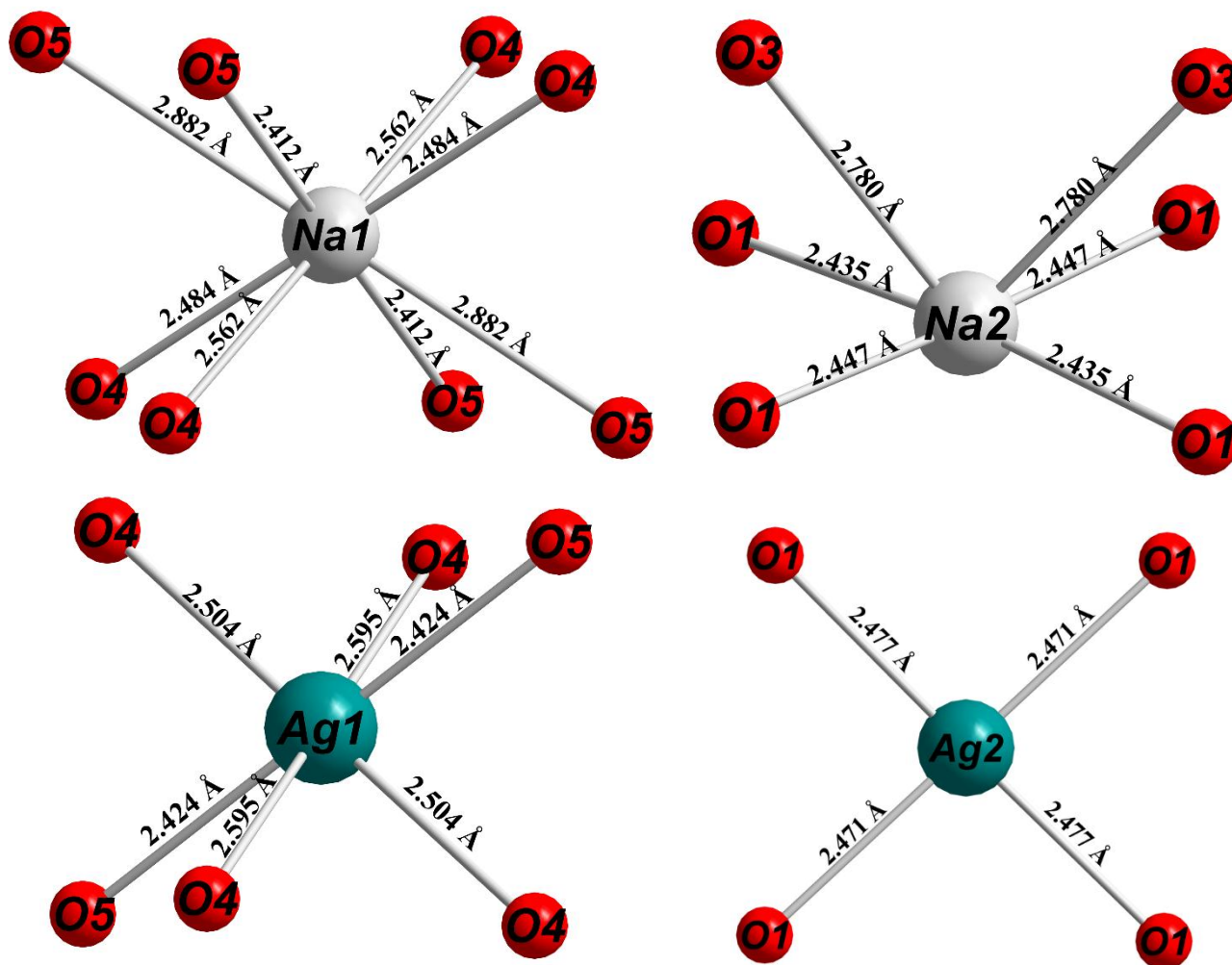


Figure III-5 Environnements des atomes d'argent et de sodium dans la structure des deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ($A = Ag$ et Na)

Les octaèdres de $(Co1/Fe1)O_6$ partagent une arête pour former des dimères $(Co1/Fe1)_2O_{10}$. La distance $(Co1/Fe1)---(Co1/Fe1)$ est de 3,145 Å pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et de 3,151 Å pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$. Ces dimères sont reliés, par les octaèdres déformés $Co(2)O_6$ pour construire des chaînes infinies en zigzag parallèles à la direction $[10\bar{1}]$. (Figure III-6). La

distance $(Co_2)---(Co_1/Fe_1)$ est de 3,195 Å pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et de 3,185 Å pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (Figure III-6).

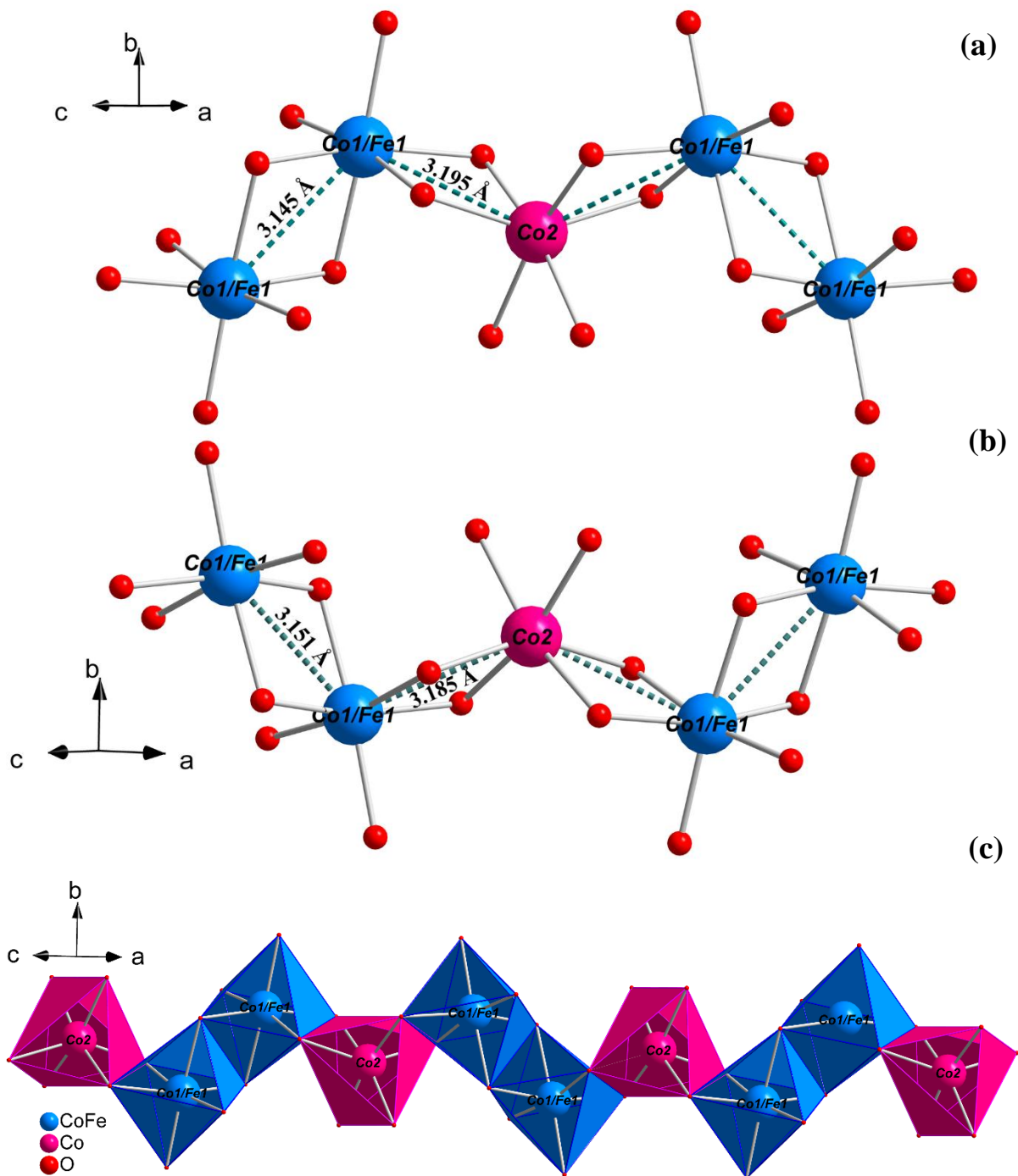


Figure III-6 Enchaînement des dimères $(Co_1/Fe_1)_2O_{10}$ et des octaèdres Co_2O_6 , (a) dans le vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et (b) dans le vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$. (c) Illustration d'une chaîne en zigzag qui se propage suivant la direction $[10\bar{1}]$.

Ces chaînes sont connectées entre elles par des tétraèdres VO_4 , conduisant à la formation de feuillets parallèles au plan (101) (Figure III-7).

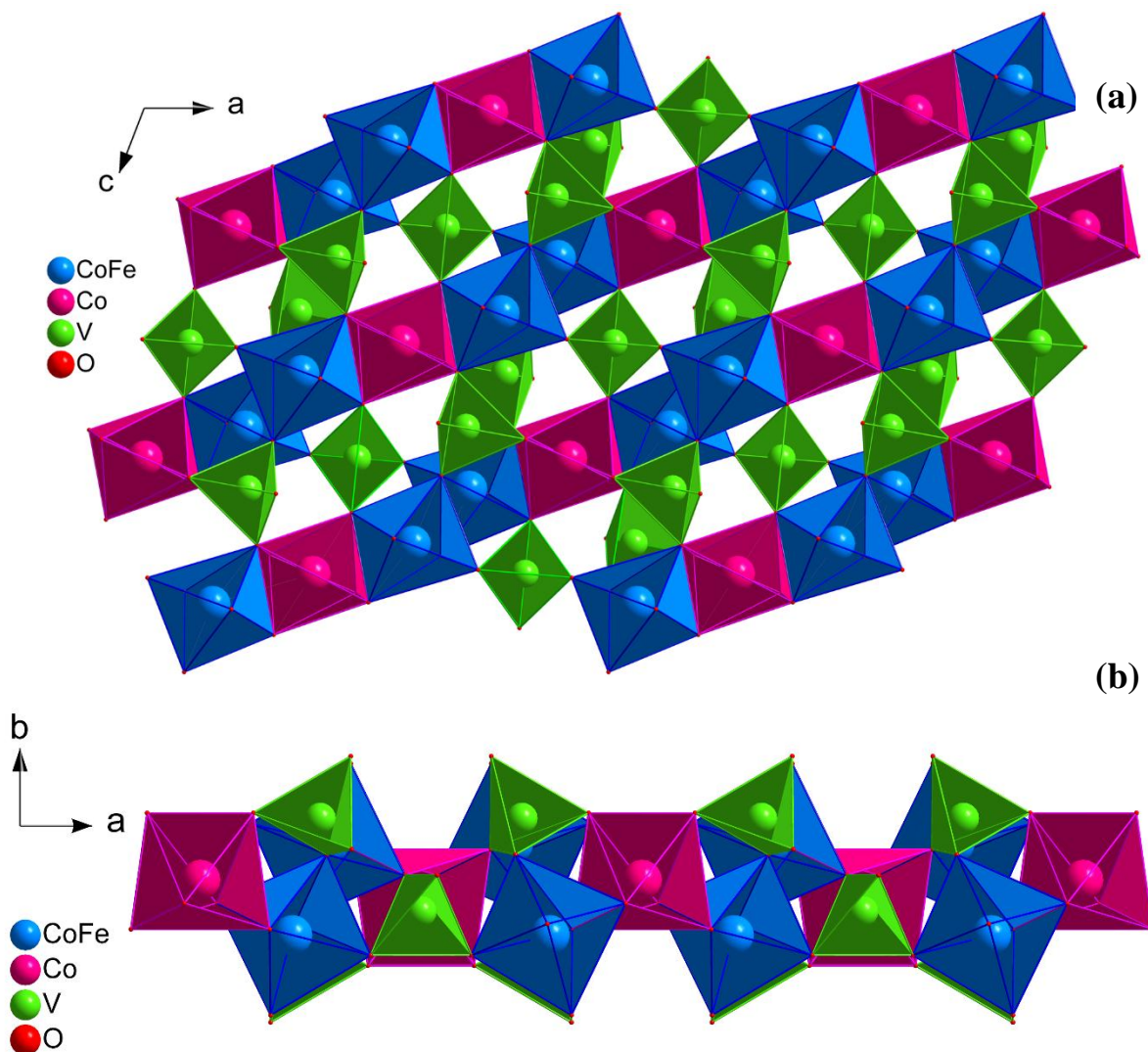


Figure III-7 (a) Feuillelet parallèle au plan (101) dans la structure des deux vanadates, (b) projection du feuillet sur le plan (110)

L'empilement de ces feuillets suivant la direction $[010]$ par la mise en commun des sommets conduit à la formation de la charpente tridimensionnelle ouverte délimitant deux types de tunnels parallèles à la direction $[001]$. Le premier type de tunnel est occupé par Na1 ou Ag1 et le deuxième type est occupé par Na2 ou Ag2 (Figures III-8 et III-9).

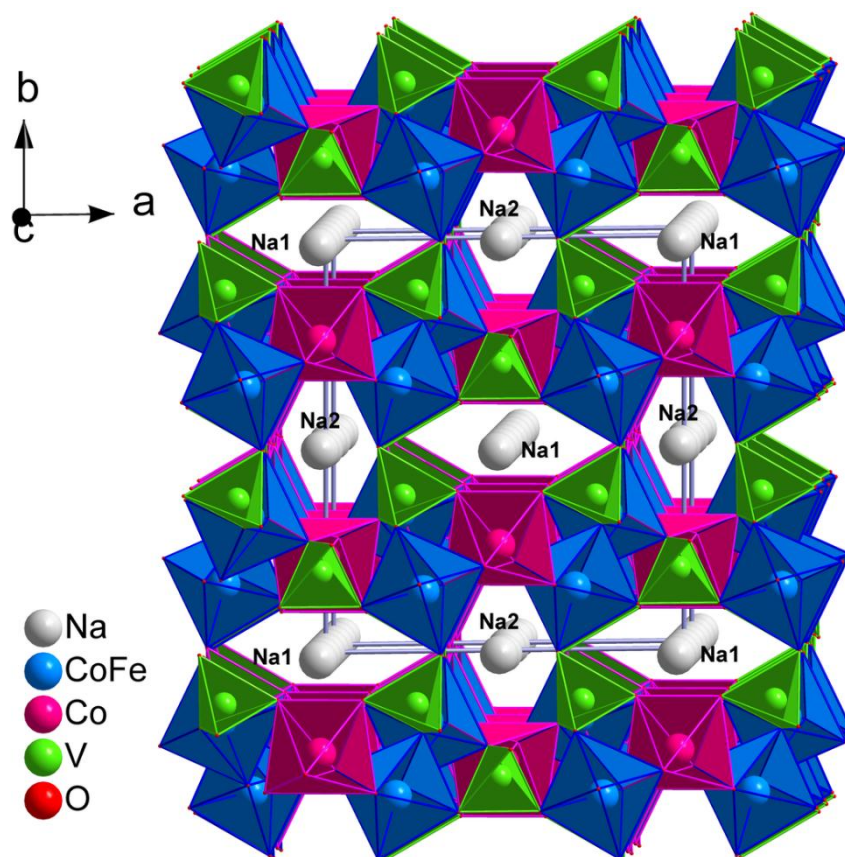


Figure III-8 Structure tridimensionnelle du vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$

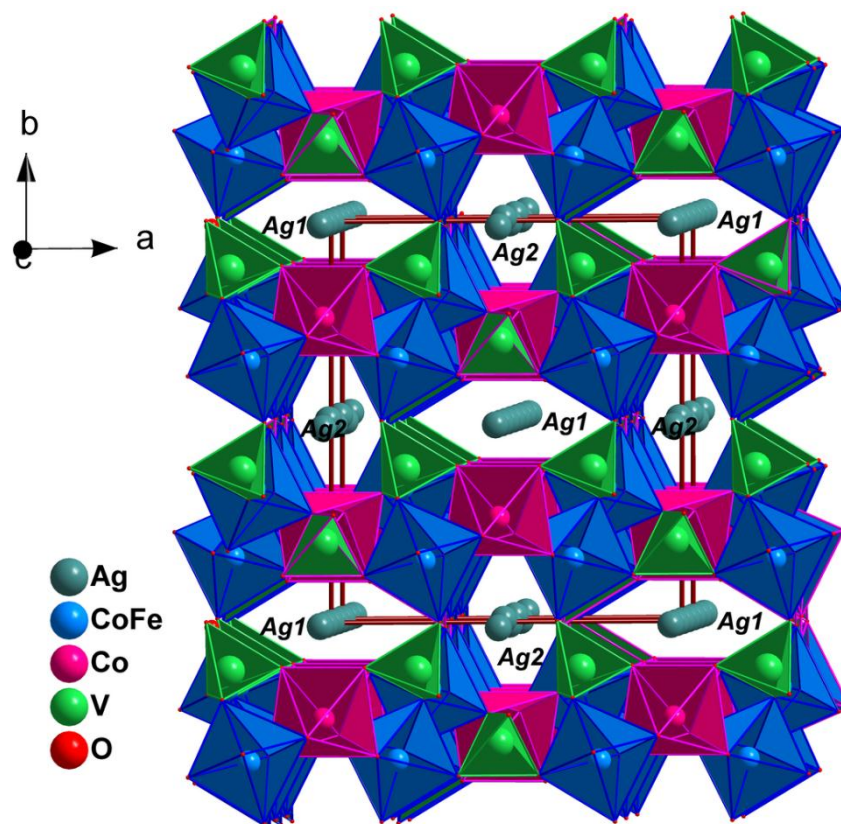


Figure III-9 Structure tridimensionnelle du vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

D'après cette étude structurale, les deux vanadates ont une structure tridimensionnelle ouverte de type alluaudite caractérisée par l'existence de deux types de tunnels qui peuvent abriter des cations monovalents. Ceci laisse présager des applications en tant que électrodes pour les batteries au Sodium et au Lithium. Par conséquent, plusieurs composés de type alluaudite ont été testés comme électrodes pour les batteries Na-ion ou Li-ion [52–54,65,121]. La charpente formée de métaux de transition peut également induire des propriétés magnétiques intéressantes.

D'après la littérature, les deux premiers vanadates de type alluaudite, $KCuMn_3(VO_4)_3$ et $Na_{1,40}Mn_{0,30}Fe_3(VO_4)_3$, ont été étudiés par Yakubovich et al, 2016 [122] et Benhssina et al., 2016 [40], respectivement. Jusqu'à nos jours, uniquement neuf vanadates de structure alluaudite sont rapportés, leurs données cristallographiques sont consignées dans le tableau III-7.

Tableau III-7 Vanadates appartenant à la famille alluaudite

Vanadate	Paramètres de maille				G.E.
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
$KCuMn_3(VO_4)_3$, [122]	12,396(1)	12,944(1)	6,9786(5)	112,723(1)	$C2/c$
$Na_{1,40}Mn_{0,30}Fe_3(VO_4)_3$, [40]	11,9512 (5)	12,9022 (5)	6,7756 (3)	111,678 (1)	$C2/c$
$Ag_2Mn_3(VO_4)_3$, [123]	11,897(1)	13,206(1)	6,8132(7)	111,317(2)	$C2/c$
$Na_2Mn_2Fe(VO_4)_3$, [124]	12,007(2)	12,956(2)	6,845(1)	111,793(3)	$C2/c$
$Na_{0,75}Ag_{1,25}Mn_2Fe(VO_4)_3$, [124]	12,006(1)	12,936(1)	6,8342(7)	111,781(2)	$C2/c$
$Ag_2Mn_2Fe(VO_4)_3$, [124]	12,003(1)	12,976(1)	6,8355(7)	111,665(2)	$C2/c$
$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$, Ce travail [39]	11,7258 (2)	12,7819 (2)	6,8264 (1)	111,069 (1)	$C2/c$
$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$, Ce travail [39]	11,7846 (4)	12,8314 (4)	6,8064 (2)	111,001 (1)	$C2/c$
$Ag_2Zn_2Fe(VO_4)_3$, [125]	11,8025 (2)	12,9133 (2)	6.8000 (1)	110,759 (1)	$C2/c$

Après l'étude structurale de ces deux vanadates à partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal, nous allons consacrer la suite de ce chapitre à la synthèse de ces vanadates sous leur forme pulvérulente ainsi qu'à leur caractérisation par diffraction de rayons X, par microscopie électronique à balayage (MEB), par spectroscopie Infrarouge et Raman et par spectroscopie Mössbauer. Les résultats de l'étude de leurs propriétés magnétiques seront relatés et discutés à la fin de ce chapitre.

III-3 Synthèse et caractérisations des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A= Ag et Na) sous forme polycristalline

III-3-1 Synthèse des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A= Ag et Na) sous forme polycristalline

Les poudres des deux vanadates ont été synthétisées par la méthode de Citrate-gel. Dans une première étape, des proportions stœchiométriques, correspondant à la composition souhaitée, des réactifs $NaNO_3$ (99-100,5 %, Sigma-Aldrich) ou $AgNO_3$ ($\geq 99\%$, Acros Organics), $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ ($\geq 99.0\%$, Merck), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) et V_2O_5 ($\geq 99.6\%$, Acros Organics) ont été dissous dans une quantité appropriée d'eau distillée et quelques gouttes de HNO_3 . Après avoir maintenu le mélange obtenu sous agitation, une quantité d'acide citrique a été ajoutée au mélange avec un rapport molaire (Na/Ag + Fe + Co + V) : acide citrique = 1 : 4. La solution obtenue a été évaporée lentement pour former un liquide visqueux qui a été maintenu sous chauffage jusqu'au séchage. Le solide résultant a été placé dans un four pour subir des traitements thermiques successifs à 200, 400 et 500 °C. Les poudres pures des vanadates $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ ont été obtenues après un traitement thermique à 540 °C et 580 °C respectivement. Chaque traitement thermique est entrecoupé de broyage dans un mortier d'agate pour une bonne homogénéisation. La durée de chaque traitement est de 24 heures. La pureté des poudres noires préparées a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre.

III-3-2 Caractérisation par Diffraction de rayons X sur poudre

Des diffractogrammes de diffraction de rayon X ont été enregistrés à température ambiante pour les deux phases. Les données sont collectées dans un domaine angulaire 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ avec un pas de mesure de $0,03^\circ$ et un temps de comptage de 30 s par pas, à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D5000 opérant avec le mode de balayage θ - 2θ et le rayonnement $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes obtenus sont affinés par la méthode de Le Bail en utilisant le Logiciel JANA2006 [126,127]. Les résultats de l'affinement ont conduit à une bonne concordance entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux calculés (Figure III-10 et III-11). Ceci confirme la pureté des poudres synthétisées (Figure III-10). Le tableau III-8 regroupe les paramètres affinés par la méthode de Le Bail pour les deux vanadates.

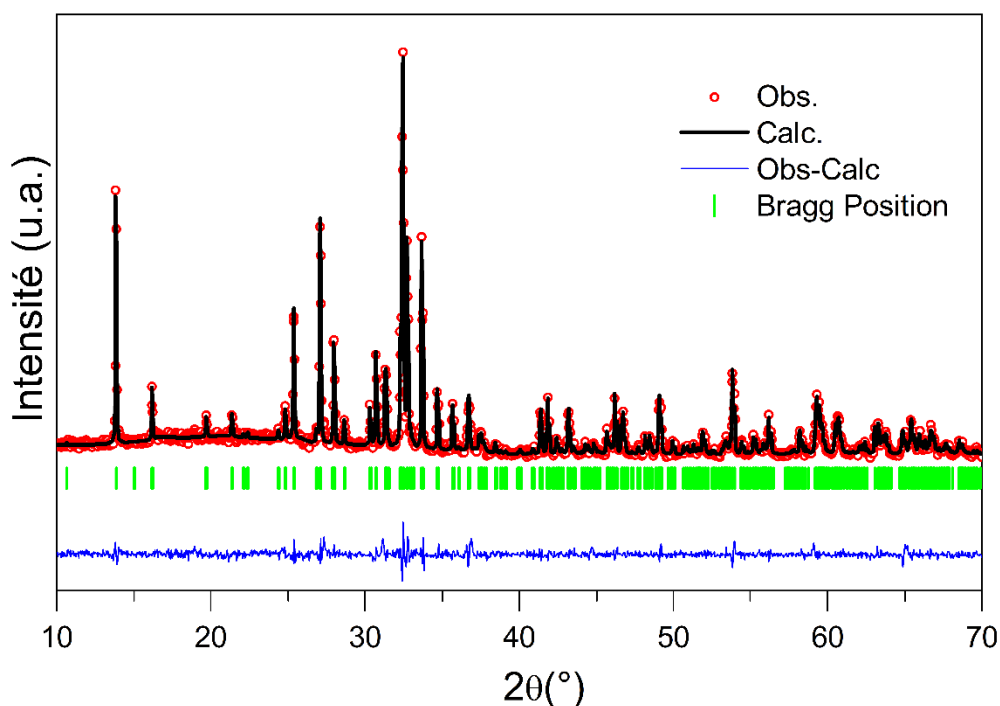


Figure III-10 Diagrammes de diffraction de Rayons X observé et calculé du vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$

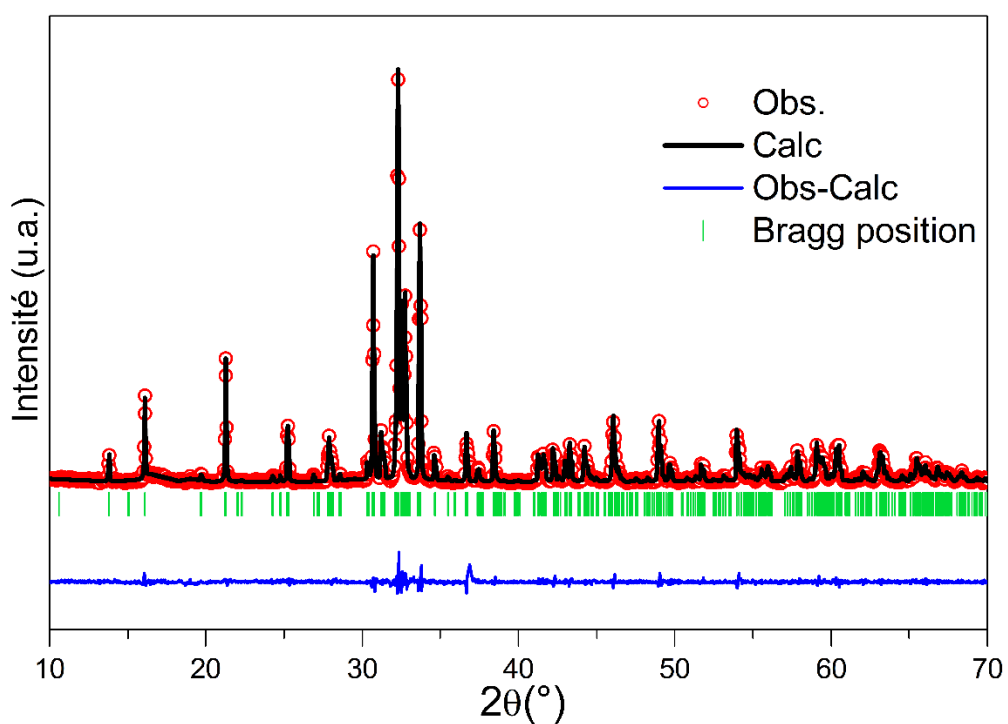


Figure III-11 Diagrammes de diffraction de Rayons X observé et calculé du vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

Tableau III-8 Paramètres affinés par la méthode de Le Bail pour les deux vanadates

Composé	$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$	$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C 2/c$	$C 2/c$
Paramètres de maille affinés	$a = 11,7245(4) \text{ \AA}$ $b = 12,7778 (5) \text{ \AA}$ $c = 6,8250(2) \text{ \AA}$ $\beta = 111,022(2) (^\circ)$ $V = 954,43(7) \text{ \AA}^3$	$a = 11,7866 (4) \text{ \AA}$ $b = 12,8319 (4) \text{ \AA}$ $c = 6,8075 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 110,966 (2) (^\circ)$ $V = 961,44 (7) \text{ \AA}^3$
Nombre de points mesurés		1501
Nombre de paramètres affinés		9
Fonction du Profile		Pseudo-Voigt
Estimation du Bruit de fond		Interpolation linéaire
Facteurs de mérite		
Rp	7,75	7,55
Rwp	10,26	10,76
GoF	1,34	1,36

III-3-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour la caractérisation morphologique et l'analyse élémentaire des poudres synthétisées, des mesures par un microscope électronique à balayage MEB équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie EDS ont été réalisées. Les images du MEB et le spectre EDS pour chaque vanadate sont présentées sur les figures III-12 et III-13. Les images du MEB des deux poudres montrent la formation de particules de forme irrégulière et de tailles micrométriques. L'analyse EDS confirme que les pourcentages des éléments sont proches de la composition des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na).

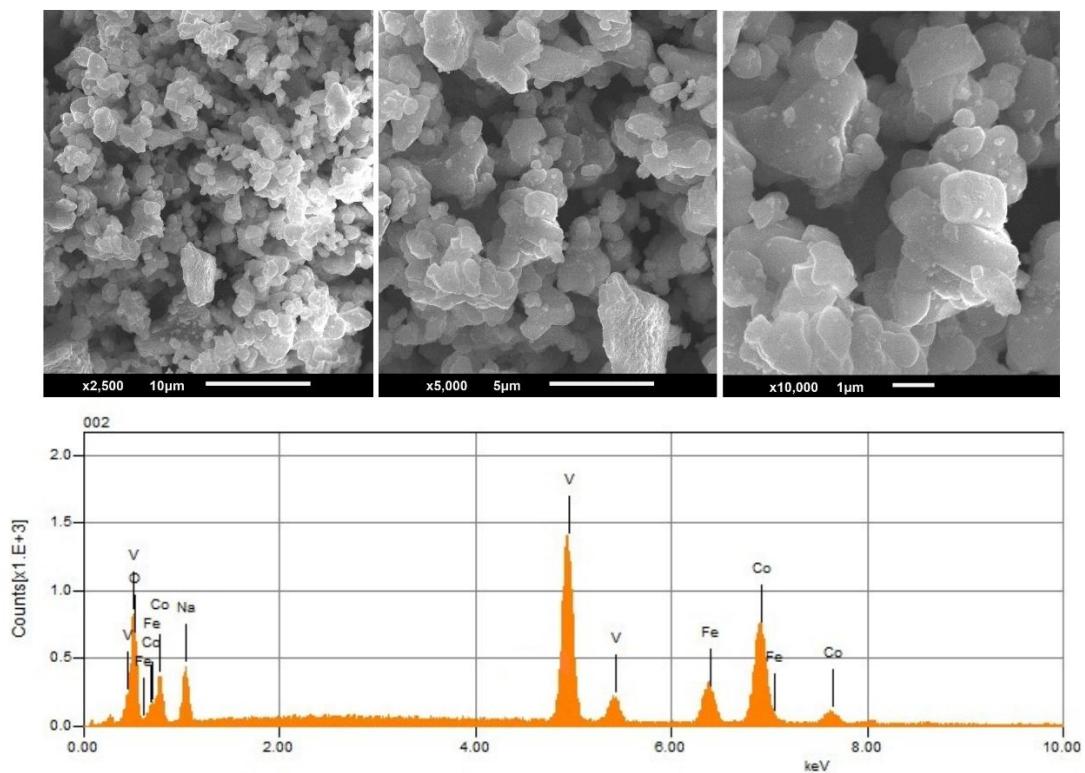


Figure III-12 Images MEB et spectre EDS de la poudre du vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$

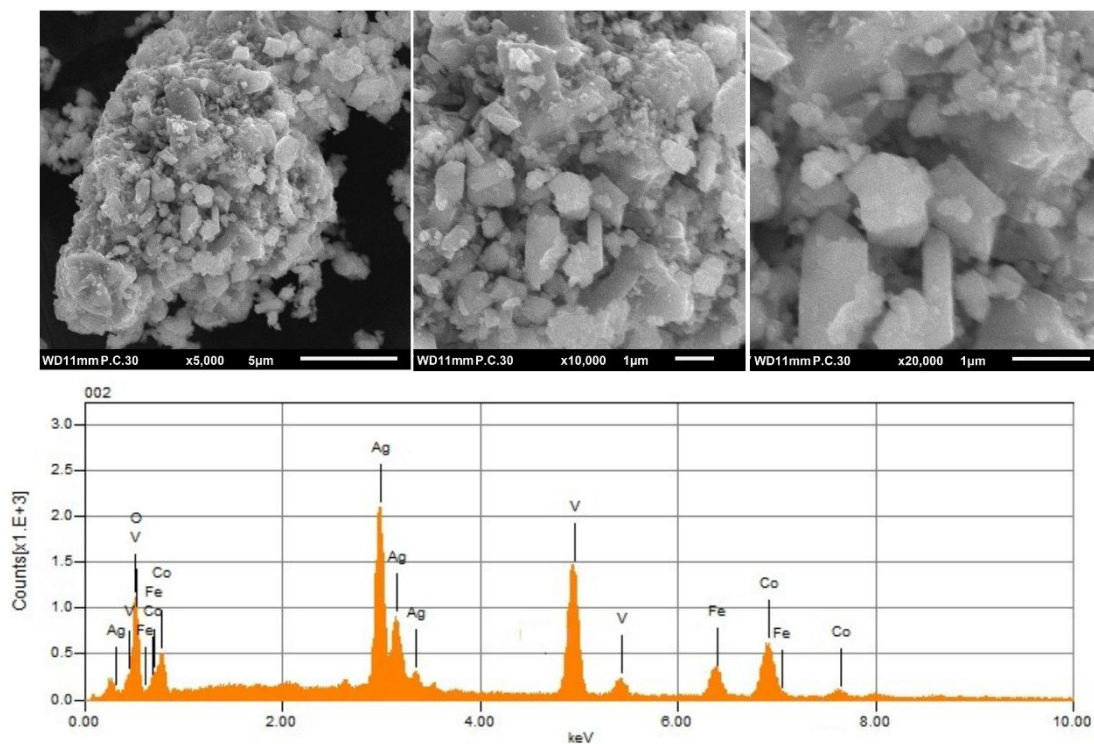


Figure III-13 Images MEB et spectre EDS de la poudre du vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

III-3-4 Caractérisation par spectroscopies Raman et Infrarouge

Les spectres Raman et Infrarouge mesurés à température ambiante des poudres synthétisées sont représentées dans la figure III-14. Le tableau III-9 rassemble les bandes observées. D'après la spectroscopie vibrationnelle des vanadates [128–131], l'ion isolé VO_4^{3-} avec la symétrie tétraédrique (Td) est caractérisé par quatre modes de vibrations internes : (i) vibrations de valence (vibration d'élongation) de la liaison V—O symétrique ν_1 non dégénéré et asymétrique triplement dégénérée ν_3 , (ii) vibrations de déformation de l'angle O—V—O symétrique ν_2 doublement dégénéré et asymétrique triplement dégénéré ν_4 . Le mode de vibration d'élongation symétrique ν_1 actif en Raman est observé autour de 878 cm^{-1} , le mode de déformation symétrique ν_2 actif en Raman est localisé autour de 345 cm^{-1} , le mode d'élongation asymétrique ν_3 , actif en Raman et en infrarouge est observé au voisinage de 825 cm^{-1} et le mode de déformation asymétrique triplement dégénéré ν_4 qui est également actif à la fois en Raman et infrarouge est situé autour de 480 cm^{-1} . Lorsque la symétrie diminue, la dégénérescence est levée et tous les modes peuvent devenir actifs en IR et Raman [131].

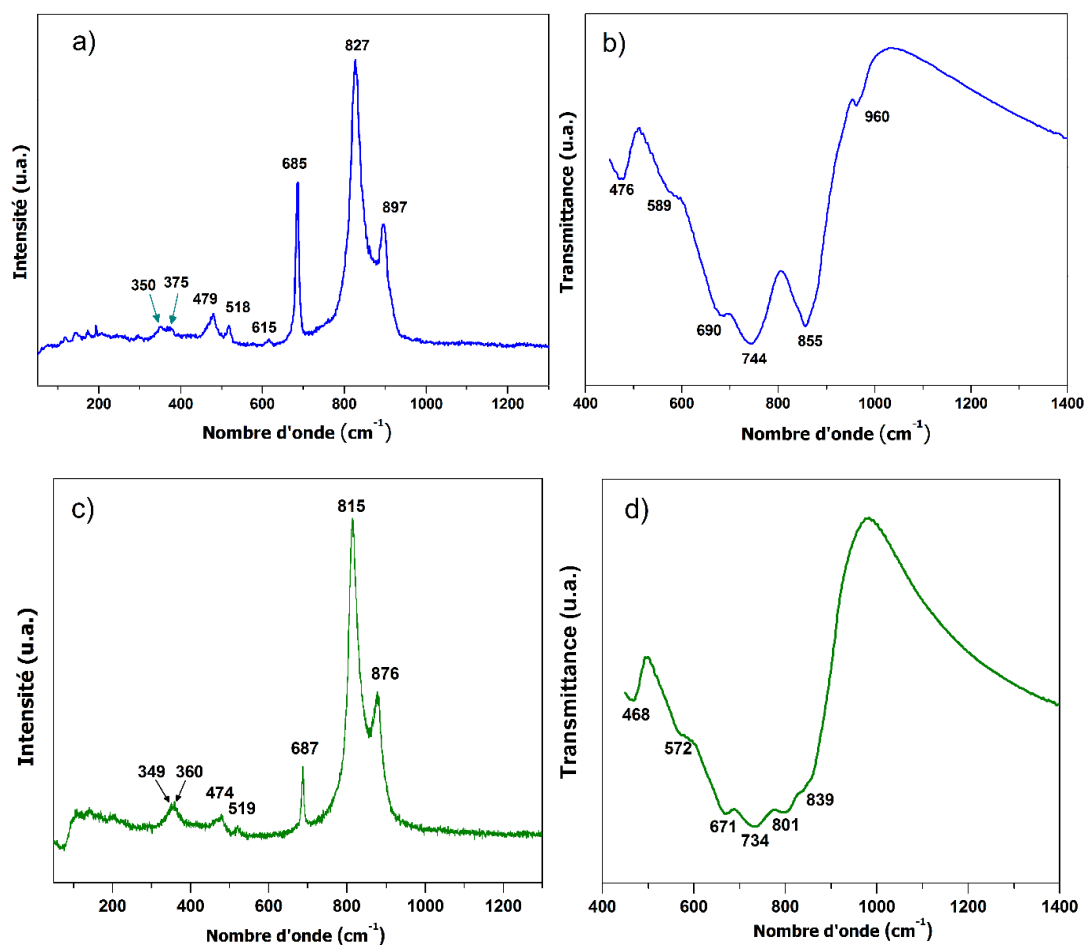


Figure III-14 (a) et (c) Spectres Raman, (b) et (d) spectres Infrarouge. Les spectres en couleur bleu sont du vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et les verts sont pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$

Tableau III-9 Bandes Raman et IR observées pour les deux vanadates

$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$			$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$		
Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Assignement	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Assignement
897	960	Vibrations d'élongation v_1 et v_3	876	839	Vibrations d'élongation v_1 et v_3
827	855		815	801	
685	744		687	734	
615	690			671	
518	589	Vibrations de déformation v_4	519	572	Vibrations de déformation v_4
479	476		474	468	
375	-	Vibrations de déformation v_2	360	-	Vibrations de déformation v_2
350	-		349	-	

Pour le vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$, les bandes Raman (figure III-14a) observées à 897 et 827 cm^{-1} peuvent être assignées au mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison V-O de type v_1 . La bande intense observée à 685 cm^{-1} et celle de très faible intensité située à 615 cm^{-1} correspondent très probablement au mode d'élongation asymétrique de type v_3 de la liaison V—O. Les bandes à 518 et 479 cm^{-1} sont attribuées aux modes de déformation asymétrique type v_4 de l'angle O—V—O, tandis que les deux bandes situées à 375 et 350 cm^{-1} sont attribuées à v_2 , mode de déformation symétrique de l'angle O—V—O [132]. Les faibles bandes observées aux basses fréquences inférieures à 200 cm^{-1} sont dues aux vibrations du réseau. Dans le spectre infrarouge (figure III-14b), les bandes situées à 960, 855, 744 et à 690 cm^{-1} sont attribuées au mode d'élongation asymétrique de la liaison V—O de type v_3 [133]. Les bandes situées au voisinage de 476 et 589 cm^{-1} correspondent à v_4 , mode de déformation asymétrique de l'angle O—V—O.

Pour le vanadate $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (figure III-14c), les bandes Raman observées à 876 et 815 cm^{-1} sont assignées au mode d'élongation symétrique de la liaison V—O d'origine v_1 . Ces deux bandes sont décalées vers les basses fréquences par rapport à ceux du vanadate de Na. Ce décalage peut être lié à la distance moyenne V—O qui est légèrement plus grande dans le vanadate d'Ag par rapport à celle dans le vanadate au Na. (voir tableau III-8). Précisons, également, que le volume de la maille du vanadate d'Ag est plus grand que celui du vanadate de Na (voir tableau III-8). La bande observée à 687 cm^{-1} correspond à une vibration d'origine v_3 (vibration d'élongation antisymétrique de V—O). Les bandes à 519 et 474 cm^{-1} sont attribuées au mode de déformation asymétrique de type v_4 , tandis que les deux bandes à 360 et

349 cm^{-1} sont attribuables à ν_2 (mode de déformation symétrique de l'angle O—V—O) [132]. Les bandes faibles observées à basses fréquences inférieures à 200 cm^{-1} sont dues aux vibrations du réseau. Le spectre infrarouge (figure III-14d) révèle des bandes situées à 839 , 801 , 734 et à 671 cm^{-1} , qui correspondent au mode vibratoire d'élongation asymétrique d'origine ν_3 de la liaison V—O [133]. De même dans ce vanadate, les bandes situées à 468 et à 572 cm^{-1} sont attribuées au mode de déformation asymétrique ν_4 de l'angle O—V—O.

III-3-5 Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe des poudres des deux vanadates, enregistrés à température ambiante, sont présentés dans la figure III-15. Les deux spectres se présentent sous forme d'un doublet justifiant le caractère paramagnétique des deux vanadates à température ambiante. La ligne continue représente le résultat du fit des points expérimentaux indiqués en cercles noir. L'affinement des deux spectres a été effectué en utilisant une distribution correspondant à un fer trivalent Fe^{3+} dans le site octaédrique. Les paramètres hyperfins obtenus à partir de cet affinement, tels que le déplacement isomérique (δ), la largeur totale à mi-hauteur (Γ) et l'éclatement quadripolaire (Δ), sont présentés dans le Tableau III-10. Les valeurs du déplacement isomérique obtenues sont $0,37\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,38\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ respectivement. Ces valeurs sont caractéristiques du haut-spin Fe^{3+} dans un environnement octaédrique [134]. En effet, des spectres paramagnétiques similaires ont été observés dans les vanadates de type alluaudite [91].

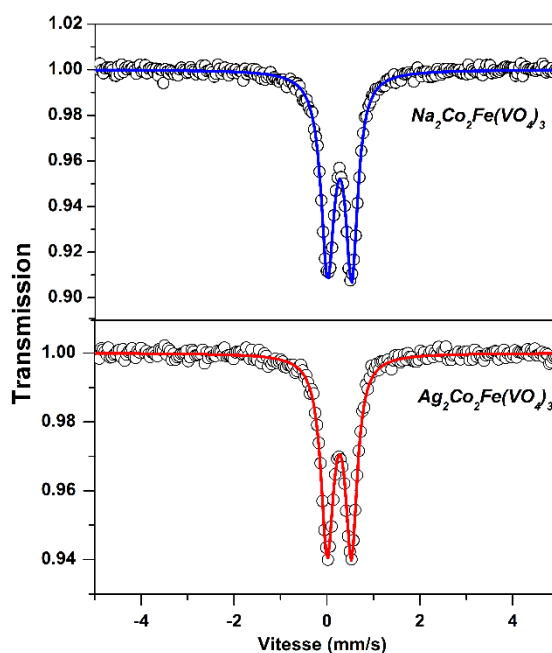


Figure III-15 Spectres Mössbauer à température ambiante des vanadate $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Tableau III-10 Paramètres Mössbauer pour les deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Composé	Site	$\delta / \text{mm.s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm.s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm.s}^{-1}$
$Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$	Fe(1)	0,37	0,32	0,52
$Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$	Fe(1)	0,38	0,33	0,52

III-4 Etude des propriétés magnétiques des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na)

Les mesures magnétiques des vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A = Ag et Na) ont été réalisées avec un magnétomètre DynaCool « Physical Property Measurement System (PPMS) » sur les poudres synthétisées, scellée dans une capsule de gélatine. L'aimantation en fonction de la température a été mesurée en modes Zero-Field-Cooled (ZFC) (Refroidissement à champ nul) et Field-Cooled-Cooling (Refroidissement sous champ) sous un champ appliqué de 10 kOe. En effet, l'échantillon est refroidi de 300 à 2 K en absence du champ magnétique, ensuite le champ magnétique désiré est appliqué et les données sont collectées en chauffant l'échantillon jusqu'à 300 K, c'est le mode ZFC. Puis, en conservant le champ, les données sont enregistrés en refroidissant l'échantillon jusqu'à 2 K, c'est le mode FCC.

La figure III-16 représente la susceptibilité magnétique molaire (χ_M) et la susceptibilité magnétique molaire inverse χ_M^{-1} mesurée pour les deux vanadates, dans le domaine de température de 2 à 300 K. Les données obtenues ont été corrigées du diamagnétisme de tous les atomes ($\chi_{dia} = -203,6 \times 10^{-6} \text{ uem.mol}^{-1}$) pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et ($\chi_{dia} = -246 \times 10^{-6} \text{ uem.mol}^{-1}$) pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$. Dans la région de température supérieure à 100 K, les courbes χ_M^{-1} en fonction de T pour les deux vanadates obéissent à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}$$

La constante de Curie-Weiss obtenue est de $\theta = -125,6 \text{ K}$ pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et de $\theta = -104,5 \text{ K}$ pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et la constante de Curie est de $C = 11,76 \text{ uem K mol}^{-1}$ et $C = 10,73 \text{ uem K mol}^{-1}$ pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ respectivement. Ceci donne un moment magnétique effectif / Unité de formule μ_{eff} de 9,69 et 9,26 μ_B pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celle calculée, $\mu_{eff} = 9,44 \mu_B$ pour les deux phases. Le calcul est réalisé avec deux Co^{2+} haut-spin (d^7 , $S = 3/2$) et un Fe^{3+} haut-spin (d^5 , $S = 5/2$) considérant l'hypothèse de couplage spin-orbite observée dans le Co^{2+} [60,102,103]. Ce qui confirme que le Co^{2+} présente une grande contribution du moment

orbitale. La constante de Curie-Weiss négative dans ces deux vanadates indique que les interactions prédominantes sont antiferromagnétiques.

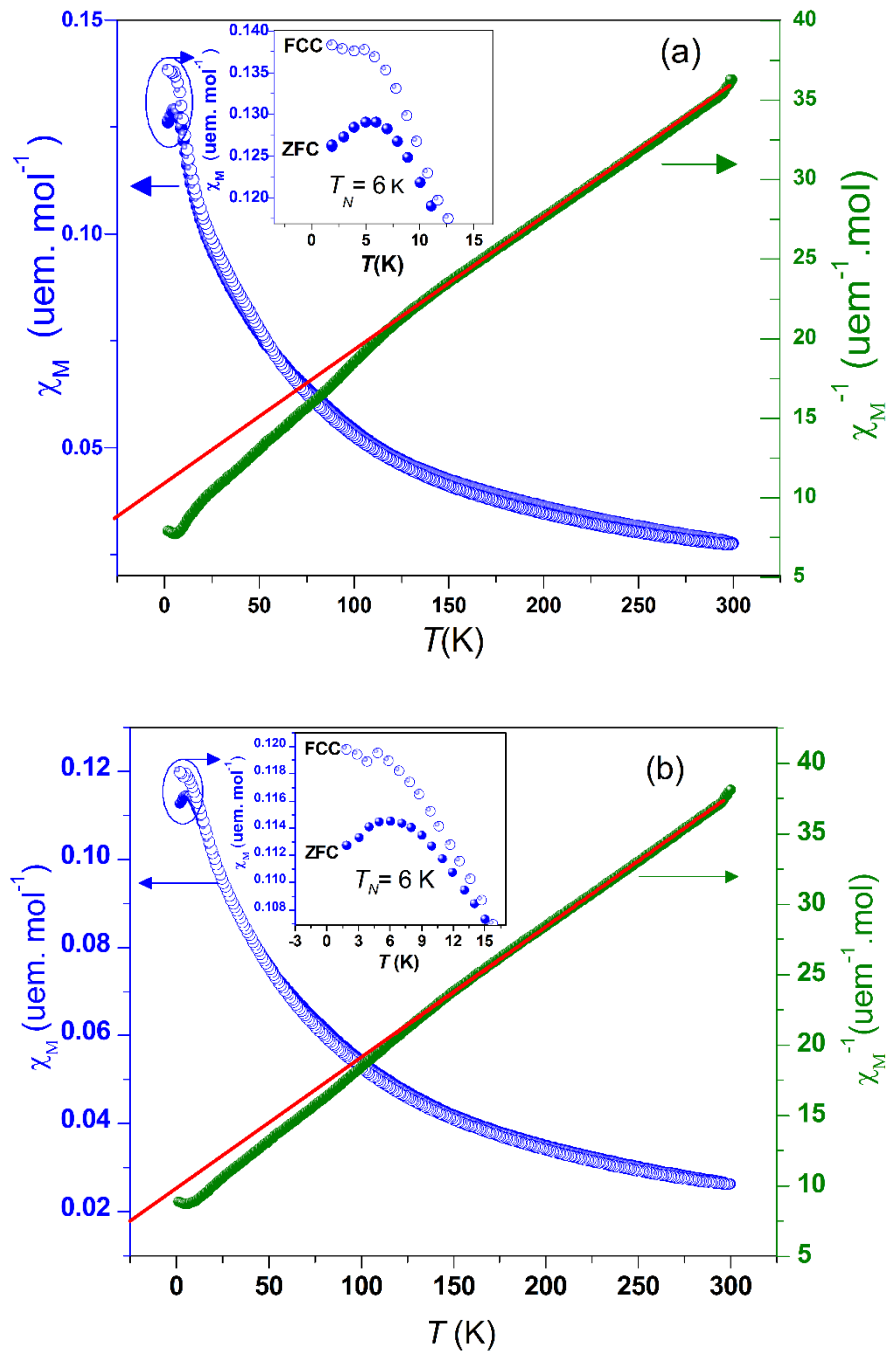


Figure III-16 Susceptibilité magnétique (χ_M) et susceptibilité magnétique inverse (χ_M^{-1}) en fonction de la température (a) pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et (b) pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$. La ligne droite rouge représente le fit de la loi de Curie-Weiss

La susceptibilité magnétique des deux vanadates présente une divergence remarquable entre les courbes ZFC et FCC [135–137] à très basse température, suggérant l'existence d'un moment magnétique net non compensé (ferromagnétisme faible). Dans les deux vanadates, la

température de Curie – Weiss $|\theta| \gg T_N$, qui est un signe de frustration géométrique des spins [138,139]. De plus, une mesure empirique de la frustration consistant à calculer la quantité définie par Ramirez [138] : $f = -\theta_{cw}/T_N$, une valeur de $f > 10$ indique une forte frustration dans le système. En conséquence, les valeurs calculées de $f = 20,93$ pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et $f = 17,41$ pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$ confirment, une forte frustration géométrique des spins dans ces deux vanadates.

D'après l'étude structurale de deux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A= Ag et Na) [39], la liaison des octaèdres $[CoO_6]$ et $[(Co, Fe)_2O_{10}]$ en alternance par des arêtes communes entraîne la formation de chaînes infinies suivant la direction $[10\bar{1}]$. Ces chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres VO_4 pour former des feuillets parallèles au plan (101). Les interactions magnétiques par super-échange dans ces deux vanadates peuvent être discutées selon les règles semi-empiriques de Goodenough – Kanamori – Anderson (GKA) [104–106]. Dans les chaînes, deux types d'interactions par super-échange sont possibles:

✓ Le premier type d'interaction se produit entre les sites mixtes formant le dimère $[(Co, Fe)_2O_{10}]$. La distance entre les centres de ces sites mixtes est de 3,145 Å pour le vanadate au Na et 3,151 Å pour celui de Ag et l'angle $(Co1 / Fe1) - O - (Co1 / Fe1)$ est de $96,28^\circ$ et $96,94^\circ$ pour le vanadate au Na et celui de Ag respectivement. Cette liaison suggère l'existence d'une compétition entre trois interactions possibles dans ces dimères de type 90° cation-anion-cation, $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$, $Co^{2+} - O - Fe^{3+}$ et $Co^{2+} - O - Co^{2+}$ (Figure III-17). En appliquant les règles GKA [104–106], les interactions directes 90° $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ sont fortement antiferromagnétiques, tandis que les interactions 90° de $Co^{2+} - O - Fe^{3+}$ et $Co^{2+} - O - Co^{2+}$ devrait être ferromagnétique.

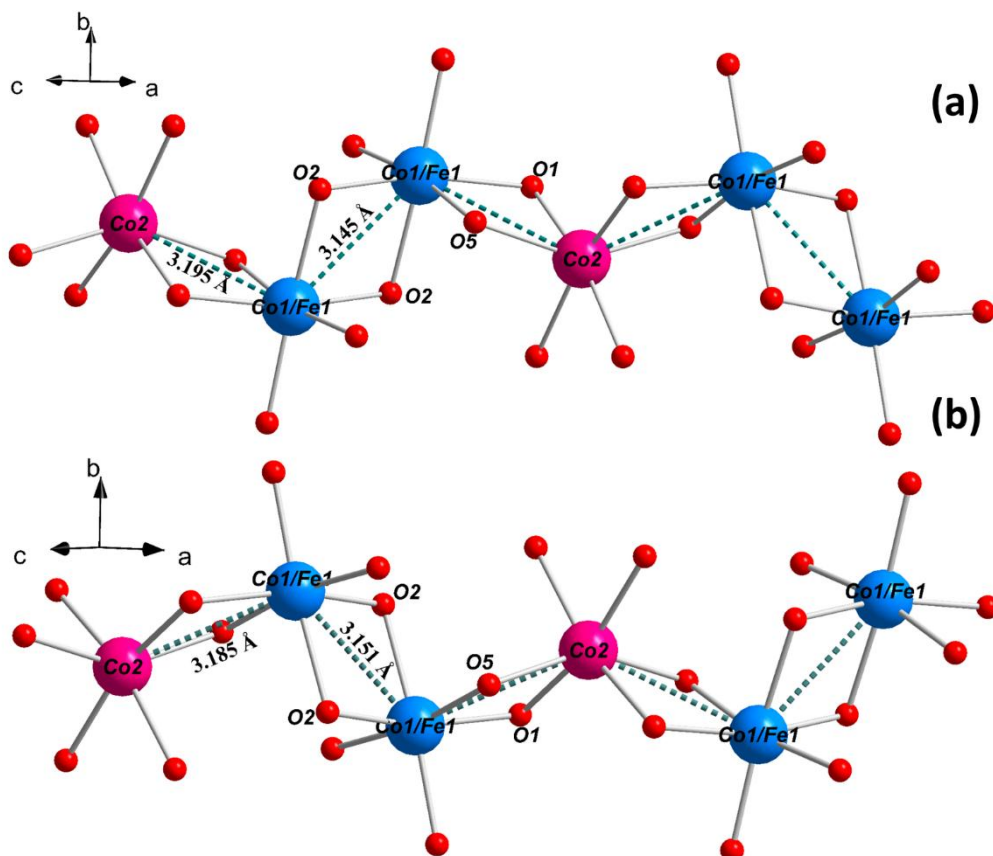


Figure III-17 Représentations des chemins des interactions magnétiques (a) dans le vanadate au Na et (b) dans le vanadate au Ag

✓ Le deuxième type d'interactions dans ces chaînes se produit entre les octaèdres $Co(2)O_6$ et les octaèdres $(Co(1)/Fe(1))O_6$ mixtes liés par le partage des arêtes, comme le montre la figure III-17. La distance $Co(2)—(Co(1)/Fe(1))$ est de $3,195(1) \text{ \AA}$ et $3,185(1) \text{ \AA}$ pour la phase au Na et au Ag respectivement. Les angles $Co(1)/Fe(1)—O1—Co(2)$ sont de l'ordre de $100,59(1)^\circ$ et $100,25(1)^\circ$ pour le vanadate au Na et au Ag respectivement et l'angle $(Co(1)/Fe(1)—O5—Co(2))$ est de $101,25(1)^\circ$ et de $101,17(1)^\circ$ pour le vanadate au Na et au Ag respectivement. Selon les règles du GKA [104–106] et en considérant que ces angles sont proches de 90° , cette dernière connexion peut donner deux interactions de type 90° cation-anion-cation, $Co^{2+}—O—Fe^{3+}$ et $Co^{2+}—O—Co^{2+}$ qui sont probablement des interactions ferromagnétiques.

De plus, un deuxième type d'interaction qui se manifesterait entre les chaînes. Ces interactions sont de type cation-anion-anion-cation. En effet, l'interaction se produirait entre les octaèdres $(Co(1)/Fe(1))O_6$ via le tétraèdre $V(1)O_4$ et entre les octaèdres $Co(2)O_6$ par l'intermédiaire du tétraèdre $V(2)O_4$ dans la direction $[001]$ (Figure III-18). Ce type d'interaction par super-échange suit les mêmes règles que celle du 180° cation—anion—cation qui donnent selon les règles du GKA des interactions antiferromagnétique dans le cas des interactions $Co^{2+}—O—O—Fe^{3+}$, $Co^{2+}—O—O—Co^{2+}$ et $Fe^{3+}—O—O—Fe^{3+}$.

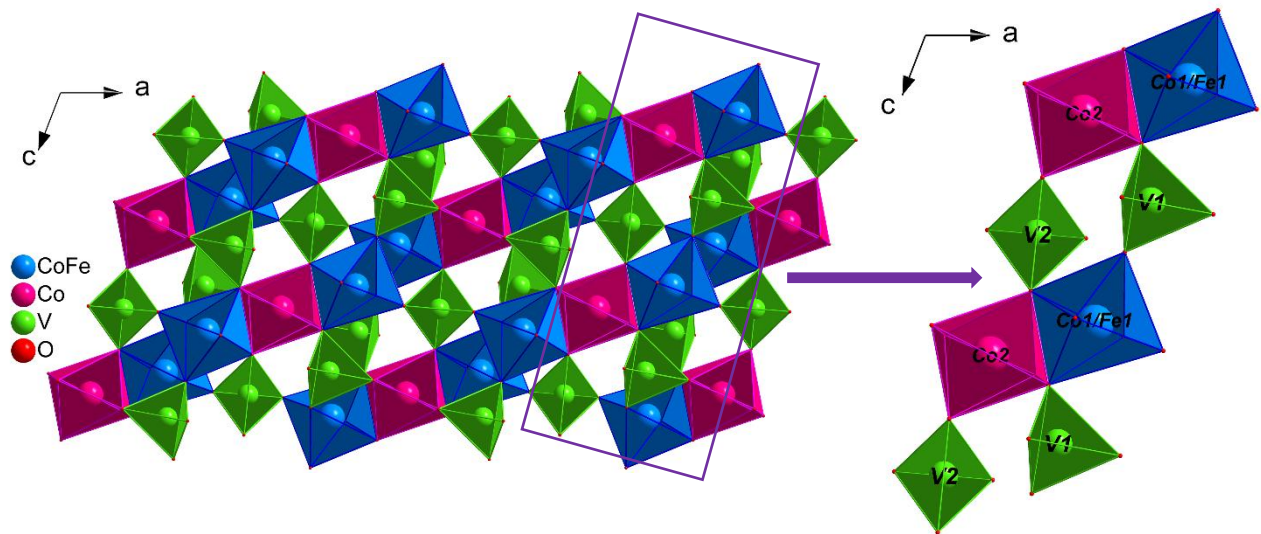


Figure III-18 Représentation des interactions possibles entre les chaînes qui se propagent suivant la direction $[001]$. Données du vanadate $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$

En conclusion, dans les chaînes de ces deux vanadates, les interactions magnétiques par super-échange selon les règles de GKA [104–106] sont en compétition entre l'état antiferromagnétique et l'état ferromagnétique, tandis que, l'interaction entre les chaînes sont antiferromagnétiques. Conformément aux résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons conclure que l'état antiferromagnétique est celle dominante pour les deux vanadates. Pourtant, une étude magnétique approfondie par des mesures magnétiques complémentaires, des calculs théoriques (DFT : Density Functional Theory) et par diffraction neutronique est nécessaire pour mieux comprendre le comportement magnétique de ces deux vanadates.

III-5 Conclusion

Des cristaux de nouveaux vanadates $A_2Co_2Fe(VO_4)_3$ (A= Na, Ag) ont été synthétisés. Les structures de ces nouveaux vanadates ont été déterminées à partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal. Les deux vanadates cristallisent dans une structure de type alluaudite.

La structure des deux vanadates est caractérisée par un désordre cationique partiel, elle est constituée de chaînes de dimères $[(Co/Fe)_2O_{10}]$ liés par des octaèdres $[CoO_6]$ fortement déformés en alternance mettant en commun des arêtes. Ces chaînes, se propageant le long de la direction $[10\bar{1}]$, sont liées entre elles par des tétraèdres VO_4 pour former des feuillets perpendiculaires à $[010]$. L'empilement de ces feuillets abouti à un réseau tridimensionnel délimitant deux types de tunnels parallèles à $[001]$ où sont logés les cations Na^+ ou Ag^+ .

Les deux vanadates ont été également synthétisés sous forme pulvérulente par la méthode de Citrate-gel. Les poudres ont été caractérisées par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et Infrarouge et par Spectroscopie Mössbauer. La spectroscopie IR et Raman ont permis de mettre en évidence les différentes modes de vibration des groupements VO_4 . La spectroscopie Mössbauer a confirmé le degré +III du Fer dans la structure de ces deux vanadates.

Les résultats des mesures magnétiques effectuées sur les poudres de ces deux vanadates confirment que les interactions magnétiques dominantes dans ces vanadates sont antiferromagnétique avec une constante de Curie-Weiss de $\theta = - 125,6$ K pour $Na_2Co_2Fe(VO_4)_3$ et $\theta = - 104,5$ K pour $Ag_2Co_2Fe(VO_4)_3$. De plus une forte frustration géométrique des spins a été observée pour les deux vanadates.

Chapitre IV : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques du nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ ¹

¹ Les résultats obtenus et qui font l'objet de ce chapitre sont en cours de révision dans le journal international « Journal of Alloys and Compounds » :
Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; Kopelevich, Y.; Lahmar, A.; Bouyanfif, H.; El Marssi, M.; El Ammari, L. Unconventional Spin-Glass-Like State in $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, the Novel Magnetically Frustrated Material.

IV-1 Introduction

Lors des essais de synthèse de $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{VO}_4)_3$ en remplaçant le phosphore par le vanadium et le sodium par l'argent dans $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, nous avons isolé un nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$. Dans ce chapitre nous allons décrire la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés magnétiques de ce nouveau vanadate.

IV-2 Synthèse des cristaux et étude structurale du nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

IV-2-1 Synthèse des cristaux du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

En conformité avec l'objectif fixé pour le présent travail, l'exploitation du système $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ avec ($\text{A} = \text{Na}$ et Ag) a été menée en utilisant un rapport molaire $\text{A} : \text{Co} : \text{Cr} : \text{V} = 2 : 2 : 1 : 3$ qui permettrait d'isoler de nouveaux vanadates de type alluaudite. L'investigation du système $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ avec ($\text{A} = \text{Na}$ et Ag) a été réalisé par la méthode de fusion directe à partir des mélanges stœchiométriques des réactifs, Cobalt métallique (99.88 %, Scharlau), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (≥ 98.0 %, Merck), V_2O_5 (≥ 99.6 %, Acros Organics), AgNO_3 ($\geq 99\%$, Acros Organics) et NaNO_3 (99.0-100.5%, Sigma-Aldrich) prises dans le rapport molaire $\text{A} : \text{Co} : \text{Cr} : \text{V} = 2 : 2 : 1 : 3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$). Chaque mélange réactionnel a subi les étapes suivantes :

Dissolution des réactifs dans un bécher avec un volume convenable d'eau distillée et quelques gouttes de HNO_3 . Ensuite le mélange réactionnel est maintenu sous agitation, à l'aide d'un agitateur magnétique, à température ambiante pendant une nuit. La solution résultante est chauffée lentement sur une plaque chauffante. Après séchage, le résidu obtenu est recueilli dans un creuset d'alumine pour subir des traitements thermiques, à l'air à 200 °C et à 300 °C entrecoupés du broyage pour une bonne homogénéisation. Le solide obtenu est placé dans un creuset en platine afin de subir le processus de croissance cristalline à partir du mélange fondu au moyen d'un four programmable (Nabertherm). Le protocole de croissance cristalline utilisé est le même décrit dans le chapitre II, qui consiste à porter à fusion le solide à une température de $T_{\text{finale}} \approx T_{\text{fusion}} + 20$ °C et de le maintenir à cette température pendant 5h suivie d'un refroidissement de $5^\circ\text{C}/\text{h}$.

Le tableau IV-1, rassemble les résultats de quelques essais de l'exploration du système $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ag}$ et Na).

Tableau IV-1 Résultats de l'exploration du système $\text{A}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Ag}$ et Na) avec le rapport molaire $A : \text{Co} : \text{Cr} : \text{V} = 2 : 2 : 1 : 3$.

Précurseurs	$T_{\text{Fusion}} (\text{°C})$	Résultats
NaNO_3 , Co , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et V_2O_5	1040	Cristaux marron foncé : phase connue $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [117]
AgNO_3 , Co , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et V_2O_5	820	Cristaux noirs : nouvelle phase $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Ces essais n'ont pas abouti à des phases de type alluaudite. Cependant, un nouveau vanadate à base d'argent et de cobalt, $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, a été identifié dont la caractérisation et les propriétés magnétiques feront l'objet de la suite de ce chapitre.

IV-2-3 Étude structurale sur monocristal du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

La collecte des intensités de diffraction des rayons X a été effectuée sur un cristal de couleur noir et de bonne qualité après avoir été sélectionné, monté sur une fibre très fine en verre et testé au moyen du diffractomètre à 4 cercles Bruker X8 APEX2-CCD. Les conditions d'enregistrement des données sont rassemblées dans le tableau IV-2. La collecte des données a abouti à un total de 24359 réflexions.

La réduction des données de diffraction de rayons X et la correction des intensités des effets de Lorenz, de polarisation et d'absorption ont conduit à 3831 réflexions indépendantes parmi lesquelles 3480 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$.

Tableau IV-2 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Paramètres de la maille	$a = 6,7121 (1) \text{ \AA}$ $b = 6,7576 (1) \text{ \AA}$ $c = 9,6057 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 104,118 (1) \text{ °}$ $\beta = 99,748 (1) \text{ °}$ $\gamma = 101,803 (1) \text{ °}$
Volume de la maille	$V = 402,42 (1) \text{ \AA}^3$
Multiplicité Z	2
Densité calculée	$4,444 \text{ g cm}^{-3}$

Coefficient d'absorption (mm^{-1})	$\mu = 9,79 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	500
Collecte de données	
Diffractomètre	4 cercles Bruker X8 APEX2-CCD
Température (K)	$T = 293 \text{ K}$
Longueur d'onde Mo(K α) (Å)	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
Domaine de θ (°)	$\theta_{\min} = 2,3^\circ, \theta_{\max} = 36,1^\circ$
R_{int}	0.036
Limites des indices de Miller	$h = -11 \rightarrow 11 ; k = -11 \rightarrow 11 ; l = -15 \rightarrow 15$
Réflexions mesurées	24359
Réflexions indépendantes	3831
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	3480
Nombre de paramètres affinés	156

IV-2-3-1 Résolution et affinement de la structure cristalline du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

La structure cristalline du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ a été résolue par la méthode directe. Tous les calculs sont effectués à l'aide des logiciels SHELXS 2013 et SHELXL 2013 développés par Sheldrick [118,119]. Ces logiciels ont été utilisés via l'interface WinGX [120].

La structure cristalline du nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ a été résolue dans le système triclinique avec le groupe d'espace $P\bar{1}$. Après la détermination des positions des deux atomes de Cobalt, de deux atomes d'Argent et de trois atomes de Vanadium par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS 2013 [118], la série de Fourier différence nous a permis de localiser les dix atomes d'oxygène indépendants. Tous ces atomes sont localisés dans la position générale $2i$. La structure cristalline de ce vanadate présente un désordre dans les sites de Ag^+ avec un taux d'occupation de 0,51(1) pour Ag1 et 0,49(1) pour Ag2. L'affinement a conduit à la formule $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ de ce vanadate. L'affinement de cette structure a abouti aux bons facteurs de fiabilité qui sont rassemblés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 Facteurs de fiabilité obtenus après le dernier cycle d'affinement structural du $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Affinement structural	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,027
$wR(F^2)$	0,075
S	1,05

Les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et anisotropes du nouveau vanadate, $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, sont regroupés dans les tableaux IV-4 et IV-5.

Tableau IV-4 Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Atome	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Ag1	0,8844 (2)	0,4696 (2)	0,6480 (2)	0,0236 (5)	0,51 (1)
Ag2	0,8943 (5)	0,4706 (3)	0,6763 (10)	0,0564 (7)	0,49 (1)
Co1	0,29474 (5)	0,31748 (5)	0,98295 (3)	0,00636 (7)	
Co2	0,26353 (5)	-0,06378 (5)	0,70891 (3)	0,00633 (6)	
V1	0,73101 (6)	-0,07187 (6)	0,61471 (4)	0,00588 (7)	
V2	0,73475 (6)	0,16464 (6)	0,95215 (4)	0,00496 (7)	
V3	0,39524 (6)	0,45345 (6)	0,68896 (4)	0,00556 (7)	
O1	0,5726 (3)	-0,3064 (3)	0,4863 (2)	0,0114 (3)	
O2	0,9500 (3)	-0,1250 (3)	0,6824 (2)	0,0132 (3)	
O3	0,7777 (3)	0,1029 (3)	0,5208 (2)	0,0141 (3)	
O4	0,5975 (3)	0,0221 (3)	0,7582 (2)	0,0087 (3)	
O5	0,9807 (3)	0,2659 (3)	0,9543 (2)	0,0144 (3)	
O6	0,7166 (3)	-0,0002 (3)	1,0625 (2)	0,0096 (3)	
O7	0,6278 (3)	0,3692 (3)	1,0120 (2)	0,0086 (3)	
O8	0,2785 (3)	0,2601 (3)	0,7577 (2)	0,0089 (3)	
O9	0,2389 (3)	0,6175 (3)	0,6644 (2)	0,0115 (3)	
O10	0,6382 (3)	0,5871 (3)	0,7903 (2)	0,0105 (3)	

 Tableau IV-5 Facteurs des déplacements atomiques anisotropes des atomes du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0137 (4)	0,0091 (5)	0,0425 (9)	-0,0005 (3)	0,0051 (6)	0,0011 (3)
Ag2	0,0364 (9)	0,0343 (7)	0,1069 (2)	0,0101 (6)	0,0484 (10)	0,0128 (8)
Co1	0,0065 (2)	0,0055 (2)	0,0066 (2)	0,00138 (9)	0,00132 (9)	0,00131 (9)
Co2	0,0061 (2)	0,0060 (2)	0,0068 (2)	0,00149 (9)	0,0014 (9)	0,00185 (9)
V1	0,0063 (2)	0,0063 (2)	0,0052 (2)	0,0019 (2)	0,0023 (2)	0,0012 (2)
V2	0,0056 (2)	0,0046 (2)	0,0049 (2)	0,0019 (2)	0,0012 (2)	0,0013 (2)
V3	0,0057 (2)	0,0047 (2)	0,0059 (2)	0,0011 (2)	0,0009 (2)	0,0015 (2)
O1	0,0128 (7)	0,0099 (7)	0,0086 (7)	-0,0004 (6)	0,0038 (6)	-0,0005 (6)
O2	0,0070 (7)	0,0176 (8)	0,0150 (8)	0,0039 (6)	0,0021 (6)	0,0047 (7)
O3	0,0213 (9)	0,0111 (7)	0,0115 (8)	0,0039 (7)	0,0064 (7)	0,0048 (6)
O4	0,0077 (6)	0,0108 (7)	0,0066 (6)	0,0027 (5)	0,0020 (5)	0,0003 (5)
O5	0,0079 (7)	0,0143 (8)	0,0201 (9)	0,0025 (6)	0,0046 (6)	0,0027 (7)
O6	0,0134 (7)	0,0082 (7)	0,0079 (7)	0,0037 (6)	0,0017 (6)	0,0033 (5)
O7	0,0094 (7)	0,0061 (6)	0,0110 (7)	0,0035 (5)	0,0028 (5)	0,0021 (5)
O8	0,0113 (7)	0,0068 (6)	0,0092 (7)	0,0021 (5)	0,0034 (6)	0,0029 (5)
O9	0,0118 (7)	0,0096 (7)	0,0154 (8)	0,0048 (6)	0,0036 (6)	0,0060 (6)
O10	0,0091 (7)	0,0119 (7)	0,0082 (7)	-0,0004 (6)	0,0009 (5)	0,0018 (6)

Il est à noter que la validité du modèle structural de ce vanadate est confronté par le calcul des valences de liaisons de chaque atome (Brown & Altermatt, 1985) [99]. Comme le montre le tableau IV-6, les valeurs des valences de liaisons sont en bon accord avec le modèle structural.

IV-2-3-2 Description de la structure du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Le tableau IV-6 rassemble les principales distances, angles interatomiques et calcul de de valences de liaisons (VL) dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$.

Tableau IV-6 Distances interatomiques (Å), angles (°) et bonde de valence (VL) dans la structure du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Atome	Distance (Å) Co1—O			
Co1	Co1—O5 ^v	2,024 (2)	Co1—O6 ^{vii}	2,064 (2)
	Co1—O10 ^{vi}	2,055 (2)	Co1—O8	2,083 (2)
	Co1—O7 ^{vi}	2,060 (2)	Co1—O7	2,149 (2)
	$\langle \text{Co1—O} \rangle = 2,072 (2)$			
	VL (Co1) = 2,134 (9)			
	Angle (°) O—Co1—O			
	O5 ^v —Co1—O7	179,44 (8)	O6 ^{vii} —Co1—O7	86,17 (7)
	O5 ^v —Co1—O7 ^{vi}	99,78 (8)	O7 ^{vi} —Co1—O8	84,41 (7)
	O5 ^v —Co1—O10 ^{vi}	96,02 (8)	O10 ^{vi} —Co1—O7 ^{vi}	88,45 (7)
	O5 ^v —Co1—O6 ^{vii}	93,34 (8)	O10 ^{vi} —Co1—O6 ^{vii}	102,13 (7)
	O5 ^v —Co1—O8	92,73 (8)	O6 ^{vii} —Co1—O8	83,03 (7)
	O7 ^{vi} —Co1—O7	80,65 (7)	O8—Co1—O7	86,96 (7)
	O10 ^{vi} —Co1—O7	84,34 (7)		
	Co2	Distance (Å) Co2—O		
Co2—O2 ^v		2,019 (2)	Co2—O6 ^{vii}	2,107 (2)
Co2—O9 ^{viii}		2,056 (2)	Co2—O3 ^{iv}	2,120 (2)
Co2—O8		2,101 (2)	Co2—O4	2,136 (2)
$\langle \text{Co2—O} \rangle = 2,089 (2)$				
VL (Co2) = 2,039(9)				
Angle (°) O—Co2—O				
O2 ^v —Co2—O4		174,23 (8)	O9 ^{viii} —Co2—O4	94,31 (7)
O2 ^v —Co2—O8		89,06 (8)	O3 ^{iv} —Co2—O4	95,85 (8)
O2 ^v —Co2—O6 ^{vii}		87,10 (8)	O8—Co2—O6 ^{vii}	81,55 (7)
O2 ^v —Co2—O9 ^{viii}		89,04 (8)	O9 ^{viii} —Co2—O6 ^{vii}	97,27 (7)
O2 ^v —Co2—O3 ^{iv}		88,95 (8)	O9 ^{viii} —Co2—O3 ^{iv}	87,91 (8)

	O8—Co2—O4	87.50 (7)	O8—Co2—O3 ^{iv}	93.13 (7)
	O6 ^{vii} —Co2—O4	87,82 (7)		
V1	Distance (Å) V1—O			
	V1—O2	1,649 (2)	V1—O1	1,754 (2)
	V1—O3	1,664 (2)	V1—O4	1,825 (2)
	$\langle \text{V1—O} \rangle = 1,723(1)$			
	VL (V1) = 5,01 (3)			
	Angle (°) O—V1—O			
	O2—V1—O3	110,44 (2)	O2—V1—O4	112,04 (9)
	O2—V1—O1	106,69 (2)	O3—V1—O4	110,54 (9)
	O3—V1—O1	106,39 (2)	O1—V1—O4	110,51 (9)
V2	Distance (Å) V2—O			
	V2—O5	1,648 (2)	V2—O6	1,716 (2)
	V2—O7	1,707 (2)	V2—O4	1,851 (2)
	$\langle \text{V2—O} \rangle = 1,730 (2)$			
	VL (V2) = 4,91 (3)			
	Angle (°) O—V2—O			
	O5—V2—O7	107,68 (9)	O5—V2—O4	107,64 (9)
	O5—V2—O6	111,07 (9)	O7—V2—O4	108,37 (8)
	O7—V2—O6	110,65 (9)	O6—V2—O4	111,29 (9)
V3	Distance (Å) V3—O			
	V3—O10	1,690 (2)	V3—O8	1,713 (2)
	V3—O9	1,705 (2)	V3—O1 ^{iv}	1,806 (2)
	$\langle \text{V3—O} \rangle = 1,728(2)$			
	VL (V3) = 4,88 (3)			
	Angle (°) O—V3—O			
	O10—V3—O9	112,21 (9)	O10—V3—O1 ^{iv}	106,31 (9)
	O10—V3—O8	112,83 (9)	O9—V3—O1 ^{iv}	110,66 (9)
	O9—V3—O8	111,12 (9)	O8—V3—O1 ^{iv}	103,22 (9)
Ag1	Distance (Å) Ag1—O			
	Ag1—O9 ⁱ	2,347 (2)	Ag1—O9 ⁱⁱⁱ	2,852 (3)
	Ag1—O3	2,376 (2)	Ag1—O1 ^{iv}	2,978 (2)
	Ag1—O10	2,450 (3)	Ag1—O1 ⁱⁱ	3,229 (3)
	Ag1—O2 ⁱⁱ	2,613 (2)		
	$\langle \text{Ag1—O} \rangle = 2,779(3)$			
VL (Ag1) = 0,951(5)				
Ag2	Distance (Å) Ag2—O			

Ag2—O10	2,355 (4)	Ag2—O1 ^{iv}	3,093 (5)
Ag2—O9 ⁱ	2,357 (3)	Ag2—O9 ⁱⁱⁱ	3,115 (9)
Ag2—O3	2,452 (4)	Ag2—O8 ⁱ	3,262 (5)
Ag2—O2 ⁱⁱ	2,666 (4)	Ag2—O5	3,314 (9)
$\langle \text{Ag2—O} \rangle = 2,827(3)$			
VL (Ag2) = 0,90(2)			

$\text{VL} = \exp[(d_0 - d)/B_0]$, d_0 a été déterminé de la Ref. [99], $B_0 = 0.37$, et d = longueur de liaison.

Codes de symétrie: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x, y+1, z$; (IV) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vii) $-x+1, -y, -z+2$; (viii) $x, y-1, z$.

Les trois atomes de vanadium adoptent un environnement tétraédrique, $\text{V}(1)\text{O}_4$, $\text{V}(2)\text{O}_4$ et $\text{V}(3)\text{O}_4$ avec des distances V—O qui sont comprises entre 1,644 (2) et 1,825 (2) Å pour $\text{V}(1)\text{O}_4$, entre 1,648 (2) et 1,851 (2) Å pour $\text{V}(2)\text{O}_4$ et entre 1,690 (2) et 1,806 (2) Å pour $\text{V}(3)\text{O}_4$. Les trois tétraèdres du vanadium partagent leurs sommets pour former des unités V_3O_{10} (Figure IV-1).

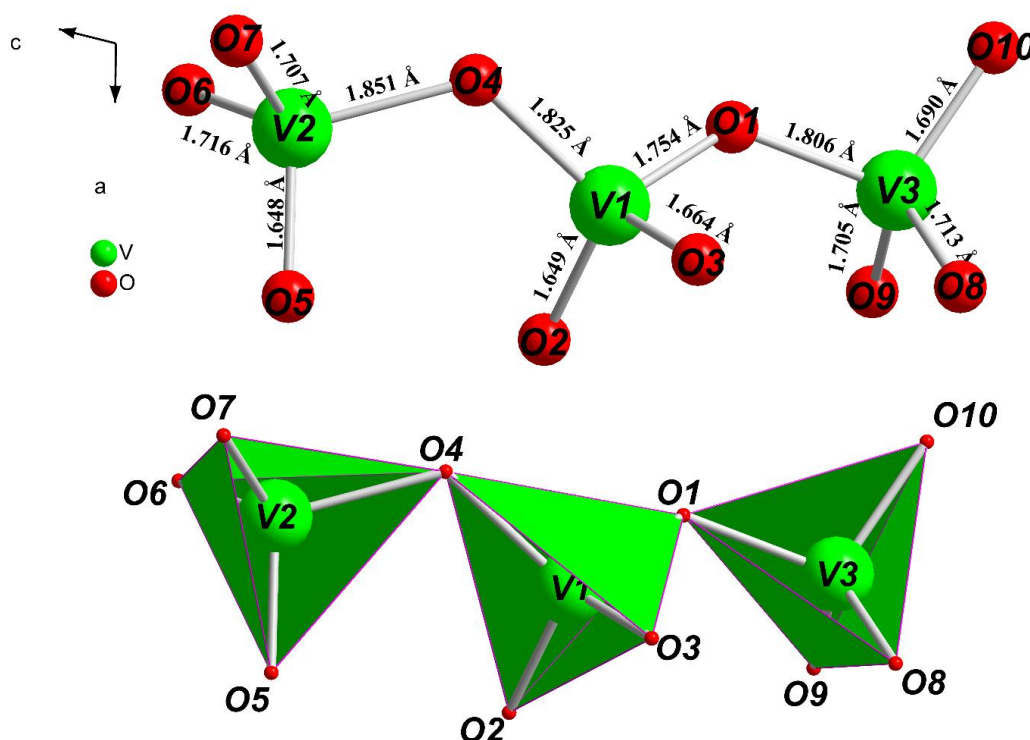


Figure IV-1 Formation du groupement V_3O_{10} à partir des tétraèdres VO_4 dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Les atomes de Co1 et Co2 sont entourés de six atomes d'oxygène pour former des octaèdres $\text{Co}(1)\text{O}_6$ et $\text{Co}(2)\text{O}_6$ avec des distances Co—O variant entre 2,024 (2) et 2,149 (2) Å pour $\text{Co}(1)\text{O}_6$ et entre 2,019 (2) et 2,136 (2) Å pour $\text{Co}(2)\text{O}_6$. Les angles représentatifs de ces octaèdres sont consignés dans le tableau IV-7. Ces octaèdres partagent une arête pour former

des dimères Co_2O_{10} (Figure IV-2). La répétition de ces dimères via un centre d'inversion, situé sur l'arête partagée entre deux octaèdres $\text{Co}(1)\text{O}_6$, conduit à la création d'unités tétramériques Co_4O_{18} (figure IV-3) dans lesquelles les distances $\text{Co}(1)\text{---Co}(2)$ et $\text{Co}(1)\text{---Co}(1)$ sont 3,146(2) Å et 3,210(2) Å respectivement.

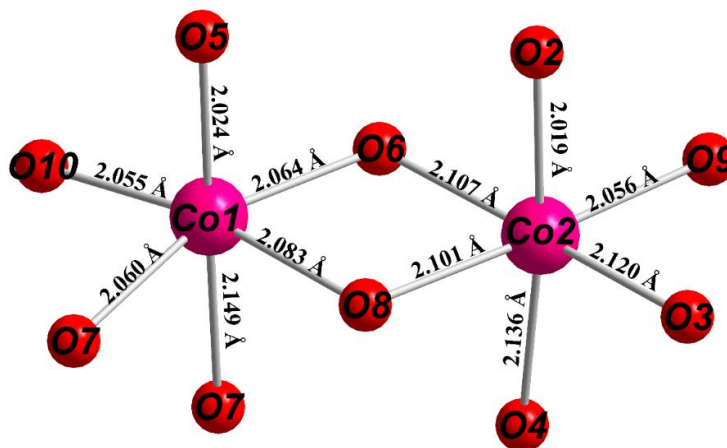


Figure IV-2 Environnement octaédrique des atomes de Co1 et Co2 formant un dimère Co_2O_{10}

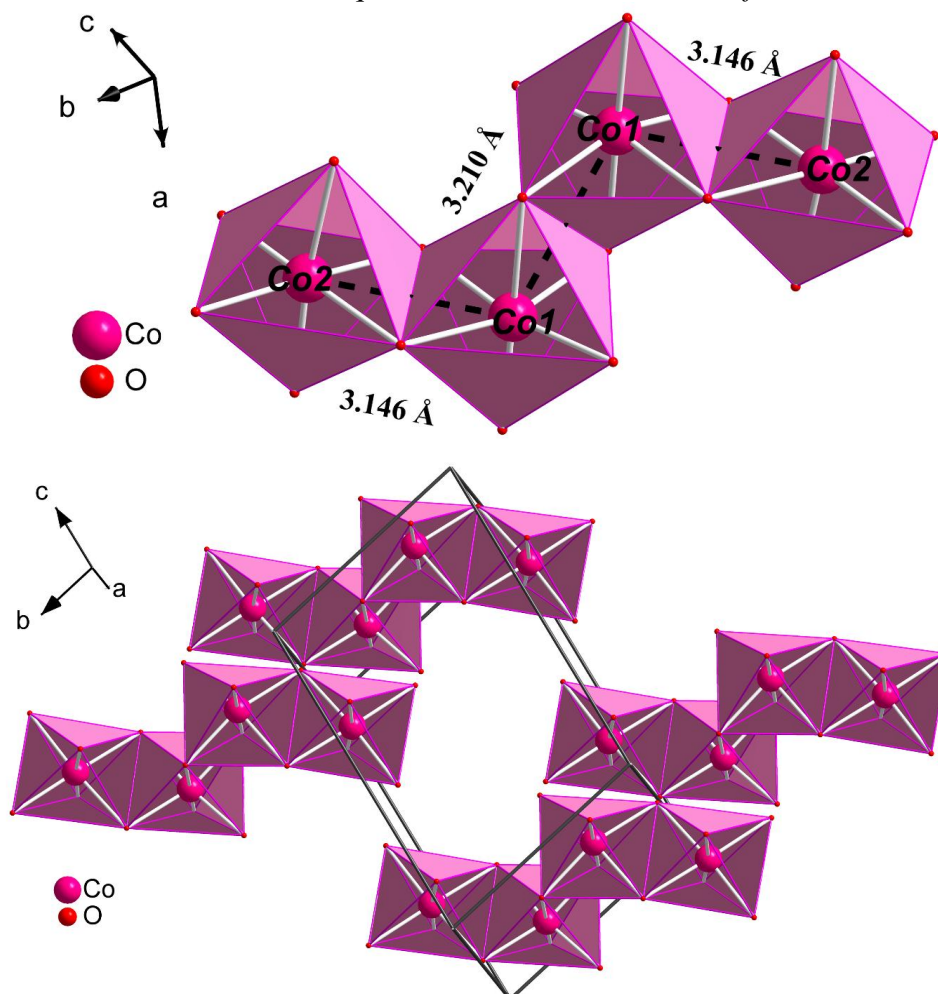


Figure IV-3 Unités tétramériques Co_4O_{18} dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Dans la structure de ce vanadate, l'atome Ag1 est entouré de sept atomes d'oxygène, tandis que l'atome Ag2 est entouré de huit atomes d'oxygène. Les distances Ag(1)—O sont comprises entre 2,347 (2) et 3,229 (3) Å et les distances Ag(2)—O varient entre 2,355 (4) et 3,314 (9) Å (Figure IV-4).

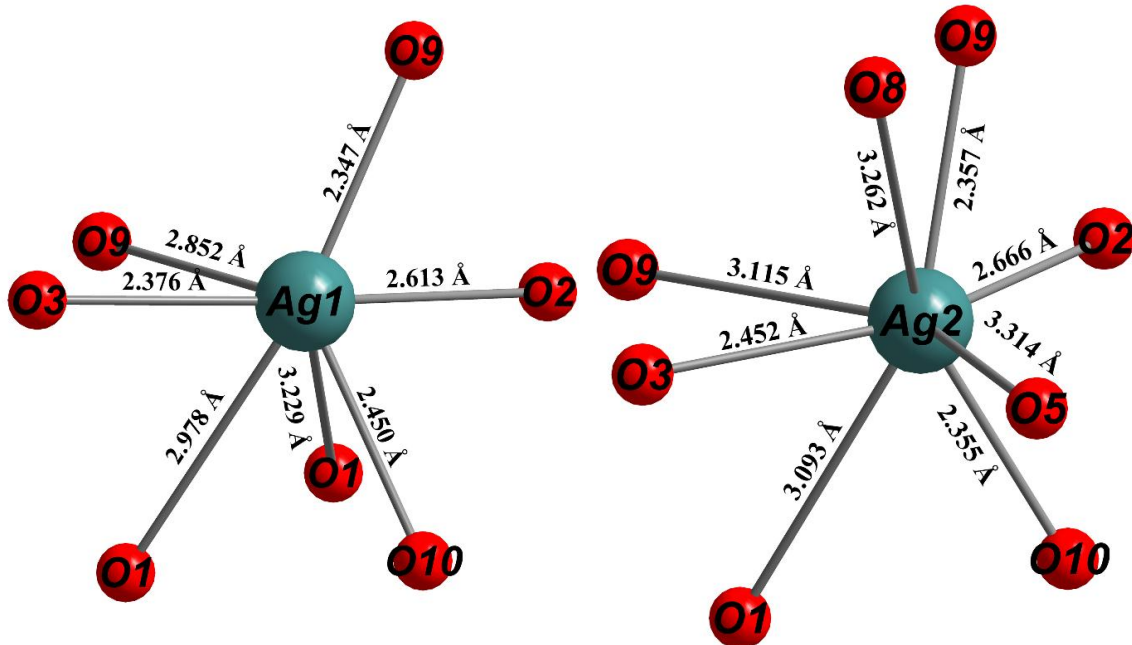


Figure IV-4 Environnement des atomes Ag1 et Ag2 dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Dans cette structure, la succession des unités Co_4O_{18} par le partage des sommets avec deux groupements V_3O_{10} conduit à la formation des rubans infinis qui se propagent suivant la direction $[010]$ (Figure IV-5). La répétition de ces rubans suivant la direction $[100]$ forme des feuillets parallèles au plan (110) (Figure IV-6 et IV-7).

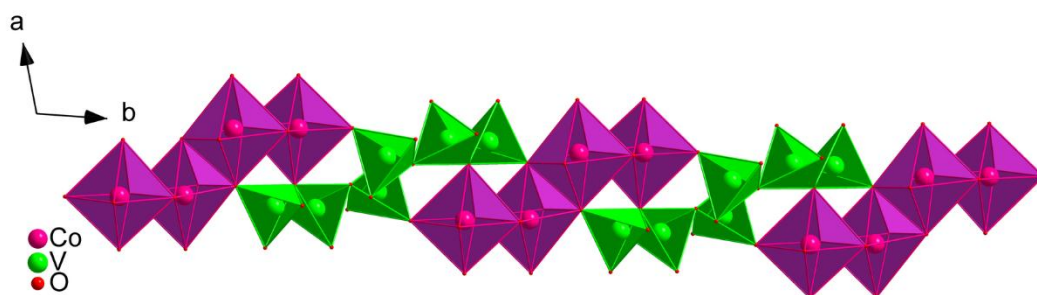


Figure IV-5 Formation du ruban infini suivant la direction $[010]$ à partir de la succession d'unités Co_4O_{18} et de groupements V_3O_{10} partageant des sommets.

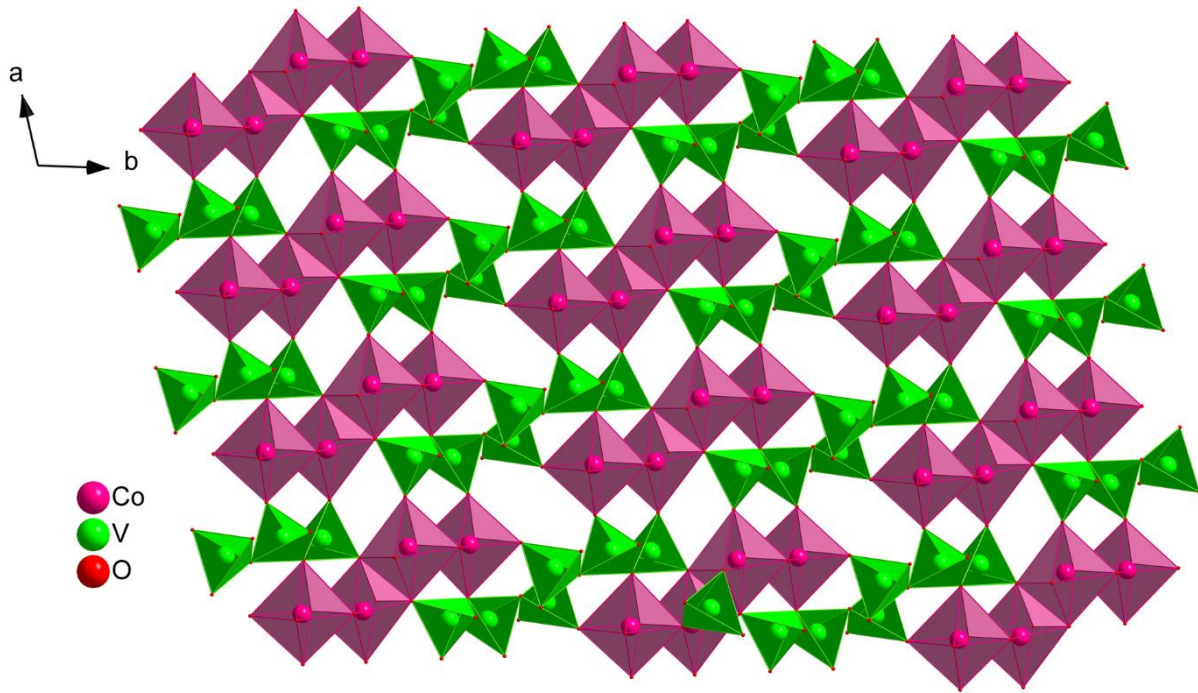


Figure IV-6 Feuille parallèle au plan (001) dans la structure de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

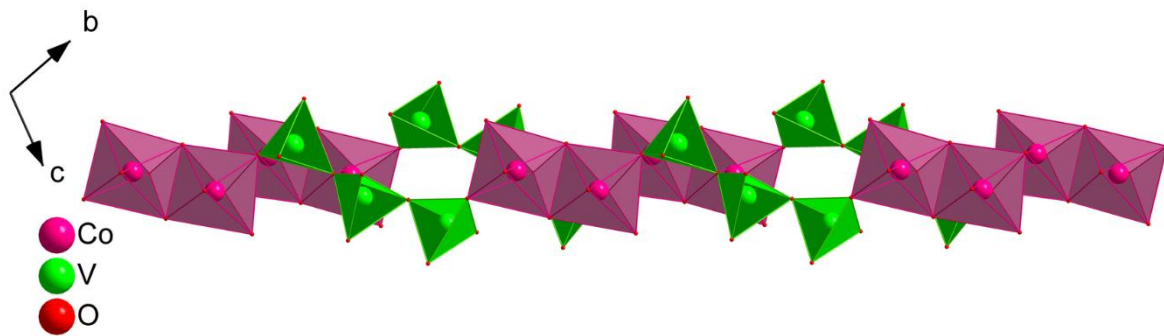


Figure IV-7 Projection du feuillet suivant la direction [100]

L'interconnexion de ces feuillets conduit à la formation de la structure tridimensionnelle délimitant des tunnels parallèles à la direction [001] où se logent les cations Ag^+ (Figure IV-8).

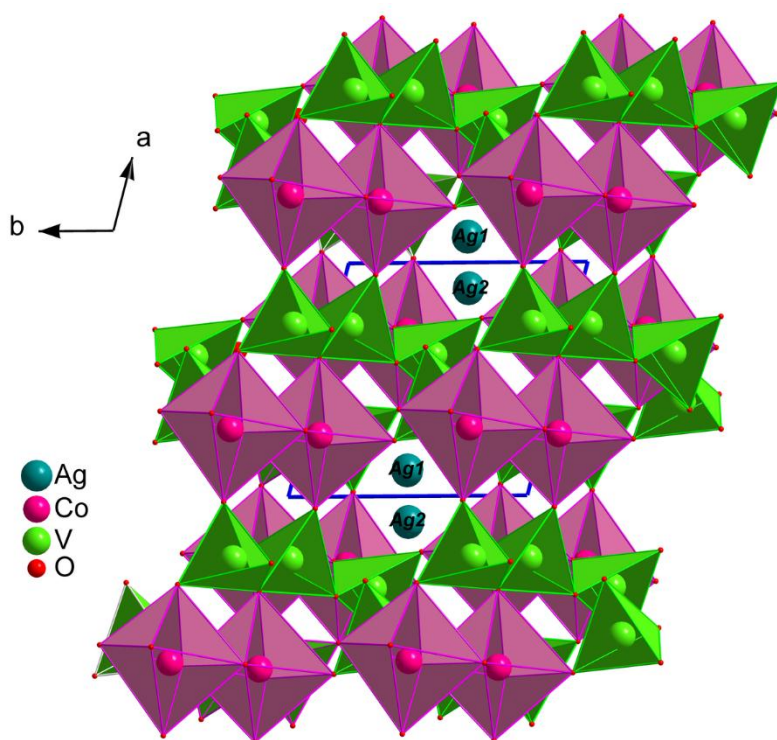


Figure IV-8 Structure tridimensionnelle du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

La recherche dans la littérature a permis de confirmer l'existence d'un seul vanadate isotype à $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ à savoir, $\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ [140]. Le tableau IV-7 représente la comparaison des paramètres de maille de $\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ avec ceux du vanadate étudié.

Tableau IV-7 Comparaison de paramètres de maille du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ avec ceux de son isotype $\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Vanadate	Paramètres de maille						G.E.
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
$\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	6,7369 (1)	6,7553 (1)	9,6222 (1)	104,325 (1)	100,604 (1)	101,696 (1)	$P\bar{1}$
$\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$	6,7121 (1)	6,7576 (1)	9,6057 (2)	104,118 (1)	99,748 (1)	101,803 (1)	$P\bar{1}$

IV-3 Synthèse et caractérisation du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ sous forme polycristalline

IV-3-1 Synthèse du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ sous forme polycristalline

La synthèse de la poudre de ce vanadate a été effectuée par la méthode de Citrate-gel à partir d'un mélange stœchiométrique de AgNO_3 ($\geq 99\%$, Acros Organics), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck) et V_2O_5 ($\geq 99.6\%$, Acros Organics) correspondant à la composition désirée. Dans un premier temps, les réactifs ont été dissous dans 100 ml d'eau

distillée avec 2 ml de HNO_3 et ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Au terme de cette étape, une deuxième solution d'acide citrique ($\geq 99.5\%$, Merck), préalablement préparée respectant un rapport molaire de $n(\text{Ag}^+, \text{Co}^{2+}, \text{V}^{5+}) : n(\text{Acide citrique}) = 1:1$, est ajoutée à la première solution. La solution résultante est chauffée à une température de l'ordre de $70\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'un gel. Après séchage, le résidu obtenu est recueilli dans un creuset d'alumine pour subir des traitements thermiques à des paliers de températures de $200, 400, 500$ et $540\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h chacun. Ces traitements thermiques sont entrecoupés de broyage. La progression de la réaction a été contrôlée par diffraction de rayons X sur poudre.

IV-3-2 Caractérisation par diffraction de Rayon-X sur poudre

Pour contrôler la pureté de la poudre de couleur noire obtenue, un diffractogramme de rayon X de haute précision a été enregistré à température ambiante. Les données sont collectées dans un domaine angulaire 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, avec un pas de mesure de $0,03^\circ$ et un temps de comptage de 30 s par pas, à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D5000 opérant avec le mode de balayage θ - 2θ et le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). Le spectre obtenu est affiné par la méthode de Le Bail en utilisant le Logiciel JANA2006 [126,127]. Cet affinement a conduit à une bonne concordance entre le diffractogramme expérimental et celui calculé, confirmant ainsi la pureté de la poudre synthétisée (Figure IV-9). Le tableau IV-8 rassemble les paramètres affinés par la méthode de Le Bail.

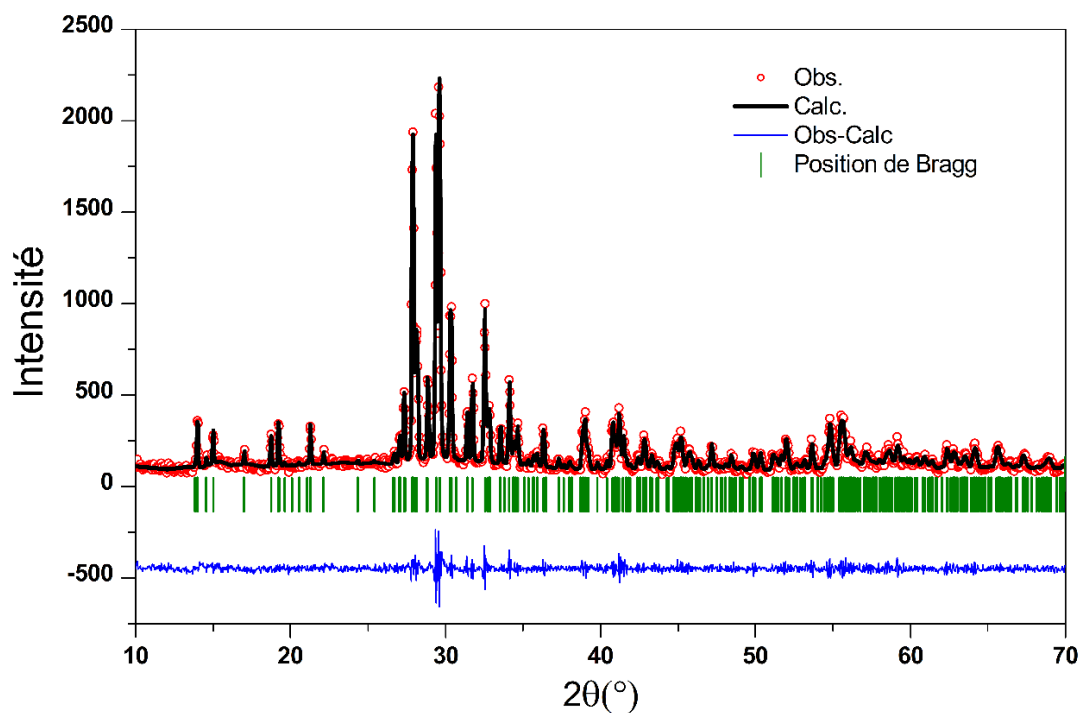


Figure IV-9 Diagrammes de diffraction de rayon-X observé et calculé du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Tableau IV-8 Résultats d'affinement du diagramme DRX de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ par la méthode de Le Bail

Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Paramètres de maille affinés	$a = 6,7047 (4) \text{ \AA}$ $b = 6,7488 (5) \text{ \AA}$ $c = 9,5884 (7) \text{ \AA}$ $\alpha = 104,126 (3)^\circ$ $\beta = 99,723 (3)^\circ$ $\gamma = 101,708 (4)^\circ$ $V = 400,94 (7) \text{ \AA}^3$
No. de points mesurés	1501
No. de paramètres affinés	12
Fonction du Profil	Pseudo-Voigt
Estimation du Bruit de fond	Interpolation linéaire
R-facteurs	
Rp	7,72
Rwp	9,72
GoF	1,27

IV-3-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour caractériser la morphologie et effectuer l'analyse élémentaire de la poudre de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, des mesures par un microscope électronique à balayage MEB équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie EDS ont été réalisées. Les images du MEB et le spectre EDS sont présentés sur la figure IV-11, montrant la formation de particules sphériques de tailles micrométriques. L'analyse EDS confirme que les rapports des % atomiques $\text{Ag/V} = 0,36$ et $\text{Co/V} = 0,65$ sont très proches de la composition du $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$.

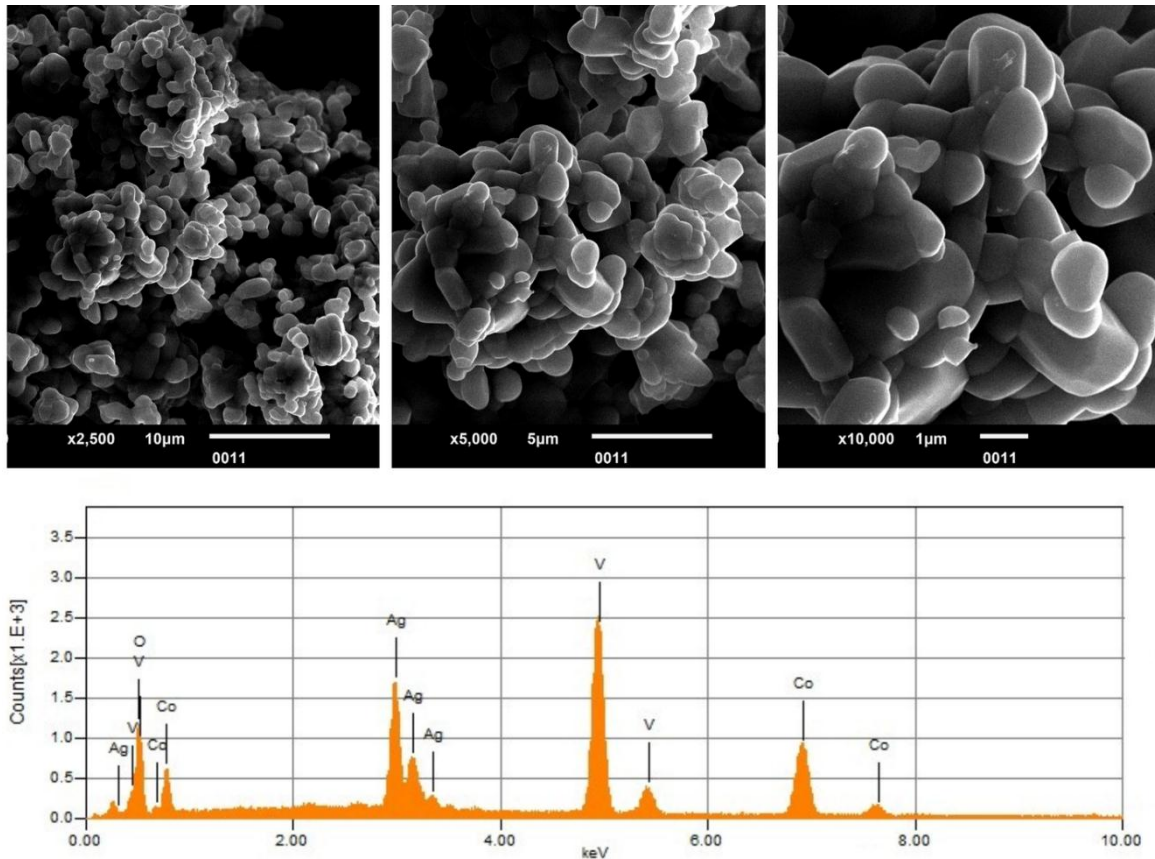


Figure IV-10 Images MEB et spectre EDS de la poudre du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

IV-3-4 Caractérisation par spectroscopies IR et Raman

La figure IV-11 montre les spectres Raman et infrarouge de la poudre de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$. Le tableau IV-9 rassemble les bandes observées. Dans la région de hautes fréquences (supérieure à 500 cm^{-1}), nous prévoyons des modes d'élongation V—O et V—O—V. Les bandes observées entre 738 et 918 cm^{-1} dans le spectre Raman et les bandes IR entre 700 et 936 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation symétrique des liaisons V—O et aux modes d'élongation symétrique des ponts V—O—V [130,141,142]. Les deux bandes Raman à 554 et 662 cm^{-1} ainsi que les trois bandes IR situées à 650 , 566 et 542 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation symétrique des ponts V—O—V [130,141]. En outre, les bandes faibles dans le spectre Raman situées dans la région des basses fréquences à 374 et 348 cm^{-1} peuvent être assignées aux modes de déformation des liaisons V—O. Les autres faibles bandes à très basses fréquences sont dues aux modes externes.

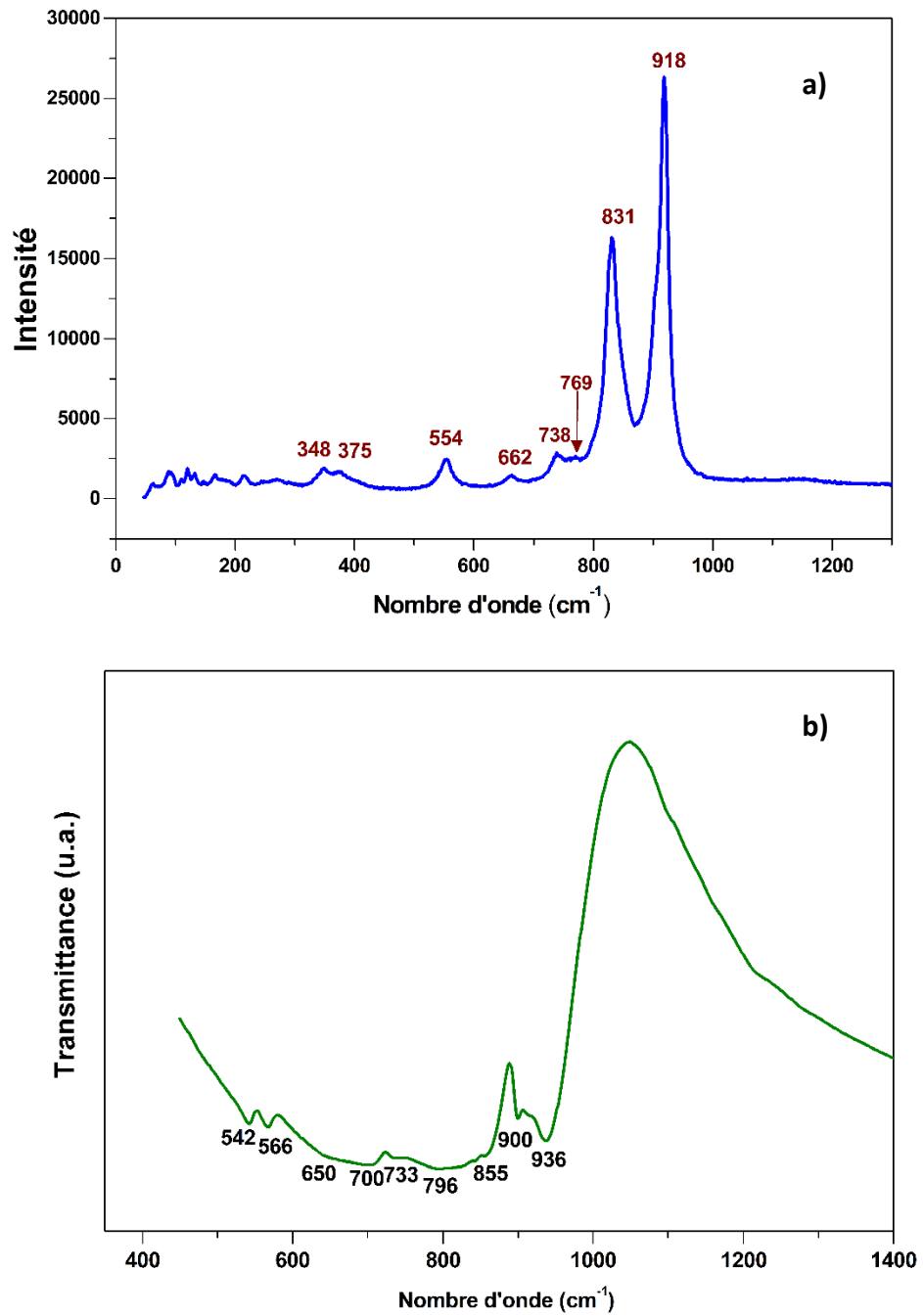


Figure IV-11 (a) Spectre Raman, (b) spectre IR, à température ambiante de la poudre du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Tableau IV-9 Bandes Raman et IR observées dans $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

$\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$		
Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Assignement
918	936] élongation symétriques V—O et V-O-V
-	900	
831	855	
769	796	
738	733	
-	700	
662	650] élongation V-O-V
554	566	
-	542] déformation V—O
375	-	
348	-	

IV-4 Etude des propriétés magnétiques du vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$

Les mesures magnétiques de $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ ont été réalisées au moyen d'un magnétomètre DynaCool « Physical Property Measurement System (PPMS) » sur la poudre synthétisée scellée dans une capsule de gélatine. L'aimantation en fonction de la température a été mesurée en modes Zero-Field-Cooled (ZFC) (Refroidissement à champ nul) et Field-Cooled-Cooling (FCC) (Refroidissement sous champ) sous différents champs appliqués allant de 100 Oe à 40 kOe. Les mesures de susceptibilité en courant alternatif (AC) à des fréquences allant de 500 Hz à 5 kHz dans le domaine de température de 2-60 K ont été effectuées avec un champ d'excitation de 10 Oe. L'aimantation en fonction du champ à différentes températures est mesurée jusqu'à 1 Tesla.

La figure IV-12 montre la susceptibilité magnétique molaire (χ_M) et la susceptibilité magnétique molaire inverse χ_M^{-1} mesurée pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ sous forme polycristalline, dans l'intervalle de température allant de 2 à 300 K. Notant que notre méthode de synthèse a permis d'isoler des cristaux de taille petite non suffisante pour effectuer des mesures magnétiques. Les données ont été corrigées du signal diamagnétique de tous les atomes ($\chi_{dia} = -184.10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$). Les données de la figure IV-12 montrent : (1) la susceptibilité irréversible ($\Delta\chi = \chi_{ZFC} - \chi_{FCC} \neq 0$) pour $T < T_f \approx 5 \text{ K}$ « Freezing temperature » et (2) l'anomalie dans région réversible de $\chi(T)$ à $T_{N1} = 18 \text{ K}$. Dans la région de température supérieure à 25 K, la susceptibilité magnétique molaire inverse en fonction de T suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}$$

La constante de Curie-Weiss est de $\theta = -18,88$ K caractéristique des matériaux antiferromagnétique et la constante de Curie $C = 3,297$ uem K mol⁻¹ par Co²⁺. Le moment magnétique effectif calculé/Co²⁺ est de $\mu_{\text{eff}} = 5,13 \mu_B$. Cette valeur est en bon accord avec celle calculée en considérant l'hypothèse du couplage spin-orbite pour Co²⁺ (d^7 , $S = 3/2$, $\mu_{LS} = 5,20\mu_B$) en raison de la contribution orbitale non-saturé généralement observée dans Co²⁺ [60,102,103]. Le facteur de Landé g , calculé à partir de la constante de Curie $(\mu_{\text{eff}})^2 = 8C = g^2S(S+1)$, est de 2,65 et qui est similaire à ceux rapportés pour plusieurs composés à base de cobalt [60,143] indiquant un fort couplage spin-orbite et une anisotropie pour le Co²⁺.

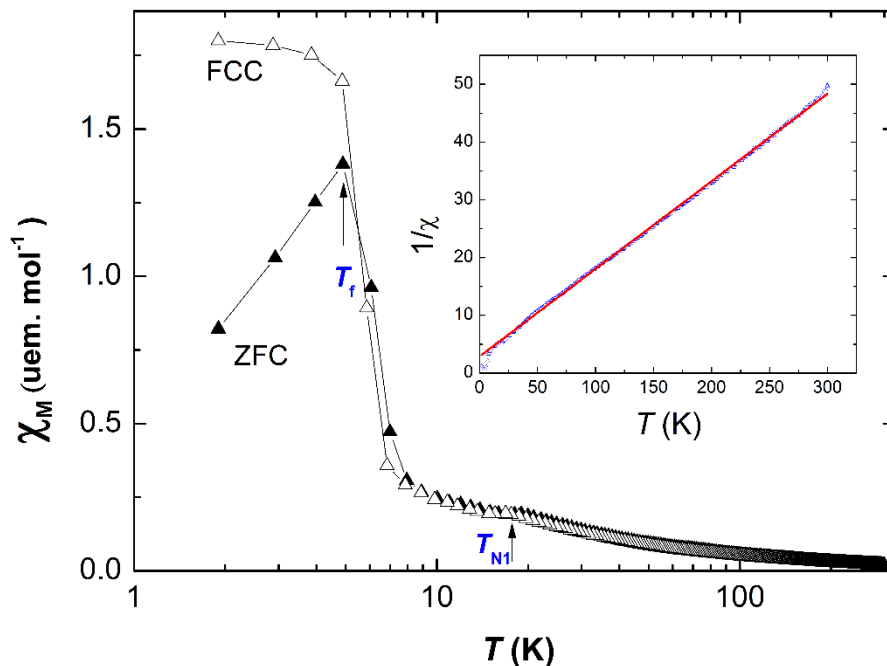


Figure IV-12 Susceptibilité magnétique (χ_M) et susceptibilité magnétique inverse (χ_M^{-1}) en fonction de la température pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$. Les flèches correspondent aux températures T_f (H) du verre de spin « spin glass » et Néel $T_{NI}(H)$. La ligne droite rouge correspond à la loi de Curie – Weiss (voir le texte).

La figure IV-13 présente les résultats des mesures $\chi_M(T)$ en modes ZFC et FCC pour divers champs magnétiques appliqués. Les résultats démontrent une disparition de divergence entre les courbes ZFC et FCC (hystérésis thermique) avec l'augmentation du champ. Une analyse plus détaillée a toutefois révélé l'anomalie à basse température dans $\chi_M(T)$ pour tous les champs mesurés.

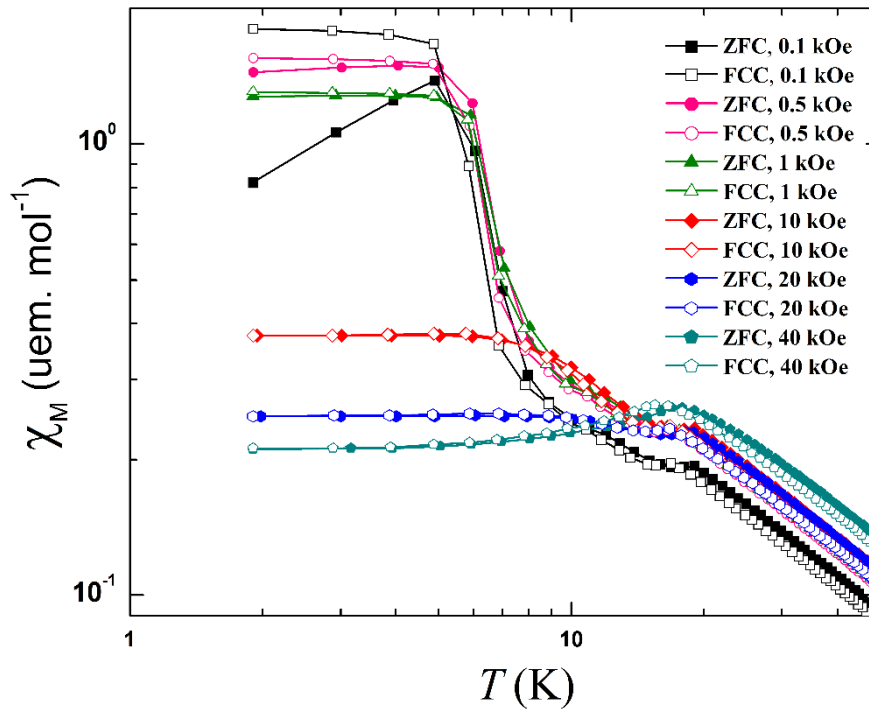


Figure IV-13 Parties de $\chi_M(T)$ à basse température mesurées dans les régimes ZFC et FCC pour différents champs appliqués.

Dans la figure IV-14 où nous avons tracé les courbes $\chi_M(T)$ réversible mesurée pour $H = 25$ kOe et $H = 40$ kOe : deux pics de susceptibilité à $T_{N1} = 18$ K et $T_{N2} = 10$ K sont clairement visibles pour $H = 25$ kOe. Le pic à $T_{N1} = 17,6$ K et un «épaulement» à $T < T_{N1}$ [résultant de la superposition de deux pics très proches dans $\chi_M(T)$] peuvent également être observés pour $H = 40$ kOe.

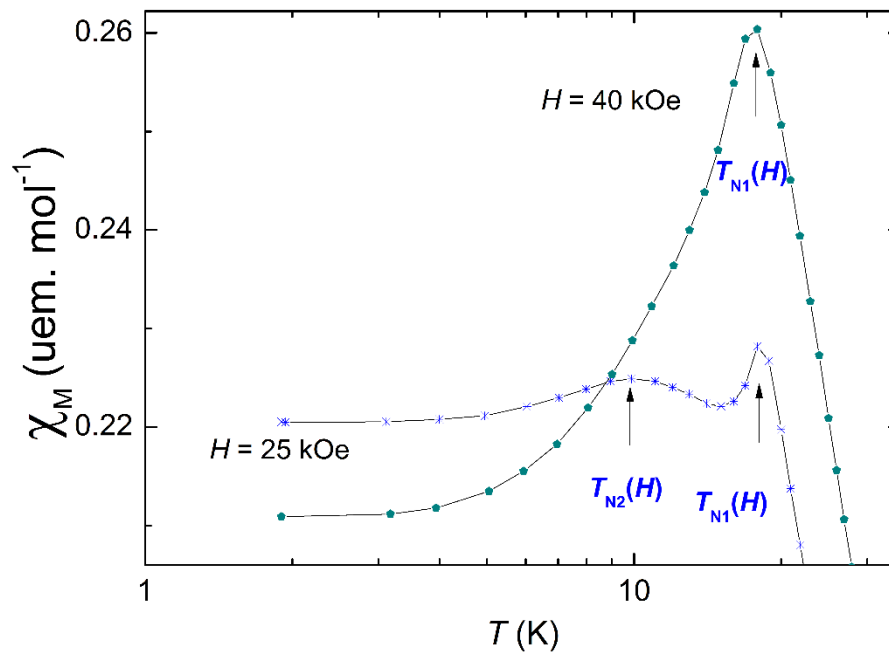


Figure IV-14 Susceptibilité magnétique réversible mesurée pour $H = 25$ kOe et $H = 40$ kOe.

Nous avons construit à partir de résultats expérimentaux le diagramme de phase champ magnétique - température (H - T) illustré dans la figure IV-15 qui résume les résultats obtenus.

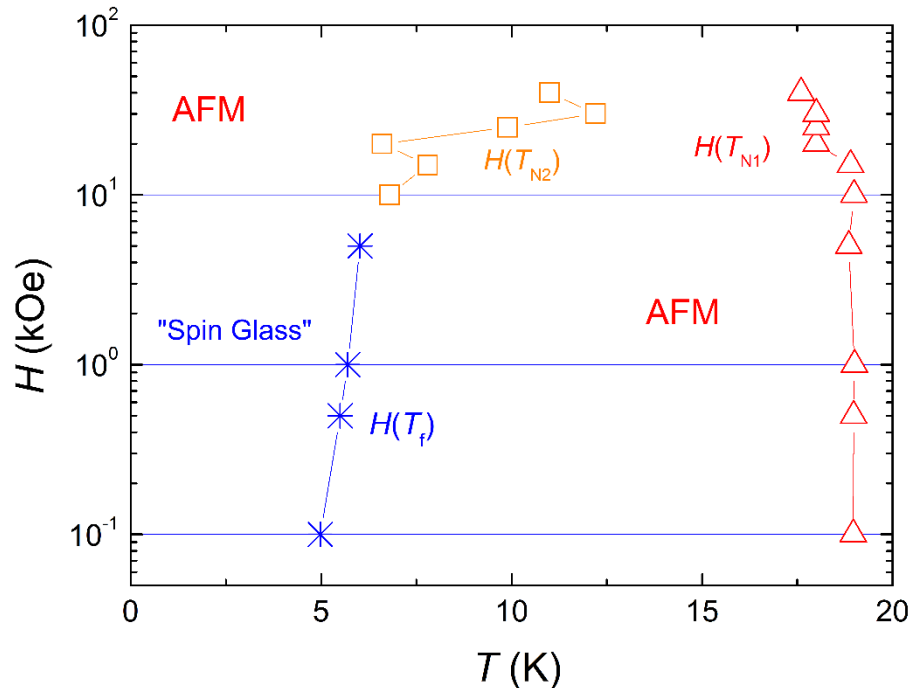


Figure IV-15 Diagramme de phase de champ magnétique - température (H - T) construit sur la base de nos résultats expérimentaux; Les points $H(T_f)$ sont obtenus comme indiqué sur la figure IV-12; $H(T_{N1})$ et $H(T_{N2})$ correspondent à deux transitions antiferromagnétiques [voir Figures IV-12 et IV-14; $T_{N2}(H)$ pour $H = 30$ kOe et $H = 40$ kOe ont été localisés dans les minimas de $d\chi(T)/dT$ pour $T < T_{N1}(H)$].

Un maximum en χ_M ZFC (T) à $T_f \sim 5$ K ($H = 100$ Oe) ainsi que la différence entre les courbes en ZFC et FCC pour $T < T_f$ (Figure IV-12) ressemblent au comportement d'un verre de spin « spin glass » ordinaire, voir e.g. réf. [144].

Cependant, deux observations soulignent le caractère non conventionnel de l'état de verre de spin dans $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$: (i) contrairement au verre de spin classique, $T_f(H)$ augmente avec l'augmentation du champ (voir figure IV-15); (ii), les mesures de la susceptibilité en courant alternatif (AC), voir la figure IV-16, ont révélé l'absence d'une dépendance en fréquence de T_f , comme prévu pour les systèmes verre de spin ordinaire [144].

En outre, l'hystérésis $M(H)$ de type ferromagnétique (FM) mesuré pour $T < T_f(H)$, voir la figure IV-17, indique une coexistence des interactions AFM et FM dans $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$. L'apparition simultanée de FM et d'AFM suggère que leur concurrence a donné résultat un état semblable au verre de spin.

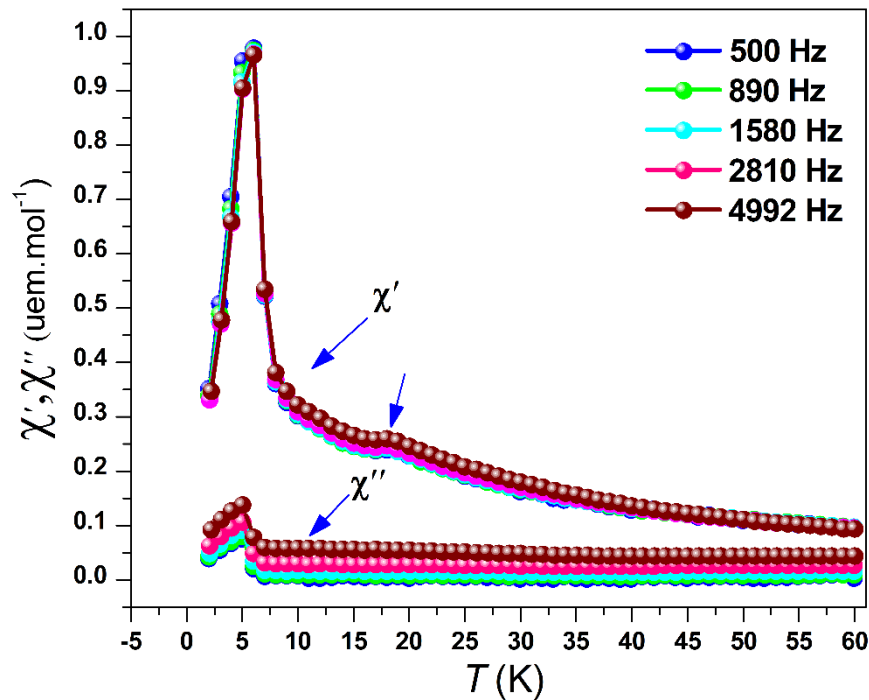


Figure IV-16 Susceptibilité en courant alternative, la partie réelle χ' et la partie imaginaire χ'' à différentes fréquences pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ avec un champ d'excitation $H_{ac} = 10$ Oe.

Pour comprendre les résultats ci-dessus, nous effectuons une analyse comparative avec d'autres composés magnétiquement frustrés.

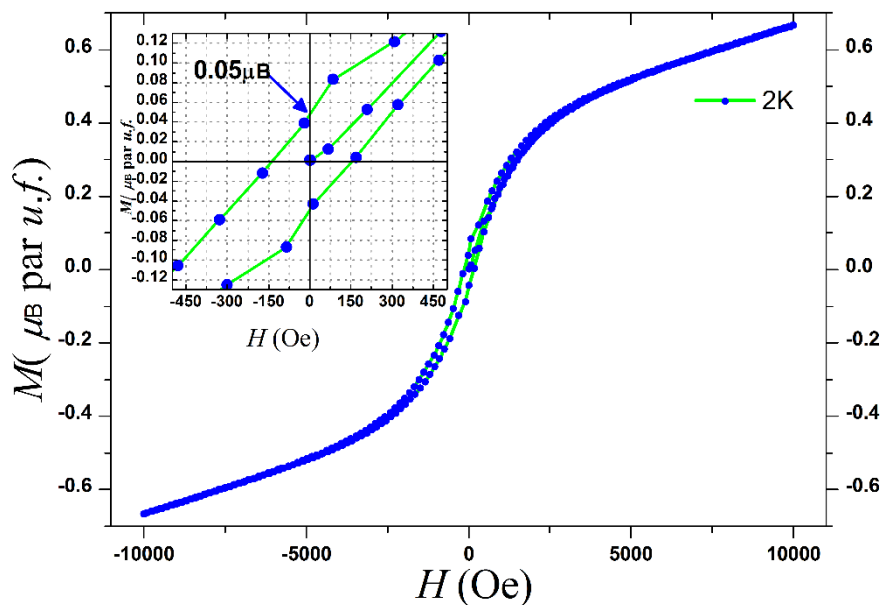


Figure IV-17 Hystérésis ferromagnétique $M(H)$ mesurée à $T = 2$ K pour $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$.

En fait, l'augmentation de T_f avec H (figure IV-15) est connue pour les verres de spin antiferromagnétiques, où l'état verre de spin se développe à $T_f(H) < T_N(H)$ [145,146].

Contrairement au verre de spin dans les matériaux ferromagnétiques, où $T_f(H)$ est une fonction décroissante du champ, dans le verre de spin antiferromagnétique, le champ magnétique appliqué supprime la transition verre de spin ce qui entraîne l'augmentation de T_f .

En supposant que $T_f(H)$ et $T_{N2}(H)$ sur la figure IV-15 soient une seule limite de phase, le diagramme de phase H - T devient similaire à celui prédit pour AFM frustré [145,147] où l'état verre de spin passe en dessous de la température de transition de phase AFM. Cependant, nos données obtenues pour $H > 10$ kOe ne montrent pas de signature de verre de spin. Il semble que le champ magnétique appliqué déclenche l'AFM ou une sorte de phase intermédiaire (mixte), comme on le voit e.g. dans des matériaux géométriquement frustrés [148]. Le caractère oscillant de $T_{N2}(H)$ (voir figure IV-15) corrobore une telle possibilité mettant en évidence une concurrence entre l'ordre AFM et verre de spin.

IV-5 Conclusion

Les cristaux du nouveau vanadate à base d'argent et de cobalt, $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, ont été synthétisés par la croissance cristalline à partir d'un mélange fondu. La structure de ce vanadate a été déterminée à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal. Ce nouveau vanadate cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace centrosymétrique, $P\bar{1}$. Sa structure est construite d'entité Co_4O_{18} et de groupes V_3O_{10} formant, par le partage des sommets, une structure tridimensionnel délimitant des tunnels parallèles à $[001]$ où sont situés les cations Ag^+ .

La poudre de ce vanadate à été préparé par la méthode de citrate-gel et caractérisée par diffraction de rayon X sur poudre, spectroscopies Raman et IR. Les mesures magnétiques de ce vanadate ont révélé un comportement magnétique remarquable, i.e., la présence d'une transition non conventionnelle de type verre de spin (Spin Glass) qui augmente avec le champ magnétique appliqué en plus d'un comportement indépendant de la fréquence de la température de transition du verre de spin T_f . En outre, un cycle d'hystérésis ouvert a été observée au-dessous de T_f , ce qui suggère une compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques, ce qui a amené le nouveau matériau magnétique, $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$, a une classe des systèmes magnétiquement frustrés. Cependant, des investigation magnétiques approfondies, i.e, calculs théoriques (DFT : Density Functional Theory) et diffraction neutronique, etc, sont souhaitées pour mieux comprendre les propriétés magnétiques remarquable de ce nouveau vanadate.

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail a été abordé par le développement des généralités sur les phosphates et les vanadates de métaux de transition et leurs propriétés ainsi que l'état de l'art et les principaux résultats de la littérature portant sur la famille de composés recherchés.

Les premiers résultats obtenus dans le cadre du présent travail ont portés sur la synthèse du nouveau phosphate de type alluaudite, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, sous forme de poudre par la méthode de Citrate-gel. Sa structure cristalline a été affinée à partir des données de la diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, avant de le caractériser, également, par microscopie électronique à balayage et par spectroscopies Raman et Infrarouge. La structure de ce phosphate est construite d'octaèdres CoO_6 , de dimères $(\text{Co/Cr})_2\text{O}_{10}$ formés à partir de l'association de deux octaèdres $(\text{Co/Cr})\text{O}_6$, et de tétraèdres PO_4 . L'association de ces polyèdres conduit à une structure tridimensionnelle ouverte libérant deux types de tunnels où se logent les cations Na^+ . Les mesures magnétiques de ce phosphate ont révélé que les interactions prédominantes sont antiferromagnétiques avec une transition de l'état paramagnétique à l'ordre antiferromagnétique est observée au voisinage de $T_N \approx 7 \text{ K}$.

Les performances électrochimiques de $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ ont été testées en tant qu'anode pour une batterie au sodium. Ces tests montrent que, lors de la première décharge à 0,02 V, ce matériau délivre une capacité de 562 mAh g^{-1} . La perte de capacité pendant la charge suivante atteste que $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ subit une réaction de type conversion irréversible.

En conformité avec l'objectif fixé pour cette thèse, nous avons pu isoler deux autres nouveaux vanadates de type Alluaudite, $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}$ et Ag). Les structures de ces nouveaux vanadates ont été déterminées à partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal. Leurs structures cristallines sont constituées de chaînes formées de dimères $[(\text{Co/Fe})_2\text{O}_{10}]$ liés par des octaèdres $[\text{CoO}_6]$. Ces chaînes sont liées entre elles par des tétraèdres VO_4 pour former des feuillets. L'empilement de ces feuillets abouti à un réseau tridimensionnel délimitant deux types de tunnels où sont localisés les cations Na^+ ou Ag^+ .

Les deux vanadates ont été, également, synthétisés sous leur forme pulvérulente par la méthode de Citrate-gel. Les poudres ont été caractérisées par diffraction de rayon X, par microscopie électronique à balayage, par spectroscopie Raman et Infrarouge et par Spectroscopie Mössbauer. L'investigation magnétique, effectuées sur les poudres de ces deux vanadates, confirme que les interactions magnétiques dominantes sont antiferromagnétiques avec une constante de Curie–Weiss de $\theta = -125,6 \text{ K}$ pour $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ et de $\theta = -104,5 \text{ K}$ pour $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$.

Les derniers résultats obtenus dans le cadre de cette thèse porte sur un nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$. La structure de ce vanadate a été déterminée à partir des données de la diffraction

de rayons X sur monocristal. Sa structure est construite d'unités Co_4O_{18} et des groupements V_3O_{10} . Ces deux entités partagent des sommets pour aboutir à une structure tridimensionnelle délimitant des tunnels où viennent se loger les cations Ag^+ .

La forme polycristalline de ce vanadate a été synthétisée par la méthode de Citrate-gel et a été caractérisée par diffraction de rayons X sur poudre et par spectroscopies Raman et IR. De même, l'investigation magnétique de ce vanadate a mis en évidence un comportement magnétique intéressant, i.e., la présence d'une transition non conventionnelle de type verre de spin « Spin Glass ». De plus, un cycle d'hystérésis ouvert a été observé au-dessous de « freezing temperature » T_f , suggérant la compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Ceci confirme que le vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ est magnétiquement frustré.

Les perspectives de ce travail se résument en deux grandes parties :

- ✚ Tests électrochimiques de toutes les phases obtenues comme électrode pour les batteries Na-ion et/ou Li-ion :
 - ✓ $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$: cathode pour les batteries Na-ion
 - ✓ $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$: cathode et anode pour les batteries Na-ion
 - ✓ $\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$: anode pour les batteries Na-ion et Li-ion
 - ✓ $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$: anode pour les batteries Na-ion et Li-ion
- ✚ Investigations magnétiques approfondies des phases synthétisées :
 - ✓ Mesures magnétiques complémentaires (chaleur spécifique etc...)
 - ✓ Calculs théoriques (DFT : Density Functional Theory)
 - ✓ Mesures par diffraction neutronique.

Annexe : Techniques expérimentales

I-1 Méthodes de synthèse

I-1-1 Méthode de synthèse des cristaux

La synthèse des monocristaux est très importante car de nombreuses mesures de propriétés physiques nécessitent des composés sous forme de monocristaux (propriétés optique, magnétique, ... etc.). Les problèmes liés aux impuretés et autres sont communs aux échantillons polycristallins. Là encore, la résolution structurale sur poudre n'est pas aisée, à cause de la superposition des raies de diffraction dans un diffractogramme de poudres. Ce problème peut être évité en utilisant des monocristaux. Ainsi, la croissance de monocristaux a été l'objectif principal pour la synthèse de la plupart des matériaux obtenus. La méthode de synthèse des monocristaux utilisée est la croissance cristalline à partir des mélanges portés à fusion.

Cette méthode consiste à porter à fusion une poudre préparée préalablement dans un creuset en platine, suivie ensuite d'un refroidissement très lent, i.e., 5 °C/h. Le four utilisé est un four programmable « Nabertherm » (Figure 1).



Figure 1. Image du four Nabertherm utilisé pour la croissance des cristaux

I-1-2 Méthode de synthèse de poudres

Plusieurs méthodes de synthèse de poudre sont disponibles, i.e., solide-solide, sol-gel, échange ionique, hydrothermal...etc. Dans ce travail, pour synthétiser les poudres de tous les composés, nous avons utilisé une méthode qui dérive de la méthode sol-gel, i.e., la méthode de Citrate-gel. En effet, la synthèse par la méthode Citrate-gel présente plusieurs avantages dont

les principaux sont : la formation des grains de taille petite, l'abaissement de la température de synthèse et l'avantage majeur est la pureté chimique des matériaux obtenus.

La méthode sol-gel conventionnel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs (alcoxydes de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}). C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ». Plusieurs paramètres influencent sur les réactions, e.g., la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant, et les concentrations des réactifs.

L'inconvénient majeur de la méthode sol-gel conventionnel est le coût des précurseurs alcoxydes élevé.

Le principe de la méthode de Citrate-gel, utilisée dans ce travail, est la formation d'un chélate entre des cations mélangés (dissous sous forme de sels dans une solution aqueuse) avec l'acide citrique. Les cations chélatés forment un gel par un simple chauffage modéré [149–151]. Le séchage du gel conduit à la formation d'un solide contenant les ions métalliques répartis de façon homogène. Finalement, la calcination du solide à 400 °C permettant d'éliminer les constituants organiques conduisant à la composition désirée. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'utilisation de la plupart des précurseurs (oxydes, hydroxydes, carbonates, acétates, nitrates...etc). Ce qui n'est pas possible pour la méthode sol-gel classique (besoin des alcoxydes).

I-2 Caractérisation structurale

I-2-1 Diffraction des Rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal est une technique très utilisée pour déterminer la structure des composés sous forme de monocristaux. Un cristal est un empilement de mailles élémentaires contenant le motif de base constitué d'atomes. Les rayons X sont des rayonnements de longueur d'onde de l'ordre de l'angström. L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit des taches de diffraction de positions et d'intensités bien définies.

La position des taches de diffraction nous donnera des informations sur la maille, tandis que l'intensité des taches nous permettra de calculer la position des atomes dans la maille, ainsi que leur nature. Les propriétés physico-chimiques d'un matériau quelconque dépendent de

l'arrangement et la nature des atomes dans le cristal. D'où la nécessité de la détermination de la structure cristalline d'un matériau. Dans les travaux de cette thèse nous avons utilisé le diffractomètre automatique à quatre cercles de marque Bruker X8 du Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de géométrie KAPPA, équipé d'une camera CCD (Charge Coupled Device) qui est un détecteur bidimensionnel.

La détermination de la structure cristalline par diffraction de rayons X sur monocristal peut être décrite en 4 étapes principales :

- ❖ Le choix d'un monocristal.
- ❖ Test préliminaire du monocristal.
- ❖ Collecte et intensités et réduction des données.
- ❖ , Résolution et affinement de la structure cristalline.

Choix du monocristal

Le choix un monocristal est effectué sous le champ d'une binoculaire (Figure 2). Le cristal doit être de bonne qualité, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. De même, il ne doit pas être ni de petite dimension (minimum environ 25 μm) pour être facile à fixer, ni trop gros pour minimiser le phénomène d'absorption et pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées. Le cristal à étudier est, ensuite, nettoyé de la poudre à l'aide d'une graisse de silicone, puis collé sur une tige de verre de diamètre ($\text{\O} = 0,3 \text{ mm}$). Le cristal est donc prêt pour le monter sur le diffractomètre.



Figure 2. Image de la binoculaire

Test préliminaire du monocristal

Le test préliminaire consiste à déterminer la symétrie et les paramètres de maille du cristal. Cette étape est nécessaire pour s'assurer de la bonne qualité du cristal avant de procéder à l'enregistrement des données de diffraction. Le cristal doit être centré afin qu'il tourne sans déviation du centre du faisceau de rayons X. Après avoir centré le cristal sur le diffractomètre, on procède à la collecte d'un certain nombre de réflexions, puis l'indexation de ces réflexions pour déterminer les paramètres de maille du cristal. Cette étape est réalisée de manière automatique à l'aide du logiciel informatique APEX2 [152]. Une fois les paramètres de la maille sont déterminés, on optimise les conditions expérimentales de collecte des intensités.

Collecte des intensités

La collecte des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker X8 de géométrie Kappa, équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD (Charge Coupled Device) (Figure 3). Après avoir choisi la vitesse de balayage et le domaine angulaire, la mesure des intensités des taches de diffraction peut être effectuée. Ces dernières sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuation liés, d'une part, à l'angle de diffraction θ conduisant aux effets de Lorentz – polarisation et d'autre part à la nature des atomes formant le cristal et leurs coefficients d'absorption.

Les intensités sont intégrées, réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation par le programme SAINT [153] et des effets d'absorption du cristal par le programme SADABS [154].

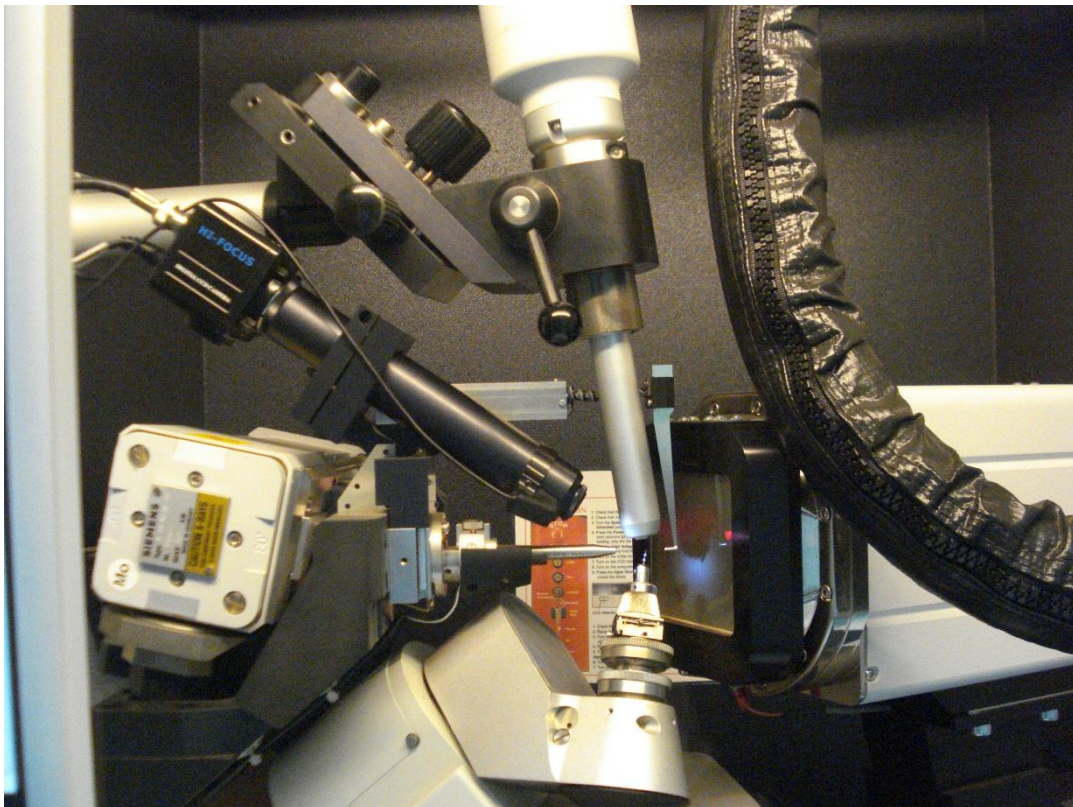


Figure 3. Photo du diffractomètre à quatre cercle Bruker X8 KAPPA APEX II de L'UATRS (CNRST)

✚ Résolution et affinement de la structure cristalline

La résolution de la structure cristalline à partir des données de diffraction de rayons X sur monocristal est réalisée par la méthode de Patterson ou par la méthode directe, à l'aide du programme SHELEXS-2013 [118]. Ceci conduit à un modèle partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant le programme SHELEXL-2013 [119]. Ces logiciels sont regroupés dans l'interface WinGX [120]. Au cours des affinements, on doit minimiser les facteurs de Reliabilités R et wR définis par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^{obs}| - |F_{hkl}^{calc}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs}|} \quad wR = \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2}$$

À la fin de l'affinement d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la maille ce qui permet de dessiner la structure de cette molécule et aussi de calculer différentes valeurs (distances, angles, valence des liaisons ...).

Le dessin des structures cristallines, des phases étudiées dans cette thèse, est effectué par le logiciel Diamond2 [155]. Pour générer les tableaux des données cristallographiques et géométriques, nous avons utilisé le programme publCIF [156]. Le calcul de valence des liaisons est réalisé par le programme Bond_Str incorporé dans FullProf [157].

I-2-2 Diffraction des Rayons X sur poudre

L'obtention des monocristaux de bons qualités est souvent compliquée et parfois impossible, il faut alors se résoudre à travailler en diffraction sur poudre.

La diffraction de rayons X sur poudre est une méthode d'analyse qualitative et quantitative facile à employer et non destructive. Grâce aux techniques modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallines présentes dans l'échantillon étudié.

Une poudre est composée d'une multitude de petits grains, eux même pouvant avoir en leur sein plusieurs domaines nommés cristallites. Ce sont ces cristallites qui diffractent le faisceau incident de façon cohérente. Chacune d'entre elles diffracte le rayonnement en un angle de Bragg qui est fonction de son orientation par rapport au faisceau incident, ainsi que par rapport à sa structure cristalline.

Il est nécessaire d'avoir de nombreuses cristallites orientées aléatoirement afin d'avoir une répartition homogène dans toutes les directions de diffraction et ainsi minimiser l'effet des orientations préférentielles.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape primordiale pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Donc il est nécessaire de :

- ❖ Réduire la taille des grains des échantillons par un bon broyage afin d'atténuer les problèmes de micro absorption, décalage de raie et ainsi minimiser l'effet des orientations préférentielles.
- ❖ Améliorer la statistique de comptage c'est-à-dire le nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre.

Dans notre laboratoire, l'enregistrement des données de diffraction de rayons X sur poudre se fait au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 opérant avec le mode $\theta/2\theta$ (Figure 4), équipé d'une anticathode de Cuivre et d'un monochromateur secondaire ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

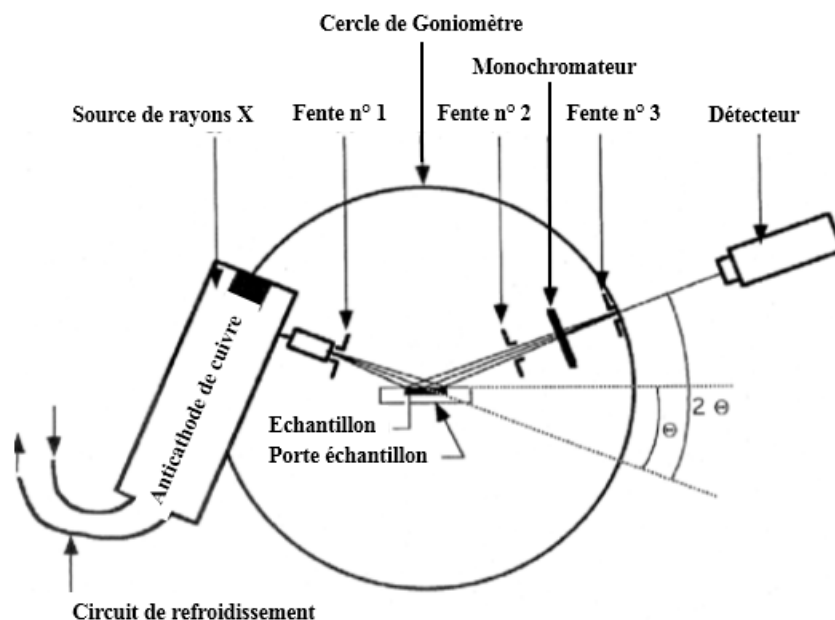


Figure 4. Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens D5000 en mode $\theta/2\theta$

- ❖ Pour une collecte de données d'un diagramme de diffraction de rayons X par ce montage, le solide polycristallin obtenu est broyé et soigneusement disposé sur un porte échantillon de manière à avoir une surface plane alignée avec celle de la cavité du porte échantillon. Ce dernier est fixé au centre du cercle goniométrique. Cet échantillon tourne avec un angle θ et le détecteur tourne avec un angle de 2θ sur le cercle du goniomètre.

Dans ce travail, pour faire la résolution structurale sur poudre, le diagramme de DRX est enregistré dans le domaine angulaire 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ avec un pas de mesure de $0,03^\circ$ et un temps de comptage de 30 s par pas, tandis que pour vérifier la pureté des poudres et

effectuer l'affinement du profil « Le Bail », les données sont collectées avec les mêmes conditions mais avec un domaine angulaire 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

Enfin, il est à noter que les analyses ex situ réalisées pour les électrodes, ont été effectuées avec le même diffractomètre. Les données ont été enregistrées dans le domaine angulaire 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ et avec un temps d'acquisition de 2 heures.

I-2-3 Affinement structural par la méthode de Rietveld

Dans le travail de cette thèse, la structure du phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ a été affinée à partir des données de diffraction de rayons X sur poudre par la méthode de Rietveld [158] grâce au programme Fullprof [157]. Tandis que pour les autres vanadates dont la résolution structural est effectué sur monocristal, nous avons juste affiné les profils des diagrammes de DRX sur poudre par la méthode de Le Bail [126] pour confirmer la pureté des poudres synthétisées.

I-2-3-1 Méthode de Le Bail

Les paramètres affinés sont le fond continu, le décalage du zero, les paramètres de maille et les paramètres de profil des raies (η_0 , X, U, V, W), l'intensité relative des raies n'est pas considérée dans ce type d'affinement. Le profil des raies est décrit par une fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) : $pV = \eta L + (1-\eta)G$. Le facteur de forme η , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ selon la formule : $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ . La largeur des raies (H) varie avec l'angle 2θ selon la formule de Caglioti : $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.

I-2-3-2 Méthode de Rietveld

L'affinement se poursuit en prenant en compte une hypothèse structurale. Sont alors introduits le facteur d'échelle, les positions atomiques de chaque atome, les taux d'occupation des sites cristallographiques et les facteurs de déplacement atomique isotropes, tout en fixant dans un premier temps les paramètres de maille aux valeurs affinées grâce à la méthode de Le Bail. 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 isotropes. A la fin de l'affinement, tous les autres paramètres (de profil, de maille, ...) sont libérés. L'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour le modèle structurale

considérée est jugé par les facteurs de reliabilité R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} , R_F et χ^2 qui sont définis comme suit :

Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i [y_i (Obs) - y_i (Calc)]^2}{\sum_i w_i y_i^2 (Obs)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i (Obs) - y_i (Calc)|}{\sum_i y_i (Obs)}$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2 (Obs)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Où $y_i(obs)$ est l'intensité observée pour un angle $2\theta_i$, $y_i(calc)$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ et w_i est le poids statistique de chaque intensité.

Avec $N - P + C$ est le nombre de degré de liberté

N est le nombre d'observations indépendantes

P est le nombre de paramètres ajustés

C est le nombre de contraintes entre ces paramètres

Le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i (Obs) - I_i (Calc)|}{\sum_i I_i (Obs)}$$

Le facteur R-structure:

$$R_F = \frac{\sum_i |\sqrt{I_i (Obs)} - \sqrt{I_i (Calc)}|}{\sum_i \sqrt{I_i (Obs)}}$$

Où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i .

Le facteur "goodness of fit" note χ^2 ou g.o.f. :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Le moyen le plus important dans le suivi de la qualité d'un affinement de Rietveld [158] et par conséquent s'assurer que le modèle structural est chimiquement vraisemblable, consiste à visualiser graphiquement la différence entre le profil observé et calculé [159].

I-2 Caractérisations spectroscopiques et morphologique

I-2-1 Spectroscopie Mössbauer

Les analyses par spectroscopie Mössbauer ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béné-Mellal, Maroc. Les données ont été enregistrées en mode transmission, à température ambiante avec un spectromètre à accélération constante utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice au rhodium. La vitesse a été calibrée en utilisant du fer métallique pur comme matériau standard. Les spectres sont systématiquement enregistrés dans l'intervalle de vitesse de -12 à $+12 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, afin de s'assurer qu'aucune présence de fer divalent ou d'impureté magnétique ne puissent être détectée, dans la limite de détection de l'appareillage. Si cela est vérifié, le spectre n'est ensuite présenté que dans l'intervalle de vitesse $[-6, +6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}]$.

Les paramètres hyperfins, à savoir le déplacement isomérique (δ en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$), la largeur à mi-hauteur (Γ) et l'éclatement quadripolaire (Δ en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$), déduits de l'affinement des spectres expérimentaux, nous renseignent sur l'environnement et la structure électronique de l'atome du Fer dans le composé étudié.

- ❖ **Le déplacement isomérique (δ)** nous renseigne sur la structure électronique de l'atome de fer, à savoir son état de valence, sa coordinence et son état de spin. Dans tout ce travail, les déplacements isomériques ont été rapportés au fer α à 293 K.
- ❖ **L'éclatement quadripolaire (Δ)** nous renseigne sur la déformation du site. Il est à noter que le gradient de champ électrique dû à la distribution asymétrique des charges électriques qui entourent le noyau dépend de deux contributions, l'une provenant des électrons de valence du noyau étudié (contribution électronique) et la seconde prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau sonde (contribution du réseau). Ainsi, pour le noyau de fer trivalent ($3d^5$) en configuration haut spin (HS) situé dans un octaèdre idéal, la couche à moitié remplie symétrique ne contribue pas à l'effet quadripolaire. Dans ce cas, seule la contribution des proches voisins externes intervient. Les valeurs observées sont généralement inférieures ou voisines de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La valeur de Δ nous renseigne alors sur la déformation du site liée aux proches voisins. En

revanche, dans le cas du fer divalent ($3d^64s^0$), il est nécessaire de tenir compte des deux contributions (électronique et de réseau). Généralement, les valeurs de Δ peuvent être assez élevées jusqu'à 3 mm.s^{-1} , liées à une contribution électronique interne très forte (1 électron supplémentaire).

- ❖ **La largeur à mi-hauteur (Γ)** et la forme des raies nous renseignent sur des phénomènes de distribution d'éclatements quadripolaires.

I-2-2 Spectroscopie Raman

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide d'un microscope Raman "Renishaw in Via Qontor" (Figure 5) du Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France. Les données ont été enregistrées avec une longueur d'onde d'excitation du laser de 514,5 nm. La puissance du laser a été optimisée à 0,5 mW pour éviter la surchauffe et la dégradation de l'échantillon. Le spectre a été enregistré en géométrie de rétrodiffusion de 50 à 1300 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées sur les poudres synthétisées.



Figure 5. Photo du microscope Raman, Renishaw in Via Qontor

I-2-3 Spectroscopie FT-IR

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR) « Perkin Elmer RX-I » au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge,

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Rabat. Les échantillons de poudres ont été dispersés dans KBr et pastillés. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution spectrale égale à 4 cm^{-1} sur toute la gamme de fréquence comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

I-2-3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie et l'analyse élémentaire des poudres synthétisée ont été analysées par un microscope électronique à balayage InTouchScope™ JEOL JSM-IT100 équipé d'un analyseur par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Cette caractérisation a été effectuée à la plateforme d'analyse de la Faculté des Sciences de Rabat.

I-3 Caractérisations électrochimiques

I-3-1 Principe de fonctionnement de la batterie rechargeable

Une batterie Li-ion, au contraire d'une pile, est un système convertissant de manière réversible une énergie chimique emmagasinée en énergie électrique, à travers une réaction d'oxydoréduction. Une batterie est constituée de deux électrodes, une positive (la cathode) et une négative (l'anode), séparées par un électrolyte, comme présenté sur la figure 6.

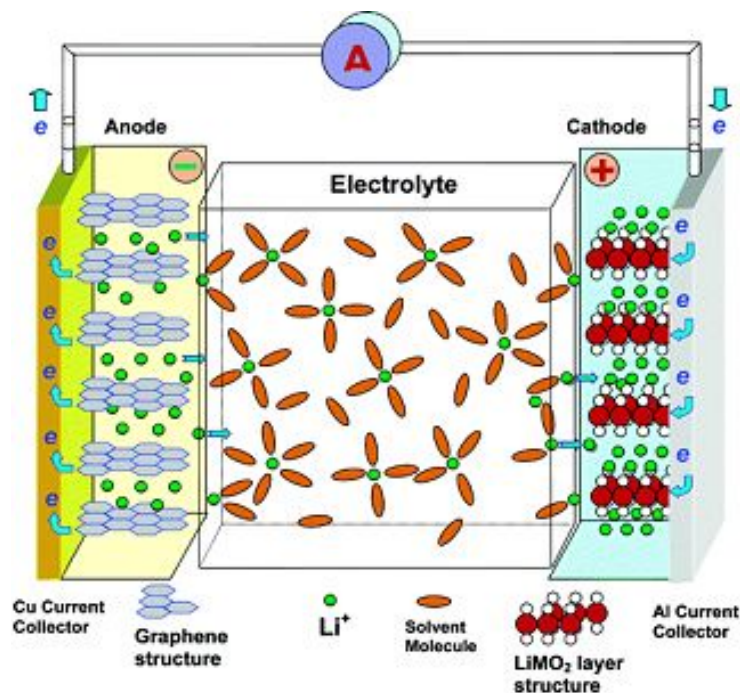


Figure 6. Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

Le fonctionnement d'une batterie est associé à la désintercalation et à l'intercalation des ions lithium dans une structure hôte, ici LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co} \dots$), entraînant respectivement l'oxydation et la réduction des métaux de transition. Lors de la charge de la batterie, le circuit

extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative, ce qui induit une réaction redox aux deux électrodes. A l'électrode positive, l'arrachage des électrons s'accompagne d'une oxydation du métal de transition et, pour la compensation des charges, d'une désintercalation des ions Li^+ de la structure LiMPO_4 . A l'électrode négative le phénomène inverse se produit, l'arrivée des électrons induit une réduction de la structure hôte du carbone et par conséquent, pour assurer l'équilibre des charges, une intercalation des ions lithium. Au cours de la décharge, il y a donc réduction du métal de transition et réintercalation des ions lithium dans le matériau d'électrode positive. Cette étape permet la restitution de l'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge.

Le coût des carbonates de lithium (Li_2CO_3) a fortement augmenté au cours de la première décennie de ce siècle [160]. Le sodium est l'un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre et dont les ressources sont illimitées. En se basant sur l'abondance du matériau et le potentiel standard de l'électrode, les batteries au sodium rechargeables (ou batterie Na-ion) sont les meilleures alternatives des batteries Li-ion [3,66,160,161].

Les batteries Na-ion se composent de matériaux d'insertion de sodium avec un solvant aprotique comme électrolyte et, par conséquent, sont exemptes de sodium métallique. Les structures, composants, systèmes et mécanismes de stockage de charge des batteries Na-ion sont essentiellement les mêmes, sauf que les ions lithium sont remplacés par les ions sodium comme le montre la figure 7. Une batterie Na-ion est constituée de deux matériaux d'insertion de sodium, électrode positive et autre négative, qui sont séparés par voie électronique par l'électrolyte en tant que conducteur ionique et la performance de la batterie dépend principalement de ses composants.

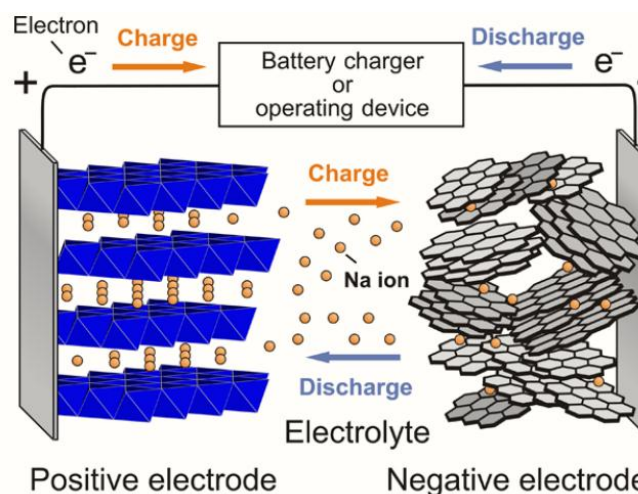


Figure 7. Principe de fonctionnement d'une batterie Na-ion[162]

I-3-1 Test électrochimique

Les tests électrochimiques ont été réalisés au Laboratoire LCME, FST Marrakech, Université Cadi Ayyad. Ces tests sont effectués en configuration ‘demi-pile’ utilisant du sodium métallique, ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox Na^+/Na^0 servant de référence). Les cellules électrochimiques utilisées sont de type pile bouton et Swagelok™ (figure 8). L’assemblage de ces cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère protectrice, sous circulation permanente d’argon. Une fois scellées, ces cellules présentent l’avantage d’être parfaitement étanches et donc utilisables en dehors de la boîte à gants. Le séparateur commercial utilisé est le Whatman.

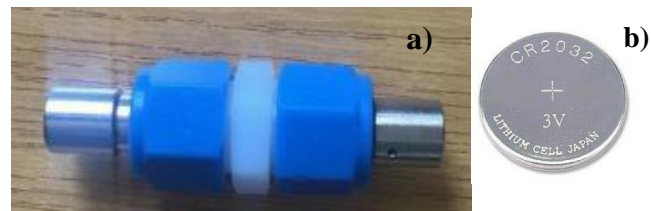


Figure 8. Cellules de type, (a) Swagelok et (b) pile bouton

✚ Préparation des électrodes

Les électrodes ont été préparées par la méthode suivante :

- Mélange de 75% en masse de la matière active (poudre du phosphate) avec 15% en masse du carbone noir (Super P) en tant qu’additif conducteur et 10 % en masse du liant polyvinylidène fluorure (PVDF) en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant.
- La suspension obtenue a été étalée sur une feuille de Cu de 0,009 mm d’épaisseur en utilisant un « Doctor Blad » et séchée à 80 ° C pendant une nuit.
- Les électrodes ont été découpées en disques de 8 mm de diamètre et séchées à 160° C pendant 12 h dans une étuve sous vide, puis transférées dans une boîte à gants remplie d’Ar (M-Braun) (figure 9).



Figure 9. Photo de la boîte à gants remplie d'Ar (M-Braun)

✚ Assemblage des batteries

Des disques minces de sodium métallique ont été préparés en pressant et coupant du sodium métallique afin de l'utiliser comme contre-électrode. Les cellules ont été assemblées dans la boîte à gants remplie d'Ar en utilisant une membrane de fibre de verre (Whatman) comme séparateur entre l'électrode de travail et le sodium métallique et du NaClO_4 1M dissous dans du carbonate de propylène (PC) en tant qu'électrolyte. Après l'assemblage des cellules, une mesure de l'OCV (Open Circuit Voltage) à l'aide d'un multimètre est indispensable pour s'assurer du fonctionnement de la cellule (Figure 10).

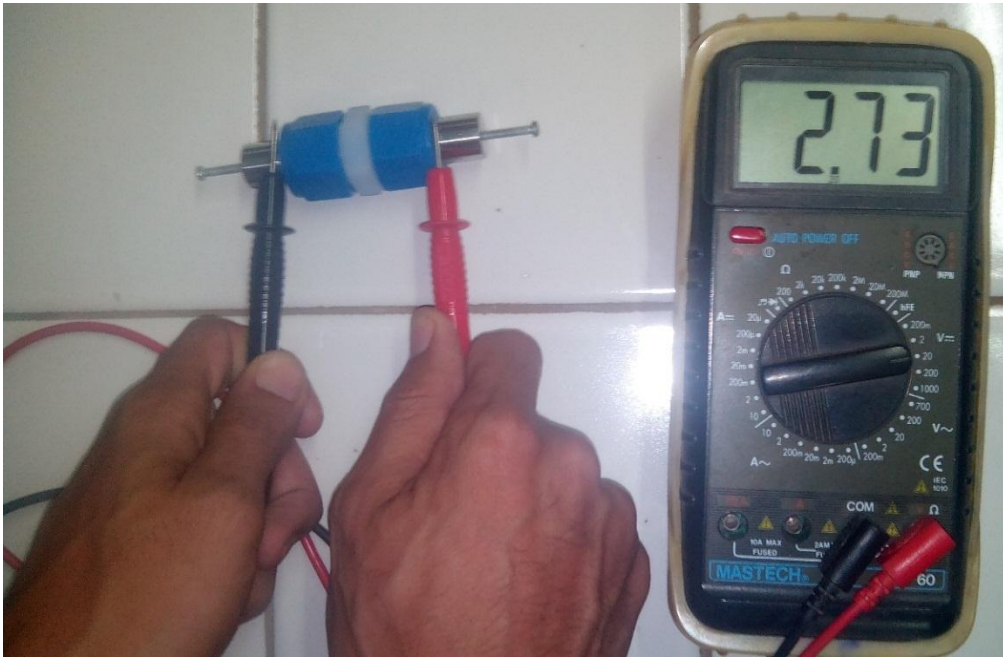


Figure 10. Une photo montrant la mesure de l'OCV d'une cellule de type Swagelok

✚ Test des batteries

Les propriétés électrochimiques ont été étudiées par cycles de décharge/charge galvanostatiques à différents régimes dans la fenêtre de potentiel de 0,02-3 V et par voltammétrie cyclique à température ambiante en utilisant un système de test de batterie VMP (Bio-Logic) (Figure 11).

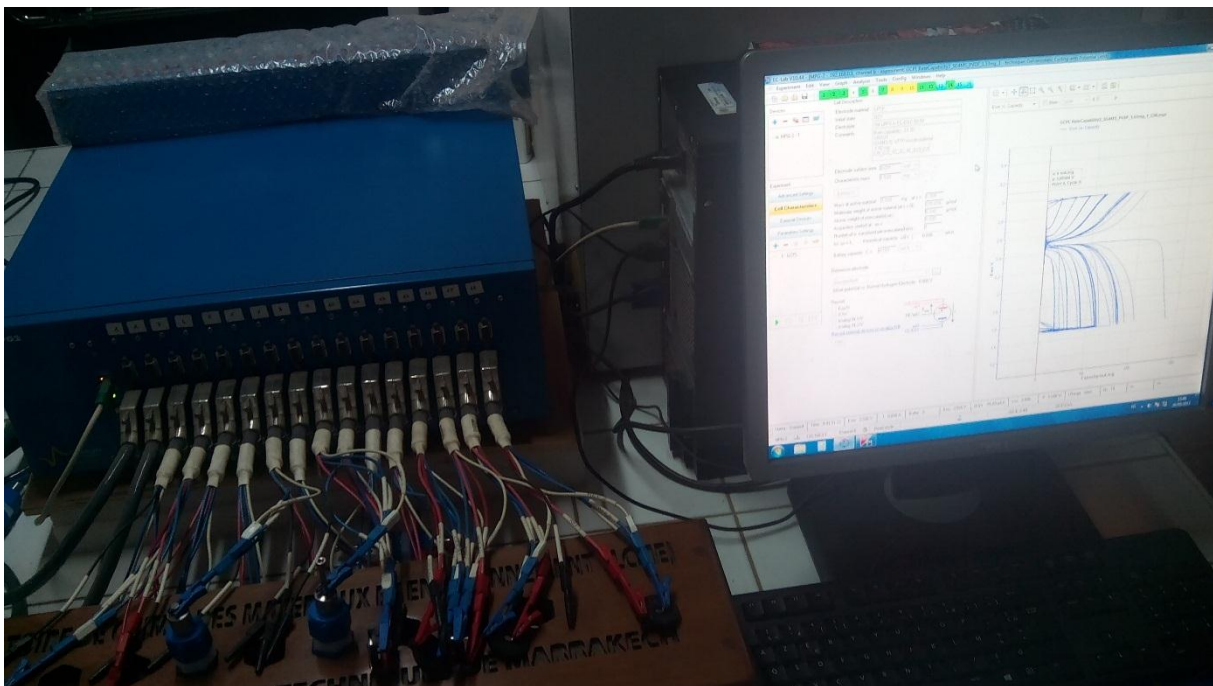


Figure 11. Photo du système de test de batterie VMP (Bio-Logic)

1. Test galvanostatique

Un courant constant est imposé aux bornes d'une cellule électrochimique. Le potentiel de la cellule ainsi que celui de chacune des électrodes qui la compose est suivi en fonction du temps pour permettre, de tracer les courbes de charge/décharge de la cellule électrochimique. Lorsque la tension de fonctionnement atteint une valeur limite fixée par l'utilisateur, le sens du courant est inversé. L'opération peut être répétée un grand nombre de fois pour caractériser la tenue en cyclage de la cellule.

La capacité spécifique en Ah.g^{-1} est calculée selon :

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

Avec

Q : la capacité spécifique du matériau (Ah.g^{-1})

I : la valeur absolue du courant appliqué (A) ;

t : le temps (h)

m : la masse de matière active (g)

Δx : Le nombre d'ions Na^+ ou Li^+ mise en jeu

M : la masse molaire du matériau actif (g.mol^{-1})

F : la constante de Faraday (96500 C).

2. Voltammétrie cyclique

Le potentiel électrochimique $E(t)$ d'une électrode est contrôlé avec une vitesse v entre deux bornes définies par l'utilisateur, selon l'équation : $E(t) = E_0 \pm vt$

Avec

$E(t)$: le potentiel de l'électrode de travail à l'instant t (V)

E_0 : le potentiel à circuit ouvert de l'électrode (V)

t : le temps (s)

v : la vitesse de balayage en potentiel (V.s^{-1})

I-4 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre DynaCool « Physical Property Measurement System (PPMS) » (figure 12) au Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France. Le PPMS

DynaCool utilise un système unique de contrôle du débit de gaz de l'Hélium qui permet de refroidir rapidement et le contrôle de température. L'intervalle de température de travail est 1,8 K– 400 K. Cet appareil est doté d'un aimant supraconducteur capable de produire des champs magnétiques de -9 à 9 Tesla.

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées sur des échantillons de poudres synthétisés. Une masse des échantillons de l'ordre de ≈ 20 mg, scellée dans une capsule de gélatine et fixée au bout de la canne de mesure.

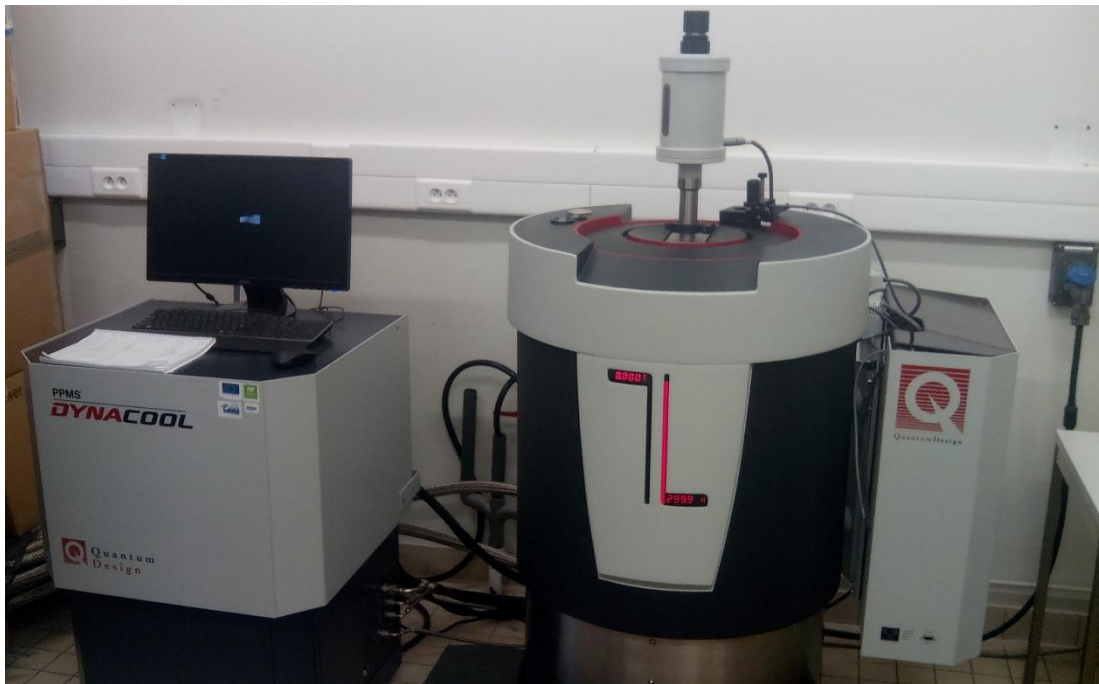


Figure 12. Photo du PPMS DynaCool, utilisé dans ce travail

Pour l'étude magnétique de nos échantillons, plusieurs types de mesures ont été réalisés, à savoir ;

- ❖ L'aimantation en fonction de la température M vs T a été mesurée en modes Zero-Field-Cooled (ZFC) (Refroidissement à champ nul) et Field-Cooled-Cooling (FCC) (Refroidissement sous champ) sous différents champs appliqués allant de 100 Oe à 40 kOe. En effet, l'échantillon est refroidi de 300 à 2 K en absence du champ magnétique, ensuite le champ magnétique désiré est appliqué et les données sont collectées en chauffant l'échantillon jusqu'à 300 K, c'est le mode ZFC. Puis, en conservant le champ, les données sont enregistrés en refroidissant l'échantillon jusqu'à 2 K, c'est le mode FCC.

- ❖ L'aimantation en fonction du champ M vs H à différentes températures est mesurée de -1 à 1 Tesla.
- ❖ Les mesures de susceptibilité en fonction de la température en courant alternatif (AC) à des fréquences allant de 500 Hz à 5 kHz dans le domaine de température de 2 à 60 K ont été effectuées avec un champ d'excitation de 10 Oe.

Références bibliographiques

1. A.-M. Fransolet, *Étude Minéralogique et Pétrologique Des Phosphates de Pegmatites Granitiques. I & II*, Thèse de doctorat, Inst. Minéralogie, Université de Liège, n.d.
2. A. K. Cheetham, G. Férey, and T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3268 (1999).
3. S.-P. Guo, J.-C. Li, Q.-T. Xu, Z. Ma, and H.-G. Xue, *J. Power Sources* **361**, 285 (2017).
4. C. Masquelier and L. Croguennec, *Chem. Rev.* **113**, 6552 (2013).
5. A. Clearfield and D. S. Thakur, *Appl. Catal.* **26**, 1 (1986).
6. G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **14**, 3385 (2004).
7. E. Muneyama, A. Kunishige, K. Ohdan, and M. Ai, *J. Catal.* **158**, 378 (1996).
8. S. Natarajan and S. Mandal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4798 (2008).
9. A. K. Padhi, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997).
10. F. Cheng and J. Chen, *J. Mater. Chem.* **21**, 9841 (2011).
11. M. A. Korotin, I. S. Elfimov, V. I. Anisimov, M. Troyer, and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1387 (1999).
12. A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications* (Wiley, Chichester [West Sussex] ; New York, 1984).
13. A. K. Padhi, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1609 (1997).
14. A. Autere, H. Jussila, Y. Dai, Y. Wang, H. Lipsanen, and Z. Sun, *Adv. Mater.* **30**, 1870172 (2018).
15. J. D. Rimer, A. Chawla, and T. T. Le, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **9**, 283 (2018).
16. S. Boudin, A. Guesdon, A. Leclaire, and M.-M. Borel, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 561 (2000).
17. M. Greenblatt, *Acc. Chem. Res.* **29**, 219 (1996).
18. F. Meiser, C. Cortez, and F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5954 (2004).
19. R. Lin, Y. Ding, L. Gong, W. Dong, J. Wang, and T. Zhang, *J. Catal.* **272**, 65 (2010).
20. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, and T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5884 (2012).
21. X. Tian, W. He, J. Cui, X. Zhang, W. Zhou, S. Yan, X. Sun, X. Han, S. Han, and Y. Yue, *J. Colloid Interface Sci.* **343**, 344 (2010).
22. A. Bhaumik and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 691 (2001).
23. A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. A. Gad, T. Murai, and J. Lu, *Opt. Commun.* **194**, 201 (2001).
24. H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, and K.-S. Lee, *Inorg. Chem.* **42**, 5932 (2003).
25. M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, and M. salavati-Niasari, *J. Mol. Catal. Chem.* **425**, 31 (2016).
26. M. Xing, L.-B. Kong, M.-C. Liu, L.-Y. Liu, L. Kang, and Y.-C. Luo, *J Mater Chem A* **2**, 18435 (2014).
27. F. C. Hawthorne, *Mineral. Mag.* **62**, 141 (1998).
28. M. Schindler, F. C. Hawthorne, and W. H. Baur, *Can. Mineral.* **38**, 1443 (2000).
29. G. Alhakmi, A. Assani, M. Saadi, C. Follet, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **69**, i56 (2013).
30. A. Assani, M. Saadi, G. Alhakmi, E. Houmadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **69**, i60 (2013).
31. J. Khmiyas, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **69**, i50 (2013).
32. G. Alhakmi, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **69**, i40 (2013).
33. M. Moutataouia, M. Lamire, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **70**, i5 (2014).
34. M. Moutataouia, M. Lamire, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **70**, i1 (2014).
35. J. Khmiyas, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 55 (2015).

36. A. Bouraima, A. Assani, M. Saadi, T. Makani, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 558 (2015).
37. S. Ouaatta, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 1255 (2015).
38. J. Khmiyas, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 690 (2015).
39. A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 813 (2015).
40. M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **72**, 1017 (2016).
41. E. Benhsina, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **72**, 220 (2016).
42. A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **72**, 1143 (2016).
43. J. Khmiyas, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **72**, 1260 (2016).
44. G. Alhakmi, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **73**, 767 (2017).
45. S. Ouaatta, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **73**, 893 (2017).
46. A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **73**, 890 (2017).
47. A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **74**, 1358 (2018).
48. M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, I. Saadoune, A. Lahmar, H. Bouyanfif, M. El Marssi, and L. El Ammari, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **28**, 2854 (2018).
49. M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, M. Sajieddine, and L. El Ammari, *J. Supercond. Nov. Magn.* (2018).
50. P. B. Moore, *Am. Mineral.* **56**, 1955 (1971).
51. R. Essehli, H. Ben Yahia, K. Maher, M. T. Sougrati, A. Abouimrane, J.-B. Park, Y.-K. Sun, M. A. Al-Maadeed, and I. Belharouak, *J. Power Sources* **324**, 657 (2016).
52. C. Karegeya, A. Mahmoud, B. Vertruyen, F. Hatert, R. P. Hermann, R. Cloots, and F. Boschini, *J. Solid State Chem.* **253**, 389 (2017).
53. J. Kim, H. Kim, S. Lee, and S.-T. Myung, *J Mater Chem A* **5**, 22334 (2017).
54. D. Liu and G. T. R. Palmore, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 5766 (2017).
55. N. Chouaibi, A. Daidouh, C. Pico, A. Santrich, and M. L. Veiga, *J. Solid State Chem.* **159**, 46 (2001).
56. R. Essehli, B. E. Bali, S. Benmokhtar, K. Bouziane, B. Manoun, M. A. Abdalslam, and H. Ehrenberg, *J. Alloys Compd.* **509**, 1163 (2011).
57. F. Leroux, A. Mar, C. Payen, D. Guyomard, A. Verbaere, and Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **115**, 240 (1995).
58. J. W. Fergus, *J. Power Sources* **195**, 939 (2010).
59. J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, and X. Sun, *Adv. Mater.* **28**, 215 (2016).
60. T. Yang, Y. Zhang, S. Yang, G. Li, M. Xiong, F. Liao, and J. Lin, *Inorg. Chem.* **47**, 2562 (2008).
61. Z. He, D. Fu, T. Kyômen, T. Taniyama, and M. Itoh, *Chem. Mater.* **17**, 2924 (2005).
62. Z. He, T. Taniyama, M. Itoh, J.-I. Yamaura, and Y. Ueda, *Solid State Commun.* **141**, 667 (2007).
63. A. Daidouh, C. Durio, C. Pico, M. L. Veiga, N. Chouaibi, and A. Ouassini, *Solid State Sci.* **4**, 541 (2002).
64. F. Hatert, *Am. Mineral.* **90**, 653 (2005).
65. D. Dwibedi, C. D. Ling, R. B. Araujo, S. Chakraborty, S. Duraisamy, N. Munichandraiah, R. Ahuja, and P. Barpanda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 6982 (2016).
66. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, and Y.-K. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3529 (2017).
67. R. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3061 (2003).

68. D. J. Fisher, *Am. Mineral.* **40**, 1100 (1955).
69. P. B. Moore and J. Ito, *Mineral. Mag.* **43**, 227 (1979).
70. D. Antenucci, G. Miehe, P. Tarte, W. W. Schmahl, and A.-M. Fransolet, *Eur. J. Mineral.* **5**, 207 (1993).
71. D. Antenucci, A.-M. Fransolet, G. Miehe, and P. Tarte, *Eur. J. Mineral.* **7**, 175 (1995).
72. T. Warner and J. Maier, *Mater. Sci. Eng. B* **23**, 88 (1994).
73. K.-H. Lii and J. Ye, *J. Solid State Chem.* **131**, 131 (1997).
74. T. E. Warner, W. Milius, and J. Maier, *J. Solid State Chem.* **106**, 301 (1993).
75. F. Hatert, P. Keller, F. Lissner, D. Antenucci, and A.-M. Fransolet, *Eur. J. Mineral.* **12**, 847 (2000).
76. D. Antenucci, G. Miehe, P. Tarte, W. W. Schmahl, and A.-M. Fransolet, *Eur. J. Mineral.* **5**, 207 (1993).
77. A. Assani, M. Saadi, M. Zriouil, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **67**, i5 (2011).
78. K.-H. Lii and P.-F. Shih, *Inorg. Chem.* **33**, 3028 (1994).
79. A. Assani, L. El Ammari, M. Zriouil, and M. Saadi, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **67**, i40 (2011).
80. S. Chaalia, B. Ayed, and A. Haddad, *J. Chem. Crystallogr.* **42**, 941 (2012).
81. T. Đorđević, A. Wittwer, and S. V. Krivovichev, *Eur. J. Mineral.* **27**, 559 (2015).
82. P. Keller, H. Riffel, F. Zettler, and H. Hess, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **474**, 123 (1981).
83. S. V. Krivovichev, L. P. Vergasova, S. K. Filatov, D. S. Rybin, S. N. Britvin, and V. V. Ananiev, *Eur. J. Mineral.* **25**, 683 (2013).
84. G. Oyama, H. Kiuchi, S. C. Chung, Y. Harada, and A. Yamada, *J. Phys. Chem. C* **120**, 23323 (2016).
85. G. Oyama, S. Nishimura, Y. Suzuki, M. Okubo, and A. Yamada, *ChemElectroChem* **2**, 1019 (2015).
86. D. Marinova, V. Kostov, R. Nikolova, R. Kukeva, E. Zhecheva, M. Sendova-Vasileva, and R. Stoyanova, *J. Mater. Chem. A* **3**, 22287 (2015).
87. G. Oyama, O. Pecher, K. J. Griffith, S. Nishimura, R. Pigliapochi, C. P. Grey, and A. Yamada, *Chem. Mater.* **28**, 5321 (2016).
88. A. A. Savina, S. F. Solodovnikov, D. A. Belov, O. M. Basovich, Z. A. Solodovnikova, K. V. Pokholok, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, and E. G. Khaikina, *J. Solid State Chem.* **220**, 217 (2014).
89. R. Nasri, N. Fakhar Bourguiba, and M. F. Zid, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 4 (2015).
90. C. Bouzidi, W. Frigui, and M. F. Zid, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71**, 69 (2015).
91. H. Ben Yahia, M. Shikano, M. Tabuchi, and I. Belharouak, *Inorg. Chem.* **55**, 4643 (2016).
92. F. Hatert, *J. Solid State Chem.* **181**, 1258 (2008).
93. C. Durio, A. Daidouh, N. Chouaibi, C. Pico, and M. L. Veiga, *J. Solid State Chem.* **168**, 208 (2002).
94. F. Hatert, *J. Solid State Chem.* **181**, 1258 (2008).
95. F. Hatert, G. J. Long, D. Hautot, A.-M. Fransolet, J. Delwiche, M. J. Hubin-Franskin, and F. Grandjean, *Phys. Chem. Miner.* **31**, 487 (2004).
96. M. Wen, X. Liu, Y. Zhao, S. Liu, H. Liu, Y. Dong, Q. Kuang, and Q. Fan, *J. Solid State Electrochem.* **22**, 891 (2018).
97. J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter* **192**, 55 (1993).
98. R. Essehli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, K. Maher, A. Abouimrane, B. Orayech, S. Calder, X. L. Zhou, Z. Zhou, and Y.-K. Sun, *Dalton Trans.* **44**, 7881 (2015).
99. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **41**, 244 (1985).
100. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
101. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008).
102. M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. De Paoli, S. Pagola, J. C. Pedregosa, M. T. Fernández-Díaz, and R. E. Carbonio, *Chem. Mater.* **15**, 1655 (2003).
103. G. Nakayama, S. Hara, H. Sato, Y. Narumi, and H. Nojiri, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 116003 (2013).
104. J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).

105. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
106. J. B. Goodenough, *Magnetism And The Chemical Bond* (John Wiley And Sons, NY-London, 1963).
107. H. B. Yahia, R. Essehli, M. Avdeev, J.-B. Park, Y.-K. Sun, M. A. Al-Maadeed, and I. Belharouak, *J. Solid State Chem.* **238**, 103 (2016).
108. I. Belharouak and K. Amine, *Electrochem. Commun.* **7**, 648 (2005).
109. R. Essehli, B. El Bali, A. Faik, S. Benmokhtar, B. Manoun, Y. Zhang, X. J. Zhang, Z. Zhou, and H. Fuess, *J. Alloys Compd.* **530**, 178 (2012).
110. R. Essehli, B. El Bali, A. Faik, M. Najji, S. Benmokhtar, Y. R. Zhong, L. W. Su, Z. Zhou, J. Kim, K. Kang, and M. Dusek, *J. Alloys Compd.* **585**, 434 (2014).
111. K. Lasri, I. Saadoune, Y. Bentaleb, D. Mikhailova, H. Ehrenberg, L. Häggström, and K. Edström, *Solid State Ion.* **224**, 15 (2012).
112. F. Huang, H. Zhan, and Y.-H. Zhou, *Chin. J. Chem.* **21**, 1275 (2010).
113. Y. Sun, X. Hu, W. Luo, and Y. Huang, *J. Mater. Chem.* **22**, 13826 (2012).
114. L. Dupont, S. Grugeon, S. Laruelle, and J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* **164**, 839 (2007).
115. L. Dupont, S. Laruelle, S. Grugeon, C. Dickinson, W. Zhou, and J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* **175**, 502 (2008).
116. R. Essehli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, R. Chamoun, B. Orayech, B. El Bali, K. Bouziane, X. L. Zhou, and Z. Zhou, *Dalton Trans.* **44**, 4526 (2015).
117. E. E. Sauerbrei, R. Faggiani, and C. Calvo, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2304 (1973).
118. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **71**, 3 (2015).
119. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3 (2015).
120. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849 (2012).
121. C. Karegeya, A. Mahmoud, F. Hatert, B. Vertruyen, R. Cloots, P.-E. Lippens, and F. Boschini, *J. Power Sources* **388**, 57 (2018).
122. O. V. Yakubovich, G. V. Kiryukhina, and O. V. Dimitrova, *Crystallogr. Rep.* **61**, 566 (2016).
123. H. B. Yahia, M. Shikano, R. Essehli, and I. Belharouak, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **231**, (2016).
124. H. Ben Yahia, M. Shikano, M. Tabuchi, and I. Belharouak, *Inorg. Chem.* (2016).
125. N. E. H. Lamsakhar, M. Zriouil, A. Assani, M. Saadi, and L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **74**, 1155 (2018).
126. A. Le Bail, *Powder Diffr.* **20**, 316 (2005).
127. V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **229**, (2014).
128. S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra* (McGraw-Hill, London, New York, 1972).
129. V. C. Farmer, editor, *The Infrared Spectra of Minerals* (Mineralogical Society, London, 1974).
130. G. Busca, G. Ricchiardi, D. S. H. Sam, and J.-C. Volta, *J Chem Soc Faraday Trans* **90**, 1161 (1994).
131. G. Busca, *J. Raman Spectrosc.* **33**, 348 (2002).
132. R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Čejka, J. Sejkora, J. Plášil, S. Bahfenne, and E. C. Keeffe, *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1701 (2011).
133. G. Busca, G. Ricchiardi, D. S. H. Sam, and J.-C. Volta, *J Chem Soc Faraday Trans* **90**, 1161 (1994).
134. F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 763 (1985).
135. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
136. L.-M. Zheng, S. Gao, P. Yin, and Xin, *Inorg. Chem.* **43**, 2151 (2004).
137. Y.-B. Lu, M.-S. Wang, W.-W. Zhou, G. Xu, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, *Inorg. Chem.* **47**, 8935 (2008).
138. A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453 (1994).
139. R. Moessner and A. P. Ramirez, *Phys. Today* **59**, 24 (2006).
140. B. Ayed and A. Haddad, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **64**, i21 (2008).
141. G. Busca, *J. Raman Spectrosc.* **33**, 348 (2002).
142. F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **95**, 5031 (1991).
143. I. P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov, G. N. Rao, S. V. Streltsov, and F. C. Chou, *Phys. Rev. B* **90**, (2014).
144. K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
145. I. Y. Korenblit and E. Shender, *Zh Eksp Teor Fiz* **93**, 1060 (1987).

146. G. Takzei, S. Barsov, M. Gavrilenko, A. Getalov, I. Golosovskii, Y. P. Grebenyuk, A. Dvoeglazov, V. Koptev, L. Kuz'min, and S. Mikirtych'yants, *Zhurnal Eksp. Teor. Fiz.* **100**, 1536 (1991).
147. J. De Almeida, *Phys. Status Solidi B* **209**, 153 (1998).
148. Y. Tsui, C. Burns, J. Snyder, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3532 (1999).
149. X. Yu, X. He, S. Yang, X. Yang, and X. Xu, *Mater. Lett.* **58**, 48 (2004).
150. S. R. Dhage, R. Pasricha, and V. Ravi, *Mater. Res. Bull.* **38**, 1623 (2003).
151. Y. F. Zhang, J. X. Zhang, Q. M. Lu, and Q. Y. Zhang, *Mater. Lett.* **60**, 2443 (2006).
152. *APEX2* (Bruker-AXS (2014), Madison, Wisconsin, USA, 2014).
153. *SAINTE* (Bruker-AXS (2014), Madison, Wisconsin, USA., 2014).
154. G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2004/1, A Program for Empirical Absorption Correction* (University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2004).
155. H. Putz and K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization* (Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, n.d.).
156. S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 920 (2010).
157. J. Rodriguez-Carvajal, in *Satell. Meet. Powder Diffr. XV Congr. IUCr* (Toulouse, France:[sn], 1990).
158. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
159. B. H. Toby, *Powder Diffr.* **21**, 67 (2006).
160. M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 947 (2013).
161. Q. Zhao, Y. Lu, and J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601792 (2017).
162. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3859 (2011).

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse, l'étude structurale et l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux phosphate et vanadates à base de métaux de transition.

Un nouveau phosphate, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, de type Alluaudite, a été synthétisé sous forme pulvérulente. Sa structure cristalline a été affinée à partir de la diffraction de rayons X (DRX) sur poudre. Ce phosphate a été également caractérisé par microscopie électronique à balayage et par spectroscopies Raman et Infrarouge. L'étude des propriétés magnétiques de ce phosphate a révélé un comportement antiferromagnétique. Les tests électrochimiques ont confirmé que $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, utilisé comme anode pour une batterie Na-ion, a subi une réaction de type conversion. La capacité atteinte lors de la première décharge à 0,02 V est de 562 mAh g^{-1} .

Deux nouveaux vanadates de type Alluaudite, $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$), ont été synthétisés sous forme de monocristaux et leurs structures cristallines ont été résolues à partir de la DRX sur monocristal. Leur forme polycristalline a été caractérisée par MEB, DRX, spectroscopie Mössbauer et spectroscopies Raman et Infrarouge. Les mesures magnétiques pour les deux vanadates confirment la dominance des interactions antiferromagnétiques.

La structure cristalline du nouveau vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ a été déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal. La poudre de ce vanadate a été synthétisée et caractérisée par DRX et par spectroscopies Raman et Infrarouge. L'investigation magnétique a révélé un comportement magnétique remarquable, à savoir, la présence d'une transition non conventionnelle de type verre de spin en plus de l'antiferromagnétisme.

Mots clés : Phosphate, Vanadate, Diffraction de rayons X, Propriétés magnétiques, Batteries Na-ion, Spectroscopie Mössbauer.

Abstract

This thesis work deals with the synthesis, the structural study and the physico-chemical properties of new transition metals-based phosphate and vanadates.

A new Alluaudite-type phosphate $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, was synthesized in powder form. Its crystalline structure has been refined from powder X-ray diffraction (XRD). This phosphate was also characterized by scanning electron microscopy and by Raman and Infrared spectroscopies. The magnetic properties study of this phosphate revealed antiferromagnetic behavior. Electrochemical tests confirmed that $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, used as anode for a Na-ion battery, undergoes a conversion type reaction. The capacity reached during the first discharge at 0.02 V is 562 mAh g^{-1} .

Two new Alluaudite-type vanadates, $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$), were synthesized as single crystals and their crystal structures were resolved from single-crystal XRD. Their polycrystalline form has been characterized by SEM, DRX, Mössbauer spectroscopy and by Raman and Infrared spectroscopies. Magnetic measurements for both vanadates confirm the dominance of antiferromagnetic interactions.

The crystal structure of the new vanadate $\text{AgCo}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$ was determined by single crystal X-ray diffraction. The powder of this vanadate was synthesized and characterized by XRD and by Raman and Infrared spectroscopies. Magnetic investigation revealed a remarkable magnetic behavior, namely, the presence of an unconventional spin-glass type transition in addition to antiferromagnetism.

Keywords: Phosphate, Vanadate, X-ray diffraction, Magnetic properties, Na-ion batteries, Mössbauer spectroscopy.