

## Exercice 2

*Préambule : une recherche bibliographique implique forcément de citer les sources que vous utilisez. Par exemple, si vous utilisez une page Wikipedia, il faudra indiquer dans le devoir l'adresse url exacte de celle-ci.*

Solution solide  $V_xTi_{1-x}O_2$

La technologie actuelle des batteries à ions lithium est basée sur l'utilisation d'électrodes négatives de graphite dans les systèmes commerciaux. Un des objectifs affichés de nombreux groupes de recherche est de démontrer qu'il est possible de remplacer les ions lithium (chers à extraire, produire et recycler) par des ions sodium, ces derniers étant présents sur Terre en grandes quantités (notamment dans les mines de sels et l'eau des océans).

De nombreux matériaux sont susceptibles de remplir le rôle d'électrodes positives dans des batteries à ions sodium, mais les candidats pour les électrodes négatives sont beaucoup moins nombreux. Aujourd'hui, seul le dioxyde de titane ( $TiO_2$ , anatase) semble pouvoir jouer le rôle actuellement assuré par le graphite dans les systèmes Li-ion (le graphite ne peut pas incorporer d'ions sodium, et est donc totalement inefficace dans les systèmes Na-ion).

Une équipe tente de développer des matériaux à base de solution solide  $V_xTi_{1-x}O_2$ , de structure anatase. La présence d'ions vanadium dans la structure de  $TiO_2$  permettrait d'améliorer ses performances électrochimiques.

- 1) Après avoir effectué une recherche bibliographique, vous reporterez les paramètres de maille et les systèmes cristallins des structures du  $TiO_2$  anatase et du  $VO_2$  rutile.
- 2) Quel est le degré d'oxydation du métal de transition dans chaque oxyde précédemment cité.
- 3) Après avoir effectué une recherche bibliographique, vous reporterez les rayons ioniques (en angströms et en nanomètres) des ions vanadium, titane et oxygène pour les degrés d'oxydation et coordinences adéquats. *Rayon  $V^{4+}$  !*
- 4) Le tableau suivant regroupe, pour le premier et plus intense pic de diffraction, la position angulaire et la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour différentes compositions (le x donné est celui de la formule chimique  $V_xTi_{1-x}O_2$ ; ce n'est qu'une hypothèse à ce moment).

x	$2\theta$	FWHM
15	25.3155°	1.90815°
20	25.3545°	1.72804°
25	25.2765°	1.72592°
30	25.3545°	1.50838°
35	25.3155°	0.98902°
40	25.3545°	1.73748°

Note : la largeur à mi-hauteur instrumentale est égale à 0.13288°, et vous devrez en tenir compte dans vos calculs ultérieurs.

En utilisant les valeurs du tableau, calculez, pour chaque composition, la tailles des cristallites à partir de la formule de Scherrer.

Don  
 $N_A =$   
El  
M  
Ra

Dans le  
gale à :