# Thèse de doctorat



# Université de Limoges ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI) Institut de Recherche sur les Céramiques – IRCER UMR CNRS 7315

Thèse pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Limoges** 

Matériaux céramiques et traitements de surface

# Présentée et soutenue par **Rémi PIOTROWSKI**

Le 03 mars 2025

# Synthèse et caractérisations de verres et vitrocéramiques - Applications au domaine du stockage de l'énergie (matériaux de cathode)

Thèse dirigée par Gaëlle DELAIZIR et Pierre-Marie GEFFROY

### <u>JURY</u>

<u>Rapporteurs</u> Mme Marie GUIGNARD, Chargée de recherche, ICMCB, Bordeaux M. Patrick ROZIER, Maître de conférences, Université de Toulouse III Paul Sabatier

#### Examinateurs

Mme Gaëlle DELAIZIR, Professeur, IRCER, Université de Limoges M. Mickaël DOLLE, Professeur titulaire, LCES, Université de Montréal M. Pierre-Marie GEFFROY, Directeur de recherche, IRCER, Université de Limoges M. Philippe THOMAS, Directeur de recherche CNRS, IRCER, Limoges

#### <u>Invités</u>

M. Assil BOUZID, Chargé de recherche, IRCER, Université de Limoges M. Jean-Paul LAVAL, Ingénieur de recherche, IRCER, Université de Limoges



#### Remerciements

Cette thèse a été menée au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR 7315), sous la direction de Gaëlle Delaizir et Pierre-Marie Geffroy, que je remercie sincèrement pour leur accompagnement et leur précieuse expertise. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Philippe Thomas, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel permanent du laboratoire pour leur disponibilité et leur soutien tout au long de ma thèse, avec une mention particulière pour Julie Cornette et Richard Mayet.

Je souhaite également remercier Olivier Masson, Jean-Paul Laval et Étienne Laborde pour le partage de leurs compétences dans leurs domaines respectifs, qui ont enrichi mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à Mickaël Dolle et à toute l'équipe du LCES de l'Université de Montréal pour l'accueil chaleureux et les échanges constructifs dont j'ai bénéficié.

Je tiens à remercier les doctorants et doctorantes pour leur soutien précieux et les nombreux moments de convivialité partagés, en particulier Marine et Graziella, qui m'ont été d'une grande aide tout au long de cette aventure.

Enfin, je suis profondément reconnaissant envers ma famille et mes amis pour leur soutien constant et indéfectible, qui a été une source inestimable de force et de motivation tout au long de ces années.

#### **Droits d'auteurs**

Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 4.0 France » disponible en ligne : https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0



# Table des matières

| Introduction   | 19 |
|--|----|
| Chapitre I. Etude bibliographique  | 22 |
| I.1. Les différents oxydes   | 22 |
| I.1.1. L'oxyde de tellure, TeO <sub>2</sub>  | 22 |
| I.1.2. L'oxyde de phosphore, $P_2O_5$  | 22 |
| I.1.3. Les oxydes de vanadium  | 23 |
| I.1.3.1. Le pentoxyde de vanadium, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 23 |
| I.1.3.2. Le dioxyde de vanadium, VO <sub>2</sub>   | 24 |
| I.1.4. L'oxyde de sodium, Na <sub>2</sub> O  | 24 |
| I.2. Le verre  | 24 |
| I.2.1. Origine du verre  | 24 |
| I.2.2. Définitions et propriétés   | 25 |
| I.3. Les vitrocéramiques   | 29 |
| I.3.1. Origine des premières vitrocéramiques   | 29 |
| I.3.2. Cristallisation dans les verres   | 29 |
| I.3.2.1. Théorie classique de la nucléation (CNT)  | 29 |
| I.3.2.1.1. Nucléation homogène   | 29 |
| I.3.2.1.1.1. Approche thermodynamique  | 30 |
| I.3.2.1.1.2. Approche cinétique  | 31 |
| I.3.2.1.2. Nucléation hétérogène   | 32 |
| I.3.2.2. Croissance cristalline  | 34 |
| I.3.2.2.1. Mûrissement d'Oswald  | 35 |
| I.3.2.3. Séparation de phase/démixtion   | 35 |
| I.3.3. Procédés d'élaboration d'une vitrocéramique   | 37 |
| I.3.3.1. Méthode conventionnelle   | 38 |
| I.3.3.2. Méthode non-conventionnelle par frittage de poudre de verre   | 38 |
| I.4. Le stockage d'énergie   | 40 |
| I.4.1. Batterie : définition et propriétés   | 40 |
| I.4.2. Principe de fonctionnement : exemple des batteries Li-ion   | 42 |
| I.4.3. Les batteries alcalines-ion : état de l'art   | 43 |
| I.4.4. Vers de nouveaux matériaux de cathode   | 45 |
| I.4.4.1. Intérêts pour le matériau vitrocéramique  | 45 |
| I.4.4.2. Exemples de verres et vitrocéramiques   | 46 |
| I.4.5. Composés cristallins  | 47 |
| I.4.5.1. Ternaires   | 47 |
| I.4.5.2. NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>  | 48 |
| I.4.5.3. $Na_2V_3P_2O_{13}$  | 50 |
| I.4.5.4. NaVO <sub>3</sub>   | 51 |
| I.4.5.5. Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  | 53 |
| I.4.6. Choix des systèmes d'étude NVT et NVP   | 54 |
| I.4.6.1. Premiers résultats sur des verres et vitrocéramiques analogues  | 55 |
| Chapitre II. Matériels et méthodes   | 56 |
| II.1. Synthèse des verres  | 56 |
| II.1.1. Compositions du système Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub>              | 56 |
| II.1.2. Compositions du système Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 56 |
|  |    |

| II.2. Elaboration des poudres  | 57 |
|--|----|
| II.2.1. Broyage au mortier   | 57 |
| II.2.2. Broyage au broyeur planétaire  | 57 |
| II.2.3. Broyeur à billes haute énergie Emax  | 58 |
| II.2.4. Broyeur de laboratoire MicroCeram  | 59 |
| II.2.5. Contrôle de la granulométrie par tamisage  | 59 |
| II.2.6. Mesure et suivi de la granulométrie  | 59 |
| II.3. Méthodes de caractérisation  | 60 |
| II.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)   | 60 |
| II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)   | 60 |
| II.3.3. Diffraction des Rayons X à Température Variable (VT-XRD)   | 60 |
| II.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion                                    |    |
| d'Énergie (EDS)  | 61 |
| II.3.5. Microscopie Électronique en Transmission (MET)   | 62 |
| II.3.6. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)  | 63 |
| II.3.7. Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)   | 63 |
| II.3.8. Mesure de densité  | 64 |
| II.3.8.1. Pycnomètre à hélium  | 64 |
| II.3.8.2. Poussée d'Archimède  | 64 |
| II.3.9. Fonction de Distribution de Paires atomiques (PDF)   | 64 |
| II.4. Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)  | 65 |
| II.5. Protocole de fabrication d'une cellule électrochimique   | 66 |
| II.5.1. Processus de broyage   | 66 |
| II.5.2. Préparation de l'encre   | 67 |
| II.5.3. Assemblage des cellules  | 68 |
| Chapitre III. Système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub>                   | 70 |
| III.1. Choix des précurseurs (TeO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 70 |
| III.1.1. Dioxyde de tellure TeO <sub>2</sub>   | 70 |
| III.1.2. Pentoxyde de vanadium $V_2O_5$  | 70 |
| III.1.3. Carbonate de sodium Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 71 |
| III.2. Exploration du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub>           | 72 |
| III.2.1. Détermination du domaine vitreux  | 72 |
| III.2.2. Ternaire et quaternaire des phases connues  | 75 |
| III.3. Etude du domaine vitreux  | 77 |
| III.3.1. Caractérisations des verres   | 77 |
| III.3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)  | 77 |
| III.3.1.2. Mesure de densité des verres  | 78 |
| III.3.1.3. Etude sur la valence mixte V4+/V5+ du vanadium par Spectroscopie de                                     |    |
| Photoélectrons par Ravons X (XPS)  | 79 |
| III.3.1.4. Analyse des fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) des verre                               | es |
| du système NVT   | 81 |
| III.3.1.4.1. Environnements locaux des atomes de tellure et de vanadium dans le                                    | s  |
| composés à base de TeO <sub>2</sub> , $V_2O_5$ et Na <sub>2</sub> O  | 81 |
| III.3.1.4.2. Analyse qualitative des PDF   | 82 |
| III.3.1.4.2.1. Verre pur de TeO <sub>2</sub>   | 82 |
| III.3.1.4.2.2. Les verres du système binaire Na <sub>2</sub> O-TeO <sub>2</sub>                                    | 83 |
| III.3.1.4.2.3. Verres du ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub>                | 84 |
| III.4. Du verre vers la vitrocéramique   | 86 |
| ·  |    |

| III.4.1. Analyses structurales des vitrocéramiques                          | 86    |
|---|-------|
| III.4.1.1. Diffraction des Rayons X en Température (HTDRX)                  | 86    |
| III.4.1.1.1. Composition 10N40V50T (I)                                      | 86    |
| III.4.1.1.2. Composition 10N60V30T (II)                                     | 87    |
| III.4.1.1.3. Composition 20N50V30T (III)                                    | 87    |
| III.4.1.1.4. Composition 30N30V40T (IV)                                     | 89    |
| III.4.1.1.5. Composition 10N30V60T (V)                                      | 90    |
| III.4.1.1.6. Composition 30N10V60T (VI)                                     | 91    |
| III.4.1.1.7. Composition 35N50V15T (VII)                                    | 92    |
| III.4.1.2. Etude approfondie de la composition 10N30V60T (V)                | 93    |
| III.4.1.2.1. Affinement de la structure                                     | 93    |
| III.4.1.2.1.1. Etude sur monocristal  | 93    |
| III.4.1.2.1.2. Etude sur poudre par la méthode de Rietveld                  | 96    |
| III.4.2. Cristallisation et mise en forme des verres par SPS                | 98    |
| III.4.2.1. Composition 10N40V50T (I)  | 98    |
| III.4.2.2. Composition 10N60V30T (II)                                       | 105   |
| III.4.2.2.1. Composition alternative 5N60V35T                               | 106   |
| III.4.2.3. Composition 20N50V30T (III)                                      | 107   |
| III.4.2.4. Composition 30N30V40T (IV)                                       | 110   |
| III.4.2.5. Composition 10N30V60T (V)  | 111   |
| III.4.2.6. Composition 30N10V60T (VI)                                       | 117   |
| III.4.2.7. Composition 35N50V15T (VII)                                      | 118   |
| III.4.2.7.1. Obtention d'une pastille de verre de composition 35N50V15T     | 120   |
| III.4.2.8. Synthèse des essais de cristallisation                           | 123   |
| III.5. Analyses microstructurales MEB-MET-EDS                               | 124   |
| III.5.1. Composition 10N40V50T (I)  | 124   |
| III.5.2. Composition 10N60V30T (II)   | 128   |
| III.5.2.1. Composition alternative 5N60V35T                                 | 131   |
| III.5.3. Composition 20N50V30T (III)  |       |
| III 5.4. Composition $30N30V40T$ (IV)                                       | 138   |
| III 5.5. Composition $10N30V60T(V)$   | 139   |
| III 5.6 Composition $30N10/60T$ (VI)  | 145   |
| III 5.7 Composition 35N50\/15T (VII)  | 146   |
| III 6 Analyses des propriétés électrochimiques                              | 147   |
| III 6 1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIF)                     | 147   |
| III 6 1 1 Composition 10N40V50T (I)   | 148   |
| III 6 1 2 Composition 5N60V35T  | 149   |
| III 6 1 3 Composition 20N50V30T (III)                                       | 151   |
| III 6.1.4 Composition $30N30V40T$ (IV)                                      | 152   |
| III 6 1 5 Composition $10N30V60T$ (V)                                       | 154   |
| III 6.1.6. Composition $30N10V60T$ (VI)                                     | 154   |
| III 6 1 7 Composition 35N50V15T (VII)                                       | 156   |
| III 6 1 8 Conclusion des résultats d'impédance électrochimique              | 160   |
| III 6.2. Voltampérométries cycliques et cyclages galvanostatiques           | 161   |
| III 6 2 1 Rappels sur les réactivités électrochimiques des composés étudiés | 161   |
| III 6.2.2. Verre de composition 10N40\/50T (I)                              | 162   |
| III 6 2 3 Vitrocéramique de composition 10N40V/50T (I)                      | 163   |
| III 6 2 4 Conclusion et perspectives sur les résultats de cyclades          | 16/   |
| more a contraction of peropeonities out the resultate de cyclages manuments | i U-t |

| III.7. Conclusion sur l'étude du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub>                              | 165  |
|--|------|
| Chapitre IV. Système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | 167  |
| IV.1. Choix des précurseurs ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 167  |
| IV.1.1. Phosphate de diammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | 167  |
| IV.1.2. Carbonate de sodium Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et pentoxyde de vanadium V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                               | 167  |
| IV.2. Exploration du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                             | 168  |
| IV.2.1. Détermination du domaine vitreux   | 168  |
| IV.2.2. Ternaire et quaternaire des phases connues   | 169  |
| IV.3. Etude du domaine vitreux   | 170  |
| IV.3.1. Caractérisations des verres  | 170  |
| IV.3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)   | 170  |
| IV.3.1.2. Mesure de densité des verres   | 171  |
| IV.3.1.3. Etude sur la valence mixte V4+/V5+ du vanadium par Spectroscopie de  |      |
| Photoélectrons par Rayons X (XPS)  | 172  |
| IV.3.1.4. Analyse des fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) des ve   | rres |
| du système NVP   | 173  |
| IV.3.1.4.1. Environnements locaux du phosphore dans les composés à base de   | Э    |
| $P_2O_5$   | 173  |
| IV.3.1.4.2. Analyse qualitative des PDF  | 174  |
| IV.4. Analyses structurales HTDRX  | 175  |
| IV.4.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)  | 175  |
| IV.4.2. Composition 25N50V25P (NVP50)  | 177  |
| IV.4.3. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)  | 178  |
| IV.5. Cristallisation et mise en forme des verres  | 180  |
| IV.5.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)  | 180  |
| IV.5.2. Composition 25N50V25P (NVP50)  | 184  |
| IV.5.3. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)  | 186  |
| IV.6. Analyses microstructurales MEB   | 190  |
| IV.6.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)  | 190  |
| IV.6.2. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)  | 191  |
| IV.6.3. Composition 25N50V25P (NVP50)  | 193  |
| IV.7. Analyses des propriétés électrochimiques   | 194  |
| IV.7.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)  | 194  |
| IV.7.1.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)  | 194  |
| IV.7.1.2. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)  | 195  |
| IV.7.1.3. Composition 25N50V25P (NVP50)  | 197  |
| IV.7.1.4. Conclusion des résultats d'impédance électrochimique   | 198  |
| IV.8. Conclusion sur l'étude du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                  | 199  |
| Conclusion et perspectives   | 200  |
| Références bibliographiques  | 204  |
| Annexes  | 215  |

# Table des illustrations

| Figure I-1. Dessin d'un réseau de verre P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> basé sur des tétraèdres PO <sub>4</sub> connectés entre eux par des ponts P-O-P23  |
|--|
| Figure I-2. Structure atomique du composé $\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> orthorhombique (en rouge les éléments O, et en gris les éléments V)24  |
| Figure I-3. Représentations schématiques d'un réseau bidimensionnel d'un cristal de composition SiO <sub>2</sub> (a) et d'un réseau vitreux du même composé (b)25  |
| Figure I-4. Rupture d'une liaison d'oxygène pontant Si-O par ajout de l'oxyde modificateur Na <sub>2</sub> O26   |
| Figure I-5. (a) Evolution du volume molaire $V_M$ depuis le liquide stable jusqu'au verre en fonction de la température. (b) Evolution de la température de transition vitreuse $T_g$ en fonction de la vitesse de refroidissement du liquide surfondu ( $V_{M1}$ , $V_{M2}$ , $V_{M3}$ correspondent aux volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement $v_1 > v_2 > v_3$ ) [25] |
| Figure I-6. Représentation schématique des températures caractéristiques d'un verre avec la transition vitreuse $T_g$ , le début de cristallisation $T_c$ , la cristallisation maximale $T_p$ et la température de fusion $T_f$  |
| Figure I-7. Représentation schématique du bilan thermodynamique (enthalpie libre G) obtenu lors du passage de l'état de liquide surfondu à l'état de germe dans le cas d'une nucléation homogène (une barrière énergétique doit être surmontée) [36]   |
| Figure I-8. Evolution du travail de formation W d'un germe sphérique en fonction de son rayon r [36]   |
| Figure I-9. Représentation de l'évolution de la vitesse de nucléation I en fonction de la température selon la théorie classique de la nucléation [36]32   |
| Figure I-10. Représentation schématique du bilan thermodynamique (enthalpie libre G) obtenu lors du passage de l'état de liquide surfondu à l'état de germe dans le cas d'une nucléation hétérogène (une barrière énergétique doit être surmontée) [34]33  |
| Figure I-11. Schéma de croissance d'un germe sur une surface propice à la nucléation hétérogène (catalyseur) avec de faibles valeurs de $\theta$ favorisant la nucléation (a), et de grandes valeurs de $\theta$ limitant la nucléation (b)  |
| Figure I-12. Représentation de l'évolution des vitesses de nucléation I(T) et de croissance cristalline C(T) en fonction de la température [36]35  |
| Figure I-13. Evolutions de l'enthalpie libre $\Delta G(T)$ (a) et de la température du système (b) en fonction de la composition chimique du verre, et schémas associés aux mécanismes de nucléation croissance (c) et de décomposition spinodale (d) [34]36   |
| Figure I-14. Cycle thermique du procédé de cristallisation conventionnel en deux étapes de nucléation/croissance   |
| Figure I-15. Schéma représentant les différentes étapes de l'évolution de la microstructure du verre à la vitrocéramique par cristallisation volumique à partir d'un verre massif, ou par frittage d'un compact de poudre de verre [44]  |

| Figure I-16. Schéma simplifié d'une batterie en fonctionnement pendant la décharge et la charge40   |
|---|
| Figure I-17. Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité<br>énergétique volumétrique et gravimétrique [62]42   |
| Figure I-18. Tension par rapport à la capacité pour des matériaux d'électrode positive et négative actuellement utilisés dans les cellules rechargeables à base de lithium [62]43   |
| Figure I-19. (a) Feuille de route des paramètres de performance clés au niveau cellulaire pour les véhicules entièrement électrifiés de 2015 à 2025 (données basées sur la BMW i3) [73]. (b) Valeurs cibles pour l'énergie spécifique des matériaux de cathode [73]. (c) Comparaison du potentiel moyen et de la capacité de décharge des composés de lithium et de sodium [74] |
| Figure I-20. Représentation des systèmes ternaires NVT et NVP avec indication des phases cristallines connues   |
| Figure I-21. Structure de la phase cristalline $\beta$ -Na <sub>0,33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [107]48  |
| Figure I-22. Courbes initiales de charge et de décharge d'une cellule de β-Na <sub>0,33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> à différentes densités de courant [107]49   |
| Figure I-23. Images MEB de morphologies de structure de la phase cristalline $\beta$ -NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> en nano-batônnets (a), en nano-feuilles (b) et en micro-fleurs (c) [109,112,113]50   |
| Figure I-24. Représentation d'une unité structurale de la phase cristalline Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> (incliné selon l'axe a à gauche et l'axe c à droite) [114]50  |
| Figure I-25. (a) Courbes de décharge et de charge de Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> pour les dix premiers cycles, (b) comportement en cyclage de l'électrode correspondante [114]51  |
| Figure I-26. Représentation schématique de la structure de la phase cristalline NaVO <sub>3</sub> sous sa forme monoclinique (a) et orthorhombique (b) [115]  |
| Figure I-27. (a) Performance de la phase cristalline NaVO <sub>3</sub> à différentes densités de courant avec (b) le profil de cycle correspondant [116]52  |
| Figure I-28. Représentation de la structure cristalline Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [120]53  |
| Figure I-29. (a) Profils de charge/décharge de $Na_3V_2(PO_4)_3$ à un taux de C/5 dans une plage de tension de 2,5 à 3,8 V vs. Na <sup>+</sup> /Na. (b) Performance de cyclage à un taux de 1C. [123]54   |
| Figure II-1. (a) Profil du traitement thermique de fusion utilisé et (b) photo du matériau intermédiaire obtenu après le premier palier à 300 °C57  |
| Figure II-2. Images du broyeur planétaire Pulverisette 7 et de la jarre de broyage associée, avec un schéma du montage de broyage   |
| Figure II-3. Images du broyeur haute énergie Emax et de la jarre de broyage associée59  |
| Figure II-4. Représentation du profil thermique de montée en température par palier utilisé pour chaque composition de verre61  |
| Figure II-5. (a) Représentation schématique de l'assemblage d'une matrice SPS et (b) photographie d'une pastille vitrocéramique obtenue via ce procédé après polissage  |
| Figure II-6. Distributions volumique et en nombre des poudres obtenues suite au suivi granulométrique   |

| Figure II-7. Photographie de l'encre produite (matière active et noir de carbone) enduite sur<br>un collecteur aluminium  |
|---|
| Figure II-8. Représentation schématique de l'assemblage d'une pile bouton, et images d'une<br>« swagelok » et d'une pile bouton68   |
| Figure III-1. Diffractogramme du dioxyde de tellure TeO2 utilisé en tant que précurseur70   |
| Figure III-2. Diffractogramme du pentoxyde de vanadium V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> utilisé en tant que précurseur71   |
| Figure III-3. Diffractogrammes du carbonate de sodium Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> utilisé en tant que précurseur avant et après séchage   |
| Figure III-4. Images des matériaux verre (a), céramique (b) et semi-cristallisé (c) obtenus73   |
| Figure III-5. Diffractogrammes obtenus pour un verre A, un matériau semi-cristallisé B et un très cristallisé C73   |
| Figure III-6. Images des verres synthétisés de différentes couleurs74   |
| Figure III-7. Diagramme du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub> avec le domaine vitreux défini en bleu, et indication des phases cristallines identifiées   |
| Figure III-8. Diagramme du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub> avec l'indication des phases cristallines répertoriées dans la base de données de l'ICDD  |
| Figure III-9. Diagramme du système quaternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -VO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>   |
| Figure III-10. Analyse DSC sur poudre massif des verres de compositions 20N60V20T (a) et 20N25V55T (b)  |
| Figure III-11. Spectre XPS de la composition de verre 10N40V50T dans les régions O 1s et V 2p, révélant la présence des états d'oxydation V <sup>4+</sup> et V <sup>5+</sup> 80   |
| Figure III-12. Représentation de la configuration polyédrique de coordination bipyramidale trigonale Te-O dans $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> (a), et d'une unité VO <sub>5</sub> de forme pyramidale à base carrée (b).82                                |
| Figure III-13. PDF expérimentale du verre de TeO <sub>2</sub> pur mesurée à l'IRCER83   |
| Figure III-14. PDF des verres de composition 10Na <sub>2</sub> O-90TeO <sub>2</sub> , 20Na <sub>2</sub> O-80TeO <sub>2</sub> et 30Na <sub>2</sub> O-70TeO <sub>2</sub> . La PDF du verre TeO <sub>2</sub> pur est également reportée pour comparaison |
| Figure III-15. PDF d'un verre du système binaire de composition 20Na <sub>2</sub> O-80TeO <sub>2</sub> et d'un verre du système ternaire de composition 10Na <sub>2</sub> O-60V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30TeO <sub>2</sub> 84                    |
| Figure III-16. PDF des verres de compositions $10Na_2O-60V_2O_5-30TeO_2$ , $20Na_2O-50V_2O_5-30TeO_2$ et $10Na_2O-40V_2O_5-50TeO_2$ appartenant tous les trois au même système ternaire85   |
| Figure III-17. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 10N40V50T lors d'une analyse DRX en température  |
| Figure III-18. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 10N60V30T lors d'une analyse DRX en température  |
| Figure III-19. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 20N50V30T lors d'une analyse DRX en température  |

| Figure III-20. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de l'analyse DRX en température de la composition 20N50V30T, avec l'indexation de la phase Na <sub>1,2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                  | 3 |
|--|---|
| Figure III-21. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 30N30V40T lors d'une analyse DRX en température89   | ) |
| Figure III-22. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition<br>10N30V60T lors d'une analyse DRX en température90  | ) |
| Figure III-23. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition<br>30N10V60T lors d'une analyse DRX en température91  | l |
| Figure III-24. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 35N50V15T lors d'une analyse DRX en température92   | 2 |
| Figure III-25. Colonnes en zigzag d'octaèdres déformés VO <sub>5+1</sub> dans (Te <sub>0,64</sub> Na <sub>0,36</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 93   | 3 |
| Figure III-26. Connexions possibles de colonnes en zigzag d'octaèdres déformés VO <sub>5+1</sub> par les cations Te <sup>4+</sup> et Na <sup>+</sup> dans (Te <sub>0,64</sub> Na <sub>0,36</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 94 | 1 |
| Figure III-27. Structures cristallines de $(Te_{0,64}Na_{0,36})_2V_2O_8(a)$ et NaVO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (b)95  | 5 |
| Figure III-28. Structure cristalline de α-TeVO <sub>4</sub> 96   | 3 |
| Figure III-29. Affinement de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon de poudre97  | 7 |
| Figure III-30. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 5434 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps98   | 3 |
| Figure III-31. Diffractogramme de la pastille SPS n° 5482 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> 99   | ) |
| Figure III-32. Courbes DSC de deux poudres de verre de même composition 10N40V50T mais de granulométrie différente   | 1 |
| Figure III-33. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5482 et 5626 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> 102  | 2 |
| Figure III-34. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5626, 5641 et 5673 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase $NaV_6O_{15}$ 103   | 3 |
| Figure III-35. Diffractogrammes de plusieurs pastilles SPS de même composition<br>10N40V50T dont les traitements thermiques sont différents103   | 3 |
| Figure III-36. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5712, 5713 et 5714 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase $NaV_6O_{15}$ 104   | 1 |
| Figure III-37. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5438 et 5440 de composition 10N60V30T avec l'indexation de la phase NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> 105  | 5 |
| Figure III-38. Diffractogrammes d'une série de pastilles SPS de même composition 10N60V30T avec des traitements thermiques d'une durée différente  | 3 |
| Figure III-39. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5440 et 6269 de composition $10N60V30T$ avec l'indexation de la phase NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> 107  | 7 |
| Figure III-40. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5439 et 5460 de composition 20N50V30T108  | 3 |

| Figure III-41. Diffractogrammes de la pastille SPS nº 6298 de composition 20N50V30T avant (massif) et après broyage (poudre)  |
|---|
| Figure III-42. Diffractogrammes de plusieurs pastilles SPS de même composition<br>20N50V30T dont les traitements thermiques diffèrent   |
| Figure III-43. Diffractogrammes de la pastille SPS nº 6312 de composition 20N50V30T avant (massif) et après broyage (poudre)109   |
| Figure III-44. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5462 et 5479 de composition 30N30V40T avec l'indexation de la phase NaVTeO <sub>5</sub> 110  |
| Figure III-45. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 5792 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps111   |
| Figure III-46. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique de cristallisation TTC1 réalisé sur une poudre de verre de composition 10N30V60T112  |
| Figure III-47. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique de cristallisation TTC2 réalisé sur une poudre de verre de composition 10N30V60T112  |
| Figure III-48. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique de cristallisation réalisé sur la pastille SPS n° 5484 de composition 10N30V60T113   |
| Figure III-49. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à un même traitement thermique réalisé sur une poudre de verre de composition 10N30V60T114   |
| Figure III-50. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique avec une descente en température très lente, de composition 10N30V60T114   |
| Figure III-51. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à un traitement thermique de cristallisation d'une poudre de verre de composition 10N30V60T, où les creusets sont retirés à des intervalles de temps réguliers |
| Figure III-52. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à des traitements thermiques de cristallisation à des températures différentes, sur une poudre de verre de composition 10N30V60T                               |
| Figure III-53. Diffractogramme de la pastille SPS nº 5496 de composition 10N30V60T117   |
| Figure III-54. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de cristallisation réalisé sur une poudre de verre de composition 30N10V60T118   |
| Figure III-55. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5510 et 5512 de composition 35N50V15T avec l'indexation de la phase NaVO <sub>3</sub> 119  |
| Figure III-56. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5533, 5581 et 5584 de composition 35N50V15T avec l'indexation de la phase NaVO <sub>3</sub> 120  |
| Figure III-57. Courbes DSC des poudres de verre de composition 35N50V15T et 35N45V20T   |
|   |
| Figure III-58. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à des traitements thermiques de cristallisation différents, sur une poudre de verre de composition 35N50V15T   |
| Figure III-59. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5715 et 5716 de même composition 35N45V20T avec l'indexation des phases NaVO <sub>3</sub> et NaVTeO <sub>5</sub>   |

| Figure III-60. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5482 de composition 10N40V50T124   |
|--|
| Figure III-61. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5712 de composition 10N40V50T125   |
| Figure III-62. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5713 de composition 10N40V50T125   |
| Figure III-63. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5714 de composition 10N40V50T126   |
| Figure III-64. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5784 de composition 10N40V50T126   |
| Figure III-65. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS nº 5784 de composition 10N40V50T127  |
| Figure III-66. Pointés EDS réalisés sur la phase amorphe (EDS1) et sur un cristal (EDS2) pour la pastille vitrocéramique n° 5784 de composition 10N40V50T, avec la quantification des éléments   |
| Figure III-67. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5440 de composition 10N60V30T128   |
| Figure III-68. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5782 de composition 10N60V30T129   |
| Figure III-69. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS n° 5783 de composition 10N60V30T129   |
| Figure III-70. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS n° 5790 de composition 10N60V30T130   |
| Figure III-71. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS n° 5791 de composition 10N60V30T130   |
| Figure III-72. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5440 de composition 10N60V30T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés sur la matrice vitreuse résiduelle du grain (A), sur un cristal (B) et dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique (C) |
| Figure III-73. Clichés MEB des pastilles vitrocéramiques SPS nº 6262 et 6269 de composition 5N60V35T132  |
| Figure III-74. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS nº 6262 de composition 5N60V35T133   |
| Figure III-75. Pointés EDS réalisés sur la matrice vitreuse des vitrocéramiques (EDS 1), la matrice vitreuse résiduelle des grains de verre (EDS 2) et un cristal (EDS 3) pour les pastilles vitrocéramiques n° 6262 et 6269 de composition 5N60V35T, avec la quantification des éléments                                  |
| Figure III-76. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5439 de composition 20N50V30T135   |
| Figure III-77. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS n° 6312 de composition 20N50V30T136   |

| Figure III-78. Images MET en Bright Field (a) et en Dark Field (b) ainsi que le cliché de diffraction SAED et les distance mesurées (c) pour la composition 20N50V30T137  |
|---|
| Figure III-79. Images MET en BrightField sur deux zones de l'échantillon de composition 20N50V30T   |
| Figure III-80. Cartographie EDS des éléments chimiques V et Te sur une zone de l'échantillon de composition 20N50V30T138  |
| Figure III-81. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5462 de composition 30N30V40T139  |
| Figure III-82. Clichés MEB d'un massif cristallin obtenu suite à un traitement thermique au four sur une poudre de verre de composition 10N30V60T139  |
| Figure III-83. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur un massif cristallin obtenu suite à un traitement thermique au four sur une poudre de verre de composition 10N30V60T   |
| Figure III-84. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur un massif cristallin obtenu suite à un traitement thermique au four sur une poudre de verre de composition 10N30V60T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés un cristal riche en sodium (A), un cristal pauvre en sodium (B) et dans la matrice vitreuse environnante (C) |
| Figure III-85. Images MET d'une lame FIB extraite d'un massif cristallin de composition 10N30V60T, avec distinction de plusieurs phases   |
| Figure III-86. Images MET d'une lame FIB extraite d'un massif cristallin de composition 10N30V60T, montrant la microstructure atomique (a) et les changements avant (b) et après (c) passage du faisceau  |
| Figure III-87. Cliché de nanodiffraction de la phase principale avec une simulation du cliché de diffraction à partir de la maille cristalline supposée (axe de zone [211])143  |
| Figure III-88. Pointés EDS sur les images MET réalisées sur la composition 10N30V60T avec une quantification des éléments chimiques pour chaque phase identifiée143   |
| Figure III-89. Cartographies EDS des éléments chimiques Na, V et Te en mode STEM réalisées sur la composition 10N30V60T144  |
| Figure III-90. Analyse EDS sur des zones définies en mode STEM pour la composition 10N30V60T144   |
| Figure III-91. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS n° 5496 de composition 30N10V60T145  |
| Figure III-92. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5496 de composition 30N10V60T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés sur un cristal (A) et dans la matrice vitreuse (B)146   |
| Figure III-93. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5510 de composition 35N50V15T146  |
| Figure III-94. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5510 de composition 35N50V15T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés sur la zone sombre cristallisée (A) et sur la zone claire vitreuse (B)147   |

| Figure III-95. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 5638 (b) de composition 10N40V50T148   |
|--|
| Figure III-96. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 5638 (en rouge) de composition 10N40V50T, avec l'énergie d'activation déduite                             |
| Figure III-97. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 6269 (b) de composition 5N60V35T149  |
| Figure III-98. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 6269 (en rouge) de composition 5N60V35T, avec l'énergie d'activation déduite                              |
| Figure III-99. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 6300 (b) de composition 20N50V30T151   |
| Figure III-100. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 6300 (en rouge) de composition 20N50V30T, avec l'énergie d'activation déduite                            |
| Figure III-101. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 5479 (b) de composition 30N30V40T152  |
| Figure III-102. Droite d'Arrhenius tracée à partir d'une pastille de verre de composition 30N30V40T avec l'énergie d'activation déduite  |
| Figure III-103. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) de composition 10N30V60T, et la droite d'Arrhenius correspondante avec l'énergie d'activation déduite (b)154 |
| Figure III-104. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 5496 (b) de composition 30N10V60T155  |
| Figure III-105. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 5496 (en rouge) de composition 30N10V60T, avec l'énergie d'activation déduite                            |
| Figure III-106. Diagrammes de Nyquist obtenus à la température ambiante (18 °C) pour chaque éclat de verre de composition 35N50V15T156   |
| Figure III-107. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures pour les pastilles vitrocéramiques n° 5510 (a) et 5533 (b) de composition 35N50V15T157  |
| Figure III-108. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures pour la pastille vitrocéramique n° 5584 de composition 35N50V35T à l'instant t (a) et à l'instant t + 48 h (b)                                    |
| Figure III-109. Droite d'Arrhenius tracée à partir de la pastille vitrocéramique n° 5510 de composition 35N50V15T avec l'énergie d'activation déduite  |
| Figure III-110. Evolution de la conductivité des verres en fonction des taux de vanadium (a) et sodium (b) présents dans les compositions  |
| Figure III-111. Voltampérométrie cyclique du verre de composition 10N40V50T à une vitesse  |

de balayage de 0,1 mV/s allant de 1,0 V à 4,0 V vs Na<sup>+</sup>/Na en commençant par la réduction

| pour les cycles 1 à 4 (a), puis limite augmentée en oxydation à 4,5 V vs Na <sup>+</sup> /Na aux cycles 5 et 6 (b), puis également diminuée à 0,1 V vs Na <sup>+</sup> /Na au cycle 7 (b)162  |
|---|
| Figure III-112. Cyclages galvanostatiques du verre de composition $10N40V50T$ en commençant par la réduction. Cycle 1 à 20 entre 1 et 4 V (a) et 25 à 29 entre 0,1 et 4,5 V vs Na <sup>+</sup> /Na (b) à un courant i = 15 mA/g163  |
| Figure III-113. Voltampérométrie cyclique de la vitrocéramique de composition 10N40V50T à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s allant de 1,0 V à 4,0 V vs Na <sup>+</sup> /Na en commençant par la réduction pour les cycles 1 à 4 (a), puis limite augmentée en oxydation à 4,5 V vs Na <sup>+</sup> /Na aux cycles 5 et 6 (b), puis également diminuée à 0,1 V vs Na <sup>+</sup> /Na au cycle 7 (b) |
| Figure III-114. Cyclages galvanostatiques de la vitrocéramique de composition 10N40V50T<br>en commençant par la réduction. Cycle 1 à 8 entre 1 et 4 V (a) et 12 à 15 (b) entre 0,1 et 4,5<br>V vs Na <sup>+</sup> /Na à un courant i = 15 mA/g164   |
| Figure IV-1. Diffractogramme du phosphate de diammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> utilisé en tant que précurseur   |
| Figure IV-2. Diagramme du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> avec le domaine vitreux défini en bleu, et indication des phases cristallines identifiées   |
| Figure IV-3. Diagramme du système ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> avec l'indication des phases cristallines répertoriées dans la base de données de l'ICDD  |
| Figure IV-4. Diagramme du système quaternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -VO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 170   |
| Figure IV-5. Spectre XPS de la composition de verre NVP43 dans les régions O 1s et V 2p, révélant la présence des états d'oxydation V <sup>4+</sup> et V <sup>5+</sup> 172  |
| Figure IV-6. Représentation d'une unité tétraédrique PO4  |
| Figure IV-7. PDF des verres de compositions $10Na_2O-40V_2O_5-50P_2O_5$ , $37,5Na_2O-25V_2O_5-37,5P_2O_5$ , $33Na_2O-33V_2O_5-33P_2O_5$ et $28,5Na_2O-43V_2O_5-28,5P_2O_5$ appartenant tous au même système ternaire NVP  |
| Figure IV-8. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP25 lors d'une analyse DRX en température  |
| Figure IV-9. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP25 lors d'une analyse DRX en température sous vide176   |
| Figure IV-10. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP50 lors d'une analyse DRX en température   |
| Figure IV-11. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de l'analyse DRX en température de la composition NVP50, avec l'indexation des phases Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>13</sub> et NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>   |
| Figure IV-12. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP43 lors d'une analyse DRX en température   |
| Figure IV-13. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de l'analyse DRX en température de la composition NVP43, avec l'indexation de la phase Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>13</sub>  |
| Figure IV-14. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 5894 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps   |

| Figure IV-15. Diffractogrammes des pastilles nº 5894 et 5895 de composition NVP25181  |
|---|
| Figure IV-16. Diffractogrammes des poudres cristallisées obtenues suite à deux traitements thermiques indépendants d'une poudre de verre de composition NVP25   |
| Figure IV-17. Diffractogrammes des pastilles composites verre/cristaux nº 6168, 6169 et 6170 de composition NVP25 obtenues via SPS  |
| Figure IV-18. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 6233 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps   |
| Figure IV-19. Diffractogramme de la pastille SPS n° 6235 de composition NVP50 avec l'indexation des phases $Na_2V_3P_2O_{13}$ et $NaV_6O_{15}$  |
| Figure IV-20. Diffractogramme de la poudre cristallisée obtenue suite au traitement thermique au four d'une poudre de verre de composition NVP43, avec l'indexation de la phase Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> |
| Figure IV-21. Diffractogrammes des pastilles composites verre/cristaux nº 6147, 6166 et 6167 de composition NVP43 obtenues via SPS  |
| Figure IV-22. Clichés MEB d'une pastille vitrocéramique très cristallisée de composition NVP25190   |
| Figure IV-23. Clichés MEB de la pastille composite verre/cristaux nº 6170 mise en forme par SPS191  |
| Figure IV-24. Clichés MEB d'une pastille vitrocéramique de composition NVP43, en contraste topographique (à gauche) et chimique (à droite) sur une même zone de l'échantillon   |
| Figure IV-25. Clichés MEB de la pastille composite verre/cristaux nº 6167 mise en forme par SPS192  |
| Figure IV-26. Clichés MEB d'une pastille vitrocéramique de composition NVP50193   |
| Figure IV-27. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique composite n° 6170 (b) de composition 37,5N25V37,5P  |
| Figure IV-28. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique composite n° 6170 (en rouge) de composition 37,5N25V37,5P, avec l'énergie d'activation déduite                                   |
| Figure IV-29. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique composite n° 6167 (b) de composition 28,5N43V28,5P  |
| Figure IV-30. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique composite n° 6167 (en rouge) de composition 28,5N43V28,5P, avec l'énergie d'activation déduite                                   |
| Figure IV-31. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 6235 (b) de composition 25N50V25P197   |
| Figure IV-32. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 6235 (en rouge) de composition 25N50V25P, avec l'énergie d'activation déduite   |

## Table des tableaux

| Tableau I-1. Récapitulatif des avantages et inconvénients des matériaux cristallin, amorpheet vitrocéramique pour une utilisation en tant que matériau d'électrode                                      |
|---|
| Tableau III-1. Récapitulatif des températures de transition vitreuse, ainsi que des températures de première et deuxième cristallisation pour chaque composition de verre réalisée (incertitude ± 1 °C) |
| Tableau III-2. Densité des verres de composition appartenant au binaire Na <sub>2</sub> O-TeO <sub>2</sub> 79   |
| Tableau III-3. Densité des verres de composition appartenant au ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub> 79   |
| Tableau III-4. Teneur de vanadium dans les états d'oxydation V <sup>5+</sup> et V <sup>4+</sup> dans les verres du système NVT par analyse semi-quantitative au XPS                                     |
| Tableau III-5. Comparaison de la composition cationique résultant de l'analyse EDS et de laformule structurale (Te0,64Na0,36)2V2O8  |
| Tableau III-6. Comparaison des principales distances interatomiques (Å) dans $(Te_{0,64}Na_{0,36})_2V_2O_8$ et dans quelques vanadates présentant des caractéristiques similaires95                     |
| Tableau III-7. Comparatif des rapports entre les éléments Na, V et Te entre la matrice vitreuse de la vitrocéramique n° 6269 et le verre de composition 5N60V35T134                                     |
| Tableau III-8. Récapitulatif des données mesurées sur chaque éclat de verre de composition35N50V15T, avec la conductivité correspondante157   |
| Tableau III-9. Récapitulatif des valeurs de conductivité mesurées à température ambiante (19 ± 1 °C) pour les vitrocéramiques et les verres parents avec leur énergie d'activation160                   |
| Tableau IV-1. Récapitulatif des températures de transition vitreuse, ainsi que des températures de première et deuxième cristallisation pour chaque composition de verre réalisée (incertitude ± 1 °C)  |
| Tableau IV-2. Densité des verres de composition appartenant au système ternaire Na <sub>2</sub> O- $V_2O_5$ -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |
| Tableau IV-3. Teneur de vanadium dans les états d'oxydation V <sup>5+</sup> et V <sup>4+</sup> dans les verres du système NVP par analyse semi-quantitative au XPS172                                   |
| Tableau IV-4. Récapitulatif des traitements thermiques réalisés via SPS et au four, à partirde verre de composition NVP25 sous sa forme pulvérulente et massive184                                      |
| Tableau IV-5. Récapitulatif des traitements thermiques réalisés via SPS et au four, à partirde verre de composition NVP50 sous sa forme pulvérulente et massive186                                      |
| Tableau IV-6. Récapitulatif des traitements thermiques réalisés via SPS et au four, à partirde verre de composition NVP43 sous sa forme pulvérulente et massive189                                      |
| Tableau IV-7. Récapitulatif des valeurs de conductivité mesurées pour les vitrocéramiques etles verres parents avec leur énergie d'activation   |
|   |

#### Introduction

Le changement climatique et les contraintes associées aux ressources fossiles conduisent à une recherche accrue de sources d'énergie vertes et durables, telles que le solaire, l'éolien, l'hydroélectrique, la marémotrice et la géothermie. Cependant, le stockage de ces énergies constitue un défi majeur, en raison de leur caractère intermittent. Selon les prévisions, la demande énergétique mondiale devrait croître de 37 % d'ici 2040 [1], en raison de l'augmentation de la population mondiale, de l'urbanisation accélérée, et de l'essor de nouveaux besoins énergétiques. Le besoin de systèmes de stockage d'énergie à grande échelle a donc stimulé la recherche sur les batteries lithium-ion (LIBs), commercialisées depuis 1991 et largement utilisées dans les appareils portables grâce à leur haute densité énergétique.

Avec l'essor des LIBs, des inquiétudes concernant une potentielle pénurie de lithium ont récemment émergé. La disponibilité limitée du lithium, combinée à une distribution géographique inégale et à une demande croissante pour le stockage de l'énergie, pourrait faire grimper son coût et soulever des questions de durabilité. Par exemple, les applications pour les véhicules électriques pourraient consommer jusqu'à 25 % des réserves de lithium d'ici 2050 [2].

Dans le domaine de la recherche, cette situation a suscité ces dernières années un intérêt croissant pour le stockage électrochimique de l'énergie reposant sur des chimies alternatives. Le sodium, sixième élément le plus abondant de la croûte terrestre (environ 2,6 %), offre une source accessible et économique, l'eau de mer, en constituant une réserve pratiquement inépuisable. En tant que deuxième métal alcalin le plus léger après le lithium, le sodium possède un rayon ionique légèrement supérieur (1,02 Å pour Na<sup>+</sup> contre 0,76 Å pour Li<sup>+</sup>). Cependant, ce plus grand rayon peut ralentir la cinétique de diffusion dans les matériaux d'électrode utilisés habituellement dans les batteries lithium-ion, affectant la capacité, la rapidité du cyclage et la longévité de la batterie. Par ailleurs, le couple redox Na<sup>+</sup>/Na présente un potentiel standard plus élevé (-2,71 V vs. SHE) que Li<sup>+</sup>/Li (-3,04 V vs. SHE), et la masse atomique plus élevée du sodium limite également la densité énergétique. La production à grande échelle des batteries sodium-ion (NIBs) repose encore sur le développement, l'optimisation et l'acceptation de ces technologies par le marché. Cela implique des améliorations continues des électrodes et des cellules complètes afin d'augmenter la densité énergétique et de faciliter leur intégration dans des packs de batteries.

Les matériaux utilisés pour l'électrode positive doivent présenter une capacité spécifique élevée afin de stocker et libérer un grand nombre d'ions, assurant ainsi une forte capacité énergétique. Une stabilité électrochimique est également essentielle pour prévenir la dégradation au cours des cycles de charge et de décharge, ce qui garantit des performances constantes et prolonge la durée de vie de la batterie. Par ailleurs, le matériau doit offrir une bonne conductivité ionique et électronique pour faciliter des réactions électrochimiques rapides et efficaces. Au cours de la dernière décennie, un grand nombre de matériaux de cathode ont été explorés, principalement des composés cristallins polyanioniques, avec par exemple des matériaux comme le LiFePO<sub>4</sub>. Cependant, les performances électrochimiques des matériaux hôtes cristallins sont influencées par divers facteurs qui limitent leur efficacité, tels que l'orientation cristalline, la stabilité de la structure, les transitions de phase, la dimension spatiale pour la migration des ions, les défauts cristallins, ainsi que les contraintes stœchiométriques lors de l'insertion des ions.

Récemment, les phases vitreuses ont été proposées comme une solution potentielle pour surmonter ces obstacles. Par rapport aux électrodes cristallines, les électrodes amorphes peuvent offrir de meilleures capacités et une cyclabilité plus longue sur une large gamme de potentiel. De plus, la fabrication de verre est un processus relativement simple et économique, ce qui ouvre de bonnes perspectives pour l'industrialisation. Les verres peuvent aussi subir un traitement thermique de post-cristallisation, permettant d'améliorer encore les performances en produisant des vitrocéramiques avec des compositions sur mesure de verre et de cristal. La cristallisation du verre permet en effet de stabiliser de nouvelles phases (métastables), ce qui ouvre la voie à la découverte de nouvelles structures cristallines impossible à obtenir par des voies conventionnelles. Cette méthode est particulièrement adaptée à la fabrication de matériaux cathodiques vitrocéramiques pour les batteries sodium-ion, avec des cristallites encapsulées dans une matrice vitreuse, combinant ainsi les avantages des phases cristallines et amorphes. Les principales limitations des électrodes en verre et vitrocéramique résident dans la difficulté de contrôler la conductivité ionique et électronique, d'assurer une stabilité structurelle et électrochimique, de garantir une longévité de cyclage et d'adapter les propriétés à l'interface électrolyte-électrode. Ces défis sont principalement dus à une compréhension insuffisante des structures atomiques des verres et vitrocéramiques, ainsi que de leur chimie d'interface.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR **AMSES** (Advanced Modelling as a Strategy to design glass and glass-ceramic materials for Energy Storage Applications), qui a pour ambition de développer de nouveaux matériaux pour le stockage d'énergie, plus précisément des matériaux cathodiques destinés aux batteries. Le projet repose sur une approche combinée de modélisation avancée et de synthèse expérimentale, afin d'optimiser la conception de verres et vitrocéramiques innovants.

La recherche est menée en collaboration entre deux laboratoires : l'**IPCMS** (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) et l'**IRCER** (Institut de Recherche sur les Céramiques). Trois doctorants, dont moi-même, se partagent l'essentiel des travaux. Mes collègues Firas et Steeve sont en charge des études théoriques, qui reposent entre autres sur des simulations atomistiques et des techniques de machine learning. Leur objectif principal est de générer et d'enrichir une base de données structurée sur les propriétés des matériaux, afin de guider efficacement les choix de compositions prometteuses.

Pour ma part, je me concentre sur l'aspect expérimental du projet. Mon travail porte sur la synthèse de verres à partir de compositions spécifiques, leur traitement thermique contrôlé pour induire leur cristallisation et obtenir ainsi des vitrocéramiques, ainsi que sur la caractérisation approfondie de ces matériaux (analyses structurales, thermiques et électriques). L'objectif est, à terme, de relier les résultats expérimentaux aux prédictions issues des simulations, dans une démarche itérative, afin d'optimiser les performances des matériaux cathodiques développés.

Ainsi, le projet vise non seulement à élaborer des matériaux aux propriétés électrochimiques améliorées, mais aussi à rationaliser leur conception par des outils de simulation avancés, réduisant ainsi le temps et les coûts de développement.

Dans le cadre de cette thèse, l'étude porte plus spécifiquement sur la synthèse, la cristallisation et la caractérisation de verres et vitrocéramiques appartenant aux systèmes ternaires Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> (NVT) et Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NVP), sélectionnés pour leurs propriétés prometteuses en matière de stockage d'énergie.

Ce manuscrit présente les résultats obtenus, organisés en quatre chapitres.

Le **Chapitre I** est dédié à l'étude bibliographique de cette thèse. L'état de l'art des différents matériaux d'oxyde utilisés lors de cette étude est présenté, à savoir les oxydes de tellure, de phosphore, de vanadium et de sodium. Les matériaux verre et vitrocéramique sont ensuite définis ainsi que leurs propriétés fondamentales. Une partie théorique approfondie sur la cristallisation dans les verres est ensuite détaillée, expliquant le passage d'un verre à une vitrocéramique. Par la suite, différents procédés de fabrication d'une vitrocéramique sont cités, avec une attention particulière pour la méthode de frittage de poudre de verre par SPS, majoritairement utilisée dans cette thèse. Pour finir, une partie est consacrée au stockage de l'énergie, avec un rappel succinct sur le fonctionnement d'une batterie et de ses propriétés spécifiques. Un état de l'art sur les batteries alcalines-ion est ensuite proposé. Les intérêts du matériau vitrocéramique pour une application en tant que matériau de cathode sont explicités, avec quelques exemples de résultats sur des verres et vitrocéramiques déjà étudiés, dont les compositions sont analogues à celles des systèmes NVT et NVP de cette étude.

Le **Chapitre II** est consacré à la présentation du matériel utilisé ainsi qu'aux différentes méthodes mises en œuvre. Le procédé d'élaboration des verres est y détaillé, en partant des précurseurs jusqu'à l'obtention d'un verre par la méthode de fusion-trempe. La mise en forme sous poudre des verres par broyage est récapitulée de manière synthétique. Les différentes caractérisations des matériaux synthétisés y sont présentées, ainsi que les paramètres équipements employés. Une partie sur la préparation des encres destinées aux tests électrochimiques en cyclage y est également présentée.

Le **Chapitre III** présente les résultats expérimentaux obtenus à partir de compositions réalisées dans le système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> (NVT). Il représente la grande majorité des travaux réalisés lors de cette thèse. Tout d'abord, le choix des précurseurs utilisés (TeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) est expliqué. La détermination du domaine vitreux est réalisée, et les résultats sont présentés sous la forme de diagrammes ternaire et quaternaire. Une étude sur le domaine vitreux est effectuée avec différentes méthodes de caractérisations des verres (DSC, densité, PDF, XPS). Un total de sept compositions sont ensuite sélectionnées de manière arbitraire afin d'être étudiées plus en détails. Leur cristallisation et mise en forme sont détaillées pour chacune d'entre elles. Les vitrocéramiques élaborées sont ensuite caractérisées à l'aide d'analyses structurales (DRX, HTDRX) et microstructurales (MEB-EDS, MET). Pour finir, des analyses électrochimiques sur les verres et vitrocéramiques synthétisés sont réalisées via des mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), en voltammétrie cyclique et en cyclage galvanostatique.

Le **Chapitre IV** concentre les principaux résultats obtenus à partir de compositions réalisées dans le système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NVP). Il suit la même trame que le chapitre précédent. Tout d'abord, le choix des précurseurs utilisés (((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) est justifié. Le domaine vitreux est ensuite déterminé, et les résultats sont présentés à travers deux diagrammes ternaire et quaternaire. Une étude approfondie du domaine vitreux est menée en utilisant diverses techniques de caractérisation des verres. Trois compositions d'intérêt sont choisies pour être étudiées plus en détail. Pour chacune de ces compositions, leur cristallisation et leur mise en forme sont précisées. Les vitrocéramiques obtenues sont caractérisées par des analyses structurales et microstructurales. Enfin, des analyses électrochimiques sont réalisées sur les verres et vitrocéramiques synthétisés.

#### I.1. Les différents oxydes

#### I.1.1. L'oxyde de tellure, TeO<sub>2</sub>

Depuis toujours, les verres silicatés sont les plus répandus puisqu'ils sont fabriqués à partir de sable de quartz, contenant de la silice SiO<sub>2</sub>, qui est une ressource très abondante sur Terre, et donc très peu onéreuse. De plus, le verre de silice est facile à fabriquer et à mettre en forme, et possède d'excellentes propriétés physiques et chimiques, notamment dans le domaine de l'optique. Cependant, il est nécessaire de se tourner vers d'autres alternatives pour continuer de contribuer à l'amélioration des technologies de pointe, et les verres tellurites s'avèrent être de potentiels candidats.

Le dioxyde de tellure TeO<sub>2</sub> est la version la plus stable des oxydes de tellure qui existent, avec une température de fusion de 733 °C [3]. Du point de vue de la chimie fondamentale, la position de l'élément Te entre les métaux et les non-métaux (ce qui en fait un métalloïde) lui apporte depuis longtemps une importance particulière. La stabilité des oxydes de tellure est l'une des propriétés qui a initialement attiré les chercheurs, d'abord vers les solides cristallins, puis vers les verres telluriques. En analysant les propriétés piézoélectriques et photoélastiques de la paratellurite (une forme tétragonale incolore de TeO<sub>2</sub>), Arlt et Schweppe (1968) [4] et Uchida et Ohmachi (1969) [5] ont suggéré l'utilisation potentielle de ces composés dans les déflecteurs ultrasoniques de lumière. Plus tard, Warner et al. (1972) [6] et Podmaniczky (1976) [7] ont noté la vitesse de propagation extrêmement lente des ondes de cisaillement de ces cristaux le long de la direction [110], leurs faibles pertes acoustiques, leur indice de réfraction élevé, et leurs propriétés optiques non linéaires nettement plus intéressantes que celles des verres silicatés [8]. Ces chercheurs ont alors suggéré que ces propriétés pourraient être utilisées pour des applications optiques, comme par exemple dans les modulateurs de lumière laser. Depuis, les verres tellurites sont réputés pour leurs propriétés optiques et électroniques uniques, qui les rendent particulièrement utiles dans certaines applications spécialisées.

#### I.1.2. L'oxyde de phosphore, $P_2O_5$

La configuration électronique de l'état fondamental de P est [Ne] $3s^23p^3$  et il est principalement présent dans les états d'oxydation III et V. Le phosphore existe sous de nombreuses formes allotropiques et, lorsqu'il est combiné avec l'oxygène, peut donner naissance à six structures d'oxyde parmi lesquelles P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le pentoxyde de phosphore, est le plus important [9]. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> forme des structures moléculaires de quatre unités PO<sub>4</sub> dans un arrangement en anneau, où trois des oxygènes de chaque phosphore sont liés aux atomes de P voisins, le quatrième étant doublement lié au phosphore. Un arrangement similaire est trouvé dans le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vitreux, décrit comme un réseau tridimensionnel de tétraèdres PO<sub>4</sub> liés [10]. La Figure I-1 montre un dessin d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres PO<sub>4</sub> entièrement connectés de verre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Figure I-1. Dessin d'un réseau de verre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basé sur des tétraèdres PO<sub>4</sub> connectés entre eux par des ponts P-O-P

#### I.1.3. Les oxydes de vanadium

Le vanadium a été découvert en 1801 par le minéralogiste Andrès Manuel del Rio [11], sous la forme d'un minerai composé de chlorovanadate de plomb de formule  $Pb_5(VO_4)_3CI$ , connu aujourd'hui sous le nom de vanadinite. En 1927, du vanadium métallique de haute pureté a été isolé en réduisant le pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) avec du calcium métallique [12].

Le vanadium est le 20<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre et le 6<sup>e</sup> parmi les métaux de transition [13], ce qui en fait un élément de choix pour son utilisation dans divers domaines. Il est cependant difficile de l'extraire sous sa forme métallique, car il s'oxyde très rapidement à l'air libre. Sa configuration électronique étant [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>3</sup>, il possède cinq électrons de valence. Il peut alors former différents types d'ions chargés positivement lorsqu'il va perdre des électrons des sous-couches 3d puis 4s. Les états d'oxydations +2, +3, +4 et +5 sont les plus communs, et peuvent se présenter sous la forme d'oxydes, qui sont respectivement VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A travers ces différents états d'oxydation, le vanadium apparait sous des couleurs variées : +5 correspond au orange-jaune, +4 au bleu, et +3 au vert [14]. Par ailleurs, les oxydes de vanadium présentent des structures cristallines avec différentes coordinations d'oxygène, comme par exemple les octaèdres, les bipyramides pentagonales, les pyramides carrées et les tétraèdres partageant des coins, des arêtes ou des faces [15,16]. Grâce à cette multitude de degrés d'oxydation et de structures cristallines, les oxydes de vanadium bénéficient d'excellentes propriétés d'intercalation pour accueillir des molécules ou des ions, ainsi qu'une conductivité électrique élevée [17].

Les verres et vitrocéramiques de cette étude sont synthétisés à partir de poudre de pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Cependant, les matériaux obtenus auront une valence mixte, c'est-à-dire à la fois composés de V<sup>4+</sup> (VO<sub>2</sub>) et de V<sup>5+</sup> (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), même si le degré d'oxydation V<sup>5+</sup> reste majoritaire.

#### I.1.3.1. Le pentoxyde de vanadium, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'oxyde  $V_2O_5$  a le degré d'oxydation le plus élevé dans les systèmes vanadium-oxygène, et est l'état d'oxydation le plus stable de la série des oxydes de vanadium. Il possède plusieurs

structures polymorphes, dont  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (orthorhombique),  $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (monoclinique ou tétragonale), et  $\gamma$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (orthorhombique). Parmi celles-ci, la plus commune reste  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puisqu'elle est la plus stable thermodynamiquement. Sa structure orthorhombique est représentée Figure I-2. La structure est constituée d'un empilement de feuillets dont la partie élémentaire est une pyramide à base carrée VO<sub>5</sub>. Ces pyramides sont liées entre elles de deux manières, soit par une arête commune, soit par un sommet. La cohésion entre les feuillets est assurée par les liaisons longues de type Van der Waals [18].



Figure I-2. Structure atomique du composé  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> orthorhombique (en rouge les éléments O, et en gris les éléments V)

#### I.1.3.2. Le dioxyde de vanadium, VO<sub>2</sub>

Depuis sa découverte en 1959 par Morin [19], le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) s'est avéré être un composé chimique intéressant car il possède une transition de phase de premier ordre entre un état isolant et un état métallique à une température critique d'environ 68 °C [20]. En dessous de cette température, VO<sub>2</sub> est un isolant monoclinique, tandis qu'au-dessus, il devient un conducteur métallique tétragonal. Cette transition cristallographique des phases monocliniques aux phases tétragonales peut être déclenchée par divers stimuli, notamment des perturbations optiques, thermiques, électriques, électrochimiques, mécaniques ou magnétiques [21]. Cela entraine des changements brusques de ses propriétés électriques, optiques et thermiques, et fait du VO<sub>2</sub> un matériau d'intérêt pour de nombreuses applications technologiques [22].

#### I.1.4. L'oxyde de sodium, Na<sub>2</sub>O

L'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O est souvent utilisé dans la fabrication de verre en tant que fondant, permettant la réduction du point de fusion du mélange. Il agit en tant qu'oxyde modificateur de réseau, et permet de casser les liaisons longues formées par les oxydes formateurs tels que le dioxyde de tellure ou le pentoxyde de phosphore. Dans cette étude, l'oxyde de sodium est à l'origine de la conduction ionique, qui est liée au transport des ions sodium Na<sup>+</sup> dans les matériaux synthétisés.

#### I.2. Le verre

#### I.2.1. Origine du verre

Avant d'être créé par les mains de l'Homme, le verre est un matériau présent dans la nature sous la forme d'obsidienne, une roche volcanique naturelle, utilisée depuis la préhistoire [9].

Ses propriétés tranchantes en faisaient le matériau idéal pour être utilisé en tant qu'outil ou arme par exemple. Il faut attendre les années 3000-2000 av. J.-C. pour que la première forme de verre soit créée par l'Homme. La légende raconte que des marchands phéniciens s'arrêtèrent au bord de la mer près de la rivière Belus entre Tyr et Sidon (Liban actuel) pour y préparer leur repas. Ne trouvant pas de pierres à portée de main pour poser leur chaudron, ils utilisèrent des morceaux de nitre récupérés de leur cargaison à bord de leur navire. Le lendemain matin, après que le feu ait brulé toute la nuit, ils ont observé un étrange mélange transparent au niveau du foyer : le nitre (KNO<sub>3</sub>) et le sable de la plage (SiO<sub>2</sub>) avaient combiné pour former du verre. Les premiers exemples d'objets en verre, tels que des perles et des objets décoratifs, ont été découverts dans la civilisation mésopotamienne. Peu de temps après, en 1500 av. J.-C., les Egyptiens ont joué un rôle crucial dans le développement de la fabrication du verre. Ils ont perfectionné les techniques de fabrication du verre coloré et l'ont utilisé pour créer des bijoux et amulettes. A partir du ler siècle av. J.-C., les Romains ont contribué à l'avancement de la fabrication du verre en développant des méthodes de soufflage de verre. Par la suite, les connaissances acquises ont été transmises en Europe par le biais du commerce. Au XIXème siècle, l'industrialisation a révolutionné la production du verre. Les techniques de fabrication se sont mécanisées, permettant une production en masse de verre à moindre coût.

#### I.2.2. Définitions et propriétés

Il faudra attendre le XXème siècle pour que de nombreux scientifiques s'intéressent aux propriétés chimiques et physiques du verre. En 1932, William H. Zachariasen contribue à la compréhension de la structure des verres et à la manière dont ils diffèrent des cristaux [23]. Il différencie le cristal du verre par la présence ou l'absence de périodicité et de symétrie dans le réseau. La Figure I-3a montre le réseau d'un cristal bidimensionnel de composition SiO<sub>2</sub>, tandis que la Figure I-3b représente le réseau vitreux du même composé. Contrairement aux cristaux, qui ont une structure atomique régulière et ordonnée, les matériaux vitreux ont une structure moléculaire désordonnée et aléatoire.



Figure I-3. Représentations schématiques d'un réseau bidimensionnel d'un cristal de composition SiO<sub>2</sub> (a) et d'un réseau vitreux du même composé (b)

Suite à ses travaux, W. H. Zachariasen présente quatre règles pour décrire les conditions nécessaires à la formation de verres. Ces règles sont importantes dans la compréhension de la structure des verres et de la différence entre les verres et les cristaux. Elles sont les suivantes :

- 1. Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant un cation donné doit être faible (en général 3 ou 4).
- 3. Les polyèdres formés par les oxygènes partagent seulement des sommets, sans arête ni face en commun.
- 4. Au moins trois des sommets sur les quatre de chaque polyèdre de l'oxygène doivent être en commun avec d'autres polyèdres voisins.

Ces règles permettent ainsi à W. H. Zachariasen de diviser les oxydes en trois classes principales en fonction de leur structure et de leur comportement vis-à-vis de la vitrification :

- Les oxydes formateurs. Ils ont une structure cristalline où les atomes métalliques sont fortement liés les uns aux autres dans un réseau tridimensionnel. Ce sont souvent des oxydes de métaux, en particulier de métaux de transition, et comprennent des éléments tels que le silicium (SiO<sub>2</sub>), le bore (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le germanium (GeO<sub>2</sub>) et le phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ces oxydes ont tendance à former des verres facilement lorsqu'ils sont refroidis rapidement à partir de l'état fondu.
- Les oxydes modificateurs. Ils ont une structure plus désordonnée et des liaisons atomiques moins fortes. Ce sont des composés ajoutés aux compositions de verre pour modifier certaines de leurs propriétés physiques et chimiques. L'ajout d'un oxyde modificateur dans un réseau d'oxydes formateurs va entrainer la rupture des liaisons des oxygènes pontants (liés à deux cations formateurs) pour former des oxygènes non-pontants (liés à un seul cation formateur). Ce phénomène est représenté schématiquement Figure I-4. Les principaux oxydes modificateurs sont généralement des oxydes d'éléments alcalins, tels que l'oxyde de sodium (Na<sub>2</sub>O) et l'oxyde de potassium (K<sub>2</sub>O), ainsi que des oxydes d'éléments alcalino-terreux, comme l'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de magnésium (MgO). Ces oxydes sont ajoutés en petites quantités à la composition de verre pour abaisser la température de transition vitreuse, améliorer la stabilité chimique, modifier la viscosité du verre fondu et influencer d'autres propriétés du verre.



Figure I-4. Rupture d'une liaison d'oxygène pontant Si-O par ajout de l'oxyde modificateur Na<sub>2</sub>O

 Les oxydes intermédiaires. Ils présentent des caractéristiques à la fois des oxydes formateurs et des oxydes modificateurs dans les compositions de verre. Leur influence sur les propriétés du verre dépendra de la composition spécifique et des conditions de fabrication du verre. Par exemple, l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de plomb (PbO) sont des oxydes intermédiaires.

Ces oxydes sont généralement combinés ensemble dans les compositions de verre afin d'ajuster les propriétés du matériau final selon les applications souhaitées.

Plus tard, en 1982, Zarzycki décrit le verre comme étant un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse, et l'état physique correspondant est appelé état vitreux [24]. Le phénomène de transition vitreuse est caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement d'un liquide. Il intervient dans la zone de température où le système passe de l'état liquide à l'état vitreux [25]. L'état vitreux se réfère à l'état amorphe d'un matériau, qui ne présente pas d'ordre structural à longue distance, mais d'un ordre à courte et moyenne distances. La formation de cet état se produit lorsqu'un matériau, généralement un liquide, est refroidi rapidement, empêchant ainsi les atomes ou molécules de s'organiser sous forme cristalline. Au lieu de cela, les particules restent désordonnées, donnant au matériau des propriétés amorphes.

La manière classique pour produire un verre consiste à refroidir le liquide avec une vitesse suffisamment rapide pour éviter la cristallisation. La formation d'un verre peut être décrite en suivant une variable thermodynamique, comme la variation du volume spécifique V (ou enthalpie H) en fonction de la température (Figure I-5a). Lors d'un refroidissement lent, le liquide diminue en volume et commence à cristalliser à la température de fusion T<sub>f</sub>, puis finit par former un cristal à plus basse température. Ce passage de l'état liquide à l'état solide s'accompagne généralement d'un changement brutal de volume, noté ΔV, plus ou moins importante selon la composition du matériau. Cependant, lors d'un refroidissement suffisamment rapide, le liquide passe à l'état de liquide surfondu, ce qui lui permet d'éviter le phénomène de cristallisation. Intervient alors le phénomène de transition vitreuse, qui caractérise le passage d'une phase liquide surfondue à une phase vitreuse. Ce phénomène est étroitement lié à la viscosité du liquide surfondu. En effet, lors du refroidissement, la viscosité va augmenter progressivement, et la mobilité des atomes va devenir insuffisante pour former une structure d'équilibre. La transition vitreuse se produit lorsque la structure atomique n'a plus le temps de suivre la variation de température : la viscosité atteint alors une valeur de l'ordre de 10<sup>12</sup>-10<sup>13</sup> Pa.s [26]. L'intersection des courbes du liquide et du verre définissent la température de transition vitreuse T<sub>q</sub>, qui correspond à la vitrification (formation du verre à partir du liquide surfondu). La valeur de la température de transition vitreuse est comprise dans un intervalle de température qui dépend de la vitesse de refroidissement ainsi que de la nature du verre. Un refroidissement rapide a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse, et inversement pour un refroidissement lent (Figure I-5b).



Figure I-5. (a) Evolution du volume molaire V<sub>M</sub> depuis le liquide stable jusqu'au verre en fonction de la température. (b) Evolution de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> en fonction de la vitesse de refroidissement du liquide surfondu (V<sub>M1</sub>, V<sub>M2</sub>, V<sub>M3</sub> correspondent aux volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement v<sub>1</sub> > v<sub>2</sub> > v<sub>3</sub>) [25]

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique courante utilisée pour étudier les transitions thermiques dans les matériaux. Elle permet de mesurer les différences de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon par rapport à une référence, en fonction de la température. Cette technique est largement utilisée pour déterminer les températures de transition importantes dans les matériaux, telles que la température de transition vitreuse  $T_g$ et la température de cristallisation  $T_c$ . Lorsque le matériau traverse la  $T_g$ , on observe une variation de chaleur endothermique, car l'échantillon absorbe de la chaleur pour surmonter l'énergie de transition. Une variation du flux de chaleur sous forme exothermique caractérise le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé (Figure I-6), et la température correspondante est la température de cristallisation  $T_c$ . La température de fusion  $T_f$  est le dernier phénomène observé caractérisé par un pic endothermique.



Figure I-6. Représentation schématique des températures caractéristiques d'un verre avec la transition vitreuse T<sub>g</sub>, le début de cristallisation T<sub>c</sub>, la cristallisation maximale T<sub>p</sub> et la température de fusion T<sub>f</sub>

#### I.3. Les vitrocéramiques

#### I.3.1. Origine des premières vitrocéramiques

Le matériau vitrocéramique a été découvert par hasard en 1953 par le chercheur chimiste S.D. Stookey, alors qu'il travaillait chez Corning ur les verres photosensibles [27,28]. L'histoire raconte qu'il se préparait à réaliser un traitement thermique sur une plaque de verre Fotoform® (verre de silice contenant des nanoparticules d'argent), et au lieu de rester à 600 °C, la température du four a augmenté jusqu'à 900 °C. En ouvrant le four, il constata que son verre était devenu opaque. En retirant l'échantillon, celui-ci tomba au sol sans se briser avec un bruit d'acier. Il venait sans le savoir de transformer sa plaque de verre en une vitrocéramique. Le matériau synthétisé a alors montré des propriétés mécaniques améliorées, mais aussi des propriétés physiques modifiées, telles que magnétiques, optiques, électriques et thermiques. Cette découverte a par la suite permis aux chercheurs de fabriquer et étudier les vitrocéramiques dont les compositions s'avèrent être presque infinies. Ces matériaux innovants se retrouvent dans un grand nombre de domaines, allant du médical à l'aéronautique, mais également en usage domestique.

#### I.3.2. Cristallisation dans les verres

#### I.3.2.1. Théorie classique de la nucléation (CNT)

La théorie classique de la nucléation (CNT, Classical Nucleation Theory) est l'approche la plus utilisée et la plus simple pour comprendre les mécanismes de cristallisation, basée sur les processus de nucléation et de croissance. Cette théorie provient des travaux de Gibbs [29] en 1876 sur l'équilibre des substances hétérogènes, et d'Arrhenius en 1889 pour ses recherches sur la notion d'énergie d'activation. Ces travaux ont ensuite été repris et développés plus tard en 1926 par Volmer et Weber [30], qui ont ainsi fondé la théorie classique de la nucléation, puis par Becker et Döring [31] en 1935. Aujourd'hui, il est possible de retrouver plusieurs ouvrages reprenant cette théorie [32–34], dont l'un d'entre eux est intitulé « Du verre au cristal », par D.R. Neuville. Il y énonce que la CNT peut être associée à deux hypothèses :

- Le germe et la phase cristalline qui en résulte ont les mêmes propriétés, valeurs thermodynamiques, structure, composition et densité ;
- Le germe a une forme sphérique de rayon r, afin de minimiser l'énergie de surface.

La nucléation commence par la formation spontanée de petits agrégats d'atomes, appelés nucléi, au sein d'un verre. Ces nucléi doivent atteindre une taille critique pour devenir stables et pouvoir croître davantage. Leur formation implique de surmonter une barrière énergétique, qui est due à l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle interface entre la phase émergente et la phase mère [35]. La nucléation homogène et hétérogène sont deux mécanismes de formation des nucléi dans les matériaux, chacun ayant ses propres conditions et caractéristiques.

#### I.3.2.1.1. Nucléation homogène

La nucléation homogène est un événement spontané et aléatoire qui se produit lors de fluctuations locales de densité, de composition ou d'organisation au sein du verre, en réponse à des variations thermiques. La phase cristalline qui en résulte correspond généralement à la composition initiale du verre. C'est un processus connu sous le nom de cristallisation

congruente, phénomène observé pour un nombre limité de compositions, qui est influencé par des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

#### I.3.2.1.1.1. Approche thermodynamique

Dans la théorie classique de nucléation, un changement d'énergie libre de Gibbs (G ou enthalpie libre) a lieu lors du passage de l'état initial métastable (liquide surfondu) à l'état final stable du germe. Cette transformation de phase, dont le bilan thermodynamique est représenté schématiquement en Figure I-7, se fait par activation thermique et a pour but de minimiser l'énergie libre G. Pour se faire, une barrière énergétique, correspondant à la formation d'une interface entre le germe et le liquide surfondu, doit être franchie.



Figure I-7. Représentation schématique du bilan thermodynamique (enthalpie libre G) obtenu lors du passage de l'état de liquide surfondu à l'état de germe dans le cas d'une nucléation homogène (une barrière énergétique doit être surmontée) [36]

La différence entre l'énergie libre du cristal  $G_C$  et celle du liquide surfondu  $G_L$  correspond à la différence d'énergie libre volumique  $\Delta G_V$ . Cette variation d'enthalpie libre peut être exprimée en fonction de la température T, de la variation d'enthalpie volumique  $\Delta H_V$  et de la variation de l'entropie liée  $\Delta S_V$ . Ce changement thermodynamique répond à l'équation suivante :

$$\Delta GV = \Delta HV - T\Delta SV \text{ avec } \Delta GV = GC - GL \text{ et } \Delta SV = SC - SL$$

Or, à la température de fusion T<sub>f</sub>, le cristal et le liquide possèdent la même énergie libre, soit :

$$\begin{split} & \stackrel{}{a} Tf, GC = GL \ donc \ \Delta GV(Tf) = \ \Delta HV - Tf \ \Delta SV = 0 \Leftrightarrow \Delta SV = \frac{\Delta HV}{Tf} \\ & \Rightarrow \ \Delta GV = \ \Delta HV - T. \frac{\Delta HV}{Tf} = \ \Delta HV \left(1 - \frac{T}{Tf}\right) = \ \Delta HV \left(\frac{Tf - T}{Tf}\right) \\ & \quad \Delta GV = \ \Delta HV. \frac{\Delta T}{Tf} \ avec \ \Delta T = Tf - T \end{split}$$

Par ailleurs, lors du processus de nucléation, la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G$  va dépendre de plusieurs paramètres thermodynamiques : la diminution de l'enthalpie libre volumique  $\Delta G_{V}$ , exprimée en fonction du volume du germe cristallin considéré de forme sphérique ; l'augmentation de l'enthalpie de surface, due à la présence de la barrière énergétique, qui correspond à la tension de surface entre le germe et le liquide surfondu (notée  $\gamma$ ) multiplié par l'aire de la surface du germe ; et l'augmentation de l'énergie de contrainte (ou énergie élastique), mais négligeable dans le cas d'une transformation d'un liquide vers un solide. Au final, l'énergie libérée lors de la formation d'un germe de rayon r peut être exprimée par le travail de formation W selon la formule :

$$W(r) = 4\pi r^2 \cdot \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V$$

L'évolution du travail de formation W d'un germe en fonction de son rayon est représenté Figure I-8.



Figure I-8. Evolution du travail de formation W d'un germe sphérique en fonction de son rayon r [36] En outre, l'équation possède une valeur maximale lorsque sa dérivée est nulle, c'est-à-dire quand  $\frac{\partial W}{\partial r} = 0$ . Le maximum du travail de formation est alors noté W\* et va correspondre à un rayon critique r\*. Ce rayon critique représente la taille minimale qu'un germe doit atteindre pour devenir stable et surmonter la barrière énergétique, puis par la suite commencer à croître en un cristal.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$$
 et  $W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta {G_V}^2}$ 

Lorsque le rayon du germe est inférieur au rayon critique de stabilité ( $r < r^*$ ), l'énergie de surface domine le travail de formation. Le germe est alors dans une zone d'instabilité, ce qui peut provoquer sa dissolution et donc entrainer une diminution de l'énergie libre du système. A l'inverse, quand r est supérieur à  $r^*$ , la croissance du germe va être favorisée car le travail de formation va diminuer, et donc contribuer à la diminution de l'énergie libre du système.

#### I.3.2.1.1.2. Approche cinétique

La vitesse de nucléation dépend de plusieurs paramètres dont le coefficient de diffusion D exprimé par la relation suivante :

$$D = \frac{k_B T d_\lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, T la température,  $d_\lambda$  la distance de saut qui équivaut à environ deux fois le rayon ionique, h la constante de Planck, et  $\Delta G_D$  l'énergie libre d'activation nécessaire au passage d'une unité structurale du liquide au germe.

Ce coefficient de diffusion peut également être exprimé par la relation de Stokes-Einstein, qui implique la viscosité  $\eta$  du fluide.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d_\lambda \eta}$$

Cette loi traduit le fait qu'une viscosité élevée va entrainer une diffusion faible au sein du liquide. En effet, la mobilité des atomes va être faible si la viscosité du fluide est élevée.

La vitesse de nucléation dépend également du taux de nucléation  $I_{st}$ . Il exprime le nombre de germes critiques qui apparaissent par unité de volume et par unité de temps (en m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>). Il correspond au produit du nombre de particules de taille critique par la fréquence avec laquelle elles deviennent supercritiques. Il est donné par la relation suivante en fonction de la température :

$$I_{st}(T) \propto \frac{h}{3\pi d_{\lambda}^{3} \eta} \exp\left(-\frac{W^{*}}{k_{B}T}\right)$$

L'évolution du taux de nucléation  $I_{st}$  en fonction de la température est représentée graphiquement Figure I-9. Le taux de nucléation commence à partir de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>. Il augmente ensuite progressivement jusqu'à la température optimale de nucléation T<sub>N</sub>, où il est alors à son maximum. Par la suite, il diminue et devient nul en atteignant la zone métastable de surfusion, située peu avant la température de fusion T<sub>f</sub>.



Figure I-9. Représentation de l'évolution de la vitesse de nucléation I en fonction de la température selon la théorie classique de la nucléation [36]

Finalement, la vitesse de nucléation met en jeu des facteurs thermodynamiques et cinétiques. Lorsque la température est proche de  $T_g$ , la formation de germes critiques est très limitée par la viscosité élevée du verre, car la mobilité des atomes y est faible. Cette barrière cinétique provoque une faible diffusion atomique qui devient le facteur limitant dans ce cas. A plus hautes températures, la viscosité du verre diminue et les atomes ont une mobilité facilitée. Cependant, lorsque la température est proche de  $T_f$ , la variation d'énergie libre du système  $\Delta G_V$  diminue, et par conséquent crée une barrière thermodynamique. L'énergie interfaciale est alors trop élevée, et les germes n'arrivent plus à atteindre leur domaine de stabilité.

#### I.3.2.1.2. Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est un processus par lequel les cristaux se forment sur des surfaces préexistantes, des interfaces ou des impuretés présentes dans le verre. Elle est plus fréquente dans la pratique que la nucléation homogène en raison des conditions généralement plus

favorables pour la formation de germes. Ce type de nucléation peut engendrer aussi bien des cristallisations préférentielles en surface ou en volume.

Dans l'industrie, pour la fabrication de vitrocéramiques, la nucléation en volume est majoritairement utilisée afin d'obtenir une cristallisation homogène au sein du matériau. Afin de favoriser ce type de nucléation, des agents nucléants peuvent être introduits dans la composition des verres parents. Ils sont utilisés pour modifier les propriétés thermodynamiques et cinétiques de la nucléation, facilitant et contrôlant ainsi la cristallisation des vitrocéramiques. L'utilisation d'oxydes, tels que ZrO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>, est très répandue pour l'élaboration des vitrocéramiques, et reste un domaine de recherche toujours d'actualité [37–39].

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface effective est plus faible pour la nucléation hétérogène que pour la nucléation homogène, réduisant ainsi la valeur de la barrière énergétique à franchir (Figure I-10). L'apparition de germes stables est facilitée, et la nucléation hétérogène est alors favorisée par rapport à la nucléation homogène.





Le modèle de nucléation hétérogène est une version modifiée de celui de la nucléation homogène, intégrant deux ajustements principaux. D'une première part, une modification géométrique est à prendre en compte. En effet, les germes prêts à se former ne vont plus prendre la forme d'une sphère, mais plutôt d'une « calotte sphérique » (Figure I-11).





L'angle de contact  $\theta$  formé entre le germe et le catalyseur est alors inférieur à 90°, ce qui entraine une diminution de l'énergie de surface, et donc un taux de nucléation plus élevé. D'une seconde part, une modification énergétique a lieu. Elle fait intervenir des termes d'énergie de surface pour chaque interface possible, à savoir solide-liquide, solide-substrat, et substrat-liquide. La formule du travail de formation W vue précédemment se trouve alors modifiée, en introduisant un nouveau facteur f qui définit l'angle de contact.

$$W_{het} = W_{hom} f(\theta)$$
  
où  $f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$ 

avec  $W_{hom}$  le travail de formation pour une nucléation homogène,  $W_{het}$  le travail de formation pour une nucléation hétérogène, et  $\theta$  l'angle formé entre le germe et le catalyseur, qui dépend des tensions de surface.

Comme le facteur f est inférieur ou égal à 1, le taux de nucléation homogène est supérieur au taux de nucléation hétérogène ( $W_{hom} > W_{het}$ ). Par ailleurs, la nucléation est favorisée quand l'angle de contact est minimisé.

#### I.3.2.2. Croissance cristalline

Une fois la nucléation terminée, c'est-à-dire lorsqu'un germe de taille critique r\* s'est formé, le phénomène de croissance cristalline peut débuter. Il s'agit du processus par lequel les atomes provenant de la phase liquide viennent s'ajouter au germe, entraînant l'augmentation de la taille du cristal naissant. La vitesse de croissance cristalline est déterminée par plusieurs facteurs cinétiques et thermodynamiques. Trois vitesses principales influencent ce processus : la vitesse de diffusion (vitesse à laquelle les atomes se déplacent à travers la phase liquide jusqu'à la surface du germe), la vitesse d'adsorption (vitesse à laquelle les atomes se fixent sur la surface du germe une fois qu'ils ont atteint cette surface), et la vitesse de dissipation de l'énergie. Ainsi, la vitesse de croissance peut être exprimée en fonction de la température selon l'équation suivante :

$$C(T) = f^* d_{\lambda} v. \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right]$$

avec  $f^*$  la fraction de sites sur la surface du cristal disponibles pour l'adsorption, et  $\nu$  la fréquence des vibrations atomiques.

Les vitesses de nucléation et de croissance cristalline sont deux paramètres essentiels dans le processus de formation de cristaux. Bien qu'elles soient liées, la nucléation est un phénomène possédant une diffusion à courte distance, alors que la croissance cristalline correspond à une diffusion à longue distance. La Figure I-12 représente les courbes des taux de nucléation I(T) et de croissance cristalline C(T) en fonction de la température. Ce graphe permet de bien mettre en valeur les deux moments clés se produisant lors du traitement thermique de cristallisation menant à l'obtention d'une vitrocéramique.



Figure I-12. Représentation de l'évolution des vitesses de nucléation I(T) et de croissance cristalline C(T) en fonction de la température [36]

La nucléation commence peu après la température de transition vitreuse  $T_g$ , et atteint une valeur  $N_{max}$  où le nombre de germes formés est alors maximal. La croissance cristalline prend ensuite le relai, est passe par une valeur  $C_{max}$  où la taille des cristaux formés est la plus grande. Le phénomène de nucléation a donc lieu à des températures plus basses que la croissance cristalline. Il est également possible de distinguer plusieurs zones de températures sur le graphe :

- Entre T<sub>g</sub> et T<sub>1</sub> : il ne se passe rien, la présence de germe est impossible,
- Entre  $T_1$  et  $T_3$ : des germes se forment jusqu'à atteindre leur taille critique, mais leur croissance n'est pas encore possible,
- Entre T<sub>3</sub> et T<sub>2</sub> : même si son taux diminue, la formation des germes continue, et la croissance cristalline débute,
- Entre T<sub>3</sub> et T<sub>f</sub> : la nucléation est terminée, et les germes initialement formés croissent.

#### I.3.2.2.1. Mûrissement d'Oswald

Le mûrissement d'Ostwald est un processus thermodynamique et cinétique par lequel les cristaux plus gros croissent aux dépens des plus petits. Il est basé sur la réduction de l'énergie de surface totale du système. Les particules plus petites ont une énergie de surface plus élevée par unité de volume que les particules plus grosses en raison de leur courbure plus prononcée. Ainsi, de nombreux petits cristaux vont se dissoudre dans la phase liquide environnante, ce qui va permettre la croissance des grands cristaux qui ont une meilleure stabilité. Le modèle de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) décrit de manière théorique le mûrissement d'Ostwald [40,41].

#### I.3.2.3. Séparation de phase/démixtion

La séparation de phase, ou démixtion, dans les verres est un phénomène par lequel un verre homogène se décompose en deux ou plusieurs phases différentes. Autrement dit, dans un système binaire, une séparation de phase équivaut à l'apparition de deux liquides non miscibles de compositions distinctes [25]. La démixtion est un phénomène connu depuis longtemps, notamment chez les verriers, qui pouvaient rencontrer des problèmes lors de la mise en forme à cause d'une hétérogénéité des propriétés physico-chimiques présente au

sein de leur verre. En combinant la pratique expérimentale à la théorie, des premières études sur la séparation de phase ont fait leur apparition, dont celle de Greig en 1927 [42]. Dans le cas des vitrocéramiques, la présence de phases de nature et de morphologies différentes peut s'avérer avantageux. Elle permet en effet de synthétiser des matériaux innovants, qui offrent un vaste champ d'applications dans le domaine industriel, grâce à la diversité des compositions possibles.

Dans de nombreux systèmes vitreux, il a été démontré que le mécanisme de formation des phases séparées varie en fonction des compositions initiales des verres. Le suivi de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G(T)$ , qui dépend de la température, pendant le processus de démixtion permet de délimiter deux zones où la séparation de phase se produit, via deux mécanismes différents. Ceux deux régions sont représentées Figure I-13a et Figure I-13b, où les évolutions de l'enthalpie libre  $\Delta G(T)$  et de la température du système sont exprimées en fonction de la composition chimique du verre.



Figure I-13. Evolutions de l'enthalpie libre  $\Delta G(T)$  (a) et de la température du système (b) en fonction de la composition chimique du verre, et schémas associés aux mécanismes de nucléation croissance (c) et de décomposition spinodale (d) [34]

Gibbs fait partie des premiers à avoir mentionné la signification particulière des points d'inflexions C et D sur les courbes d'enthalpie libre [43]. En considérant la variation de la dérivée seconde de la fonction d'enthalpie libre, les conditions de stabilité des phases peuvent être décrites.

$$G^{\prime\prime} = \frac{\partial^2 G}{\partial c^2}$$
La région stable (zone I) correspond à une variation positive de la dérivée seconde (G" > 0), alors que la région instable (zone II) est associée à une variation négative (G" < 0). La dérive seconde est nulle (G" = 0) aux points d'inflexions C et D, aussi appelés points spinodaux.

En fixant la température et en considérant une fluctuation de composition autour de la composition  $E_1$  (teneur comprise entre A et C), l'enthalpie libre totale est représentée par la droite reliant les fluctuations de composition. Sous l'effet d'une faible variation de composition, l'enthalpie libre au point  $E_1$ , notée  $G(E_1)$ , augmente pour atteindre  $G'(E_1) > G(E_1)$ . Face à une faible fluctuation de composition, le système reste stable. Il est alors nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire pour provoquer une séparation de phase, ce qui impose une décomposition par nucléation/croissance. Ce mécanisme de démixtion produit des phases sphériques qui sont séparées les unes des autres, et réparties dans une matrice résiduelle homogène (Figure I-13c).

En considérant à présent le point  $E_2$  (situé entre C et D), l'enthalpie libre  $G(E_2)$  diminue sous l'effet d'une faible fluctuation de composition, et alors G'( $E_2$ ) <  $G(E_2)$ . Le système évolue alors de manière spontanée vers son état d'équilibre, et la séparation de phase est une décomposition spinodale. Ce mécanisme de démixtion conduit à des phases de forte connectivité, de compositions chimiques proches, séparées par des interfaces diffuses qui évoluent au cours du temps (Figure I-13d). Dans l'espace température-composition, à pression constante, le lieu géométrique des points spinodaux C et D définit une courbe nommée spinode (en pointillé sur la Figure I-13b). Elle est tangente à la courbe de coexistence stable en un point noté  $T_{Cb}$ , qui correspond la température critique de séparation de phase. Elle est la frontière entre la zone I, où la séparation de phase s'opère par nucléation/croissance, et la zone II, où la démixtion a lieu par décomposition spinodale. Par ailleurs, la morphologie des phases séparées peut être dépendante

En résumé, à l'état liquide, de nombreux verres présentent une zone d'immiscibilité et sont donc sujets à une démixtion. La séparation de phase dans les verres peut se produire par deux mécanismes principaux : la décomposition spinodale et la nucléation/croissance. En fonction de la nature et de la composition du verre, en faisant varier les paramètres température et temps, il est possible d'obtenir un large éventail de verres avec des phases de morphologie différente.

# I.3.3. Procédés d'élaboration d'une vitrocéramique

Les vitrocéramiques sont des matériaux innovants constitués de cristaux répartis au sein d'une matrice vitreuse. L'élaboration des vitrocéramiques implique un processus contrôlé qui transforme un verre amorphe en un matériau partiellement cristallisé, combinant ainsi les propriétés avantageuses des verres et des céramiques. Les méthodes les plus utilisées sont les suivantes :

- La voie conventionnelle, qui consiste à traiter thermiquement un verre, en utilisant des mécanismes de nucléation des germes à basse température, suivis de leur croissance à des températures plus élevées ;
- Le mécanisme de séparation de phases, qui se produit lorsqu'un matériau amorphe subit des conditions thermiques qui provoquent la séparation de ses composants en deux phases distinctes : une phase cristalline et une phase amorphe ;
- Le frittage de poudre de verre, qui implique plusieurs étapes, allant de la préparation de la poudre de verre par broyage à la densification et à la cristallisation contrôlée ;

- La voie composite verre et cristaux, où des cristaux préformés sont mélangés avec de la poudre de verre, suivi d'un processus de frittage et densification de la matière. On parle alors de matériaux composites.

# I.3.3.1. Méthode conventionnelle

La manière classique pour élaborer une vitrocéramique à partir d'un verre se fait via un procédé de cristallisation faisant intervenir un traitement thermique en deux étapes. Dans un premier temps, un traitement thermique de nucléation est appliqué à une température  $T_{NUCL}$  légèrement supérieure à la transition vitreuse  $T_g$ . Cette première étape de nucléation, favorisée ou non par l'ajout d'agents nucléants, permet la génération de nucléi au sein du verre, points de départ de la cristallisation. Dans un second temps, un traitement thermique de croissance est appliqué à une température  $T_{CROI}$  plus élevée que  $T_{NUCL}$ . A cette température, proche de celle de cristallisation du verre  $T_C$ , les nucléi préalablement créés croissent et deviennent des cristaux dispersés dans une matrice vitreuse. Les températures  $T_{NUCL}$  et  $T_{CRIS}$  sont directement dépendantes de la nature et de la composition chimique du verre utilisé. Un cycle thermique de ce procédé de cristallisation en deux étapes depuis la fusion est représenté Figure I-14.



Figure I-14. Cycle thermique du procédé de cristallisation conventionnel en deux étapes de nucléation/croissance

Pour certains verres, lorsque l'écart en température entre  $T_g$  et  $T_C$  (noté  $\Delta T$ ) est faible, les processus de nucléation et de croissance peuvent être réalisés lors d'une seule étape, et font alors appel à un unique palier en température.

# I.3.3.2. Méthode non-conventionnelle par frittage de poudre de verre

L'élaboration de vitrocéramiques par frittage peut être utilisée dans le cas où le verre fourni ne peut s'obtenir sous forme massive, comme un verre synthétisé via la méthode sol-gel par exemple. Mais le frittage de poudre de verre est principalement utilisé dans le cas où la composition chimique conduit à une cristallisation préférentielle de surface. Le frittage non-conventionnel SPS (Spark Plasma Sintering) par exemple permet de densifier de la poudre tout en contrôlant la cristallisation et la mise en forme. L'objectif est de générer une vitrocéramique dense dont la cristallisation est homogène au sein de l'échantillon, même à partir d'un verre à cristallisation préférentielle surfacique. Cette méthode d'élaboration

nécessite une préparation du verre en amont. En effet, le verre doit être broyé afin d'obtenir de la poudre de verre, puis ensuite tamisé afin de contrôler sa granulométrie. Dans certains cas, la poudre de verre obtenue est compactée dans une matrice en utilisant une presse, pour obtenir un échantillon massif. Cette étape reste optionnelle puisque le frittage SPS est réalisé sous pressage uniaxial. Un traitement thermique est alors appliqué sur l'échantillon de verre pulvérulent ou massif, permettant ainsi une cristallisation contrôlée à la surface de chaque grain de verre. La vitrocéramique résultante présente alors une cristallisation générée dans tout le volume de l'échantillon, reproduisant ainsi de manière détournée un procédé conventionnel de cristallisation en volume. Ce procédé de cristallisation est représenté schématiquement Figure I-15, et permet de bien comprendre les processus mis en jeu.



Figure I-15. Schéma représentant les différentes étapes de l'évolution de la microstructure du verre à la vitrocéramique par cristallisation volumique à partir d'un verre massif, ou par frittage d'un compact de poudre de verre [44]

Pour résumer, une fois le verre parent broyé et mis en forme, la poudre de verre est densifiée. La nucléation intervient au niveau des interfaces entre chaque grain, ce qui permet aux cristaux issus de la croissance cristalline d'être répartis dans l'ensemble du volume du matériau synthétisé. La microstructure finale des vitrocéramiques obtenues par les deux procédés, qui sont la cristallisation volumique et le frittage de poudre de verre, est similaire [44].

Par ailleurs, la densification de la poudre de verre se fait sous flux visqueux, ce qui nécessite des températures plus élevées que celle de la transition vitreuse T<sub>g</sub>. A ces températures, la viscosité est suffisamment basse pour permettre l'écoulement de la poudre de verre et donc provoquer la densification. Le procédé de densification où des particules solides en contact

adhèrent entre elles est complexe. Une description détaillée des mécanismes de frittage en flux visqueux peut être trouvée dans la littérature pour plus de précision [45,46].

La fabrication de vitrocéramiques via le procédé de frittage par SPS est présente dans de nombreux travaux de recherches. Pour en citer quelques-uns, Hubert et al. ont présenté une approche innovante [47] pour développer des verres de chalcogénures et des vitrocéramiques hautes performances transparentes dans le domaine infrarouge (système 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>). De nombreuses recherches ont été faites sur les vitrocéramiques transparentes [48–54] pour des études sur les propriétés optiques. Des travaux montrent également que des vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure ont été élaborées via SPS [55,56], utilisant la cristallisation préférentielle de surface de la poudre de verre afin de produire une cristallisation volumique homogène dans les échantillons. Par ailleurs, une récente étude porte sur l'élaboration de vitrocéramiques par SPS pour une application en tant que matériau d'électrolyte solide ou d'électrode [57], où une poudre de verre de composition Ca<sub>11</sub>Al<sub>14</sub>Si<sub>16</sub>O<sub>49</sub>N<sub>10</sub> dopée avec des ions Li et frittée par SPS a été étudiée. Cependant, ce domaine reste encore peu étudié.

# I.4. Le stockage d'énergie

#### I.4.1. Batterie : définition et propriétés

Une batterie, aussi connue sous le nom d'accumulateur électrochimique, est un dispositif qui permet de convertir de manière réversible de l'énergie chimique en énergie électrique. La réversibilité est le phénomène qui permet de distinguer les batteries des piles. Une batterie est constituée de plusieurs éléments clés qui travaillent ensemble pour stocker et fournir de l'énergie électrique. Elle se compose de deux électrodes : l'anode (électrode négative) et la cathode (électrode positive), séparées par un électrolyte, un matériau conducteur qui permet le passage des ions uniquement. En raison du potentiel chimique différent des électrodes, les électrons circulent spontanément de l'électrode à potentiel plus négatif vers l'électrode à potentiel plus positif. Pendant ce temps, les ions circulent à travers l'électrolyte, assurant le maintien de l'équilibre des charges et permettant ainsi de fournir de l'énergie électrique à un dispositif externe [58]. Un schéma simplifié d'une batterie en fonctionnement pendant la décharge et la charge est présenté Figure I-16.



Figure I-16. Schéma simplifié d'une batterie en fonctionnement pendant la décharge et la charge

Lors de la décharge, l'anode libère des électrons qui traversent un circuit externe pour rejoindre la cathode, créant ainsi un courant électrique utilisable par un appareil. Les ions positifs migrent simultanément à travers l'électrolyte pour équilibrer la charge électrique. Lors de la recharge, ce processus est inversé par l'apport d'énergie externe, rétablissant les conditions initiales des électrodes. D'un point de vue électrochimique, à la décharge, l'électrode positive est le siège d'une réduction, tandis qu'une réaction d'oxydation a lieu à l'électrode négative (la charge inversant les processus aux électrodes respectives). Ces réactions d'oxydo-réduction sont à l'origine du stockage et de la production d'électrons, et donc d'électricité.

La structure interne d'une batterie comprend également des séparateurs qui empêchent les électrodes de se toucher directement, évitant ainsi les courts-circuits, et des collecteurs de courant qui facilitent le déplacement des électrons vers l'extérieur du circuit. L'efficacité et la capacité de la batterie dépendent du matériau et de la configuration des cellules, qui peuvent être organisées en série ou en parallèle pour obtenir la tension et la capacité désirées.

Les batteries se caractérisent par plusieurs propriétés essentielles qui déterminent leur performance [59].

- **Tension nominale**. La tension nominale d'une batterie, exprimée en volt (V), est la tension moyenne qu'elle peut fournir lorsqu'elle est complètement chargée. Il s'agit de la différence de potentiel entre les deux électrodes.
- Capacité spécifique. La capacité spécifique d'une batterie, exprimée en ampères-heures par kilogramme (Ah.kg<sup>-1</sup>), indique la quantité totale de charges électriques qu'elle peut stocker. Elle détermine combien de temps la batterie peut fournir un courant avant de nécessiter une recharge. Une capacité plus élevée signifie donc une durée d'utilisation plus longue entre les charges.
- Energie spécifique. Exprimée en watt-heures par kilogramme (Wh.kg<sup>-1</sup>), l'énergie spécifique mesure la quantité d'énergie que la batterie peut stocker par unité de masse. Elle est égale au produit de la capacité par la différence de tension. Cette propriété est cruciale pour les applications où le poids est un facteur important, comme dans les appareils portables et les véhicules électriques.
- Puissance spécifique. La puissance spécifique, mesurée en watts par kilogramme (W.kg<sup>-1</sup>), décrit la vitesse à laquelle la batterie peut fournir de l'énergie. Une batterie avec une puissance spécifique élevée peut délivrer un courant important sur une courte période, ce qui est essentiel pour les applications nécessitant des décharges rapides et de haute intensité.
- Efficacité coulombique. L'efficacité coulombique est le ratio de la charge extraite de la batterie à la charge injectée lors de la recharge. Une efficacité proche de 100 % est idéale, indiquant que presque toute l'énergie utilisée pour recharger la batterie est récupérable lors de son utilisation.

D'autres critères tout aussi importants sont également à prendre en compte, comme le nombre de cycles de charge-décharge, la sécurité, la toxicité, la température de fonctionnement, le coût de fabrication, etc. [60,61].

#### I.4.2. Principe de fonctionnement : exemple des batteries Li-ion

Le lithium est l'élément du tableau périodique le plus électronégatif et le plus léger, avec une masse volumique de seulement 0,53 g.cm<sup>-3</sup>. Son utilisation en tant que batterie le rend attractif car il est théoriquement possible d'atteindre des densités d'énergie élevées.

A l'heure actuelle, les batteries lithium-ion (LIBs) sont considérées comme les plus performantes en raison de leur densité d'énergie élevée, de leur longue durée de vie (grâce à leur capacité à supporter de nombreux cycles de charge-décharge avec une perte minimale de capacité) et de leur densité de puissance élevée. Réunies, ces propriétés permettent aux batteries lithium-ion de se démarquer de la concurrence, et d'être leader du marché actuel dans les technologies de stockage de l'énergie.



Figure I-17. Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité énergétique volumétrique et gravimétrique [62]

Le diagramme établi par J.-M. Tarascon et M. Armand (Figure I-17) permet de se rendre compte de la supériorité de la batterie Li-ion, en termes de densité d'énergie massique et volumique, comparé aux autres technologies comme les batteries au plomb ou au nickel (Ni-Cd et Ni-MH). Seules les batteries composées de lithium métallique possèdent des propriétés similaires, mais présentent encore des risques importants concernant leur sécurité. En effet, la formation de dendrites est fréquente ce qui peut alors provoquer des courts-circuits et donc mener à une réaction exothermique forte entrainant une inflammation ou explosion. Pour éviter ce risque, des alternatives ont été proposées, et les batteries lithium-ion ont été conçues pour la première fois en 1991 par Sony [63]. Dans ces nouvelles batteries, l'électrode négative a été remplacée par du carbone graphite, qui agit en tant que composé d'insertion du lithium à bas potentiel. Depuis plus de 30 ans, de nombreuses recherches ont été menées sur les batteries lithium-ions, et des progrès significatifs ont été réalisés [63,64].

Le principe de fonctionnement des batteries Li-ion repose sur l'insertion et la désinsertion réversibles des ions lithium, qui se déroule au sein d'une structure hôte suivant des sites cristallographiques bien définis [65,66]. La conversion de l'énergie chimique en énergie électrique se produit grâce à deux réactions électrochimiques qui ont lieu au niveau des électrodes négative et positive.

En effet, lors de la décharge, les ions lithium se désinsèrent de l'anode en graphite et traversent l'électrolyte pour s'insérer dans la cathode, qui est souvent constituée des composés LiMPO<sub>4</sub> (M = Co, Mn, Fe) ou LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Mn) [67]. Ce mouvement des ions lithium est accompagné par un flux d'électrons qui quittent l'anode pour parcourir un circuit externe avant de rejoindre la cathode, créant ainsi un courant électrique utilisable. D'un point de vue électrochimique, le réducteur (carbone graphite) situé à l'anode va s'oxyder en cédant des électrons au circuit extérieur, et des ions lithium à l'électrolyte. En parallèle, une réduction se produit à l'électrode positive, qui comporte un matériau capable d'insérer des ions lithium. L'équation d'oxydo-réduction qui a lieu pendant la décharge est représentée ci-dessous, en prenant pour exemple le composé LiCoO<sub>2</sub> en tant que matériau de cathode.

$$Li_xC_6 \rightarrow C + xLi^+ + xe^-$$
 (électrode négative)  
 $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$  (électrode positive)

Pendant la charge, une source d'énergie externe applique une tension inverse qui force les ions lithium à se désinsérer de la cathode et à retourner vers l'anode, rétablissant ainsi leur état initial. Les électrons suivent le même chemin, mais en sens inverse, à travers le circuit externe. Il se produit alors les phénomènes inverses, c'est-à-dire une oxydation à la cathode et une réduction à l'anode. Ce processus d'insertion et de désinsertion est réversible et permet aux batteries lithium-ion de stocker et de libérer de l'énergie de manière efficace.

# I.4.3. Les batteries alcalines-ion : état de l'art

Parmi les différents systèmes de stockage d'énergie, les batteries alcalines-ion (AIBs) telles que les batteries lithium-ion (LIBs) ont été largement utilisées en raison de leur densité énergétique élevée, de leur efficacité de conversion et de leur longue durée de vie [63,68]. Un aperçu de différents matériaux d'électrode positive et négative pour batteries au lithium est présenté Figure I-18, où la tension des matériaux de cathode et d'anode est exprimée en fonction de leur capacité. Par ailleurs, les batteries sodium-ion (NIBs) suscitent également un intérêt croissant en raison de leurs similitudes avec les LIBs, et de l'abondance et du faible coût des réserves de sodium [69].



Figure I-18. Tension par rapport à la capacité pour des matériaux d'électrode positive et négative actuellement utilisés dans les cellules rechargeables à base de lithium [62]

Les batteries alcalines-ion utilisant la chimie d'intercalation sont actuellement la forme la plus répandue de stockage d'énergie pour les appareils électroniques portables et les véhicules électriques [70,71]. Au cours de la dernière décennie, la croissance rapide de ces marchés a provoqué une augmentation de la demande mondiale d'AIBs à haute densité énergétique. Pour répondre à cette demande, des matériaux de cathode avec une densité énergétique d'au moins 700 Wh.kg<sup>-1</sup> sont nécessaires, ainsi qu'une durée de vie, une capacité et des performances électrochimiques plus longues (Figure I-19) [72].





Parmi les matériaux polyanioniques cristallins, les phosphates de lithium vanadium (LVP) tels que les polymorphes de LiVOPO<sub>4</sub> et Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ont été proposés en raison de leur capacité théorique élevée et de leur tension de fonctionnement appropriée, ce qui se traduit par une densité énergétique élevée (plus de 730 Wh.kg<sup>-1</sup> et 900 Wh.kg<sup>-1</sup>) [75–77]. Ces matériaux cathodiques multi-électrons peuvent fournir de multiples transitions redox (V<sup>2+</sup>-V<sup>5+</sup>) dans la gamme de tension appropriée, ce qui donne des capacités théoriques de 130 mAh.g<sup>-1</sup> à 300 mAh.g<sup>-1</sup>. En principe, les équivalents sodium (NVP) ont également des performances compétitives, bien que leur étude soit encore à un niveau pionnier [74,78,79]. Pour surmonter ces limitations, une variété de méthodes de synthèse a été explorée, en se concentrant sur la réduction de la taille des grains (nano) [80] et l'ajout d'un revêtement amorphe conducteur (avec du carbone [76] ou d'autres oxydes polyanioniques [72,81]). Jusqu'à présent, aucune d'entre elles ne s'est révélée entièrement satisfaisante.

#### I.4.4. Vers de nouveaux matériaux de cathode

Les matériaux utilisés pour l'électrode positive (cathode) dans les batteries doivent répondre à plusieurs critères essentiels pour garantir une performance optimale. En 1979, Whittingham [82] propose des critères auxquels le matériau d'insertion doit répondre afin d'être un bon candidat pour être utilisé en tant que matériau de cathode. Il doit en autres :

- posséder une structure en couches ou comporter des sites de tunnel accessibles,
- avoir une structure de bande électronique accessible et une énergie de formation élevée.

Au cours des années, d'autres critères se sont rajoutés à cette liste, répondant ainsi à des problématiques plus actuelles. Les matériaux de cathode doivent avoir une haute capacité spécifique pour stocker et libérer une grande quantité d'ions, assurant ainsi une capacité énergétique élevée. La stabilité électrochimique est également cruciale pour éviter les dégradations au fil des cycles de charge et de décharge, garantissant une performance constante et une longue durée de vie de la batterie. En outre, le matériau doit permettre une bonne conductivité ionique et électronique, favorisant des réactions électrochimiques rapides et efficaces. La sécurité est un autre critère primordial, le matériau devant rester stable en cas de surchauffe, surcharge ou court-circuit, avec des matériaux comme le LiFePO<sub>4</sub> étant particulièrement prisés pour leur stabilité thermique [83]. La disponibilité et le coût des matériaux sont également importants pour permettre une production à grande échelle, avec des alternatives comme le lithium-manganèse et le lithium-fer-phosphate offrant des options plus abordables et plus abondantes. Enfin, la compatibilité environnementale des matériaux ayant un impact minimal sur l'environnement, tant en termes de production que de recyclage [84–86].

Afin d'améliorer les performances électrochimiques des AIBs actuelles, il est nécessaire de se concentrer sur des matériaux de cathode ayant une capacité spécifique élevée, une tension de fonctionnement appropriée, une excellente stabilité cyclique et une capacité de débit optimale. Au cours de la dernière décennie, un grand nombre de matériaux de cathode ont été explorés [1,63,68,69,72]. Les composés cristallins polyanioniques de formule A<sub>x</sub>Tm<sub>y</sub>MO<sub>z</sub> ou  $A_x Tm_y OMO_z$  (A = Li ou Na; Tm = métal de transition (V, Fe); M = P ou Si) présentent de nombreux avantages potentiels par rapport aux systèmes d'oxydes de métaux de transition purs [73,75,87,88]. La forte liaison covalente M-O dans les polyèdres polyanioniques donne naissance à des canaux ouverts pour la diffusion des ions Li/Na, une stabilité thermique élevée et des propriétés de sécurité supérieures ainsi que des tensions plus élevées dues aux effets inductifs. De plus, les processus redox multiélectroniques entre les sites Tm avec différents états d'oxydation permettent des capacités très élevées. Cependant, les performances électrochimiques des matériaux hôtes cristallins dépendent de facteurs qui entravent leurs performances, tels que l'orientation cristalline, la stabilité structurelle, la transition de phase, la dimension spatiale de la migration des ions, les défauts du cristal et la limitation stœchiométrique de l'insertion des ions.

# I.4.4.1. Intérêts pour le matériau vitrocéramique

Récemment, des phases vitreuses, comme 25Li<sub>2</sub>O-50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-25P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%mol), ont été indiquées comme potentiellement capables de supprimer ces obstacles [89,90]. Comparés aux électrodes cristallines, les homologues amorphes peuvent offrir des capacités améliorées et une cyclabilité à long terme sur une large fenêtre de potentiel [90,91]. De plus, le processus de préparation du verre est relativement simple et bon marché, ce qui permet de bonnes

perspectives d'industrialisation. Les verres peuvent également subir une post-cristallisation lors du traitement thermique, offrant une amélioration supplémentaire des performances via la réalisation de vitrocéramiques avec des compositions verre/cristal sur mesure et la possibilité de découvrir de nouvelles phases cristallines (métastables) à partir de la cristallisation du verre [92]. Cette approche est bien adaptée à la production de matériaux de cathode vitrocéramique pour les AIBs constituées de cristallites emprisonnées dans une matrice vitreuse, combinant les avantages des phases cristalline et amorphe (Tableau I-1) [91,93,94].

|                                | Matériau cristallin | Matériau amorphe | Matériau<br>vitrocéramique |
|--------------------------------|---------------------|------------------|----------------------------|
| Haute conductivité             | $\checkmark$        | ×                | >                          |
| Stabilité<br>structurelle      | ×                   | ~                | >                          |
| Flexibilité<br>structurelle    | ×                   | <b>&gt;</b>      | >                          |
| Limites de<br>composition      | ×                   |                  | >                          |
| Performance<br>électrochimique | <b>&gt;</b>         | ×                | >                          |
| Facilité à la<br>fabrication   | ×                   | $\checkmark$     | ~                          |

Tableau I-1. Récapitulatif des avantages et inconvénients des matériaux cristallin, amorphe et vitrocéramique pour une utilisation en tant que matériau d'électrode

La limitation actuelle des électrodes verre et vitrocéramique est la réalisation d'une conductivité ionique/électronique contrôlée, d'une stabilité structurelle/électrochimique, d'un cyclage de longue durée et des propriétés ajustées à l'interface électrolyte-électrode. Ce dernier est principalement dû à un manque de compréhension fondamentale des structures à l'échelle atomique des verres et vitrocéramiques et de leur chimie d'interface.

#### I.4.4.2. Exemples de verres et vitrocéramiques

Les verres LVP n'ont été considérés que récemment comme des matériaux cathodiques possibles. On peut citer par exemple un verre LVP ( $xLi_2O$ -(100-2x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- $xP_2O_5$  avec x = 25) démontrant une performance électrochimique remarquable avec 75 mAh.g<sup>-1</sup> [90]. En ajustant la composition du verre LVP parental, différents matériaux vitrocéramiques peuvent être obtenus avec des phases cristallines spécifiques par post-cristallisation après traitement thermique. Par exemple, avec x = 33,3, la vitrocéramique composée de cristaux de  $\beta$ -LiVOPO<sub>4</sub> peut être synthétisée [95], tandis que x = 37 conduit à LiV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) [96]. La nanocristallisation des verres LVP peut également améliorer leurs propriétés mécaniques et électrochimiques [97,98]. À ce jour, les recherches sur les verres NVP au sodium et les vitrocéramiques sont rares et seules quelques compositions de verre ont été étudiées [99,100]. Il est remarquable de constater que les systèmes contenant du TeO<sub>2</sub> et les composés  $A_2O-V_2O_5$ -TeO<sub>2</sub> (AVT) verre et vitrocéramique se sont également révélés être de bons candidats pour améliorer la conductivité électronique et la tendance hygroscopique typique des verres phosphatés [101,102]. Ces éléments de preuve soulignent le grand potentiel des matériaux alcalins AVP et AVT en verre et vitrocéramique (A = Li, Na) en raison de leur facilité de mise en œuvre et de leur flexibilité dans le choix de la composition sans affecter considérablement leur structure. Il s'agit là d'un avantage évident par rapport aux matériaux purement cristallins. Plusieurs études de recherche ont déjà été réalisées sur les matériaux verre et vitrocéramique, couvrant une large gamme de systèmes contenant TeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> [102–106].

# I.4.5. Composés cristallins

# I.4.5.1. Ternaires

Une représentation des systèmes ternaires NVT et NVP a été réalisée (Figure I-20), avec l'indication des phases cristallines répertoriées selon les fiches PDF (Powder Diffraction File) de la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). La zone bleue représente le domaine vitreux.



Figure I-20. Représentation des systèmes ternaires NVT et NVP avec indication des phases cristallines connues

Parmi toutes les phases cristallines répertoriées sur ces diagrammes ternaires, certaines d'entre elles sont intéressantes pour leurs propriétés électrochimiques. Quelques-unes d'entre elles sont décrites plus en détails ci-dessous.

# I.4.5.2. NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

La phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> peut adopter une structure cristalline en couches ou en tunnels, typiquement dans un système monoclinique avec le groupe spatial C2/m, comme illustré Figure I-21, bien que d'autres symétries puissent être observées en fonction des conditions de synthèse. Sa structure est constituée d'un réseau de polyèdres VO<sub>6</sub>, dans lesquels les atomes de vanadium sont coordonnés par des oxygènes, formant des chaînes et des tunnels interconnectés. Ces tunnels permettent d'accueillir les ions sodium (Na<sup>+</sup>), offrant ainsi des propriétés de mobilité ionique essentielles pour les applications électrochimiques.



Figure I-21. Structure de la phase cristalline  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [107]

Une des particularités de NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> réside dans la valence mixte du vanadium, qui alterne entre les états d'oxydation +4 et +5. Cette caractéristique joue un rôle crucial dans ses propriétés électroniques, facilitant les transferts de charge au sein du matériau, et contribue également à ses performances électrochimiques, notamment dans les processus d'insertion et d'extraction réversibles des ions sodium. Cette valence mixte est également associée à une conductivité électronique intrinsèque plus élevée par rapport à d'autres matériaux. Une étude récente parue en 2023 [108] montre que la présence de la phase cristalline Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a permis d'améliorer les propriétés structurelles et électriques pour un matériau composite céramique *x*Na<sub>2</sub>O·(100-*x*)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Dans le domaine des batteries sodium-ion, la structure en tunnels de NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> permet un stockage efficace des ions sodium, tout en favorisant leur diffusion réversible lors des cycles de charge et de décharge. Cela se traduit par des capacités spécifiques intéressantes, bien que la stabilité électrochimique puisse être compromise par des transitions de phase ou des dégradations structurelles après de nombreux cycles. Dans une étude menée par Seo et al. en 2016 [1], la phase cristalline  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été synthétisée et s'est révélée prometteuse pour l'intercalation et la désintercalation des ions lithium. Les tests électrochimiques ont montré que les micro-bâtonnets de  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilisés comme matériau de cathode pour les batteries lithium-ion, présentent une capacité de décharge élevée, une bonne aptitude au fonctionnement à différents régimes de courant, et une excellente stabilité cyclique. Les

capacités de décharge atteignent respectivement 297, 245, 220 et 178 mAh.g<sup>-1</sup> à des densités de courant de 0,1, 0,2, 0,5 et 1 C (Figure I-22).



Figure I-22. Courbes initiales de charge et de décharge d'une cellule de  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à différentes densités de courant [107]

La diminution de la capacité par cycle reste inférieure à 1 %, et les capacités volumétriques de décharge sont également élevées, atteignant 504 mAh.cm<sup>-3</sup> à 0,1 C et 301 mAh.cm<sup>-3</sup> à 1 C. Par ailleurs, les observations au microscope électronique à balayage effectuées pendant le cyclage révèlent une excellente réversibilité de la structure cristalline dans une plage de tensions comprise entre 1,5 et 4,0 V. Ces performances électrochimiques remarquables sont attribuées à la structure tunnelisée du réseau cristallin ainsi qu'aux pores internes générés par les défauts présents dans les micro-bâtonnets.

D'autres morphologies de structure ont été étudiées pour la phase cristalline  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Par exemple, Lu et al. ont rapporté la synthèse de nano-feuilles de  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, affichant une capacité de décharge de 258 mAh.g<sup>-1</sup> à une densité de courant de 150 mA.g<sup>-1</sup> et une rétention de capacité de 70,2 % après 50 cycles [109]. Wang et ses collaborateurs ont préparé des nano-bâtonnets de  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui ont démontré une capacité de décharge de 223,9 mAh.g<sup>-1</sup> à une densité de courant de 60 mA.g<sup>-1</sup>, avec une rétention de capacité élevée de 81,3 % après 50 cycles [110]. Par ailleurs, le groupe de Huang a synthétisé des nano-plaques de NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, lesquelles présentent une capacité de décharge de 116 mAh.g<sup>-1</sup> (vs. Na<sup>+</sup>/Na) et une rétention de capacité de 55 % après 30 cycles à une densité de courant de 50 mA.g<sup>-1</sup> [111]. Pour terminer, Hu et al. ont synthétisé des micro-fleurs de NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> et ont observé une capacité de première décharge élevée de 255 mAh.g<sup>-1</sup> (vs. Li<sup>+</sup>/Li) et de 130 mAh.g<sup>-1</sup> (vs. Na<sup>+</sup>/Na). Les rétentions de capacité atteignent 105 % et 64 % après 50 cycles dans une plage de tension de 4,0 à 1,5 V, à des densités de courant respectives de 100 mA.g<sup>-1</sup> et 50 mA.g<sup>-1</sup> [112]. Les différentes morphologies de structure énoncées de la phase cristalline  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont présentées Figure I-23.



Figure I-23. Images MEB de morphologies de structure de la phase cristalline β-NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> en nanobatônnets (a), en nano-feuilles (b) et en micro-fleurs (c) [109,112,113]

#### I.4.5.3. Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>

Dans le contexte des batteries sodium-ion, Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> se distingue par une bonne mobilité des ions sodium à travers ses tunnels structuraux. Cette mobilité permet des performances intéressantes en termes de densité d'énergie et de puissance, bien que le matériau puisse présenter certaines limitations, comme une cinétique légèrement inférieure à celle d'autres matériaux plus conducteurs. Néanmoins, sa stabilité à long terme et sa capacité à résister à des variations de volume lors de l'insertion et de l'extraction des ions sodium en font un candidat prometteur pour des applications exigeantes.

La phase cristalline Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> cristallise généralement dans un système monoclinique (Figure I-24). Le réseau structurel est constitué de tétraèdres PO<sub>4</sub>, de pyramides carrées VO<sub>5</sub> et d'octaèdres VO<sub>6</sub> déformés. Chaque pyramide carrée VO<sub>5</sub> est reliée à deux tétraèdres PO<sub>4</sub>, formant des couches dans le plan *bc*. Chacune de ces couches est connectée à des chaînes d'octaèdres VO<sub>6</sub> partageant leurs sommets et s'étendant le long de l'axe [001]. Cette disposition aboutit à la formation de tunnels adaptés pour accueillir les ions Na<sup>+</sup>. Ces caractéristiques confèrent à Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> des propriétés électrochimiques intéressantes, notamment une bonne capacité de cyclage et une stabilité structurelle raisonnable.



Figure I-24. Représentation d'une unité structurale de la phase cristalline Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (incliné selon l'axe a à gauche et l'axe c à droite) [114]

Le vanadium dans Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> présente une valence mixte (+4 et +5), un aspect crucial pour les transferts de charge et la conductivité électronique intrinsèque du matériau. Cette valence mixte facilite les réactions redox nécessaires aux cycles de charge et de décharge des batteries sodium-ion. Par ailleurs, la présence de phosphates (PO<sub>4</sub>) apporte une stabilité

chimique et thermique supplémentaire, réduisant les risques de dégradations structurelles ou de transitions de phase lors des cycles électrochimiques prolongés.

Reddy et al. ont publié une étude sur les propriétés structurelles et électrochimiques de la phase cristalline  $Na_2V_3P_2O_{13}$  [114]. La Figure I-25a montre les courbes de charge et de décharge de la cellule  $Na_2V_3P_2O_{13}/Na$  obtenues à C/15 dans la fenêtre de tension de 2,0–4,3 V.



Figure I-25. (a) Courbes de décharge et de charge de Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> pour les dix premiers cycles, (b) comportement en cyclage de l'électrode correspondante [114]

Lors des cycles effectués, les cellules  $Na_2V_3P_2O_{13}/Na$  démontrent une excellente stabilité cyclique. Une capacité réversible de 107 mAh.g<sup>-1</sup> a été maintenue même après 25 cycles (Figure I-25b). De plus, les cellules présentent une bonne capacité en régime de courant. Une capacité réversible de 78 mAh.g<sup>-1</sup> a été obtenue à un régime de C/5, et de 45 mAh.g<sup>-1</sup> à un régime de 1C.

En résumé, Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> combine les avantages d'une structure robuste, une valence mixte de vanadium et une stabilité thermique et chimique grâce à ses groupes phosphates, ce qui le positionne comme un matériau prometteur pour les batteries sodium-ion. Des travaux supplémentaires sont toutefois nécessaires pour optimiser ses performances électrochimiques, notamment en améliorant sa conductivité ionique et en réduisant les pertes de capacité au fil des cycles, afin d'en maximiser l'efficacité dans des applications de stockage d'énergie de nouvelle génération.

# I.4.5.4. NaVO<sub>3</sub>

La phase cristalline NaVO<sub>3</sub> cristallise dans un système orthorhombique ou monoclinique en fonction des conditions de synthèse. La structure de NaVO<sub>3</sub> est formée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres VO<sub>4</sub> connectés, avec les ions sodium (Na<sup>+</sup>) logés dans les espaces interstitiels. Ce réseau confère au matériau une certaine stabilité structurelle et une capacité à accueillir les ions sodium dans ses canaux.

NaVO<sub>3</sub> existe sous deux formes polymorphes : une phase monoclinique (*Cc*), constituée de canaux alternés d'octaèdres de sodium et de tétraèdres VO<sub>4</sub> (Figure I-26) [115], et une phase orthorhombique (*Pnma*), composée de chaînes doubles infinies de métavanadate parallèles à l'axe *b*, maintenues ensemble par des ions sodium.



Figure I-26. Représentation schématique de la structure de la phase cristalline NaVO<sub>3</sub> sous sa forme monoclinique (a) et orthorhombique (b) [115]

Le vanadium dans NaVO<sub>3</sub> est présent à l'état d'oxydation +5, ce qui favorise des propriétés redox adaptées aux applications électrochimiques. Le potentiel redox élevé du vanadium  $(V^{5+}/V^{4+})$  permet des échanges efficaces d'électrons, ce qui est essentiel pour les réactions d'insertion et d'extraction des ions sodium lors des cycles de charge et de décharge.

Chen et al. ont publié une étude sur les propriétés structurelles et électrochimiques de la phase cristalline NaVO<sub>3</sub> [116]. La Figure I-27a montre la performance du taux testé à différentes densités de courant, tandis que le profil de cyclage correspondant est présenté dans la Figure I-27b.



Figure I-27. (a) Performance de la phase cristalline NaVO<sub>3</sub> à différentes densités de courant avec (b) le profil de cycle correspondant [116]

Ce matériau est capable de fournir une capacité de 224,8 mAh.g<sup>-1</sup> à une densité de courant de 150 mA.g<sup>-1</sup>, ainsi qu'une excellente aptitude aux régimes de courant élevés, atteignant 85 mA.g<sup>-1</sup> même à une densité de courant élevée de 3 A.g<sup>-1</sup>. De plus, une rétention de capacité remarquable de 77 % est obtenue après 1000 cycles. Par ailleurs, les caractérisations *ex situ* confirment que les excellentes performances électrochimiques de NaVO<sub>3</sub> sont dues à sa stabilité structurelle et à sa réversibilité électrochimique exceptionnelles lors des cyclages à long terme.

Une autre étude de Ali et al. montre que la phase NaVO<sub>3</sub> présente une capacité spécifique élevée de 196 mAh.g<sup>-1</sup> lors du premier cycle et conserve une capacité de 125 mAh.g<sup>-1</sup> au 80<sup>e</sup>

cycle, avec une efficacité coulombienne supérieure à 99 %, témoignant d'une grande réversibilité [117]. En outre, Su et al. présentent le matériau NaVO<sub>3</sub> monoclinique et montrent qu'il délivre une capacité spécifique remarquable de 245 mAh.g<sup>-1</sup> dans une plage de tension de 1,2 à 4,7 V [118]. De plus, le réseau stable en tétraèdres VO<sub>4</sub> permet également au matériau d'offrir d'excellentes performances en termes de régime et de cyclage, avec une capacité de 164 mAh.g<sup>-1</sup> (utilisation de 67 %) à une densité de courant de 1000 mA.g<sup>-1</sup> (environ 5C) et une rétention de capacité de 90 % après 50 cycles.

Dans le contexte des batteries sodium-ion, NaVO<sub>3</sub> se distingue par sa capacité à insérer et extraire les ions sodium de manière réversible, bien que sa capacité spécifique soit inférieure à celle de certains matériaux concurrents comme les oxydes ou les phosphates de vanadium plus complexes. Néanmoins, il offre une bonne stabilité chimique ce qui le rend adapté aux cycles prolongés.

#### I.4.5.5. Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

La phase cristalline Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> appartient à la famille des phosphates NASICON (Sodium Super Ionic Conductor), caractérisés par une structure tridimensionnelle ouverte qui facilite la mobilité ionique. Le composé cristallin Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> adopte donc une structure NASICON avec un groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , comme illustré Figure I-28. Chaque sommet des octaèdres VO<sub>6</sub> est partagé avec trois tétraèdres PO<sub>4</sub>. Un ion Na<sup>+</sup> occupe le site M1(6b), tandis que les deux autres se trouvent dans le site M2(18e) des sites interstitiels [119]. Les octaèdres VO<sub>6</sub> et les tétraèdres PO<sub>4</sub> forment ensemble un réseau tridimensionnel hautement covalent. Le canal entre deux tétraèdres PO<sub>4</sub>, combiné aux vides entre un tétraèdre PO<sub>4</sub> et un octaèdre VO<sub>6</sub>, ainsi qu'un chemin incurvé, constitue un site potentiel pour la diffusion des ions sodium, favorisant un transport tridimensionnel efficace [120].



Figure I-28. Représentation de la structure cristalline Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [120]

La phase cristalline Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a été largement étudiée dans la littérature pour ses propriétés électrochimiques intéressantes pour en faire un matériau de cathode. Elle offre une capacité théorique de 117,6 mAh.g<sup>-1</sup> grâce au couple redox V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> (3,37 V vs. Na<sup>+</sup>/Na) (Figure I-29), ce qui correspond à une densité énergétique théorique d'environ 396 Wh.kg<sup>-1</sup> [121–123].



Figure I-29. (a) Profils de charge/décharge de Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> à un taux de C/5 dans une plage de tension de 2,5 à 3,8 V vs. Na<sup>+</sup>/Na. (b) Performance de cyclage à un taux de 1C. [123]

En outre, sa stabilité thermique et chimique le rend adapté à des environnements de fonctionnement exigeants. Cependant, comme de nombreux autres matériaux phosphatés, sa conductivité électronique intrinsèque est faible, nécessitant souvent l'ajout de carbone conducteur ou l'application de traitements de surface pour améliorer ses performances.

Par ailleurs, des études récentes s'intéressent également aux phases intermédiaires  $Na_2V_2(PO_4)_3$  [124,125] et  $Na_4V_2(PO_4)_3$  [126,127] qui suscitent un intérêt particulier en tant que matériaux de cathode.

En résumé,  $Na_3V_2(PO_4)_3$  se distingue par sa structure NASICON, combinant une excellente mobilité ionique, une stabilité électrochimique et une compatibilité avec les applications à grande échelle. Bien que des défis subsistent, tels que l'amélioration de sa conductivité électronique, ce matériau constitue une alternative prometteuse aux matériaux de cathode traditionnels, en particulier dans le contexte de batteries sodium-ion nécessitant des performances fiables et une longue durée de vie.

#### I.4.6. Choix des systèmes d'étude NVT et NVP

L'étude des systèmes ternaires NVT et NVP est imposée dans l'ANR AMSES. La sélection de matériaux verre et vitrocéramique basés sur ces systèmes est motivée par les performances reconnues des systèmes parentaux à base de Li comme matériaux de cathode, peu explorées pour les systèmes à base de Na. L'intérêt pour les matériaux à base de Na est également motivé par la grande abondance et le faible coût des réserves de Na par rapport au Li rare. Cependant, le manque actuel d'informations sur les systèmes à base de verre NVP et NVT (à la fois pour les verres et pour les vitrocéramiques) empêche toute conception appropriée de matériaux de cathode à hautes performances pour cette classe de composés. Les NVP et NVT sont des matériaux plutôt abondants dans la nature et rentables, avec un impact environnemental relativement faible. Peu de systèmes de verre tels que V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou MoO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont attiré l'attention pour leur potentiel en tant que matériaux d'électrode de cathode [128,129]. L'ajout de Li<sub>2</sub>O ou Na<sub>2</sub>O déclenche une conductivité mixte ionique/électronique [130–132].

#### I.4.6.1. Premiers résultats sur des verres et vitrocéramiques analogues

Des verres de compositions différentes, Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>, ont déjà été synthétisés à l'IRCER et avec des expériences de cristallisation partielle des verres parents. La morphologie du verre dans xLi<sub>2</sub>O-(100-2x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-xV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente des régions prédominantes ioniques ou électroniques en fonction de la teneur en Li<sub>2</sub>O, ce qui en fait un bon candidat pour les matériaux de cathode en ajustant simplement la composition. La composition de verre spécifique 25Li<sub>2</sub>O-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-25V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) présente une conduction mixte ionique/électronique et une capacité de 75 mAh.g<sup>-1</sup> [90]. Ces études sur les verres à base de Li<sub>2</sub>O ou de Na<sub>2</sub>O ont été étendues à la vitrocéramique correspondante, et un effet bénéfique des nanocristaux ( $V_2O_5$ ou phases métastables) sur la conductivité a été rapporté [133-135]. La cristallisation de verres tels que 90V2O5-10P2O5 ou 15Li2O-70P2O5-15V2O5 conduit à la présence de nanocristaux de  $V_2O_5$  (20-30 nm) dans le verre, une augmentation d'un ordre de grandeur de la conductivité électronique par rapport au verre parent jusqu'à des valeurs de 10<sup>-1</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 300 °C, une capacité élevée (140 mAh.g<sup>-1</sup> pour la vitrocéramique avec un revêtement de carbone), et une bonne stabilité au cyclage [94,133,134]. Il est à noter que les systèmes Li<sub>2</sub>O (ou Na<sub>2</sub>O)-TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été peu étudiés jusqu'à présent [132]. Ces résultats sont prometteurs pour l'étude des systèmes NVT et NVP de cette thèse.

# II.1. Synthèse des verres

# II.1.1. Compositions du système Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>

La synthèse des verres est réalisée avec les précurseurs suivants : le carbonate de sodium  $(Na_2CO_3)$  de Strem Chemicals avec une pureté de 99,5 %, le pentoxyde de vanadium  $(V_2O_5)$ de Strem Chemicals avec une pureté de 99.5 %, et le dioxyde de tellure (TeO<sub>2</sub>) de Todini avec une pureté de 99,9 %. Ces poudres sont pesées au milligramme près en quantité appropriée selon la composition réalisée. L'ensemble est broyé et mélangé dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon pendant une dizaine de minutes, puis introduit dans un creuset en platine et placé dans un four électrique Nabertherm. La température est augmentée progressivement à une vitesse de 5 °C par minute, de la température ambiante jusqu'à 900 °C. Pendant cette montée en température, le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se décompose en Na<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, selon l'équation Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>. Ce processus engendre un dégazage significatif, proportionnel à la quantité de carbonate de sodium utilisée. Si la réaction se déroule trop rapidement, des projections ou débordements de matière peuvent survenir, d'où une augmentation lente de la température de 5 °C/min. Le mélange en fusion est ensuite gardé pendant 1 h à la température cible de 900 °C, avec une agitation manuelle du creuset toutes les 15 min afin de favoriser une bonne homogénéisation du liquide. Pour finir, le liquide en fusion est coulé à température ambiante entre deux plaques en acier inoxydable afin d'effectuer une trempe thermique, méthode dite par « quenching ».

#### II.1.2. Compositions du système Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La synthèse des verres est réalisée avec les précurseurs suivants : le carbonate de sodium  $(Na_2CO_3)$  de Strem Chemicals avec une pureté de 99,5 %, le pentoxyde de vanadium  $(V_2O_5)$ de Strem Chemicals avec une pureté de 99,5 %, et le phosphate de diammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) de Sigma-Aldrich avec une pureté de 98 %. Pour la fabrication des verres, chacun des précurseurs est pesé au milligramme près en quantité appropriée selon la composition donnée. L'ensemble est broyé et mélangé dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon pendant une dizaine de minutes, puis introduit dans un creuset en platine et placé dans un four électrique. Un premier traitement thermique à 300 °C pendant 2 h est requis afin de décomposer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> selon les équations suivantes : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> et 2((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)  $\rightarrow$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 4NH<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Ces deux réactions engendrent des dégazages très importants, surtout pour le phosphate de diammonium. Suite à ce premier traitement thermique, un matériau très poreux en forme de soufflé est obtenu (Figure II-1b). La matière est récupérée et broyée dans un mortier, puis remise au four. La température est augmentée progressivement à une vitesse de 5 °C par minute, de 300 °C jusqu'à 900 °C. Le mélange en fusion est ensuite gardé pendant 1 h à la température cible de 900 °C, avec une agitation manuelle du creuset toutes les 15 min afin de favoriser une bonne homogénéisation du liquide. Pour finir, le creuset platine contenant le verre en fusion est immergé dans de l'eau froide afin d'effectuer la trempe thermique. Une représentation schématique du traitement thermique est présentée Figure II-1a. Par ailleurs, la méthode par guenching n'est pas applicable pour les verres de ce système, car la grande majorité des compositions de verre sont trop visqueuses. Il en résulte que le verre ne coule pas suffisamment vite du creuset, et se fige à l'intérieur de celui-ci ne permettant pas la trempe thermique nécessaire pour obtenir un verre.



Figure II-1. (a) Profil du traitement thermique de fusion utilisé et (b) photo du matériau intermédiaire obtenu après le premier palier à 300 °C

# II.2. Elaboration des poudres

Une fois la synthèse des verres effectuée, il est nécessaire de les broyer afin de pouvoir obtenir des vitrocéramiques par la technique SPS. Pour cela, différentes méthodes de broyage sont employées.

# II.2.1. Broyage au mortier

Les verres synthétisés nécessitent, après leur obtention, un broyage plus ou moins intensif selon l'application envisagée. Par exemple, les verres obtenus par fusion et trempe thermique se présentent sous forme massive, c'est-à-dire sous forme d'éclats bruts. La méthode la plus simple consiste à broyer le verre dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon. La taille des particules obtenues dépend de la force appliquée, de la durée du broyage et de la technique utilisée (percussion, friction, etc.). Ces paramètres varient donc selon l'opérateur, qui doit reproduire de manière la plus uniforme possible sa méthode de broyage pour obtenir des poudres de verre à granulométrie similaire.

Cette technique de broyage est la plus utilisée dans cette étude, notamment pour des caractérisations ultérieures comme la diffraction des rayons X (DRX) ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Elle est également efficace pour de petites quantités de verre à broyer (moins de 10 g). Pour des quantités plus importantes, il est préférable d'utiliser un appareil dédié comme un broyeur planétaire, qui permet un gain de temps et une meilleure qualité de broyage une fois les paramètres définis.

# II.2.2. Broyage au broyeur planétaire

L'utilisation d'un broyeur planétaire permet de gagner en efficacité, principalement dans le cas où une quantité importante de verre doit être broyée. Ce type de broyeur se compose de bols de broyage qui tournent autour de leur propre axe, tout en effectuant des mouvements planétaires autour du centre du bol. Ces mouvements simultanés permettent un broyage intensif des échantillons en utilisant des billes de broyage généralement en céramique ou en acier inoxydable. Le broyeur planétaire permet de produire des résultats homogènes et fins en peu de temps. Dans cette étude, le broyeur planétaire Pulverisette 7 de la marque Fritsch est utilisé. Il se comporte d'une jarre de broyage et d'une jarre contre-poids. Le broyeur ainsi que la jarre utilisés sont présentés Figure II-2 avec une représentation schématique du montage. Dans le cas où un solvant doit être utilisé, l'utilisation d'éthanol n'est pas recommandée puisque sous l'effet de la chaleur générée par le broyage, une surpression peut s'installer à l'intérieur de la jarre et entrainer une explosion. L'eau est le meilleur solvant à employer car son point d'ébullition est élevé, ce qui permet son utilisation en toute sécurité. Par ailleurs, le broyeur ne possède pas de capteur de température, donc un contrôle manuel fréquent de la température de la jarre doit être effectué.



Figure II-2. Images du broyeur planétaire Pulverisette 7 et de la jarre de broyage associée, avec un schéma du montage de broyage

La jarre de broyage est en oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> et possède un volume de 80 mL. Les billes de broyage sont également en ZrO<sub>2</sub> et possèdent un diamètre de 10 mm. Cette taille de bille permet théoriquement d'obtenir une poudre de verre broyée d'une granulométrie minimale de 10 µm. Une répartition volumique égale entre les billes de broyage, la matière à broyer et le solvant est préconisée pour réaliser un broyage efficace. Pour chaque broyage, 25 billes sont utilisées. Ce nombre est celui recommandé par le fournisseur dans le cas d'un diamètre de 10 mm des billes et l'utilisation de la jarre de 80 mL. La jarre de broyage est ensuite remplie dans l'ordre suivant : billes de broyage, matière à broyer et solvant si nécessaire. La vitesse de rotation (jusqu'à 1100 tours/min), le temps de broyage et le nombre de cycle varient en fonction du verre broyé, plus ou moins tendre selon sa composition. Cependant, les verres de cette étude sont peu durs donc le broyage en est facilité.

# II.2.3. Broyeur à billes haute énergie Emax

Ce broyeur à billes haute énergie Emax de la marque Retsch est un appareil de laboratoire. Il est utilisé dans beaucoup de domaines de l'industrie et de la recherche car il allie rapidité, finesse et reproductibilité des broyages. Il broie et mélange des matériaux tendres, mi-durs à particulièrement durs, cassants et fibreux. Le verre et même la céramique peuvent être broyés facilement et rapidement. Il est également possible de procéder à des broyages à sec et à des broyages humidifiés.

Son principe de fonctionnement repose sur la combinaison du concassage par impact à haute fréquence, du frottement intensif et des mouvements de bol circulaires. Cette combinaison est rendue possible grâce à la forme ovale et le mouvement des bols de broyage. Il est possible d'atteindre des vitesses de broyage élevées (jusqu'à 2000 tours/min) grâce au système de refroidissement présent dans l'appareil.

Les fixations des bols de broyage sont fixées respectivement sur deux disques, qui tournent dans le même sens et font ainsi bouger les bols de broyage sur une orbite circulaire. L'interaction de la géométrie de bol et le mouvement mécanique génèrent une forte friction entre les billes de broyage, l'échantillon et les parois des bols, ainsi qu'une accélération élevée, qui fait que les billes de broyage rencontrent l'échantillon avec un fort impact aux arrondis des

bols. Il en résulte un mélange des particules avec une finesse finale élevée et une répartition étroite des tailles de particules.



Figure II-3. Images du broyeur haute énergie Emax et de la jarre de broyage associée

Dans cette étude, le broyeur à billes haute énergie Emax est utilisé pour réduire la granulométrie des poudres jusqu'au nanomètre. Deux jarres revêtues de zircone yttriée sont utilisées simultanément : la première sert de contre-poids et possède un volume de 125 mL, la seconde va accueillir la matière à broyer et possède une contenance plus petite de 50 mL. Le broyeur haute énergie Emax et la jarre de broyage utilisés sont présentés Figure II-3.

# II.2.4. Broyeur de laboratoire MicroCeram

Le broyeur de laboratoire MicroCeram de NETZSCH, appartenant aux MiniSeries et MicroSeries, est conçu pour le broyage par voie humide, donnant des résultats de tailles de particules à l'échelle nanométrique. Il permet un broyage précis et sans contamination, idéal pour de petites quantités et donc adapté pour la recherche et le développement. Les billes de broyage utilisées possèdent un diamètre de 100 µm, ce qui permet d'obtenir une granulométrie de poudre très faible d'environ 100 nm.

# II.2.5. Contrôle de la granulométrie par tamisage

Dans certains cas, il est nécessaire d'obtenir une granulométrie contrôlée pour de petites quantités de poudre. Ce type de broyage doit être effectué manuellement, car les appareils de broyage nécessitent une quantité minimale de matière à broyer, souvent supérieure à la quantité disponible. La procédure consiste à alterner entre le broyage et le tamisage : la poudre est broyée pendant environ 15 secondes, puis tamisée, et le processus est répété jusqu'à ce qu'il ne reste plus de matière à broyer et que toute la poudre ait une granulométrie inférieure à celle de la maille du tamis. Cette méthode permet d'éviter l'obtention d'une poudre broyée trop finement. Elle permet d'obtenir une population de grains de granulométrie proche à la taille de la maille du tamis, tout en évitant de broyer la poudre excessivement.

# II.2.6. Mesure et suivi de la granulométrie

Les mesures et suivis de granulométrie sont réalisés à l'aide de l'appareil Analyzer LA-950 de la marque Horiba. La technique employée est la diffusion dynamique de la lumière (en anglais, Dynamic Light Scattering ou DLS) qui utilise le faisceau d'un laser pour mesurer la taille des

particules. Il peut analyser des tailles de particule de 10 nm à 3 mm, avec une haute précision de  $\pm$  0,6 %.

Dans cette étude, les mesures sont réalisées en voie liquide dans de l'eau. Pour les tailles de particules fines (< 10 µm), les analyses sont effectuées via la théorie de Mie en renseignant l'indice de réfraction du verre. Sinon, les mesures sont faites par la méthode de Fraunhofer Kernel.

# II.3. Méthodes de caractérisation

# II.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses thermiques de calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry, ou DSC) sont réalisées à l'aide de l'appareil TA Instruments AQ20. Ces analyses permettent de déterminer les températures caractéristiques des verres (température de transition vitreuse  $T_g$  et température de cristallisation  $T_c$ ) qui sont propres à chaque composition de verre. Les analyses sont effectuées entre 40 °C et 550 °C, avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min, sur une masse de verre comprise entre 5 et 10 mg. Les mesures sont réalisées à la fois sur le massif et la poudre de chaque composition de verre, afin de connaitre le mécanisme de cristallisation (volumique si les deux courbes se superposent, ou préférentielle de surface dans les autres cas).

# II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique analytique utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux, permettant ainsi d'évaluer la nature cristalline ou amorphe d'échantillons. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les atomes dans un cristal, produisant un motif de diffraction spécifique qui peut être mesuré. En analysant ces motifs, il est possible de déterminer la distance entre les plans atomiques du cristal, d'identifier les phases présentes, et de déduire des informations sur la structure cristalline et la taille des cristallites.

Dans cette étude, les analyses DRX sont réalisées à l'aide du diffractomètre D8 Advance Bruker, muni d'un tube en cuivre ( $\lambda_{Cu}$  = 1,5406 Å). Il s'agit d'un montage Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ : échantillon fixe) équipé de fentes de divergence et d'un couteau motorisé, ainsi que d'un détecteur avec discrimination en énergie. Les échantillons analysés peuvent se présenter sous leur forme massive ou pulvérulente. L'analyse typique utilisée pour cette étude est effectuée avec un pas d'environ 0,0175°/s, couvrant une plage de 10° à 70° en 2 $\theta$ .

La mesure structurale de la phase (V) sur un monocristal est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker Venture à géométrie Kappa, équipé d'un détecteur Photon III CMOS, d'optiques Helios MX et utilisant la radiation GaK $\alpha$  (1,34139 Å).

# II.3.3. Diffraction des Rayons X à Température Variable (VT-XRD)

L'analyse de Diffraction des Rayons X à Température Variable (VT-XRD) est une technique utilisée pour examiner les modifications structurelles des matériaux en fonction de la température. En faisant varier la température de l'échantillon pendant l'acquisition des données de diffraction, il est possible d'observer des transitions de phase, des changements de paramètres de réseau, et des expansions ou contractions thermiques des cristaux. Les mesures sont réalisées à l'aide du diffractomètre Empyrean DY-2519. Les spectres de diffraction ont été obtenus à partir de poudres de verre broyé et tamisé à 63 µm, dans la plage

de 2θ de 10 à 80°, entre 25 °C et 450 °C. Le profil thermique de montée en température par palier utilisé pour chaque composition est présenté Figure II-4.



Figure II-4. Représentation du profil thermique de montée en température par palier utilisé pour chaque composition de verre

Une première acquisition est faite à température ambiante (25 °C) sur la poudre de verre. Ensuite, une montée en température est réalisée jusqu'à une température donnée. Un maintien de 5 min est effectué avant une acquisition DRX de 30 min pour chaque palier. Pour finir, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante afin de procéder à une dernière acquisition. Au final, seules les températures de début et de fin de palier changent selon les compositions de verre analysées.

# II.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un instrument permettant d'observer la surface des échantillons à très haute résolution, souvent jusqu'à l'échelle nanométrique. Il fonctionne en balayant la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Les interactions entre les électrons et la matière génèrent divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X) qui sont détectés et analysés pour produire une image détaillée de la topographie et de la composition chimique de la surface. Le MEB permet donc d'examiner la morphologie des surfaces, identifier les phases présentes, et caractériser des structures très fines.

Les microscopes utilisés sont le MEB JEOL IT300LV et le MEB-Env Quanta 450. Les échantillons analysés sont principalement de forme massive, mais aussi sous forme de poudre. Avant d'être analysés, les échantillons massifs sont polis sur une seule face en utilisant des disques de polissage SiC avec une finition de grain progressive de P1200 à P4000. Pour finir, une solution d'alumine 1 µm est utilisée afin d'obtenir un polissage miroir.

Un revêtement en platine d'une dizaine de nanomètres est ensuite appliqué par pulvérisation cathodique.

Le Microscope Électronique à Balayage couplé à la Spectroscopie à Dispersion d'Énergie des Rayons X (MEB-EDS) est une technique qui combine l'imagerie à haute résolution du MEB avec l'analyse chimique qualitative et quantitative de l'EDS. Lorsque le faisce au d'électrons du MEB interagit avec l'échantillon, il émet des rayons X caractéristiques des éléments présents. Le détecteur EDS capte ces rayons et détermine la composition élémentaire des zones observées. Cette méthode permet d'obtenir non seulement des images détaillées de la morphologie de l'échantillon, mais aussi des informations sur la répartition et la concentration des éléments à l'échelle microscopique. Elle permet d'identifier la répartition atomique via des cartographies chimiques.

# II.3.5. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est utilisée pour observer la structure interne des matériaux à une échelle atomique. Contrairement au MEB, où le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, dans le MET, un faisceau d'électrons traverse un échantillon extrêmement mince (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur). Les électrons qui passent à travers l'échantillon sont projetés sur un détecteur, produisant une image qui révèle des détails structurels très fins. Ce type de microscopie nécessite une préparation d'échantillon sous forme d'une lame mince découpée à l'aide d'un MEB-FIB (Focused Ion Beam), ici le Crossbeam 550 de ZEISS.

Les observations sont réalisées à l'aide du microscope JEOL ARM 200 Cold FEG (80 kV). Différents modes d'imagerie sont utilisés, couplés à un système de spectroscopie de rayons X. Le STEM combine le balayage du faisceau d'électrons avec la transmission à travers l'échantillon. Il existe plusieurs modes de STEM :

- Le mode Bright Field où l'image est formée à partir des électrons qui passent directement à travers l'échantillon sans être fortement déviés. Les zones de l'échantillon qui absorbent ou diffusent plus d'électrons apparaissent plus sombres, tandis que les zones qui laissent passer les électrons apparaissent plus claires. Ce mode est souvent utilisé pour observer les contrastes de masse ou d'épaisseur dans un échantillon.
- Le mode Dark Field où seuls les électrons diffusés à des angles élevés sont utilisés pour former l'image, tandis que les électrons non déviés sont bloqués. Contrairement au Bright Field, les zones où les électrons sont fortement diffusés apparaissent brillantes sur un fond sombre. Il permet de mettre en évidence des défauts cristallins ou des inclusions spécifiques dans un matériau.
- Le mode HAADF (High-Angle Annular Dark Field) qui permet de produire des images à haute résolution, particulièrement sensibles au contraste de masse atomique. Dans ce mode, seuls les électrons diffusés à grands angles lors de leur interaction avec l'échantillon sont collectés par un détecteur annulaire. L'intensité des signaux HAADF dépend fortement de la masse atomique des atomes présents dans l'échantillon, les éléments plus lourds apparaissant plus brillants que les éléments légers.

Des clichés de diffraction (SAED) sont également réalisés pour obtenir des informations sur la structure cristalline du matériau. Dans cette méthode, un faisceau d'électrons est focalisé sur une petite région spécifique de l'échantillon, et les électrons diffusés par les atomes forment un motif de diffraction. Ce motif, composé de points ou d'anneaux, reflète l'organisation

cristalline du matériau. Les distances depuis le centre du cliché sont caractéristiques de chaque structure.

# II.3.6. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une technique analytique utilisée pour caractériser les propriétés électrochimiques d'un matériau ou d'un système. Elle consiste à appliquer une petite perturbation sinusoïdale en tension ou en courant à un système électrochimique, sur une gamme de fréquences, et à mesurer la réponse en courant ou en tension en retour. La SIE permet de déterminer la résistance, la capacité, et les processus de transfert de charge dans les matériaux ou aux interfaces électrode-électrolyte. Les mesures d'impédance électrochimique sont ensuite utilisées pour construire un diagramme appelé diagramme de Nyquist ou diagramme d'impédance, qui représente l'impédance complexe sous forme de points dans un plan complexe. Ce diagramme permet d'analyser la résistance, la capacité et d'autres paramètres électrochimiques du système étudié.

Dans cette étude, la conductivité des verres et vitrocéramiques est déterminée à l'aide d'un Solartron 1260, sur une gamme de fréquences allant de 5 MHz à 1 Hz, et avec une amplitude de tension de 3 V. Les mesures d'impédance sont effectuées lors d'une étape de chauffage, de 20 °C jusqu'à environ 20 °C en dessous de la température de transition vitreuse. La conductivité électronique (S/cm) est calculée à l'aide de l'équation  $\sigma = L/(R.S)$ , où L est l'épaisseur de la pastille (cm), R est la résistance totale ( $\Omega$ ), et S est la surface de la pastille (cm<sup>2</sup>). L'énergie d'activation est obtenue à partir des courbes d'Arrhenius de la conductivité électrique.

# II.3.7. Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)

La Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface utilisée pour étudier la composition chimique des matériaux. Elle fonctionne en irradiant un échantillon avec des rayons X, ce qui provoque l'émission d'électrons de la surface du matériau. En mesurant l'énergie cinétique de ces électrons éjectés, il est possible de déterminer l'énergie de liaison des électrons dans les atomes et, ainsi, identifier les éléments présents, leur état chimique, et leur environnement électronique. Le XPS permet donc d'analyser les couches superficielles de quelques nanomètres d'épaisseur.

Dans cette étude, les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD, en utilisant une source monochromatique AI K alpha (12 mA, 15 kV). La fonction de travail de l'instrument est calibrée pour donner une énergie de liaison de 84,0 eV pour l'or métallique Au 4f 5/2. La dispersion est ajustée pour obtenir une énergie de liaison de 932,6 eV pour le cuivre métallique Cu 2p 3/2. Le système de neutralisation de charge de Kratos est utilisé pour chaque analyse, et complété afin de fixer le signal V 2p 3/2 (V<sup>5+</sup>) à 517,2 eV. La pression dans la chambre d'analyse est d'environ 5,10<sup>9</sup> Torr. Les spectres de relevé sont obtenus sur une zone d'analyse d'environ 700x300 µm avec une résolution de 160 eV (Pass Energy). Les spectres à haute résolution sont obtenus sur la même zone d'analyse avec une résolution de 20 eV (Pass Energy). Les spectres sont analysés à l'aide du logiciel CasaXPS (version 2.3.25), avec des courbes mélangeant généralement 70 % gaussienne et 30 % lorentzienne, et le mode Shirley pour la soustraction du fond électronique inélastique.

#### II.3.8. Mesure de densité

#### II.3.8.1. Pycnomètre à hélium

Les mesures de densité sont réalisées à l'aide d'un pycnomètre à hélium de Micromeritics (AccuPyc II 1340) dans une cellule de 1 cm<sup>3</sup>. Les analyses sont faites sur de la poudre de verre broyée au mortier. L'approximation est de plus ou moins 0,0010 g/cm<sup>3</sup>.

#### II.3.8.2. Poussée d'Archimède

Des mesures de densité sont également effectuées par poussée d'Archimède. Cette technique permet de déterminer la densité d'un solide en mesurant son poids dans l'air, puis son poids lorsqu'il est immergé dans un liquide (ici de l'éthanol absolu de masse volumique égale à 0,7884 g/cm<sup>3</sup> à 21 °C). Selon le principe d'Archimède, un corps immergé dans un fluide subit une poussée vers le haut égale au poids du fluide déplacé. La différence entre le poids dans l'air et le poids dans le liquide permet de calculer le volume de l'objet, et donc sa densité, en divisant sa masse par ce volume.

En comparant les valeurs de densité obtenues via ces deux méthodes, il est possible d'évaluer le taux de porosité des pastilles de verre obtenues via SPS.

# II.3.9. Fonction de Distribution de Paires atomiques (PDF)

La Fonction de Distribution de Paires atomiques (PDF) est une mesure statistique utilisée pour caractériser la distribution spatiale des distances interatomiques dans les matériaux. Cette fonction permet de déterminer la probabilité de trouver deux atomes à une distance spécifique l'un de l'autre à l'intérieur d'un matériau, permettant ainsi d'obtenir des informations sur la structure atomique locale. En cristallographie et dans l'étude des matériaux amorphes, la PDF est essentielle pour décrire l'ordre à courte portée et pour identifier les motifs de distribution atomique dans des environnements désordonnés ou partiellement ordonnés. Expérimentalement, la PDF est souvent mesurée à l'aide de techniques comme la diffusion des rayons X, des neutrons ou des électrons, permettant de sonder la distribution des distances interatomiques et d'en déduire la structure locale du matériau.

Dans cette étude, les fonctions de distribution des paires atomiques G(r) des échantillons sont obtenues par diffusion totale des rayons X. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec une installation de laboratoire dédiée basée sur un diffractomètre avancé Bruker D8 équipé d'un tube scellé en argent ( $\lambda = 0.559422$  Å) et d'un détecteur LynxEye XE-T rapide. Cette configuration est modifiée pour maximiser les intensités collectées, minimiser les signaux parasites provenant de l'environnement vide et obtenir de bonnes statistiques de comptage jusqu'à une grande longueur de vecteur de diffusion de 21.8 Å<sup>-1</sup>. Pour chaque échantillon, une petite quantité de poudre (environ vingt milligrammes) est placée dans un capillaire en verre borosilicaté à paroi mince (0,01 mm) d'un diamètre suffisamment petit (environ 0,7 mm) pour limiter les effets d'absorption. Les valeurs µR (R étant le rayon du capillaire et µ le coefficient d'atténuation linéaire de l'échantillon) sont estimées à partir de mesures précises de la masse et des dimensions des échantillons. Une fois scellé, le capillaire est monté sur une tête goniométrique, et ajusté de manière à ce que son axe coïncide avec l'axe goniométrique du diffractomètre. L'acquisition des données consiste en plusieurs balayages dans les zones 0-152°, 50-152° et 100-152° de 20 avec un pas de 0,01°. Les scans sont ensuite fusionnés, ce qui conduit à une durée d'acquisition équivalente totale d'environ 50 heures par échantillon. Les données brutes sont corrigées, normalisées et transformées en

Fourier à l'aide d'un logiciel interne [136] afin d'obtenir les fonctions de distribution des paires atomiques réduites G(r). Les corrections comprennent les effets de capillarité, d'environnement vide, de diffusion Compton et multiple, d'absorption et de polarisation. Les coefficients d'atténuation de masse des rayons X, les facteurs de diffusion atomique et les fonctions de diffusion Compton nécessaires à la correction et à la normalisation des données sont calculés à partir des données tabulées fournies par la base de données DABAX. La correction de l'absorption est évaluée à l'aide d'une méthode d'intégration numérique au point médian dans laquelle la section transversale de l'échantillon est divisée en un ensemble de petits sous-domaines suivant une méthode similaire à celle proposée par Soper et Egelstaff [137]. La constante de normalisation est déterminée à l'aide de la méthode de l'angle élevé de sorte que l'intensité diffusée de manière cohérente oscille faiblement autour du facteur de diffusion atomique moyen de l'échantillon pour des valeurs élevées de la longueur du vecteur de diffusion (de kmax/2 à kmax).

# II.4. Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

Le frittage par SPS (Spark Plasma Sintering) est une technique avancée de frittage utilisée pour densifier des poudres de matériaux en appliquant simultanément une pression uniaxiale et un courant électrique pulsé. Le courant électrique génère un échauffement rapide des particules, favorisant ainsi leur diffusion et la consolidation de la poudre en un solide dense. Ce procédé permet d'atteindre des densités élevées à des températures relativement basses et en un temps très court, comparé aux techniques de frittage conventionnelles. L'équipement utilisé pour réaliser les densifications par frittage SPS est le Dr. Sinter 825 Syntex.

# Préparation de la matrice

Des matrices en graphite de diamètre 8 mm sont utilisées. Une représentation schématique de l'assemblage de la matrice est présentée Figure II-5a. La paroi interne de la matrice est recouverte d'une feuille de Papyex<sup>®</sup> (matériau souple en graphite résistant aux hautes températures et pressions). La poudre de verre est disposée dans la matrice (en moyenne 0,5 g), entre deux couches de poudre d'alumine (0,1 g). Un disque de Papyex<sup>®</sup> est intercalé entre chaque couche composant la matrice. Les essais sont tous réalisés sous Argon à pression atmosphérique. La pression exercée sur la pastille est de 50 MPa, et le traitement thermique diffère selon les essais. Durant les essais, il est possible de lire une valeur, nommée « déplacement » dans cette étude, qui correspond au déplacement des deux pistons de la matrice : cette valeur augmente lorsque la distance entre les deux pistons diminue. Elle permet de suivre l'évolution de la poudre de verre dans la matrice. Il est indispensable de surveiller cette valeur pendant les essais car elle permet de contrôler si l'essai se déroule correctement ou non.



Figure II-5. (a) Représentation schématique de l'assemblage d'une matrice SPS et (b) photographie d'une pastille vitrocéramique obtenue via ce procédé après polissage

Une fois récupérée, la pastille est polie afin d'enlever le Papyex<sup>®</sup> la recouvrant. Les pastilles obtenues sont visuellement toutes identiques et de couleur noire. Elles possèdent un diamètre de 8 mm et une épaisseur pouvant varier de 0,5 à 2,5 mm selon la quantité de poudre de verre introduite et le déroulement de l'essai. L'image d'une pastille obtenue après polissage du Papyex<sup>®</sup> est présentée Figure II-5b.

# II.5. Protocole de fabrication d'une cellule électrochimique

Un des objectifs finaux de l'étude effectuée dans cette thèse est de pouvoir tester les propriétés électrochimiques des verres et vitrocéramiques fabriqués, pour voir si une application en tant que matériaux de cathode est envisageable. Pour se faire, des cyclages voltammétrique et galvanostatique doivent être réalisés. Les matériaux testés doivent donc être conditionnés sous la forme de cellules « Swagelok » ou « coin cell » afin d'être caractérisés.

# II.5.1. Processus de broyage

Tout d'abord, le matériau actif (verre ou vitrocéramique) est broyé dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon, et tamisé en parallèle avec un tamis de 63 µm. La poudre récupérée, dont la granulométrie est inférieure à 63 µm, est introduite dans le broyeur MicroCeram pour procéder à un broyage sous voie liquide avec l'utilisation d'isopropanol (IPA) comme solvant. La solution obtenue est ensuite récupérée et mise à sécher jusqu'à évaporation totale du solvant.

En amont, plusieurs essais préliminaires ont été nécessaire afin de trouver les paramètres adéquats de vitesse, débit du flux et temps de broyage, qui permettent un broyage de la poudre le plus optimal possible. L'objectif à terme est d'obtenir une granulométrie autour de 200 nm. La Figure II-6 présente un suivi granulométrique réalisé au préalable. Il permet de justifier la durée de broyage choisie qui est de 20 min.



Figure II-6. Distributions volumique et en nombre des poudres obtenues suite au suivi granulométrique

En effet, une durée de broyage inférieure ou égale à 15 min ne permet pas de broyer suffisamment la poudre, et une durée de 30 min résulte en une agglomération excessive de la poudre (augmentation de la population à 10  $\mu$ m). Un broyage de 20 min semble donc être le bon compromis entre une bonne réduction de la taille des grains, et une agglomération minimale des particules nanométriques.

Suite au broyage, la solution obtenue est ensuite laissée à sédimenter pendant 24 h afin de ne récupérer par la suite que le surnageant contenant uniquement les particules les plus fines. La poudre est ensuite extraite de la solution en accélérant l'évaporation du solvant (IPA) à l'aide d'une plaque chauffante. Au final, une poudre de granulométrie fine de 200 nm est obtenue, avec une présence d'agglomérats limitée.

# II.5.2. Préparation de l'encre

Une fois l'obtention d'une poudre de granulométrie fine d'environ 200 nm, la poudre est mise en suspension. La préparation de l'encre comprend un mélange de plusieurs constituants qui sont la matière active (ici le verre ou la vitrocéramique), du noir de carbone (qui permet d'augmenter la conductivité électronique du matériau), un liant (ici du polyvinylidène fluoride (PVDF)) et un solvant (N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)). Les proportions sont les suivantes en pourcentage massique : 78 % de matière active, 15 % de noir de carbone et 7 % de liant (le solvant est en excès). Les différents constituants sont pré-mélangés dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon pendant 15 min, puis ils sont ensuite introduits dans un pilulier avec des billes de broyage, et le tout est mis au Turbula pendant une durée minimale de 10 h. Un mélange homogène de la matière active, du noir de carbone, du liant et du solvant est alors obtenu. Cette encre est ensuite étalée sur une feuille d'aluminium via la méthode de coulage en bande. Cette feuille d'aluminium agira en tant que collecteur dans la future cellule. L'ensemble est ensuite séché à l'air libre pendant 1 h, puis introduit dans une étuve sous vide à 60 °C pendant environ 10 h, afin de procéder à l'évaporation totale du solvant NMP. Une photographie du collecteur avec l'enduction de la matière active et du noir de carbone est présentée Figure II-7. Des électrodes sont ensuite découpées sous forme de disque de diamètre 8 mm.



Collecteur aluminium

Matière active + noir de carbone

Figure II-7. Photographie de l'encre produite (matière active et noir de carbone) enduite sur un collecteur aluminium

# II.5.3. Assemblage des cellules

Les cellules, sous forme de pile bouton ou de « swagelok » (Figure II-8), sont ensuite assemblées à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère inerte. Une représentation schématique de l'assemblage d'une pile bouton est présentée Figure II-8.



Figure II-8. Représentation schématique de l'assemblage d'une pile bouton, et images d'une « swagelok » et d'une pile bouton

Tout d'abord, l'électrode positive, constituée du collecteur aluminium et de la matière active avec le noir de carbone, est disposée dans la borne supérieure de la pile bouton, avec la face composée de l'aluminium contre la capsule. Un séparateur (de type « Whatman ») est ensuite placé puis imbibé d'électrolyte liquide avec une quantité d'environ 200  $\mu$ L au total. L'électrolyte utilisé est NaPF<sub>6</sub> 1M dans EC:DEC (1:1). Cette formule décrit un électrolyte liquide utilisé dans les batteries sodium-ion. Elle indique une concentration de 1 mole de sel de sodium hexafluorophosphate (NaPF<sub>6</sub>) par litre de solution. Le solvant est un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) dans un rapport volumique en proportion égale 1:1. Une pastille de sodium métallique, agissant en tant que matériau d'anode, est

ensuite disposée sur le séparateur. Enfin, un ressort métallique est introduit afin d'assurer la cohésion entre les différents composés. La pile bouton est finalement fermée avec la borne inférieure, puis scellée hermétiquement à l'aide d'une presse manuelle. Le procédé d'assemblage reste le même pour une cellule de type « swagelok ».

# III.1. Choix des précurseurs (TeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

# III.1.1. Dioxyde de tellure TeO<sub>2</sub>

Le dioxyde de tellure (TeO<sub>2</sub>) utilisé dans cette étude est fourni par Todini, avec une pureté de 99,9 %. Afin de vérifier qu'il ne soit pas contaminé, un échantillon de cette poudre est prélevé et analysé en diffraction des rayons X. Le diffractogramme résultant, présenté en Figure III-1, révèle la présence d'une seule phase cristalline qui correspond bien à la phase du dioxyde de tellure TeO<sub>2</sub> paratellurite (PDF 04-007-2021), sans aucun pic supplémentaire non-indexé. La pureté est donc considérée conforme aux spécifications annoncées par le fournisseur.



Figure III-1. Diffractogramme du dioxyde de tellure TeO2 utilisé en tant que précurseur

Par ailleurs, le TeO<sub>2</sub> existe sous différentes polymorphes, dont les plus courantes sont les phases  $\alpha$  (paratellurite) et  $\gamma$  (tellurite). La phase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> a une structure cristalline tétragonale, tandis que la phase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> a une structure orthorhombique. D'après le diffractogramme, la phase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> est celle présente dans la poudre analysée. De plus, le dioxyde de tellure intervient en tant que formateur de verre dans le système NVT, c'est-à-dire qu'il va permettre de créer un réseau vitreux stable avec l'ajout des deux autres composants Na<sub>2</sub>O et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

# III.1.2. Pentoxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) utilisé dans cette étude, fourni par Strem Chemicals, affiche une pureté de 99,5 %. Pour s'assurer de l'absence de contamination, un échantillon de cette poudre a été soumis à une analyse par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu, illustré en Figure III-2, indique une seule phase cristalline, correspondant précisément à celle du pentoxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF 04-012-3680), sans aucun pic additionnel non identifié. Ainsi, la pureté est confirmée conforme aux spécifications du fournisseur.



Figure III-2. Diffractogramme du pentoxyde de vanadium V2O5 utilisé en tant que précurseur

Dans cette étude, l'oxyde de vanadium va permettre d'améliorer la conductivité électronique des verres et vitrocéramiques synthétisés grâce à la bivalence du vanadium V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>. Dans les verres multicomposants, l'oxyde de vanadium peut agir comme un modificateur, influençant la structure du réseau vitreux et les propriétés du matériau. Il va interagir avec d'autres formateurs de verre, comme le TeO<sub>2</sub> ou le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pour créer des verres avec des propriétés spécifiques.

#### III.1.3. Carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) est fourni par Strem Chemicals, et affiche une pureté de 99,95 %. Pour vérifier que cette poudre n'est pas contaminée, un échantillon est prélevé et analysé en diffraction des rayons X. Le diffractogramme révèle que la poudre est de bonne composition, mais sous sa forme hydratée (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O au lieu de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). L'hydratation de ce précurseur est un problème pour la synthèse des verres, car il faut une poudre de composition connue. Or le taux d'hydratation du précurseur n'est pas connu. Pour pallier ce problème, la poudre est mise à sécher dans un four à 250 °C pendant 48 h, afin de bien s'assurer que le maximum d'eau contenu dans la poudre s'évapore. Une fois le séchage terminé, la poudre séchée est analysée en DRX pour vérifier la perte en eau. Le diffractogramme résultant est présenté en Figure III-3, et montre que les pics correspondant à H<sub>2</sub>O ont disparu (pics à 33, 37 et 45°). Le composé est donc passé de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O à Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme souhaité. Afin d'éviter la réhydratation du précurseur, une fois sorti du four, la poudre est stockée dans une étuve à 100 °C. Par ailleurs, pendant le traitement thermique de fusion, le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se décompose en Na<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, selon l'équation Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>.



Figure III-3. Diffractogrammes du carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilisé en tant que précurseur avant et après séchage

L'oxyde de sodium (Na<sub>2</sub>O) joue un rôle important dans la fabrication des verres, agissant principalement comme un modificateur de réseau. En effet, il est souvent ajouté dans la composition des verres pour briser le réseau créé par les formateurs de verre. En introduisant des ions Na<sup>+</sup>, il réduit la viscosité du verre fondu, facilitant ainsi sa mise en forme et son traitement thermique. Par ailleurs, le sodium joue un rôle crucial dans cette étude, puisqu'il va permettre d'apporter des propriétés de conduction ionique aux verres et vitrocéramiques fabriqués.

# III.2. Exploration du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>

#### III.2.1. Détermination du domaine vitreux

Pour définir les limites du domaine vitreux présent à l'intérieur du diagramme ternaire, une multitude de compositions est réalisée afin de recouvrir la quasi-totalité du système. En suivant le protocole de synthèse défini au Chapitre II, trois cas de figure se sont présentés suite à la trempe thermique par quenching :

- Obtention d'un verre : peut se caractériser par une transparence du matériau à l'œil nu plus ou moins marquée selon la composition, avec une homogénéité dans sa couleur (Figure III-4a)
- Obtention d'un matériau céramique : possède un aspect visuel très opaque dépourvu de brillance/reflet (Figure III-4b)
- Obtention d'un matériau semi-cristallisé : se caractérise par la présence de deux phases solides distinctes, dont l'une est transparente et l'autre opaque (Figure III-4c).
O) above the first crystallization tem Conquently, some discrepancies still exis se equilibria of the TeO2-Na2O binary syst though numero en reporte a system tellurite mation rang g of the effe covering d to in refore, in cor composit it was aimed structural propertie dence of ther n tellurite glasses. Authors of this study to realize a systematical research on the F bria of the TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O binary system to rer iscrepancies exist in the literature by conduc ed phase and microstructural analyses.

the phase equilibria of the 1eO2-Na2O bin Although numerous studies have been sodium tellurite gasses in the literature, a study covering glass formatio require derstanding of t Na<sub>2</sub>O ses. Therefo study, the co. dependent uctural pr uthors of this sodium tell aimed to rea ematical research on equilibria of the TeO2-Na2O binary system the discrepancies exist\_in the literature by detailed phase and microstructural analyses.



above the first crystallization temp tently, some discrepancies still exist ibria of the TeC . . . . binary system numerous stadt for both reported te glasses . . . . . . . . a systemat to the entire gas to tration range in a betar to the action of the effect on telluring of the reported to investigate the composition of thermal and structural properties ite glasses. Authors of this study a

Figure III-4. Images des matériaux verre (a), céramique (b) et semi-cristallisé (c) obtenus

Afin de valider ou non les résultats visuels, une analyse DRX est effectuée sur chacune des compositions réalisées. Pour ce faire, la totalité du matériau obtenu suite à la synthèse est broyée dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre homogène de granulométrie suffisamment fine. Une partie de cette poudre est récupérée pour être analysée en DRX. Le diffractogramme résultant pour chacun des cas de figure énoncé est présenté Figure III-5.



Figure III-5. Diffractogrammes obtenus pour un verre A, un matériau semi-cristallisé B et un très cristallisé C

Le diffractogramme A est typique d'une composition amorphe, sans la présence de pics de cristallisation. Le diffractogramme C montre bien la présence d'un matériau complètement cristallin, avec des pics bien définis. Quant au diffractogramme B, il présente des pics de cristallisation de faible intensité avec une partie amorphe encore bien présente.

Grâce à cette analyse structurale, les matériaux vitreux, cristallins et semi-cristallins obtenus ont pu être identifiés. Pour les verres composés des trois éléments Te, Na et V, leur couleur varie du jaune au noir en passant par l'orange, en fonction de leur composition (Figure III-6). Les verres du diagramme binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> sont quant à eux tous incolores, ce qui montre que la coloration provient du vanadium. Les verres de composition 30N10V60T et 40N10V50T ont la même teneur en vanadium, et pourtant ils ont des couleurs différentes. L'environnement du V plus ou moins riche en Te et Na influe donc également sur la couleur des verres. Par ailleurs, une réduction du vanadium au cours du processus de synthèse est fort possible. Si l'étude portait sur la couleur des verres, des analyses approfondies des concentrations de chaque composé en relation avec la coloration pourraient être envisagées. Cependant, ce n'est pas l'objet de cette étude.



20N20V60T

30N10V60T

40N10V50T

Figure III-6. Images des verres synthétisés de différentes couleurs

Suite à l'élaboration des différentes compositions et des analyses DRX, le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> a pu être établi (Figure III-7). Il comprend l'ensemble des compositions classées selon la nature du matériau. Le domaine vitreux a pu être délimité, et prend en compte uniquement les compositions aboutissant à un verre (points noirs). Les compositions cristallisées et partiellement cristallisées (respectivement points blancs et points blancs/noirs) sont classées hors du domaine vitreux. Les phases cristallines indexées en DRX sont également identifiées pour certaines compositions cristallines et une semi-cristalline.



Figure III-7. Diagramme du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> avec le domaine vitreux défini en bleu, et indication des phases cristallines identifiées

### III.2.2. Ternaire et quaternaire des phases connues

Comme annoncé précédemment, très peu d'études ont été réalisées sur les compositions du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>. À ce jour, une seule phase cristalline composée des éléments Na, V, Te et O est connue : la phase NaVTeO<sub>5</sub>, dont des études structurales sont disponibles dans la littérature [138,139]. Hormis cette phase, aucune autre n'a été identifiée. Pour le système binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>, seules trois phases cristallines sont répertoriées : Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>. De même, une seule phase a été découverte pour le binaire TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : V<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Cela montre que le système ternaire offre encore des possibilités de découvertes en termes de nouvelles phases. En revanche, le binaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a déjà fait l'objet de nombreuses études, révélant de multiples phases, dont certaines présentent des propriétés électrochimiques intéressantes. Une représentation du système ternaire NVT a été réalisée (Figure III-8), indiquant les phases cristallines répertoriées selon les fiches PDF (Powder Diffraction File) de la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). De plus, en raison de la bivalence du vanadium (V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>) et en supposant qu'il n'y a pas de V<sup>3+</sup>, une nouvelle représentation a été construite pour le système quaternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>, mettant en évidence la valence mixte des phases cristallines (Figure III-9).



Figure III-8. Diagramme du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> avec l'indication des phases cristallines répertoriées dans la base de données de l'ICDD



Figure III-9. Diagramme du système quaternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>

### III.3. Etude du domaine vitreux

#### III.3.1. Caractérisations des verres

### III.3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les verres réalisés dans cette étude sont analysés en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin de connaitre leurs températures caractéristiques. Ces températures vont être la température de transition vitreuse  $T_g$  et la ou les température(s) de cristallisation  $T_c$ . Les mesures sont réalisées sur le verre en poudre et sur massif, pour connaitre le type de cristallisation, en volume ou préférentielle de surface. A titre d'exemple, la Figure III-10a présente la courbe obtenue suite à l'analyse thermique DSC de la composition 20N25V55T, où les températures  $T_g$  et  $T_c$  y sont indiquées. La Figure III-10a est typique d'un verre à cristallisation volumique, alors que la Figure III-10b montre un verre avec une cristallisation préférentielle de surface. En effet, pour la cristallisation en volume, les analyses sur poudre et sur massif engendrent un recouvrement des deux courbes, alors que la cristallisation préférentielle de surface possède un décalage au niveau des températures de cristallisation en lien avec une augmentation de la surface spécifique de l'état pulvérulent.



Figure III-10. Analyse DSC sur poudre massif des verres de compositions 20N60V20T (a) et 20N25V55T (b)

Ce type d'analyse DSC est réalisé sur l'ensemble des compositions de verre obtenue dans le système ternaire NVT. Les courbes DSC sont présentées en Annexe III-1, pour les compositions étudiées de manière plus approfondie. Les données caractéristiques de chaque poudre de verre sont présentées dans le Tableau III-1. Pour certaines compositions, des données sont absentes car pour certaines compositions il n'y a pas de température de deuxième cristallisation, ou bien les courbes obtenues ne sont tout simplement pas interprétables.

| Na <sub>2</sub> O (%mol) | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%mol) | TeO <sub>2</sub> (%mol) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>c1</sub> (°C) | T <sub>c2</sub> (°C) |
|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 10                       | 20                                   | 70                      | 267                 | 406                  | -                    |
| 10                       | 40                                   | 50                      | 239                 | 308                  | 330                  |
| 10                       | 60                                   | 30                      | 224                 | 251                  | -                    |
| 30                       | 40                                   | 30                      | 213                 | 284                  | 354                  |
| 30                       | 20                                   | 50                      | 230                 | -                    | -                    |
| 30                       | 50                                   | 20                      | 205                 | 258                  | 324                  |
| 20                       | 60                                   | 20                      | 212                 | 230                  | 336                  |
| 10                       | 50                                   | 40                      | 235                 | 285                  | 311                  |
| 20                       | 50                                   | 30                      | 217                 | 259                  | 318                  |
| 0                        | 70                                   | 30                      | 226                 | 254                  | -                    |
| 0                        | 60                                   | 40                      | 233                 | 277                  | -                    |
| 0                        | 50                                   | 50                      | 243                 | 313                  | 336                  |
| 0                        | 40                                   | 60                      | 252                 | 396                  | -                    |
| 0                        | 30                                   | 70                      | 264                 | -                    | -                    |
| 20                       | 40                                   | 40                      | 230                 | 320                  | -                    |
| 20                       | 30                                   | 50                      | 240                 | 330                  | 415                  |
| 10                       | 30                                   | 60                      | 250                 | 337                  | -                    |
| 40                       | 50                                   | 10                      | -                   | -                    | -                    |
| 40                       | 40                                   | 20                      | -                   | -                    | -                    |
| 40                       | 30                                   | 30                      | 210                 | 278                  | 342                  |
| 30                       | 30                                   | 40                      | 218                 | 275                  | 345                  |
| 40                       | 20                                   | 40                      | 215                 | 267                  | 315                  |
| 20                       | 20                                   | 60                      | 250                 | 337                  | 433                  |
| 40                       | 10                                   | 50                      | 217                 | 282                  | 304                  |
| 30                       | 10                                   | 60                      | 224                 | 324                  | -                    |
| 10                       | 0                                    | 90                      | 285                 | 321                  | 374                  |
| 20                       | 0                                    | 80                      | 253                 | 385                  | -                    |
| 30                       | 0                                    | 70                      | 226                 | 285                  | 305                  |
| 0                        | 20                                   | 80                      | 275                 | -                    | -                    |
| 0                        | 10                                   | 90                      | 291                 | 392                  | -                    |
| 10                       | 10                                   | 80                      | 277                 | 400                  | -                    |
| 20                       | 10                                   | 70                      | 251                 | 313                  | -                    |
| 5                        | 60                                   | 35                      | 227                 | 260                  | 300                  |
| 35                       | 50                                   | 15                      | 185                 | 215                  | 241                  |
| 35                       | 45                                   | 20                      | 192                 | 224                  | 296                  |
| 20                       | 25                                   | 55                      | 239                 | 307                  | 361                  |

Tableau III-1. Récapitulatif des températures de transition vitreuse, ainsi que des températures de première et deuxième cristallisation pour chaque composition de verre réalisée (incertitude ± 1 °C)

Les températures de transition vitreuse varient de 210 °C à 291 °C selon les compositions. Plus la concentration en TeO<sub>2</sub> est grande, plus la température de transition vitreuse est élevée.

## III.3.1.2. Mesure de densité des verres

La densité des verres est mesurée pour certaines compositions dont l'étude est plus approfondie, à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Les valeurs mesurées pour des verres appartenant au binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> sont présentes dans le Tableau III-2, et pour les verres du

ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> dans le Tableau III-3. L'approximation est de plus ou moins 0,0010 g/cm<sup>3</sup> pour l'ensemble des valeurs mesurées. Ces données sont requises pour les études de simulations faites sur ces compositions, et serviront également pour une étude de porosité.

|                   |        |        |        | 1 11   |        |                  |               |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|---------------|
| g/cm <sup>3</sup> | ρ1     | ρ2     | ρ3     | ρ4     | ρ5     | ρ <sub>exp</sub> | holittérature |
| 10N90T            | 5,0832 | 5,0887 | 5,0776 | 5,0803 | 5,0834 | 5,0826           | 5,14          |
| 20N80T            | 4,7458 | 4,7443 | 4,7319 | 4,7285 | 4,7187 | 4,7338           | 4,74          |
| 30N70T            | 4,3373 | 4,3272 | 4,3413 | 4,3068 | 4,3055 | 4,3236           | 4,36          |
| 40N60T            | 3,9940 | 3,9943 | 3,9900 | 3,9864 | 3,9854 | 3,9900           | 3,99          |

Tableau III-2. Densité des verres de composition appartenant au binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>

|  | Tableau III-3. Densité | des verres de comp | osition appartenant au | ternaire Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub> |
|--|------------------------|--------------------|------------------------|--|
|--|------------------------|--------------------|------------------------|--|

| g/cm <sup>3</sup> | I         | П         | III       | IV        | V         | VI        | VII       |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Compo             | 10N40V50T | 10N60V30T | 20N50V30T | 30N30V40T | 10N30V60T | 30N10V60T | 35N50V15T |
| Densité           | 3,9560    | 3,5135    | 3,5145    | 3,6301    | 4,2053    | 4,1321    | 3,1292    |

Pour les compositions appartenant au binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>, les valeurs mesurées sont proches de la littérature [140] donc les proportions stœchiométriques n'ont pas été modifiées lors de la synthèse des verres. De plus, la densité des verres diminue lorsque le sodium est remplacé par le tellure, ce qui est logique car le tellure possède une masse volumique plus élevée que le sodium (2,27 g/cm<sup>3</sup> pour Na<sub>2</sub>O et 5,67 g/cm<sup>3</sup> pour TeO<sub>2</sub>).

Pour les mesures faites sur les compositions du système ternaire, l'évolution est semblable. Les compositions avec le taux de TeO<sub>2</sub> le plus élevé ont une densité la plus élevée puisque la masse volumique du dioxyde de tellure est bien plus élevée que celle de l'oxyde de sodium et du pentoxyde de vanadium.

# III.3.1.3. Etude sur la valence mixte V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> du vanadium par Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)

Des analyses en XPS sont réalisées sur les compositions de verre NVT(I) à NVT(VII) du système NVT. Dans un premier temps, l'objectif est de pouvoir confirmer la présence de la valence mixte V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> du vanadium, puis dans un second temps, de déterminer leur taux respectif. Les analyses sont réalisées sur des échantillons de verre sous leur forme massive. La zone analysée de l'échantillon correspond à la surface de l'échantillon sur quelques nanomètres de profondeur. Le spectre obtenu pour l'échantillon de verre de composition 10N40V50T (I) est présenté Figure III-11. La région du spectre analysée est celle relative à l'élément du vanadium.



Figure III-11. Spectre XPS de la composition de verre 10N40V50T dans les régions O 1s et V 2p, révélant la présence des états d'oxydation V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup>

Plusieurs zones apparaissent sur le spectre à des énergies de liaisons distinctes : la région O 1s (à environ 532,5-531 eV) qui correspond aux atomes d'oxygène liés au vanadium (orange) et à de la matière organique (jaune) qui peut être dû à de la pollution adsorbée en surface, et les régions V 2p (à environ 525 et 517 eV) correspondant aux états d'oxydation du vanadium V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup>. Pour chacune des compositions, le profil des spectres reste le même, indiquant bien la présence de chacun des éléments. La présence d'une valence mixte V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> pour le vanadium est bien confirmée.

La déconvolution des signaux V 2p3/2 et V 2p1/2 permet de quantifier la teneur relative en vanadium dans différents états d'oxydation, comme indiqué dans le Tableau III-4 ci-dessous.

|                 |        |         | -        | -       |        |         |          |
|-----------------|--------|---------|----------|---------|--------|---------|----------|
| en %            | NVT(I) | NVT(II) | NVT(III) | NVT(IV) | NVT(V) | NVT(VI) | NVT(VII) |
| V <sup>5+</sup> | 91     | 89      | 94       | 94      | 94     | 92      | 95       |
| V <sup>4+</sup> | 9      | 11      | 6        | 6       | 6      | 8       | 5        |

Tableau III-4. Teneur de vanadium dans les états d'oxydation V<sup>5+</sup> et V<sup>4+</sup> dans les verres du système NVT par analyse semi-quantitative au XPS

Les analyses XPS indiquent que le vanadium existe majoritairement dans l'état d'oxydation +5 dans tous les verres étudiés, avec une présence distincte de vanadium dans l'état d'oxydation +4. Plus précisément, la composition 10N40V50T (I) présente des rapports V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> de 91 % et 9 % respectivement. Cependant, il reste difficile de quantifier avec exactitude leur taux respectif sur ces mesures semi-quantitatives effectuées au XPS. Des mesures plus précises au SQUID ont également été réalisées sur cette série de verres, mais les résultats se sont révélés infructueux.

# III.3.1.4. Analyse des fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) des verres du système NVT

Dans cette partie, nous caractérisons qualitativement la structure des verres du système NVT, en particulier leur évolution avec la composition, à l'aide des fonctions de distribution de paires atomiques (PDF, pour Pair Distribution Function) expérimentales, mesurées par diffusion totale des rayons X à l'IRCER. Une attention particulière est portée sur l'évolution des environnements locaux. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus sur les verres du système Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>, en les comparant notamment avec ceux du verre TeO<sub>2</sub> pur, puis nous discutons des évolutions observées sur les verres du système ternaire NVT, de compositions 10Na<sub>2</sub>O-40V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50TeO<sub>2</sub>, 20Na<sub>2</sub>O-50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30TeO<sub>2</sub> et 10Na<sub>2</sub>O-60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30TeO<sub>2</sub>. Outre la mise en évidence de modifications structurales avec la composition, cette étude expérimentale va permettre de confirmer la bonne qualité des synthèses de verres effectuées durant ces travaux de thèse.

# III.3.1.4.1. Environnements locaux des atomes de tellure et de vanadium dans les composés à base de TeO<sub>2</sub>, $V_2O_5$ et Na<sub>2</sub>O

La structure des verres d'oxyde de tellure et des verres de vanadate modifiés par de l'oxyde de sodium a été relativement bien étudiée dans la littérature, tant expérimentalement que par simulation à l'échelle atomique. Nous rappelons ci-dessous les principales caractéristiques des environnements locaux des atomes de tellure et de vanadium dans ces verres.

En accord avec la théorie du réseau aléatoire continu de Zachariasen [23], les unités structurales formant les verres sont proches de celles présentes dans les cristaux de même composition. Concernant le dioxyde de tellure pur, l'unité structurale trouvée dans la variété cristalline stable à pression ordinaire, la paratellurite  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> [141], est le disphénoïde TeO<sub>4</sub> schématisé sur la Figure III-12a. Celui-ci est formé de deux liaisons Te-O axiales (Te-O<sub>ax</sub>) courte (1,879 Å) et deux liaisons équatoriales (Te-Oeg), plus longues (2,121 Å). Les disphénoïdes sont liés entre eux par des ponts simples asymétriques Te-eq-O-ax-Te. Les mêmes unités structurales se retrouvent dans la variété  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> [142] : elles sont par contre liées par des ponts doubles. Dans la variété γ-TeO<sub>2</sub> [143], les disphénoïdes sont cette fois déformés, avec deux distances courtes Te-O<sub>eq</sub> égales 1,839 et 1,906 Å et deux distances plus longues Te-O<sub>ax</sub> (2,048 et 2,241 Å), dont une particulièrement longue (2,241 Å), si bien que l'unité structurale est généralement notée TeO<sub>3+1</sub>. Les distances entre atomes de tellure pontés par un atome d'oxygène, Te(-O-)Te, se situent aux alentours de 3,4-3,7 Å. Les distance Te...Te un peu plus longues sont situées autour de 3,9-4,5 Å et correspondent à des atomes de tellures proches mais non pontés par l'oxygène. Les études récentes [144] sur la structure du verre pur de TeO<sub>2</sub> présentent une analogie structurale plus forte avec la variété γ-TeO<sub>2</sub> qu'avec les autres variétés. L'ajout d'un oxyde modificateur a quant à lui deux effets. Le premier, commun aux autres verres, est d'engendrer des atomes d'oxygène terminaux (c.à.d. non-pontants), d'autant plus nombreux que le taux d'oxyde modificateur augmente. Le second est de transformer les unités  $TeO_4$  en unités  $TeO_3$ , pyramides à base triangulaire avec l'atome de tellure au sommet et trois liaisons Te-O relativement courtes et de longueurs similaires (~ 1,87-1,90 Å) [144].

Concernant V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la variété cristalline stable dans les conditions standards ( $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) est une structure en couche formée de pyramides à base carrée VO<sub>5</sub> (Figure III-12b), liées dans des couches soit par sommets, soit par arrêtes [20]. La caractéristique distinctive de la pyramide à base carrée est la longueur de liaison particulièrement courte entre l'atome de vanadium

central et l'atome d'oxygène apical, autour de 1,54 Å, les autres longueurs de liaison valant environ 1,77 Å (liaison avec l'atome d'oxygène formant un pont simple) et 1,88 Å et 2,02 Å (liaison avec les atomes d'oxygène formant des ponts doubles). Les distances V(-O-)V se situent entre 3,1 et 3,6 Å. Dans les systèmes binaires et ternaires, l'ajout d'oxydes modificateurs a généralement l'effet de transformer les unités VO<sub>5</sub> en tétraèdres VO<sub>4</sub>, ces derniers présentant également des oxygènes pontants et non-pontants mais des distances V-O différentes [119,138]. Les distances les plus courtes, correspondant toujours aux liaisons V-O<sub>T</sub>, se situent aux alentours de 1,65 Å et les plus longues (liaisons V-O<sub>B</sub>) autour de 1,80 Å. On retrouve des environnements et distances similaires dans les verres [20] et phases cristallisées [145].



Figure III-12. Représentation de la configuration polyédrique de coordination bipyramidale trigonale Te-O dans α-TeO<sub>2</sub> (a), et d'une unité VO<sub>5</sub> de forme pyramidale à base carrée (b).

Enfin, une analyse des distances Na-O effectuée dans un grand nombre de composés cristallisés [146] montre qu'elles varient entre 2,2 et 2,8 Å. Ces distances se retrouvent également dans les verres oxydes modifiés par l'oxyde de sodium (par exemple [147]).

## III.3.1.4.2. Analyse qualitative des PDF

#### III.3.1.4.2.1. Verre pur de TeO<sub>2</sub>

La PDF du verre de TeO<sub>2</sub> pur (mesurée à l'IRCER) est présentée sur la Figure III-13. Le premier pic, très intense et situé à environ 1,9 Å, correspond aux longueurs des liaisons Te-O<sub>eq</sub>, tandis que le second pic, nettement moins visible à 2,2 Å, correspond aux longueurs des liaisons Te-O<sub>ax</sub>. On distingue difficilement le pic correspondant aux distances O(-Te-)O, situé entre 2,7 et 2,9 Å. Cela s'explique par les faibles valeurs du facteur de diffusion atomique des atomes d'oxygène en comparaison à celle des atomes de tellure. Les distances Te(-O-)Te, où deux atomes de tellure sont pontés par un atome d'oxygène, sont quant à elles clairement visibles et correspondent au pic intense situé à 3,55 Å. Le pic large et intense situé vers 4,4 Å correspond majoritairement aux distances Te<sup>--</sup>Te entre atomes de tellure non pontés.



Figure III-13. PDF expérimentale du verre de TeO<sub>2</sub> pur mesurée à l'IRCER.

## III.3.1.4.2.2. Les verres du système binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>

Les PDF expérimentales des trois verres synthétisés dans le système binaire  $Na_2O$ -TeO<sub>2</sub> et de compositions  $10Na_2O$ -90TeO<sub>2</sub>,  $20Na_2O$ -80TeO<sub>2</sub> et  $30Na_2O$ -70TeO<sub>2</sub> sont présentées sur la Figure III-14. La PDF du verre TeO<sub>2</sub> pur est également reportée pour comparaison.



Figure III-14. PDF des verres de composition 10Na<sub>2</sub>O-90TeO<sub>2</sub>, 20Na<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub> et 30Na<sub>2</sub>O-70TeO<sub>2</sub>. La PDF du verre TeO<sub>2</sub> pur est également reportée pour comparaison.

Plusieurs changements apparaissent avec l'introduction de Na<sub>2</sub>O dans le réseau vitreux. On observe tout d'abord une légère diminution les longueurs de liaisons Te-O<sub>eq</sub> avec l'augmentation du taux de sodium. En effet, plus la composition contient un taux élevé de Na<sub>2</sub>O, plus le décalage du premier pic vers les faibles valeurs de r est grand. On observe simultanément un léger décalage vers les plus grandes valeurs de r du pic situé à 3,55 Å et une nette diminution de l'intensité du pic situé autour de 4,4 Å. L'angle moyen des ponts Te(-O-)Te augmente donc avec l'ajout de sodium. On en déduit de ces observations que Na<sub>2</sub>O joue bien son rôle de modificateur de réseau en venant transformer une partie des atomes d'oxygène pontants en atomes d'oxygène terminaux, ce qui induit notamment une réduction des longueurs moyennes Te-O<sub>eq</sub> dans la structure.

#### III.3.1.4.2.3. Verres du ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>

Les PDF expérimentales de trois compositions du système NVT, à savoir  $10Na_2O-60V_2O_5-30TeO_2$ ,  $20Na_2O-50V_2O_5-30TeO_2$  et  $10Na_2O-40V_2O_5-50TeO_2$  sont reportées sur les Figure III-15 et 5. Sur la Figure III-15, seule la PDF du verre de composition  $10Na_2O-60V_2O_5-30TeO_2$  est tracée avec celle du verre du système binaire  $20Na_2O-80TeO_2$  pour comparaison.



Figure III-15. PDF d'un verre du système binaire de composition 20Na<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub> et d'un verre du système ternaire de composition 10Na<sub>2</sub>O-60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30TeO<sub>2</sub>.

L'ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le réseau vitreux participe à l'apparition de changements importants. Tout d'abord, le premier pic situé à 1,65 Å correspond aux longueurs des liaisons courtes du vanadium avec l'oxygène V-O<sub>T</sub>. De plus, le pic présent aux distances d'environ 1,85 Å est le résultat de deux contributions : les liaisons longues du vanadium avec l'oxygène, et les liaisons du tellure avec l'oxygène (vues précédemment pour les compositions du binaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>). Par conséquent, le pic s'est élargi et son intensité a augmenté. Par la présence du vanadium, le pic s'est également légèrement décalé vers des longueurs de liaison plus courtes : 1,87 Å pour la composition  $10Na_2O-60V_2O_5-30TeO_2$ , contre 1,90 Å pour la composition  $20Na_2O$ - 80TeO<sub>2</sub>. Un changement apparait autour de 2,65 Å, et pourrait correspondre à la distance O(-V-)O. Le décalage entre les pics dans la zone de 3,5 Å serait donc dû à la présence des distances V(-O-)V. En effet, puisque la distance V(-O-)V d'environ 3,5 Å est plus courte que la distance Te(-O-)Te de 3,55 Å, le pic se déplace vers des distances plus faibles lorsque la composition de verre contient du vanadium. Les modifications aux plus grandes distances après 3,8 Å sont difficiles à interpréter avec certitude au vu du grand nombre de distances possibles dans un système ternaire comportant quatre éléments chimiques.



Figure III-16. PDF des verres de compositions 10Na<sub>2</sub>O-60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30TeO<sub>2</sub>, 20Na<sub>2</sub>O-50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30TeO<sub>2</sub> et 10Na<sub>2</sub>O-40V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50TeO<sub>2</sub> appartenant tous les trois au même système ternaire.

Les PDF des trois compositions de verre du système ternaire NVT étudiées sont présentés à la Figure III-16. Des changements majeurs se manifestent au niveau des pics situés entre 1,5 et 2 Å. Ces modifications sont principalement attribuables à la présence de vanadium. Pour la composition 10Na<sub>2</sub>O-40V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50TeO<sub>2</sub>, le pic à 1,65 Å est moins intense que pour les deux autres compositions. Cela peut s'expliquer par la plus faible teneur en vanadium dans cette composition (40 %mol, contre 50 et 60 %mol). Le décalage observé peut être dû à la faible quantité de sodium et à la forte teneur en tellure, ce qui entraîne moins d'agents modificateurs et donc plus de liaisons longues Te-O. Ainsi, la composition 10Na<sub>2</sub>O-40V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50TeO<sub>2</sub> tend vers des longueurs de liaisons Te-O de 1,9 Å. Les autres différences présentes sur l'ensemble des PDF sont mineures et difficilement explicables en ne prenant en compte que les données expérimentales.

## III.4. Du verre vers la vitrocéramique

## III.4.1. Analyses structurales des vitrocéramiques

## III.4.1.1. Diffraction des Rayons X en Température (HTDRX)

Des analyses en diffraction des rayons X en température sont réalisées sur les compositions du système NVT afin d'en apprendre davantage sur les processus de cristallisation de chaque composition. Ces analyses vont permettre de déterminer à quelles températures cristallisent les phases observées, et si plusieurs phases cristallisent pour une même composition, quelle phase cristallise en premier. La poudre de verre utilisée possède une granulométrie contrôlée inférieure à 63 µm.

# III.4.1.1.1. Composition 10N40V50T (I)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 280 et 400 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-17.



Figure III-17. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 10N40V50T lors d'une analyse DRX en température

De la température ambiante à 280 °C, la poudre de verre analysée reste amorphe. Le premier diffractogramme montrant des pics de diffraction est celui obtenu à la température de 300 °C. Les pics de diffraction possèdent une intensité très faible et sont peu nombreux. L'indexation de la phase cristalline est donc compliquée, et aucune phase ne semble correspondre aux pics. Le diffractogramme suivant, obtenu à la température de 320 °C, montre des pics de diffraction à des angles complètement différents. Tout comme pour le diffractogramme obtenu à 300 °C, ces nouveaux pics ne s'indexent avec aucune fiche de données PDF. A 340 °C, de nouveaux pics de diffraction apparaissent sur le diffractogramme, et leur intensité augmente au fur et à mesure de la montée en température de l'échantillon. Sur le dernier diffractogramme

obtenu, la phase  $NaV_6O_{15}$  semble presque s'indexer, mais il manque quelques pics sur le diffractogramme pour que ce soit le cas.

# III.4.1.1.2. Composition 10N60V30T (II)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 210 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-18.



Figure III-18. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 10N60V30T lors d'une analyse DRX en température

De 25 °C à 230 °C, la poudre de verre analysée reste amorphe. A 250 °C, un pic de diffraction semble se dessiner à 26,4°. Le diffractogramme de 270 °C montre un début de cristallisation d'une phase, mais l'intensité des pics de diffraction est encore très faible. Des températures de 270 °C à 410 °C, les diffractogrammes présentent cette même phase avec une intensité des pics qui augmente progressivement. A 430 °C, une nouvelle phase cristallise car de nouveaux pics de diffraction apparaissent. L'indexation du dernier diffractogramme ne donne rien de concret. Il y a deux phases cristallines différentes, dont l'une est proche de s'indexer à NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, mais quelques pics de diffraction restent différentes.

# III.4.1.1.3. Composition 20N50V30T (III)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 200 et 440 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-19.



Figure III-19. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 20N50V30T lors d'une analyse DRX en température

De 25 °C à 240 °C, la poudre de verre ne cristallise pas. Un premier pic de diffraction apparait à 260 °C, puis ce n'est qu'à la température de 340 °C que d'autres pics émergent. L'intensité des pics de diffraction s'intensifie ensuite au fur et à mesure que la température augmente. La phase cristalline Na<sub>1,2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> semble s'indexer sur les diffractogrammes, dont le dernier obtenu à température ambiante (Figure III-20). Cependant, des pics ne sont toujours pas attribués, il y a donc encore une autre phase cristalline dont l'indexation reste sans succès.



Figure III-20. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de l'analyse DRX en température de la composition 20N50V30T, avec l'indexation de la phase Na<sub>1,2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

# III.4.1.1.4. Composition 30N30V40T (IV)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 210 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-21.



Figure III-21. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 30N30V40T lors d'une analyse DRX en température

De la température ambiante à 250 °C, l'échantillon de poudre de verre reste amorphe. A partir de 270 °C, le diffractogramme montre une apparition soudaine et intense de pics de diffraction. La phase cristalline NaVO<sub>3</sub> orthorhombique (PDF 04-012-8689) s'indexe partiellement, mais certains pics sont absents ou ne correspondent pas à cette phase. Une autre phase est présente, mais son indexation ne correspond à aucune fiche PDF de la base de données utilisée. A 350 °C, de nouveaux pics apparaissent aux angles 15,4° et 19,4° et 30,8°. A 370 °C, le diffractogramme montre que certains pics (dont 14,5° et 15,7°) ont disparu au profit d'autres qui sont apparu (à 20,4°, et entre 50 et 55°) ou qui ont gagné en intensité. Sur le diffractogramme pris à 390 °C, les pics aux angles 18,5° et 25,5° disparaissent, et l'intensité des autres pics augmente légèrement. De 390 °C à 450 °C, il y a peu de changement au niveau des diffractogrammes, le matériau analysé semble s'être stabilisé.

# III.4.1.1.5. Composition 10N30V60T (V)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 230 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-22.



Figure III-22. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 10N30V60T lors d'une analyse DRX en température

De la température ambiante à 290 °C, la poudre de verre reste amorphe. Le diffractogramme obtenu à 310 °C présente les premiers pics de diffraction très fins avec une intensité déjà élevée. Rapidement, l'intensité des pics devient très élevée. Une orientation préférentielle des cristaux en surface de l'échantillon en est peut-être à l'origine. L'échantillon obtenu semble cristalliser plusieurs phases. Par ailleurs, il n'y a aucune indexation possible sur les diffractogrammes obtenus à partir de la base de données PDF possédée.

# III.4.1.1.6. Composition 30N10V60T (VI)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 210 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-23.



Figure III-23. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 30N10V60T lors d'une analyse DRX en température

L'échantillon de poudre verre analysé reste amorphe jusqu'à la température de 270 °C. Des pics de diffraction apparaissent à partir de la température de 290 °C. De nouveaux pics de diffraction apparaissent ensuite à 330 °C. A 350 °C, des nouveaux pics font leur apparition, dont l'un possédant une intensité très élevée à 20,7°. A partir de 450 °C, l'échantillon est redevenu amorphe et son diffractogramme ne contient donc plus aucun pic de diffraction. Malheureusement, il n'y a aucune indexation possible sur les diffractogramme obtenus à partir de la base de données PDF possédée. Par ailleurs, le diffractogramme obtenu à 430 °C n'est pas représenté car des pics de diffraction liés au support platine sont apparus.

# III.4.1.1.7. Composition 35N50V15T (VII)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 190 et 430 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-24.



Figure III-24. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition 35N50V15T lors d'une analyse DRX en température

De la température ambiante jusqu'à 190 °C, l'échantillon de poudre de verre reste amorphe car il n'y a aucun pic de diffraction sur les diffractogrammes. La poudre de verre commence à cristalliser à partir de 210 °C, où le nombre de pic est faible ainsi que leur intensité. Ces pics de diffraction semblent s'indexer à la phase NaVO<sub>3</sub> monoclinique. A partir de 270 °C, une nouvelle phase apparait et semble correspondre à la phase NaVTeO<sub>5</sub> monoclinique, mais certains pics sont décalés par rapport à l'indexation. De nouveaux pics apparaissent également à 330 °C mais pas d'indexation possible. A partir de 410 °C, des pics intenses apparaissent et correspondent au support en platine où repose la poudre analysée (ces diffractogrammes ne sont pas présentés).

Pour chacune des compositions étudiées, les phases cristallines dont l'indexation a été possible sont totalement différentes comparées à celles obtenus via SPS ou via un traitement thermique au four. Il y a différentes explications à ces résultats. Tout d'abord, le moyen de chauffe est différent selon les techniques utilisées. Pour les analyses HTDRX, le support de l'échantillon est chauffé par le dessous, ce qui peut entrainer un gradient de température de quelques degrés entre la poudre du dessus et la base du support qui chauffe. De ce fait, la cristallisation a peu de chance d'être homogène au sein de l'échantillon. Ensuite, le fait de réaliser différents paliers de température va modifier le processus de cristallisation en affectant entre autres le procédé de nucléation. En effet, la poudre de verre analysée va rester plus ou moins longtemps dans la zone de température où se forment les nucléi. Le processus de cristallisation n'est donc pas le même entre un traitement thermique rapide réalisé au SPS, et

un traitement thermique long effectué pendant les analyses HTDRX. Ces facteurs sont donc à prendre en compte au niveau de l'analyse des résultats. Par ailleurs, il est difficile de réaliser de bonnes indexations sur les diffractogrammes puisque le volume de l'échantillon varie au cours du traitement thermique. Cette variation impacte la hauteur de l'échantillon et donc les mesures effectuées dessus. Par ailleurs, l'agitation thermique crée également un déplacement des pics de diffraction vers des angles plus faibles. Il est donc à prendre en compte que les indexations réalisées sont plus ou moins approximatives pour la plupart.

# III.4.1.2. Etude approfondie de la composition 10N30V60T (V)

Cette étude est réalisée sur un monocristal extrait d'une vitrocéramique obtenue suite à un traitement thermique au four d'un massif de verre, à 320 °C pendant 10 h.

## III.4.1.2.1. Affinement de la structure

## III.4.1.2.1.1. Etude sur monocristal

Les méthodes directes montrent la présence d'un site cationique fort, probablement entièrement occupé par des cations V. Un autre site peut être occupé respectivement par des cations Te et/ou Na mais avec des taux d'occupation incomplets. Des calculs de Fourierdifférence permettent de révéler la présence de quatre sites anioniques apparemment entièrement occupés. Cependant les facteurs R finaux sont assez médiocres. Les affinements dans le groupe d'espace acentrique P2<sub>1</sub> n'améliorent pas vraiment le résultat. Les facteurs de vibration thermique isotropes ou anisotropes affinés sont normaux sauf pour le site O1, très étendu dans la direction b. La partie la plus forte de la structure est basée sur des octaèdres  $VO_{5+1}$  déformés partageant des sommets et des arêtes pour donner des colonnes en zigzag selon [010], comme représenté sur la Figure III-25, avec V-V = 3,59 Å et 3,45 Å respectivement. Ces colonnes en zigzag sont indépendantes. Les cations V sont coordonnés à cinq anions O à des distances allant d'une liaison courte V-O<sub>2</sub> = 1,60 Å à quatre liaisons V-O respectivement 1,87\*2 Å, 1,92 et 1,94 Å, une 6<sup>ème</sup> liaison plus longue à 2,43 Å correspondant à un octaèdre déformé. Ce type de polyèdre est habituel dans les vanadates. Le Tableau III-6 compare les distances V-O dans certains vanadates similaires. Dans de nombreuses structures impliquant des vanadates, un paramètre de réseau b d'environ 3,6 Å est systématiquement présent et correspond aux distances V-V par partage de sommets O dans les couches ou colonnes d'octaèdres VO<sub>6</sub> (contre environ 3,2 Å pour les mêmes octaèdres connectés via des arêtes O-O à l'intérieur de ces couches).



Figure III-25. Colonnes en zigzag d'octaèdres déformés VO<sub>5+1</sub> dans (Te<sub>0,64</sub>Na<sub>0,36</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Le second site cationique supposé mixte Te/Na semble en partie délocalisé. Un calcul de Fourier- différence réalisé sans ce site montre la présence en fait de trois sites différents, tous trop proches les uns des autres et donc simultanément incompatibles.

Le site principal, lié à trois anions O à 2,04, 2,15, 2,15 Å est probablement occupé par Te<sup>4+</sup> avec une occupation partielle de 0,34/0,50. Le polyèdre TeO<sub>3</sub> a une coordination classique pour Te<sup>4+</sup> avec une paire électronique non partagée opposée aux trois liaisons Te-O, comme le montre la Figure III-26.



Figure III-26. Connexions possibles de colonnes en zigzag d'octaèdres déformés  $VO_{5+1}$  par les cations Te<sup>4+</sup> et Na<sup>+</sup> dans (Te<sub>0,64</sub>Na<sub>0,36</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Affiné avec deux sites secondaires Te, le taux d'occupation total n'est pas significativement modifié, étant de 0,373 (0,35+0,02+0,003). Ces sites secondaires sont fortement corrélés au site principal Te avec presque la même distance de liaison aux anions O. Comme aucun autre site clair susceptible d'être occupé par des cations Na<sup>+</sup> n'apparaît après les calculs de Fourierdifférence, la formule structurale du cristal devrait être proche de Te<sub>0,75</sub>VO<sub>4</sub>, comparable à de nombreux vanadates non stœchiométriques tels que par exemple les bronzes de vanadium.

Cependant, affinés en tant que sites Na plus légers, la somme des occupations de ces sites secondaires faibles correspond quasiment à une occupation complète de ce site global, ce qui permettrait de proposer plutôt une formule chimique ( $Te_{0,64}Na_{0,36}$ )<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, dérivant cette phase d'un aristotype MVO<sub>4</sub> en bon accord avec la composition de la phase résultant de l'analyse EDS (Tableau III-5).

|                                | V    | Те        | Na        |
|--------------------------------|------|-----------|-----------|
| Formule par analyse<br>EDS     | 49 % | 36 %      | 15 %      |
| Formule cationique structurale | 2    | 0,64(2)*2 | 0,36(8)*2 |

Tableau III-5. Comparaison de la composition cationique résultant de l'analyse EDS et de la formule structurale  $(Te_{0,64}Na_{0,36})_2V_2O_8$ 

La comparaison entre  $(Te_{0,64}Na_{0,36})_2V_2O_8$  et NaVO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> montre d'ailleurs de fortes analogies entre les deux structures dans lesquelles des colonnes similaires d'octaèdres du vanadium partagent des arêtes et des sommets semblables, comme le montre la Figure III-27.

Néanmoins, les longueurs de liaison Na-O ne sont pas en parfait accord avec les longueurs de liaison observées dans l'environnement habituel de Na. Par exemple, dans le cas de NaVO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de la présente phase, les octaèdres NaF<sub>5</sub>O ont des liaisons Na-F s'étendant de 2,22 à 2,38 Å et Na-O = 2,39 Å.



Figure III-27. Structures cristallines de (Te<sub>0,64</sub>Na<sub>0,36</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (a) et NaVO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (b)

Tableau III-6. Comparaison des principales distances interatomiques (Å) dans (Te<sub>0,64</sub>Na<sub>0,36</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et dans quelques vanadates présentant des caractéristiques similaires

|       | (Te <sub>0,64</sub> Na <sub>0,36</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | α-TeVO₄                          | NaVO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>            | NaVTeO₅                |
|-------|---|----------------------------------|---|------------------------|
| V-O   | 1,61 1,87 1,87<br>1,92 1,93 2,43  | 1,73 1,93 1,95<br>1,97 2,04 2,08 | O : 1,58 1,80<br>1,93 2,50<br>F : 1,86 1,90 | 1,64 1,68 1,81<br>1,83 |
| Te-O  | 2,04 2,15 2,15<br>2,53 2,53   | 1,75 2,00 2,25<br>2,42 2,59      |   | 1,93 1,94 2,04<br>2,15 |
| Na-O  |   |                                  | O : 2,39<br>F : 2,22-2,38                   | 2,48-2,87              |
| V-V   | 3,45 3,59   | 2,83 3,26                        | 3,50 3,59                                   | 3,80                   |
| V-Te  | 3,49 3,59 3,63  | 3,28 3,39 3,59<br>3,62           |   | 3,37 3,67 3,68         |
| V-Na  |   |                                  |   | 3,25 3,60              |
| Te-Te | 3,59 3,63   | 3,60                             |   |                        |

Un doute persiste donc sur l'occupation des sites cationiques résiduels situés entre les colonnes d'octaèdres VO<sub>5+1</sub>. Occupés par des cations V ou Te, la formule globale de la phase ne devrait être que faiblement modifiée et proche de Te<sub>0,75</sub>VO<sub>4</sub>. Toutefois, l'occupation de ces derniers sites par des cations Na semble la plus logique, d'autant que les synthèses dans le système pseudo binaire TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'ont jamais permis d'obtenir de phase voisine de Te<sub>0,75</sub>VO<sub>4</sub>. Par conséquent, la formule (Te<sub>0,64</sub>Na<sub>0,36</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, très proche du résultat de l'analyse EDS, est proposée, impliquant que la structure statistique est dominée par l'environnement de V et Te. Il est supposé que l'environnement anionique local de Na est légèrement décalé, permettant une augmentation des liaisons Na-O par rapport à celles dominantes Te-O. Une autre hypothèse serait une forte dispersion des cations Na sur de multiples sites dans les tunnels créés entre les colonnes des polyèdres V. Cela devrait produire un désordre local élevé de la structure et des décalages locaux complexes des atomes, impossible à rationaliser sérieusement dans cette phase métastable recristallisée à partir d'un verre. Les médiocres indices finaux R<sub>B</sub> résultent logiquement de la difficulté à prendre pleinement en compte ce désordre complexe.

Une comparaison avec des types de structures similaires révèle une comparaison fructueuse avec deux phases  $\alpha$ -TeVO<sub>4</sub> et NaVO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. La structure  $\alpha$ -TeVO<sub>4</sub>, représentée en Figure III-28 est basée sur des chaînes en zigzag indépendantes similaires d'octaèdres déformés V<sup>4+</sup>O<sub>6</sub> partageant des arêtes, interconnectés via des polyèdres TeO<sub>3+2</sub>. L'emplacement des cations Te<sup>4+</sup> connectés aux positions homologues dans notre phase est également similaire. Ceci est également évident dans NaVO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> pour l'emplacement de Na qui est également proche. Il peut probablement en être conclu que les cations Na dans (Te<sub>0,64</sub>Na<sub>0,36</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> occupent statistiquement des sites proches de ceux de Te, ce qui devrait expliquer la difficulté de localiser les sites Na beaucoup plus légers que ceux de Te.



Figure III-28. Structure cristalline de  $\alpha$ -TeVO<sub>4</sub>

L'ensemble des données relatives sur cette étude sur monocristal est à retrouver en Annexe III-11.

# III.4.1.2.1.2. Etude sur poudre par la méthode de Rietveld

L'étude structurale du même échantillon de poudre confirme à peu près la structure établie sur monocristal. Affinées avec des facteurs thermiques isotropes pour tous les atomes en raison du nombre plus limité de données expérimentales, les positions atomiques précédentes sont confirmées avec la même incertitude pour la distribution Te/Na entre les colonnes VO<sub>5+1</sub> fortes. Les facteurs thermiques isotropes sont plutôt élevés, en accord avec le désordre Te/Na, ce qui correspond sur le diagramme de poudre à une diminution rapide de l'intensité des pics de diffraction aux angles élevés (Figure III-29). Structuralement, cela devrait correspondre à un ordre à longue distance plus parfait des colonnes de polyèdres VO<sub>5+1</sub> le long de certaines directions 00I et h0-I, et à un désordre persistant entre les cations Te et Na dans l'espace intercolonnaire pendant le processus de recristallisation du verre.



Figure III-29. Affinement de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon de poudre

En conclusion, cette phase métastable recristallisant à partir d'un verre de vanadate n'est pas complètement ordonnée, étant composée de ces colonnes parallèles en zigzag de polyèdres VO<sub>5+1</sub> partageant des arêtes et des sommets, délimitant un espace libre étendu occupé par une distribution désordonnée de Te<sup>4+</sup> (localisée comme dans α-TeVO<sub>4</sub>) et une proportion plus faible de Na<sup>+</sup> probablement dispersée sur plusieurs sites. Cette distribution explique pourquoi cette phase est métastable, la seule phase complètement ordonnée du système ternaire étant NaVTeO<sub>5</sub> qui présente une structure complètement différente basée sur des polyèdres VO<sub>4</sub> isolés. Dans la structure actuelle synthétisée à atmosphère ambiante, les cations sont clairement Te<sup>4+</sup> tétravalent et V<sup>5+</sup> pentavalent. Malgré sa formule complexe, elle est probablement différente des bronzes de vanadium existant dans de nombreux systèmes de vanadates et correspond plutôt à une solution solide avec un désordre entre les cations Te<sup>4+</sup> et Na<sup>+</sup> dans les espaces délimités par les colonnes en zigzag de vanadate. La proportion de Te<sup>4+</sup> et Na<sup>+</sup> est susceptible de varier légèrement dans cette phase comme l'attestent de très faibles variations des paramètres de maille pour des compositions proches de la composition nominale de l'échantillon de référence. Les limites de sa stœchiométrie semblent complexes à établir et n'ont pas été déterminées en fonction de la composition, de la température et des conditions de recristallisation.

En tout état de cause, la structure décrite constitue seulement une approche de la véritable structure avec un squelette fort constitué par les colonnes en zigzag d'octaèdres VO<sub>5+1</sub> et une distribution beaucoup plus labile des cations Te<sup>4+</sup> et Na<sup>+</sup> occupant l'espace intercolonnaire. De nouvelles études seraient nécessaires pour vérifier si des phases stables analogues seraient susceptibles de se former avec d'autres méthodes de synthèse par réactions d'état solide ou plus vraisemblablement par synthèse hydrothermale.

Finalement, les deux études concordent sur la symétrie monoclinique, groupe d'espace P2<sub>1</sub>/m ou P2<sub>1</sub>, ainsi que sur les paramètres de maille suivants : pour l'échantillon de poudre : a = 6,2749 Å, b = 3,5887 Å, c = 7,2247 Å,  $\beta$  = 103°25' ; pour le monocristal : a = 6,2752(8) Å, b = 3,5891(5) Å, c = 7,2250(8) Å,  $\beta$  = 103°245(5').

## III.4.2. Cristallisation et mise en forme des verres par SPS

## III.4.2.1. Composition 10N40V50T (I)

Un premier essai SPS n° 5434 est réalisé sur la composition 10N40V50T. Les résultats DSC ont montré que pour cette composition  $T_g = 239$  °C et  $T_c = 308$  °C. La température cible est donc fixée à 330 °C avec une montée en température de 7 min, comme le montre la Figure III-30.



Figure III-30. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 5434 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps

Plusieurs phénomènes présents sur les courbes du graphe peuvent être décrits :

- La variation de température présente entre 25 et 70 °C correspond à la régulation de type PID de l'appareil, où la température mesurée par le thermocouple au niveau de la matrice tend vers celle fixée par le thermostat. Ce phénomène est donc normal et sera présent sur la plupart des graphes étudiés.
- Un léger overshoot est présent sur la courbe indiquant la température à environ t = 4m40s. Il peut être dû au phénomène de transition vitreuse qui prend fin dans cette zone de températures, c'est-à-dire aux alentours de 230 °C.

Concernant la courbe du déplacement au cours du temps, trois phénomènes notables apparaissent :

- 1. Déplacement dû à l'application progressive de la pression sur l'échantillon
- 2. L'origine de ce déplacement est le phénomène de transition vitreuse. En effet, lors de ce phénomène, la poudre de verre, jusqu'alors solide, va au fur et mesure adopter une texture visqueuse, et donc la porosité présente entre les grains de verre diminue

jusqu'à quasiment disparaitre. Le volume occupé par l'échantillon est alors plus faible, ce qui se traduit par un déplacement majeur sur la courbe.

3. Un dernier déplacement apparait à t = 5m30s. Au vu de son apparition soudaine et de sa vitesse élevée, le verre s'est probablement infiltré entre la matrice et les pistons. Le traitement thermique est alors arrêté, résultant à une chute de température et un déplacement nul.

L'essai suivant n° 5435 a pour but de déterminer si le verre commence à cristalliser suite à un palier de 5 min à 240 °C. Tout comme l'échantillon précédent n° 5434, il y a deux déplacements notables qui apparaissent et qui ont pour origine respective l'augmentation de la pression et le phénomène de transition vitreuse. Les analyses DRX de cet échantillon montrent que la pastille n° 5435 est également amorphe, et qu'il n'y a donc aucune trace de cristallisation. Par ailleurs, la masse de poudre utilisée pour la fabrication de chaque matrice est augmentée à 0,5 g, afin d'obtenir des pastilles plus épaisses.

L'essai n° 5482 vient interrompre une suite d'échecs, et la pastille obtenue est analysée en DRX (Figure III-31). Un début de cristallisation est alors visible car le diffractogramme comporte quelques pics de faible intensité. La phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> semble bien s'indexer sur ce diffractogramme.



Figure III-31. Diffractogramme de la pastille SPS n° 5482 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase  $NaV_6O_{15}$ 

Les paramètres températures et temps, qui permettent la cristallisation partielle du verre, ont été trouvés, et mènent à l'obtention d'une vitrocéramique. Maintenant, l'objectif est de pouvoir contrôler cette cristallisation, c'est-à-dire de trouver de nouveaux paramètres qui vont permettre de faire varier le taux cristallin des pastilles vitrocéramiques. Pour cela, il faut tout d'abord revenir à la poudre de verre initiale, et effectuer un contrôle de sa granulométrie. La taille des grains de verre utilisé pour fabriquer les pastilles via SPS est primordiale afin de réaliser des vitrocéramiques reproductibles par la suite. La granulométrie de la poudre de verre

choisie est comprise entre 100 et 250  $\mu$ m. Une taille des grains suffisamment grande est privilégiée afin d'éviter au maximum les problèmes rencontrés lors de certains essais SPS où le verre s'introduisait entre la matrice et les pistons. Une granulométrie élevée va permettre, théoriquement, de limiter ce phénomène d'infiltration du verre. La plage de granulométrie de 100 à 250  $\mu$ m, soit 150  $\mu$ m, est assez grande afin de faciliter la production de la poudre de verre. En effet, il sera plus facile de récupérer en quantité plus élevée de la poudre de granulométrie entre 100 et 250  $\mu$ m, que d'une poudre de granulométrie entre 100 et 150  $\mu$ m par exemple, puisque l'écart est plus faible. Plusieurs dizaines de grammes de poudre de verre de composition 10N40V50T sont alors produits.

La réalisation d'une série d'essais est alors entreprise, en fixant une température de 270 °C et en faisant varier la durée du palier de 5 à 25 min, en appliquant entre chaque essai une durée supplémentaire de 5 min. Au total, cinq pastilles sont réalisées, à savoir les essais n° 5604, 5605, 5606, 5608 et 5609, avec un maintien respectif de 5, 10, 15, 20 et 25 minutes à la température de 270 °C. L'essai n° 5607 n'a pas fonctionné car le verre s'est introduit entre la matrice et les pistons. Cependant, a posteriori, cette issue semble moins survenir depuis que la poudre de verre de granulométrie 100-250 µm est utilisée. Le fait d'employer une poudre de verre avec une taille de grain élevée semble être une solution pour minimiser les échecs rencontrés précédemment.

Des analyses DRX sont alors portées sur les pastilles réalisées afin d'observer le processus de cristallisation progressif. Malheureusement, toutes les pastilles possèdent le même diffractogramme ne révélant aucun pic de diffraction, ce qui signifie qu'elles sont toutes amorphes. Il n'y a donc pas eu de cristallisation durant les traitements thermiques via SPS, et les pastilles sont en fait restées en verre. Le fait de changer la granulométrie du verre a drastiquement impacté la température de cristallisation, en la faisant varier de plusieurs degrés vers des températures plus hautes.

Une analyse DSC de la poudre de verre avec une granulométrie comprise entre 100 et 250  $\mu$ m est alors réalisée. Le graphe Figure III-32 représente les résultats DSC de deux poudres de verre de composition identique 10N40V50T, mais avec une granulométrie différente : la première est issue d'un broyage classique au mortier, et l'autre a été tamisée entre 100 et 250  $\mu$ m. Pour un verre issu d'un broyage classique, des analyses DLS ont montré que le d<sub>50</sub> = 7,28  $\mu$ m environ. La différence de granulométrie entre les deux poudres de verre est donc significative.



Figure III-32. Courbes DSC de deux poudres de verre de même composition 10N40V50T mais de granulométrie différente

Le résultat des analyses DSC montre que le phénomène de transition vitreuse a lieu à la même température pour les deux verres, ce qui est normal car le verre est exactement de même composition. Cependant, les températures de cristallisation sont différentes : elle est de 306 °C pour la poudre de petite granulométrie, alors qu'elle est de 336 °C pour la poudre avec une taille de particule plus élevée. Il y a donc un écart non négligeable de 30 °C entre les deux températures de cristallisation. Cet écart justifie donc le fait que les pastilles issues des derniers essais SPS n° 5604 à 5609 n'aient pas cristallisé, puisque la température de cristallisation de la poudre de verre 100-250 µm a augmenté de 30 °C.

Pour les prochains essais SPS, la température maximale est augmentée, passant de 270 °C à 280 °C. Trois pastilles, à savoir les n° 5622, 5623 et 5624, sont réalisées avec des durées de palier de 5, 10 et 15 min respectivement. Les analyses DRX montrent pour chacune d'entre elles des diffractogrammes caractéristiques d'un matériau amorphe. Deux nouveaux essais sont lancés : l'essai n° 5625 à 290 °C pendant 5 min, puis l'essai n° 5626 à 290 °C pendant 10 min. Des analyses DRX sont effectuées sur les deux pastilles : la n° 5625 est restée amorphe, mais la n° 5626 présente un début de cristallisation (Figure III-33).



Figure III-33. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5482 et 5626 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase  $NaV_6O_{15}$ 

Les deux diffractogrammes présentent les mêmes pics de diffraction mais avec des intensités différentes. La pastille n° 5482 est plus cristallisée que la dernière obtenue n° 5626. Pour rappel, ces deux pastilles possèdent la même composition 10N40V50T, mais la granulométrie de la poudre de verre de base est différente. La phase cristalline semble correspondre à celle obtenue pour la pastille n° 5482, à savoir NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Cependant quelques pics sont absents sur le diffractogramme de la pastille n° 5626 ; les deux pics aux angles 2 $\theta$  suivants peuvent être cités : 18,7° et 23,2°. Ces deux pics n'apparaissent pas ou sont peut-être confondus avec le bruit de fond.

De nouveaux essais sont réalisés avec pour objectif d'obtenir des pastilles vitrocéramiques davantage cristallisées. L'essai n° 5641 est réalisé dans la continuité du n° 5626, c'est-à-dire à 290 °C pendant 15 min. Cet essai se déroule sans difficulté particulière, mais par la suite les analyses DRX montrent des résultats inattendus. La pastille n° 5641 apparait moins cristallisée sur le diffractogramme que la n° 5626 (Figure III-34). Ce résultat est contradictoire puisque la pastille n° 5641 est restée 15 min à 290 °C, alors que la pastille n° 5626 y est restée 10 min. De ce fait, la cristallisation devrait être plus importante pour la pastille n° 5641 que pour la pastille n° 5626. Une nouvelle pastille SPS est créée, la n° 5673, avec les mêmes paramètres pour le traitement thermique. Son diffractogramme présent en Figure III-34 montre cette fois-ci une cristallisation semblable à la n° 5626.



Figure III-34. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5626, 5641 et 5673 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

Finalement, après plusieurs essais infructueux, des pastilles vitrocéramiques ont pu être obtenues avec des taux de cristallisation théoriques différents. En effet, la température de 290 °C a été gardée pour chaque échantillon, seule la durée du palier a changé, variant de 5 min à 60 min. Les analyses DRX menées sur ces pastilles vitrocéramiques sont présentées Figure III-35, avec le traitement thermique appliqué pour chacune d'entre elles.



Figure III-35. Diffractogrammes de plusieurs pastilles SPS de même composition 10N40V50T dont les traitements thermiques sont différents

Lorsque la durée du palier en température est supérieure ou égale à 10 min, l'allure des diffractogrammes semblent être la même. Les pics voient leur intensité augmentée au fur et à mesure que la durée du traitement thermique augmente, mais cette augmentation reste faible. Afin de mieux voir ces différences, il faudrait broyer les pastilles et refaire des mesures en DRX. Cependant, les pastilles doivent être conservées intactes pour pouvoir réaliser d'autres caractérisations, telles que des mesures au MEB ou en spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les derniers essais réalisés sur cette composition, portant sur un total de 9 pastilles, visent à produire des vitrocéramiques destinées à être broyées pour obtenir de la poudre vitrocéramique en vue d'analyses électrochimiques par cyclage. Toutes les pastilles ont subi un traitement thermique identique à 285 °C pendant 60 minutes.

Des pastilles vitrocéramiques ont été réalisées à partir d'une poudre de verre de granulométrie inférieure à 100 µm. Les essais n° 5713, 5714 et 5712 ont été traités thermiquement à la même température de 280 °C mais pendant des temps différents, à savoir 1, 3 et 5 min respectivement. Les diffractogrammes obtenus suite aux analyses DRX sont présentés Figure III-36.



Figure III-36. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5712, 5713 et 5714 de composition 10N40V50T avec l'indexation de la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

Les trois diffractogrammes montrent bien une différence de cristallisation entre les trois pastilles. L'intensité des pics varie selon le temps de cristallisation de chaque pastille : plus la durée est longue, plus l'intensité des pics est élevée sur les diffractogrammes. Les vitrocéramiques fabriquées semblent être toutes monophasées avec pour phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 10N40V50T est présenté en Annexe III-2.

#### III.4.2.2. Composition 10N60V30T (II)

Les essais SPS réalisés à partir de cette composition sont effectués avec une poudre de verre issue d'un broyage au mortier, sans contrôle de la granulométrie en aval. La taille des particules est néanmoins estimée avec un  $d_{50}$  inférieure à 15 µm.

Le premier essai SPS réalisé sur cette composition est le n° 5438. Les résultats DSC ont montré que pour cette composition  $T_g = 224$  °C et  $T_c = 251$  °C. La température cible est fixée à 300 °C avec une montée en température de 7 min. La pastille obtenue suite à cet essai SPS n° 5438 est analysée en DRX afin de connaitre son état vitreux ou cristallisé. Le diffractogramme, présenté Figure III-37, montre que la pastille n° 5438 s'avère cristallisée, malgré le fait que le traitement thermique n'est pas duré longtemps. La phase cristalline indexée est la même que celle obtenue lors des essais de cristallisation de la composition 10N40V50T (I), à savoir NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. L'intensité des pics de cristallisation est plutôt élevée sachant que la courbe du traitement thermique ne possède aucun palier en température fixe. Juste une montée en température relativement rapide de 40 °C/min a suffi pour faire cristalliser la pastille. Ce résultat pouvait être attendu puisque les analyses DSC ont montré que les températures de transition vitreuse et de cristallisation sont proches ( $\Delta T = 27$  °C). Donc naturellement la cristallisation a lieu peu de temps après le phénomène de transition vitreuse.



Figure III-37. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5438 et 5440 de composition 10N60V30T avec l'indexation de la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

De nouveaux essais sont alors lancés, ayant pour but d'augmenter la part cristalline des vitrocéramiques. Les pastilles n° 5782, 5783, 5790 et 5791 sont créées, avec des temps de palier respectif à 220 °C de 10, 15, 30 et 60 min. Les analyses DRX de ces pastilles vitrocéramiques sont présentées Figure III-38, avec également le diffractogramme de la n° 5440 où la durée du palier est de 5 min.



Figure III-38. Diffractogrammes d'une série de pastilles SPS de même composition 10N60V30T avec des traitements thermiques d'une durée différente

Contrairement aux attentes, les diffractogrammes, issus des analyses DRX pour chaque pastille, ne montrent aucune différence entre eux. Les pics de diffraction sont situés aux mêmes angles, donc la même phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> est présente. De plus, malgré les différents traitements thermiques réalisés avec des temps de palier progressif entre 5 et 60 min, il n'y a pas de différence d'intensité visible des pics sur les diffractogrammes. Cela signifie que le taux cristallin reste le même pour chaque pastille réalisée. Plus tard, dans la suite de l'étude sur cette composition 10N60V30T (II), des images au MEB sont prises et viendront confirmer les résultats obtenus en DRX.

Par ailleurs, il est impossible de réaliser une pastille de verre SPS ou via la méthode classique de quenching à partir de cette composition 10N60V30T (II), car celle-ci se situe trop proche de la limite du domaine vitreux. De plus, le domaine de stabilité est faible puisque  $\Delta T = 27$  °C. Cette composition est donc modifiée pour permettre d'obtenir une pastille de verre.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 10N60V30T est présenté en Annexe III-3.

## III.4.2.2.1. Composition alternative 5N60V35T

Une nouvelle composition proche de la précédente est étudiée car il est impossible de réaliser une pastille de verre à partir de la composition 10N60V30T (II). En effet, cette composition se situe proche de la limite du domaine vitreux, et est peu stable au vu du faible  $\Delta T$  de 27 °C. Cette nouvelle composition est plus éloignée de la frontière du domaine vitreux, et se situe donc plus à l'intérieur de celui-ci. Les analyses DSC montrent que pour cette composition T<sub>g</sub> = 227 °C et T<sub>c</sub> = 260 °C. Comparé à la composition 10N60V30T, la température de transition vitreuse augmente de 3 °C, et la température de cristallisation est plus élevée de 9 °C. Le  $\Delta T$  est égal à 33 °C et est donc un peu plus élevé que la composition 10N60V30T, ce qui doit un peu améliorer la stabilité du verre 5N60V35T.

Des essais de cristallisation sont fait au SPS sur cette nouvelle composition 5N60V35T, afin de pouvoir plus tard réaliser des mesures en impédance. Une pastille est alors obtenue, la n° 6269, avec un palier à 240 °C pendant un temps de 15 min. Les analyses DRX montrent que la pastille a cristallisé de la même manière que celles pour la composition 10N60V30T (II), avec la même phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Le diffractogramme de l'essai n° 6269 est présenté Figure III-39, ainsi que celui de la pastille n° 5440 à titre comparatif. L'intensité des pics du diffractogramme de l'essai n° 6269 reste plus faible que ceux du n° 5440.



Figure III-39. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5440 et 6269 de composition 10N60V30T avec l'indexation de la phase  $NaV_6O_{15}$ 

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 5N60V35T est présenté en Annexe III-4.

# III.4.2.3. Composition 20N50V30T (III)

Les essais suivants sont réalisés avec une poudre de verre de composition 20N50V30T. Le premier essai va permettre de définir la température à laquelle l'essai peut cristalliser. Les résultats de DSC montrent que les températures de transition vitreuse et de cristallisation sont respectivement 217 °C et 259 °C. Le traitement thermique du premier essai n° 5439 comprend une montée en température de 8 min jusqu'à 350 °C. L'analyse DRX de la pastille obtenue n° 5439 montre un début de cristallisation. En effet, le diffractogramme Figure III-40 présente quelques pics de très faible intensité. Il n'est donc pas possible d'indexer la phase cristalline pour le moment. L'essai suivant n° 5460 a pour traitement thermique une montée en température jusqu'à 260 °C pendant un temps de palier de 5 min. L'objectif est d'essayer de cristalliser davantage que la pastille n° 5439 tout en évitant le phénomène d'infiltration survenu à 270 °C. Le diffractogramme obtenu suite à une analyse DRX sur cette pastille n° 5460 (Figure

III-40) montre que la cristallisation semble être la même que pour la pastille n° 5439, c'est-àdire que la phase cristalline semble être la même.



Figure III-40. Diffractogrammes des pastilles SPS nº 5439 et 5460 de composition 20N50V30T

Plus tard, dans l'étude de cette composition, de nouveaux essais vont être lancés afin d'obtenir une pastille vitrocéramique avec une fraction cristalline suffisante pour que des pics de diffraction puissent être observés avec suffisamment d'intensité.

Le premier essai n° 6298 est réalisé à une température de 260 °C pendant 15 min. Des analyses DRX sont faites sur la pastille brute puis sur la poudre de la pastille broyée, dont les diffractogrammes sont présentés Figure III-41. L'intensité des pics de diffraction de la poudre est bien plus élevée que pour le massif. Le broyage de la pastille permet donc de révéler la cristallisation. Cependant, les pics sont encore assez larges et la partie amorphe bien présente, ce qui ne permet toujours pas l'indexation de la phase cristalline.



Figure III-41. Diffractogrammes de la pastille SPS nº 6298 de composition 20N50V30T avant (massif) et après broyage (poudre)
Les prochains essais ont pour objectif d'obtenir des pastilles vitrocéramiques davantage cristallisées que la n° 6298. Plusieurs pastilles sont donc réalisées avec des analyses DRX en parallèles. Les résultats sont présentés Figure III-42.



Figure III-42. Diffractogrammes de plusieurs pastilles SPS de même composition 20N50V30T dont les traitements thermiques diffèrent

Les températures ainsi que les temps de palier sont augmentés au fur et à mesure des essais, jusqu'à obtenir une pastille suffisamment cristallisée, c'est-à-dire avec des pics de diffraction d'intensité élevée et assez fins. L'essai n° 6312 est finalement celui qui est retenu, puisqu'il répond aux attentes fixées. Cette pastille est broyée par la suite afin de bien révéler les pics de diffraction (Figure III-43).



Figure III-43. Diffractogrammes de la pastille SPS nº 6312 de composition 20N50V30T avant (massif) et après broyage (poudre)

Malheureusement, les pics de diffraction ne s'indexent avec aucune fiche de données présente dans la base utilisée. Des études plus approfondies sur la cristallisation de cette

composition et des compositions avoisinantes seraient nécessaires pour en apprendre davantage sur cette potentielle nouvelle phase.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 20N50V30T est présenté en Annexe III-5.

# III.4.2.4. Composition 30N30V40T (IV)

Les résultats de DSC montrent que les températures de transition vitreuse et de cristallisation sont respectivement 218 °C et 275 °C.

Pour cette composition, deux essais sont réalisés, les n° 5462 et 5479. Le premier essai n° 5462 est effectué à 280 °C pendant 5 min. Les analyses DRX (Figure III-44) montrent une cristallisation totale de la pastille avec la présence de la phase cristalline NaVTeO<sub>5</sub>. Un nouvel essai est réalisé, le n° 5479, afin d'essayer d'obtenir une pastille vitrocéramique. L'essai est donc programmé à une température de 270 °C pendant 5 min. L'essai est arrêté pendant le traitement thermique à la température de 270 °C car un déplacement important s'est produit. Malgré ce très bref traitement thermique, la pastille ressort très cristallisée (Figure III-44). La même phase est présente, à savoir NaVTeO<sub>5</sub>.



Figure III-44. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5462 et 5479 de composition 30N30V40T avec l'indexation de la phase NaVTeO $_5$ 

Cette phase n'apparait pas dans la littérature d'un point de vue propriétés électrochimiques, et les recherches sur cette composition ne sont pas allées plus loin.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 30N30V40T est présenté en Annexe III-6.

#### III.4.2.5. Composition 10N30V60T (V)

Pour la composition 10N30V60T (V), un premier essai SPS est effectué, le n° 5480. Les résultats DSC ont montré que pour cette composition  $T_g = 250$  °C et  $T_c = 337$  °C. La température cible est fixée à 350 °C avec une montée en température de 8 min, comme le montre la Figure III-45.





Le phénomène de transition vitreuse commence à la température de 210 °C, comme en témoigne le déplacement. Le traitement thermique est ensuite stable pendant 1min30sec, puis un second déplacement apparait, signe que le verre s'infiltre entre la matrice et les pistons, donc un arrêt forcé est utilisé. La fuite apparait à environ 280 °C, bien loin de la température de cristallisation de 337 °C.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 10N30V60T est présenté en Annexe III-7.

Au vu des difficultés rencontrées pour réaliser une pastille vitrocéramique à partir de cette composition via SPS, une étude de cristallisation est effectuée via un traitement thermique classique au four. Pour cela, 0,5 g de verre de composition 10N30V60T est introduit dans un creuset platine mis au four selon le traitement thermique suivant (noté TTC1) : une montée en température de 1 h jusqu'à 300 °C maintenu sur un palier de 10 h, puis une descente en température de 6 h jusqu'à température ambiante. La poudre est ensuite récupérée, désagglomérée via un broyage rapide au mortier, puis analysée en diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure III-46.



Figure III-46. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique de cristallisation TTC1 réalisé sur une poudre de verre de composition 10N30V60T

Le diffractogramme de la poudre de verre traité thermiquement au four montre un début de cristallisation de celle-ci. En effet, quelques pics de diffraction de très faible intensité sont présents. Afin d'augmenter ce phénomène de cristallisation, un nouveau traitement thermique est réalisé (TTC2) à partir d'une nouvelle poudre de verre de même composition. Les mêmes paramètres sont gardés, excepté la température qui est élevée à 320 °C au lieu de 300 °C précédemment. Une nouvelle analyse DRX est réalisée sur la poudre de verre cristallisée, et le diffractogramme obtenu est présenté Figure III-47.



Figure III-47. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique de cristallisation TTC2 réalisé sur une poudre de verre de composition 10N30V60T

Ce nouveau diffractogramme montre une poudre bien plus cristallisée que la précédente. En effet, les pics de cristallisation sont bien plus nombreux et possèdent une intensité beaucoup plus élevée. Cependant, aucune fiche de la base de données utilisée ne s'indexe avec ce diffractogramme. Cette composition cristallise donc une ou plusieurs phase(s) cristalline(s) non identifiable(s) pour le moment.

Afin de pouvoir réaliser certaines caractérisations, il est nécessaire d'avoir une pastille vitrocéramique dense. Pour ce faire, la pastille de verre n° 5484 obtenue au SPS est mise au four selon le même traitement thermique TTC2 (320 °C pendant 10 h). L'enjeu est de venir cristalliser la pastille tout en conservant sa forme massive et sa densité. L'essai est donc réalisé, mais l'analyse en DRX montre une cristallisation bien plus faible que celle attendue. Le diffractogramme est présentée Figure III-48.



Figure III-48. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique de cristallisation réalisé sur la pastille SPS n° 5484 de composition 10N30V60T

Les pics de diffraction présents sont différents de ceux obtenus sur la poudre cristallisée issue du TTC2. L'intensité des pics de diffraction est également beaucoup plus faible. La phase cristalline NaVTeO<sub>5</sub> semble s'indexer sur le diffractogramme, et une autre phase est également présente. Ce traitement thermique de la pastille n° 5484 est donc un échec puisqu'elle ne cristallise pas la phase précédente souhaitée.

Le traitement thermique TTC2 à 320 °C pendant 10 h est reproduit une nouvelle fois afin d'obtenir la même phase cristalline inconnue. Deux creusets en platine sont mis au four afin d'obtenir deux échantillons identiques. Le premier échantillon obtenu est broyé et analysé en DRX, et le second est conservé tel quel sous forme d'un massif constitué de poudre agglomérée pour des analyses MEB. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure III-49.



Figure III-49. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à un même traitement thermique réalisé sur une poudre de verre de composition 10N30V60T

Contrairement aux attentes, les phases cristallines présentes ne sont pas les mêmes, alors que le traitement thermique réalisé est strictement le même. La nouvelle composition cristallise à la fois la phase inconnue ainsi que la phase NaVTeO<sub>5</sub>. D'autres traitements thermiques avec les mêmes paramètres sont réalisés, mais il reste impossible de cristalliser uniquement la phase inconnue.

Une nouvelle méthode pour cristalliser le verre est employée. Il s'agit de réaliser un traitement thermique de fusion classique jusqu'à 900 °C, puis, au lieu de retirer le creuset et de faire une trempe thermique, le creuset contenant le mélange en fusion est laissé à refroidir au four, avec une descente en température très lente (ici de 70 h) jusqu'à la température ambiante. Cette méthode va permettre de favoriser la cristallisation et peut-être de recréer la phase inconnue recherchée. Le matériau obtenu suite à ce protocole est broyé au mortier puis analysé en DRX. Le diffractogramme est présenté Figure III-50.



Figure III-50. Diffractogramme de l'échantillon récupéré suite au traitement thermique avec une descente en température très lente, de composition 10N30V60T

Il n'y a aucun pic de diffraction sur le diffractogramme obtenu. Cette méthode de cristallisation n'est donc pas un succès.

Le problème avec les derniers essais de cristallisation est que la phase NaVTeO<sub>5</sub> cristallise avec la phase inconnue. Afin de voir quelle phase cristallise en premier, une nouvelle méthode de cristallisation est déployée. Pour cela, cinq creusets platine sont disposés dans le four avec chacun la même masse de poudre de composition 10N30V60T, à savoir 0,5 g. Le traitement thermique reste le même, c'est-à-dire une montée en température de 1 h jusqu'à 320 °C, avec un maintien de 10 h à cette température. L'idée est de retirer un creuset à 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 10 h de palier, afin d'obtenir une cristallisation croissante au fur et à mesure du temps. De cette manière, l'objectif est de déterminer quelle phase cristallise en premier, NaVTeO<sub>5</sub> ou la phase inconnue par analyse DRX. Ce protocole est réalisé, les échantillons obtenus sont broyés et passés en DRX. Les résultats sont présentés Figure III-51.



Figure III-51. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à un traitement thermique de cristallisation d'une poudre de verre de composition 10N30V60T, où les creusets sont retirés à des intervalles de temps réguliers

Pour tous les échantillons de 2 h à 10 h de palier à 320 °C, les diffractogrammes sont les mêmes, avec la présence de la phase NaVTeO<sub>5</sub> et de la phase inconnue. La seule différence minime peu visible est qu'il y a une légère diminution du fond entre les échantillons. Cela qui signifie qu'au fur et à mesure que le palier en température augmente, il y a une diminution de la partie amorphe et donc une augmentation de la partie cristallisée. Cependant, ces résultats ne répondent pas aux attentes fixées. En effet, une température de 320 °C est trop élevée car la cristallisation est déjà beaucoup avancée à 2 h de palier. Il faudrait refaire ce traitement thermique en diminuant la température, ou bien en diminuant la durée des paliers. Cela nécessite donc encore plusieurs essais avant de trouver les bons paramètres du traitement thermique qui permettraient de révéler quelle phase cristallise en premier.

Une nouvelle tentative est réalisée en diminuant la température et en laissant sa durée fixe. Deux nouveaux échantillons sont réalisés selon deux traitements thermiques différents. La durée du palier est fixée à 2 h, et les températures à 310 et 300 °C. Les échantillons sont récupérés, broyés et analysés en DRX. Les diffractogrammes sont présentés Figure III-52, ainsi que celui obtenu précédemment à 320 °C pendant 2 h.



Figure III-52. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à des traitements thermiques de cristallisation à des températures différentes, sur une poudre de verre de composition 10N30V60T

Les diffractogrammes obtenus sont quasiment les mêmes. Ils possèdent les mêmes phases cristallines NaVTeO<sub>5</sub> et la phase inconnue. Une diminution nette de la partie amorphe peut être constatée en comparant les diffractogrammes de l'échantillon de 320 °C – 2 h à celui de 300 °C – 2 h. Cependant, une telle cristallisation pour l'échantillon 300 °C – 2 h est inattendue. En effet, le premier traitement thermique TTC1 de 10 h à 300 °C n'avait mené qu'à un début de cristallisation (Figure III-46), alors que pour cet essai avec une durée de palier de 2 h à la même température, l'échantillon est beaucoup plus cristallisé. Les hypothèses sont les suivantes : il y a soit eu une erreur dans l'élaboration du verre utilisé pour le TTC1 (avec une mauvaise pesée des masses de chaque précurseur), ou soit une erreur dans la programmation du four. La granulométrie de la poudre de verre cristallisée peut également avoir un impact sur le phénomène de cristallisation, quand il s'agit d'une cristallisation préférentielle de surface.

### III.4.2.6. Composition 30N10V60T (VI)

Les résultats de DSC montrent que les températures de transition vitreuse et de cristallisation sont respectivement 224 °C et 324 °C.

Un essai n° 5496 est lancé en fixant une température de 280 °C pendant 5 min. Malheureusement, un arrêt forcé est déclenché à 250 °C dès que le déplacement a commencé à augmenter. Cependant, la pastille obtenue est gardée telle qu'elle et un nouveau traitement thermique est réalisé sur cette même pastille. Cette fois-ci, la température est augmentée à 290 °C pendant un palier d'une durée de 15 min. La pastille n° 5496 est récupérée et analysée en DRX pour voir si celle-ci est cristallisée ou est restée amorphe. Le diffractogramme est présenté Figure III-53.



Figure III-53. Diffractogramme de la pastille SPS nº 5496 de composition 10N30V60T

La pastille n° 5496 a bien cristallisé suite au second traitement thermique effectuée au SPS. Cependant, les pics de diffractions ne s'indexent avec aucune fiche de la base de données utilisées.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 30N10V60T est présenté en Annexe III-8.

Une étude de cristallisation est effectuée via un traitement thermique classique au four. Pour cela, 0,5 g de pour de verre de composition 30N10V60T est introduit dans un creuset platine mis au four selon le traitement thermique suivant : une montée en température de 1 h jusqu'à 300 °C maintenu sur un palier de 10 h, puis une descente en température de 6 h jusqu'à température ambiante (même traitement thermique que pour la composition 10N30V60T – TTC1). La poudre est ensuite récupérée, désagglomérée via un broyage rapide au mortier, puis analysée en diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure III-54.



Figure III-54. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de cristallisation réalisé sur une poudre de verre de composition 30N10V60T

Le diffractogramme de la poudre de verre traité thermiquement au four montre une cristallisation avancée. En effet, il y a beaucoup de pics de diffraction de forte intensité. Au vu du nombre de pics, il est possible que cet échantillon comprenne plusieurs phases cristallines. Tout comme l'échantillon SPS n° 5496, les pics de diffraction ne s'indexent toujours pas avec les fiches de la base de données, et ne semblent pas correspondre à la phase obtenue pour cet essai n° 5496. Des études complémentaires seront menées sur cette composition, notamment en réalisant les compositions voisines de 30N10V60T, et par des analyses en MEB-EDS.

### III.4.2.7. Composition 35N50V15T (VII)

D'après les analyses DRX, la composition 40N50V10T cristallise la phase NaVO<sub>3</sub>, présente dans la littérature pour l'étude de ses propriétés électrochimiques [116,118,148–150]. L'objectif est donc de trouver une composition avoisinante formant du verre, c'est-à-dire à l'intérieur du domaine vitreux délimité, et pouvant cristalliser la phase NaVO<sub>3</sub>. La composition 35N50V15T a été réalisée par fusion-trempe, et l'analyse DRX a montré qu'il s'agissait bien d'un verre. Les résultats DSC ont montré que pour cette composition T<sub>g</sub> = 185 °C et T<sub>c</sub> = 215 °C.

Pour commencer, un premier essai SPS n° 5510 est effectué avec une température de 230 °C pendant 15 min, puis un second essai n° 5512 à une température de 240 °C pendant 15 min. Les deux pastilles obtenues sont analysées en DRX, et les résultats sont présentés Figure III-55.



Figure III-55. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5510 et 5512 de composition 35N50V15T avec l'indexation de la phase NaVO<sub>3</sub>

Les deux diffractogrammes des pastilles n° 5510 et 5512 cristallisent la même phase, à savoir la phase cristalline NaVO<sub>3</sub> monoclinique. Malgré une température de traitement thermique plus élevée pour la pastille n° 5512, la cristallisation semble la même puisque les pics possèdent tous la même intensité comparée à la pastille n° 5510. Néanmoins, ces deux essais sont un succès puisqu'ils conduisent tous les deux à l'obtention d'une vitrocéramique avec la phase cristalline souhaitée NaVO<sub>3</sub>.

D'autres essais sont réalisés afin d'essayer d'obtenir des pastilles de verre. L'objectif est de pouvoir les caractériser en spectroscopie d'impédance électrochimique et de les comparer ensuite aux vitrocéramiques pour voir l'évolution des performances en termes de conductivités. Pour cela, des traitements thermiques sont lancés avec une montée en température jusqu'à la température de transition vitreuse, et l'essai est ensuite arrêté manuellement afin de figer si possible l'état amorphe du verre avant le début de la cristallisation. Deux premiers essais n° 5533 et n° 5581 sont arrêtés à 200 °C, mais les analyses DRX montrent par la suite que les pastilles sont cristallisées. Un autre essai n° 5584 est lancé et arrêté cette fois-ci à 190 °C, mais il apparait encore cristallisé en DRX. Les diffractogrammes de ces essais sont présentés Figure III-56.



Figure III-56. Diffractogrammes des pastilles SPS n° 5533, 5581 et 5584 de composition 35N50V15T avec l'indexation de la phase NaVO<sub>3</sub>

L'obtention de pastilles de verre par SPS pour cette composition ne semble pas possible car la cristallisation intervient juste après le phénomène de transition vitreuse. En effet, d'après l'analyse DSC effectuée sur cette composition, le  $\Delta T$  est seulement de 30 °C.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 35N50V15T est présenté en Annexe III-9.

#### III.4.2.7.1. Obtention d'une pastille de verre de composition 35N50V15T

La composition 35N50V15T (VII) est intéressante car elle est la seule à cristalliser la phase NaVO<sub>3</sub> parmi celles étudiées. L'obtention de cette phase cristalline n'est pas un problème. Au contraire cette phase cristallise tellement vite que le problème vient du fait qu'il est très difficile d'obtenir du verre pour cette composition.

L'objectif est tout simple : obtenir une pastille de verre mesurable en spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'avoir la comparaison verre/vitrocéramique qui est essentielle. De là, plusieurs essais différents ont été réalisés afin d'obtenir du verre de composition 35N50V15T, mais ils sont tous avérés infructueux.

Une autre solution est alors employée. Le but est de trouver une composition avoisinante de 35N50V15T qui cristallise la même phase NaVO<sub>3</sub>, et dont l'obtention d'un verre est plus simple. La composition 35N45V20T est choisie, puisqu'elle est proche de la précédente et plus éloignée de la limite du domaine vitreux. Une étude sur cette nouvelle composition est réalisée. Lors de la fusion des précurseurs à 900 °C, la trempe entre deux plaques en inox donne bien du verre (vérifié par analyse DRX). Une analyse DSC est alors réalisée afin de déterminer les températures caractéristiques de ce verre. La courbe obtenue est présentée Figure III-57, ainsi que celle du verre de composition 35N50V15T à titre comparatif.



Figure III-57. Courbes DSC des poudres de verre de composition 35N50V15T et 35N45V20T

Les deux thermogrammes sont assez différents : les températures de transition vitreuse et de cristallisation ne sont pas les mêmes. Le  $\Delta T$  est passé de 30 °C à 32 °C entre l'ancienne et la nouvelle composition, ce qui signifie que la cristallisation devrait apparaitre de manière similaire lors de la trempe pour fabriquer les pastilles de verre.

Un traitement thermique de cristallisation sur la poudre est effectué, afin de pouvoir vérifier que la phase NaVO<sub>3</sub> est celle qui cristallise. Une masse de 0,7 g de poudre de verre est placée dans un creuset en platine qui est introduit au four. La poudre de verre est maintenue à 240 °C pendant 1 h puis une descente en température longue de 6 h est appliquée. Un massif de poudre agglomérée est obtenu et est broyé pour être analysé en DRX. Le diffractogramme présente des pics de diffraction qui peuvent correspondre à la phase cristalline recherchée NaVO<sub>3</sub>. Cependant, l'intensité des pics reste très faible ce qui ne permet pas d'indexer les pics avec certitude. La poudre est récupérée et retraitée thermiquement à cette fois-ci 250 °C pendant 1 h, puis analysée en DRX. Les pics de diffraction sont plus intenses et se démarquent mieux les uns des autres. La phase NaVO<sub>3</sub> semble s'indexer aux pics, mais quelques pics restent sans indexation. Il y a donc probablement au moins deux phases qui cristallisent. La même poudre est remise 10 h à 250 °C afin de cristalliser davantage. Le diffractogramme montre des pics qui n'ont pas beaucoup évolué en termes d'intensité. Une nouvelle poudre est alors utilisée. Une masse de 0,7 g de poudre de verre est placée dans un creuset en platine qui est introduit au four. La poudre de verre est maintenue 270 °C pendant 10 h puis une descente en température longue de 6 h est appliquée. Le diffractogramme montre les mêmes pics de diffraction avec une intensité légèrement plus élevée que le dernier traitement thermique effectué à 250 °C pendant 10 h. Une des phases présentes semble correspondre à NaVO<sub>3</sub>, mais certains pics restent non identifiés. Les diffractogrammes obtenus après chaque traitement thermique sont présentés Figure III-58.



Figure III-58. Diffractogrammes des échantillons récupérés suite à des traitements thermiques de cristallisation différents, sur une poudre de verre de composition 35N50V15T

Malheureusement, l'objectif est d'obtenir une pastille vitrocéramique avec seulement la phase NaVO<sub>3</sub>, afin qu'elle puisse être caractérisée en spectroscopie d'impédance électrochimique. Même si les essais de cristallisation ont mené à l'apparition de cette phase, il serait impossible de différencier les différentes phases sur les résultats d'impédance. La pastille se doit donc d'être monophasée.

Des essais sont tout de même réalisés au SPS pour voir si le processus de cristallisation reste le même. Les diffractogrammes de deux pastilles obtenues n° 5715 et 5716 sont présentés Figure III-59.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 35N45V20T est présenté en Annexe III-10.



Figure III-59. Diffractogrammes des pastilles SPS nº 5715 et 5716 de même composition 35N45V20T avec l'indexation des phases NaVO<sub>3</sub> et NaVTeO<sub>5</sub>

Les deux diffractogrammes possèdent exactement les mêmes pics de diffraction. L'intensité des pics du diffractogramme de la pastille n° 5716 est légèrement supérieure à celle de la pastille n° 5715. Ce résultat est cohérent avec le traitement thermique appliqué pour chaque essai SPS, où le n° 5716 est plus long que le n° 5715. Les deux phases NaVO<sub>3</sub> et NaVTeO<sub>5</sub> s'indexent parfaitement. La présence de la phase NaVTeO<sub>5</sub> est cependant un problème. Même en jouant sur les paramètres température ou durée du palier, il est impossible d'obtenir une vitrocéramique via SPS avec uniquement la phase NaVO<sub>3</sub>. L'étude de la composition 35N45V20T est donc abandonnée puisqu'il est difficile voire impossible d'obtenir une pastille vitrocéramique avec la phase cristalline NaVO<sub>3</sub>.

Par la suite, une trempe thermique du verre de composition 35N50V15T est réalisée entre deux plaques en inox, et au total, sept éclats de verre sont sélectionnés : ils possèdent tous la même épaisseur de 1 mm (± 0,1 mm). Ce sont ces éclats de verre qui seront donc analysés en spectroscopie d'impédance électrochimique pour obtenir la conductivité du verre de composition 35N50V15T.

#### III.4.2.8. Synthèse des essais de cristallisation

Pour la composition **10N40V50T (I)**, plusieurs pastilles vitrocéramiques monophasées ont été obtenues par SPS, présentant différentes fractions cristallines. La phase identifiée est NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Pour les compositions **10N60V30T (II)** et **5N60V35T**, des pastilles vitrocéramiques ont également été obtenues, avec la même phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> et, dans le cas de 10N60V30T (II), une fraction cristalline très similaire entre les différents essais. Pour la composition **20N50V30T (III)**, des pastilles vitrocéramiques ont été obtenues, mais les pics de diffraction ne correspondent à aucune fiche de données disponible. Concernant la composition **30N30V40T (IV)**, des pastilles fortement cristallisées ont été produites avec la phase NaVTeO<sub>5</sub>. Pour la composition **10N30V60T (V)**, la cristallisation, que ce soit par SPS ou par chauffage conventionnel, a conduit à une phase non identifiée, ainsi qu'à la formation de la phase NaVTeO<sub>5</sub> dans certains essais. Avec la composition **30N10V60T (VI)**, des pastilles vitrocéramiques ont été obtenues présentes n'ont pas pu être indexées. Enfin, pour la composition **35N50V15T (VII)**, les essais ont permis d'obtenir des vitrocéramiques monophasées constituées de la phase NaVO<sub>3</sub>.

Lors de la réalisation des vitrocéramiques, un manque de reproductibilité a été constaté pour la majorité des compositions, malgré l'utilisation des mêmes paramètres SPS et de la même poudre de verre. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces variations. Elles pourraient notamment provenir des opérations de manutention liées au SPS, telles que les ajustements de pression, les changements de thermocouples ou de matrices en graphite. Il est également possible que les poudres de verre, très hygroscopiques, aient réagi avec l'humidité de l'air ambiant, leur stockage dans un simple dessiccateur pouvant s'avérer insuffisant ; un stockage en boîte à gants aurait peut-être été plus adapté. Enfin, des différences de granulométrie, même minimes (de l'ordre de quelques microns), pourraient avoir influencé les résultats, en raison du procédé de broyage manuel au mortier suivi d'un tamisage à 63 µm, méthode relativement peu précise pour garantir une distribution homogène des particules.

#### **III.5. Analyses microstructurales MEB-MET-EDS**

Les analyses microstructurales par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Microscopie Electronique en Transmission (MET) sont des techniques de caractérisation qui permettent d'observer et d'analyser la structure fine des matériaux à une échelle microscopique. Elles permettent d'observer la morphologie des surfaces, incluant des détails comme les joints de grains, les phases (amorphe ou cristalline), les cristaux, les pores, fractures ou encore d'éventuels pollutions. L'étude des microstructures via les images MEB et MET permet de révéler la structure interne des matériaux comme la distribution des phases ou encore la taille des grains ou des cristaux. Couplée à l'analyse par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS), cette technique permet également de déterminer la composition élémentaire des différentes régions de l'échantillon.

### III.5.1. Composition 10N40V50T (I)

Les premières images MEB d'une vitrocéramique de composition 10N40V50T sont observées sur la pastille n° 5482 obtenue via SPS. Pour rappel, son traitement thermique est constitué d'un palier de 15 min à 270 °C. Deux clichés sont présentés Figure III-60, tous les deux en contraste chimique. Les grossissements sont de x200 puis de x1000, pris sur une même zone de l'échantillon.



Figure III-60. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5482 de composition 10N40V50T

Les contrastes clairs correspondent à la partie amorphe de la vitrocéramique, tandis que les zones sombres vont être liées à la présence de cristaux. Les cristaux apparaissent à la surface de chaque grain qui compose la pastille. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en DSC, où une cristallisation préférentielle de surface a été identifiée. D'après les analyses DRX, la phase correspondante à ces cristaux est NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Les cristaux sont de forme allongée, et leur taille varie de 1 µm pour les plus petits, jusqu'à la dizaine de microns pour les plus grands.

Pour en apprendre davantage sur le mécanisme de cristallisation, de nouveaux clichés sont réalisés sur les trois pastilles n° 5712, 5713 et 5714. Ces pastilles vitrocéramiques ont été obtenues via SPS avec des traitements thermiques effectués à la même température de 280 °C, mais avec une durée de palier qui augmente progressivement de 1 min, 3 min et 5 min. De plus, la poudre de verre utilisée pour la fabrication de ces vitrocéramiques possède une granulométrie contrôlée (< 100  $\mu$ m). L'intérêt est de voir la répercussion sur le processus de cristallisation. Les images MEB des pastilles n° 5712, 5713 et 5714 sont présentées Figure III-61, Figure III-62 et Figure III-63 respectivement, avec les mêmes grossissements de x1000

et x2500. Les analyses DRX ont montré la présence de la phase  $NaV_6O_{15}$  pour les trois échantillons analysés n° 5712, 5713 et 5714.



Figure III-61. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5712 de composition 10N40V50T

Les cristaux se forment à la surface de chaque grain de verre, ce qui témoigne d'une cristallisation préférentielle de surface. Le phénomène de cristallisation opère de façon homogène au sein de la pastille. Cependant, la taille des cristaux est encore très petite, ne dépassant pas le micron.



Figure III-62. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5713 de composition 10N40V50T

Avec une durée de palier supplémentaire de 2 min à 280 °C, la fraction cristalline a visiblement nettement augmenté. Les cristaux sont de plus en plus gros et commencent à se former progressivement vers le centre de chaque grain de verre.



Figure III-63. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5714 de composition 10N40V50T

En poussant la cristallisation avec un palier de 5 min à 280 °C, les cristaux sont maintenant présents au cœur des grains de verre. La majorité des cristaux est toujours localisée au niveau de la surface des grains mais progressivement ils se forment à l'intérieur de chacun d'entre eux. La fraction cristalline est bien supérieure à celle des pastilles précédentes n° 5712 et n° 5713, de palier respectif 1 min et 3 min. La taille des cristaux a également augmenté, en atteignant des valeurs de l'ordre de quelques microns pour certains d'entre eux. La forme des cristaux semble s'allonger au fur et à mesure qu'ils grossissent.

Il est intéressant de voir comment la cristallisation évolue sur une pastille vitrocéramique avec un traitement thermique poussé. Pour cela, l'essai SPS n° 5784 est choisi pour être analysé au MEB avec les deux grossissements x200 et x1000. Les images obtenues sont présentées Figure III-64. Pour rappel, la pastille vitrocéramique n° 5784 a été réalisée à une température de 290 °C pendant une durée de palier de 60 min. La granulométrie de la poudre utilisée est comprise entre 100 et 250 µm.



Figure III-64. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5784 de composition 10N40V50T

La cristallisation est homogène au sein de la pastille vitrocéramique. La délimitation de chaque grain est bien visible grâce à la présence des cristaux à leur surface. La taille des grains de verre, supérieure à 100 µm sur la zone analysée, est conforme à celle utilisée pour la fabrication de cette pastille via SPS. Certains des cristaux prennent la forme de motifs en forme d'étoile, et apparaissent à plusieurs reprises sur l'échantillon. Leur taille varie de

quelques microns à la quinzaine de microns pour ceux en forme d'étoile. Par ailleurs, des tâches gris foncé sont présentes sur les images, et peuvent correspondre à une phase secondaire.

Des analyses en spectroscopie à diffusion d'énergie (EDS) sont réalisées sur la même pastille n° 5784 obtenue via SPS. L'objectif est de voir la répartition élémentaire et de vérifier si les cristaux observés correspondent à la phase cristalline identifiée sur le diffractogramme DRX. La cartographie des éléments chimiques Na, V et Te est présentée Figure III-65.



Figure III-65. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5784 de composition 10N40V50T

Sur les différentes cartographies, les zones claires sont celles riches en élément analysé, alors que les zones sombres sont celles pauvres en élément chimique. D'après les observations, les cristaux sont riches en vanadium et pauvres en tellure. Quant au sodium, il semble réparti uniformément entre les cristaux et la matrice vitreuse. Ces résultats semblent a priori conformes à ceux obtenus en DRX, puisque la phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> contient beaucoup d'élément vanadium et aucun élément tellure.

Une quantification des éléments par EDS est également réalisée. Deux pointés sont effectués, l'un sur un cristal et l'autre dans la matrice vitreuse. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-66.



| %at (± 1 %) | Na   | V    | Те   |
|-------------|------|------|------|
| EDS 1       | 13,3 | 38,8 | 47,9 |
| EDS 2       | 15,7 | 80,0 | 4,3  |

Figure III-66. Pointés EDS réalisés sur la phase amorphe (EDS1) et sur un cristal (EDS2) pour la pastille vitrocéramique nº 5784 de composition 10N40V50T, avec la quantification des éléments

Les cristaux sont plus riches en vanadium que la matrice vitreuse. Le tellure est quant à lui absent des cristaux (avec les incertitudes liées aux mesures) et bien présent dans la matrice vitreuse. Le sodium est réparti de manière égale entre les cristaux et la matrice vitreuse.

#### III.5.2. Composition 10N60V30T (II)

La composition 10N60V30T suscite également un intérêt puisqu'elle cristallise la phase  $NaV_6O_{15}$ . Pour en comprendre plus sur le mécanisme de cristallisation, une première pastille vitrocéramique n° 5440 obtenue via SPS est observée au MEB. Pour rappel, son traitement thermique est constitué d'un palier de 5 min à 220 °C. Deux clichés sont présentés Figure III-67, tous les deux en contraste chimique. Les grossissements sont de x370 puis de x650, pris sur deux zones distinctes de l'échantillon.



Figure III-67. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5440 de composition 10N60V30T

Les images observées montrent une répartition homogène des cristaux au sein d'une matrice vitreuse. Contrairement à la composition précédente 10N40V50T, la cristallisation est de type volumique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en DSC qui ont montré que la cristallisation s'effectue également en volume. Les cristaux semblent se former dans des grains de verre spécifiques. Les analyses DRX ont montré que la phase cristalline présente

est NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, la même que pour la composition 10N40V50T. Cependant, les mécanismes de cristallisation semblent être bien différents.

Pour comprendre ce nouveau mécanisme de cristallisation, des clichés MEB sont réalisés sur quatre pastilles n° 5782, 5783, 5790 et 5791. Pour rappel, ces pastilles vitrocéramiques, obtenues via SPS, possèdent un traitement thermique à 220 °C avec des durées de palier respectives de 10, 15, 30 et 60 min. Les images MEB sont présentées Figure III-68, Figure III-69, Figure III-70 et Figure III-71 respectivement, avec les mêmes grossissements de x200 et x1000. Les analyses DRX ont montré que la présence de la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> pour les quatre échantillons analysés n° 5782, 5783, 5790 et 5791.



Figure III-68. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5782 de composition 10N60V30T

Les micrographies prises sur la pastille n° 5782 montrent encore un processus de cristallisation assez atypique. En effet, il semblerait que cette composition 10N60V30T ne cristallise que pour certain grain de verre. Par ailleurs, un motif en forme de fleur apparait à plusieurs reprises sur un même grain de verre cristallisé.



Figure III-69. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5783 de composition 10N60V30T Avec une durée de palier supplémentaire de 5 min à 220 °C, la fraction cristalline ne semble pas avoir augmenté. Le mécanisme de cristallisation reste le même. La répartition des cristaux au sein de l'échantillon reste homogène.



Figure III-70. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5790 de composition 10N60V30T

En augmentant la durée du palier à 30 min toujours à 220 °C, il n'y a pas de changement significatif. Les cristaux sont toujours plus ou moins de la même taille, et leur nombre ainsi que leur répartition reste quasi identique.



Figure III-71. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5791 de composition 10N60V30T

Les derniers clichés montrent la pastille n° 5791 avec un palier de 1 h à 220 °C. Malgré un traitement thermique de durée bien supérieure, il n'y a toujours pas de changement au niveau de la cristallisation. La fraction cristalline semble être la même tout comme le type de cristaux présent.

Entre les différentes pastilles n° 5782, 5783, 5790 et 5791, le nombre des cristaux ainsi que leur taille semblent être les mêmes. Ces résultats laissent perplexes puisque les pastilles ont été fabriquées avec des traitements thermiques de durée différente. La logique aurait donc voulu que la cristallisation évolue de manière croissante, or ce n'est pas le cas. Néanmoins, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en DRX, où il n'y a pas de différence d'intensité visible des pics de diffraction sur les diffractogrammes de ces quatre pastilles.

Des analyses en spectroscopie à diffusion d'énergie (EDS) sont réalisées sur la pastille n° 5440 observée au MEB précédemment. La cartographie des éléments chimiques Na, V et Te est présentée Figure III-72. Une quantification des éléments par EDS est également réalisée.

Trois pointés sont effectués : le premier dans la matrice vitreuse résiduelle du grain (A), le deuxième sur un cristal (B) et le dernier dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique (C).



Figure III-72. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5440 de composition 10N60V30T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés sur la matrice vitreuse résiduelle du grain (A), sur un cristal (B) et dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique (C)

Les cartographies montrent que les cristaux sont riches en vanadium et pauvres en tellure, au vu des zones sombres et claires. Il n'y a pas de différence visible pour les éléments sodium et oxygène. En s'appuyant maintenant sur la quantification des éléments par EDS, plusieurs choses sont à noter. Tout d'abord, les trois pointés effectués A, B et C ont des compositions différentes. Les pointés A et C sont ceux qui se rapprochent le plus en termes de pourcentage atomique. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les deux pointés A et C sont tous les deux représentatifs d'une matrice vitreuse (avec A la matrice vitreuse résiduelle du grain de verre qui a cristallisé, et C la matrice vitreuse de la vitrocéramique entière). La composition des cristaux (zone sombre sur l'image MEB, avec le pointé B) est la même au pourcentage près que celle des cristaux obtenus pour la composition 10N40V50T. Ces résultats sont en accord avec les analyses DRX qui ont montré que la même phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> cristallise pour les deux compositions 10N40V50T et 10N60V30T. Cependant, le mécanisme de cristallisation n'est pas le même entre ces deux compositions. En outre, la composition 10N40V50T cristallise préférentiellement de manière surfacique, alors que la composition 10N60V30T cristallise de manière volumique (résultats obtenus en DSC et confirmés par les images MEB observées).

### III.5.2.1. Composition alternative 5N60V35T

La composition 5N60V35T proche de la composition 10N60V30T est également étudiée par imagerie MEB et EDS. Les analyses DRX ont montré que ces deux compositions cristallisent la même phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. L'objectif ici est donc de voir si le mécanisme de cristallisation est le même ou si celui-ci a changé avec la baisse de la teneur en sodium et l'ajout de tellure dans la composition de verre.

Les deux pastilles vitrocéramiques n° 6262 et 6269 obtenues via SPS sont observées au MEB. Pour rappel, le traitement thermique de la pastille n° 6262 est constitué d'un palier de 30 min

à 250 °C, et celui de la nº 6269 d'un palier de 15 min à 240 °C. Deux micrographies sont présentées Figure III-73 pour chaque pastille, avec des grossissements identiques de x200 et x1000, en contraste chimique.



Figure III-73. Clichés MEB des pastilles vitrocéramiques SPS nº 6262 et 6269 de composition 5N60V35T

Les images observées pour les deux pastilles n° 6262 et 6269 montrent une répartition homogène des cristaux au sein d'une matrice vitreuse. La cristallisation agit de manière volumique, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en DSC pour cette composition 5N60V35T. Tout comme la composition précédente 10N60V30T, les cristaux se forment dans des grains de verre spécifiques, et adoptent des motifs similaires en forme de fleur. En comparant les clichés des pastilles n° 6262 et 6269, il n'y a pas de changement significatif. En effet, même avec des traitements thermiques différents, la fraction cristalline ne semble pas avoir évolué entre les deux échantillons. Néanmoins, il est possible que la fraction cristalline des grains de verre cristallisés soit plus élevée pour la pastille n° 6262 et plus cristallisé que celui du cliché de la pastille n° 6269. Un traitement thermique plus long avec une température plus élevée peut être à l'origine de cette observation. Cependant, il serait nécessaire de réaliser plusieurs clichés sur des zones distinctes afin de valider cette hypothèse.

Des analyses en spectroscopie à diffusion d'énergie (EDS) sont réalisées sur les mêmes pastilles n° 6262 et 6269 obtenues via SPS. Les cartographies des éléments chimiques Na, V et Te sont présentées Figure III-74 pour l'échantillon n° 6262.



Figure III-74. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 6262 de composition 5N60V35T

Les cartographies montrent que le vanadium se concentre principalement dans les cristaux. De plus, sa teneur est plus élevée dans la matrice vitreuse résiduelle du grain de verre (zone gris clair) que dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique (zone gris foncé). Les atomes de tellure sont présents dans la phase vitreuse résiduelle du grain de verre (zone gris clair) et dans la phase amorphe environnante (zone gris foncé), mais ils sont absents de la composition des cristaux (en noir). De plus, la concentration en tellure est plus élevée dans la partie vitreuse du grain de verre que dans la partie amorphe de la vitrocéramique. Enfin, pour le sodium, il se concentre davantage dans les cristaux que dans les deux phases amorphes. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les cartographies de la pastille n° 6269.

Une quantification des éléments par EDS est également réalisée sur chacune des deux pastilles n° 6262 et 6269 (Figure III-75). Trois pointés sont effectués : le premier dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique (EDS 1), le deuxième dans la matrice vitreuse résiduelle du grain de verre (EDS 2) et le dernier sur un cristal (EDS 3).

|  | VC 6269_240°C_15min                    |                          |                           |                           |               |
|--|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|
|  | %at (± 1 %)                            | Na                       | V                         | Те                        | ]             |
| EDS  | EDS 1                                  | 6,4                      | 71,4                      | 22,2                      |               |
|  | EDS 2                                  | 2,7                      | 61                        | 36,3                      |               |
| EDS 3  | EDS 3                                  | 12,9                     | 84,1                      | 3,0                       | lés           |
| 20 μm<br><u>8</u> 7/23/2024 det HV mag <u>9</u> W0 pressur opt HRV <u>29 μm</u><br><u>9:59:42 AM1 CBS 15:00 kV 12:00 x 9.9 mm</u> 8.81e-4 Pa 4.0 106 μm Quanta FEG 450 |  | 5262_250                 | °C_30min                  | 7                         | ltats similai |
| EDG 2  |  |                          |                           |                           |               |
|  | %at (± 1 %)                            | Na                       | V                         | Те                        | res           |
| *  | %at (± 1 %)<br>EDS 1                   | Na<br>5,3                | V<br>72,5                 | Te<br>22,2                | res           |
| EDS 1  | %at (± 1 %)<br>EDS 1<br>EDS 2          | Na<br>5,3<br>2,4         | V<br>72,5<br>62,3         | Te<br>22,2<br>35,3        | res           |
| EDS 1  | %at (± 1 %)<br>EDS 1<br>EDS 2<br>EDS 3 | Na<br>5,3<br>2,4<br>10,9 | V<br>72,5<br>62,3<br>87,9 | Te<br>22,2<br>35,3<br>1,2 | res           |

Figure III-75. Pointés EDS réalisés sur la matrice vitreuse des vitrocéramiques (EDS 1), la matrice vitreuse résiduelle des grains de verre (EDS 2) et un cristal (EDS 3) pour les pastilles vitrocéramiques n° 6262 et 6269 de composition 5N60V35T, avec la quantification des éléments

Pour les deux vitrocéramiques observées, les pourcentages atomiques mesurés sont quasiment identiques pour chaque élément chimique. La composition des cristaux (EDS 3) se rapproche de manière non négligeable de la phase cristalline NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> identifiée en DRX. En effet, en réalisant les rapports V/Na, la phase cristalline expérimentale (pastille n° 6269) obtient une valeur de 6,49 contre une valeur théorique de 6. La phase cristalline analysée aurait donc pour formule Na<sub>0,92</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Cependant, il faut prendre en compte les erreurs de mesure, puis l'élément sodium Na n'est pas facilement quantifiable via cette technique d'analyse EDS.

La composition de la matrice vitreuse de la vitrocéramique (EDS 1) devrait être la même que celle du verre de composition 5N60V35T. Les valeurs des différents rapports entre chaque élément sont présentées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7. Comparatif des rapports entre les éléments Na, V et Te entre la matrice vitreuse de la vitrocéramique n° 6269 et le verre de composition 5N60V35T

|                        | V/Na  | V/Te  | Te/Na |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Vitrocéramique nº 6269 | 11,19 | 3,21  | 3,48  |
| Composition verre      | 12    | 3,43  | 3,5   |
| Ecart                  | 6,7 % | 6,4 % | 0,6 % |

D'après les résultats obtenus, l'écart ((théo-exp)/théo) en pourcentage, entre la composition du verre et celle de la matrice vitreuse de la vitrocéramique (EDS 1), est inférieur à 7 % pour les rapports avec le vanadium, et est de 0,6 % pour le rapport Te/Na, ce qui est très faible pour

une analyse semi-quantitative faite via EDS. La composition de la matrice vitreuse n'a donc pas changé suite au traitement thermique de cristallisation effectué au SPS.

En conclusion, pour cette composition 5N60V35T, les cristaux se forment dans des grains de verre spécifiques. Lors du processus de cristallisation, le vanadium est absorbé par les cristaux qui se forment (de phase cristalline  $NaV_6O_{15}$ ), alors que les atomes de tellure sont rejetés et restent « coincés » dans le grain de verre qui cristallise.

# III.5.3. Composition 20N50V30T (III)

Afin d'en apprendre davantage sur la composition 20N50V30T, des micrographies au MEB sont réalisées à partir de la pastille vitrocéramique n° 5439. Les clichés effectués sont présentés Figure III-76, avec trois grossissements x1000, x2000 et x10000 sur une même zone de l'échantillon, en contraste chimique. Pour rappel, cette pastille a été obtenue suite à un traitement thermique au SPS à une température atteinte de 270 °C.



Figure III-76. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5439 de composition 20N50V30T

La cristallisation est homogène au sein de la pastille vitrocéramique observée. Elle s'opère de manière volumique, ce qui est en accord avec les résultats des analyses DSC réalisées sur massif et sur poudre. La taille des cristaux est très petite comparé aux observations effectuées sur les autres compositions. En effet, leur taille varie de 150 nm pour les plus petits, jusqu'à 1,5 µm pour les plus gros. Les cristaux semblent tous appartenir à une même phase cristalline car ils ont tous une forme allongée similaire.

Une nouvelle pastille vitrocéramique n° 6312 de même composition est observée au MEB. Celle-ci possède un traitement thermique plus long et à plus haute température que la pastille n° 5439, à savoir 280 °C pendant une durée de 45 min. Les micrographies obtenues sont

présentées Figure III-77, avec les mêmes grossissements que pour la pastille n° 5439 observée précédemment.



Figure III-77. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 6312 de composition 20N50V30T

La répartition des cristaux reste homogène au sein de la pastille vitrocéramique, et la cristallisation a toujours lieu en volume. Les cristaux ont grossi et la fraction cristalline a augmenté comparé à la vitrocéramique n° 5439.

Des analyses en spectroscopie à diffusion d'énergie (EDS) sont réalisées sur la pastille n° 6312, mais les cartographies des éléments Na, V et Te ne montrent aucune différence entre les cristaux et la matrice vitreuse environnante.

Des analyses microstructurales au MET sont réalisées sur une lame FIB extraite d'une vitrocéramique de composition 20N50V30T. Cette vitrocéramique est la pastille n° 6312 qui a été obtenue via SPS avec un traitement thermique de 280 °C pendant 45 min. Les analyses DRX ont montré la présence d'une phase cristalline, mais celle-ci ne s'indexe avec aucune fiche de données. Ces analyses ont donc pour objectif d'en apprendre davantage sur cette phase cristalline.



Figure III-78. Images MET en Bright Field (a) et en Dark Field (b) ainsi que le cliché de diffraction SAED et les distance mesurées (c) pour la composition 20N50V30T

Le grain a l'air très contraint ou fauté car seul des nanodomaines apparaissent en conditions de Bragg (de diffraction). Ils sont présents en noir sur l'image Bright Field Figure III-78a et blanc en Dark Field (Figure III-78b). Cela laisse à croire que ce sont des nanograins, mais sur le cliché SAED (Figure III-78c) une orientation particulière (axe de zone ici) avec des élongations en rotation des tâches de diffraction est clairement observée. Il y a donc de petits angles de rotation entre ces nanodomaines, autour d'une orientation bien définie. Le diamètre des nanodomaines est inférieure à 10 nm.



Figure III-79. Images MET en BrightField sur deux zones de l'échantillon de composition 20N50V30T

Sur la zone de l'échantillon présentée en Figure III-79a, un effet de feuillets qui structure les grains est observé. De plus, entre les zones cristallines type feuillets, il y a une seconde phase plus sombre, indiquée par des flèches (Figure III-79b). Il est impossible de monter en grandissement sans abimer l'échantillon, donc il est difficile de voir si cette phase est cristalline. Cependant, il y a des chances pour que ce soit la phase vitreuse résiduelle.

Des analyses EDS sont réalisées sur les zones claires et sombres de l'échantillon, ainsi qu'une cartographie des éléments chimiques V et Te. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-80.



Figure III-80. Cartographie EDS des éléments chimiques V et Te sur une zone de l'échantillon de composition 20N50V30T

Une analyse globale est tout d'abord réalisée sur l'échantillon. Une composition moyenne de 24,4 at% Na – 56,3at% V – 19,3at% Te est obtenue, ce qui donne 20,4 mol% Na<sub>2</sub>O – 47,3mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 32,3mol% TeO<sub>2</sub>, et un ratio V/Te = 2,9. Pour rappel, la mesure du Na n'est jamais bien quantitative.

L'analyse des zones claires montre qu'elles sont plus riches en Te et moins riche en V par rapport à la composition globale. La composition atomique est 23,7at% Na – 47,2at% V – 29,1at% Te, ce qui donne 18,4mol% Na<sub>2</sub>O – 36,5mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 45,1mol% TeO<sub>2</sub>, et un ratio V/Te = 1,5-1,6.

L'analyse des zones sombres montre qu'elles sont plus riches en V et moins riches en Te par rapport à la composition globale. La composition atomique est de 29,3 at% Na – 54,6at% V – 16,1at% Te, ce qui donne une composition molaire de 25,2 mol% Na<sub>2</sub>O – 47mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 27,8mol% TeO<sub>2</sub>, et un ratio V/Te = 3,4.

Par ailleurs, la cartographie EDS montre bien que les parties claires, qui seraient le verre résiduel, sont plus riches en Te.

Pour conclure, il y a une première phase cristalline dont les grains semblent être très contraints ou fautés, ce qui crée sur le cliché de diffraction des trainées diffuses. En mode Dark Field, des « nanodomaines » s'allument, alors que sur le cliché de diffraction apparaît une orientation principale et des trainées autour des tâches principales. Il y aurait donc une cohérence d'orientation entre ces nanodomaines avec une légère rotation entre eux. La phase cristalline peut également présenter un aspect fibreux ou un peu comme un pinceau. La seconde phase pourrait être une phase vitreuse résiduelle. Cependant, le grandissement n'a pas pu être monté pour le confirmer. Les analyses EDS de la phase cristalline indiquent qu'elle est plus pauvre en Te par rapport à la composition globale et la phase secondaire plus riche.

### III.5.4. Composition 30N30V40T (IV)

La pastille n° 5462 obtenue au SPS cristallise la phase NaVTeO<sub>5</sub> qui a été évaluée comme inintéressante d'un point de vue électrochimique. Cependant, des observations au MEB sont quand même réalisées afin de voir si des cristaux sont visibles. Pour rappel, le diffractogramme obtenu suite à des analyses DRX a montré une cristallisation quasi-totale de la pastille. Les

clichés réalisés sont présentés Figure III-81 avec deux grossissements différents de x200 et x1500.



Figure III-81. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5462 de composition 30N30V40T

Les deux micrographies montrent une pastille très cristallisée. La matrice vitreuse a disparu au profit de la croissance des cristaux. De la porosité est présente sur l'ensemble de l'échantillon. Celle-ci est probablement due à une différence de densité entre le verre de départ et les cristaux qui se sont formés.

# III.5.5. Composition 10N30V60T (V)

Des clichés MEB sont réalisés sur un massif de composition 10N30V60T obtenu suite à un traitement thermique de cristallisation de poudre de verre au four à 320 °C pendant 10 h. Les analyses DRX ont révélé la présence de la phase cristalline NaVTeO<sub>5</sub> et d'une phase inconnue. L'objectif est de voir s'il est possible d'observer ces deux phases cristallines grâce aux images MEB. En couplant ces observations à des analyses EDS, il serait intéressant de pouvoir simuler la composition de la phase cristalline inconnue. Les micrographies obtenues sont présentées Figure III-82, avec deux grossissements x200 et x2500, en utilisant un contraste chimique.



Figure III-82. Clichés MEB d'un massif cristallin obtenu suite à un traitement thermique au four sur une poudre de verre de composition 10N30V60T

Les micrographies observées montrent une répartition homogène de cristaux dans une matrice vitreuse. La cristallisation est répartie de manière homogène dans tout l'échantillon. Beaucoup de porosité apparait puisque ce massif a été obtenu à partir d'une poudre de verre traitée thermiquement au four. Sur le deuxième grossissement (x2500), les cristaux semblent tous appartenir à une même phase cristalline car ils possèdent tous plus ou moins la même forme. De plus, le contraste de gris est le même pour chaque cristal. La taille des cristaux est comprise entre 5 et 15  $\mu$ m sur les images.

Des analyses complémentaires en EDS sont réalisées sur le même échantillon massif. Les cartographies des éléments Na, V et Te sont présentées Figure III-83.



Figure III-83. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur un massif cristallin obtenu suite à un traitement thermique au four sur une poudre de verre de composition 10N30V60T

La cartographie du sodium montre que l'échantillon est composé de deux types de cristaux de composition différente. En effet, certains des cristaux (identifiés par une pastille rouge) ont une teneur en sodium bien plus importante que les autres. Ces analyses EDS sont en accord avec le diffractogramme obtenu en DRX qui montre la présence de deux phases cristallines distinctes dont NaVTeO<sub>5</sub>. En ce qui concerne les autres éléments, le vanadium se concentre principalement au niveau des cristaux alors que le tellure davantage dans la matrice vitreuse. Des impuretés sont également présentes en faible quantité dans l'échantillon massif (zones blanches sur l'image MEB) à cause probablement du polissage.

Une quantification des éléments par EDS est par la suite réalisée sur une autre zone du même échantillon massif (Figure III-84). Trois pointés sont effectués : le premier sur un cristal riche en sodium (A), le deuxième sur un cristal pauvre en sodium (B) et le dernier dans la matrice vitreuse environnante (C).



Figure III-84. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur un massif cristallin obtenu suite à un traitement thermique au four sur une poudre de verre de composition 10N30V60T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés un cristal riche en sodium (A), un cristal pauvre en sodium (B) et dans la matrice vitreuse environnante (C).

Les trois pointés effectués A, B et C montrent bien des compositions différentes. Les cristaux riches en sodium (pointé A) possèdent une pourcentage atomique identique pour les trois éléments Na, V et Te. De ce fait, ces cristaux sont ceux qui correspondent à la phase cristalline NaVTeO<sub>5</sub> où chaque atome Na, V et Te est présent une seule fois. Le pointé B indique donc un cristal de phase cristalline inconnue. Avec les pourcentages atomiques obtenus, la phase cristalline correspondante serait proche de Na<sub>3</sub>V<sub>10</sub>Te<sub>7</sub>O<sub>x</sub>. La matrice vitreuse (pointé C) est quant à elle moins riche en sodium mais plus en tellure que les cristaux.

Des analyses microstructurales au MET sont réalisées sur une lame FIB extraite d'un massif cristallisé de composition 10N30V60T. La lame FIB a été extraite d'une vitrocéramique obtenue via un traitement thermique au four sur une poudre de verre à 320 °C pendant 10 h. Les analyses DRX ont montré que la phase NaVTeO<sub>5</sub> cristallise ainsi qu'une autre phase inconnue.

La Figure III-85 montre deux zones de la lame mince préparée par FIB. Il est possible d'y distinguer une phase vitreuse en gris foncé, et deux types de grains cristallins.



Figure III-85. Images MET d'une lame FIB extraite d'un massif cristallin de composition 10N30V60T, avec distinction de plusieurs phases

La phase vitreuse forme des poches de plusieurs microns autour de la phase cristalline principale. Une phase cristalline principale constitue la majorité de l'échantillon vitrocéramique, tandis qu'une phase cristalline secondaire apparait à quelques endroits.





La phase cristalline principale se présente sous la forme de gros grains de plusieurs microns de large. Elle n'est pas uniforme dans chaque grain (Figure III-86a). En effet, un ensemble de couches et de points gris dans une matrice plus claire peut être observé. Par ailleurs, cette phase est très sensible sous le faisceau électronique et a tendance à perdre sa nanostructuration (Figure III-86c). Il est donc difficile de faire de la haute-résolution dans ces conditions. Peut-être que l'utilisation d'un porte-objet froid en plus de la basse tension (80kV) pourrait aider à stabiliser cette nanostructuration.

Par la suite, un grain de la phase cristalline principale est positionné en axe de zone afin de pouvoir le simuler à partir de la structure cristalline estimée et de pouvoir l'indexer. A partir de celui-ci, un axe de zone [211] est trouvé. Un cliché de nanodiffraction de la phase principale

est présenté Figure III-87, avec une simulation de celui-ci à partir de la maille cristalline supposée (axe de zone [211]).



Figure III-87. Cliché de nanodiffraction de la phase principale avec une simulation du cliché de diffraction à partir de la maille cristalline supposée (axe de zone [211])

Sur le cliché de nanodiffraction, en plus des tâches principales, il y a des tâches de diffraction supplémentaires (surstructure) qui forment un motif régulier. Ces dernières ont tendance à disparaitre quand le grain est un peu trop exposé au faisceau électronique.

Une analyse EDS en pointé mode TEM (avec un diamètre d'environ  $0.9 - 1.2 \mu m$ ) est réalisée sur l'échantillon. Les observations faites sont présentées Figure III-88.



Figure III-88. Pointés EDS sur les images MET réalisées sur la composition 10N30V60T avec une quantification des éléments chimiques pour chaque phase identifiée

Différents spectres EDS ont été acquis au sein de la phase vitreuse et de la phase cristalline principale (avant et après réaction avec le faisceau électronique). La phase vitreuse est très riche en tellure par rapport à la phase cristalline principale. La composition de la phase cristalline principale n'a pas l'air de se modifier après avoir réagi avec le faisceau électronique. Cependant, le dosage de Na par MET n'est pas du tout quantitatif car le sodium a tendance à migrer sous le faisceau électronique, ce qui peut également fausser la valeur trouvée pour le vanadium et le tellure, mais normalement le rapport entre ces deux cations reste intact.

Des cartographies EDS sont réalisées en mode STEM pour les éléments Te, V et Na. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-89.



Figure III-89. Cartographies EDS des éléments chimiques Na, V et Te en mode STEM réalisées sur la composition 10N30V60T

Les différentes cartographies montrent que la phase cristalline principale est plus riche en vanadium que la phase vitreuse. La phase cristalline secondaire semble contenir uniquement du tellure comme cation. Quant à la phase vitreuse, les éléments Te et V y sont retrouvés.

Une analyse EDS sur des zones définies en mode STEM est réalisée sur l'échantillon. Les observations faites sont présentées Figure III-90.



Figure III-90. Analyse EDS sur des zones définies en mode STEM pour la composition 10N30V60T

Les compositions trouvées en mode STEM-EDS sont tout à fait comparables à celles trouvées en mode TEM-EDS. Attention au dosage de Na qui n'est en réalité pas quantitatif. La valeur donnée permet juste de savoir si du Na est présent ou non.
Des pointés d'analyse sont également réalisés sur les zones claires et foncées de la nanostructuration de la phase cristalline principale. Cependant, il n'y a pas de grandes différences observées. Plusieurs hypothèses peuvent être faites : soit il n'y a pas de grande différence et c'est une question de densité, soit l'échantillon bouge un peu dans le temps, ou soit sous l'effet du faisceau la nanostructuration disparaît et donne une composition moyenne. Aux vues des différentes observations faites, la dernière hypothèse est tout à fait probable.

# III.5.6. Composition 30N10V60T (VI)

La composition 30N10V60T cristallise une phase inconnue d'après les analyses réalisées en DRX sur des vitrocéramiques de cette composition. Afin d'en apprendre davantage, des observations au MEB sont réalisées à partir de la pastille vitrocéramique n° 5496 obtenue en SPS. Les clichés réalisés sont présentés Figure III-91, avec deux grossissements x650 et x1000. Cette pastille a été obtenue suite à un traitement thermique au SPS à une température de 290 °C pendant 15 min.



Figure III-91. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5496 de composition 30N10V60T

La cristallisation est homogène au sein de la pastille vitrocéramique observée. Les cristaux sont bien visibles et sont en forme d'aiguille possédant une taille atteignant 30 µm.

Des analyses en spectroscopie à diffusion d'énergie (EDS) sont réalisées sur la pastille n° 5496 observée au MEB précédemment. La cartographie des éléments chimiques Na, V et Te est présentée Figure III-92. Une quantification des éléments par EDS est également réalisée. Deux pointés sont effectués : le premier sur un cristal (A) et le second dans la matrice vitreuse de la vitrocéramique (B).



Figure III-92. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5496 de composition 30N10V60T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés sur un cristal (A) et dans la matrice vitreuse (B)

Les cartographies des éléments Na, V et Te ne montrent aucune différence entre les cristaux et la matrice vitreuse environnante. Il en est de même pour les pointés A et B qui possèdent des pourcentages atomiques très similaires.

## III.5.7. Composition 35N50V15T (VII)

Les analyses DRX ont montré que la composition 35N50V15T cristallise la phase NaVO<sub>3</sub> qui possède des propriétés électrochimiques intéressantes dans la littérature. Des observations MEB sont réalisées sur cette composition afin d'en apprendre davantage sur sa microstructure. Pour cela, la pastille n° 5510, effectué au SPS avec une température de 230 °C pendant 15 min, est observée. Les clichés obtenus sont présentés Figure III-93, avec deux grossissements x400 et x1000.



Figure III-93. Clichés MEB de la pastille vitrocéramique SPS nº 5510 de composition 35N50V15T

Les zones claires correspondent à la partie encore amorphe de la pastille, alors que les zones foncées sont liées à la présence de la phase cristalline. Les cristaux semblent se former à la

surface des grains de verre composant la pastille. La phase correspondante à ces cristaux est NaVO<sub>3</sub> d'après le diffractogramme obtenu en DRX sur cette pastille.

Des analyses en EDS sont réalisées sur cette même pastille. L'objectif est d'obtenir la répartition élémentaire et de vérifier si les cristaux observés correspondent à la phase cristalline identifiée sur le diffractogramme DRX. La cartographie des éléments chimiques Na, V et Te est présentée Figure III-94. Une quantification des éléments par EDS est également réalisée. Deux pointés sont réalisés : le premier (A) sur la zone sombre interprétée comme étant la phase cristallisée NaVO<sub>3</sub>, et le second (B) sur la zone claire correspondant au verre résiduel suite à la cristallisation.



Figure III-94. Cartographie des éléments chimiques effectuée sur la pastille vitrocéramique SPS n° 5510 de composition 35N50V15T, avec les pointés EDS et la quantification des éléments réalisés sur la zone sombre cristallisée (A) et sur la zone claire vitreuse (B)

La cartographie de l'élément Na montre que la zone claire est moins riche en sodium que la zone sombre. Aucune différence n'est observée entre les zones A et B sur les autres cartographies V et Te. Pour la quantification des éléments, les pointés A et B possèdent des compositions différentes. En effet, les pourcentages atomiques pour les éléments V et Na ne sont pas les mêmes. Pour la zone foncée (A), les quantités de sodium et de vanadium sont pratiquement les mêmes, ce qui correspond bien à la phase cristalline NaVO<sub>3</sub>. La matrice vitreuse (pointé B) est quant à elle moins riche en sodium mais en plus en vanadium que les cristaux.

## III.6. Analyses des propriétés électrochimiques

## III.6.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les propriétés de conductivité électrique des vitrocéramiques et des verres parents sont mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes températures sous air, afin d'étudier l'influence du degré de cristallisation du matériau sur ses propriétés électriques. Cette étude a permis de tracer les diagrammes de Nyquist à partir des mesures électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique pour chaque échantillon. L'énergie d'activation des phénomènes de transport de charges électriques dans le matériau a également été déterminée à partir des diagrammes de Nyquist et d'une loi d'Arrhenius.

## III.6.1.1. Composition 10N40V50T (I)

Une première analyse est réalisée sur une pastille de verre obtenue via la méthode de fusiontrempe (Figure III-95a), et une seconde sur la pastille vitrocéramique n° 5638 obtenue via un frittage SPS (Figure III-95b). Plusieurs mesures sont réalisées à différentes températures.



Figure III-95. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 5638 (b) de composition 10N40V50T

Les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle dans les moyennes et hautes fréquences. L'allure de ces diagrammes est caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique [151,152], où aucune contribution liée aux réactions d'électrodes n'est observée. Dans les verres et vitrocéramiques synthétisés, la conduction électronique est assurée par le changement de valence du vanadium : V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>. L'origine de la conduction ionique est liée au transport des ions sodium Na<sup>+</sup> dans le matériau. Aux basses fréquences, il y a une accumulation de points sur l'axe des réels, ce qui signifie que la conduction est très majoritairement électronique. Par ailleurs, pour la vitrocéramique et le verre parent, la conductivité électrique augmente avec la température, et est donc thermo-activée.

La conductivité électrique totale des matériaux est calculée à partir des diagrammes de Nyquist. A température ambiante ( $20 \pm 1$  °C), le verre affiche une conductivité de 4,8 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>, et la vitrocéramique de 3,3 x 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Du verre à la vitrocéramique, la conductivité électrique augmente de cinq ordres de grandeur. Par conséquence, la présence de cristaux dans une matrice vitreuse a un impact très significatif sur les propriétés de conduction du matériau. De plus, les observations au microscope électronique à balayage montrent que les cristaux se forment de manière préférentielle à la surface de chaque grain de verre, et sont donc très proches les uns des autres. Ce phénomène peut favoriser l'apparition de chemins de percolation et donc expliquer l'origine de cette augmentation très significative (cinq ordres de grandeur) des propriétés de conduction.

Les droites d'Arrhenius du verre parent et de la vitrocéramique sont présentées Figure III-96 avec l'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction électrique.



Figure III-96. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 5638 (en rouge) de composition 10N40V50T, avec l'énergie d'activation déduite

Pour la vitrocéramique et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite. Ceci suppose que la conduction électrique du matériau est principalement assurée par un seul mécanisme de transport sur cette plage de températures. L'énergie d'activation est divisée par deux entre celle du verre qui est de 0,42 eV et celle de la vitrocéramique de 0,19 eV. Les valeurs des énergies d'activation mesurées sont assez faibles, et correspondent donc davantage à des mécanismes de saut électronique (hopping en anglais) que des phénomènes de migration d'ions. Il est donc supposé que ces deux matériaux sont des conducteurs majoritairement électroniques.

#### III.6.1.2. Composition 5N60V35T

Les mesures sont réalisées sur une pastille de verre obtenue via la technique de fusion-trempe (Figure III-97a), et sur la pastille vitrocéramique n° 6269 obtenue via le frittage SPS (Figure III-97b).





Tout comme la composition précédente, les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle dans les moyennes et hautes fréquences, qui est caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique. Aux basses fréquences, il y a toujours une accumulation de points sur l'axe des réels, ce qui signifie que la conduction est majoritairement électronique. Pour les deux pastilles, la résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité électrique est également thermo-activée.

A température ambiante (22 ± 1 °C), le verre affiche une conductivité de 1,3 x 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur de conductivité est supérieure à celle des verres des autres compositions. Ce résultat peut être justifié par le fait que cette composition possède un taux de vanadium plus élevé que les autres (60 % mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). De ce fait, la conductivité électronique de ce verre est supérieure, car la concentration de porteurs de charge électrique est plus élevée dans le matériau. Par contre, le taux de sodium est très faible (5 %mol de Na<sub>2</sub>O) dans la composition, ce qui conduit a priori à une diminution de la concentration des porteurs de charge ionique dans le matériau, et donc à une diminution de la conductivité ionique du matériau. La conductivité de la vitrocéramique à température ambiante (21 ± 1 °C) est de 8,6 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Du verre à la vitrocéramique, la conductivité est donc augmentée d'un ordre de grandeur. Cette augmentation de conductivité peut être justifiée en partie par la microstructure de cette vitrocéramique. En effet, les observations effectuées au MEB ont montré que les cristaux se forment dans des grains de verre spécifiques qui sont partiellement cristallisés. Cette cristallisation, qui est localisée dans des grains de verre variant de 1 à 50 microns, n'est pas favorable à la création de chemins de percolation au sein du matériau. Ainsi, ce type de cristallisation ne permet pas a priori une augmentation drastique des propriétés de conduction du matériau.

Les droites d'Arrhenius pour le verre et la vitrocéramique sont tracées Figure III-98, avec les énergies d'activation associées à la pente de la droite.



Figure III-98. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 6269 (en rouge) de composition 5N60V35T, avec l'énergie d'activation déduite

Pour la vitrocéramique et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite. Ceci suppose que la conduction électrique du matériau est principalement assurée par un seul mécanisme de transport sur cette plage de températures. L'énergie d'activation est

pratiquement divisée par deux entre celle du verre qui est de 0,38 eV et celle de la vitrocéramique de 0,22 eV. Les valeurs des énergies d'activation mesurées restent assez faibles, et correspondent donc davantage à des énergies d'activation liées à des phénomènes de transport électronique que ionique. Il est donc supposé que la conductivité totale de ces matériaux est majoritairement électronique.

# III.6.1.3. Composition 20N50V30T (III)

Les mesures sont effectuées à différentes températures sur une pastille de verre obtenue via la technique de fusion-trempe (Figure III-99a), et sur la pastille vitrocéramique n° 6300 obtenue via SPS (Figure III-99b).



Figure III-99. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 6300 (b) de composition 20N50V30T

Les diagrammes de Nyquist représentent un demi-cercle complet pour le verre (Figure III-99a) sur l'ensemble de la page de fréquence. Pour la vitrocéramique (Figure III-99b), les diagrammes montrent un demi-cercle pour les moyennes et hautes fréquences, avec une accumulation de points sur l'axe des réels aux basses fréquences. Pour la vitrocéramique et le verre parent, l'allure de ces diagrammes est caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique. Pour les deux pastilles, la résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité des deux échantillons est thermo-activée.

A température ambiante ( $20 \pm 1 \,^{\circ}$ C), le verre affiche une conductivité de 9,5 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, et la vitrocéramique de 3,6 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. La conductivité de la vitrocéramique est donc de quatre ordres de grandeur plus élevée que la conductivité du verre parent. La cristallisation améliore donc grandement les propriétés de conduction du verre. Les observations réalisées au MEB sur cette composition montrent une cristallisation en volume des échantillons, avec la présence de cristaux de petites tailles très nombreux. Ces cristaux semblent très rapprochés entre eux, et pourrait favoriser la formation de chemins de percolation, améliorant ainsi les propriétés de conduction des vitrocéramiques fabriquées.

Les droites d'Arrhenius pour la vitrocéramique et le verre parent sont présentées Figure III-100, avec les énergies d'activation associées à la pente de la droite.



Figure III-100. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 6300 (en rouge) de composition 20N50V30T, avec l'énergie d'activation déduite

Pour la vitrocéramique et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite. Ceci suppose que la conduction électrique du matériau est principalement assurée par un seul mécanisme de transport sur cette plage de températures. L'énergie d'activation est divisée par deux entre celle du verre de 0,45 eV et celle de la vitrocéramique de 0,23 eV. Les valeurs des énergies d'activation mesurées sont assez faibles, et correspondent donc davantage à des phénomènes de transport électronique que ionique. Il est donc supposé que la conduction électronique prédomine sur la conduction ionique.

#### III.6.1.4. Composition 30N30V40T (IV)

Une première analyse est réalisée sur une pastille de verre obtenue via la méthode de fusiontrempe Figure III-101a, et une seconde sur la pastille vitrocéramique n° 5479 obtenue via le frittage SPS Figure III-101b. Les mesures électriques sont effectuées à des températures relativement élevées, car à basse température (< 140 °C) la résistance de l'échantillon est trop élevée pour être mesurée correctement.



Figure III-101. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 5479 (b) de composition 30N30V40T

Pour le verre (Figure III-101a), les diagrammes de Nyquist représentent un demi-cercle dans les moyennes et basses fréquences, caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique. La résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité du verre correspond bien à un mécanisme thermo-activé. Pour la vitrocéramique (Figure III-101b), les mesures montrent une résistance très élevée qui ne permet pas d'obtenir un demi-cercle entier ou bien défini à basses fréquences. Il est donc difficile de déterminer la conductivité de la vitrocéramique.

A 171 °C, la conductivité du verre est de 9,3 x  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup>. Cette conductivité est très faible comparée aux verres des autres compositions, d'autant plus qu'elle a été mesurée à une température assez élevée, de 171 °C. La faible conductivité de ce verre est liée probablement à sa composition qui possède un taux élevé de sodium (30 %mol de Na<sub>2</sub>O) mais surtout un taux de vanadium insuffisant (30 %mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) pour avoir une conductivité électronique élevée du verre (concentration de porteurs électroniques trop faibles).

La droite d'Arrhenius pour le verre est tracée Figure III-102 avec la valeur de son énergie d'activation.



Figure III-102. Droite d'Arrhenius tracée à partir d'une pastille de verre de composition 30N30V40T avec l'énergie d'activation déduite

La droite d'Arrhenius tracée est composée d'une seule droite. Il n'y a donc qu'un seul mécanisme de conduction majoritaire dans cette plage de température. L'énergie d'activation est de 1,07 eV, qui est plus élevée que celle des verres des autres compositions étudiées précédemment. Il peut éventuellement être supposé que la contribution de la conductivité ionique est plus importante dans cette composition. Cette hypothèse est accord avec la composition du verre, qui contient plus de sodium que la plupart des autres compositions. Cependant, il n'est pas possible de déterminer avec certitude si ce matériau est majoritairement conducteur électronique ou ionique à partir de ces mesures.

## III.6.1.5. Composition 10N30V60T (V)

Pour cette composition, une pastille de verre a pu être obtenue via la méthode de fusiontrempe. Le diagramme de Nyquist correspondant est présenté Figure III-103a. Par ailleurs, aucune vitrocéramique utilisable en impédance n'a pu être fabriquée, que ce soit via le frittage SPS ou bien via une cristallisation classique au four. La droite d'Arrhenius pour le verre est tracée Figure III-103b, avec la valeur de son énergie d'activation.



Figure III-103. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) de composition 10N30V60T, et la droite d'Arrhenius correspondante avec l'énergie d'activation déduite (b)

Les diagrammes de Nyquist du verre représentent chacun un demi-cercle complet, qui est également caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique. La résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité est thermo-activée. A température ambiante (18 ± 1 °C), le verre affiche une conductivité de 3,3 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

La droite d'Arrhenius tracée est composée d'une seule droite. Il n'y a donc qu'un mécanisme prédominant qui contrôle la conductivité électronique sur cette plage de température. L'énergie d'activation est de 0,45 eV, ce qui est proche des valeurs des verres des autres compositions mesurées.

## III.6.1.6. Composition 30N10V60T (VI)

Les mesures d'impédance sont effectuées à différentes températures sur une pastille de verre obtenue via la technique de fusion-trempe Figure III-104a, et sur la pastille vitrocéramique n° 5496 obtenue via le frittage SPS Figure III-104b.



Figure III-104. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 5496 (b) de composition 30N10V60T

Les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle dans les moyennes et basses fréquences. L'allure de ces diagrammes est caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique. Cependant, des mesures à plus basses fréquence sur la vitrocéramique seraient nécessaire afin de vérifier que le comportement de la courbe ne change pas.

Pour la vitrocéramique et le verre parent, la résistance diminue quand la température augmente. Par conséquent, la conductivité des deux matériaux est thermo-activée. La conductivité totale est ensuite déduite des valeurs de résistance mesurées. A une température de 200 °C, le verre affiche une conductivité de 3,4 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, et la vitrocéramique de 1,3 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Du verre à la vitrocéramique, la conductivité est donc augmentée de deux ordres de grandeur. La cristallisation de cette composition améliore donc les propriétés de conductivité. Néanmoins, celles-ci sont moins bonnes que certaines compositions étudiées du fait que la teneur en vanadium est ici très faible (10 %mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



Les droites d'Arrhenius pour la vitrocéramique et le verre parent sont présentées Figure III-105, avec les énergies d'activation associées à la pente des droites

Figure III-105. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 5496 (en rouge) de composition 30N10V60T, avec l'énergie d'activation déduite

Pour la vitrocéramique et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite, sans changement de pente significatif. Ceci suppose qu'il y a qu'un mécanisme majoritaire de conduction dans cette plage de température. L'énergie d'activation du verre d'une valeur de 1,18 eV est plus élevée que celle de la vitrocéramique de 0,95 eV. Ces valeurs sont plus élevées que la majorité des autres compositions étudiées. La contribution de la conductivité ionique dans ces matériaux semble plus importante que celle des autres compositions de matériaux. Ceci est cohérent, car cette composition contient beaucoup de sodium (30 %mol de Na<sub>2</sub>O) et peu de vanadium (10 %mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

#### III.6.1.7. Composition 35N50V15T (VII)

Pour cette composition, il a été impossible de créer une pastille de verre, que ce soit par frittage SPS ou par la méthode de fusion-trempe, car la cristallisation s'opère trop rapidement. Cependant, il est important de connaitre la conductivité du verre parent afin de pouvoir entre autres la comparer à celle de la vitrocéramique. Une méthode de substitution a été trouvée pour palier à ce problème, qui va permettre d'obtenir une valeur approchée de la conductivité du verre de cette composition.

Pour cela, plusieurs éclats de verre de même épaisseur 1 mm (± 0,1 mm) ont été récupérés suite à une synthèse de verre, afin d'être mesurés en spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diagrammes de Nyquist obtenus à 18 °C sont présentés Figure III-106.



Figure III-106. Diagrammes de Nyquist obtenus à la température ambiante (18 °C) pour chaque éclat de verre de composition 35N50V15T

Les diagrammes de Nyquist des échantillons de verre représentent chacun un demi-cercle, excepté l'échantillon E1, où une demi-droite apparait juste après le demi-cercle. Ce type de réponse est typique d'une conduction purement ionique (où apparaissent les réactions d'électrodes à basse fréquence. Sur les échantillons E2 à E7, la mesure des points devient bruitée à faible fréquence, et donc il est difficile de voir si le profil du diagramme reste un demi-cercle ou si une demi- droite apparait à la suite du demi-cercle.

En amont des mesures d'impédance, la masse ainsi que l'épaisseur exacte de chaque morceau de verre sont mesurées. La densité du verre a été obtenue suite à des mesures au pycnomètre à hélium (d = 3,1292 g.cm<sup>-3</sup>). Avec ces données, il est possible de remonter à l'aire de surface de chaque éclat, et donc de calculer la conductivité électrique. Le Tableau III-8 récapitule toutes les données mesurées, avec la conductivité calculée pour chaque morceau de verre.

|    | masse (g) | épaisseur (cm) | aire surface (cm <sup>2</sup> ) | Re(Z) / Ω à 18 °C     | σ (S/cm) à 18 °C       |
|----|-----------|----------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| E1 | 0,0829    | 0,1023         | 2,59E-01                        | 3,4 x 10 <sup>7</sup> | 1,2 x 10 <sup>-8</sup> |
| E2 | 0,0862    | 0,1095         | 2,52E-01                        | 1,1 x 10 <sup>8</sup> | 4,0 x 10 <sup>-9</sup> |
| E3 | 0,0888    | 0,1097         | 2,59E-01                        | 2,1 x 10 <sup>8</sup> | 2,0 x 10 <sup>-9</sup> |
| E4 | 0,1287    | 0,1110         | 3,71E-01                        | 2,0 x 10 <sup>8</sup> | 1,5 x 10 <sup>-9</sup> |
| E5 | 0,1020    | 0,1092         | 2,98E-01                        | 2,0 x 10 <sup>8</sup> | 1,8 x 10 <sup>-9</sup> |
| E6 | 0,0959    | 0,1094         | 2,80E-01                        | 1,6 x 10 <sup>8</sup> | 2,4 x 10 <sup>-9</sup> |
| E7 | 0,0953    | 0,1081         | 2,82E-01                        | 2,0 x 10 <sup>8</sup> | 1,9 x 10 <sup>-9</sup> |

Tableau III-8. Récapitulatif des données mesurées sur chaque éclat de verre de composition35N50V15T, avec la conductivité correspondante

En effectuant la moyenne des conductivités mesurées de chaque éclat de verre, la conductivité moyenne du verre à 18 °C est de 3,6 x 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur de conductivité totale est tout à fait plausible, comparativement aux conductivités mesurées sur les autres verres.

Des mesures d'impédance sont également réalisées sur les deux vitrocéramiques n° 5510 (230 °C – 15 min) et n° 5533 (200 °C – 0 min). D'après les traitements thermiques réalisés au SPS et les diffractogrammes obtenus en DRX, la pastille n° 5510 est davantage cristallisée que la n° 5533. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés Figure III-107, avec la pastille n° 5510 (a) et la pastille n° 5533 (b).



Figure III-107. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures pour les pastilles vitrocéramiques n° 5510 (a) et 5533 (b) de composition 35N50V15T

Pour la pastille vitrocéramique n° 5510 Figure III-107a, les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle aplati dans les hautes et moyennes fréquences. Ce phénomène peut être dû au fait qu'il y ait deux demi-cercles ou deux contributions : un premier aux hautes fréquences et un second aux moyennes fréquences. Il reste cependant difficile de séparer les deux, même avec un logiciel Z-live. L'allure de ces diagrammes reste quand même caractéristique d'une conduction mixte électronique et ionique. La résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité électrique est thermo-activée. A une température de 30 °C, la vitrocéramique affiche une conductivité de 3,7 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

Pour la pastille vitrocéramique n° 5533 Figure III-107b, cinq mesures d'impédance ont été faites à la même température de 20 °C, avec un intervalle de 1 min entre chaque mesure. Tout d'abord, le profil des diagrammes est typique d'une conduction majoritairement ionique (un demi-cercle suivi d'une demi-droite) [151,152]. Ce type de conduction intervient car le pourcentage atomique du sodium est élevé, par exemple 35 %mol de Na<sub>2</sub>O. Cependant, il est à noter que pour la vitrocéramique n° 5510 de même composition, c'est une conduction mixte qui est identifiée sur son diagramme. Cette différence peut être expliquée par le fait que la pastille n° 5533 possède un taux cristallinité moins important que la pastille n° 5510. Le fait de cristalliser davantage favoriserait la conduction électronique plutôt que la conduction ionique. Ce résultat serait en accord avec les mesures d'impédance réalisées sur l'échantillon de verre E1, où une conduction majoritairement ionique est identifiée.

Par ailleurs, sur les diagrammes de la Figure III-107b, il est observé que les demi-cercles se déplacent vers des valeurs de résistance plus faibles au fur et à mesure que les analyses d'impédance sont effectuées. Par conséquent, la valeur des résistances diminue entre chaque mesure réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, la conductivité augmente après la réalisation de cinq mesures, en passant d'une valeur de 2,2 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 3,4 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

Ce comportement est également visible sur les deux autres pastilles vitrocéramiques n° 5581 et 5584 de même composition, où la même expérience est réalisée. La Figure III-108a montre les diagrammes de Nyquist obtenus à partir de la pastille n° 5584. La pastille est ensuite laissée au repos pendant 48 h, puis une nouvelle série de mesures est effectuée (Figure III-108b).



Figure III-108. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures pour la pastille vitrocéramique n° 5584 de composition 35N50V35T à l'instant t (a) et à l'instant t + 48 h (b)

Le profil des diagrammes de Nyquist correspond toujours à celui relatif à une conduction majoritairement ionique. Les mêmes observations que pour la pastille n° 5533 peuvent être faites. La conductivité augmente entre chaque mesure effectuée. Par ailleurs, lorsque la pastille est laissée au repos pendant une durée de 48 h, une certaine réversibilité est observée. En effet, sur la Figure III-108a, la dernière mesure montre que la pastille possède une

résistance de 250 k $\Omega$ , alors que sur la Figure III-108b, la première mesure affiche une résistance de 1,45 M $\Omega$ . Ainsi, la conductivité de la pastille a diminué suite à l'intervalle de 48 h entre ces deux mesures, en passant de 1,6 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 2,8 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>. La réversibilité de l'échantillon n'est donc que partiellement rétablie.

Le phénomène se produisant est donc partiellement réversible puisque les valeurs de conductivité lors de la deuxième série de mesures (après 48 h) sont de nouveau similaires aux valeurs initiales. Malheureusement, l'origine de ce type de comportement, qui n'est pas décrit dans la littérature, n'a pas d'explication.

Pour la vitrocéramique n° 5510, la droite d'Arrhenius est tracée Figure III-109 pour des mesures de conductivité prises entre 23 et 180 °C, avec l'énergie d'activation déduite de la droite.



Figure III-109. Droite d'Arrhenius tracée à partir de la pastille vitrocéramique n° 5510 de composition 35N50V15T avec l'énergie d'activation déduite

Les points sont alignés sur une même droite, ce qui signifie qu'il n'y a qu'une seule contribution en termes de conductivité électrique. L'énergie d'activation de cette vitrocéramique est de 0,27 eV, qui reste faible et correspond à un mécanisme de conduction ionique pour la vitrocéramique n° 5510.

#### III.6.1.8. Conclusion des résultats d'impédance électrochimique

Le Tableau III-9 récapitule les valeurs de conductivité mesurées pour les vitrocéramiques et les verres parents, ainsi que leur énergie d'activation.

|           | Conductiv                 | ité (S.cm⁻¹)              | Energie d'activation (eV) |                |  |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|--|
|           | Verre                     | Vitrocéramique            | Verre                     | Vitrocéramique |  |
| 10N40V50T | 4,8 x 10 <sup>-7</sup>    | 3,3 x 10 <sup>-2</sup>    | 0,42                      | 0,19           |  |
| 5N60V35T  | 1,3 x 10⁻⁵                | 8,6 x 10⁻⁴                | 0,38                      | 0,22           |  |
| 20N50V30T | 9,5 x 10⁻ <sup>8</sup>    | 3,6 x 10⁻⁴                | 0,45                      | 0,23           |  |
| 30N30V40T | 7,5 x 10 <sup>-15</sup> * | -                         | 1,07                      | -              |  |
| 10N30V60T | 3,3 x 10⁻ <sup>8</sup>    | -                         | 0,45                      | -              |  |
| 30N10V60T | 9,3 x 10 <sup>-16</sup> * | 1,5 x 10 <sup>-12</sup> * | 1,18                      | 0,95           |  |
| 35N50V15T | 3,6 x 10 <sup>-9</sup>    | 2,7 x 10 <sup>-6</sup>    | -                         | 0,27           |  |

Tableau III-9. Récapitulatif des valeurs de conductivité mesurées à température ambiante (19 ± 1 °C) pour les vitrocéramiques et les verres parents avec leur énergie d'activation

\*valeur calculée à partir de l'équation de la droite d'Arrhenius

Pour les verres mesurés à température ambiante, la conductivité varie de 1,3 x  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le plus conducteur (composition 5N60V35T), à 3,6 x  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le moins conducteur (composition 35N50V15T). Cependant, en extrapolant les valeurs de conductivité à l'aide de la droite d'Arrhenius, le verre de composition 30N30V40T affiche une conductivité d'environ 7,5 x  $10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup> à 20 °C et celui de composition 30N10V60T d'environ 9,3 x  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup>. Il semblerait que les verres de composition riche en Na<sub>2</sub>O aient des propriétés de conduction bien plus faibles que les autres verres (Figure III-110b). En effet, en comparant les verres de composition 30N30V40T et 10N30V60T (où le pourcentage molaire de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est le même), la conductivité varie de sept ordres de grandeur, ce qui est non négligeable. De même, la conductivité électrique des verres est plus élevée lorsque le taux de vanadium augmente (Figure III-110a).



Figure III-110. Evolution de la conductivité des verres en fonction des taux de vanadium (a) et sodium (b) présents dans les compositions

Pour les vitrocéramiques mesurées à température ambiante, la conductivité varie de 3,3 x 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le plus conducteur (composition 10N40V50T), à 2,7 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le moins conducteur (composition 35N50V15T). Néanmoins, en extrapolant les données, la vitrocéramique de composition 30N10V60T serait la moins conductrice, avec une conductivité d'environ 1,5 x 10<sup>-12</sup> S.cm<sup>-1</sup> à la température de 20 °C. Cependant, les valeurs de conductivité mesurées peuvent varier en fonction du taux cristallinité de la vitrocéramique, ou encore en

fonction de la granulométrie de la poudre de verre utilisée pour leur fabrication. Un comparatif des valeurs mesurées veut donc tout et rien dire. Des études plus avancées avec un contrôle du taux cristallinité pour chaque vitrocéramique serait à réaliser pour avoir une meilleure interprétation des résultats.

Pour chacune des compositions étudiées, la conductivité de la vitrocéramique est bien meilleure comparée à celle du verre parent : une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité est constatée.

En ce qui concerne les énergies d'activation, les valeurs inférieures à 0,5 eV présentent une conductivité électronique prédominante. Quand l'énergie d'activation est plus élevée (> 0,9 eV), la contribution de la conductivité ionique sur la conductivité totale du matériau est plus importante. Il serait intéressant de pouvoir déterminer précisément la part électronique et ionique sur la conductivité totale ou le nombre de transport électronique du matériau.

L'énergie d'activation des verres, dont le taux de Na<sub>2</sub>O est inférieur ou égal à 10%mol, varie entre 0,38 et 0,45 eV. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour des verres du même système Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> [101], et similaires pour des verres de phosphates avec les mêmes composants V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>O [153].

Les valeurs de conductivité des verres mesurées à température ambiante sont également en accord avec d'autres études menées sur les verres tellurites de vanadium [154,155].

# III.6.2. Voltampérométries cycliques et cyclages galvanostatiques

Les propriétés électrochimiques des verres et vitrocéramiques sont également évaluées via les méthodes de voltammétrie cyclique et de cyclage galvanostatique. La voltammétrie cyclique, où la tension appliquée est balayée linéairement et cycliquement entre deux limites, permet d'analyser les réactions d'oxydation/réduction, les processus réversibles/irréversibles, et la stabilité électrochimique du matériau. Le cyclage galvanostatique permet quant à lui d'évaluer la capacité, la réversibilité et la stabilité à long terme du matériau, via l'application d'un courant constant qui permet de charger et décharger la cellule testée. Ces deux techniques sont complémentaires pour caractériser les performances des matériaux en électrochimie, notamment pour les matériaux d'électrode positive.

## III.6.2.1. Rappels sur les réactivités électrochimiques des composés étudiés

 $V_2O_5$  présente un plateau à environ 2,3 V vs Na<sup>+</sup>/Na avec une capacité de 120 mAh.g<sup>-1</sup> à 0,1 C. La phase amorphe de  $V_2O_5$  montre une diminution de potentiel progressive entre 3,3 et 2,2 V vs Na<sup>+</sup>/Na avec une capacité de 240 mAh.g<sup>-1</sup> à 0,1 C [156].

La phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> est connue comme électrode de batterie en sodium, lithium et zinc [157]. En lithium, elle présente trois plateaux d'insertions [158,159] : NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>  $\rightarrow$  LiNaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> à 3,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li ; Li<sub>2</sub>NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>  $\rightarrow$  Li<sub>5</sub>NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> entre 2,9 et 2,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec 300 mAh.g<sup>-1</sup>. En sodium, elle présente trois plateaux à 3,1, 2,8 et 2,2 V vs Na<sup>+</sup>/Na pour Li<sub>x</sub>Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, x allant de 0 à 1,66 [160], avec une capacité de 75 mAh.g<sup>-1</sup> après 30 cycles [113].

TeO<sub>2</sub> semble présenter des réactivités à bas potentiel. En lithium, le système vitreux TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente un pic d'intercalation à 2,2 V et de désintercalation autour de 4 V vs Li<sup>+</sup>/Li [128]. Dans le système vitreux TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le potentiel diminue de manière continue entre 3,6 et 1,5 V (Li/V = 0,6), puis est constant jusqu'à un ratio Li/V de 2,75 [161]. En cyclant entre 3 et 0,1 V vs Li<sup>+</sup>/Li, des capacités jusqu'à 1000 mAh.g<sup>-1</sup> ont été mesurées à bas potentiel, ce qui permet d'envisager l'utilisation en tant qu'électrode négative [162,163].

#### III.6.2.2. Verre de composition 10N40V50T (I)

Les premiers cycles sont lancés à partir d'une encre contenant le verre de composition 10N40V50T (I). Le tracé des différents cycles obtenus en voltampérométrie cyclique est présenté Figure III-111.



Figure III-111. Voltampérométrie cyclique du verre de composition 10N40V50T à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s allant de 1,0 V à 4,0 V vs Na<sup>+</sup>/Na en commençant par la réduction pour les cycles 1 à 4 (a), puis limite augmentée en oxydation à 4,5 V vs Na<sup>+</sup>/Na aux cycles 5 et 6 (b), puis également diminuée à 0,1 V vs Na<sup>+</sup>/Na au cycle 7 (b)

Sur la Figure III-111a, le premier cycle est différent des suivants, ce qui signifie qu'après une première réduction le matériau réagit différemment. Seuls les pics présents sur plusieurs cycles sont identifiés sur les figures. Il y a beaucoup de pics différents entre 1 et 4 V vs Na<sup>+</sup>/Na. Ils sont cependant reproductibles entre deux cellules. En se basant sur la littérature, les pics au-dessus de 2 V sont attribuables aux changements d'oxydation du vanadium. Les pics ne sont pas bien symétriques en oxydation et en réduction, ce qui laisse penser qu'ils sont peu réversibles.

Sur la Figure III-111b, le changement de limite à 4,5 V augmente un peu le signal, laissant penser qu'il se passe quelque chose dans cette gamme de potentiels. Lorsque la limite est diminuée à 0,1 V, un pic de réduction très intense apparait. Pour vérifier que la réaction n'est pas due à l'électrolyte, une cellule identique mais sans matériau (juste le collecteur de courant seul) est montée et, comme attendu, les signaux mesurés sont très faibles. Le signal à 0,35 V est donc dû uniquement au matériau vitreux. Peut-être que le tellure devient métallique est forme un alliage avec le sodium pendant le cyclage. Il semble y avoir une certaine réversibilité à ce processus étant donné la présence d'un pic en oxydation entre 0,2 et 0,4 V.

Le verre de composition 10N40V50T est ensuite étudié via des cyclages galvanostatiques. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-112.



Figure III-112. Cyclages galvanostatiques du verre de composition 10N40V50T en commençant par la réduction. Cycle 1 à 20 entre 1 et 4 V (a) et 25 à 29 entre 0,1 et 4,5 V vs Na<sup>+</sup>/Na (b) à un courant i = 15 mA/g

Sur le premier graphe (Figure III-112a), il y a peu de réactivité entre 1 et 4 V, et environ un tier de la capacité est réversible lors du premier cycle (1<sup>ère</sup> décharge à 9 mAh/g, la charge qui suit ne retourne qu'à 3 mAh/g, qui sont donc « perdus »). La capacité chute ensuite entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> cycle, pour se stabiliser vers 2 mAh/g.

Une réactivité élevée est mesurée à bas potentiel avec un plateau à environ 0,5 V menant à des capacités supérieures à 20 mAh/g. Il semble qu'il y a une certaine réversibilité entre chaque cycle. Cependant les différences de potentiel entre la charge et la décharge sont grandes (0,5 V en décharge contre 4-4,5 V en charge). Le composant à l'origine du plateau à haut potentiel est difficilement définissable. Un début de plateau à 0,5 V est constaté au départ de l'oxydation, qui correspond à la réversibilité attendue pour le long plateau en réduction. Celui-ci correspond également au pic présent sur le dernier cycle vers 0,3 V (Figure III-112b).

#### III.6.2.3. Vitrocéramique de composition 10N40V50T (I)

Une nouvelle encre, composée d'une vitrocéramique de composition 10N40V50T (I) contenant la phase cristalline  $NaV_6O_{15}$ , fait l'objet d'une étude. La Figure III-113 illustre les cycles obtenus lors des mesures en voltampérométrie cyclique.



Figure III-113. Voltampérométrie cyclique de la vitrocéramique de composition 10N40V50T à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s allant de 1,0 V à 4,0 V vs Na<sup>+</sup>/Na en commençant par la réduction pour les cycles 1 à 4 (a), puis limite augmentée en oxydation à 4,5 V vs Na<sup>+</sup>/Na aux cycles 5 et 6 (b), puis également diminuée à 0,1 V vs Na<sup>+</sup>/Na au cycle 7 (b)

Pour les cycles 1 à 4 (Figure III-113a), les pics ne sont pas tout à fait aux mêmes endroits que pour le matériau vitreux. Les pics en oxydation (2,46, 2,8 et 3,1 V vs Na<sup>+</sup>/Na) semblent coïncider avec les plateaux d'insertion/désinsertion du sodium pour NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (2,2, 2,8 et 3,1 V dans la littérature [160]). La présence du pic à 2,43 V en réduction semble indiquer une certaine réversibilité, puisqu'il est symétrique à celui présent à 2,46 V.

Tout comme pour le matériau vitreux, augmenter le potentiel limite à 4,5 V augmente l'intensité du courant (Figure III-113b). Lorsque le potentiel est diminué à 0,1 V (cycle 7), le même comportement que le matériau vitreux est retrouvé (pic à 0,4 V pour la vitrocéramique contre 0,35 V pour le verre). Cependant, l'absence de pic en oxydation entre 0,2 et 0,4 V semble indiquer que ce processus est moins réversible que dans le cas du verre. La réduction à bas potentiel a pour conséquence l'apparition de nouveaux pics à haut potentiel.

Une nouvelle cellule, composée de la vitrocéramique de composition 10N40V50T, est ensuite étudiée via des cyclages galvanostatiques. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-114.



Figure III-114. Cyclages galvanostatiques de la vitrocéramique de composition 10N40V50T en commençant par la réduction. Cycle 1 à 8 entre 1 et 4 V (a) et 12 à 15 (b) entre 0,1 et 4,5 V vs Na<sup>+</sup>/Na à un courant i = 15 mA/g

Pour les cycles 1 à 8 (Figure III-114a), le même comportement que le verre est constaté, avec une plus grande capacité. Il y a toujours environ un tier de perte entre la première décharge et la première charge. L'irréversibilité est moindre entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup> cycle comparée à celle du verre. En effet, il y a 50 % de perte entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup> cycle pour la vitrocéramique, contre environ 70 % pour le verre.

Le fait de diminuer le potentiel à 0,1 V (cycles 12 à 15, Figure III-114b) permet de largement augmenter la capacité avec un plateau à environ 0,5 V et un autre environ à 0,2 V. Malheureusement, la capacité diminue rapidement d'un cycle à l'autre, contrairement au verre qui semblait se stabiliser.

#### III.6.2.4. Conclusion et perspectives sur les résultats de cyclages

Les résultats montrent que, en l'état, les matériaux ne sont pas efficaces. Cependant, la taille de particule, de l'ordre de quelques microns, est élevée. La diminuer pour arriver à des tailles nanométriques (environ 200 nm) permettrait probablement d'augmenter la réversibilité des processus. Dans la littérature, pour des compositions similaires, ce sont souvent des particules nanométriques qui sont utilisées. Diminuer la taille des particules permet de diminuer

l'influence des conductivité ioniques et électroniques du matériau, qui sont probablement limitantes. Appliquer un revêtement de carbone (si cela ne dégrade pas le matériau) peut également améliorer les performances, comme pour la matière active LiFePO<sub>4</sub>. Il faut également prendre en compte que pour ces premiers essais, les limites en potentiels étaient peut-être trop larges, dégradant ainsi le matériau et diminuant sa cyclabilité. Il pourrait être intéressant de prendre le temps d'augmenter plus progressivement les limites de potentiels.

La réduction des tailles de particules jusqu'à des tailles nanométriques est quelque chose de faisable en laboratoire, par broyage. Le revêtement de carbone peut également se faire en ajoutant une source de carbone lors du broyage, puis en appliquant un traitement thermique sous atmosphère inerte. Il faut cependant garder à l'esprit que le matériau vitreux risque de cristalliser, et qu'il peut se dégrader à cause de l'environnement réducteur.

Il est intéressant que le matériau semble utilisable comme électrode positive (avec les potentiels entre 2 et 4 V probablement dus au vanadium), et comme électrode négative (avec des plateaux entre 0,1 et 0,6 V). La vitrocéramique semble montrer des processus plus réversibles à haut potentiel, tandis que le verre semble être plus réversible à bas potentiel. Il est fort possible que le matériau se décompose à bas potentiel, peut-être un alliage de tellure et de sodium métallique se forme. Il serait possible de faire de la DRX in-situ pendant le cyclage, ce qui pourrait être intéressant pour identifier les phases cristallines.

Aussi, la littérature mentionne le fait que ce type de matériau possède des conductivités ioniques plus élevées pour le lithium que pour le sodium. Il serait donc intéressant d'essayer les matériaux avec du lithium métallique.

#### III.7. Conclusion sur l'étude du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>

Ce chapitre s'est consacré à l'étude du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>. Suite à la détermination du domaine vitreux, plusieurs compositions de verre ont été sélectionnées dans le but d'être caractérisées. Les températures caractéristiques de chacun des verres ont été déterminées ainsi que leur densité. Les analyses XPS ont indiqué que le vanadium existe majoritairement dans l'état d'oxydation +5 dans tous les verres étudiés, avec une présence distincte de vanadium dans l'état d'oxydation +4. Les travaux se sont ensuite concentrés sur l'étude de la cristallisation ainsi que de la mise en forme des verres par SPS pour chacune des compositions choisies. Les analyses structurales DRX des vitrocéramiques synthétisées ont permis d'identifier les phases cristallines NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, NaVO<sub>3</sub> et NaVTeO<sub>5</sub>. Les études microstructurales ont fourni des informations détaillées sur la taille, la morphologie et la distribution des cristaux au sein des vitrocéramiques. Par la suite, les propriétés électrochimiques des vitrocéramiques et des verres parents ont été étudiées. Pour les verres mesurés à température ambiante, la conductivité varie de 1,3 x 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le plus conducteur, à 3.6 x 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le moins conducteur. Il semblerait que les verres de composition riche en Na<sub>2</sub>O aient des propriétés de conduction bien plus faibles que les autres verres. De même, la conductivité électrique des verres est plus élevée lorsque le taux de vanadium augmente. Pour les vitrocéramiques mesurées à température ambiante, la conductivité varie de 3,3 x 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le plus conducteur, à 2,7 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le moins conducteur. Pour chacune des compositions étudiées, la conductivité de la vitrocéramique est bien meilleure comparée à celle du verre parent : une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité est constatée. Il est à noter que les valeurs de conductivité mesurées peuvent varier en fonction du taux cristallinité de la vitrocéramique, ou encore en fonction de la granulométrie de la poudre de verre utilisée pour leur fabrication. En ce qui

concerne les énergies d'activation, les valeurs inférieures à 0,5 eV présentent une conductivité électronique prédominante. Quand l'énergie d'activation est plus élevée (> 0,9 eV), la contribution de la conductivité ionique sur la conductivité totale du matériau est plus importante. Les résultats obtenus en cyclages voltampérométrique et galvanostatique montrent que les matériaux étudiés présentent des performances limitées. Le matériau de composition 10N40V50T (I) montre un potentiel d'utilisation comme électrode positive (2-4 V), avec une meilleure réversibilité des processus à haut potentiel pour la vitrocéramique et à bas potentiel pour le verre.

## IV.1. Choix des précurseurs ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### IV.1.1. Phosphate de diammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

Le phosphate de diammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) utilisé dans cette étude est fourni par Sigma-Aldrich, avec une pureté de 98 %. Pour s'assurer de l'absence de contamination, un échantillon de cette poudre a été soumis à une analyse par diffraction des rayons X. Le diffractogramme résultant, présenté Figure IV-1, révèle la présence d'une seule phase cristalline qui correspond bien à la phase du phosphate de diammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (PDF 04-009-3766). La pureté est donc considérée conforme aux spécifications annoncées par le fournisseur. Par ailleurs, pendant le traitement thermique menant à la fusion, le phosphate de diammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> se décompose en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O, selon l'équation 2((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)  $\rightarrow$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 4NH<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O.



Figure IV-1. Diffractogramme du phosphate de diammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> utilisé en tant que précurseur

Dans cette étude, le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) intervient en tant que formateur de verre dans le système NVP, en établissant un réseau vitreux avec l'interaction avec les autres composants  $V_2O_5$  et Na<sub>2</sub>O.

#### IV.1.2. Carbonate de sodium $Na_2CO_3$ et pentoxyde de vanadium $V_2O_5$

Les deux autres précurseurs utilisés pour l'étude du système NVP sont Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ce sont les mêmes que pour le système NVT. Pour plus d'informations sur ces deux précurseurs, se référer au Chapitre III.1. Choix des précurseurs (TeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

## IV.2. Exploration du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## IV.2.1. Détermination du domaine vitreux

Pour définir les limites du domaine vitreux dans le diagramme ternaire NVP, un grand nombre de compositions sont élaborées afin de couvrir presque l'intégralité du système. En suivant le protocole de synthèse défini précédemment, deux cas de figure se sont présentés suite à la trempe thermique dans l'eau : le matériau obtenu est soit un verre ou soit une céramique. Une analyse DRX est effectuée sur chacune des compositions réalisées, afin de confirmer les observations visuelles. Pour ce faire, l'entièreté du matériau obtenu suite à la synthèse des différentes compositions est broyée dans un mortier afin d'obtenir une poudre homogène. Une partie de cette poudre est récupérée pour être analysée en DRX.

Suite à la synthèse des différentes compositions et des analyses DRX, le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est construit (Figure IV-2). Il prend en compte l'ensemble des compositions synthétisées, classées selon leur nature amorphe ou cristalline. Le domaine vitreux est délimité et intègre uniquement les compositions aboutissant à un verre (points noirs). Les compositions cristallisées (points blancs) sont classées hors du domaine vitreux. Les phases cristallines indexées en DRX sont également identifiées pour certaines compositions cristallines.



Figure IV-2. Diagramme du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec le domaine vitreux défini en bleu, et indication des phases cristallines identifiées

#### IV.2.2. Ternaire et quaternaire des phases connues

Contrairement au système ternaire NVT, de nombreuses phases cristallines composées des éléments Na, V, P et O sont connues. Plusieurs phases cristallines ont été étudiées et montrent des propriétés électrochimiques prometteuses, dont  $Na_2V_3P_2O_{13}$ ,  $Na_3V_2P_3O_{12}$  ou  $Na_2(VO)(P_2O_7)$  [114,164–168]. De nombreuses phases sont également répertoriées pour les systèmes binaires  $Na_2O-P_2O_5$  et  $V_2O_5-P_2O_5$ .

Une représentation du système ternaire NVP est réalisée (Figure IV-3), indiquant les phases cristallines répertoriées selon les fiches PDF (Powder Diffraction File) de la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). De plus, en raison de la bivalence du vanadium ( $V^{4+}/V^{5+}$ ), une nouvelle représentation est construite pour le système quaternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mettant en évidence la valence mixte des phases cristallines (Figure IV-4).



Figure IV-3. Diagramme du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec l'indication des phases cristallines répertoriées dans la base de données de l'ICDD



Figure IV-4. Diagramme du système quaternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## IV.3. Etude du domaine vitreux

#### IV.3.1. Caractérisations des verres

#### IV.3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'ensemble des compositions de verre synthétisées dans le système ternaire NVP est analysé en DSC afin de connaitre leurs températures caractéristiques ( $T_g$  et  $T_c$ ). Les données caractéristiques de chaque poudre de verre sont présentées dans le Tableau IV-1. Les verres du binaire Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne sont pas présentés dans le tableau car leur nature hygroscopique rend leur broyage impossible pour les analyses DSC.

| Na <sub>2</sub> O (%mol) | V₂O₅ (%mol) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%mol) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>c1</sub> (°C) | T <sub>c2</sub> (°C) |
|--------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 50                       | 10          | 40                                   | 249                 | -                    | -                    |
| 50                       | 20          | 30                                   | 275                 | -                    | -                    |
| 50                       | 30          | 20                                   | 237                 | -                    | -                    |
| 40                       | 10          | 50                                   | 338                 | -                    | -                    |
| 40                       | 50          | 10                                   | 202                 | 233                  | 304                  |
| 30                       | 60          | 10                                   | 219                 | 237                  | -                    |
| 20                       | 70          | 10                                   | 228                 | 246                  | -                    |
| 10                       | 80          | 10                                   | 228                 | 255                  | -                    |
| 20                       | 30          | 50                                   | 444                 | -                    | -                    |
| 30                       | 20          | 50                                   | 395                 | -                    | -                    |
| 40                       | 40          | 20                                   | 243                 | 310                  | -                    |
| 10                       | 50          | 40                                   | 357                 | 427                  | 512                  |
| 20                       | 40          | 40                                   | 377                 | 496                  | -                    |
| 10                       | 60          | 30                                   | 289                 | -                    | -                    |
| 37,5                     | 25          | 37,5                                 | 333                 | 450                  | -                    |
| 33,3                     | 33,3        | 33,3                                 | 312                 | 420                  | -                    |
| 10                       | 40          | 50                                   | 439                 | -                    | -                    |
| 25                       | 50          | 25                                   | 282                 | 355                  | 371                  |
| 28,5                     | 43          | 28,5                                 | 299                 | 358                  | -                    |

Tableau IV-1. Récapitulatif des températures de transition vitreuse, ainsi que des températures de première et deuxième cristallisation pour chaque composition de verre réalisée (incertitude ± 1 °C)

Les températures de transition vitreuse varient du simple au double selon les compositions, avec  $T_g = 202$  °C pour 40N50V10P et  $T_g = 444$  °C pour 20N30V50P. La température de transition vitreuse augmente quand la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>O est élevée. Pour certaines compositions, il n'y a pas de température de cristallisation renseignée dans le tableau, car celle-ci intervient à une température supérieure à 550 °C, limite fixée par l'appareil de mesure.

Pour la suite de l'étude, cinq compositions de verre sont sélectionnées afin d'être étudiées plus en détails via les différentes caractérisations. Les compositions sont les suivantes : 37,5N25V37,5P, 33N33V33P, 10N40V50P, 25N50V25P et 28,5N43V28,5P, notées respectivement NVP25, NVP33, NVP40, NVP50 et NVP43. Les courbes DSC de ces compositions sont présentées en Annexe IV-1.

## IV.3.1.2. Mesure de densité des verres

La densité des verres est mesurée pour les compositions d'intérêt NVP25, NVP33, NVP40, NVP50 et NVP43. Les valeurs mesurées sont présentées dans le Tableau IV-2, avec une approximation de  $\pm$  0,0010 g/cm<sup>3</sup>. Ces données sont essentielles pour des études de simulation faites sur ces compositions.

|                              | NVP25         | NVP33     | NVP40     | NVP50     | NVP43         |
|------------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Composition                  | 37,5N25V37,5P | 33N33V33P | 10N40V50P | 25N50V25P | 28,5N43V28,5P |
| Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | 2,8074        | 2,8592    | 2,7771    | 2,9334    | 2,9390        |

Tableau IV-2. Densité des verres de composition appartenant au système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La valeur des densités mesurées se situe dans l'intervalle [2,80 ; 2,94]. Cet intervalle est assez petit, donc la densité ne varie pas beaucoup entre les compositions étudiées.

# IV.3.1.3. Etude sur la valence mixte V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> du vanadium par Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)

Les compositions de verre NVP25, NVP33, NVP40, NVP50 et NVP43 sont analysées en XPS afin de confirmer la présence des degrés d'oxydation 5+ et 4+ du vanadium, et de déterminer leur taux respectif. Les verres sont analysés peu de temps après leur synthèse, afin de garantir au maximum leur conservation post-trempe. La Figure IV-5 représente le spectre obtenu pour la composition de verre NVP43. La région du spectre analysée est celle relative à l'élément du vanadium.



Figure IV-5. Spectre XPS de la composition de verre NVP43 dans les régions O 1s et V 2p, révélant la présence des états d'oxydation V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup>

Plusieurs zones sont visibles sur le spectre, correspondant à des énergies de liaison spécifiques : la région O 1s (environ 532,5-530 eV), associée aux atomes d'oxygène liés au vanadium (en orange) ainsi qu'à des composés organiques (en jaune) probablement dus à une contamination en surface. Les régions V 2p (environ 525 et 517 eV) correspondent aux états d'oxydation V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup> du vanadium. Pour chaque composition étudiée, le profil des spectres reste constant, confirmant la présence de tous les éléments identifiés. La coexistence des valences V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> pour le vanadium est bien mise en évidence.

La déconvolution des signaux V 2p3/2 et V 2p1/2 permet de quantifier la proportion relative de vanadium dans ses différents états d'oxydation, comme indiqué dans le Tableau IV-3 cidessous.

Tableau IV-3. Teneur de vanadium dans les états d'oxydation V<sup>5+</sup> et V<sup>4+</sup> dans les verres du système NVP par analyse semi-quantitative au XPS

| en %            | NVP25 | NVP33 | NVP40 | NVP50 | NVP43 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| V <sup>5+</sup> | 95    | 92    | 62    | 83    | 87    |
| V <sup>4+</sup> | 5     | 8     | 38    | 17    | 13    |

Les analyses XPS révèlent que le vanadium est principalement présent dans l'état d'oxydation +5 dans tous les verres étudiés, avec une quantité notable de vanadium en état d'oxydation +4. En particulier, la composition NVP43 montre des rapports V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> de 87 % et 13 %, respectivement. Cependant, la quantification précise de ces proportions reste difficile en raison du caractère semi-quantitatif des mesures XPS. Par ailleurs, le ratio obtenu pour la composition NVP40 est difficile à expliquer, de nouvelles mesures seraient nécessaires afin de confirmer ou non ce résultat.

# IV.3.1.4. Analyse des fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) des verres du système NVP

De façon similaire à ce qui a été fait pour le système NVT, nous analysons qualitativement dans cette partie la structure des échantillons vitreux du système NVP à l'aide des PDF mesurées par DRX. Les compositions des verres étudiés sont 10Na<sub>2</sub>O-40V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 37,5Na<sub>2</sub>O-25V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-37,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 33Na<sub>2</sub>O-33V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 28,5Na<sub>2</sub>O-43V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-28,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cette analyse va également permettre de vérifier la qualité des synthèses de verres.

## IV.3.1.4.1. Environnements locaux du phosphore dans les composés à base de P2O5

Dans la littérature, la structure des verres à base de phosphate a été largement étudiée, tant expérimentalement que par simulation à l'échelle atomique. Ci-dessous sont présentées les principales caractéristiques des environnements locaux du phosphore dans les systèmes à base de  $P_2O_5$ , telles que tirées de la littérature [169–174]. Les atomes de phosphore (P) forment des unités tétraédriques PO<sub>4</sub>. La Figure IV-6 représente schématiquement une unité tétraédrique PO<sub>4</sub> avec des oxygènes pontants (O<sub>B</sub>) et non-pontants (O<sub>T</sub>). Dans  $P_2O_5$ , trois cinquièmes des atomes d'oxygène (O) sont des atomes d'oxygène pontants (O<sub>B</sub>), reliant les tétraèdres entre eux, tandis que les deux cinquièmes restants sont des atomes d'oxygène terminaux (O<sub>T</sub>), situés à l'extrémité des tétraèdres.



Figure IV-6. Représentation d'une unité tétraédrique PO<sub>4</sub>

La longueur des liaisons doubles P-O<sub>T</sub> est nettement plus courte que celle des liaisons simples P-O<sub>B</sub> : 1,52 Å contre 1,66 Å. Ces distances peuvent varier selon l'environnement et donc selon la composition du verre étudié. Dans l'étude de Suzuki et al. [172] réalisée par dynamique moléculaire sur la structure de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vitreux, il est indiqué que les distances O(-P-)O et P(-O-)P se situent respectivement aux alentours de 2,5 Å et 3,2 Å. Les environnements locaux du vanadium et du sodium dans les composés à base de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>O ont déjà été présentés dans l'étude structurale PDF de verres du système ternaire NVT (Chapitre III).

#### IV.3.1.4.2. Analyse qualitative des PDF

Les PDF expérimentales des quatre verres synthétisés dans le système ternaire  $Na_2O-V_2O_5$ - $P_2O_5$  et de compositions NVP40, NVP25, NVP33 et NVP43, sont présentées sur la Figure IV-7.



Figure IV-7. PDF des verres de compositions  $10Na_2O-40V_2O_5-50P_2O_5$ ,  $37,5Na_2O-25V_2O_5-37,5P_2O_5$ ,  $33Na_2O-33V_2O_5-33P_2O_5$  et  $28,5Na_2O-43V_2O_5-28,5P_2O_5$  appartenant tous au même système ternaire NVP

Le premier pic intense présent aux distances 1,5-1,7 Å correspond majoritairement aux longueurs des liaisons P-O<sub>T</sub> et P-O<sub>B</sub>. Son aire diminue lorsque le taux de  $P_2O_5$  diminue. On observe également qu'il se décale vers les grandes valeurs de r ce qui peut correspondre à une augmentation de la distance interatomique moyenne P-O due à l'ajout de l'oxyde modificateur Na<sub>2</sub>O [173,174]. On note cependant que dans cet intervalle de distances, on trouve les longueurs des liaisons V-O<sub>T</sub>. Le décalage peut donc également s'expliquer par l'augmentation de l'intensité du pic correspondant aux liaisons V-OT. En effet, lorsque le ratio entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>O reste le même, plus le taux de vanadium augmente et plus ce décalage est important. Le deuxième pic présent aux alentours de 1,95 Å correspond aux liaisons V-O<sub>B</sub> (i.e. les plus longues entre les atomes de vanadium et d'oxygène). Ce pic se décale globalement vers les plus faibles valeurs de r lorsque le taux de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmente. Par ailleurs, les distances les plus courtes entre les atomes de sodium d'oxygène donnent une contribution dans la zone de distances comprises entre 2,2 et 2,4 Å. En effet, pour la composition plus pauvre en sodium, aucun pic ne se démarque alors que pour les autres compositions contenant plus de sodium, il y a la présence d'un pic. Enfin les distances interatomiques O(-P-)O et O(-V-)O correspondent aux pics présents aux alentours de 2,5 Å alors que les distances et P(-O-)P et V(-O-)V donnent des contributions entre 3,2 et 3,5 Å.

## **IV.4. Analyses structurales HTDRX**

Des analyses de diffraction des rayons X en fonction de la température sont réalisées sur les compositions du système NVP afin de mieux comprendre les processus de cristallisation. Ces études permettent d'identifier les températures de cristallisation des phases observées et de déterminer l'ordre de cristallisation lorsque plusieurs phases apparaissent dans une même composition. La poudre de verre utilisée présente une granulométrie contrôlée, inférieure à 63 µm.

## IV.4.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)

Pour cette composition, les mesures sont réalisées dans un premier temps sous air entre 310 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure IV-8.



Figure IV-8. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP25 lors d'une analyse DRX en température

De la température ambiante à 370 °C, la poudre de verre analysée reste amorphe. Le premier diffractogramme montrant ces pics de diffraction est celui obtenu à la température de 390 °C. Les pics de diffraction, au nombre de deux, sont trop peu nombreux pour pouvoir envisager une indexation. De nouveaux pics apparaissent à 410 °C, puis 430 °C et 500 °C, laissant penser que plusieurs phases cristallines se forment au cours du traitement thermique. Cependant, les pics de diffraction ne s'indexent avec aucune fiche de données PDF.

Dans un second temps, des mesures sont réalisées sous vide sur une nouvelle poudre de verre de même composition, entre les températures de 340 et 500 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure IV-9.



Figure IV-9. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP25 lors d'une analyse DRX en température sous vide

De la température ambiante à 340 °C, la poudre de verre reste dans son état amorphe. Des premiers pics de diffraction apparaissent à 360 °C et disparaissent par la suite à partir de 460 °C. Ces pics correspondent à ceux du support platine situé sous la poudre de verre. En effet, le volume de la poudre de verre fluctue suite au phénomène de transition vitreuse, laissant apparaitre le support lors de l'acquisition. Les derniers diffractogrammes acquis aux températures comprises entre 460 et 500 °C montrent des pics de diffraction de très faible intensité et peu nombreux. La poudre de verre cristallise donc au fur et à mesure de la montée en température, mais les quelques pics de diffraction présents ne s'indexent avec aucune fiche de données PDF.

# IV.4.2. Composition 25N50V25P (NVP50)

Pour cette composition, les mesures sont faites sous air entre 270 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure IV-10.



Figure IV-10. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP50 lors d'une analyse DRX en température

De 25 °C à 330 °C, la poudre de verre ne cristallise pas et garde sa structure amorphe. A partir de 270 °C, le diffractogramme montre une apparition soudaine et intense de pics de diffraction. La phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (PDF 04-012-6677) s'indexe parfaitement sur les diffractogrammes, dont le dernier obtenu à température ambiante (Figure IV-11). De plus, la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (PDF 00-048-0382) commence à cristalliser à 350 °C, puis les pics de diffraction correspondants gagnent en intensité au fur et à mesure que la température augmente. Par ailleurs, un pic de diffraction reste non-indexé à l'angle 16,8°. Cela signifie qu'une autre phase cristalline se forme lors du traitement thermique, de nature inconnue.



Figure IV-11. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de l'analyse DRX en température de la composition NVP50, avec l'indexation des phases Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>13</sub> et NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

#### IV.4.3. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)

Pour cette composition, les mesures sont effectuées sous air entre 310 et 450 °C avec une mesure tous les 20 °C. Des mesures à température ambiante avant et après le traitement thermique sont également effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure IV-12.



Figure IV-12. Diffractogrammes obtenus à différentes températures pour la composition NVP43 lors d'une analyse DRX en température

De la température ambiante à 350 °C, l'échantillon de poudre de verre reste amorphe. A partir de 370 °C, le diffractogramme montre une apparition soudaine et intense de pics de diffraction. La phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (PDF 04-012-6677) s'indexe parfaitement sur les diffractogrammes, dont le dernier obtenu à température ambiante, présenté Figure IV-13. De 370 °C à 450 °C, il n'y a que très peu de changement au niveau de l'intensité des pics. L'objectif de cette composition à cristallisation congruente est rempli, puisqu'uniquement la phase cristalline Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> se forme lors du traitement thermique.



Figure IV-13. Diffractogramme de l'échantillon obtenu suite au traitement thermique de l'analyse DRX en température de la composition NVP43, avec l'indexation de la phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>13</sub>

#### IV.5. Cristallisation et mise en forme des verres

Dans cette partie, l'étude ne se concentre que sur trois compositions de verre identifiées sur le ternaire. Le choix de ces compositions a été motivé par les besoins de modélisation de l'ICPMS de Strasbourg dans le cadre de l'ANR.

#### IV.5.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)

La composition d'intérêt NVP25 a été synthétisée avec pour objectif de pouvoir par la suite obtenir la phase cristalline Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, intéressante dans la littérature pour ses propriétés électrochimiques.

Un premier essai SPS n° 5894 est réalisé à partir d'une poudre de verre de cette composition. Les résultats DSC affichent que  $T_g = 333$  °C et  $T_c = 450$  °C. La température cible est fixée à 420 °C avec une montée en température de 6 min. L'objectif est de maintenir l'échantillon pendant 5 min à cette température afin d'obtenir une pastille vitrocéramique. Le traitement thermique effectué est présenté Figure IV-14.



Figure IV-14. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 5894 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps

Les deux premiers déplacements observés sont liés à la mise en place de la pression puis au phénomène de transition vitreuse. Une fois arrivée au palier de 420 °C, le déplacement augmente de manière rapide et soudaine, signe qu'une infiltration du verre entre la matrice et les pistons a lieu. L'essai est donc arrêté après seulement 30 secondes de palier. La pastille obtenue suite à cet essai n° 5894 est récupérée et analysée en DRX afin de connaitre son état vitreux ou amorphe. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure IV-15. Il montre que la pastille est cristallisée, avec des pics de diffraction de faibles intensités. Les pics sont trop peu nombreux et leur intensité trop faible pour pouvoir indexer une phase cristalline avec certitude.
Un nouvel essai n° 5895 est réalisé avec cette fois-ci une température de palier de 410 °C pendant une durée de 5 min. L'essai se déroule sans difficulté, et le diffractogramme de la pastille obtenue est présentée Figure IV-15.



Figure IV-15. Diffractogrammes des pastilles nº 5894 et 5895 de composition NVP25

La cristallisation est davantage présente au sein de la pastille n° 5895 que pour l'essai précédent n° 5894. Cependant, les pics de diffraction ne s'indexent avec aucune fiche de données présente dans la base utilisée. D'autres essais sont réalisés (n° 6000 et 6010) mais sans succès. La phase recherchée Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> n'est donc pas cristallisée via la méthode SPS.

Une étude de cristallisation est alors effectuée via des traitements thermiques de cristallisation classiques au four. La phase cristalline recherchée Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> stabilise le vanadium de valence  $V^{3+}$ . Pour favoriser l'apparition de cette phase, les traitements thermiques sont réalisés sous vide (à environ 5 x  $10^{-2}$  mbar). De la poudre de verre de composition NVP25 et de granulométrie contrôlée (< 63 µm) est introduite dans un creuset platine qui est placé dans le four. Le traitement thermique se compose d'une montée en température de 10 °C/min jusqu'à 400 °C maintenu pendant 30 min, puis d'une descente en température jusqu'à 30 °C. Cependant, la poudre de verre a réagi de manière inattendue, provoquant son débordement hors du creuset. Une partie des cristaux obtenus a pu être récupérée et broyée, puis analysée en DRX. Le diffractogramme résultant (NVP25-TTC1) est présenté Figure IV-16, et montre des pics de diffraction s'indexant avec la phase Na<sub>2</sub>(VO)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Certains pics de diffraction d'intensité faible restent cependant non-indexés. La phase recherchée Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> n'est pas présente, néanmoins la phase Na<sub>2</sub>(VO)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) est présente dans la littérature pour l'étude de ses propriétés électrochimiques [167,168,175]. Il est donc choisi de continuer l'étude de cette composition avec cette phase cristalline. Un nouveau traitement thermique est réalisé avec une montée en température de 5 °C/min (au lieu de 10 °C/min afin d'éviter les débordements) jusqu'à 400 °C maintenu pendant 2 h. L'analyse DRX (NVP25-TTC2) montre alors les mêmes pics de diffraction mais d'intensité plus élevée (Figure IV-16).



Figure IV-16. Diffractogrammes des poudres cristallisées obtenues suite à deux traitements thermiques indépendants d'une poudre de verre de composition NVP25

Une étude plus poussée de cette composition est quand même effectuée, malgré le fait que la poudre cristallisée comporte plusieurs phases cristallines. L'objectif est de pouvoir obtenir une pastille composite verre/cristaux afin de procéder à d'autres caractérisations. Pour cela, de la poudre de verre de composition NVP25 et les cristaux (issus du second traitement thermique) sont mélangés ensemble avec une concentration massique de 70/30 %w (70 %w de verre et 30 %w de cristaux) dans un mortier en agate pendant 20 min. Des essais SPS sont ensuite effectués à partir de cette poudre. Le but est d'obtenir plusieurs pastilles composites avec si possible des taux cristallins différents via des traitements thermiques plus ou moins longs. Trois essais (n° 6168, 6169 et 6170) sont lancés à la suite, mais sont arrêtés avant la fin du processus car le déplacement augmente de manière significative à chaque fois. Les pastilles sont tout de mêmes récupérées et analysées en DRX. Les diffractogrammes sont présentés Figure IV-17.



Figure IV-17. Diffractogrammes des pastilles composites verre/cristaux nº 6168, 6169 et 6170 de composition NVP25 obtenues via SPS

L'intensité des pics de diffraction évolue en fonction de la température atteinte au cours des traitements thermiques au SPS. La montée en température a donc suffi pour amorcer la cristallisation au sein des pastilles composites.

En parallèle, des essais de cristallisation sur massif de verre sont réalisés. Pour cela, le verre en fusion est coulé dans un moule de diamètre 8 mm afin d'obtenir une pastille de verre dense. Le massif obtenu est ensuite recuit à  $T_g - 20$  °C afin de relaxer mécaniquement le verre. Des traitements thermiques sont par la suite réalisés sur plusieurs massifs en ajustant les paramètres temps et températures si nécessaire. Cependant, des difficultés sont rencontrées pour obtenir la pastille vitrocéramique souhaitée. Dans la majorité des cas, le traitement thermique de cristallisation entraine l'apparition de porosité au sein du massif, ce qui est un problème pour les caractérisations qui suivent, notamment en impédance. L'apparition de porosité peut être expliquée par une différence significative de densité entre le verre et les phases cristallines qui se forment. Un autre problème est l'apparition d'une cristallisation préférentielle à la surface du massif qui ne permet pas d'obtenir une pastille vitrocéramique homogène.

Un récapitulatif de tous les traitements thermiques réalisés sur cette composition est présenté dans le Tableau IV-4 ci-dessous.

| Traitements thermiques réalisés via SPS |        |         |   |
|---|--------|---------|---|
| Pastille n°                             | T (°C) | t (min) | Commentaire   |
| 5894                                    | 420    | 0,5     | DRX peu cristallisé   |
| 5895                                    | 410    | 5       | DRX phase(s) inconnue(s)  |
| 6000                                    | 380    | 0       | Arrêt à 380 °C – DRX amorphe  |
| 6010                                    | 380    | 0       | Arrêt à 380 °C – DRX amorphe  |
| 6168                                    | 400    | 0       | Arrêt à 400 °C – Composite V/VC   |
| 6169                                    | 384    | 0       | Arrêt à 384 °C – Composite V/VC   |
| 6170                                    | 360    | 0       | Arrêt à 360 °C – Composite V/VC   |
| Traitements thermiques réalisés au four |        |         |   |
| Essai nº                                | T (°C) | Temps   | Commentaire   |
| 1                                       | 400    | 30 min  | Poudre de verre, sous vide, débordements, cristallise<br>Na <sub>2</sub> (VO)(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + autre |
| 2                                       | 400    | 2 h     | Poudre de verre, TT sous vide, cristallise<br>Na <sub>2</sub> (VO)(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + autre            |
| 3                                       | 420    | 5 h     | Sur massif, DRX cristallisé : phase(s) inconnue(s)  |
| 4                                       | 420    | 12 h    | Sur massif, DRX cristallisé : phase(s) inconnue(s),<br>fissuré  |
| 5                                       | 420    | 12 h    | Sur massif, cristallisation hétérogène de la pastille,<br>DRX phase(s) inconnue(s)                                    |
| 6                                       | 430    | 2 h     | Sur poudre de verre, DRX phase(s) inconnue(s)   |

Tableau IV-4. Récapitulatif des traitements thermiques réalisés via SPS et au four, à partir de verre de composition NVP25 sous sa forme pulvérulente et massive

# IV.5.2. Composition 25N50V25P (NVP50)

Des mesures d'impédance ont pu être réalisées sur une pastille de verre de composition NVP50. Afin d'observer l'impact de la cristallisation sur les propriétés électrochimiques, une pastille vitrocéramique doit être fabriquée.

Des premiers essais (n° 6232 et 6233) en SPS sont effectués à une température cible de 350 °C maintenue pendant un palier de 15 min. Malheureusement, tout comme la composition précédente NVP25, des problèmes d'infiltration du verre entre la matrice et les pistons ont lieu (Figure IV-18).



Figure IV-18. Courbe du traitement thermique de l'essai nº 6233 avec le suivi du déplacement et de la pression en fonction du temps

Un nouvel essai à 340 °C est alors effectué (n° 6234), mais le même problème apparait. L'essai suivant n° 6235 possède les mêmes paramètres et parvient à se terminer sans problème. Une analyse DRX est réalisée sur la pastille vitrocéramique obtenue. Le diffractogramme est présentée Figure IV-19.



Figure IV-19. Diffractogramme de la pastille SPS n° 6235 de composition NVP50 avec l'indexation des phases  $Na_2V_3P_2O_{13}$  et  $NaV_6O_{15}$ 

La pastille vitrocéramique SPS n° 6235 de composition NVP50 cristallise deux phases :  $Na_2V_3P_2O_{13}$  majoritaire et  $NaV_6O_{15}$  minoritaire. La phase  $Na_2V_3P_2O_{13}$  est intéressante d'un point de vue électrochimique, et plusieurs études sur celle-ci sont présentes dans la littérature.

En parallèle, des essais de cristallisation via des traitements thermiques au four classique sont réalisées sur poudre de verre. L'objectif est de pouvoir synthétiser la phase cristalline Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> sous forme de poudre vitrocéramique afin de la tester d'un point de vue électrochimique avec des cyclages. Les premiers traitements thermiques ne permettent pas de cristalliser la poudre de verre. La température est alors augmentée jusqu'à obtenir un début de cristallisation. Cependant, la phase cristalline se formant est NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, et n'est donc pas celle recherchée. La température est encore augmentée et la phase souhaitée Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> cristallise enfin, mais la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> est toujours présente. Les essais de cristallisation sur poudre sont par la suite arrêtés pour cette composition, et une nouvelle étude est réalisée sur la composition NVP43, à cristallisation congruente. Par ailleurs, deux traitements thermiques sur massif de verre sont réalisés, mais, en sortie de four, ils sont poreux et ne peuvent donc pas être caractérisés en impédance.

Un récapitulatif de tous les traitements thermiques réalisés sur cette composition est présenté dans le Tableau IV-5 ci-dessous.

| Traitements thermiques réalisés via SPS |   |         |   |  |  |
|---|---|---------|---|--|--|
| Pastille n°                             | T (°C)                                  | t (min) | Commentaire   |  |  |
| 6232                                    | 260                                     | 0       | Arrêt à 260 °C (infiltration du verre)  |  |  |
| 6233                                    | 290                                     | 0       | Arrêt à 290 °C (infiltration du verre)  |  |  |
| 6234                                    | 300                                     | 0       | Arrêt à 300 °C (infiltration du verre)  |  |  |
| 6235                                    | 340                                     | 15      | DRX cristallise Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> et NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |  |  |
|   | Traitements thermiques réalisés au four |         |   |  |  |
| Essai nº                                | T (°C)                                  | Temps   | Commentaire   |  |  |
| 1                                       | 300                                     | 15 min  | DRX amorphe   |  |  |
| 2                                       | 300                                     | 30 min  | DRX amorphe   |  |  |
| 3                                       | 350                                     | 15 min  | DRX : peu cristallisé   |  |  |
| 4                                       | 370                                     | 30 min  | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>  |  |  |
| 5                                       | 400                                     | 30 min  | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> et début   |  |  |
|   |   |         | Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub>   |  |  |
| 6                                       | 440                                     | 15 min  | DRX cristallise NaV6O15 et Na2V3P2O13   |  |  |
| 7                                       | 440                                     | 30 min  | DRX cristallise NaV6O15 et Na2V3P2O13   |  |  |
| 8                                       | 370                                     | 5 h     | Sur massif de verre, poreux en sortie de four   |  |  |
| 9                                       | 350                                     | 12 h    | Sur massif de verre, poreux en sortie de four   |  |  |

| Tableau IV-5. Récapitulatif des traitements thermiques réalisés via SPS et au four, à partir de verre de |
|--|
| composition NVP50 sous sa forme pulvérulente et massive  |

## IV.5.3. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)

Les résultats obtenus suite aux essais de cristallisation pour la composition NVP50 sont peu concluants. En effet, les processus de cristallisation via SPS ou au four mènent à l'obtention de vitrocéramiques polyphasées, avec les phases  $NaV_6O_{15}$  et  $Na_2V_3P_2O_{13}$ . La composition NVP43 est alors spécialement synthétisée afin de favoriser la formation de la phase  $Na_2V_3P_2O_{13}$ , grâce à une cristallisation congruente, où la phase cristalline  $Na_2V_3P_2O_{13}$  correspond à la composition initiale du verre NVP43.

Un premier traitement thermique est réalisé sur de la poudre de verre de composition NVP43. Celui-ci comprend une montée en température de 1 h jusqu'à 370 °C maintenu pendant 2 h. Un massif de poudre agglomérée est récupéré et broyé au mortier, puis analysé en DRX. Le diffractogramme résultant est présenté Figure IV-20.



Figure IV-20. Diffractogramme de la poudre cristallisée obtenue suite au traitement thermique au four d'une poudre de verre de composition NVP43, avec l'indexation de la phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>

La phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> s'indexe parfaitement sur le diffractogramme. Il n'y a pas de pic de diffraction supplémentaire, uniquement la phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> cristallise. Par la suite, ce traitement thermique est répété plusieurs fois sur de la poudre de verre de composition NVP43 afin de synthétiser suffisamment des cristaux de phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>.

L'objectif est maintenant de pouvoir obtenir une pastille composite verre/cristaux afin de procéder à des mesures d'impédance. Pour cela, de la poudre de verre de composition NVP43 est mélangée avec les cristaux de phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, avec un pourcentage massique de 70/30 %w (70 %w de verre et 30 %w de cristaux). Des essais SPS sont ensuite réalisés avec le mélange des deux poudres. Dans un premier temps, l'objectif est de mettre en forme une pastille composite via un traitement thermique court (essais n° 6147 et 6148). Dans un second temps, le but est de fabriquer plusieurs pastilles composites avec si possible des taux cristallins différents via des traitements thermiques plus ou moins longs (essais n° 6166 et 6167). Ces quatre essais sont effectués sans rencontrer de difficulté quelconque. Les pastilles composites n° 6147, 6166 et 6167 sont ensuite analysées en DRX, et les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure IV-21.



Figure IV-21. Diffractogrammes des pastilles composites verre/cristaux nº 6147, 6166 et 6167 de composition NVP43 obtenues via SPS

Il n'y a pas de différence notable entre les diffractogrammes des pastilles n° 6147, 6166 et 6167 malgré des temps de palier différents à la température de 330 °C. Afin de cristalliser davantage les pastilles, il faudrait augmenter la température au risque d'entrainer des infiltrations de matière entre la matrice et les pistons.

Par ailleurs, des traitements thermiques de cristallisation sont réalisés à plus haute température (550 °C) afin d'être sûr de cristalliser entièrement la poudre de verre. De plus, des essais de cristallisation sont également effectués sur des pastilles de verre pour pouvoir les caractériser par la suite. Cependant, les diffractogrammes montrent une cristallisation insuffisante ou bien les pastilles sont très poreuses en sortie de four, ce qui ne permet pas de réaliser les analyses souhaitées.

Un récapitulatif de tous les traitements thermiques réalisés sur cette composition est présenté dans le Tableau IV-6 ci-dessous.

| Traitements thermiques réalisés via SPS |        |         |   |
|---|--------|---------|---|
| Pastille n°                             | T (°C) | t (min) | Commentaire   |
| 6147                                    | 330    | 2       | Composite V/VC – Mise en forme  |
| 6148                                    | 330    | 2       | Composite V/VC – Mise en forme  |
| 6166                                    | 330    | 15      | Composite V/VC – Mise en forme + cristallisation                              |
| 6167                                    | 330    | 30      | Composite V/VC + cristallisation  |
| Traitements thermiques réalisés au four |        |         |   |
| Essai nº                                | T (°C) | Temps   | Commentaire   |
| 1                                       | 370    | 2 h     | DRX cristallise Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> |
| 2                                       | 370    | 2 h     | DRX cristallise Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> |
| 3                                       | 370    | 2 h     | DRX cristallise Na <sub>2</sub> V <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>13</sub> |
| Δ                                       | 450    | 2 h     | Température augmentée pour diminuer la part                                   |
| -                                       |        |         | amorphe   |
| 5                                       | 500    | 2 h     | Température augmentée pour diminuer la part                                   |
| 5                                       |        |         | amorphe   |
| 6                                       | 550    | 2 h     | Production de cristaux  |
| 7                                       | 550    | 10 h    | Non concluant   |
| 8                                       | 550    | 2 h     | Production de cristaux  |
| 9                                       | 550    | 2 h     | Production de cristaux  |
| 10                                      | 550    | 2 h     | Production de cristaux  |
| 11                                      | 350    | 5 h     | A partir d'une pastille de verre, très amorphe en DRX                         |
| 12                                      | 370    | 5 h     | A partir d'une pastille de verre, poreuse en sortie de                        |
|   |        |         | four  |
| 13                                      | 350    | 12 h    | A partir d'une pastille de verre, diffractogramme                             |
| 13                                      |        |         | similaire   |

Tableau IV-6. Récapitulatif des traitements thermiques réalisés via SPS et au four, à partir de verre de composition NVP43 sous sa forme pulvérulente et massive

### **IV.6. Analyses microstructurales MEB**

### IV.6.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)

Les premières images MEB de la composition NVP25 sont réalisées à partir d'une pastille vitrocéramique très cristallisée. Celle-ci a été obtenue suite à un traitement thermique au four d'une pastille de verre à une température de 420 °C pendant un palier d'une durée de 12 h. Deux clichés sont présentés Figure IV-22, tous les deux en contraste chimique. Les grossissements sont de x200 et x500, pris sur une même zone de l'échantillon.



Figure IV-22. Clichés MEB d'une pastille vitrocéramique très cristallisée de composition NVP25

Il y a deux types de contraste sur les images MEB de cette pastille : le premier contraste clair qui correspond aux cristaux, et le second contraste sombre qui correspond à de la porosité. En effet, la formation des cristaux a laissé place à beaucoup de porosité au sein de la pastille, puisqu'à l'origine, avant le traitement thermique de cristallisation, c'était une pastille de verre dense. Par ailleurs, les cristaux prennent la forme de feuillets orientés de manière aléatoire dans tout l'échantillon.

Par la suite, des images MEB sont prises sur une pastille composite de verre et de cristaux (70/30 %w) mise en forme par SPS (n° 6170). Trois micrographies sont présentées Figure IV-23, dont deux en contraste topographique, et l'une en contraste chimique, à différents grossissements.



Figure IV-23. Clichés MEB de la pastille composite verre/cristaux nº 6170 mise en forme par SPS

Les deux premières images MEB montrent l'échantillon sous un contraste topographique. Il y a beaucoup de porosité qui apparait, répartie dans tout le volume de l'échantillon de manière homogène. Des formes géométriques semblent se dessiner au niveau des pores, sans doute liées aux cristaux présents dans cette pastille composite. La troisième image, prise en contraste chimique, révèle les différentes zones présentes dans l'échantillon : les cristaux apparaissent en contraste très clair, la phase amorphe en contraste clair, et les porosités en contraste sombre. Il est à noter que de la porosité est présente sous forme de bulle, peut-être déjà présente dans le verre de base.

Des analyses en spectroscopie à diffusion d'énergie (EDS) sont réalisées sur cette pastille composite, mais les cartographies des éléments Na, V et P ne montrent aucune différence entre les cristaux et la phase amorphe. Ces résultats permettent d'en conclure que les cristaux et le verre ont une composition chimique très similaire.

## IV.6.2. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)

Des images MEB sont réalisées sur des pastilles vitrocéramique et composite de composition NVP43 à cristallisation congruente. La phase cristalline formée Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> correspond à la composition initiale du verre parent NVP43.

Des premiers clichés sont réalisés sur une pastille vitrocéramique obtenue suite à un traitement thermique au four d'une pastille de verre (350 °C pendant 12 h). Les deux clichés

obtenus, l'un en contraste topographique et l'autre en contraste chimique, sont présentés Figure IV-24.



Figure IV-24. Clichés MEB d'une pastille vitrocéramique de composition NVP43, en contraste topographique (à gauche) et chimique (à droite) sur une même zone de l'échantillon

Il n'y a pas de différence observable sur les deux images MEB de la pastille vitrocéramique. Le contraste est exactement le même sur toute la surface de l'échantillon analysé, ce qui signifie que la composition chimique est strictement la même partout dans l'échantillon. Ces résultats sont cohérents avec les attentes. En effet, la phase cristalline formée Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> correspond à la composition initiale du verre NVP43, donc il n'y a pas de différence observable au MEB en contraste chimique.

Par la suite, des images MEB sont réalisées sur une pastille composite de verre et de cristaux (70/30 %w) mise en forme par SPS (n° 6167). Les micrographies prises sont présentées Figure IV-25, en contraste topographique uniquement, puisque le contraste chimique est peu utile pour cette composition à fusion congruente.



Figure IV-25. Clichés MEB de la pastille composite verre/cristaux nº 6167 mise en forme par SPS

Les images MEB montrent que beaucoup de porosité s'est formée pour cette pastille composite mise en forme via SPS. Certains grains semblent s'être arrachés, laissant apparaitre de la porosité de forme circulaire. La formation de ces pores en forme de sphère est d'origine inconnue. Des craquèlements sont également présents en bas de l'image MEB de gauche. Pour rappel, cette pastille SPS n° 6167 est le résultat d'un traitement thermique à 330 °C pendant 30 min. Celui-ci n'a donc pas permis d'éliminer la porosité malgré sa durée de frittage élevée et sous pression.

# IV.6.3. Composition 25N50V25P (NVP50)

Des clichés MEB sont réalisés sur une pastille vitrocéramique obtenue via un traitement thermique au four d'une pastille de verre (370 °C pendant 5 h). Les images obtenues sont présentées Figure IV-26, en contraste chimique, sous différents grossissements.



Figure IV-26. Clichés MEB d'une pastille vitrocéramique de composition NVP50

Des zones craquelées sont présentes à la surface de l'échantillon. Il n'y a pas de différence de contraste, mis à part la porosité liée aux craquelures. Cela signifie que les cristaux formés sont de composition chimique très similaire à celle du verre parent NVP50. Sous l'effet de la cristallisation, la pastille s'est donc craquelée sur différentes zones distinctes, qui sont à l'origine de la porosité de cette pastille vitrocéramique.

## IV.7. Analyses des propriétés électrochimiques

### IV.7.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les propriétés de conductivité électrique des vitrocéramiques et des verres parents sont mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes températures sous air, afin d'étudier l'influence du degré de cristallisation du matériau sur leurs propriétés électriques. Cette étude a permis de tracer les diagrammes de Nyquist à partir des mesures électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique pour chaque échantillon. L'énergie d'activation des phénomènes de transport des porteurs de charges électriques dans le matériau a également été déterminée à partir des diagrammes de Nyquist et d'une loi d'Arrhenius.

### IV.7.1.1. Composition 37,5N25V37,5P (NVP25)

Une première série de mesures est réalisée sur une pastille de verre obtenue via la méthode de fusion-trempe (Figure IV-27a), et une seconde série de mesures sur la pastille composite de verre et de cristaux n° 6170 obtenue via un frittage SPS (Figure IV-27b). Les mesures sont réalisées à différentes températures.



Figure IV-27. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique composite n° 6170 (b) de composition 37,5N25V37,5P

Pour la pastille de verre de composition NVP25 (Figure IV-27a), les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle aux moyennes et basses fréquences, qui peut être associé à une conduction mixte électronique et ionique. Pour la pastille vitrocéramique composite (Figure IV-27b), les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle aplati dans les moyennes et basses fréquences. Ce phénomène est associé à plusieurs demi-cercles ou plusieurs contributions sur la plage de fréquences balayée. Les images MEB réalisées sur cette pastille montrent un taux de porosité important (> 10 %) dans le matériau, qui peut être également à l'origine de l'aplanissement des demi-cercles. Pour la vitrocéramique composite et le verre parent, la conductivité électrique est thermo-activée.

A température ambiante ( $20 \pm 1 \degree C$ ), le verre affiche une conductivité de 3,1 x  $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup>, et la vitrocéramique composite de 2,7 x  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>. La conductivité de la vitrocéramique composite est d'un ordre de grandeur plus élevé que la conductivité du verre parent. La présence des cristaux au sein d'un matrice vitreuse améliore donc les propriétés de conduction. Cependant, les observations réalisées au MEB sur la pastille composite montrent

un taux de porosité élevé (> 10 %). Ainsi, les propriétés de conduction du matériau sont donc probablement largement sous-estimées par rapport un matériau dense.

Les droites d'Arrhenius pour la vitrocéramique composite et le verre parent sont présentées Figure IV-28, avec les énergies d'activation associées à la pente de la droite.



Figure IV-28. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique composite n° 6170 (en rouge) de composition 37,5N25V37,5P, avec l'énergie d'activation déduite

Pour la vitrocéramique et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite. Ceci suppose que la conduction électrique du matériau est principalement assurée par un seul mécanisme de transport sur cette plage de températures. L'énergie d'activation diminue entre celle du verre de 0,50 eV et celle de la vitrocéramique de 0,38 eV. Les valeurs des énergies d'activation mesurées sont assez faibles, et correspondent donc davantage à des phénomènes de transport électronique que ionique. Il est donc supposé que la conduction électronique prédomine sur la conduction ionique.

## IV.7.1.2. Composition 28,5N43V28,5P (NVP43)

Les mesures sont effectuées à différentes températures sur une pastille de verre obtenue via la technique de fusion-trempe (Figure IV-29a), et sur la pastille vitrocéramique composite n° 6167 obtenue via SPS (Figure IV-29b).



Figure IV-29. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique composite nº 6167 (b) de composition 28,5N43V28,5P

Les diagrammes de Nyquist représentent un demi-cercle complet pour le verre (Figure IV-29a) dans les moyennes et basses fréquences. Pour la vitrocéramique composite, les mesures réalisées à basse température (< 150 °C) montrent une résistance très élevée (proche de 140 M $\Omega$ ). A plus haute température (< 150 °C), les diagrammes de Nyquist (Figure IV-29b) représentent un demi-cercle à basses fréquences (un peu bruité à très basses fréquences). Pour les deux pastilles, la résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité électrique est également thermo-activée.

A température ambiante ( $20 \pm 1 \,^{\circ}$ C), le verre affiche une conductivité de 3,6 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>. A 200 °C ( $\pm 2 \,^{\circ}$ C), le verre affiche une conductivité de 3,3 x 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup> et la vitrocéramique composite de 3,9 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>. La conductivité de la vitrocéramique composite est trois ordres de grandeur plus faible que le verre parent. Une résistivité très anormalement élevée est présente pour la vitrocéramique composite n° 6167. D'après les images MEB observées sur cette pastille, il y a un taux de porosité très élevé (> 10 %) et des microfissures au sein de cette vitrocéramique composite, ce qui conduit probablement à une résistivité élevée des pastilles. Tout comme pour la composition NVP25, il faudrait réussir à fabriquer une pastille vitrocéramique dense, avec un taux de porosité très faible, afin de mesurer uniquement les propriétés du matériau vitrocéramique.

Les droites d'Arrhenius pour la vitrocéramique composite et le verre parent sont présentées Figure IV-30, avec les énergies d'activation associées à la pente de la droite.





Pour la vitrocéramique composite et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite. Ceci suppose que la conduction électrique du matériau est principalement assurée par un seul mécanisme de transport sur cette plage de températures. L'énergie d'activation est multipliée par deux entre celle du verre qui est de 0,50 eV et celle de la vitrocéramique de 1,11 eV. La valeur de l'énergie d'activation mesurée pour le verre est assez faible, et correspond donc davantage à un mécanisme de transport électronique que ionique. Il est donc supposé que le verre de composition NVP43 est un conducteur majoritairement électronique. Pour la vitrocéramique composite, l'énergie d'activation mesurée est bien plus

grande que celle du verre. Cependant, ce résultat peut être biaisé en raison du taux de porosité élevé de cette pastille composite.

## IV.7.1.3. Composition 25N50V25P (NVP50)

Les mesures sont réalisées sur une pastille de verre obtenue via la méthode de fusion-trempe (Figure IV-31a), et sur la pastille vitrocéramique n° 6235 obtenue via le frittage SPS (Figure IV-31b). Les mesures sont réalisées à différentes températures.



Figure IV-31. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures à partir d'une pastille de verre (a) et de la vitrocéramique n° 6235 (b) de composition 25N50V25P

Pour le verre de composition NVP50, les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle complet dans les moyennes et basses fréquences. Pour la vitrocéramique, les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle dans les moyennes et hautes fréquences. L'allure de ces diagrammes peut être associée à d'une conduction mixte électronique et ionique. Pour les deux pastilles, la résistance diminue quand la température augmente, donc la conductivité des deux échantillons thermo-activée.

A température ambiante ( $20 \pm 1 \,^{\circ}$ C), le verre affiche une conductivité de 8,2 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, et la vitrocéramique de 6,1 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. La conductivité de la vitrocéramique est donc de quatre ordres de grandeur plus élevée que la conductivité du verre parent. La cristallisation des phases Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> et NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (indexées en DRX) augmente donc les propriétés de conduction électrique du verre.

Les droites d'Arrhenius pour la vitrocéramique et le verre parent sont présentées Figure IV-32, avec les énergies d'activation associées à la pente de la droite.



Figure IV-32. Droites d'Arrhenius tracées à partir d'une pastille de verre (en bleu) et de la vitrocéramique n° 6235 (en rouge) de composition 25N50V25P, avec l'énergie d'activation déduite

Pour la vitrocéramique et le verre parent, les droites d'Arrhenius sont composées d'une seule droite. Ceci suppose que la conduction électrique du matériau est principalement assurée par un seul mécanisme de transport sur cette plage de températures. L'énergie d'activation est presque divisée par deux entre celle du verre de 0,48 eV et celle de la vitrocéramique de 0,26 eV. Les valeurs des énergies d'activation mesurées sont assez faibles, et correspondent donc davantage à des phénomènes de transport électronique que ionique. Il est donc supposé que la conduction électronique prédomine sur la conduction ionique pour cette composition.

#### IV.7.1.4. Conclusion des résultats d'impédance électrochimique

Le Tableau IV-7 récapitule les valeurs de conductivité mesurées pour les vitrocéramiques et les verres parents, ainsi que leur énergie d'activation.

|               |            | Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> ) |                        | Energie d'activation (eV) |                |
|---------------|------------|------------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------|
|               | T ± 1 (°C) | Verre                              | Vitrocéramique         | Verre                     | Vitrocéramique |
| 37,5N25V37,5P | 20         | 3,1 x 10⁻ <sup>8</sup>             | 2,7 x 10 <sup>-7</sup> | 0,50                      | 0,38           |
| 28,5N43V28,5P | 23         | 3,6 x 10⁻ <sup>8</sup>             | -                      | 0,50                      | -              |
| 25N50V25P     | 19         | 8,2 x 10⁻ <sup>8</sup>             | 6,1 x 10 <sup>-4</sup> | 0,48                      | 0,26           |

Tableau IV-7. Récapitulatif des valeurs de conductivité mesurées pour les vitrocéramiques et les verres parents avec leur énergie d'activation

Pour les mesures réalisées sur les verres à température ambiante, les valeurs de conductivité électrique sont très similaires, et varient de 8,2 x  $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le plus conducteur (composition NVP50), à 3,1 x  $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le moins conducteur (composition NVP25). Il est donc noté que la conductivité électrique des verres augmente très légèrement avec le pourcentage molaire de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présent dans la composition, ce qui peut s'expliquer par une augmentation des porteurs de charges dans le matériau liée au changement de valence du vanadium (V<sup>+4</sup>/V<sup>+5</sup>).

Pour les vitrocéramiques composites de composition NVP25 et NVP43, les valeurs de conductivité mesurées sont probablement bien plus faibles que celles attendues pour un matériau dense, car les pastilles fabriquées possèdent un taux de porosité élevé (> 10 %).

Néanmoins, pour la pastille vitrocéramique de composition NVP50, qui ne possède pas ou peu de porosité, la conductivité est bien supérieure à celle du verre parent, avec une augmentation de quatre ordres de grandeur.

En ce qui concerne les énergies d'activation, les valeurs sont toutes inférieures ou égales à 0,50 eV. Les verres et vitrocéramiques synthétisés à partir du système NVP présentent probablement une conductivité électronique prédominante, en raison des énergies d'activation mesurées relativement faibles (< 0,5 eV). Cette famille de verres et de vitrocéramiques à base de phosphate présente des propriétés de conduction électrique similaires à celles obtenues avec la famille de verres de tellure (autour de 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le verre parent, et de 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour la vitrocéramique).

Par ailleurs, les valeurs des conductivités électriques et des énergies d'activation des verres synthétisés sont similaires à celles présentes dans la littérature pour des verres du même système Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [176–178]. De plus, ces valeurs sont également très proches de celles des verres de phosphate à base de lithium du système Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [133,179]. En effet, pour la composition  $25Li_2O-50V_2O_5-25P_2O_5$ , une énergie d'activation de 0,42 eV et une conductivité électrique de 5 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> ont été mesurées [90]. Ces valeurs sont très similaires à celles de la composition  $25Na_2O-50V_2O_5-25P_2O_5$  (Tableau IV-7).

## IV.8. Conclusion sur l'étude du système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Ce chapitre a exploré le système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Après avoir défini le domaine vitreux, plusieurs compositions de verre ont été sélectionnées pour des analyses approfondies. Les températures caractéristiques et la densité de chaque verre ont été mesurées. Les analyses XPS ont révélé que le vanadium est principalement présent à l'état d'oxydation +5, avec une proportion notable à l'état +4. Ensuite, la cristallisation des verres par SPS et au four conventionnel a été examinée en détail pour chacune des compositions retenues. Les analyses structurales par DRX des vitrocéramiques obtenues ont permis d'identifier les phases cristallines NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, Na<sub>2</sub>(VO)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) et Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. Les analyses microstructurales au MEB ont permis entre autres de révéler la porosité présente au sein des vitrocéramiques. Pour finir, les propriétés électrochimiques des vitrocéramiques et des verres parentaux ont été examinées en spectroscopie d'impédance électrochimique. À température ambiante, les mesures de conductivité électrique des verres montrent des valeurs très proches, allant de 8.2 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour la composition la plus conductrice à 3.1 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour la moins conductrice. Une légère augmentation de la conductivité électrique est observée avec l'augmentation du pourcentage molaire de  $V_2O_5$  dans la composition. Ce phénomène peut être attribué à une hausse du nombre de porteurs de charge dans le matériau, liée au changement de valence du vanadium (V<sup>+4</sup>/V<sup>+5</sup>). Pour les vitrocéramiques composites des compositions NVP25 et NVP43, les valeurs de conductivité mesurées sont vraisemblablement bien inférieures à celles attendues pour un matériau dense. Cela s'explique par le taux de porosité élevé des pastilles fabriquées, dépassant 10 %. Cependant, pour la pastille vitrocéramique de composition NVP50, présentant une porosité négligeable, la conductivité est nettement supérieure à celle du verre parent, avec un gain de quatre ordres de grandeur. Par ailleurs, les énergies d'activation mesurées sont toutes inférieures ou égales à 0,50 eV. Ces faibles valeurs suggèrent que les verres et vitrocéramiques issus du système NVP présentent une conductivité majoritairement électronique.

# **Conclusion et perspectives**

Dans un premier temps, l'étude s'est consacrée au système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub>. Le diagramme ternaire a été établi et le domaine vitreux déterminé via la réalisation d'une multitude de compositions. Plusieurs compositions de verre ont été sélectionnées à partir du domaine vitreux dans le but d'être caractérisées. La cristallisation ainsi que la mise en forme des verres par SPS ont été étudiées en détails pour chacune des compositions choisies. Des analyses structurales et microstructurales ont été réalisées sur les vitrocéramiques synthétisées. Pour finir, les propriétés électrochimiques des vitrocéramiques et des verres parents ont été étudiées.

La composition 10N40V50T (I) cristallise la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Le verre affiche une conductivité de 4,8 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup> et la vitrocéramique de 3,3 x 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante. L'énergie d'activation est de 0,42 eV pour le verre et de 0,19 eV pour la vitrocéramique. Les observations réalisées au microscope électronique à balayage révèlent que les cristaux se développent préférentiellement à la surface de chaque grain de verre, ce qui les rend proches les uns des autres. Cette disposition pourrait faciliter l'établissement de chemins de percolation, offrant ainsi une explication plausible à l'augmentation des propriétés de conduction, avec un gain atteignant cinq ordres de grandeur.

La composition 5N60V35T cristallise également la phase NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. A température ambiante, la conductivité du verre est de 1,3 x 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup> et celle de la vitrocéramique de 8,6 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation est de 0,38 eV pour le verre et de 0,22 eV pour la vitrocéramique. Le passage du verre à la vitrocéramique entraîne une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur. Cette amélioration peut être partiellement attribuée à la microstructure de la vitrocéramique. En effet, les observations au MEB ont révélé que la cristallisation se produit dans des grains de verre spécifiques, partiellement cristallisés, dont la taille varie de 1 à 50 microns. Cependant, cette cristallisation localisée n'est pas propice à l'établissement de chemins de percolation au sein du matériau. Par conséquent, elle ne semble pas, a priori, favoriser une augmentation significative des propriétés de conduction.

La composition 20N50V30T (III) cristallise une phase dont l'indexation n'a pas pu être définie. À température ambiante, la conductivité du verre est de 9,5 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, tandis que celle de la vitrocéramique atteint 3,6 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation est de 0,45 eV pour le verre et de 0,23 eV pour la vitrocéramique. Ainsi, la conductivité de la vitrocéramique est supérieure de quatre ordres de grandeur à celle du verre parent, ce qui illustre l'impact significatif de la cristallisation sur l'amélioration des propriétés de conduction. Les observations au MEB montrent une cristallisation volumique de cette composition, caractérisée par une abondance de cristaux de petite taille. Ces cristaux, très proches les uns des autres, semblent favoriser la formation de chemins de percolation, contribuant ainsi à l'amélioration des propriétés de conduction des vitrocéramiques obtenues.

La composition 30N30V40T (IV) cristallise la phase NaVTeO<sub>5</sub>. La conductivité du verre est de 9,3 x  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> (à 170 °C), ce qui reste très faible en comparaison avec les verres d'autres compositions, malgré une mesure effectuée à une température relativement élevée. Cette faible conductivité est probablement liée à la composition chimique du verre, qui présente une teneur élevée en sodium (30 %mol de Na<sub>2</sub>O) mais un taux insuffisant de vanadium (30 %mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). La concentration de porteurs électroniques étant trop faible, cela limite la conductivité électronique de ce matériau. Par ailleurs, l'énergie d'activation de ce verre est de 1,07 eV, valeur élevée en comparaison avec les autres verres.

La composition 10N30V60T (V) cristallise une phase qui n'a pas pu être indexée. Une étude structurale approfondie a été réalisée afin d'en apprendre davantage sur celle-ci. Le verre affiche une conductivité de 3,3 x  $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante, et une énergie d'activation de 0,45 eV. Par ailleurs, aucune vitrocéramique utilisable en impédance n'a pu être fabriquée, que ce soit via le frittage SPS ou bien via une cristallisation classique au four.

La composition 30N10V60T (VI) cristallise la phase NaVTeO<sub>5</sub> et une autre phase qui n'a pas pu être indexée. À 200 °C, la conductivité du verre est de 3,4 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, tandis que celle de la vitrocéramique atteint 1,3 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation est de 1,18 eV pour le verre et de 0,95 eV pour la vitrocéramique. La transition du verre à la vitrocéramique entraîne ainsi une augmentation de la conductivité de deux ordres de grandeur, mettant en évidence l'effet bénéfique de la cristallisation sur les propriétés de conduction. Cependant, ces propriétés restent inférieures à celles d'autres compositions étudiées, en raison de la faible teneur en vanadium (10 %mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), qui limite la concentration de porteurs électroniques et, par conséquent, la conductivité globale du matériau.

La composition 35N50V15T (VII) cristallise la phase NaVO<sub>3</sub>. La conductivité du verre est de 3,6 x 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante et celle de la vitrocéramique de 3,7 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> (à 30 °C). L'énergie d'activation de la vitrocéramique est de 0,27 eV. Des conductions mixtes électronique et ionique, majoritairement électronique dans un cas, et majoritairement ionique dans un autre, sont identifiées. Le fait de cristalliser davantage favoriserait la conduction électronique plutôt que la conduction ionique d'après les résultats obtenus.

Finalement, il semblerait que les verres de composition riche en Na<sub>2</sub>O aient des propriétés de conduction bien plus faibles que les autres verres. De même, la conductivité électrique des verres est plus élevée lorsque le taux de vanadium augmente. Il est à noter que les valeurs de conductivité mesurées peuvent varier en fonction du taux cristallinité de la vitrocéramique, ou encore en fonction de la granulométrie de la poudre de verre utilisée pour leur fabrication. Des études plus avancées avec un contrôle du taux cristallin pour chaque vitrocéramique serait à réaliser pour avoir une meilleure interprétation des résultats. En ce qui concerne les énergies d'activation, les valeurs inférieures à 0,5 eV présentent une conductivité électronique prédominante. Quand l'énergie d'activation est plus élevée (> 0,9 eV), la contribution de la conductivité ionique sur la conductivité totale du matériau est plus importante. Il serait intéressant de pouvoir déterminer précisément la part électronique et ionique sur la conductivité totale ou le nombre de transport électronique du matériau.

Les résultats obtenus en cyclages voltampérométrique et galvanostatique montrent que les matériaux étudiés présentent des performances limitées, probablement dues à leur grande taille de particules. Réduire cette taille à des dimensions nanométriques pourrait améliorer la réversibilité des processus, comme le suggèrent des travaux sur des compositions similaires. Cette réduction, réalisable par broyage, permettrait de minimiser l'influence des faibles conductivités ionique et électronique. Un revêtement de carbone pourrait également renforcer les performances, à condition de ne pas dégrader le matériau. Par ailleurs, les larges plages de potentiel utilisées lors des premiers essais pourraient avoir contribué à la dégradation et à la diminution de la cyclabilité du matériau, nécessitant des ajustements progressifs. Le matériau de composition 10N40V50T montre un potentiel d'utilisation comme électrode positive (2-4 V) ou négative (0,1-0,6 V), avec une meilleure réversibilité des processus à haut potentiel pour la vitrocéramique et à bas potentiel pour le verre. Cependant, une décomposition à bas potentiel, possiblement associée à la formation d'un alliage de tellure et de sodium

métallique, est suspectée. Des études in situ par diffraction des rayons X pourraient être utiles pour identifier les phases cristallines formées lors du cyclage.

Dans un second temps, l'étude s'est consacrée au système ternaire Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Un diagramme ternaire a été élaboré, permettant de définir le domaine vitreux à partir de la synthèse de nombreuses compositions. Plusieurs verres issus de ce domaine ont été sélectionnés pour une caractérisation approfondie. La cristallisation des verres par SPS et au four conventionnel a été examinée en détail pour chacune des compositions retenues. Des analyses structurales et microstructurales ont ensuite été effectuées sur les vitrocéramiques synthétisées. Enfin, les propriétés électrochimiques des vitrocéramiques et des verres parents ont été évaluées.

La composition 37,5N25V37,5P (NVP25) cristallise la phase Na<sub>2</sub>(VO)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). A température ambiante, le verre affiche une conductivité de 3,1 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, et la vitrocéramique composite de 2,7 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation est de 0,50 eV pour le verre et de 0,38 eV pour la vitrocéramique. La conductivité de la vitrocéramique composite est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du verre parent, démontrant que la présence de cristaux dans une matrice vitreuse améliore les propriétés de conduction. Cependant, les observations effectuées au MEB sur la pastille composite révèlent un taux de porosité élevé (> 10 %). Cette porosité importante pourrait entraîner une sous-estimation significative des propriétés de conduction par rapport à un matériau dense.

La composition 28,5N43V28,5P (NVP43) cristallise la phase Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. A température ambiante, le verre affiche une conductivité de 3,6 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>. A 200 °C, le verre affiche une conductivité de 3,3 x 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup> et la vitrocéramique composite de 3,9 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation du verre est de 0,50 eV. La conductivité de la vitrocéramique composite est inférieure de trois ordres de grandeur à celle du verre parent, ce qui reflète une résistivité anormalement élevée pour la vitrocéramique composite étudiée. Les observations au MEB révèlent un taux de porosité très élevé (> 10 %) ainsi que la présence de microfissures au sein de cette vitrocéramique, facteurs qui contribuent probablement à cette résistivité élevée. À l'instar de la composition NVP25, il serait nécessaire de produire une pastille vitrocéramique dense, présentant un taux de porosité très faible, afin d'évaluer exclusivement les propriétés intrinsèques du matériau vitrocéramique.

La composition 25N50V25P (NVP50) cristallise deux phases :  $Na_2V_3P_2O_{13}$  majoritaire et  $NaV_6O_{15}$  minoritaire. À température ambiante, la conductivité du verre est de 8,2 x 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>, tandis que celle de la vitrocéramique atteint 6,1 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation est de 0,48 eV pour le verre et de 0,26 eV pour la vitrocéramique. La conductivité de la vitrocéramique est donc supérieure de quatre ordres de grandeur à celle du verre parent. Cette amélioration des propriétés de conduction électrique résulte de la cristallisation des phases  $Na_2V_3P_2O_{13}$  et  $NaV_6O_{15}$ , identifiées par DRX.

Finalement, il a été observé que la conductivité électrique des verres augmente légèrement avec l'augmentation du pourcentage molaire de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la composition. Cette amélioration peut être attribuée à une augmentation du nombre de porteurs de charge dans le matériau, résultant du changement de valence du vanadium entre les états V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup>. Les énergies d'activation mesurées pour les matériaux étudiés sont toutes inférieures ou égales à 0,50 eV. Cela suggère que les verres et vitrocéramiques synthétisés à partir du système NVP

présentent probablement une conductivité électronique prédominante, en raison de ces faibles énergies d'activation (< 0,5 eV). Cette famille de verres et de vitrocéramiques à base de phosphate affiche des propriétés de conduction électrique comparables à celles observées dans la famille des verres de tellure.

Dans la continuité de ces travaux de thèse, il serait pertinent de déterminer avec précision les fractions cristalline et amorphe des vitrocéramiques synthétisées. Ces données permettraient d'envisager des études électrochimiques visant à identifier le taux optimal de cristaux pour maximiser les performances des matériaux en tant que cathode. Une analyse approfondie des contributions électroniques et ioniques sur la conductivité totale des vitrocéramiques et des verres parents serait également d'un grand intérêt.

Par ailleurs, l'impact de la granulométrie des poudres de verre sur le processus de cristallisation ayant été démontré, une étude ciblée pourrait explorer en détail l'influence de cette granulométrie sur les propriétés de conduction électrique des vitrocéramiques obtenues. De plus, un travail approfondi serait nécessaire sur les compositions de verre ayant conduit à la cristallisation de phases non indexées, comme cela a été observé pour la composition 10N30V60T (V).

Les résultats peu concluants obtenus lors des tests en cyclages voltampérométriques et galvanostatiques pour les systèmes NVT et NVP soulignent la nécessité d'optimiser le protocole d'élaboration des encres utilisées dans ces essais. Cela inclut une meilleure maîtrise de la granulométrie de la matière active (verre ou vitrocéramique), l'optimisation des paramètres de broyage, le dosage précis des constituants des encres, ainsi que l'importance d'une interaction homogène entre le noir de carbone et la matière active pour améliorer les performances.

Enfin, dans une perspective plus globale, l'exploration d'un plus grand nombre de compositions au sein des domaines vitreux des systèmes ternaires NVT et NVP pourrait permettre de découvrir de nouvelles voies prometteuses, dans la continuité des recherches menées dans cette thèse.

#### **Références bibliographiques**

- [1] The Strategic Energy Tech. Plan, Europe an Energy Strategy, 2030, EU Energy Rep. (2017).
- [2] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, (n.d.).
- [3] W.A. Dutton, W.C. Cooper, The Oxides and Oxyacids of Tellurium, (n.d.).
- [4] G. Arlt, H. Schweppe, Paratellurite, a new piezoelectric maternal, Solid State Commun. 6 (1968) 783–784.
- [5] N. Uchida, Y. Ohmachi, Elastic and photoelastic properties of TeO2 single crystal, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4692–4695.
- [6] W.A. Bonner, S. Singh, L.G. Van Uitert, A.W. Warner, High quality tellurium dioxide for acousto-optic and non-linear applications, J. Electron. Mater. 1 (1972) 154–164.
- [7] A. Podmaniczky, Some properties of TeO2 light deflectors with small interaction length, Opt. Commun. 16 (1976) 161–165.
- [8] R.A.H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook, 0 ed., CRC Press, 2016. https://doi.org/10.1201/b11295.
- [9] J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez, eds., Springer Handbook of Glass, Springer International Publishing, Cham, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1.
- [10] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Elsevier, 2012. https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=EvTIouH3SsC&oi=fnd&pg=PP1&dq=N.N.+Greenwood,+A.+Earnshaw:+Chemistry+of+the+ Elements+(Pergamon,+Oxford+1984)&ots=pR50UGksN4&sig=RsI9RUXeYDvZuchTjx6KgxCF10 (accessed October 22, 2024).
- [11] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, Advanced inorganic chemistry, John Wiley & Sons, 1999. https://books.google.com/books?hl=fr&Ir=&id=NFHNEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&d q=Cotton+advanced+inorganic+chemistry+1999&ots=xjM\_gdQriC&sig=xOEtgmCnvm angWRaw8zQEZfWqzc (accessed June 18, 2024).
- [12] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, Processing of vanadium: a review, Miner. Eng. 16 (2003) 793–805. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00213-9.
- [13] R.R. Langeslay, D.M. Kaphan, C.L. Marshall, P.C. Stair, A.P. Sattelberger, M. Delferro, Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective, Chem. Rev. 119 (2019) 2128–2191. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00245.
- [14] D. Rehder, The future of/for vanadium, Dalton Trans. 42 (2013) 11749. https://doi.org/10.1039/c3dt50457c.
- [15] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, Prog. Surf. Sci. 73 (2003) 117–165. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2003.09.001.
- [16] V.P. Prasadam, N. Bahlawane, F. Mattelaer, G. Rampelberg, C. Detavernier, L. Fang, Y. Jiang, K. Martens, I.P. Parkin, I. Papakonstantinou, Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review, Mater. Today Chem. 12 (2019) 396– 423. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.004.
- [17] C. Wu, Y. Xie, Promising vanadium oxide and hydroxide nanostructures: from energy storage to energy saving, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 1191. https://doi.org/10.1039/c0ee00026d.

- [18] L. Fiermans, P. Clauws, W. Lambrecht, L. Vandenbroucke, J. Vennik, Single crystal V2O5 and lower oxides. A survey of their electronic, optical, structural, and surface properties, Phys. Status Solidi A 59 (1980) 485–504. https://doi.org/10.1002/pssa.2210590211.
- [19] F.J. Morin, Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature, Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 34–36. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34.
- [20] P. Hu, P. Hu, T.D. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long, Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications, Chem. Rev. 123 (2023) 4353–4415. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00546.
- [21] Y. Ke, S. Wang, G. Liu, M. Li, T.J. White, Y. Long, Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications, Small 14 (2018) 1802025. https://doi.org/10.1002/smll.201802025.
- [22] K. Liu, S. Lee, S. Yang, O. Delaire, J. Wu, Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide, Mater. Today 21 (2018) 875–896. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.029.
- [23] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841–3851. https://doi.org/10.1021/ja01349a006.
- [24] J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State, Cambridge University Press, 1991.
- [25] J. Phalippou, Verres Aspects théoriques, Opt. Photonique (2001). https://doi.org/10.51257/a-v1-af3600.
- [26] R. Tournier F., Thermodynamic Origin of the Vitreous Transition, Materials 4 (2011) 869–892. https://doi.org/10.3390/ma4050869.
- [27] S.D. Stookey, Chemical machining of photosensitive glass, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 115–118.
- [28] S.D. Stookey, Photosensitively opacifiable glass, US Pat. 2 (1954) 911.
- [29] J.W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances, Am. J. Sci. 3 (1878) 441– 458.
- [30] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, Z. Für Phys. Chem. 119 (1926) 277–301.
- [31] R. Becker, W. Döring, Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen, Ann. Phys. 416 (1935) 719–752.
- [32] V.I. Kalikmanov, Classical nucleation theory, in: Nucleation Theory, Springer, 2012: pp. 17–41.
- [33] W. Holand, G.H. Beall, Glass-ceramic technology, John Wiley & Sons, 2019.
- [34] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications, EDP Sciences, 2013.
- [35] J.J.D. Yoreo, 3 Principles of Crystal Nucleation and Growth, (n.d.).
- [36] M. Allix, L. Cormier, Vitrocéramiques, Verres Céramiques (2013). https://doi.org/10.51257/a-v1-n4802.
- [37] A. Hu, M. Li, D. Mao, Controlled crystallization of glass–ceramics with two nucleating agents, Mater. Charact. (2009).
- [38] D. He, H. Ma, H. Zhong, Effect of different nucleating agent ratios on the crystallization and properties of MAS glass ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 342–350. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.034.

- [39] A.V. DeCeanne, L.R. Rodrigues, C.J. Wilkinson, J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems, J. Non-Cryst. Solids 591 (2022) 121714. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121714.
- [40] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35–50.
- [41] C. Wagner, Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung), Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 65 (1961) 581–591.
- [42] J.W. Greig, Immiscibility in silicate melts, Am J Sci 13 (1927) 1–44.
- [43] J.W. Gibbs, The collected works of JW Gibbs, Longmans, Green, 1928.
- [44] R. Casasola, J.M. Rincón, M. Romero, Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review, J. Mater. Sci. 47 (2012) 553–582. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y.
- [45] W.D. Kingery, M. Berg, Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion, J. Appl. Phys. 26 (1955) 1205–1212. https://doi.org/10.1063/1.1721874.
- [46] H. Djohari, J.I. Martínez-Herrera, J.J. Derby, Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion, Chem. Eng. Sci. (2009).
- [47] M. Hubert, G. Delaizir, J. Monnier, C. Godart, H.-L. Ma, X.-H. Zhang, L. Calvez, An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glassceramics transparent in the infrared range, Opt. Express 19 (2011) 23513. https://doi.org/10.1364/OE.19.023513.
- [48] G. Delaizir, M. Dollé, P. Rozier, X.H. Zhang, Spark Plasma Sintering: An Easy Way to Make Infrared Transparent Glass–Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2495–2498. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03830.x.
- [49] B. Singarapu, D. Galusek, A. Durán, M.J. Pascual, Glass-Ceramics Processed by Spark Plasma Sintering (SPS) for Optical Applications, Appl. Sci. 10 (2020) 2791. https://doi.org/10.3390/app10082791.
- [50] C. Mével, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, F. Brisset, J. Bourret, P. Carles, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu, First ZnGa2O4 transparent ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 4934–4941. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.038.
- [51] S. Babu, R. Balda, J. Fernández, M. Sedano, G. Gorni, A.A. Cabral, D. Galusek, A. Durán, M.J. Pascual, KLaF4:Nd3+doped transparent glass-ceramics processed by spark plasma sintering, J. Non-Cryst. Solids 578 (2022) 121289. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121289.
- [52] M. Sedano, R. Balda, J. Fernández, A. Durán, M.J. Pascual, Optical properties of Er3+ doped NaLuF4 transparent glass-ceramics produced by spark plasma sintering, Ceram. Int. 49 (2023) 41142–41149. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.074.
- [53] M. Cholin, Vitrocéramiques de borotellurites de bismuth et céramiques d'oxydes de tellure type grenat pour des applications optiques, (2023).
- [54] C. Mével, J. Carreaud, C. Caillaud, F. Bour, G. Delaizir, V. Castaing, B. Viana, P. Carles, F. Brisset, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu, Sintering of lixiviated nano glass-ceramics: An original route to elaborate transparent ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 44 (2024) 393– 400. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.004.
- [55] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, P. Thomas, A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering SPS Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 163-172. ( ), J. https://doi.org/10.1111/jace.12657.

- [56] M. Dolhen, Verres, vitrocéramique et céramique à base de TeO2 pour l'optique, (n.d.).
- [57] S. Ali, A.S. Hakeem, M. Eriksson, N.A. Wójcik, A novel approach for processing CaAlSiON glass-ceramics by spark plasma sintering: Mechanical and electrical properties, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 96–104. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.055.
- [58] D. Linden, T.B. Reddy, eds., Handbook of batteries, 3rd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [59] C. Mir, Nouveaux sulfures complexes pour application aux batteries au lithium, (n.d.).
- [60] B. Scrosati, Challenge of portable power, Nature 373 (1995) 557–558. https://doi.org/10.1038/373557a0.
- [61] J. Deng, C. Bae, A. Denlinger, T. Miller, Electric Vehicles Batteries: Requirements and Challenges, Joule 4 (2020) 511–515. https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.013.
- [62] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414 (2001) 359–367. https://doi.org/10.1038/35104644.
- [63] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, Adv. Mater. 30 (2018) 1800561. https://doi.org/10.1002/adma.201800561.
- [64] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L.K. Ono, Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 2942–2964.
- [65] F.R. Gamble, J.H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F.J. DiSalvo, T.H. Geballe, Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides: A Large Class of New Superconductors, Science 174 (1971) 493–497. https://doi.org/10.1126/science.174.4008.493.
- [66] W.R. McKinnon, R.R. Haering, Physical Mechanisms of Intercalation, in: R.E. White, J.O. Bockris, B.E. Conway (Eds.), Mod. Asp. Electrochem., Springer US, Boston, MA, 1983: pp. 235–304. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7461-3\_4.
- [67] R. Golmohammadzadeh, F. Faraji, F. Rashchi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review, Resour. Conserv. Recycl. 136 (2018) 418–435. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024.
- [68] P.V. Kamat, Lithium-Ion Batteries and Beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry – A Virtual Issue, ACS Energy Lett. 4 (2019) 2757–2759. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02280.
- [69] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, Chem. Rev. 114 (2014) 11636–11682. https://doi.org/10.1021/cr500192f.
- [70] J.B. Goodenough, Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1053–1061. https://doi.org/10.1021/ar2002705.
- [71] M.S. Whittingham, C. Siu, J. Ding, Can Multielectron Intercalation Reactions Be the Basis of Next Generation Batteries?, Acc. Chem. Res. 51 (2018) 258–264. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00527.
- [72] Y. Xiao, L.J. Miara, Y. Wang, G. Ceder, Computational screening of cathode coatings for solid-state batteries, Joule 3 (2019) 1252–1275.
- [73] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 6709–6732. https://doi.org/10.1039/C5TA00361J.

- [74] P.K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 102–120. https://doi.org/10.1002/anie.201703772.
- [75] M.S. Whittingham, Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries, Chem. Rev. 114 (2014) 11414–11443.
- [76] Y. Shi, H. Zhou, S. Britto, I.D. Seymour, K.M. Wiaderek, F. Omenya, N.A. Chernova, K.W. Chapman, C.P. Grey, M.S. Whittingham, A high-performance solid-state synthesized LiVOPO4 for lithium-ion batteries, Electrochem. Commun. 105 (2019) 106491. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106491.
- [77] X. Rui, Q. Yan, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim, Li3V2(PO4)3 cathode materials for lithium-ion batteries: A review, J. Power Sources 258 (2014) 19–38. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.126.
- [78] Y. Lyu, Y. Liu, Z.-E. Yu, N. Su, Y. Liu, W. Li, Q. Li, B. Guo, B. Liu, Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries, Sustain. Mater. Technol. 21 (2019) e00098. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00098.
- [79] X. Xu, F. Xiong, J. Meng, X. Wang, C. Niu, Q. An, L. Mai, Vanadium-Based Nanomaterials: A Promising Family for Emerging Metal-Ion Batteries, Adv. Funct. Mater. 30 (2020) 1904398. https://doi.org/10.1002/adfm.201904398.
- [80] Y. Cheng, H. Sang, Q. Jiang, H. Wang, H. Zhang, X. Li, Going Nano with Confined Effects to Construct Pomegranate-like Cathode for High-Energy and High-Power Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 28934–28942. https://doi.org/10.1021/acsami.9b09335.
- [81] Y. Xiao, Y. Wang, S.-H. Bo, J.C. Kim, L.J. Miara, G. Ceder, Understanding interface stability in solid-state batteries, Nat. Rev. Mater. 5 (2019) 105–126. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0157-5.
- [82] M.S. Whittingham, Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts, Prog. Solid State Chem. 12 (1978) 41–99. https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1.
- [83] A.S. Andersson, J.O. Thomas, B. Kalska, L. Häggström, Thermal Stability of LiFePO4 -Based Cathodes, (2000).
- [84] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, Nature 575 (2019) 75–86. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5.
- [85] C.M. Costa, J.C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F.J.D. Campo, S. Lanceros-Méndez, Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities, Energy Storage Mater. 37 (2021) 433–465. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.032.
- [86] M.A. Abdelkareem, M. Ayoub, S. Khuri, A.H. Alami, E.T. Sayed, T.D. Deepa, A.G. Olabi, Environmental aspects of batteries, Sustain. Horiz. 8 (2023) 100074. https://doi.org/10.1016/j.horiz.2023.100074.
- [87] H. Shi, Z. Jia, W. Wu, X. Zhang, X. Liu, X. Sun, The Development of Vanadyl Phosphate Cathode Materials for Energy Storage Systems: A Review, Chem. – Eur. J. 26 (2020) 8190–8204. https://doi.org/10.1002/chem.201905706.
- [88] R. Liu, Z. Liang, Z. Gong, Y. Yang, Research Progress in Multielectron Reactions in Polyanionic Materials for Sodium-Ion Batteries, Small Methods 3 (2019) 1800221. https://doi.org/10.1002/smtd.201800221.

- [89] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, J. Non-Cryst. Solids 471 (2017) 490–495.
- [90] G. Delaizir, V. Seznec, P. Rozier, C. Surcin, P. Salles, M. Dollé, Electrochemical performances of vitreous materials in the system Li2O–V2O5–P2O5 as electrode for lithium batteries, Solid State Ion. 237 (2013) 22–27. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.02.006.
- [91] F. Xiong, H. Tao, Y. Yue, Role of amorphous phases in enhancing performances of electrode materials for alkali ion batteries, Front. Mater. 6 (2020) 328.
- [92] T. Komatsu, Design and control of crystallization in oxide glasses, J. Non-Cryst. Solids 428 (2015) 156–175.
- [93] T. Aoyagi, T. Fujieda, T. Toyama, K. Kono, D. Takamatsu, T. Hirano, T. Naito, Y. Hayashi, H. Takizawa, Electrochemical Properties and In-situ XAFS Observation of Li2O-V2O5-P2O5-Fe2O3 Quaternary-glass and Crystallized-glass Cathodes, J. Non-Cryst. Solids 453 (2016) 28–35. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.016.
- [94] J. Li, S. Zhao, X. Wu, L. Yu, E. Zhao, C. Nan, Structure and electrochemical properties of C-coated Li <sub>2</sub> O–V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> glass-ceramic as cathode material for lithium-ion batteries, Funct. Mater. Lett. 12 (2019) 1951002. https://doi.org/10.1142/S1793604719510020.
- [95] K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, Selective Synthesis of Lithium Ion-Conductive β-LiVOPO 4 Crystals via Glass–Ceramic Processing, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3920– 3925. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02812.x.
- [96] K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, A fast synthesis of Li3V2(PO4)3 crystals via glassceramic processing and their battery performance, J. Power Sources 196 (2011) 9618– 9624. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.094.
- [97] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, J.L. Nowiński, Nanocrystallisation in vanadate phosphate and lithium iron vanadate phosphate glasses, Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B 57 (2016) 113–124. https://doi.org/10.13036/17533562.57.3.038.
- [98] J.E. Garbarczyk, T.K. Pietrzak, P.E. Kruk-Fura, P.J. Mikołajczuk, Syntheses and nanocrystallization of NaF–M 2 O 3 –P 2 O 5 NASICON-like phosphate glasses (M = V, Ti, Fe), Int. J. Appl. Glass Sci. 11 (2020) 87–96. https://doi.org/10.1111/ijag.13643.
- [99] L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye, G. Palavit, V. Kostoj, Redox and structure of sodium-vanadophosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids 345–346 (2004) 56–60. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.043.
- [100] G. Tricot, H. Vezin, Description of the Intermediate Length Scale Structural Motifs in Sodium Vanado-phosphate Glasses by Magnetic Resonance Spectroscopies, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1421–1427. https://doi.org/10.1021/jp307518g.
- [101] G.D.L.K. Jayasinghe, M.A.K.L. Dissanayake, M.A. Careem, J.L. Souquet, Electronic to ionic conductivity of glasses in the Na2O-V2O5-TeO2 system, Solid State Ion. 93 (1997) 291–295. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00494-8.
- [102] D. Linda, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, M. Dutreilh-Colas, T. Cardinal, A. Mirgorodsky, A. Kabadou, P. Thomas, Optical properties of tellurite glasses elaborated within the TeO2–TI2O–Ag2O and TeO2–ZnO–Ag2O ternary systems, J. Alloys Compd. 561 (2013) 151–160. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.172.
- [103] M. Soulis, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, O. Masson, P. Thomas, M. Udovic, The role of modifier's cation valence in structural properties of TeO2-based glasses, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 143–149. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.032.

- [104] M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Durand, M. Soulis, O. Masson, T. Merle-Méjean, J.C. Champarnaud-Mesjard, Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi2O3–TiO2–TeO2 system, J. Solid State Chem. 179 (2006) 3252–3259. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.016.
- [105] M. Dutreilh-Colas, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, E. Fargin, New TeO2 based glasses for nonlinear optical applications: study of the TI2O-TeO2-Bi2O3, TI2O-TeO2-PbO and TI2O-TeO2-Ga2O3 systems, Phys. Chem. Glas. 44 (2003) 349–352.
- [106] J. Leroy, A. Crunteanu, A. Bessaudou, F. Cosset, C. Champeaux, J.-C. Orlianges, Highspeed metal-insulator transition in vanadium dioxide films induced by an electrical pulsed voltage over nano-gap electrodes, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 213507. https://doi.org/10.1063/1.4721520.
- [107] I. Seo, G.C. Hwang, J.-K. Kim, Y. Kim, Electrochemical characterization of micro-rod β-Na0.33V2O5 for high performance lithium ion batteries, Electrochimica Acta 193 (2016) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.026.
- [108] A. Ibrahim, S. Watanabe, M. Razum, L. Pavić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M.Y. Hassaan, S. Kubuki, Structural, Electrical, and Electrochemical Properties of a Na2O-V2O5 Ceramic Nanocomposite as an Active Cathode Material for a Na-Ion Battery, Crystals 13 (2023) 1521. https://doi.org/10.3390/cryst13101521.
- [109] Y. Lu, J. Wu, J. Liu, M. Lei, S. Tang, P. Lu, L. Yang, H. Yang, Q. Yang, Facile Synthesis of Na<sub>0.33</sub> V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> Nanosheet-Graphene Hybrids as Ultrahigh Performance Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 17433–17440. https://doi.org/10.1021/acsami.5b04827.
- [110] P.-P. Wang, C.-Y. Xu, F.-X. Ma, L. Yang, L. Zhen, In situ soft-chemistry synthesis of β-Na 0.33 V 2 O 5 nanorods as high-performance cathode for lithium-ion batteries, RSC Adv. 6 (2016) 105833–105839.
- [111] L. Huang, J. Cheng, X. Li, B. Wang, Electrode nanomaterials for room temperature sodium-ion batteries: a review, J. Nanosci. Nanotechnol. 15 (2015) 6295–6307.
- [112] F. Hu, W. Jiang, Y. Dong, X. Lai, L. Xiao, X. Wu, Synthesis and electrochemical performance of NaV6O15 microflowers for lithium and sodium ion batteries, RSC Adv. 7 (2017) 29481–29488. https://doi.org/10.1039/C7RA04388K.
- [113] H. Liu, H. Zhou, L. Chen, Z. Tang, W. Yang, Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on NaV6O15 nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries, J. Power Sources 196 (2011) 814–819. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.062.
- [114] M.A. Reddy, H. Euchner, R. Witter, O. Clemens, Structure and electrochemical properties of Na 2±x V 3 P 2 O 13 (x = 0 and 1): a promising cathode material for sodiumion batteries, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 6947–6958. https://doi.org/10.1039/C8TA00588E.
- [115] J. Zhang, B. Su, A. Kitajou, M. Fujita, Y. Cui, M. Oda, W. Zhou, P.H.-L. Sit, D.Y.W. Yu, Activating abnormal capacity in stoichiometric NaVO3 as cathode material for sodiumion battery, J. Power Sources 400 (2018) 377–382. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.042.
- [116] L. Chen, H. Wu, H. Wang, L. Chen, X. Pu, Z. Chen, Tailoring NaVO3 as a novel stable cathode for lithium rechargeable batteries, Electrochimica Acta 307 (2019) 224–231. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.164.
- [117] G. Ali, M. Islam, H.-G. Jung, K.-W. Nam, K.Y. Chung, Probing the Sodium Insertion/Extraction Mechanism in a Layered NaVO <sub>3</sub> Anode Material, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 18717–18725. https://doi.org/10.1021/acsami.8b03571.

- [118] B. Su, S. Wu, H. Liang, W. Zhou, J. Liu, D. Goonetilleke, N. Sharma, P.H.-L. Sit, W. Zhang, D.Y.W. Yu, High-Performance NaVO <sub>3</sub> with Mixed Cationic and Anionic Redox Reactions for Na-Ion Battery Applications, Chem. Mater. 32 (2020) 8836–8844. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02244.
- [119] K. Ramam, A.M. Shaikh, B.S. Reddy, M.A. Viswamitra, Crystal structure of ferroelectric sodium meta vanadate, NaVO3, Ferroelectrics 9 (1975) 49–56. https://doi.org/10.1080/00150197508240081.
- [120] W. Duan, Z. Zhu, H. Li, Z. Hu, K. Zhang, F. Cheng, J. Chen, Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub>) <sub>3</sub> @C coreshell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries, J Mater Chem A 2 (2014) 8668–8675. https://doi.org/10.1039/C4TA00106K.
- [121] Y. Uebou, T. Kiyabu, S. Okada, J.-I. Yamaki, Electrochemical Sodium Insertion into the 3D-framework of Na\_3M\_2 (PO\_4) \_3 (M= Fe, V), (2002). https://catalog.lib.kyushuu.ac.jp/ja/recordID/7951/?repository=yes (accessed December 9, 2024).
- [122] S.Y. Lim, H. Kim, R.A. Shakoor, Y. Jung, J.W. Choi, Electrochemical and thermal properties of NASICON structured Na3V2 (PO4) 3 as a sodium rechargeable battery cathode: a combined experimental and theoretical study, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A1393.
- [123] K. Saravanan, C.W. Mason, A. Rudola, K.H. Wong, P. Balaya, The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of Na 3 V 2 (PO 4) 3 for Sodium Ion Batteries, Adv. Energy Mater. 3 (2013) 444–450. https://doi.org/10.1002/aenm.201200803.
- [124] H. Zhang, L. Wang, L. Ma, Y. Liu, B. Hou, N. Shang, S. Zhang, J. Song, S. Chen, X. Zhao, Surface Crystal Modification of Na<sub>3</sub> V<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> to Cast Intermediate Na<sub>2</sub> V<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Phase toward High-Rate Sodium Storage, Adv. Sci. 11 (2024) 2306168. https://doi.org/10.1002/advs.202306168.
- [125] S. Park, Z. Wang, K. Choudhary, J.-N. Chotard, D. Carlier, F. Fauth, P. Canepa, L. Croguennec, C. Masquelier, Obtaining V2(PO4)3 by sodium extraction from single-phase NaxV2(PO4)3 (1 < x < 3) positive electrode materials, Nat. Mater. (2024). https://doi.org/10.1038/s41563-024-02023-7.
- [126] M. Xu, F. Zhang, Y. Zhang, C. Wu, X. Zhou, X. Ai, J. Qian, Controllable synthesis of a Na-enriched Na<sub>4</sub> V<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode for high-energy sodium-ion batteries: a redoxpotential-matched chemical sodiation approach, Chem. Sci. 14 (2023) 12570–12581. https://doi.org/10.1039/D3SC03498D.
- [127] Y. Liu, X. Wu, A. Moeez, Z. Peng, Y. Xia, D. Zhao, J. Liu, W. Li, Na-Rich Na<sub>3</sub> V<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathodes for Long Cycling Rechargeable Sodium Full Cells, Adv. Energy Mater. 13 (2023) 2203283. https://doi.org/10.1002/aenm.202203283.
- [128] M. Levy, F. Rousseau, M.J. Duclot, Electrochemical properties of glasses in the TeO2-V2O5 system, Solid State Ion. 28 (1988) 736–738.
- [129] Y. Sakurai, J. Yamaki, V2O5-P2O5 glasses as cathode for lithium secondary battery, J Electrochem SocUnited States 132 (1985). https://www.osti.gov/biblio/5568546 (accessed October 30, 2024).
- [130] Y. Lee, Li-ion conductivity in Li2O?B2O3?V2O5 glass system, Solid State Ion. 175 (2004) 687–690. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.08.024.
- [131] L. Bih, Electronic and ionic conductivity of glasses inside the Li2O–MoO3–P2O5 system, Solid State Ion. 132 (2000) 71–85. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00697-4.
- [132] P. Rozier, T. Dubois, P. Salles, Electronic conductivity and structural chemistry in Li– Te–V5b;4b oxide glasses, (2002).

- [133] H. Takahashi, T. Karasawa, T. Sakuma, J.E. Garbarczyk, Electrical conduction in the vitreous and crystallized Li2O–V2O5–P2O5 system, Solid State Ion. 181 (2010) 27–32. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.12.001.
- [134] J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, P. Jozwiak, J.L. Nowinski, C.M. Julien, Novel nanomaterials based on electronic and mixed conductive glasses, Solid State Ion. 180 (2009) 531–536. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.021.
- [135] M. Wasiucionek, J. Garbarczyk, P. Kurek, W. Jakubowski, Electrical properties of glasses of the Na20-V205-P205 system, (n.d.) 4.
- [136] O. Masson, pyTSRedX, a data reduction program to obtain the atomic pair distribution function (PDF) from X-ray total scattering data, (2022).
- [137] A.K. Soper, P.A. Egelstaff, Multiple scattering and attenuation of neutrons in concentric cylinders: I. Isotropic first scattering, Nucl. Instrum. Methods 178 (1980) 415–425. https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90820-4.
- [138] P. Rozier, L. Vendier, J. Galy, KVTeO<sub>5</sub> and a redetermination of the Na homologue, Acta Crystallogr. C 58 (2002) i111–i113. https://doi.org/10.1107/S0108270102011708.
- [139] G. Guillaume, Sur quelques nouvelles phases oxygénées du tellure IV. Structure cristalline de NaVTeO5, (n.d.) 59.
- [140] K.B. Kavaklıoğlu, S. Aydin, M. Çelikbilek, A.E. Ersundu, The TeO2-Na2O System: Thermal Behavior, Structural Properties, and Phase Equilibria, Int. J. Appl. Glass Sci. 6 (2015) 406–418. https://doi.org/10.1111/ijag.12103.
- [141] P.A. Thomas, The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α-TeO<sub>2</sub>, J. Phys. C Solid State Phys. 21 (1988) 4611–4627. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/25/009.
- [142] H. Beyer, Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO<sub>2</sub>, Z. Für Krist. Cryst. Mater. 124 (1967) 228–237. https://doi.org/10.1524/zkri.1967.124.16.228.
- [143] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit, Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: g-TeO2, J. Phys. Chem. Solids (2000).
- [144] R. Raghvender, A. Bouzid, S. Cadars, D. Hamani, P. Thomas, O. Masson, Structure of amorphous TeO 2 revisited: A hybrid functional *ab initio* molecular dynamics study, Phys. Rev. B 106 (2022) 174201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.174201.
- [145] U. Hoppe, A. Ghosh, S. Feller, A.C. Hannon, D.A. Keen, J. Neuefeind, Structural units of binary vanadate glasses by X-ray and neutron diffraction, J. Non-Cryst. Solids 572 (2021) 121120. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121120.
- [146] O.C. Gagné, F.C. Hawthorne, Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: alkali and alkaline-earth metals, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 72 (2016) 602–625. https://doi.org/10.1107/S2052520616008507.
- [147] A.C. Hannon, S. Vaishnav, O.L.G. Alderman, P.A. Bingham, The structure of sodium silicate glass from neutron diffraction and modeling of oxygen-oxygen correlations, J. Am. Ceram. Soc. 104 (2021) 6155–6171. https://doi.org/10.1111/jace.17993.
- [148] B. Thangaraj, S. Chuangchote, N. Wongyao, P.R. Solomon, K. Roongraung, W. Chaiworn, W. Surareungchai, Flexible sodium-ion batteries using electrodes from *Samanea saman* tree leaf derived carbon quantum dots decorated with SnO2 and NaVO3, Clean Energy 5 (2021) 354–374. https://doi.org/10.1093/ce/zkab016.
- [149] Y. Dong, X. Yuan, S. Zhou, H. Tan, Z. Ma, X. Wang, F. Xia, C.-P. Wong, Electrochemically incorporated Cu nanoparticles in NaVO3 with enhanced sodium-ion

battery performance, J. Power Sources 513 (2021) 230535. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230535.

- [150] M. Chandra, T.S. Khan, R. Shukla, S. Ahamad, A. Gupta, S. Basu, M.A. Haider, R.S. Dhaka, Diffusion coefficient and electrochemical performance of NaVO3 anode in Li/Na batteries, Electrochimica Acta 331 (2020) 135293. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135293.
- [151] N.O. Laschuk, E.B. Easton, O.V. Zenkina, Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, RSC Adv. 11 (2021) 27925–27936. https://doi.org/10.1039/D1RA03785D.
- [152] A.Ch. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy–A Tutorial, ACS Meas. Sci. Au 3 (2023) 162–193. https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.
- [153] H. Hirashima, A. Sato, T. Yoshida, Electrical Conductivity of Crystallized Glasses of the System Na2O-V2O5-P2O5 Containing Vanadium Bronze Crystals, (1986).
- [154] H.M.M. Moawad, H. Jain, R. El-Mallawany, T. Ramadan, M. El-Sharbiny, Electrical Conductivity of Silver Vanadium Tellurite Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2655– 2659. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00511.x.
- [155] C. Mugoni, R. Rosa, R. Giovanardi, M. Affatigato, M.L. Gualtieri, C. Siligardi, S.I. Andronenko, S.K. Misra, Synthesis and characterization of (68-x) CuO – xV2O5 – 32TeO2 (x = 0–68 mol%) and (35-x) CuO – xV2O5 – 65TeO2 (x = 0–35 mol%) glasses: Conduction mechanism, structure and EPR study, Mater. Chem. Phys. 266 (2021) 124488. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124488.
- [156] E. Uchaker, Y.Z. Zheng, S. Li, S.L. Candelaria, S. Hu, G.Z. Cao, Better than crystalline: amorphous vanadium oxide for sodium-ion batteries, J Mater Chem A 2 (2014) 18208– 18214. https://doi.org/10.1039/C4TA03788J.
- [157] R. Li, C. Guan, X. Bian, X. Yu, F. Hu, NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> microflowers as a stable cathode material for high-performance aqueous zinc-ion batteries, RSC Adv. 10 (2020) 6807– 6813. https://doi.org/10.1039/D0RA00365D.
- [158] R. Baddour-Hadjean, S. Bach, N. Emery, J.P. Pereira-Ramos, The peculiar structural behaviour of β-Na0.33V2O5 upon electrochemical lithium insertion, J. Mater. Chem. 21 (2011) 11296. https://doi.org/10.1039/c1jm11393c.
- [159] H. Liu, Y. Wang, L. Li, K. Wang, E. Hosono, H. Zhou, Facile synthesis of NaV6O15 nanorods and its electrochemical behavior as cathode material in rechargeable lithium batteries, J. Mater. Chem. 19 (2009) 7885. https://doi.org/10.1039/b912906e.
- [160] S. Bach, N. Baffier, J.P. Pereira-Ramos, R. Messina, Electrochemical sodium intercalation in Na0. 33V2O5 bronze synthesized by a sol-gel process, Solid State Ion. 37 (1989) 41–49.
- [161] M. Levy, M.J. Duclot, F. Rousseau, V2O5-based glasses as cathodes for lithium batteries, (n.d.).
- [162] Y. Zhang, P. Wang, T. Zheng, D. Li, G. Li, Y. Yue, Enhancing Li-ion battery anode performances via disorder/order engineering, Nano Energy 49 (2018) 596–602. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.018.
- [163] F. Kong, X. Liang, Y. Rao, X. Bi, R. Bai, X. Yu, D. Wang, Z. Chen, H. Jiang, C. Li, Glass Anode Crystallization for High Specific Capacity Lithium-ion Batteries, Chem. Eng. J. (2022) 136228. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136228.
- [164] R. Klee, M.J. Aragón, R. Alcántara, J.L. Tirado, P. Lavela, High-Performance Na3V2(PO4)3/C Cathode for Sodium-Ion Batteries Prepared by a Ball-Milling-Assisted

Method, Eur. J. Inorg. Chem. 2016 (2016) 3212–3218. https://doi.org/10.1002/ejic.201600241.

- [165] X. Zeng, J. Peng, Y. Guo, H. Zhu, X. Huang, Research Progress on Na3V2(PO4)3 Cathode Material of Sodium Ion Battery, Front. Chem. 8 (2020) 635. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00635.
- [166] C. Zhu, K. Song, P.A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, Carbon-Coated Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub>) <sub>3</sub> Embedded in Porous Carbon Matrix: An Ultrafast Na-Storage Cathode with the Potential of Outperforming Li Cathodes, Nano Lett. 14 (2014) 2175–2180. https://doi.org/10.1021/nl500548a.
- [167] P. Barpanda, G. Liu, M. Avdeev, A. Yamada, t-Na<sub>2</sub> (VO)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A 3.8 V Pyrophosphate Insertion Material for Sodium-Ion Batteries, ChemElectroChem 1 (2014) 1488–1491. https://doi.org/10.1002/celc.201402095.
- [168] A. Daidouh, M.L. Veiga, C. Pico, New polymorphs of A2VP2O8 (A=Na, Rb):Structure determination and ionic conductivity, Solid State Ion. 106 (1998) 103–112. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00440-2.
- [169] J.-J. Videau, G. Le Flem, Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux, (n.d.).
- [170] K. Suzuki, M. Ueno, Experimental discrimination between bridging and nonbridging oxygen - phosphorus bonds in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O glass by pulsed neutron total scattering, J. Phys. Colloq. 46 (1985) C8-261-C8-265. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1985838.
- [171] B. Gamoke, D. Neff, J. Simons, Nature of PO Bonds in Phosphates, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 5677–5684. https://doi.org/10.1021/jp810014s.
- [172] Y. Suzuki, K. Takase, I. Akiyama, K. Suzuya, N. Umesaki, N. Ohtori, Short-range structure of vitreous P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by MD simulation, Mater. Trans. 42 (2001) 2242–2246.
- [173] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel, A.C. Hannon, The P-O bond lengths in vitreous probed by neutron diffraction with high real-space resolution, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 261–270. https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/2/004.
- [174] T. Uchino, Y. Ogata, Ab initio molecular orbital calculations on the electronic structure of phosphate glasses. Sodium phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 175– 188. https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00496-X.
- [175] Q. Wang, J. Xu, W. Zhang, M. Mao, Z. Wei, L. Wang, C. Cui, Y. Zhu, J. Ma, Research progress on vanadium-based cathode materials for sodium ion batteries, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 8815–8838.
- [176] I. Momot, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, W. Jakubowski, Electrical properties of thex Na2O · (1–x) (0.6 V2O5 · 0.4 P2O5) glasses for 0.1 ≦x ≦ 0.5, Phys. Status Solidi A 142 (1994) 201–205. https://doi.org/10.1002/pssa.2211420122.
- [177] M.C. Ungureanu, Mixed Conductivity of Glasses in the P205-V205-Na20 System, (1998) 7.
- [178] M.-C. Ungureanu, M. Lévy, J.-L. Souquet, IONIC AND ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF GLASSES IN THE P2O5-V2O5-Na2O SYSTEM, (2000) 5.
- [179] J. Garbarczyk, Studies of Li2O–V2O5–P2O5 glasses by DSC, EPR and impedance spectroscopy, Solid State Ion. 154–155 (2002) 367–373. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00574-X.

#### Annexes



**Annexe III-1.** Courbes DSC des verres étudiés du système ternaire  $Na_2O-V_2O_5$ -TeO<sub>2</sub> sur massif et sur poudre, avec une granulométrie contrôlée inférieure à 63 µm.



**Annexe III-2.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 10N40V50T.

| Pastille nº | T (°C) | t (min) | Commentaire                                      |
|-------------|--------|---------|--|
| 5434        | 330    | 0       | Arrêt 260 °C – DRX amorphe                       |
| 5435        | 240    | 5       | DRX amorphe                                      |
| 5436        | 250    | 5       | DRX amorphe                                      |
| 5437        | 260    | 5       | DRX amorphe                                      |
| 5459        | 280    | 5       | Arrêt 260 °C – DRX amorphe                       |
| 5461        | 250    | 3       | DRX amorphe                                      |
| 5463        | 270    | 5       | Arrêt à 265 °C – DRX amorphe                     |
| 5482        | 270    | 15      | DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5604        | 270    | 5       | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5605        | 270    | 10      | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5606        | 270    | 15      | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5607        | 270    | 20      | Pas de pastille                                  |
| 5608        | 270    | 20      | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5609        | 270    | 25      | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5622        | 280    | 5       | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5623        | 280    | 10      | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5624        | 280    | 15      | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5625        | 290    | 5       | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                 |
| 5626        | 290    | 10      | Granulo 100-250 µm – Début de cristallisation    |
| 5638 | 270 | 15 | DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                      |
|------|-----|----|---|
| 5639 | 300 | 5  | Granulo 100-250 µm – DRX cristallisé (fissuré)                        |
| 5640 | 300 | 10 | Granulo 100-250 µm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5641 | 290 | 15 | Granulo 100-250 µm – DRX amorphe                                      |
| 5673 | 290 | 15 | Granulo 100-250 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5674 | 290 | 20 | Granulo 100-250 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5712 | 280 | 5  | Granulo < 100 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>   |
| 5713 | 280 | 1  | Granulo < 100 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>   |
| 5714 | 280 | 3  | Granulo < 100 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>   |
| 5759 | 300 | 15 | Granulo 100-250 µm – Arrêt après 1min – DRX cristallisé               |
| 5760 | 300 | 15 | Granulo 100-250 µm – Arrêt après 1min – Pas de pastille               |
| 5784 | 290 | 60 | Granulo 100-250 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5792 | 290 | 30 | Granulo 100-250 µm – Arrêt après 2min – DRX cristallisé               |
| 5820 | 290 | 30 | Granulo 100-250 µm – Arrêt après 1min30 – DRX cristallisé             |
| 5821 | 290 | 30 | Granulo 100-250 µm – Arrêt après 6min – DRX cristallisé               |
| 5822 | 290 | 30 | Granulo 100-250 µm – Arrêt après 0min – DRX amorphe                   |
| 5823 | 290 | 30 | Granulo 100-250 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5826 | 290 | 25 | Granulo 100-250 μm – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5852 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5853 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5854 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5855 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5856 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5857 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5864 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5865 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5893 | 285 | 60 | Granulo 100-250 DRX cristallisé – Pour Canada                         |
| 5934 | 285 | 60 | DRX cristallisé multiple phases                                       |

**Annexe III-3.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 10N60V30T.

| Pastille nº | T (°C) | t (min) | Commentaire   |
|-------------|--------|---------|---|
| 5438        | 300    | 0       | Arrêt à 230 °C – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 5440        | 220    | 5       | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5532        | 220    | 10      | Arrêt à 220°C 0min – DRX cristallisé NaV6O15                      |
| 5579        | 220    | 0       | Arrêt à 220 °C – DRX amorphe                                      |
| 5582        | 210    | 0       | Arrêt à 210 °C – DRX amorphe                                      |
| 5757        | 220    | 10      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5758        | 220    | 15      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5782        | 220    | 10      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5783        | 220    | 15      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5790        | 220    | 30      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5791        | 220    | 60      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |
| 5827        | 230    | 60      | DRX cristallise NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>                  |

**Annexe III-4.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 5N60V35T.

| Pastille nº | T (°C) | t (min) | Commentaire   |
|-------------|--------|---------|---|
| 6261        | 250    | 15      | Fissuré   |
| 6262        | 250    | 30      | Fissuré   |
| 6263        | 250    | 15      | Fissuré   |
| 6264        | 250    | 30      | Fissuré   |
| 6269        | 240    | 15      | OK – DRX cristallisé NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> |
| 6270        | 240    | 30      | Fissuré   |
| 6272        | 250    | 30      | Fissuré   |
| 6273        | 250    | 30      | Fissuré   |

**Annexe III-5.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 20N50V30T.

| Pastille nº | T (°C) | t (min) | Commentaire   |
|-------------|--------|---------|---|
| 5439        | 350    | 0       | Arrêt à 270 °C – DRX peu cristallisé                |
| 5460        | 260    | 5       | DRX peu cristallisé                                 |
| 5580        | 225    | 0       | Arrêt à 225 °C – DRX amorphe                        |
| 5583        | 225    | 0       | Arrêt à 225 °C – DRX amorphe                        |
| 6298        | 260    | 15      | DRX massif et poudre                                |
| 6299        | 265    | 15      | DRX massif  |
| 6300        | 270    | 15      | DRX massif et poudre, peu cristallisé               |
| 6310        | 270    | 30      | DRX massif, peu cristallisé                         |
| 6311        | 270    | 45      | DRX massif, peu cristallisé                         |
| 6312        | 280    | 45      | DRX massif et poudre + cristallisé (phase inconnue) |

**Annexe III-6.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 30N30V40T.

| Pastille n° | T (°C) | t (min) | Commentaire                                 |
|-------------|--------|---------|---|
| 5462        | 280    | 5       | DRX très cristallisé NaVTeO₅                |
| 5479        | 270    | 5       | Arrêt à 0min – DRX très cristallisé NaVTeO₅ |

**Annexe III-7.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 10N30V60T.

| Pastille nº | T (°C) | t (min) Commentaire |                                 |
|-------------|--------|---------------------|---------------------------------|
| 5480        | 350    | 0                   | Arrêt à 280 °C – DRX amorphe    |
| 5484        | 270    | 5                   | Arrêt après 30sec – DRX amorphe |
| 5494        | 290    | 10                  | DRX amorphe                     |
| 5999        | 300    | 20                  | Arrêt à 290 °C – DRX amorphe    |

**Annexe III-8.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 30N10V60T.

| Pastille n° | T (°C)  | t (min) | Commentaire                      |
|-------------|---------|---------|----------------------------------|
| 5481        | 280     | 5       | Arrêt à 260 °C – DRX amorphe     |
| 5483        | 250     | 5       | Arrêt à 250 °C – DRX amorphe     |
| 5496        | 250-290 | 15      | DRX cristallisé (phase inconnue) |

**Annexe III-9.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 35N50V15T.

| Pastille nº | T (°C) | t (min) | Commentaire                       |
|-------------|--------|---------|-----------------------------------|
| 5510        | 230    | 15      | DRX cristallise NaVO <sub>3</sub> |
| 5512        | 240    | 15      | DRX cristallise NaVO <sub>3</sub> |
| 5533        | 200    | 0       | DRX cristallise NaVO <sub>3</sub> |
| 5581        | 200    | 0       | DRX cristallise NaVO <sub>3</sub> |
| 5584        | 190    | 0       | DRX cristallise NaVO <sub>3</sub> |

**Annexe III-10.** Tableau récapitulatif des essais SPS réalisés à partir de poudres de verre de composition 35N45V20T.

| Pastille n° | T (°C) | t (min) | Commentaire   |
|-------------|--------|---------|---|
| 5715        | 280    | 3       | Arrêt à 250 °C – DRX cristallisé NaVO <sub>3</sub> et NaVTeO <sub>5</sub> |
| 5716        | 250    | 5       | DRX cristallisé NaVO₃ et NaVTeO₅  |

## Annexe III-11. Données cristallographiques et affinement de la structure

| Code d'identification                   | doll095limfinal                   |                               |
|---|-----------------------------------|-------------------------------|
| Formule empirique                       | Na0,73O8Te1,27V2                  |                               |
| Masse molaire                           | 409,13                            |                               |
| Température                             | 293(2) K                          |                               |
| Longueur d'onde                         | 1,34139 Å                         |                               |
| Système cristallin                      | Monoclinique                      |                               |
| Groupe d'espace                         | P21/m                             |                               |
| Dimensions d'une unité                  | a = 6,2749(8) Å                   | $\alpha = 90^{\circ}$ .       |
|   | b = 3,5887(5) Å                   | $\beta = 103,246(6)^{\circ}.$ |
|   | c = 7,2247(8) Å                   | $\gamma = 90^{\circ}.$        |
| Volume                                  | 158,36(3) Å <sup>3</sup>          |                               |
| Z                                       | 1                                 |                               |
| Densité (calculée)                      | 4,290 Mg/m <sup>3</sup>           |                               |
| Coefficient d'absorption                | 48,573 mm <sup>-1</sup>           |                               |
| F(000)                                  | 184                               |                               |
| Taille du cristal                       | 0,02* 0,025* 0,04 mm <sup>3</sup> |                               |
| Plage thêta pour la collecte de données | 5,473 to 58,257°.                 |                               |

| Réflexions recueillies               | 377                                |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Réflections indépendantes            | 377 [R(int) = ?]                   |
| Complétude de theta = 53.594°        | 99,1 %                             |
| Méthode d'affinement                 | Full-matrix least-squares on $F^2$ |
| Données / contraintes / paramètres   | 377 / 0 / 43                       |
| Exactitude du fit sur F <sup>2</sup> | 1,825                              |
| Indices R finaux [I>2sigma(I)]       | R1 = 0,1337, wR2 = 0,3745          |
| Indices R (all data)                 | R1 = 0,1481, wR2 = 0,3955          |
| Coefficient d'extinction             | 0,012(13)                          |
| Plus grand pic de diff. et trou      | 3,913 and -2,723 e.Å <sup>-3</sup> |

Coordonnées atomiques (× 10<sup>4</sup>) et paramètres de déplacement isotrope équivalents (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) pour la phase V. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur Uij orthogonal.

|       | Х        | у        | z U(eq) τ             |
|-------|----------|----------|-----------------------|
| Te(1) | 8510(5)  | 7500     | 2927(5) 47(2) 0.64(2) |
| Na(1) | 8990(40) | 8880(80) | 3350(40) 10 0.36(8)   |
| V(1)  | 6249(5)  | 7500     | 6988(5) 32(2)         |
| O(1)  | 3420(30) | 7500     | 7570(30) 67(7)        |
| O(2)  | 7810(30) | 7500     | 9090(20) 49(5)        |
| O(3)  | 4230(30) | 7500     | 3680(30) 50(5)        |
| O(4)  | 8690(30) | 7500     | 5780(20) 49(4)        |
|       |          |          |                       |

## Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pour la phase V.

| Te(1)-Na(1)   | 0.62(3)   |
|---------------|-----------|
| Te(1)-Na(1)#1 | 0.62(3)   |
| Te(1)-O(4)    | 2.041(18) |
| Te(1)-O(1)#2  | 2.148(10) |
| Te(1)-O(1)#3  | 2.148(10) |
| Te(1)-Na(1)#4 | 3.07(3)   |
| Te(1)-Na(1)#5 | 3.07(3)   |
| Te(1)-Na(1)#6 | 3.12(3)   |
| Te(1)-Na(1)#7 | 3.12(3)   |
| Te(1)-Na(1)#8 | 3.60(3)   |
| Te(1)-Na(1)#9 | 3.60(3)   |
| Na(1)-Na(1)#1 | 0.99(6)   |

| Na(1)-O(4)    | 1.88(3)   |
|---------------|-----------|
| Na(1)-O(4)#4  | 1.94(3)   |
| Na(1)-O(1)#3  | 1.99(3)   |
| Na(1)-Na(1)#4 | 2.56(6)   |
| Na(1)-Na(1)#6 | 2.60(6)   |
| Na(1)-O(4)#9  | 2.70(3)   |
| Na(1)-O(1)#2  | 2.74(3)   |
| Na(1)-Na(1)#5 | 3.02(4)   |
| Na(1)-Na(1)#8 | 3.02(4)   |
| V(1)-O(2)     | 1.607(17) |
| V(1)-O(3)#2   | 1.865(5)  |
| V(1)-O(3)#3   | 1.865(5)  |
| V(1)-O(1)     | 1.915(16) |
| V(1)-O(4)     | 1.929(16) |
| V(1)-O(3)     | 2.433(18) |

Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 x,-y+3/2,z #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+1,-y+2,-z+1 #4 -x+2,-y+2,-z+1 #5 -x+2,y-1/2,-z+1 #6 x,-y+5/2,z #7 x,y-1,z #8 -x+2,y+1/2,-z+1 #9 -x+2,-y+1,-z+1 #10 -x+1,y-1/2,-z+1 #11 -x+1,y+1/2,-z+1

Paramètres de déplacement anisotropes (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) pour la phase V. L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme suivante :  $-2\pi^{2}$ [ h<sup>2</sup>a<sup>2</sup> $U_{11}$  + ... + 2hkab<sup>\*</sup> $U_{12}$  ]

|           | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <br>Te(1) | 56(2)           | 46(2)           | 47(3)           | 0               | 26(2)           | 0               |
| V(1)      | 28(2)           | 30(3)           | 41(3)           | 0               | 16(2)           | 0               |
| O(1)      | 44(10)          | 140(20)         | 29(9)           | 0               | 28(7)           | 0               |
| O(2)      | 67(11)          | 62(10)          | 19(9)           | 0               | 14(7)           | 0               |
| O(3)      | 44(8)           | 25(6)           | 74(13)          | 0               | 1(8)            | 0               |
| O(4)      | 37(8)           | 80(12)          | 37(10)          | 0               | 22(6)           | 0               |

**Annexe IV-1.** Courbes DSC des verres étudiés du système ternaire  $Na_2O-V_2O_5-P_2O_5$  sur massif et sur poudre, avec une granulométrie contrôlée inférieure à 63 µm.



Rémi PIOTROWSKI | Thèse de doctorat | Université de Limoges | 2025 Licence CC BY-NC-ND 4.0

Synthèse et caractérisations de verres et vitrocéramiques - Applications au domaine du stockage de l'énergie (matériaux de cathode)

Avec la demande croissante en systèmes de stockage d'énergie, l'intérêt pour les matériaux d'électrodes s'est intensifié au fil des années. Face aux préoccupations liées à une éventuelle pénurie de lithium, les batteries sodium-ion émergent comme une alternative prometteuse aux batteries lithium-ion. Cette thèse porte sur la synthèse, la cristallisation et la caractérisation de verres et vitrocéramiques issus des systèmes Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La cristallisation ainsi que la mise en forme des verres par SPS ont été étudiées en détails pour une dizaine de compositions sélectionnées. Des études de caractérisations structurales et microstructurales approfondies ont été réalisées sur les matériaux synthétisés, puis les propriétés électrochimiques des vitrocéramiques et des verres parents ont été étudiées. Dans chaque cas, la conductivité des vitrocéramiques dépasse largement celle des verres parents, atteignant parfois une amélioration allant jusqu'à cinq ordres de grandeur. Ainsi, la présence de cristaux au sein d'une matrice vitreuse exerce un impact considérable sur les propriétés de conduction du matériau. L'élaboration de vitrocéramiques a permis entre autres de cristalliser les phases NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> et Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. Celles-ci possèdent de bonnes propriétés électrochimiques, avec une conductivité mixte électronique et ionique, adéquat pour leur utilisation en tant que matériau de cathode.

## Mots-clés : verre, vitrocéramique, cathode

Synthesis and characterizations of glasses and glass-ceramics - Applications to the field of energy storage (cathode materials)

With the growing demand for energy storage systems, interest in electrode materials has intensified over the years. In response to concerns about a potential lithium shortage, sodiumion batteries are emerging as a promising alternative to lithium-ion batteries. This thesis focuses on the synthesis, crystallization, and characterization of glasses and glass-ceramics derived from the Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems. The crystallization process and shaping of the glasses via SPS were studied in detail for a selection of ten compositions. In-depth structural and microstructural characterization studies were performed on the synthesized materials, followed by the investigation of the electrochemical properties of the glass-ceramics and their parent glasses. In each case, the conductivity of the glass-ceramics significantly exceeds that of the parent glasses, with improvements of up to five orders of magnitude in some cases. Thus, the presence of crystals within a vitreous matrix has a significant impact on the material's conduction properties. The development of glass-ceramics has, among other things, allowed the crystallization of the NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> and Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> phases. These phases exhibit good electrochemical properties, with mixed electronic and ionic conductivity, making them suitable for use as cathode materials.

Keywords: glass, glass-ceramic, cathode

