



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mme BOUFTILA Nour El Hoda
Soutiendra : le Samedi 14/02/2026 à 10H00
Lieu : FSDM - Département de Géologie

Une thèse intitulée :

Élaboration et caractérisation de matériaux phosphatés pour électrodes Na-ion et électrolytes solides Li-ion

En vue d'obtenir le Doctorat

FD : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels
Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Devant le jury composé comme suit :

Nom et prénom	Etablissement	Grade	Qualité
FILALI Mohammed	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	PES	Président
BIH Lahcen	École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Meknès	PES	Rapporteur
JABER Boujemaâ	Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique, Rabat	PES	Rapporteur
MRHARRAB Lamiae	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Rapporteur
AHFIR Rachid	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Examinateur
TOUTI Rodouan	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Examinateur
CHAKIR Mohamed	Renault France / UM6P, Benguerir	Dr	Expert
ABABOU Yahya	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	PES	Invité
NAJI Mohamed	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Directeur de thèse



Résumé :

Face aux enjeux liés à la transition énergétique, les batteries sodium-ion (Na-ion) et les batteries lithium tout-solide se positionnent comme des alternatives prometteuses aux accumulateurs lithium-ion classiques. Les systèmes Na-ion bénéficient de la disponibilité abondante et du faible coût du sodium, mais leur développement reste limité par la nécessité d'améliorer les matériaux d'électrode. Dans ce contexte, les composés phosphatés, notamment ceux de type polyanionique, présentent des atouts majeurs tels qu'une bonne stabilité structurale, une sécurité thermique élevée et une capacité d'insertion favorable des ions sodium. Parallèlement, les électrolytes solides inorganiques pour batteries lithium-ion, en particulier les matériaux de structure NASICON, offrent des perspectives intéressantes grâce à leur robustesse cristalline et leurs propriétés de conduction ionique, ouvrant la voie au développement de systèmes plus sûrs et plus compacts.

Dans ce cadre, cette thèse s'est consacrée à la conception et à l'optimisation de matériaux phosphatés pour ces deux technologies. La première partie a porté sur le développement de matériaux de type Alluaudite destinés aux électrodes positives des batteries Na-ion, en particulier la série $\text{Na}_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$). L'étude a permis de mettre en évidence l'influence combinée de la structure cristalline, de la morphologie et de la composition chimique sur la diffusion des ions Na^+ et la stabilité électrochimique. Par ailleurs, l'optimisation du slurry cathodique et de l'électrolyte liquide a contribué à limiter les phénomènes de dégradation, bien que la faible conductivité électronique et ionique demeure un facteur limitant.

La seconde partie a été consacrée aux électrolytes solides pour batteries Li-ion, avec l'exploration de plusieurs stratégies de substitution dans la famille des matériaux NASICON. Une substitution partielle de Li^+ par des cations divalents (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) dans la composition $\text{M}^{\text{II}}_{0.2}\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ a mis en évidence une diminution de la conductivité ionique liée à la réduction de la concentration en porteurs mobiles et à des modifications défavorables de la structure cristalline. En revanche, des approches de co-substitution multiélémentaire, telles que $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Sr}_x\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$, ont permis d'obtenir des conductivités ioniques nettement améliorées, attribuées à l'introduction de désordres structuraux favorisant la mobilité ionique. Enfin, la série $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$; $y = 0.1$; 0.15 ; 0.2), combinant la co-substitution $\text{Fe}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ et le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), a conduit à des performances remarquables avec des conductivités atteignant $8.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ à température ambiante.

Ces travaux soulignent le potentiel des matériaux phosphatés pour le développement de batteries Na-ion et d'électrolytes solides Li-ion, tout en mettant en évidence l'importance d'un contrôle rigoureux de la composition et de la microstructure afin d'optimiser les performances, ainsi que la valorisation des ressources naturelles locales telles que le phosphate.

Mots-clés : Batteries sodium-ion (Na-ion), Batteries Lithium-ion tout-solide, Matériaux phosphatés, Composés polyanioniques, Matériaux Alluaudite, Électrodes positives, Électrolytes solides, Matériaux NASICON, Conduction ionique, Substitution, Performances électrochimiques.



Development and Characterization of Phosphate-Based Materials for Na-Ion Battery Electrodes and Li-Ion Solid Electrolytes

Abstract:

In response to the challenges of the energy transition, sodium-ion (Na-ion) batteries and all-solid-state lithium-ion (Li-ion) batteries are emerging as promising alternatives to conventional lithium-ion technologies. Na-ion systems benefit from the abundant availability and low cost of sodium; however, their development remains limited by the need to improve electrode materials. In this context, phosphate-based compounds, particularly those with polyanionic structures, offer significant advantages, including excellent structural stability, enhanced thermal safety, and favorable sodium-ion insertion properties. Similarly, inorganic solid electrolytes for Li-ion batteries, especially NASICON-type materials, present promising prospects thanks to their robust crystal structure and favorable ionic conductivity, paving the way for the development of safer and more compact energy storage systems.

This doctoral work focused on the design and optimization of phosphate materials for these two technologies. The first part concerned the development of Alluaudite-type materials as positive electrodes for Na-ion batteries, particularly the $\text{Na}_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ series ($0 \leq x \leq 2$). The study revealed the combined influence of crystal structure, morphology, and chemical composition on sodium-ion diffusion and electrochemical stability. Additionally, optimization of the cathode slurry and liquid electrolyte contributed to mitigating degradation phenomena, although limited electronic and ionic conductivity remains a performance bottleneck.

The second part of this work was dedicated to solid electrolytes for Li-ion batteries, exploring various substitution strategies within the NASICON family. Partial substitution of Li^+ by divalent cations (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) in $\text{M}^{\text{II}}_{0.2}\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ revealed a decrease in ionic conductivity, attributed to a reduction in mobile charge carriers and unfavorable structural distortions. Conversely, more complex multi-element co-substitution approaches, such as $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Fe}_z\text{Al}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$, significantly improved ionic conductivity, mainly due to the introduction of structural disorder that facilitates ion transport. Finally, the $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ series ($x = 0.3$; $y = 0.1, 0.15, 0.2$), combining $\text{Fe}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ co-substitution with Spark Plasma Sintering (SPS), delivered remarkable performances, with ionic conductivity reaching $8.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at room temperature.

These results confirm the potential of phosphate-based materials for Na-ion battery electrodes and Li-ion solid electrolytes. They also highlight the critical role of precise control over chemical composition and microstructure to optimize performance, while promoting the strategic use of abundant local resources such as phosphate.

Keywords: Sodium-ion batteries (Na-ion), All-solid-state lithium-ion batteries, Phosphate-based materials, Polyanionic compounds, Alluaudite materials, Positive electrodes, Solid electrolytes, NASICON materials, Ionic conductivity, Substitution, Electrochemical performance.