

Structure et mobilité ionique dans les matériaux d'électrolytes solides
pour batteries tout-solide :
Cas du grenat $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ et des Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 Techniques Expérimentales	7
I. Analyse structurale	11
II. Etude de la dynamique des ions dans les matériaux d'électrolytes solides	25
Chapitre 2 Etude des Grenats LLAZO	47
I. Les conducteurs ioniques de type grenat : état de l'art	51
II. Synthèse par voie solide-solide des poudres de grenats $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopés Al^{3+}	59
III. Frittage par Spark Plasma Sintering et LLAZO et conductivité ionique	71
IV. Impact du traitement SPS sur la structure de LLAZO	81
V. Comparaison par RMN statique de la dynamique microscopique des ions Li^+ dans les poudres et les pastilles SPS de LLAZO	95
VI. Conclusions du chapitre	105
Chapitre 3 Etude des Nasicons Li/Mg	107
I. Les électrolytes solides de type Nasicon : état de l'art	111
II. Synthèse des Nasicons Li/Mg	123
III. Etude structurale des poudres de Nasicon en fonction du taux de Mg^{2+}	147
IV. Impact du frittage par SPS sur les structures Nasicon	181
V. Etude de la conductivité ionique de pastilles SPS de Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ en fonction du taux de Mg^{2+}	193
VI. Conclusions du chapitre	201
Conclusion générale et perspectives	205
Résumé/ Abstract	

Introduction générale

Contexte

La problématique de l'énergie est un enjeu majeur de notre époque, aussi bien sur le plan géopolitique et environnemental que de santé publique. En effet, la consommation en énergie n'a cessé d'augmenter dans un monde où les nouvelles technologies connaissent un essor fulgurant et occupent de plus en plus le quotidien des gens, et où tout doit aller vite et être accessible. Tous ces comportements alimentent une industrie elle aussi très énergivore, et l'on peut aussi mentionner les transports qui représentent une grande part de la consommation mondiale en énergie. Cependant comme tout le monde le sait, les ressources de la Terre s'épuisent, et les énergies fossiles comme le charbon et le pétrole sont limitées et sont donc souvent la source de conflits dans le monde, sans parler des conséquences irréversibles de leur exploitation sur l'écosystème local et sur les populations qui y sont installées et dont les intérêts passent souvent après ceux des grandes industries pétrolières ou minières. En outre, la pollution engendrée par l'utilisation des énergies fossiles n'est pas seulement un problème pour la biodiversité et la préservation des richesses de la planète, c'est aussi un enjeu de santé publique. On peut citer par exemple le nombre d'asthmatiques qui augmente dans les grandes villes, entre autres maladies liées à la pollution.

Par conséquent, la transition vers un monde sans pétrole motive les constructeurs automobiles à mettre au point des véhicules fonctionnant avec d'autres sources d'énergie, comme l'hydrogène ou les batteries intégrées (véhicules électriques). De plus, pour accompagner le développement des énergies renouvelables, sources d'énergies intermittentes, des solutions de stockage de l'énergie doivent également être proposées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le développement des batteries, aussi bien pour fournir en énergie les technologies portables et les véhicules électriques que comme solution de stockage stationnaire. Pour répondre aux problématiques liées à l'énergie citées plus haut, les batteries doivent pouvoir proposer des performances élevées en termes de densités d'énergie et de puissance, tout en garantissant la sécurité des dispositifs et en ayant un coût et un impact environnemental limités. C'est ce défi que tente de relever les chercheurs.

En termes de performances, les technologies au lithium sont à ce jour les mieux placées et dominent complètement le marché des nouvelles technologies. Cependant les composés utilisés restent très toxiques, notamment les solvants organiques de l'électrolyte liquide qui sont également très inflammables ce qui pose des problèmes en terme de sécurité. Le développement des batteries tout solide est prometteur dans ce sens puisque la toxicité et l'inflammabilité des matériaux d'électrolytes solides développés sont limitées [1]. En revanche, il reste à augmenter les performances de ces matériaux pour pouvoir faire concurrence aux batteries conventionnelles, en améliorant leur conductivité ionique et en résolvant les problèmes liés aux interfaces solides entre les matériaux d'électrode et d'électrolyte qui impactent beaucoup les performances et la durée de vie de la batterie.

Par ailleurs, le lithium est une ressource rare et très géolocalisée (Chili, Chine, Australie, Argentine pour les plus gros producteurs). Ainsi, d'autres technologies de batteries sont en cours de développement, comme les batteries sodium-ion ou magnésium-ion [2]. Bien que son potentiel soit

un peu plus élevé que celui du lithium métal (Mg : -2,37 V vs ENH ; Li : -3,04 V vs ENH), le magnésium métal possède en effet une capacité volumique plus élevée que celle du lithium métal (Mg : 3833 mAh.cm⁻³ ; Li : 2046 mAh.cm⁻³) et une capacité massique relativement élevée (Mg : 2205 mAh.g⁻¹ ; Li : 3862 mAh.g⁻¹), il est plus abondant sur la croûte terrestre et moins cher. Des batteries « hybrides » dans lesquelles les deux ions Li⁺ et Mg²⁺ participent aux réactions électrochimiques sont également en cours de développement et donnent des résultats prometteurs [3], [4], [5].

Rappel sur les accumulateurs électrochimiques

Un accumulateur électrochimique est composé de deux électrodes, une positive et une négative, séparées par un milieu diélectrique, isolant électronique mais conducteur ionique, appelé électrolyte.

Dans un accumulateur électrochimique, l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte est convertie de façon réversible en énergie électrique.

En décharge (fonctionnement en générateur), une oxydation se déroule à l'électrode négative et une réduction à l'électrode positive (réactions spontanées). En charge (fonctionnement en récepteur) c'est à l'électrode positive que se déroule l'oxydation et à l'électrode négative la réduction (réactions non spontanées). Les électrons participant aux réactions électrochimiques en jeu circulent dans le circuit extérieur auquel est connecté l'accumulateur électrochimique en circuit fermé, ce qui génère un courant électrique.

La tension aux bornes de la cellule dépend des matériaux d'électrode utilisés (potentiels électrochimiques standards). Cependant elle est diminuée par la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte ($-R \cdot I$). Or l'énergie (E) et la puissance (P) délivrées par la pile sont toutes deux proportionnelles à la tension (U) aux bornes de la batterie en première approximation : $E = U \cdot Q$ et $P = U \cdot I$, avec Q la capacité spécifique (en A.h) et I le courant délivré. La résistance de l'électrolyte doit donc être minimisée pour limiter son impact sur les performances de la batterie. Elle est par définition inversement proportionnelle à la conductivité σ du matériau : $R_{el} = (1/\sigma) \cdot (e/S)$, avec e l'épaisseur d'électrolyte et S la surface des électrodes.

La **Figure 1** ci-dessous résume les réactions en décharge à chaque électrode dans le cas très connu de la batterie lithium-ion à anode en graphite en guise d'exemple. Les réactions inverses ont lieu en charge.

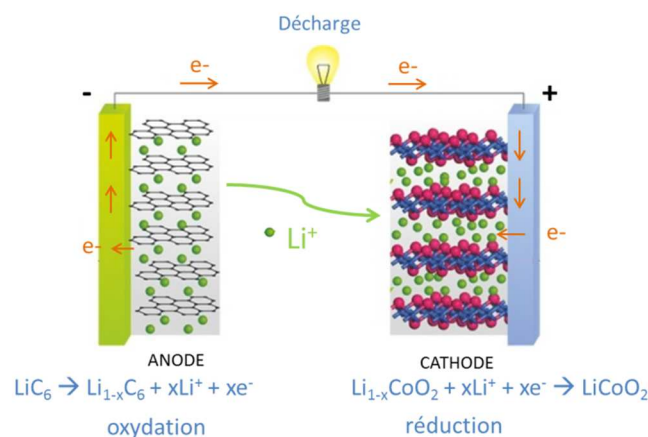


Figure 1 : Schéma de principe d'un accumulateur électrochimique lithium-ion (en décharge).

Les batteries tout-solide

On parle de batteries tout-solide pour faire référence aux accumulateurs électrochimiques utilisant un matériau solide comme électrolyte à la place d'un liquide : il peut s'agir de matériaux de type polymère ou de matériaux inorganiques (cristallins ou vitreux).

Les électrolytes liquides communément utilisés dans les batteries lithium-ion conventionnelles sont constitués de sels de lithium et de solvants organiques très inflammables, ce qui pose des problèmes en termes de sécurité. De plus la réactivité des espèces entraîne la formation de produits de dégradation à la surface de l'électrode qui forment une couche appelée SEI (solid electrolyte interface). Celle-ci est plus ou moins perméable aux ions et sa formation consomme une partie de la capacité spécifique de la cellule électrochimique, ce qui est néfaste pour les performances de la batterie. De plus les électrolytes liquides sont souvent peu stables thermiquement et à l'air, et imposent un conditionnement particulier des batteries.

Tous ces inconvénients peuvent être évités dans le cas d'électrolytes solides inorganiques. Cependant leur principal inconvénient reste leur faible conductivité ionique comparée aux liquides (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur plus faible) et la complexité à réaliser des interfaces solide-solide garantissant une bonne percolation ionique et électronique, ce qui ralentit la généralisation de leur utilisation dans les dispositifs commercialisés, bien qu'ils soient déjà employés dans les microbatteries (Lipon [1]) [2].

Les découvertes de solides présentant une conductivité ionique élevée datent du milieu du XX^{ème} siècle, avec α -AgI et RbAg₄I₅ (0.21 S.cm^{-1} à température ambiante) [8], puis Li₃N [9] et LiI [10] ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sim 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, respectivement) qui fut utilisé dans la commercialisation de pacemakers cardiaques.

Depuis, de nombreuses familles de matériaux ont été explorées, parmi lesquelles les perovskites, les Lisicon, les thio-Lisicons, les Nasicons, les grenats, les argyrodites et les vitro-céramiques de type Li-P-S [11]–[13]. Les conductivités ioniques de ces différentes familles et leurs évolutions avec la température sont illustrées à la **Figure 2** ci-dessous.

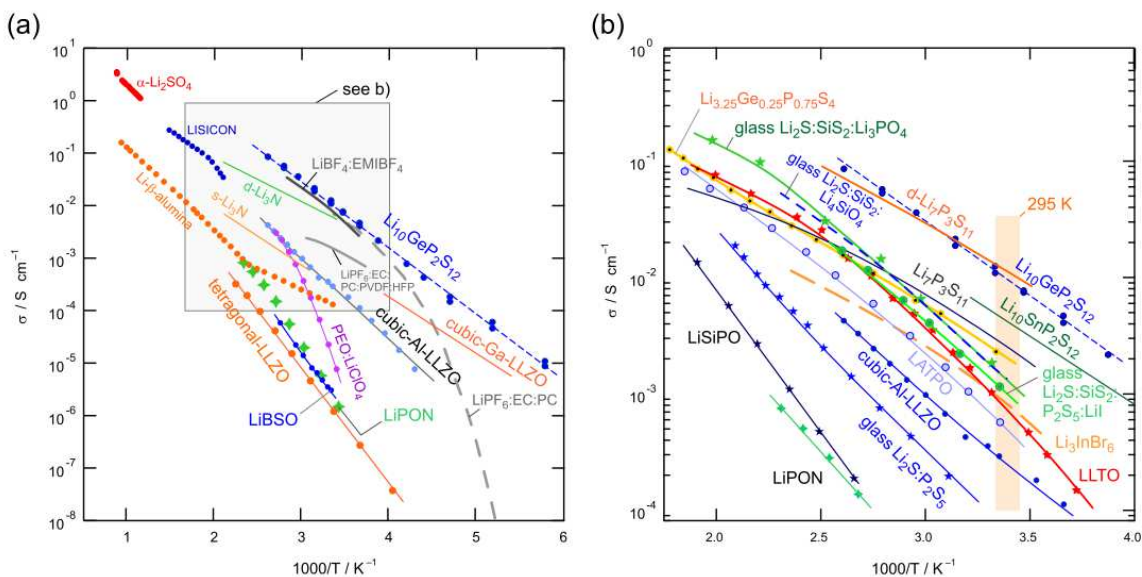


Figure 2 : Conductivité ionique de quelques familles de matériaux d'électrolytes solides inorganiques (quelques électrolytes liquides organiques sont donnés à titre de comparaison), d'après [14].

Description de l'étude

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'examiner des aspects fondamentaux liés à la conductivité ionique des électrolytes solides inorganiques non couverts à ce jour, et ce pour tenter d'apporter une meilleure compréhension des effets de structure qui peuvent impacter les propriétés de conduction ionique des matériaux d'électrolytes solides inorganiques. Nous avons ainsi appliqué cette démarche à deux familles reconnues de matériaux cristallins conducteurs d'ions, les grenats et les Nasicon, matériaux pour lesquels les synthèses ont dû être optimisées pour l'obtention de poudres contenant le polymorphe recherché.

Dans la première étude, les matériaux étudiés de type grenat sont des composés de formule $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopés Al^{3+} afin de stabiliser une phase cubique plus conductrice. L'effet positif du dopage par Al^{3+} sur la conductivité ionique est bien connu et il a été montré que cet ion s'insère dans les sites occupés par le lithium dans la maille cristalline. Cependant le lien entre les taux d'occupation respectifs des ions Li^+ et Al^{3+} dans les sites et la mobilité du lithium dans la structure de type grenat n'a pas encore été établi et nous avons souhaité apporter une compréhension plus fine sur ce point. Au fil de l'étude, nous avons en outre été amenés à nous concentrer sur l'effet du traitement de frittage des poudres utilisé, dit Spark Plasma Sintering (SPS), et son impact sur la mobilité des ions lithium dans le matériau.

La deuxième étude portant sur des matériaux de la famille des Nasicon est quant à elle totalement exploratoire, puisque nous avons voulu étudier l'effet d'une substitution des atomes de Li par des atomes de Mg dans le composé $\text{Li}_{1.15}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$, substitution qui n'avait pas encore été référencée dans la littérature à notre connaissance.

Dans ce travail de thèse, les effets de deux modes de modification structurale sur la mobilité des ions dans des matériaux d'électrolytes solides ont ainsi été analysés : l'effet d'un traitement de mise en forme particulier, le frittage SPS, dans le cas des grenats, et l'influence de la composition chimique dans le cas des Nasicon, avec la substitution de Li^+ par Mg^{2+} dans le matériau.

Dans une première partie nous présentons les principales techniques expérimentales utilisées dans la thèse, à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la RMN du solide.

La seconde partie porte essentiellement sur l'étude de l'effet du frittage par SPS sur la mobilité des ions dans les grenats de type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopés Al^{3+} . Les propriétés des poudres mères et des pastilles frittées par SPS sont passées en revue et comparées.

La troisième partie est consacrée à l'exploration de l'influence de la substitution des Li^+ par Mg^{2+} dans les Nasicon de formule $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$ sur la structure formée et sur la conductivité ionique résultante. Nous y comparons six taux de substitution différents, du composé avec 100% de Li au composé avec 100% de Mg.

Enfin, dans la conclusion générale nous reprenons les principaux résultats de cette thèse et nous proposons des perspectives pour approfondir les deux études menées.

Références

- [1] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu, "Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries," vol. 389, no. February, pp. 198–213, 2018.
- [2] P. Saha, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, and P. N. Kumta, "Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 1–86, 2014.
- [3] Y. Cheng *et al.*, "Rechargeable Mg-Li hybrid batteries: Status and challenges," *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 20, pp. 3125–3141, 2016.
- [4] S. Su, Y. NuLi, Z. Huang, Q. Miao, J. Yang, and J. Wang, "A High-Performance Rechargeable Mg²⁺/Li-Hybrid Battery Using One-Dimensional Mesoporous TiO₂(B) Nanoflakes as the Cathode," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 11, pp. 7111–7117, 2016.
- [5] H. R. Yao, Y. You, Y. X. Yin, L. J. Wan, and Y. G. Guo, "Rechargeable dual-metal-ion batteries for advanced energy storage," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 14, pp. 9326–9333, 2016.
- [6] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. Yu, "Rechargeable thin-film lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 70–71, pp. 619–628, May 1994.
- [7] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, "Thin-film lithium and lithium-ion batteries," vol. 135, no. 2000, pp. 33–45, 2008.
- [8] B. Owens and G. Argue, "High-Conductivity Solid Electrolytes : MAg₄I₅," *Science (80-.)*, vol. 157, no. 2, pp. 308–310, 1967.
- [9] U. Alpen, "Li₃N : A Promising Li Ionic Conductor," *J. Solid State Chem.*, vol. 29, no. 2, 1979.
- [10] A. A. Schneider, D. E. Harney, and M. J. Harney, "The lithium-iodine cell for medical and commercial applications," *J. Power Sources*, vol. 5, no. 1, pp. 15–23, 1980.
- [11] K. Takada, "Progress and prospective of solid-state lithium batteries," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 759–770, 2013.
- [12] J. C. Bachman *et al.*, "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction," *Chemical Reviews*. 2016.
- [13] C. Cao, Z. Li, X. Wang, X. Zhao, and W. Han, "Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries," vol. 2, no. June, pp. 1–10, 2014.
- [14] M. Uitz, V. Epp, P. Bottke, and M. Wilkening, "Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries: Probing jump rates and activation energies through time-domain Li NMR," *J. Electroceramics*, vol. 38, no. 2–4, pp. 142–156, 2017.

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Analyse structurale	11
I.1. Diffraction des rayons X	11
I.1.1. Interactions des rayons X avec la matière	11
I.1.2. Appareillage utilisé et conditions des mesures	12
I.1.3. Diffractogramme de poudres	13
I.1.4. Méthodologie des affinements	15
I.2. Résonance Magnétique Nucléaire du Solide	19
I.2.1. Principes de base de la Résonance Magnétique Nucléaire	19
I.2.2. Analyse structurale avec la RMN en rotation à l'angle magique ou Magic Angle Spining (MAS)	23
II. Etude de la dynamique des ions dans les matériaux d'électrolytes solides	25
II.1. Spectroscopie d'impédance Electrochimique	25
II.1.1. Principes de base de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	25
II.1.2. Modèles de circuit équivalent	28
II.1.3. Détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation à partir des mesures d'impédance	33
II.1.4. Considérations expérimentales pour les mesures d'impédance	35
II.2. Etude de la dynamique par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du Solide	38
II.2.1. Suivi de la largeur de raie à mi-hauteur des spectres RMN statique de ^7Li avec la température	38
II.2.2. Evolution des constantes de relaxation avec la température	39
II.2.3. Courbe d'Arrhenius de la fréquence de saut des ions lithium	44

I. Analyse structurale

I.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation très largement utilisée en chimie du solide pour l'identification et la résolution de la structure des phases en présence dans un échantillon polycristallin de type poudre ou massif, qui utilise les propriétés de diffusion des rayons X de la matière¹.

I.1.1. Interactions des rayons X avec la matière

Les interactions des rayons X avec la matière sont de différentes natures :

- **l'effet photoélectrique**, qui est l'effet prépondérant, résulte du choc entre un photon X incident et un électron d'une couche électronique peu profonde d'un atome qui est alors éjecté (photoélectron). La lacune résultante est par la suite comblée par un électron venant d'une couche inférieure qui passe donc dans un état excité. Le retour à l'état fondamental correspond au phénomène de fluorescence.
- **la diffusion incohérente de Compton**, résultant du choc de photons X et d'électrons des atomes avec perte d'énergie et déviation de la trajectoire des photons incident. Cette diffusion ne provoque pas de diffraction mais une augmentation du bruit de fond.
- **l'interaction élastique ou diffusion cohérente (diffusion Thomson)**, entre les photons X et les électrons des atomes, sans échange d'énergie, qui est à l'origine de la diffraction des rayons X par la matière dans les cas où elle donne lieu à des phénomènes d'interférences.

L'absorption est proportionnelle au numéro atomique de l'élément considéré. Les atomes dans un échantillon se comportent comme des centres de diffusion, et dans le cas de la diffusion cohérente, la valeur de l'amplitude diffusée par l'atome s'exprime par une fonction **f** appelée le **facteur de diffusion atomique**, qui dépend de $\sin(\theta)/\lambda$. Ce facteur représente la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome considéré, et plus le numéro atomique de l'atome est élevé plus celui-ci sera important.

La relation de Bragg définit la condition pour qu'il y ait **interférence constructive** des ondes diffusées par un plan d'atomes parallèle au plan réticulaire (hkl) qui contient les nœuds du réseau :

$$2d_{hkl} \sin \theta = p\lambda$$

Avec θ angle entre le rayon diffusé par le plan (hkl) et le rayon incident, λ la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires de la famille (hkl) et p (nombre entier) l'ordre d'interférence ([Figure 1](#)).

¹ Les explications théoriques données dans cette partie sont issues en grande majorité de la lecture du cours « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres » de Pierre Graveriau (ICMCB- CNRS, 2012), ainsi que du cours de Pierre Bordet, « Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total », Laboratoire de cristallographie (CNRS), 2002.

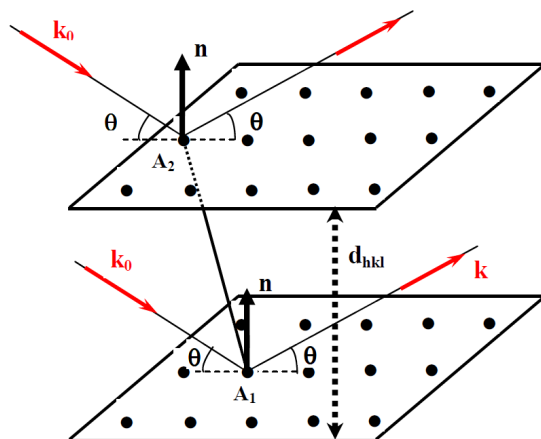


Figure 1 : Diffraction des rayons X sur les plans (hkl).²

I.1.2. Appareillage utilisé et conditions des mesures

Analyses de routine

Afin d'optimiser les protocoles de synthèse des échantillons, les diffractogrammes réalisés aux différentes étapes de recuit des poudres ont été acquis avec un **diffractomètre à anode de molybdène (Mo K_{α} $\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$)** en configuration **Debye-Scherrer**, qui était facilement accessible au sein du laboratoire LAPA (NIMBE). L'autre avantage de cet appareil est que le porte-échantillon ne nécessite pas une quantité de matière importante pour les analyses ce qui permet de limiter la production de matière pour les essais d'optimisation des recuits par exemple. En effet il s'agit d'un montage en transmission pour lequel la poudre est déposée entre deux feuilles de scotch Kapton dans un petit trou de 2 mm de diamètre environ.

Analyses pour l'affinement de structure

Un diffractomètre D8 Advance de **type Bragg-Brentano à anode de cuivre (Cu $K_{\alpha 1,2}$ $\lambda_{\text{moy}} = 1.5418 \text{ \AA}$)** avec un détecteur linéaire type LynXeye_XE-T et des fentes Sollers, qui se trouve à la plateforme Matériaux de l'Université de Paris-Sud, a été utilisé pour réaliser les affinements de structure des échantillons, en raison de la meilleure résolution obtenue contrairement au diffractomètre à anode de molybdène cité plus haut. Cela était particulièrement nécessaire pour l'étude des matériaux de type Nasicon car les polymorphes formés présentent des pics très proches en 2θ et donc difficilement séparables.

La poudre était déposée dans un porte-échantillon creux en plexiglass et la surface était précautionneusement ajustée pour être la plus horizontale possible (disque de poudre de diamètre 1 cm environ). Les acquisitions duraient une dizaine d'heure.

Analyses en température in situ

Afin d'étudier l'évolution des phases en présence avec la température, des mesures de diffraction de rayons X **in situ en température** ont été menées sur certains échantillons avec un **diffractomètre à anode de cuivre (Cu $K_{\alpha 1,2}$ $\lambda_{\text{moy}} = 1.5418 \text{ \AA}$)** équipé d'une chambre haute température permettant de travailler jusqu'à **1200°C** à l'IRCER (Limoges).

² « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres » de Pierre Gravereau (ICMCB-CNRS, 2012).

Par la suite, nous avons eu accès à un autre **diffractomètre à anode de cuivre (Cu K α 1,2 $\lambda_{\text{moy}}=1.5418\text{\AA}$) D8** (cité plus haut) permettant de réaliser des mesures en température *in situ* jusqu'à **600 C**   l'aide d'une chambre haute température Anton Paar à l'Université de Paris-Sud.

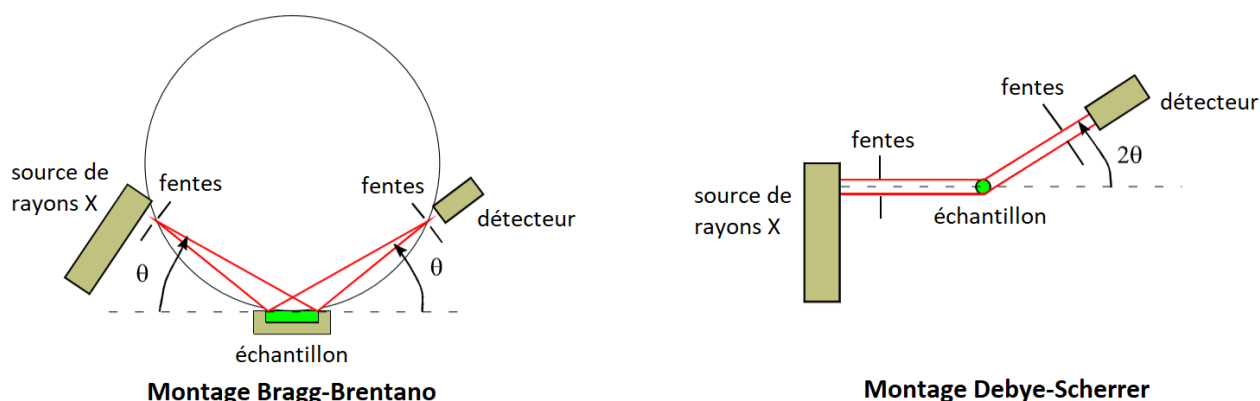


Figure 2 : Géométrie des diffractomètres de poudres (Bragg-Brentano et Debye-Scherrer).³

I.1.3. Diffractogramme de poudres

Dans un diffractogramme, la position, la forme et l'intensité des raies de diffraction dépendent d'un certain nombre de paramètres liés à l'échantillon mais aussi à l'appareillage.

Lorsque la condition définie par la **loi de Bragg** citée plus haut est vérifiée pour un plan (hkl) donné, on observe sur le diffractogramme une raie aux angles $2\theta_{hkl}$, dont l'intensité est proportionnelle à $|F_{hkl}|^2$, le carré du module du **facteur de structure**. Ce dernier dépend de la nature chimique des atomes présents dans la maille ainsi que de leurs positions respectives, selon l'expression :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{j=n} N_j f_j \times e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \times e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Où N_j est le nombre d'atomes de type j de la maille, x_j , y_j et z_j sont les coordonnées réduites de l'atome j et f_j le facteur de diffusion atomique correspondant. On note i le nombre complexe imaginaire tel que $i^2 = -1$. B_j est le coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j qui augmente avec la température. On utilise parfois le paramètre d'agitation thermique U_j et les deux coefficients sont homogènes au carré de l'amplitude de vibration de l'atome j (r_j^2):

$$B_j = 8\pi^2 \langle r_j^2 \rangle = 8\pi^2 U_j$$

En outre, en fonction du mode de réseau de Bravais et des symétries de la structure cristalline, il existe des conditions sur les indices de Miller des plans réticulaires (hkl), qui conduisent à des **extinctions systématiques** de certaines raies.

En analysant la **position des raies** pour une longueur d'onde donnée on peut donc extraire les d_{hkl} correspondants d'après la loi de Bragg, le mode de réseau de Bravais et le groupe d'espace grâce aux

³ Cours de Pierre Bordet, « Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total », Laboratoire de cristallographie (CNRS), 2002.

extinctions de raies et enfin la valeur des paramètres de maille de chaque phase qui sont liés à d_{hkl} . Cependant les raies peuvent être déplacées par rapport aux positions théoriques si le zéro du cercle goniométrique a été mal réglé ou si l'échantillon plan est décentré par rapport à l'axe du diffractomètre, et il faut alors appliquer un terme correctif lors de l'affinement.

La forme des raies dépend de la distribution de la longueur d'onde, des conditions instrumentales (optique, monochromateur...) et de la nature de l'échantillon (taille des grains et microcontraintes principalement).

La largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une raie s'exprime selon : $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$

Avec U, V et W des paramètres de profil à affiner (dans le logiciel d'affinement Jana2006 ce sont les paramètres GU, GV et GW dont les valeurs sont multipliées par un facteur 1000 qui sont utilisés).

Les fonctions de forme de raie les plus couramment utilisées sont des fonctions de type gaussienne, lorentzienne ou pseudo-Voigt. Cette dernière consiste en une combinaison linéaire entre une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne et s'exprime selon l'expression :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G, \text{ avec } \eta \text{ un paramètre affiné dit facteur de mélange.}$$

Il est également possible de corriger l'asymétrie des raies, observée surtout aux bas angles, par certains termes correctifs, tels que ceux introduit par Berar et Baldinozzi (cas d'asymétrie modérée). Pour les fortes asymétries des raies, le modèle par divergence axiale⁴ est souvent utilisé.

Enfin, **l'intensité des raies** de diffraction dépend à la fois de la géométrie de l'appareil, de la préparation de l'échantillon, des coefficients d'absorption et des paramètres structuraux des phases en présence et de leurs proportions relatives. L'intensité diffractée par les plans (hkl) peut s'exprimer de façon simplifiée selon :

$$I_k = K_0 \times L_k \times P_k \times T_k \times Ts_k \times m_k \times Pr_k \times |F_k|^2$$

Avec :

- $k \equiv (h \ k \ l)$, indices de Miller de la $k^{\text{ème}}$ réflexion de Bragg,
- K_0 un facteur d'échelle commun à toutes les raies du diffractogramme,
- L_k le facteur de Lorentz qui dépend de la géométrie du montage,
- P_k le facteur de polarisation,
- T_k le facteur de transmission qui dépend du coefficient d'absorption linéaire du composé,
- Ts_k le facteur de simulation de la microabsorption de rugosité de surface (la rugosité de surface de l'échantillon plan peut provoquer une atténuation de l'intensité diffractée aux petits angles),
- m_k le facteur de multiplicité (dépend de la classe de Laue),
- Pr_k le coefficient de simulation des orientations préférentielles (quand elles existent : on souligne ici l'importance de la préparation de l'échantillon pour les limiter),
- $|F_k|$ le module du facteur de structure.

⁴ Finger, Cox and Jephcoat, J.Appl.Cryst. (1994) 27, 892-900.

Afin d'extraire les paramètres structuraux d'un diffractogramme, il est donc nécessaire de prendre en compte les divers paramètres cités plus haut. Pour cela on réalise tout d'abord un **affinement de profil** qui ne prend pas en compte les paramètres atomiques, mais qui permet dans un premier temps de vérifier le groupe d'espace et d'extraire les paramètres de maille, et également d'affiner les paramètres de forme de raie.

Une fois qu'un affinement de profil correct a été obtenu, on peut passer à l'étape d'**affinement de structure** qui permet d'affiner les paramètres atomiques (positions atomiques, paramètre d'agitation thermique, taux d'occupation). La méthode la plus couramment utilisée pour ce type d'affinement est la méthode dite de Rietveld.

La méthodologie utilisée pour les affinements est décrite ci-dessous.

I.1.4. Méthodologie des affinements

Affinement de profil

Les affinements de profil des diffractogrammes acquis avec un diffractomètre à **anode de cuivre (Cu K $\alpha_{1,2}$)** décrit plus haut ont été réalisés avec le **logiciel d'affinement Jana2006**.

Nous avons utilisé la méthode **Lebail** pour l'affinement du profil. Il s'agit d'une méthode d'affinement par moindres carrés qui consiste à minimiser par itérations une fonction de coût définie par la somme des carrées des écarts entre les intensités calculées et les intensités observées, en partant d'un modèle approché. Dans ce type d'affinement les intensités sont ajustées mais ne sont pas contraintes par les paramètres atomiques.

On doit tout d'abord sélectionner une fonction de profil (gaussienne, lorentzienne, pseudo-Voigt par exemple). Puis à chaque étape, avant de lancer l'affinement, un certain nombre de paramètres sont autorisés à être affinés, et l'on choisit le nombre de cycles ainsi que la valeur du paramètre d'amortissement « damping factor » qui détermine la largeur des bornes autorisées pour les valeurs des paramètres à affiner. Plus un paramètre à affiner est sensible (risque de divergence) et plus on diminue la valeur du damping factor pour éviter que la solution ne diverge.

Pour suivre l'évolution des affinements, il existe plusieurs **facteurs d'accord entre le profil observé et calculé** qui doivent être minimisés :

- Résidu de profil non pondéré (R-profile):

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} \cdot 100$$

Avec « i » le numéro du pas de mesure, $y_i(obs)$ le nombre de coups observé au pas « i », et $y_i(calc)$ le nombre de coups calculé au pas « i ».

- Résidu de profil pondéré (R-weighted profile):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \cdot 100$$

Avec le poids associé à l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure noté $w_i = 1/\sigma_i^2$ avec σ_i l'écart-type sur y_i .

- Chi carré réduit χ^2 (goodness of fit):

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Avec

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \cdot 100$$

Où N est le nombre de points de mesure, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Nous avons ici modélisé le profil par une fonction type pseudo-Voigt qui est la somme d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne ayant la même position et la même aire.

Les paramètres ont été affinés dans cet ordre :

1. Background (polynômes de Legendre avec ~10-20 paramètres) + Shift (zéro).
2. Pour chacune des phases, en commençant par la phase majoritaire (10 ou 20 cycles, damping factor = 1), et les autres phases étant fixées, affinements successifs de:
 - a. Paramètres de maille
 - b. GW (>0) : valeur approchée du carré de la largeur à mi-hauteur moyenne (à un facteur 1000 près, cf. plus haut)
 - c. GU (>0)
 - d. GV (<0)
 - e. LY : dépend des microcontraintes
 - f. LX : dépend de la taille de grains (Plus la taille des grains est faible et plus ce paramètre aura une influence sur la largeur de raie (notamment pour les grains nanométriques). Si l'influence de la taille des grains sur le profil est supposée faible, on fixe LX à zéro.)
3. On relâche les paramètres de maille de toutes les phases ensemble (>20 cycles, « damping factor » <0.8).
4. On relâche progressivement les paramètres de profil (GW, GU, GV) de toutes les phases (>20 cycles, « damping factor » <0.8).
5. Si besoin, on affine les paramètres d'asymétrie des raies (>50 cycles, « damping factor » <0.5).
6. Si besoin, on peut déclarer des orientations préférentielles (non considéré dans notre cas).

7. Lorsque les paramètres de toutes les phases en présence ont été affinés, on lance un affinement général de tous les paramètres avec un nombre de cycles élevé (>100) et un damping factor faible (<0.3) pour vérifier la stabilité de la solution.

Affinement de structure

L'affinement de structure à partir des diffractogrammes sur poudre a été réalisé en utilisant la méthode **Rietveld** suite à l'affinement de profil décrit précédemment. Cette méthode utilise également une technique de minimisation de type moindres carrés. Cependant dans cette méthode les intensités sont cette fois ajustées en prenant en compte leur dépendance aux paramètres structuraux (maille, positions atomiques, paramètre d'agitation thermique, taux d'occupation) et instrumentaux selon la formule décrite plus haut. Ce type d'affinement requiert certaines précautions du fait du nombre élevé de paramètres à affiner, d'autant plus si le mélange est polyphasique. Il faut donc procéder par étapes, en augmentant progressivement le nombre de paramètres à affiner.

Sans détailler au cas par cas, la procédure globale que nous avons suivie est la suivante :

1. On fixe tous les paramètres de profil affinés par la méthode **Lebail** décrit plus haut.
2. On vérifie et on déclare les atomes de chaque phase à partir des fiches ICSD des composés les plus proches pour avoir un modèle de départ approché : positions atomiques, paramètres d'agitation thermique et taux d'occupation. La méthode requiert également qu'on lui déclare la formule chimique de chaque phase (dans notre cas nous avons utilisé les formules théoriques). Puis on fixe tous ces paramètres atomiques.
3. On va affiner au départ le « réseau anionique » et pour cela dans un premier temps on supprime des modèles approchés des phases présentes les atomes légers du « réseau cationique » (Li^+ et Al^{3+} dans le cas des grenats, Li^+ et Mg^{2+} pour les Nasicon).
4. On affine le facteur d'échelle et les paramètres structuraux du « réseau anionique » (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, taux d'occupation (si besoin)) d'une phase après l'autre, en commençant par la phase supposée majoritaire. On choisit par ailleurs un nombre de cycle élevé (>50) et un « damping factor » faible (~0.3).
 - a. On définit les restrictions, par exemple :
 - i. Si un site est mixte (occupé par plusieurs atomes, par exemple Zr/Y dans le cas des Nasicon), on impose les mêmes positions atomiques pour tous les atomes du site ainsi que la somme des taux d'occupation qui doit être égale à 1.
 - ii. On peut également contraindre les paramètres d'agitation thermique (facteurs de Debye-Waller) à être identiques si nécessaire pour des atomes chimiquement voisins ou de même nature (par exemple les oxygènes d'un tétraèdre PO_4).
 - iii. On bloque les modèles des phases minoritaires identifiées (< 3 %) dans l'affinement.
 - b. On affine les positions atomiques avec les paramètres d'agitation thermique isotropiques ($U_{\text{iso}} > 0$) des atomes du « réseau anionique », et si cela s'avère pertinent, on peut essayer de laisser s'affiner les paramètres d'agitation thermique de certains atomes en anisotropie (dans les six directions U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} et U_{23}).

5. On relâche le profil progressivement dans l'affinement Rietveld (paramètres de maille et bruit de fond) pour réajuster un peu les intensités.
6. On complète si possible le modèle avec les atomes manquants (exemple Li, Mg...) par une analyse des spectres de Fourier-différence dans les plans pertinents de la maille. Ces spectres représentent la distribution spatiale de la densité électronique résiduelle, calculée par différence entre la densité électronique attendue d'après le modèle affiné et celle observée à partir des intensités du diffractogramme. Cette analyse utilise en effet le lien entre les facteurs de structure et la densité électronique. Elle permet ainsi révéler les atomes qui n'ont pas été introduits dans le modèle ou encore des déviations.
7. A la fin, on vérifie la stabilité de la solution trouvée en lançant un affinement avec un nombre de cycles élevés (>200 cycles) et un damping factor faible (~ 0.2).

Le résultat d'un affinement de type Rietveld doit nous permettre d'extraire des informations structurales sur nos échantillons, comme les phases en présence et leurs proportions relatives, leur groupe d'espace, les positions atomiques, les paramètres d'agitation thermique et les taux d'occupation des atomes.

A noter que dans certains cas où l'affinement Rietveld complet n'a pas pu aboutir en raison de la complexité de nos échantillons polyphasiques de type Nasicon, nous avons réalisé un affinement semi-Rietveld à l'aide du logiciel Powdercell en utilisant les paramètres du profil affinés par le logiciel Jana 2006 et les fiches ICSD théoriques des phases, afin d'obtenir une estimation du pourcentage de chaque phase.

Pour finir, on retiendra que ce type d'affinement de structure doit être mené avec précaution pour éviter les divergences (à cause des corrélations, des faux minima...) et en connaissant l'effet des différents paramètres ajustés et leur signification physique, d'autant plus lorsqu'un nombre important de phases est présent et que chacune comporte un grand nombre d'atome, ce qui est le cas dans nos échantillons. En particulier, les facteurs d'agitation thermique peuvent très vite concentrer toutes les erreurs systématiques et prendre des valeurs aberrantes par exemple. Le désordre dans le réseau cationique de ces électrolytes solides (occupation partielle des sites, agitation anisotropique des atomes de lithium par exemple) augmente également la complexité de la résolution de ces types de structure.

I.2. Résonance Magnétique Nucléaire du Solide

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode qui consiste en la perturbation, sous l'effet de champs magnétiques appliqués, des spins de certains noyaux présents dans un échantillon et en l'étude de leur relaxation sous certaines conditions qui sont optimisées en fonction des observations recherchées. Il existe en effet différents types de séquences de manipulation des spins qui permettent d'avoir accès à différentes informations. Certaines séquences permettent d'obtenir des informations d'ordre structurales sur l'environnement local des atomes observés tandis que d'autres permettent d'étudier la dynamique des atomes par exemple (cf chapitre 2 de cette partie).

I.2.1. Principes de base de la Résonance Magnétique Nucléaire⁵

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) utilise les propriétés du moment magnétique de certains noyaux (de spin I non nul), et notamment son interaction :

- avec un champ magnétique externe constant ou alternatif,
- avec les champs magnétiques locaux créés par :
 - Les noyaux environnants
 - Des distributions de charges électriques autour du noyau étudié

Le moment magnétique nucléaire est un vecteur défini par : $\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I$

La constante γ représente le rapport gyromagnétique, qui est propre au noyau (numéro atomique et nombre de masse) et I est le nombre de spin du noyau.

Les propriétés de quelques noyaux sont données dans le [Tableau 1](#).

Isotope	Spin	Constante gyromagnétique γ ($10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	Moment quadrupolaire (fm^2)	Abondance naturelle (%)	Sensibilité relative ⁶	Sensibilité absolue ⁷
⁶ Li	1	39.371	-0.08	7.42	0.0085	0.00063
⁷ Li	3/2	103.962	-4.01	92.58	0.29	0.27
²⁷ Al	5/2	69,760	14.66	100	0.21	0.21
³¹ P	1/2	108,291	-	100	0.066	0.066
²⁵ Mg	5/2	-16,39	19.94	10.13	0.0027	0.00027
¹ H	1/2	267,513	-	99.985	1	1
¹³ C	1/2	67,262	-	1.104	0.016	0.00018

Tableau 1 : Propriétés de quelques noyaux.

Effet d'un champ magnétique sur les spins

En l'absence de champ magnétique externe, la somme vectorielle des moments magnétiques nucléaires dans un échantillon est nulle, les spins étant orientés aléatoirement, et donc l'aimantation macroscopique résultante est également nulle ([Figure 3](#)).

⁵ Les explications théoriques données dans cette partie proviennent en majorité de la lecture du cours de l'ESPCI « Bases de la résonance magnétique nucléaire », <https://cours.espci.fr/site.php?id=41&fileid=1507>, ainsi que du cours de C. J. Ducauze et D. N. Rutledge « La résonance magnétique nucléaire (RMN), principes et applications » (AgroParisTech), et de l'article « Solid-state diffusion and NMR » de P. Heitjans [10].

⁶ La sensibilité relative est donnée en référence à celle de l'hydrogène.

⁷ La sensibilité absolue est le produit de la sensibilité relative par l'abondance naturelle.

En revanche, sous l'effet d'un champ magnétique externe, noté B_0 , on observe une **levée de dégénérescence des niveaux de spins**, et ces derniers vont se répartir entre les différents états d'énergie ($2I+1$ états), selon une distribution de Boltzmann.

Cas d'un spin 1/2

Dans le cas le plus simple d'un spin $I=1/2$, les spins vont se répartir entre deux états notés α et β (Figure 3).

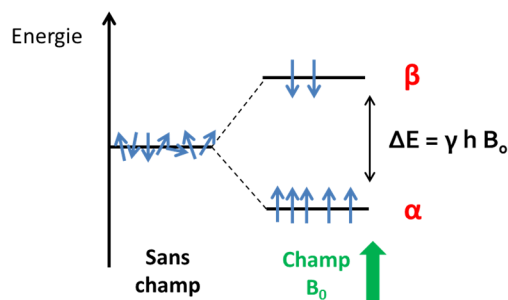


Figure 3 : Levée de dégénérescence sous l'effet d'un champ magnétique B_0 dans le cas d'un spin 1/2.

L'état α correspond à un spin dont la composante longitudinale est orientée selon $+B_0$ tandis que dans l'état β elle est orientée selon $-B_0$. La légère surpopulation de l'état α , plus favorable par rapport à β est donnée selon la distribution de Boltzmann par la relation :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\Delta E/k_B T}, \text{ avec } N_\alpha \text{ et } N_\beta \text{ le nombre de spins dans l'état } \alpha \text{ et } \beta, \text{ respectivement.}$$

Il en résulte une aimantation macroscopique résiduelle M_0 orientée selon $+B_0$.

De plus, les spins soumis à un champ B_0 vont précesser autour de l'axe défini par B_0 (noté z) (Figure 4) à la fréquence de précession

$$\nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi} = \frac{\omega_0}{2\pi}$$

dite fréquence de Larmor. Celle-ci dépend de la valeur du champ B_0 appliqué (vectoriellement : $\omega_0 = -\gamma \cdot B_0$) ainsi que de la constante gyromagnétique γ propre au noyau considéré. Ces deux valeurs déterminent également l'énergie de transition des spins nucléaires d'un état à l'autre, selon la relation :

$$\Delta E = h\gamma B_0 = h\omega_0 = \hbar\nu_0$$

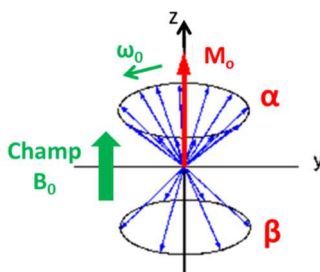


Figure 4 : Mouvement de précession des spins sous l'effet d'un champ magnétique B_0 dans le cas d'un spin 1/2.⁸

⁸ Image : Cours ESPCI « Bases de la résonance magnétique nucléaire », <https://cours.espci.fr/site.php?id=41&fileid=1507>

En résumé, des spins en équilibre dans un champ magnétique B_0 précessent autour de l'axe défini par B_0 à une pulsation $\omega_0 = \gamma B_0$ et leur composante longitudinale est majoritairement orientée dans le même sens que B_0 , ce qui induit une aimantation macroscopique M_0 positive par rapport à B_0 .

Application d'une onde radiofréquence - Condition de résonance

Afin de perturber la population de noyaux en équilibre dans un champ magnétique externe B_0 , on utilise une bobine alimentée par un courant alternatif de radiofréquence ν_1 disposée autour de l'échantillon selon l'axe y perpendiculaire à l'axe du champ magnétique externe $B_0(z)$ (*Figures 5 et 6*).

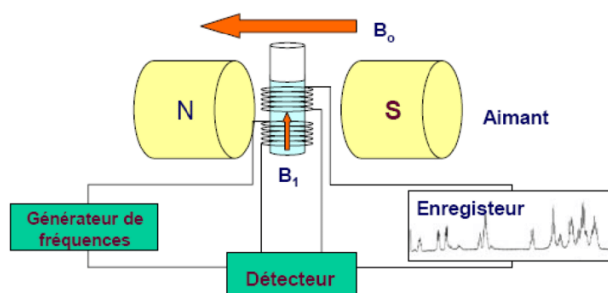


Figure 5 : Schéma du dispositif d'excitation et de mesure du signal RMN.[1]

L'onde électromagnétique produite de cette façon dans la bobine peut être assimilée à un champ d'induction magnétique B_1 tournant autour de l'axe z dans le plan xy à la vitesse angulaire $\omega_1 = 2\pi \cdot \nu_1$, de l'ordre du mTesla (*Figure 5*).

La condition de résonance est remplie si la vitesse angulaire de B_1 est identique à la vitesse angulaire de précession des spins autour de l'axe z sous l'effet de B_0 , c'est-à-dire si :

$$\omega_1 = \gamma B_0 = \omega_0$$

Les noyaux vont alors absorber l'énergie fournie par l'onde et ils vont ainsi passer d'un état de spin (β) à un autre (α). Ceci va donc modifier l'aimantation macroscopique résiduelle M , qui bascule dans le plan xy orthogonal à l'axe z (*Figure 6*). La durée t_p de l'impulsion radiofréquence appliquée doit être choisie de manière à ce que l'angle de basculement de M dans le plan (x,y) $\theta = \gamma B_1 t_p$ soit égal à $\pi/2$.

Les « grandes étapes » d'une excitation RMN sont décrites ci-dessous :

- 1- Etat d'équilibre des spins placés dans un champ magnétique externe $B_0 \rightarrow$ Aimantation macroscopique résiduelle M_0 selon B_0 .
- 2- Impulsion d'un champs rf B_1 transverse à B_0 , de durée t_p (définie plus haut), et remplissant la condition de résonance $\omega_1 = \omega_0 \rightarrow$ Certains noyaux absorbent l'énergie fournie par le champs rf et passent de l'état β à α , et par ailleurs les moments magnétiques de spin se répartissent en cohérence de phase autour de l'axe Oz (répartition non symétrique) ce qui entraine l'apparition d'une composante transversale de l'aimantation M dans le plan (x,y) .
- 3- Arrêt de l'impulsion rf \rightarrow Début de la relaxation par un mouvement de précession autour de l'axe z selon deux types de mécanismes :
 - i. **Relaxation transversale** par perte de la cohérence de phase des moments magnétiques de spin (répartition symétrique autour de l'axe z) \rightarrow Perte de l'aimantation dans le plan (x,y) .

- ii. **Relaxation longitudinale**, plus lente dans le cas des solides → Retour à l'état d'équilibre par transition de certains spins de l'état α à β (distribution de Boltzmann des spins) avec $\mathbf{M}=\mathbf{M}_0$ (z).

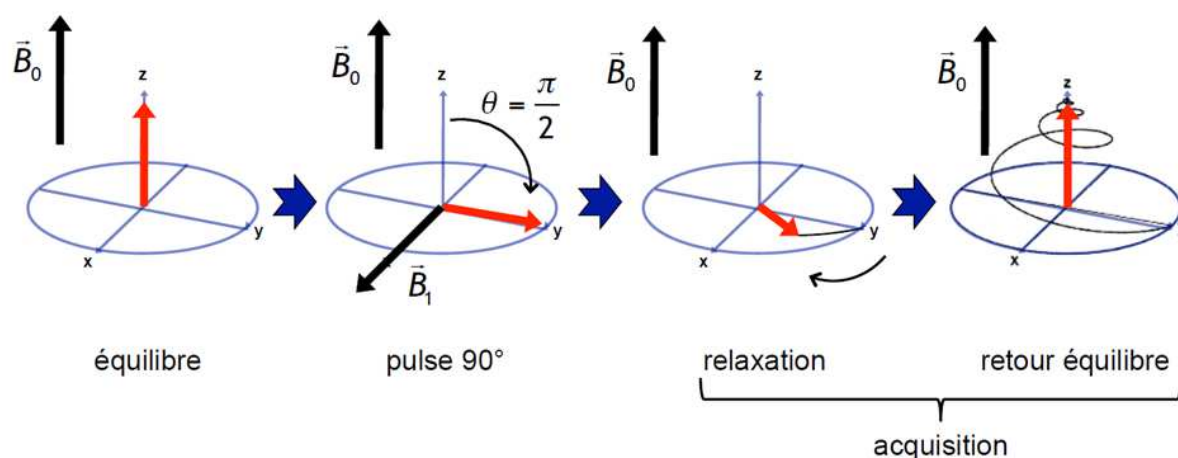


Figure 6 : Effet de l'application d'un champ radiofréquence B_1 sur un système de spins (aimantation macroscopique en rouge).⁹

Les interactions à l'origine de la relaxation

Les spins ne relaxent pas tous à la même vitesse. En effet la relaxation est contrôlée par les diverses interactions que subissent les spins du fait de leur environnement et de leur position par rapport aux autres noyaux :

- **Interaction de déplacement chimique** qui est due à l'effet d'écrantage du cortège électronique sur le noyau, qui génère un champ magnétique induit $B_{\text{ind}} = -\sigma B_0$ (σ constante d'écrantage).
- **Interactions magnétiques dipolaires** (homonucléaires ou hétéronucléaires) qui résultent du couplage magnétique entre les moments magnétiques des spins. L'intensité de ce type d'interaction dépend du rapport gyromagnétique γ des spins mis en jeu, de l'angle que fait le champ B_0 avec le vecteur reliant les deux noyaux, et également de la distance internucléaire.
- **Interactions électroniques quadripolaires** dans le cas de spins $I > 1/2$, résultant du couplage entre le moment quadripolaire du noyau et d'éventuels gradients de champ électrique dans l'environnement électronique du noyau, comme des distributions de charges dues aux noyaux voisins.
- **Interaction scalaire** qui résulte du couplage indirect entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons des liaisons chimiques. Bien que dominante en RMN du liquide et notamment dans l'étude des composés organiques, cette interaction est cependant négligeable dans le cas de la RMN du solide par rapport aux autres interactions.

Acquisition d'un spectre RMN

En pratique l'acquisition d'un spectre RMN nécessite deux étapes, illustrées à la **Figure 7** ci-dessous:

⁹ Image : Cours ESPCI « Bases de la résonance magnétique nucléaire », <https://cours.espci.fr/site.php?id=41&fileid=1507>

- une étape de **préparation**, qui peut suivre des séquences variables en fonction du mode d'excitation des spins souhaité. En générale cette étape se termine par un pulse à 90° qui permet de faire basculer le signal dans le plan x,y dans lequel sont situées les bobines détectrices.
- Une étape de **détection**, durant laquelle on mesure la perte d'aimantation, liée au retour à l'équilibre selon l'axe z du champ B_0 , appelée communément la FID (Free Induction Decay).

Il faut ensuite appliquer une Transformée de Fourier à la FID (domaine temporel) pour obtenir un spectre (domaine fréquentiel), après traitement du signal par apodisation et phasage.

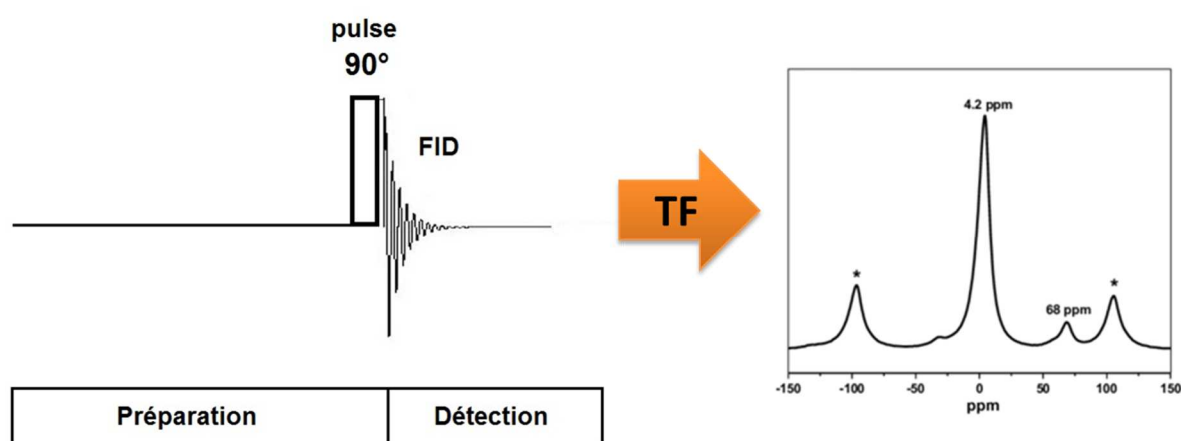


Figure 7 : Mesure d'un signal RMN (FID) et acquisition d'un spectre par transformée de Fourier.

I.2.2. Analyse structurale avec la RMN en rotation à l'angle magique ou Magic Angle Spining (MAS)

Les interactions dipolaires et de déplacement chimique sont des interactions anisotropes qui dépendent notamment de l'orientation de la molécule avec le champ B_0 .

Dans les liquides, celles-ci sont moyennées du fait des mouvements browniens rapides sous l'effet de l'agitation thermique. Les raies observées sur les spectres sont donc fines.

En revanche, dans les solides, ces interactions anisotropes ne sont plus moyennées par le mouvement des molécules. Dans le cas des échantillons polycristallins où toutes les orientations sont représentées, les raies du spectre RMN sont donc élargies en raison de la distribution des interactions anisotropes.

Les interactions dipolaires et de déplacements chimiques s'expriment en fonction du polynôme de Legendre $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$, qui conduit à l'élargissement évoqué plus haut. Or ce terme s'annule pour $\theta = 54.74^\circ$. Ainsi, en faisant tourner rapidement l'échantillon autour d'un axe incliné d'un angle $\theta_m = 54.74^\circ$ par rapport au champ B_0 , dit « angle magique », on moyenne à nouveau ces interactions et on annule le terme d'élargissement. On peut ainsi annuler ou presque (en fonction de la vitesse de rotation, relativement à l'intensité de l'interaction) la contribution des interactions dipolaires et de déplacements chimiques. De cette façon on obtient des raies plus fines et donc on améliore la résolution du spectre.

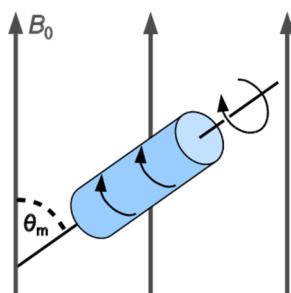


Figure 8 : Rotation à angle magique $\Theta_m=54^\circ74$ par rapport au champ B_0 .¹⁰

Dans un spectre RMN, la position de la raie dépend du déplacement chimique isotrope et permet d'identifier des espèces chimiques, leur coordinence ou le type de liaison formée (effet d'écran différent). En utilisant la technique de la rotation à angle magique on peut donc déterminer le déplacement chimique isotrope des raies et ainsi identifier les espèces présentes et obtenir des informations structurales sur les échantillons.

Le déplacement chimique s'exprime généralement en ppm (parties par million) en fonction de la fréquence de Larmor d'un composé de référence, selon la formule :

$$\delta[ppm] = 10^6 \times \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}}$$

Par ailleurs, l'interaction de déplacement chimique est proportionnelle au champ B_0 , et donc l'utilisation d'un champ statique élevé améliore également la résolution du spectre.

En sondant certains noyaux d'intérêt présents dans l'échantillon, on peut donc obtenir des informations sur les phases en présence ou bien sur l'environnement local d'un élément et sa position dans une phase par exemple. On obtient ainsi des informations structurales à l'échelle atomique, d'ordre plus local comparé à la diffraction des rayons X.

¹⁰ Image : Wikipedia «Magic angle spinning ».

II. Etude de la dynamique des ions dans les matériaux d'électrolytes solides

II.1. Spectroscopie d'impédance Electrochimique

II.1.1. Principes de base de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) est une technique qui consiste en l'application d'une perturbation électrique à une fréquence donnée à un système électrochimique et en la mesure de sa réponse électrique afin d'en déduire l'impédance du système en fonction de la fréquence de la perturbation et ce sur une large gamme de fréquence (*Figure 9*).

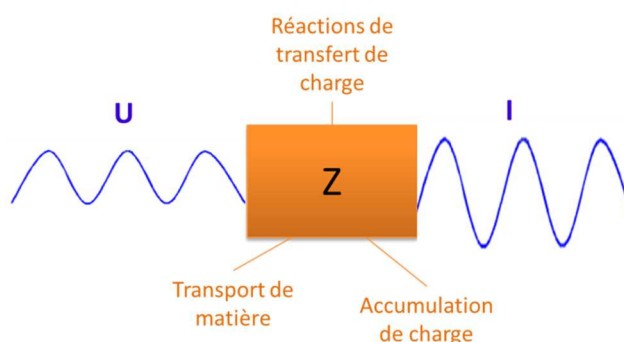


Figure 9 : Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique simplifié.

Une multitude de phénomènes microscopiques se déroulent en effet dans une cellule électrochimique lorsque celle-ci est soumise à un stimulus électrique, et la réponse électrique globale mesurée est la résultante de tous ces phénomènes.

Ceux-ci sont généralement de deux types :

- Les processus se déroulant dans le **volume** des matériaux : transport de matière, transport d'ions (conduction ionique), transport d'électrons (conduction électronique) ;
- Les processus se déroulant au niveau des différentes **interfaces** présentes : transfert de charge à l'interface électrolyte-électrode, transport de matière aux joints de grains, accumulation de charges à la surface des électrodes, etc.

Dans l'étude des propriétés de matériaux pour le stockage de l'énergie, il est important de pouvoir identifier et évaluer ces différents phénomènes qui influencent les performances de ces matériaux.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est ainsi une méthode qui permet, grâce au balayage en fréquence, et si les conditions le permettent, de **séparer les différentes contributions** mentionnées ci-dessus, en raison des différentes vitesses à laquelle les divers processus se déroulent.

L'impédance est une grandeur complexe dépendant de la fréquence qui s'exprime selon :

$$Z(\omega) = \frac{TF\{E(t)\}}{TF\{I(t)\}}$$

Avec E tension appliquée, de fréquence $\omega=2\pi f$, et I le courant résultant mesuré. $TF\{x\}$ est ici la transformée de Fourier de x .

Pour réaliser la mesure de l'impédance d'une cellule on lui applique le plus souvent une perturbation en tension sinusoïdale de fréquence f et de faible amplitude ΔE de la forme : $E(\omega) = \Delta E \sin(\omega t)$ autour d'un point de fonctionnement E_0 supposé quasi-stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure (dans notre cas $E_0=0$ V). Pour information, d'autres variantes existent aussi mais ne seront pas considérées ici.

Le courant résultant mesuré est de même fréquence mais est déphasé par rapport à E et s'exprime selon : $I(\omega) = \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$

avec φ la différence de phase entre la tension appliquée et le courant résultant.

Il est nécessaire de rester dans les conditions de **linéarité** et **stationnarité**. Or les systèmes électrochimiques ne sont généralement pas linéaires ; néanmoins si on utilise une faible amplitude de tension ($\Delta E \sim 100$ mV), on peut faire une **approximation linéaire** entre I et E , comme illustré sur la **Figure 10** ci-dessous.

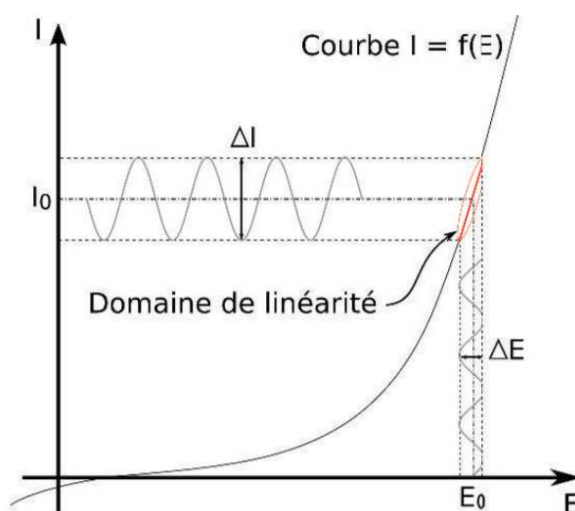


Figure 10 : Schéma de l'effet d'une perturbation sinusoïdale en tension sur le courant mesuré (CV) pour un système électrochimique non linéaire¹¹.

En appliquant la transformation de Fourier à E et I on en déduit l'expression de l'impédance suivante :

$$Z(\omega) = |Z|e^{-j\varphi} \text{ avec } |Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

qui peut également s'écrire :

¹¹ Image : Thèse de J.-B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, INP-Toulouse, 2007.

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \times \text{Im}(Z)$$

avec

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\varphi) \text{ et } \text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin(\varphi)$$

On peut ainsi représenter une impédance comme un vecteur dans le plan complexe, en utilisant soit la représentation en coordonnées polaire ($|Z|$, φ) soit la représentation en coordonnées cartésiennes ($\text{Re}(Z)$, $\text{Im}(Z)$), comme illustré à la [Figure 11](#) ci-dessous.

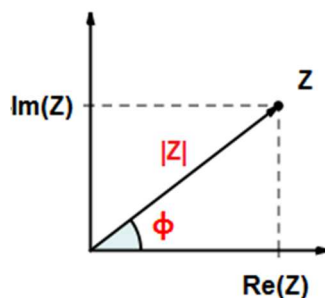


Figure 11: Représentation d'une impédance Z dans le plan complexe. En rouge coordonnées polaires, et en noir coordonnées cartésiennes.

Ainsi, l'EIS consiste en la mesure de l'impédance d'une cellule suite à l'application d'une perturbation en tension de fréquence ω , pour toute une gamme de fréquences choisie. La gamme de fréquences balayée va généralement du Hz au MHz. C'est ce balayage en fréquence qui permet de séparer les contributions correspondant à divers phénomènes dont les constantes de temps sont différentes au sein de la cellule.

En effet, l'impédance mesurée pour une fréquence ω dépend des divers processus mentionnés ci-dessus et de leurs constantes de temps respectives. Ainsi dans le cas de batteries tout solide, aux **hautes fréquences**, l'impédance est déterminée par les **processus rapides** dont la constante de temps est faible, tels que le **transport des ions dans l'électrolyte** ; à **moyenne fréquence** elle résulte des processus tels que le transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte ou la diffusion des ions aux joints de grains qui est souvent un peu plus lente que celle dans le cœur des grains de l'électrolyte. Aux **basses fréquences**, ce sont les processus plus lents tels que la relaxation de la double-couche d'ions qui sont observés.

Le résultat des mesures d'impédance peut être représenté de diverses manières. L'une des représentations les plus communes est le **diagramme de Nyquist**, c'est-à-dire $\text{Re}(Z)$ vs $-\text{Im}(Z)$ (convention des électrochimistes). En fonction du domaine de fréquence, on observe des demi-cercles, des droites inclinées, etc, qui ont des significations bien précises, qui seront décrites par la suite, même si leur interprétation n'est pas toujours aisée.

Une autre représentation commune est celle du module $|Z|$ et de la phase φ de Z en fonction de la fréquence en échelle logarithmique, dit **diagramme de Bode** ([Figure 12](#)).

L'utilisation de l'une ou l'autre des représentations dépend des informations que l'on souhaite extraire.

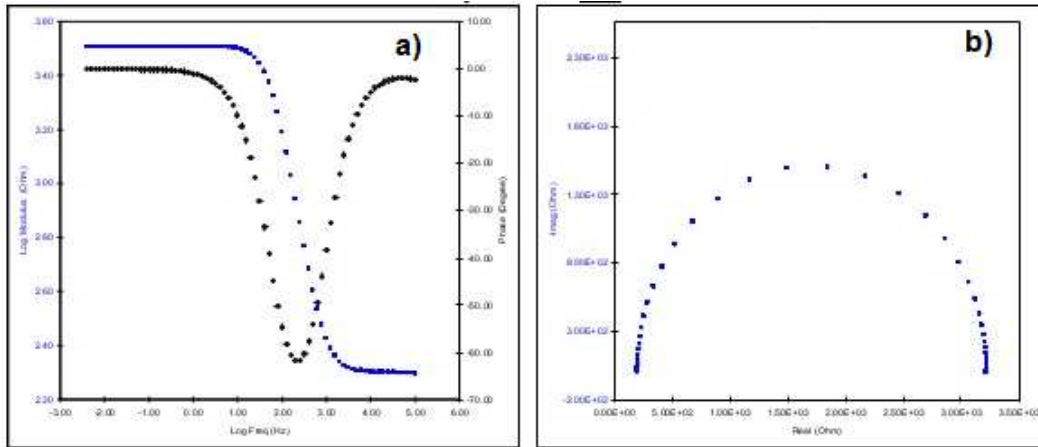


Figure 12 : a) Diagramme de Bode (en noir le module de la fréquence, en bleu la phase) b) Diagramme de Nyquist.

II.1.2. Modèles de circuit équivalent

La réponse d'un système en impédance peut généralement être simulée par un circuit électrique équivalent. En effet, les phénomènes de conduction par exemple sont assimilés à des résistances tandis que les phénomènes capacitifs tels que la relaxation de la double couche d'ions qui se charge et se décharge sous l'effet d'une perturbation sinusoïdale sont assimilés à des condensateurs électriques et ont la même réponse en impédance que ces composants électroniques. Cependant il s'agit de choisir correctement un modèle en y donnant un sens physique, et là est la difficulté majeure puisque souvent plusieurs modèles peuvent donner la même réponse en impédance dans la gamme de fréquence balayée.

Nous donnerons ici la représentation de l'impédance des trois composants électroniques les plus utilisés, R, C et L, et de quelques circuits équivalents simples communément utilisés dans l'analyse de l'impédance de batteries tout solide.

Impédance d'une résistance R

L'expression de l'impédance d'une résistance simple est : $Z(\omega) = R$ (donc $\varphi = 0$).

Dans le diagramme de Nyquist, une résistance seule est donc représentée par un point sur l'axe de $\text{Re}(Z)$ et son impédance est indépendante de la fréquence (**Figure 13.a**).

Impédance d'une capacitance C

Dans le cas d'une capacitance seule, l'expression de l'impédance est : $Z(\omega) = 1/jC\omega = -j/C\omega$ (donc $\varphi = -90^\circ$).

Sur le diagramme de Nyquist, on observe donc une série de points sur l'axe de $-\text{Im}(Z)$ qui décroît avec la fréquence (**Figure 13.b**), et :

$$-\text{Im}(Z)_{(\omega \rightarrow 0)} \rightarrow +\infty$$

$$-\text{Im}(Z)_{(\omega \rightarrow +\infty)} \rightarrow 0$$

Il faut signaler que le plus souvent on doit remplacer le condensateur parfait C par un condensateur imparfait dit CPE (Constant Phase Element) et noté Q, afin de mieux simuler le diagramme de Nyquist

du fait de certains écarts de la réalité au modèle théorique, comme la non-planéité parfaite des surfaces, la rugosité de surface ou la porosité des électrodes par exemple.

L'impédance d'un CPE s'exprime selon : $Z(\omega) = 1/Q(j\omega)^n$ avec $0 < n < 1$ (donc $\varphi = -n \cdot 90^\circ$).

Dans la suite des modèles évoqués nous utiliserons uniquement C, mais ce composant peut être remplacé par Q si besoin.

Impédance d'une inductance L

Dans le cas d'une inductance seule, l'impédance s'écrit : $Z(\omega) = jL\omega$ (donc $\varphi = 90^\circ$), et l'on observe une série de points sur l'axe $-\text{Im}(Z)$ qui décroît avec la fréquence (**Figure 13.c**). On a :

$$-\text{Im}(Z)_{(\omega \rightarrow 0)} \rightarrow 0$$

$$-\text{Im}(Z)_{(\omega \rightarrow +\infty)} \rightarrow -\infty$$

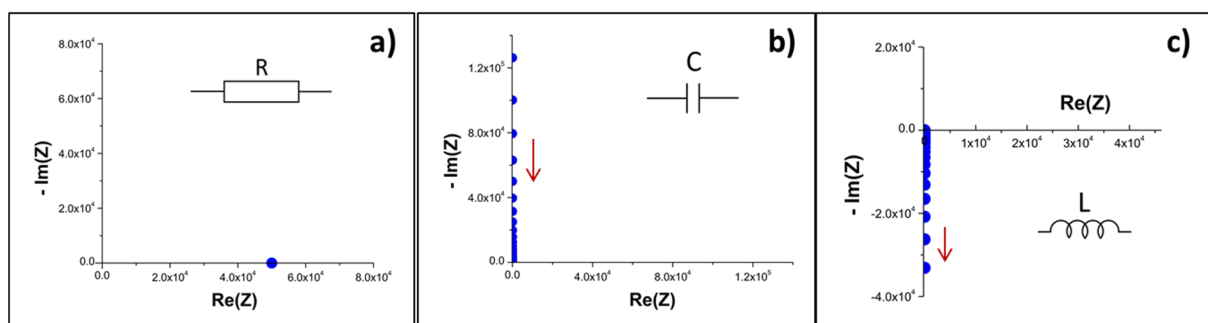


Figure 13 : Diagramme de Nyquist de l'impédance **a)** d'une résistance **R** **b)** d'une capacité **C** **c)** d'une inductance **L**. La flèche indique le sens des fréquences croissantes. Dans la convention en électrochimie on représente en ordonnée $-\text{Im}(Z)$ plutôt que $\text{Im}(Z)$.

Impédance d'un circuit RC en série

Dans le cas de composants en série, l'impédance totale correspond à la somme de l'impédance de chacun des composants.

Ainsi dans le cas d'un circuit RC en série on a :

$$Z_{tot} = R + 1/jC\omega = R - j/C\omega$$

Sur le diagramme de Nyquist on observe une droite comme pour un condensateur seul, mais décalée de R sur l'axe $\text{Re}(Z)$ (**Figure 14.a**).

Impédance d'un circuit RC en parallèle

Dans le cas de composants en parallèle, l'admittance totale Y (l'inverse de l'impédance : $Y=1/Z$) correspond à la somme de l'admittance de chacun des composants.

Ainsi dans le cas d'un circuit RC en parallèle on a :

$$Y_{tot} = 1/R + \left(1/jC\omega\right)^{-1}$$

soit

$$Z_{tot} = \left(1/R + jC\omega\right)^{-1}$$

Sur le diagramme de Nyquist on observe un demi-cercle dont le diamètre vaut R et dont la fréquence au niveau de l'apex vaut : $\omega_a = 1/RC$ (**Figure 14.b**). La phase φ prend des valeurs comprises entre 0° et 90° .

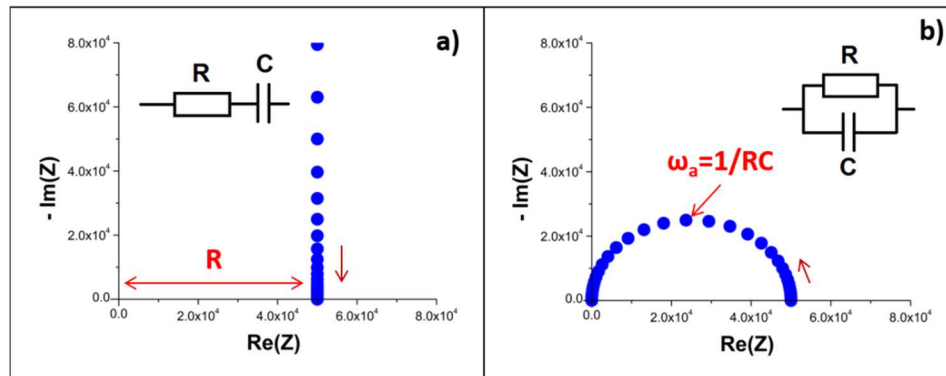


Figure 14 : Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit RC **a)** en série **b)** en parallèle. La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Modèle équivalent utilisé pour l'analyse de l'impédance d'une batterie tout solide

On considère une cellule électrochimique composée de deux électrodes et d'un électrolyte solide.

Le schéma ci-dessous représente de manière simplifiée les divers processus qui ont lieu dans la cellule sous l'effet de l'application d'une tension aux bornes de la cellule, et leur représentation dans un circuit électrique équivalent:

- Diffusion des ions dans le cœur des grains d'électrolyte solide (**R_b : résistance d'électrolyte**)
- Diffusion des ions aux joints de grains entre les grains d'électrolyte solide (**R_{gb} : résistance aux joints de grains**)
- Transfert de charge à l'interface électrode- électrolyte du fait des réactions d'oxydo-réduction (**R_{ct} : résistance de transfert de charge**)
- Adsorption d'ions à la surface de l'électrode (C_A , non représenté pour simplifier)
- Formation d'une double couche d'ions à la surface de l'électrode pour compenser la charge surfacique du métal, qui se comporte comme un condensateur (**C_{dl} : capacité de la double couche**).

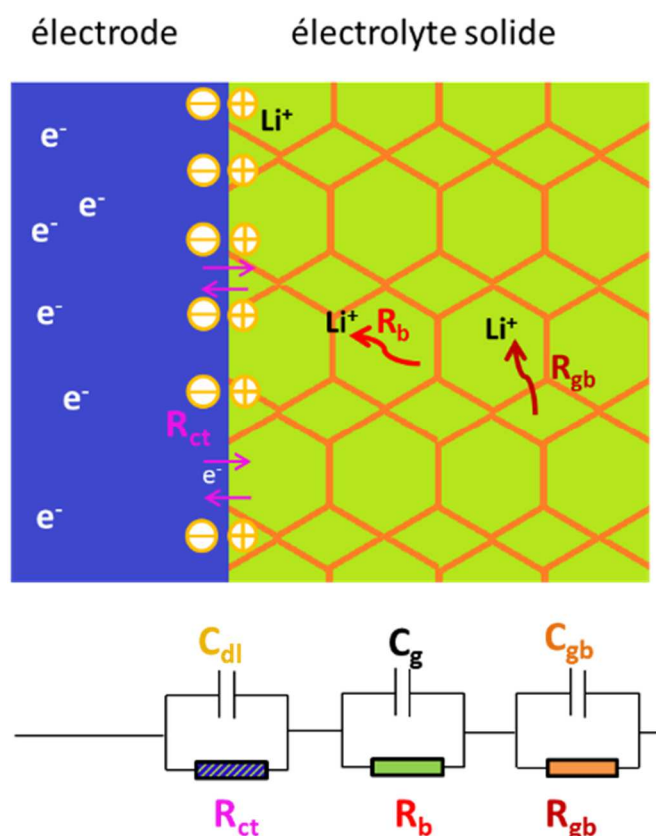


Figure 15 : (en haut) Schéma simplifié des processus physico-chimique au sein d'une cellule tout solide (un seul côté est représenté) soumise à une tension. (en bas) Circuit équivalent.

Dans un modèle de circuit équivalent, les processus qui se déroulent simultanément sont positionnés en parallèle tandis que ceux qui se déroulent successivement sont en série.

Ce schéma est une représentation possible mais différents cas de figure existent en fonction du type d'électrodes utilisées : *bloquante*, *partiellement bloquante* ou *non bloquante*. On dit qu'une électrode est *bloquante* lorsque les ions mobiles ne peuvent pas traverser l'interface électrolyte-électrode et pénétrer dans l'électrode. Ils restent donc bloqués au niveau de cette interface pendant une durée plus ou moins longue. A l'inverse une électrode *non bloquante* correspond à une électrode dans laquelle les ions mobiles peuvent pénétrer et subir des réactions d'oxydo-réduction à des vitesses de réactions très élevées, c'est-à-dire instantanément lorsqu'ils atteignent l'interface (en théorie). Lorsque les ions mobiles peuvent pénétrer dans l'électrode et réagir mais avec une vitesse de réaction limitée on parle d'électrode *partiellement bloquante*. Des phénomènes d'adsorption peuvent également avoir lieu dans le cas d'électrode bloquantes ou partiellement bloquantes : dans cette hypothèse les cations mobiles dans l'électrolyte sont perturbés par la proximité de la surface de l'électrode et vont occuper des positions atomiques anormales plus proches de la surface et il s'opère également un transfert partiel d'électrons pour assurer l'électroneutralité.

On peut proposer un circuit équivalent pour les trois situations citées plus haut, d'après les modèles théoriques élaborés par J. R. Macdonald (*point charge model* : le centre de l'ion est situé exactement à la surface de l'électrode sans considérer son rayon ionique) et R. D. Armstrong (*finite-ion-size model* : la distance minimale entre un ion et la surface de l'électrode est son rayon ionique) [2].

Cas d'une électrode bloquante

Dans ce cas il y a formation d'une double couche d'ions à l'interface électrode-électrolyte, qui est représentée dans le circuit équivalent par la capacitance C_{dl} (en anglais, « double layer ») [2].

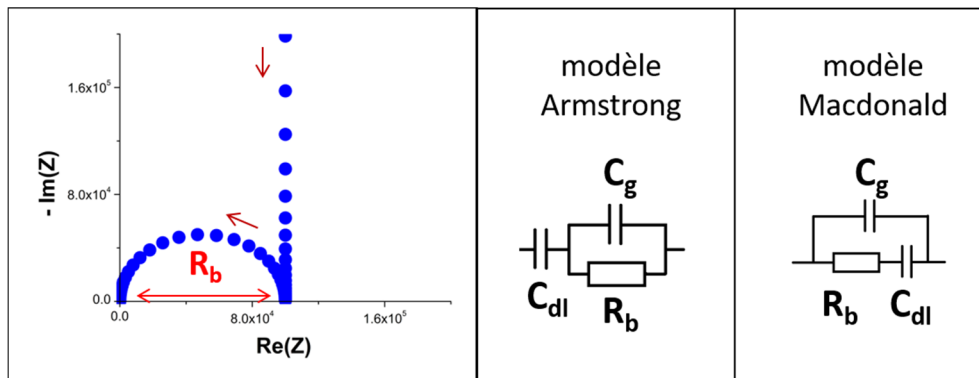


Figure 16 : Diagramme de Nyquist et circuits équivalents selon les modèles de Armstrong et Macdonald dans le cas d'une électrode bloquante.

Cas d'une électrode non bloquante

Dans ce cas il n'y a pas de double couche à l'interface car les cations mobiles ne s'y accumulent pas du fait de la vitesse élevée des réactions ($R_{ct} = +\infty$). Armstrong et Macdonald proposent tous deux le même modèle pour ce cas [2].

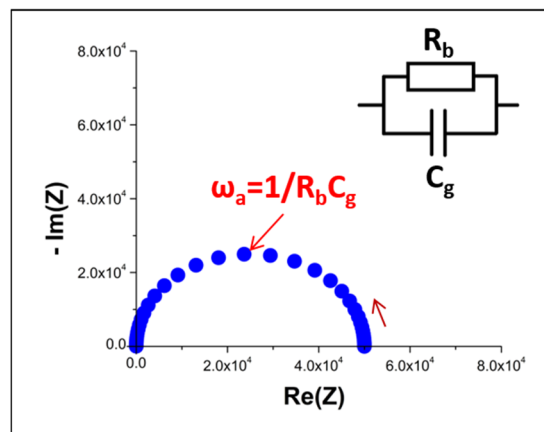


Figure 17 : Diagramme de Nyquist et circuits équivalents selon les modèles de Armstrong et Macdonald dans le cas d'une électrode non bloquante.

Cas d'une électrode partiellement bloquante

Dans ce cas la vitesse de réaction limitée est représentée par la résistance de transfert de charge R_{ct} [2].

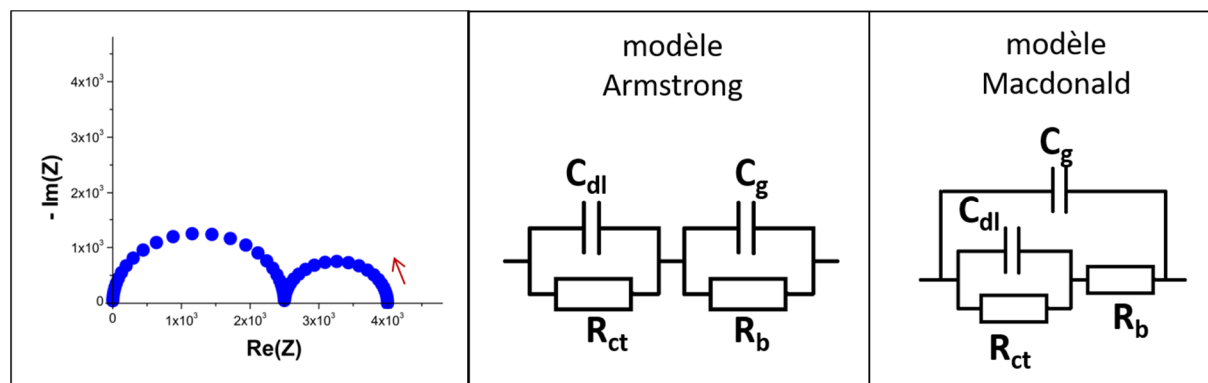


Figure 18 : Diagramme de Nyquist et circuits équivalents selon les modèles de Armstrong et Macdonald dans le cas d'une électrode partiellement bloquante.

Influence de l'état de l'échantillon sur l'impédance

Certains paramètres de l'état de l'échantillon peuvent avoir un effet sur l'impédance mesurée.

On peut citer en premier lieu la rugosité de surface puisqu'elle modifie la surface de contact entre l'électrolyte solide et l'électrode. De manière générale la rugosité augmente l'impédance. La porosité est aussi un autre paramètre qui va beaucoup impacter l'impédance d'un électrolyte solide. En effet une porosité élevée limite la diffusion des ions, et il est donc important de contrôler ce paramètre par un frittage approprié permettant d'avoir une porosité faible. Enfin, l'orientation des grains dans un électrolyte solide polycristallin va également avoir un effet sur l'impédance dans le cas de chemins de conduction anisotropes. Dans ce cas, les grains dont les chemins de diffusion sont orientés orthogonalement par rapport à la surface de l'électrode présenteront une conduction plus élevée que les autres grains, et on observera une légère distorsion du demi-cercle R_b/C_g en raison des variations de R_b d'un grain à l'autre. Cependant, dans le cas des Nasicon et des Grenats étudiés ici, les chemins de conduction sont tridimensionnels donc l'orientation des grains n'a pas d'influence.

II.1.3. Détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation à partir des mesures d'impédance

Afin de mesurer la conductivité ionique d'un échantillon d'électrolyte solide à une température donnée grâce aux mesures d'impédance, on doit d'abord bien identifier quelles sont les contributions correspondant à la diffusion des ions dans les grains de l'électrolyte. Généralement il s'agit de la zone des hautes voire très hautes fréquences car ce processus est généralement plus rapide que les autres. La diffusion des ions dans les joints de grain peut également être observée aux moyennes/hautes fréquences. S'il existe plusieurs phases dans le matériau, la mobilité des ions étant différentes dans chacune de ces phases, il en résulte une contribution propre à chaque phase. Ces contributions se présentent le plus souvent comme un demi-cercle dans le diagramme de Nyquist et peuvent être simulées chacune par un circuit RC parallèle.

De plus pour réaliser les mesures d'impédance, on métallise chacune des faces de la pastille d'électrolyte solide frittée et polie par une fine couche d'or (~100 nm) qui joue le rôle d'électrode bloquante.

Ainsi le circuit équivalent théorique attendu pour une pastille métallisée à l'or, en choisissant le modèle théorique de Armstrong, est illustré à la **Figure 19** ci-dessous.

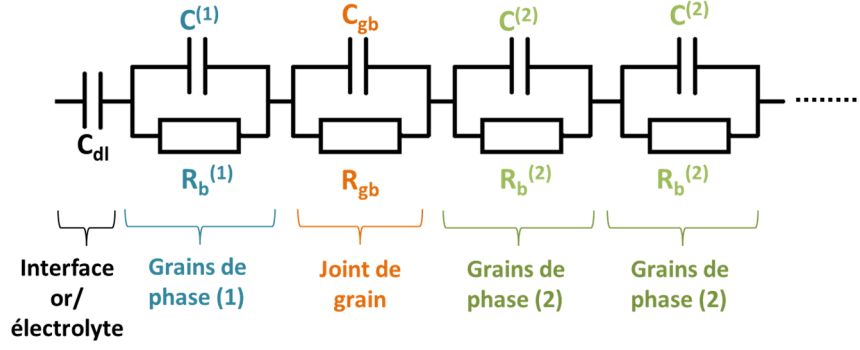


Figure 19 : Circuit équivalent et diagramme de Nyquist de l'impédance d'une pastille d'électrolyte solide métallisée à l'or. $R_b^{(i)}$ et $C^{(i)}$ correspondent à la contribution de la phase (i). Ces éléments ont été placés ici en série par simplification mais il y a en réalité plusieurs blocs de ce type en série et en parallèle.

Pour chaque contribution on peut relier la résistance lue sur l'axe de la partie réelle du diagramme de Nyquist à la conductivité ionique en introduisant les paramètres géométriques de l'échantillon, d'après la formule :

$$\sigma^{(i)} = (e/S) \times (1/R^{(i)})$$

Avec e l'épaisseur de l'électrolyte et S la surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode.

Malheureusement, il est parfois difficile de séparer les différentes contributions à la conductivité ionique globale, car les constantes de temps respectives sont proches, et donc les demi-cercles attendus se superposent dans le diagramme de Nyquist. Dans ce cas on se contente de mesurer la résistance globale lue sur l'axe de $\text{Re}(Z)$ afin de calculer la conductivité ionique totale, qui englobe les différentes contributions. Toutefois la réalisation de mesures à différentes températures permet parfois de voir apparaître certaines contributions superposées du fait de la modification de la cinétique d'un processus, mais ce n'est pas toujours le cas.

De plus, la conductivité ionique suit une loi d'Arrhenius avec la température et peut s'exprimer selon :

$$\sigma = (\sigma_0/T) \times e^{-E_a/k_B T}$$

avec k_B la constante de Boltzmann et la température T , E_a l'énergie d'activation et σ_0 le facteur pré-exponentiel.

σ_0 est un facteur qui dépend de plusieurs paramètres : la concentration en porteurs de charge C , la charge de l'ion q , la distance de saut λ , probabilité de saut γ et la fréquence moyenne de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre ω_0 :

$$\sigma = \frac{Cq^2}{k_B T} \gamma \lambda^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

En mesurant l'impédance du système à différentes températures on peut donc en déduire l'énergie d'activation E_a du processus de diffusion des ions dans l'électrolyte solide. Celle-ci est facilement

calculée en traçant la courbe d'Arrhenius $\log(\sigma \times T)$ vs $1/T$, car elle est alors proportionnelle à la pente de la droite obtenue.

II.1.4. Considérations expérimentales pour les mesures d'impédance

Description du montage expérimental

L'appareil de mesure utilisé est un analyseur d'impédance Biologic MTZ-35 qui permet de balayer des fréquences de 10 μ Hz à 35 MHz et qui peut fournir des tensions de 100 μ V à 10 V d'amplitude.

Le porte-échantillon consiste en deux disques de platine de diamètre 12 mm supportés par deux disques en alumine et rattaché à une structure en alumine comme illustré sur le schéma ci-dessous. Deux fils de platine permettent la connexion électrique avec le reste du dispositif électrique. Ce support en alumine peut être inséré dans un tube en quartz afin de mettre les échantillons sous un débit de gaz (2.5 bar max), et le tout peut s'insérer dans un four prévu à cet effet afin de faire des mesures en température entre la température ambiante et 1100°C.

Néanmoins les mesures à hautes températures nécessitent une petite modification du montage :

- A partir de 300°C, il faut ajouter un disque réflecteur au niveau de la base des tiges en alumine afin de protéger les composants électroniques des rayonnements résultants.
- Au-delà de 500°C il faut utiliser un circuit de refroidissement à l'eau.
- Au-delà de 750°C, il ne faut plus utiliser le tube de quartz.

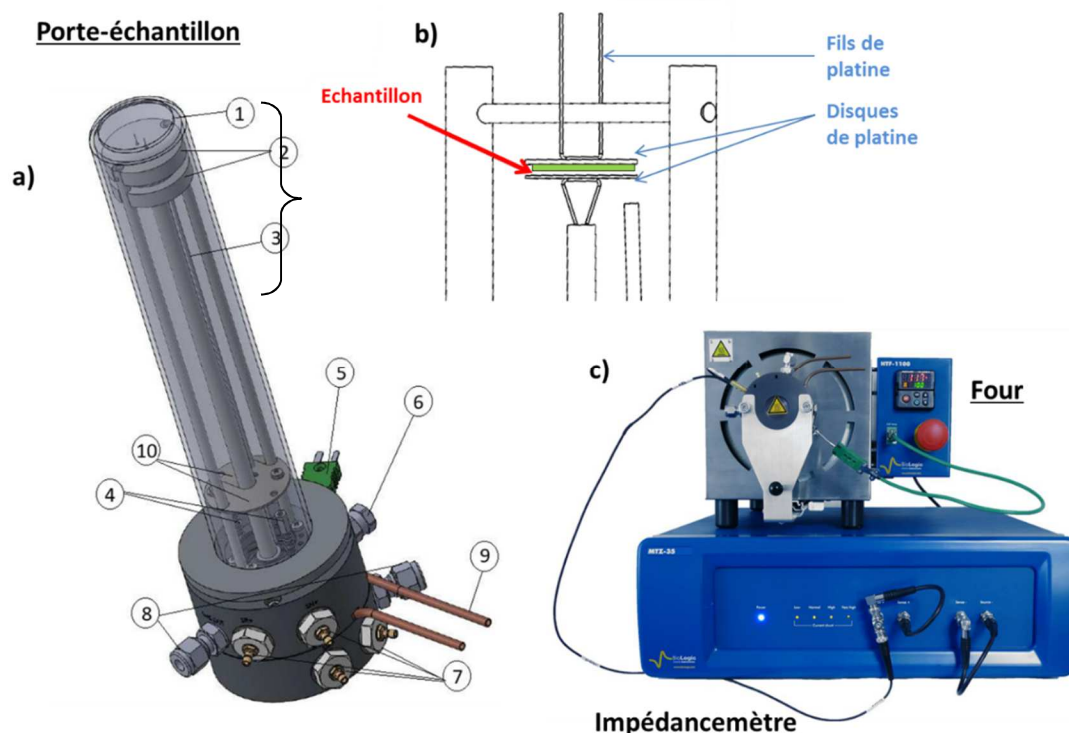


Figure 20: Dispositif expérimental pour les mesures d'impédance. **a)** Porte-échantillon **b)** Zoom sur la zone où est positionné l'échantillon **c)** Ensemble four, porte-échantillon et impédancemètre connectés (montage 2 pointes).¹²

¹² Issus de la notice d'utilisation de l'appareil MTZ-35.

Montage deux pointes ou quatre pointes

Deux types de connexions des câbles peuvent être utilisés pour les mesures d'impédance, le montage dit 2 pointes et le montage dit 4 pointes, comme illustré à la **Figure 21** ci-dessous.

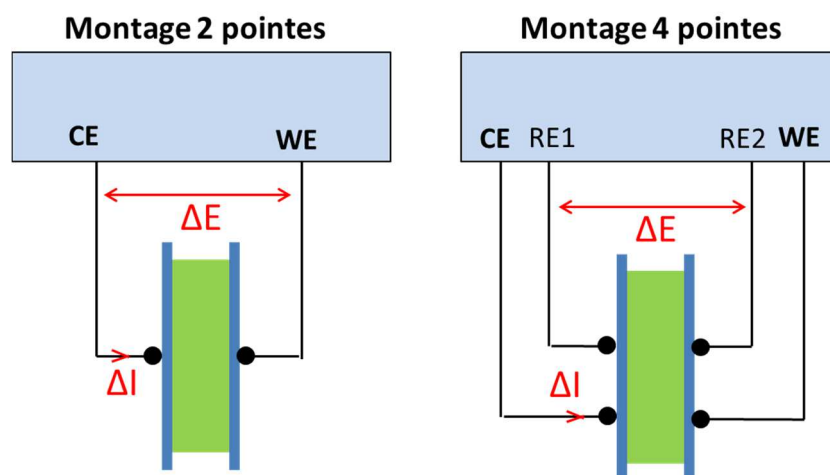


Figure 21 : Connexion des câbles pour les mesures d'impédance en montage 2 pointes et en montage 4 pointes. Le rectangle vert représente la pastille d'échantillon.

En montage 2 pointes, l'électrode de travail (WE) permet de mesurer le courant traversant l'échantillon et la différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de travail (WE) et la contre-électrode (CE).

En montage 4 pointes, en revanche, la différence de potentiel est appliquée entre deux électrode de références (RE1 et RE2). Cela permet de mesurer la tension directement aux bornes de la cellule et ainsi d'éviter de mesurer également la chute ohmique des câbles des électrodes WE et CE. Ce type de montage est donc préconisé dans le cas de système de faibles impédances face auxquelles l'impédance des câbles n'est plus négligeable et pourrait fausser la mesure.

Dans le cas de systèmes présentant de grandes impédances, face auxquelles l'impédance des câbles est largement négligeable et ne perturbera pratiquement pas la mesure, on utilise plutôt le **montage 2 pointes** car il permet d'avoir un meilleur signal aux hautes fréquences.

Choix approprié des paramètres de mesure et limitations

▪ Amplitude de tension

Pour choisir l'amplitude de tension à appliquer, il faut respecter deux conditions :

- L'amplitude ne doit pas être trop grande pour s'assurer que les conditions de **linéarité** sont respectées. Il est donc judicieux de toujours tester plusieurs amplitudes de tension et de s'assurer que l'on ne dépasse pas l'amplitude maximale à partir de laquelle la réponse en courant n'est plus linéaire avec la tension appliquée ie que l'impédance ne change pas avec l'amplitude de tension appliquée.
- L'amplitude ne doit pas être trop petite pour éviter que le signal ne soit trop bruité du fait de la **limite de détection du courant** de l'appareil et cela dépend de l'impédance de l'échantillon mesuré. En effet d'après la loi d'Ohm, $U=RI$, si l'on applique une faible amplitude de tension à un échantillon dont l'impédance est élevée, la réponse en courant est très faible et risque d'être inférieur ou proche de la limite de détection de

l'appareil. Ainsi il faut adapter la valeur de l'amplitude de tension en fonction de la gamme de résistance attendue pour l'échantillon.

▪ *Limitations hautes fréquences et basses fréquences*

A haute fréquence, le signal est souvent perturbé par des capacités ou inductances parasites dues aux fils électriques et au montage. La façon la plus simple de limiter ces parasites est d'utiliser des câbles gainés et de limiter le plus possible la longueur des fils. En torsadant les fils on peut aussi réduire les effets de couplage magnétique [3].

Aux basses fréquences, l'impédance peut être affectée lorsque les limites de détection de l'appareil en courant sont atteintes.

▪ *Autres sources d'erreur communes*

- Les variations de température pendant les mesures, par exemple entre le jour et la nuit.
- La proximité d'autres appareils électriques qui peuvent induire des signaux parasites.
- Les vibrations ou mouvements de l'appareil pendant la mesure.
- Les mauvais contacts électriques.

Le diagramme ci-dessous fourni par Biologic représente les précisions maximales en module et en phase que l'on peut obtenir en fonction de la fréquence et du module de l'impédance de l'échantillon mesuré. On peut ainsi déterminer les bornes de mesure à l'intérieur desquelles le signal mesuré a une bonne précision.

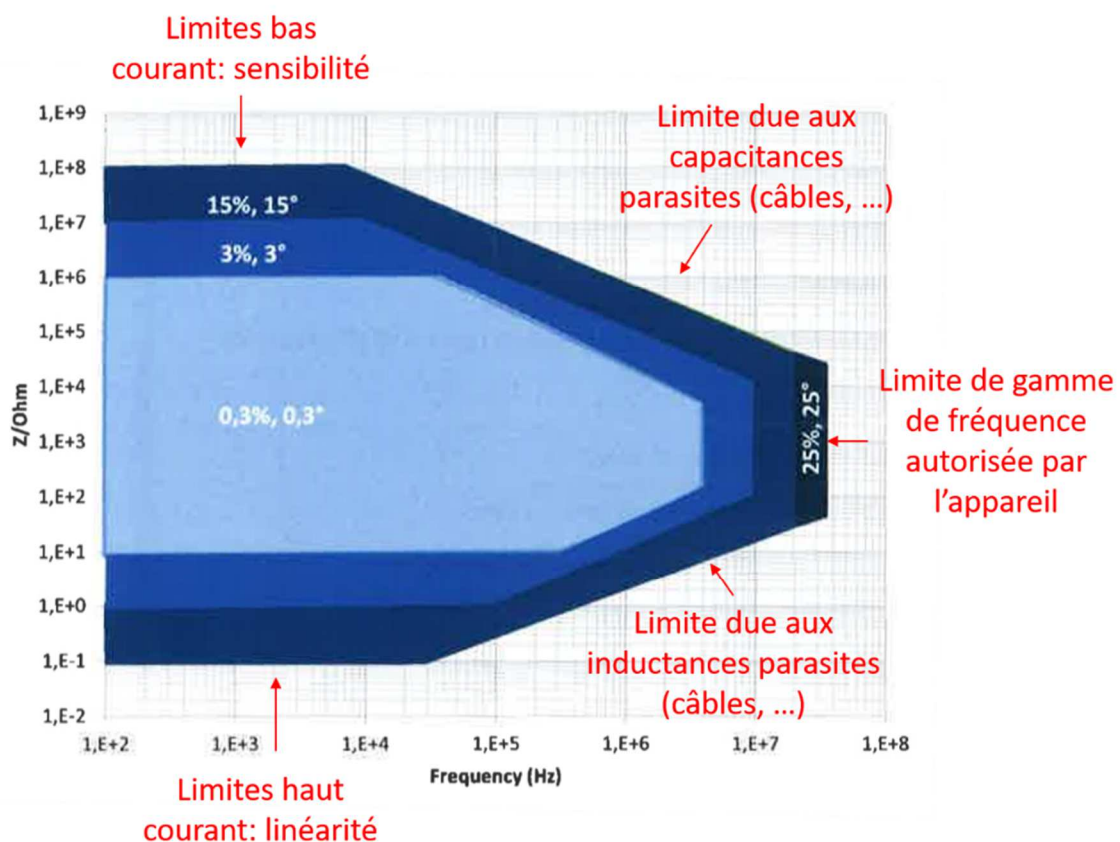


Figure 22 : Contour des précisions maximales du module et de la phase en fonction de la fréquence et de l'impédance mesurée. Issu de la notice d'utilisation de l'appareil Biologic MTZ-35.

II.2. Etude de la dynamique par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du Solide

Par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, on peut étudier la dynamique du lithium à l'échelle macroscopique dans les grains et joints de grains de la pastille. En revanche, par RMN, grâce à certaines techniques appropriées qui seront décrites dans ce chapitre, on peut sonder la dynamique des ions à l'échelle microscopique et même dans certains cas distinguer différents types de mouvements. Nous présentons ici les techniques qui seront utilisées dans la thèse, à savoir l'évolution avec la température de la largeur de raie à mi-hauteur des spectres RMN statique de ^7Li et des constantes de temps de relaxation de ^7Li . Les principes de base de la Résonance Magnétique Nucléaire ont déjà été exposés dans la partie I de ce chapitre.

II.2.1. Suivi de la largeur de raie à mi-hauteur des spectres RMN statique de ^7Li avec la température

Pour sonder les mouvements des ions lithium, on utilise la RMN statique de ^7Li en faisant varier la température.

La largeur de raie à mi-hauteur est sensible à la mobilité des ions [4]. Ainsi l'augmentation de l'agitation thermique entraîne un affinement de la raie en raison du mouvement des ions de plus en plus importants dans l'échantillon. L'allure typique de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température est donnée à la [Figure 23](#).

Aux basses températures, la fréquence moyenne de saut des ions lithium est faible et les mécanismes qui contrôlent la relaxation sont les interactions dipolaires et quadripolaires [5], [6], ce qui donne une raie très large sur le spectre RMN de ^7Li . La gamme de température dans laquelle la largeur de raie est maximale et constante est appelée le régime de réseau rigide (« rigid lattice regim » en anglais) [4],[5], [6].

A mesure que l'agitation thermique s'accroît avec la température, la fréquence de saut des lithium augmente ce qui fait que les interactions ressenties par les spins des atomes de lithium sont moyennées, et cela a pour effet d'affiner la raie sur le spectre dès lors que la fréquence de saut des lithium est supérieure à la largeur spectrale, c'est-à-dire à l'intensité de l'interaction [5], [6]. A haute température le mécanisme de relaxation est dominé par la diffusion des ions et à partir d'une certaine vitesse des mouvements, la largeur de raie atteint sa valeur minimale qui correspond au régime dit d'affinement extrême (« extrem narrowing regim » en anglais) [5], [6]. Le point d'inflexion caractéristique observé sur la courbe de la [Figure 23](#) correspond à la transition entre les deux types de régime, et l'on note T^{MN} la température à laquelle cette transition s'opère. C'est cette température du point d'inflexion T^{MN} qui nous renseigne sur la facilité du lithium à diffuser dans l'échantillon. En effet, d'après l'expression empirique de Waugh et Feding [5] [4], on peut relier la valeur de cette température T^{MN} à l'énergie d'activation de la diffusion des ions lithium, selon l'expression :

$$E_a = 1.617 \times 10^{-3} \times T^{\text{MN}}(K)$$

Ainsi, plus la température T^{MN} est faible et plus la mobilité des ions lithium dans le matériau considéré est élevée.

De plus, on peut également relier la valeur de la largeur de raie mesurée à la température T^{MN} au point d'inflexion ($\Delta\delta_0$, en Hz) à la fréquence moyenne de saut des lithium (τ^{-1}) à cette température, d'après la relation suivante [5], [6] :

$$\tau^{-1}(T^{MN}) \sim 2\pi\Delta\delta_0$$

Grâce à cette étude, on peut donc obtenir la valeur de la fréquence de saut des ions lithium à la température T^{MN} et comparer plusieurs échantillons.

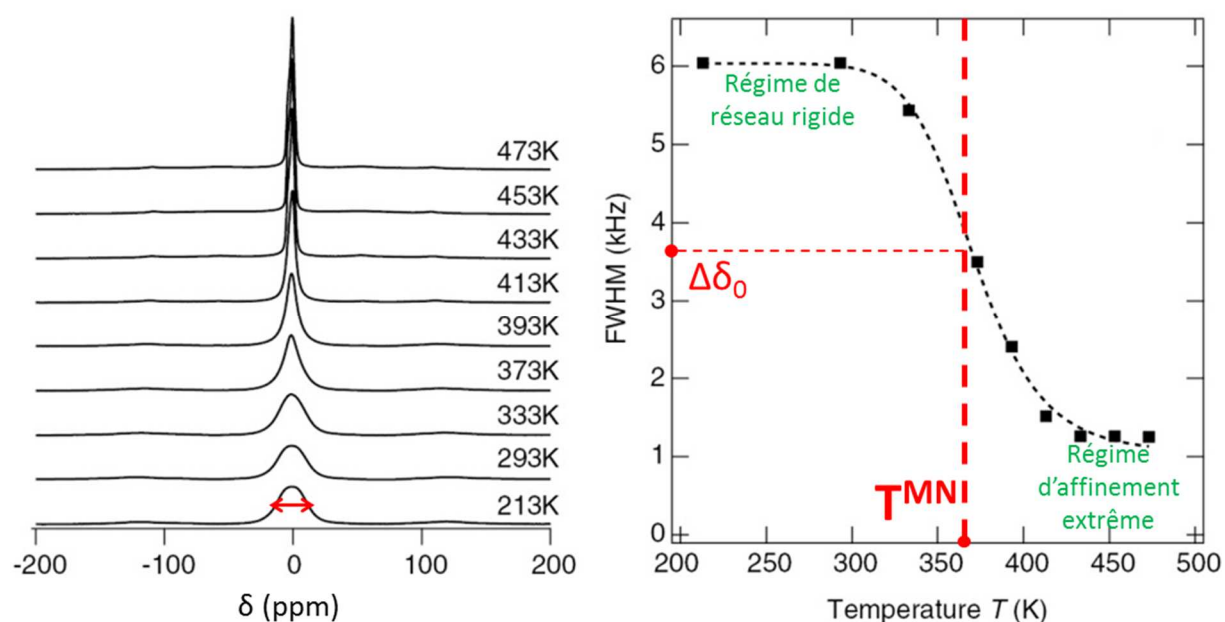


Figure 23 : Allure caractéristique des spectres RMN statique de ^7Li et tracé de la largeur de raie à mi-hauteur avec la température [7].

II.2.2. Evolution des constantes de relaxation avec la température

Les différents mécanismes de relaxation

Nous avons évoqué dans la partie I de ce chapitre l'existence de deux processus de relaxation des spins nucléaires [8]: **la relaxation transversale (spin-spin, T_2)** et **la relaxation longitudinale (spin-réseau, T_1)**. Suite à une excitation magnétique, l'aimantation macroscopique $M(x, y, z)$ évolue dans le temps selon les équations de Bloch du fait de ces deux types de relaxation.

Nous allons détailler chacune de ces relaxations dans la suite de cette partie. La **Figure 24** illustre l'évolution des composantes de l'aimantation macroscopique dans le plan x,y,z pendant la relaxation suite à un pulse exciteur de 90° .

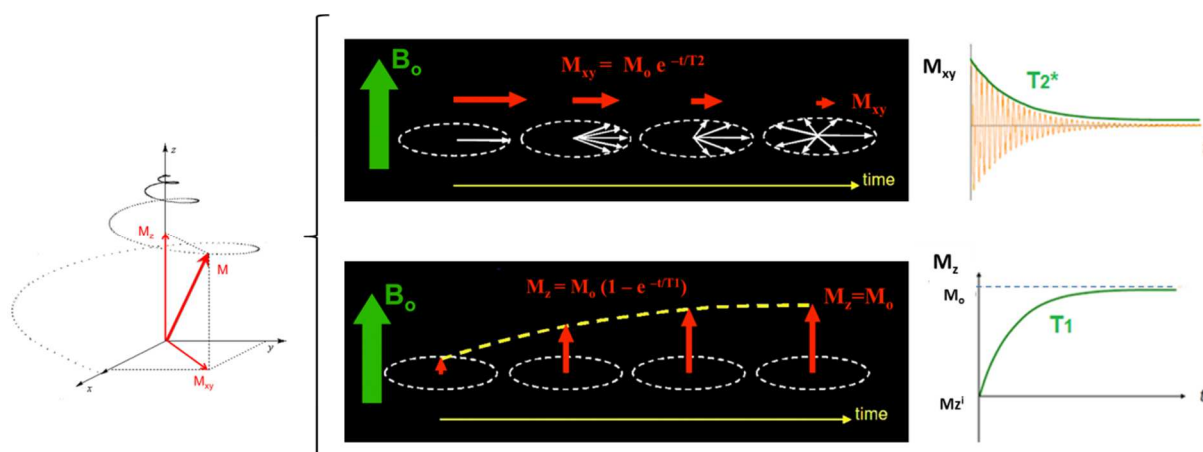


Figure 24 : Evolution des composantes de l'aimantation macroscopique dans le plan x,y,z pendant la relaxation.¹³¹⁴

■ Relaxation transversale

La relaxation transversale (dans le plan x,y orthogonal au champ B_0), dit également **relaxation spin-spin** et dont la constante de temps est notée T_2 , est due à la **perte de cohérence de phase** des moments magnétiques de spin autour de l'axe z (cohérence de phase générée lors de l'application du champ rf B_1 et responsable de l'apparition d'une composante transversale de l'aimantation macroscopique).

En pratique la relaxation transversale est également influencée par les paramètres expérimentaux et notamment les inhomogénéités de champ B_0 . On mesure donc un T_2^* **apparent** qui comprend la contribution du T_2 réel et des inhomogénéités de champ ($T_{2\Delta B_0}$). Ainsi la résolution des équations de Bloch conduit à une solution des composantes $M_x(t)$ et $M_y(t)$ de l'aimantation de type :

$$M_x(t) = M_0 e^{-t/T_2^*} \sin((\omega - \omega_0)t)$$

$$M_y(t) = M_0 e^{-t/T_2^*} \cos((\omega - \omega_0)t)$$

avec

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{2\Delta B_0}$$

Elle s'opère du fait des **interactions dipolaires** et est donc influencée par les **mouvements des spins** : la relaxation transversale est plus rapide (T_2 court) quand les spins sont peu mobiles ce qui facilite les interactions entre spins. La constante de relaxation T_2 est donc plus faible à basse température qu'à haute température où les mouvements rapides des spins limitent les échanges d'énergie entre spins.

On note par ailleurs que la largeur de raie des spectres RMN est inversement proportionnelle à T_2^* :

$$\Delta\delta = 1/\pi T_2^*$$

Ainsi, une **augmentation de mobilité**, qui induit donc un T_2 **long**, se traduit sur le spectre par une **largeur de raie plus fine**.

Pour la mesure des T_2 on utilise une séquence de type « écho de spin » (« spin-echo », en anglais) (**Figure 25**).

¹³ Images: Courtesy of Allen D. Elster, MRIquestions.com

¹⁴ Images : Cours de Pierre Morel, IM, Irisa. scil.dinf.usherbrooke.ca

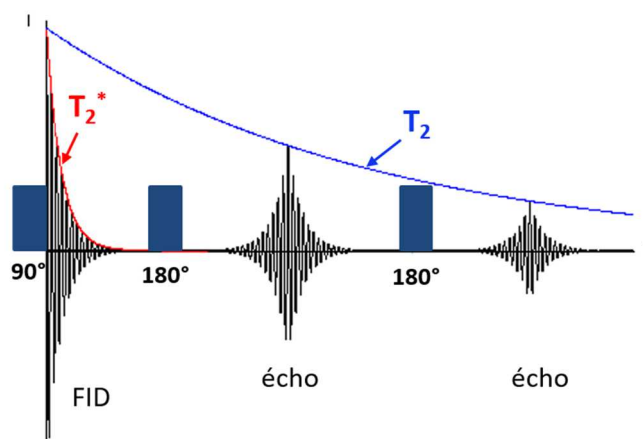


Figure 25 : Séquence d'écho de spins¹⁵.

▪ Relaxation longitudinale

La relaxation longitudinale (selon l'axe z du champ magnétique B_0), dit également **relaxation spin-réseau** et dont la constante de temps est notée T_1 , s'effectue par les **transitions successives des spins entre les différents niveaux d'énergie Zeeman** sous l'effet des **interactions dipolaires** ou **quadripolaires** entre les spins et leur environnement (échanges d'énergie).

La résolution des équations de Bloch conduit à une solution de la composante $M_z(t)$ de l'aimantation de type :

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1} \right)$$

En fonction de l'environnement du noyau considéré et de sa position relative par rapport aux autres noyaux, et donc du type et de l'intensité des interactions mises en jeu, la fréquence des transitions d'un état à l'autre est plus ou moins rapide et donc la constante de relaxation T_1 est plus ou moins longue.

Par ailleurs le mouvement éventuel des spins sous l'effet de l'agitation thermique peut modifier les interactions mises en jeu, et ainsi impacter les transitions, dans la mesure où les fluctuations d'interaction résultantes sont suffisantes (de l'ordre de grandeur de l'énergie de transition, à B_0 donné).

Dans les solides, la relaxation transversale est en générale plus rapide que la relaxation longitudinale.

Il existe également un troisième processus qui correspond à la **relaxation spin-réseau pendant l'application d'un champ radiofréquence B_1 orthogonal à B_0 dans le référentiel tournant du champ B_1** . Il s'agit également d'une relaxation générée par les **transitions des spins d'un niveau de Zeeman à un autre**, comme pour T_1 , et donc la constante de temps est notée $T_{1\rho}$.

Pour la mesure des T_1 on utilise une **séquence de type « saturation-récupération »** (« saturation-recovery », en anglais) (Figure 26). La première étape de saturation permet d'avoir $M_z=0$ au début de chaque mesure. Ensuite on laisse l'aimantation macroscopique longitudinale (selon z) relaxer pendant une durée variable avant l'acquisition du signal (pulse) et l'on répète la mesure pour un certain nombre de délais de relaxation variables (t_d). On trace ensuite l'intensité du signal en fonction du délai de relaxation t_d qui suit une loi exponentielle de constante de temps T_1 de la forme :

¹⁵ Image : www.nmr.hhu.de/sets/theory3.html

$$M_z(t_d) = M_0 \left(1 - e^{-t_d/T_1}\right)$$

et l'on peut donc obtenir la valeur de T_1 après simulation des courbes obtenues.

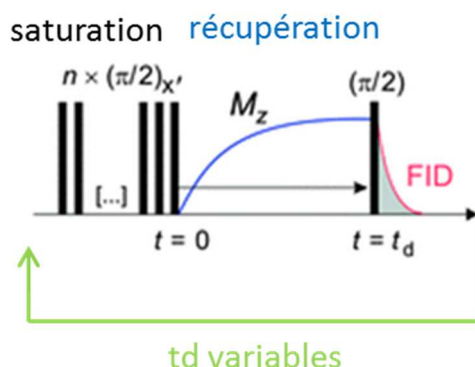


Figure 26 : Séquence de saturation-récupération [9].

Pour la mesure des $T_{1\rho}$ on utilise une séquence de type « verrouillage des spins » (« spin-locking », en anglais) (Figure 27). Cela consiste en effet en un verrouillage des spins dans le plan transverse au champ B_0 par un long pulse transverse de champ B_1 qui engendre un effet Zeeman le long de l'axe tournant contenant B_1 . La perte d'aimantation mesurée suit une loi de type :

$$M(t) = M_1 e^{-t/T_{1\rho}}$$

On obtient donc la valeur de la constante $T_{1\rho}$ après simulation de la courbe.

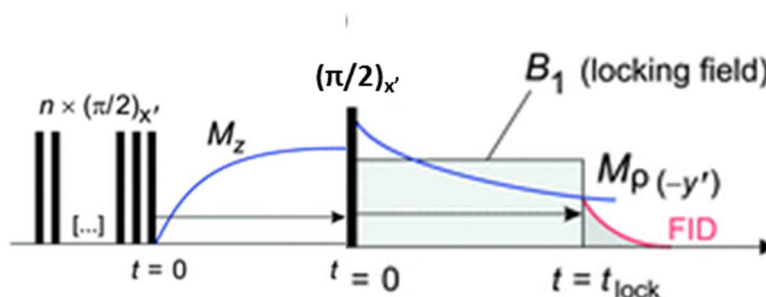


Figure 27 : Séquence de verrouillage des spins [9].

Evolution des constantes de relaxation longitudinale T_1 et $T_{1\rho}$ avec la température

On note R_1 (ou $R_{1\rho}$) l'inverse de T_1 (ou $T_{1\rho}$). Ce taux est une mesure de la **probabilité de transition des spins entre différents niveaux de Zeeman sous l'effet d'un champ magnétique**.

La probabilité de transition est maximale lorsque le taux de corrélation de la diffusion, assimilable à la fréquence de saut des atomes de lithium ($\tau_c^{-1} \sim \tau^{-1}$), est du **même ordre de grandeur que la fréquence de Larmor** des spins (résonance). Dans le cas de la **mesure de T_1** , c'est le champ extérieur B_0 qui génère la levée de dégénérescence (effet Zeeman) donc la fréquence de Larmor vaut $\omega_0 = \gamma B_0$ et dans le cas de $T_{1\rho}$ c'est le champ radiofréquence B_1 qui en est responsable et donc la fréquence de Larmor correspondante est $\omega_1 = \gamma B_1$ [5], [6], [8].

Ces mesures permettent donc de calculer la fréquence de saut des atomes de lithium à deux températures (celles où R_1 et $R_{1\rho}$ sont maximales) d'après les relations suivantes [5], [6], [8] :

Mesures de T_1 : $\tau_c^{-1} \sim \omega_0$, à $T = T^{(R1max)}$

Mesures de $T_{1\rho}$: $\tau_c^{-1} \sim 2\omega_1$, à $T = T^{(R1\rho \max)}$

En outre, étant donné que le champ B_1 ($\sim mT$) est bien plus faible que le champ B_0 ($\sim T$), la fréquence de Larmor ω_1 correspondante dans ce nouveau champ est plus faible que ω_0 : $\omega_1 \sim kHz$ et $\omega_0 \sim MHz$. Ainsi on peut étudier des mécanismes de diffusion avec des sauts de Li de l'ordre de $10^9 s^{-1}$ dans le cas des mesures de T_1 , et de l'ordre de $10^5 s^{-1}$ dans le cas des mesures de $T_{1\rho}$. Cela signifie aussi que la température à laquelle le taux $R_{1\rho}$ atteint son maximum est plus basse que pour R_1 .

Bloembergen, Purcell et Pound ont proposé un modèle dit BPP du nom de leurs auteurs pour décrire l'évolution de R_1 et $R_{1\rho}$ avec la température [5], [6], [8] dans le cas d'un mécanisme de diffusion aléatoire et isotropique :

$$R_{1\rho} \propto \begin{cases} \exp[E_{aHT}/k_B T] & \text{si } T \gg T_{max} \\ \omega_1^\beta \exp[-E_{aBT}/k_B T] & \text{si } T \ll T_{max} \end{cases}$$

$$\text{Avec } E_{aBT} = (\beta-1) E_{aHT}$$

La pente de la courbe $\log(R_1 \text{ ou } R_{1\rho})$ vs $1/T$ est proportionnelle à l'énergie d'activation de la diffusion E_a microscopique.

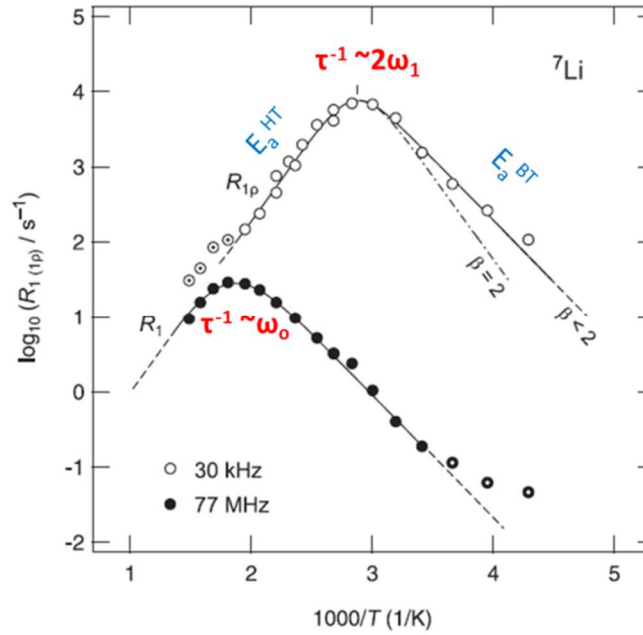


Figure 28 : Vitesses de relaxation R_1 et $R_{1\rho}$ en fonction de l'inverse de la température [5].

Dans le cas de **mouvements non corrélés**, $\beta=2$ et donc $E_{aBT} = E_{aHT}$.

En revanche si des **corrélations** existent alors $1 < \beta < 2$ et la pente de la région des **basses températures** est réduite comparé au modèle BPP selon $E_{aBT} = (\beta-1) E_{aHT}$ [5].

La **dimensionnalité** de la diffusion peut aussi engendrer une déviation du modèle BPP car celui-ci est valable dans le cas d'une diffusion tridimensionnelle. Ainsi, dans le cas d'une diffusion de faible dimensionnalité ($< 3D$), la pente est diminuée dans la région des **hautes températures** comparée au modèle BPP [5], [6], [8].

De plus aux **très basses températures**, on observe systématiquement une déviation du modèle BPP car la relaxation est contrôlée par des mécanismes autres que la diffusion des ions (« non diffusive background relaxation » en anglais).

L'étude des constantes de relaxation permet donc également d'avoir des informations sur le type de mécanisme de diffusion en jeu (corrélations, dimensionnalité).

II.2.3. Courbe d'Arrhenius de la fréquence de saut des ions lithium

L'évolution des vitesses de relaxation R_1 , R_{1p} et R_2 avec la température permet donc d'obtenir la valeur de la **fréquence de saut des atomes de lithium τ^{-1} à certaines températures**, comme expliqué plus haut et illustré à la **Figure 29**.

Or la fréquence de saut de lithium suit une **loi de type Arrhenius** avec la température :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-E_a/k_B T}$$

Ainsi on peut en déduire **l'énergie d'activation de la diffusion des ions lithium E_a** d'après la pente mesurée de la courbe d'Arrhenius $\{\log \tau^{-1} \text{ vs } 1/T\}$ (**Figure 29**).

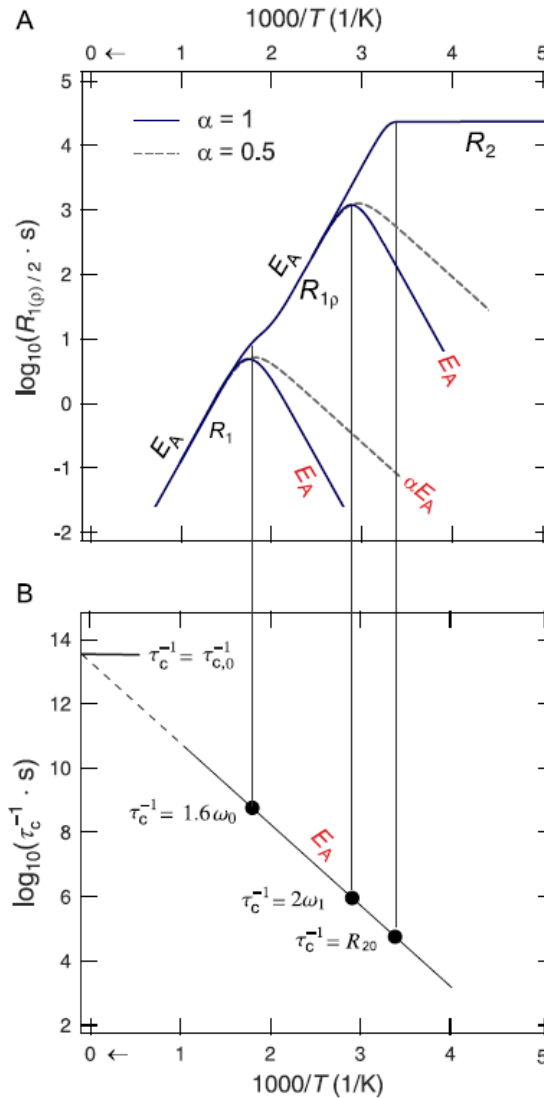


Figure 29 : Courbe d'Arrhenius de la fréquence de saut des atomes de lithium avec la température et correspondance avec la courbe des vitesses de relaxation R_1 , R_{1p} et R_2 [8].

On peut également convertir la **conductivité ionique**, mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique, en **fréquence de saut de lithium** en utilisant les relations de Nernst-Einstein et Einstein-Smoluchowski [5] [4].

La relation de Nernst-Einstein relie le coefficient de diffusion macroscopique D à la conductivité ionique σ :

$$D = \sigma \frac{k_B T H_r}{C z^2 e^2}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, H_r la constante de Haven (prise égale à 1 ici), C la concentration en porteurs de charge (mol.m^{-3}), z la valence des porteurs de charges (+1 pour Li^+) et e la charge élémentaire.

La relation de Einstein-Smoluchowski relie le coefficient de diffusion microscopique (« self-diffusion ») à la vitesse de saut des ions :

$$D_{sd} = \frac{a^2 \tau^{-1}}{2d}$$

avec a la distance moyenne de saut (environ 0.2 nm dans LLZO) et d la dimensionnalité de la diffusion (3D dans nos cas : $d=3$).

De plus le coefficient de diffusion macroscopique (D) et le coefficient de diffusion microscopique (D_{sd}) sont liés par le facteur de corrélation f , qui reflète le degré de corrélation des sauts des porteurs de charges, selon l'expression [5] :

$$D = f D_{sd}.$$

Ainsi, en posant $f=1$ pour simplifier (hypothèse de mouvements non corrélés), on en déduit l'**expression de la fréquence des sauts déduite des mesures de conductivité ionique** [5]:

$$\tau^{-1} = \sigma \times \left(\frac{k_B T \cdot 2 d}{C z^2 e^2 \cdot a^2} \right)$$

Si les points correspondant à la fréquence des sauts déduits des mesures de conductivité ionique sont dans la continuité de la courbe d'Arrhenius de la fréquence de saut déduite des mesures RMN, alors cela signifie que c'est le même mécanisme qui est sondé, c'est-à-dire la diffusion dans les grains du matériau étudié. En revanche si l'on n'observe pas de continuité, cela peut signifier que les conductivités mesurées comprennent également d'autres contributions, comme la diffusion dans les joints de grains, dans d'autres phases, ou l'existence d'autres porteurs de charges que ceux considérés par exemple.

La Résonance Magnétique Nucléaire et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sont donc deux techniques complémentaires pour l'analyse de la diffusion des ions dans les matériaux d'électrolytes solides, l'une reflétant les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique et l'autre à l'échelle macroscopique.

Références

- [1] A. Daoust and M. J. M. Bonny, "IRM du manganèse (MEMRI) : couplage à l' imagerie chimique par microsonde synchrotron pour optimiser l' imagerie fonctionnelle du transport neuronal," no. November 2012, 2012.
- [2] W. . Archer and R. . Armstrong, *The Application of A.C. Impedance Methods to Solid Electrolytes*. 1980.
- [3] O. O. F. Error, "Precautions for good impedance measurements," *Science (80-.)*, pp. 31–34.
- [4] R. Bohmer, K. R. Jeffrey, and M. Vogel, "Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 50, no. 2–3, pp. 87–174, 2007.
- [5] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, and M. Wilkening, "Li self-diffusion in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂ as probed directly by diffusion-induced Li⁷ spin-lattice relaxation NMR spectroscopy," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 9, pp. 1–11, 2011.
- [6] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, and J. Janek, "Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor 'Li₇La₃Zr₂O₁₂,'" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
- [7] K. Volgmann, V. Werth, S. Nakhal, M. Lerch, T. Bredow, and P. Heitjans, "Solid-State NMR Spectroscopy Study of Cation Dynamics in Layered Na₂Ti₃O₇ and Li₂Ti₃O₇," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 231, no. 7–8, pp. 1243–1262, 2017.
- [8] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H. D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, and P. Heitjans, "NMR relaxometry as a versatile tool to study Li ion dynamics in potential battery materials," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 42, pp. 2–8, 2012.
- [9] V. Epp, Ö. Gün, H. J. Deiseroth, and M. Wilkening, "Long-range Li⁺ dynamics in the lithium argyrodite Li₇PSe₆ as probed by rotating-frame spin-lattice relaxation NMR," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 19, pp. 7123–7132, 2013.
- [10] P. Heitjans, S. Indris, and M. Wilkening, "Solid-State Diffusion and NMR," *Diffus. Fundam.*, vol. 2, no. 2005, p. 45.1-20, 2005.

CHAPITRE 2

ETUDE DES GRENATS LLAZO

CHAPITRE 2

ETUDE DES GRENATS LLAZO

I. Les conducteurs ioniques de type grenat : état de l'art	51
I.1. Les grenats conducteurs de lithium.....	51
I.2. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	54
II. Synthèse par voie solide-solide des poudres de grenats $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopé Al^{3+} 59	
II.1. Protocole de synthèse et optimisation des recuits pour l'obtention de la phase cubique de LLAZO. 59	
II.1.1. Comparaison de trois méthodes de synthèse.....	59
II.1.2. Optimisation des traitements pour la synthèse solide-solide.....	62
II.1.3. Protocole adopté et échantillons synthétisés	64
II.2. Stabilité thermique : analyses thermiques par ATG/DSC	66
II.3. Stabilité sous air des poudres formées	66
II.4. Caractérisation structurale par diffraction des poudres formées.....	67
III. Frittage par Spark Plasma Sintering de LLAZO et Conductivité ionique	71
III.1. Essais de frittage SPS réalisés sur LLAZO	71
III.2. Observation de la microstructure des pastilles SPS par MEB.....	73
III.3. Mesures de conductivité ionique par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	75
III.3.1. Diagrammes de Nyquist	75
III.3.2. Conductivité ionique	78
IV. Impact du traitement SPS sur la structure de LLAZO.....	81
IV.1. Caractérisation structurale des pastilles SPS et comparaison avec les poudres mères	81
IV.2. Comparaison des taux d'occupation des sites de Li^+ et Al^{3+} dans LLAZO avant et après SPS.....	84
IV.2.1. Répartition des Li^+	84
IV.2.2. Répartition des Al^{3+}	85
IV.2.3. Estimation des taux d'occupation des sites par RMN MAS et ICP	90
IV.3. Conclusions sur l'effet du traitement SPS sur la structure cristalline de composés de type LLAZO	92
V. Comparaison par RMN statique de la dynamique microscopique des ions Li^+ dans les poudres et les pastilles SPS de LLAZO	95
V.1. Suivi de la largeur à mi-hauteur des spectres RMN statique de ^7Li avec la température	95

V.2.	Evolution avec la température des constantes de temps de relaxation RMN de ^7Li	98
V.2.1.	Mesures de T1	98
V.2.2.	Mesures de T1 ρ	100
V.3.	Conclusions.....	103
VI.	Conclusions du chapitre	105

I. Les conducteurs ioniques de type grenat : état de l'art

I.1. Les grenats conducteurs de lithium

Les grenats désignent à l'origine une famille d'orthosilicates de formule générale $A_3B_2(SiO_4)_3$ où **A** représente un site cationique de coordinence 8 et **B** un site cationique de coordinence 6, et qui s'inscrit dans une maille cubique centrée de groupe d'espace **la-3d**. D'autres oxydes de structure type grenat ont été obtenus en substituant le silicium par d'autres atomes, comme par exemple le grenat d'yttrium et aluminium $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ (YAG), utilisé pour ses propriétés optiques dans les lasers dits « YAG », les tubes cathodiques ou les diodes électroluminescentes.

Les grenats de lithium dits « **conventionnels** » sont obtenus en remplaçant le silicium par du lithium, et présentent une formule générale selon $A^{III}_3B^{VI}_2(LiO_4)_3$. Les atomes A occupent ici des polyèdres de coordinence 8 (AO_8) et les atomes B des octaèdres (BO_6). Ces polyèdres sont reliés par leurs arêtes et forment ce qu'on appelle le réseau rigide. Quant aux atomes de lithium, ils forment un sous-réseau tridimensionnel entre les polyèdres du réseau rigide. Dans les grenats conventionnels (3 atomes de lithium par formule), la distribution des atomes de lithium est **ordonnée** et ceux-ci occupent exclusivement les **sites tétraédriques 24d** (*Figure 1.b*) dans le groupe d'espace **la-3d**. En conséquence la conductivité ionique du lithium dans ces matériaux est très faible. Par exemple Cussel et al [1] ont mesuré une conductivité ionique de $\sim 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C avec une énergie d'activation élevée ($>1\text{eV}$) pour les composés $Li_3Ln_3Te_2O_{12}$ ($Ln=Y, Pr, Nd, Sm-Lu$).

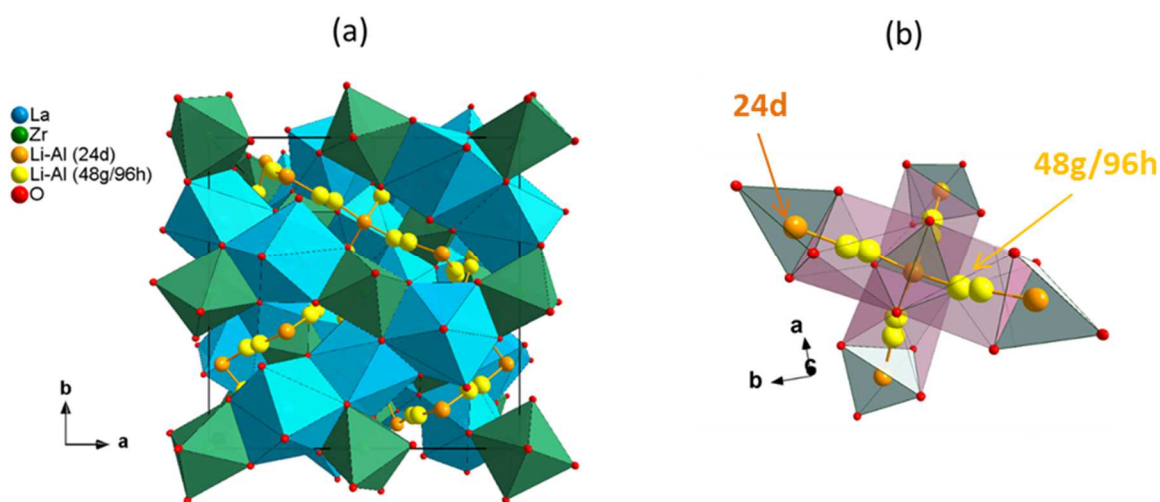


Figure 1 : **a)** Structure cristalline des grenats de lithium $Li_{6.28}Al_{0.24}La_3Zr_2O_{12}$ (ICSD #238690) (groupe d'espace **la-3d**) contenant 8 formules par maille. Les atomes de Zr et La sont représentés par leurs polyèdres de coordination (ZrO_6 et LaO_8), tandis que les liaisons entre les sites de lithium (jaunes/oranges) sont représentées pour montrer les chemins de diffusion des ions lithium dans la maille. **b)** Représentation de l'agencement de quelques sites de lithium 24d et 48g/96h (site central 24d de coordonnées (6.4493, 3.246, 1.623)).

En outre, **en substituant partiellement les éléments A et B** par d'autres éléments aliovalents, il est possible d'augmenter la concentration en lithium de **3 à 7 atomes de lithium par formule stœchiométrique**, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité ionique de ces composés « **non conventionnels** » (« **stuffed lithium garnets** » en anglais) (*Figure 1*). En effet, les atomes de lithium supplémentaires par rapport à la formule initiale (>3) vont s'insérer dans des **sites octaédriques interstitiels (48g et 96h)** (*Figure 1*) et une redistribution entre les sites tétraédriques et octaédriques va également s'opérer, générant une **distribution désordonnée des atomes de lithium** dans la structure et la création de lacunes dans les sites tétraédriques initialement complètement occupés, favorable à une mobilité élevée [2].

Thangadurai et al [3] ont ainsi reporté pour la première fois en 2003 une conductivité ionique élevée ($\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) et une énergie d'activation faible ($E_a \sim 0.5\text{eV}$) dans le grenat de formule $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$ (B=Nb, Ta). En 2007, Murugan et al [4] observent une conductivité ionique de $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C dans le composé $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (**LLZO**). Dès lors les grenats ont fait l'objet d'intenses recherches dans le but d'augmenter les propriétés de conduction ionique de ces matériaux (*Figure 2*) pour pouvoir les utiliser en tant qu'électrolytes solides dans les batteries tout-solide, car ils présentent par ailleurs une bonne stabilité électrochimique, notamment avec le lithium métal et de nombreux matériaux d'électrodes [5].

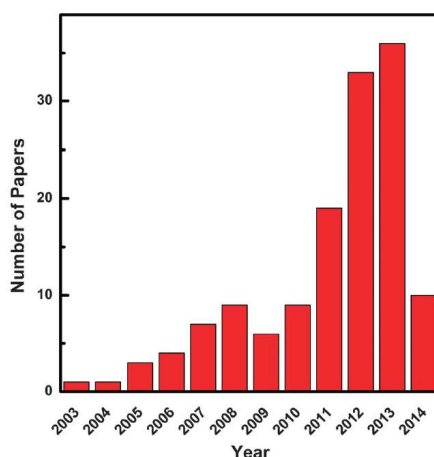


Figure 2 : Nombre de publications sur les grenats « non conventionnels » depuis 2003, d'après [5].

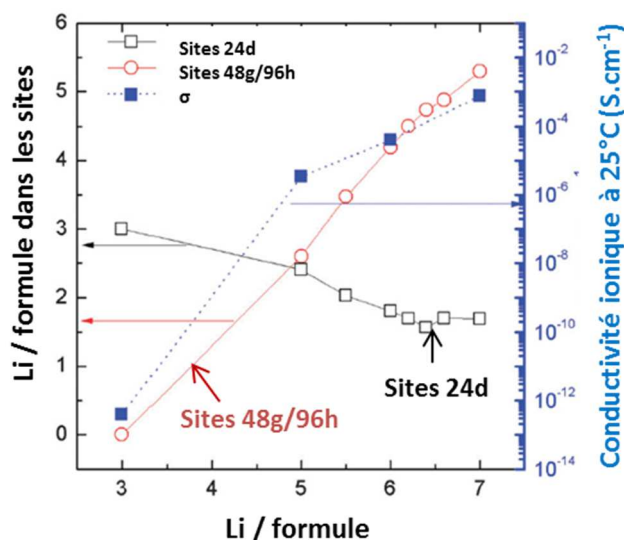


Figure 3 : Conductivité ionique totale et répartition des Li^+ entre les sites tétraédriques (24d) et octaédriques (48g/96h) en fonction de la concentration en Li dans les grenats (valeurs pour les composés $\text{Li}_3\text{Tb}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), d'après [5].

Différentes stratégies ont été utilisées pour augmenter la mobilité des Li^+ dans les grenats.

Tout d'abord, l'augmentation de la **concentration en lithium** dans les composés par la substitution des cations B a permis d'accroître nettement la conductivité ionique de plusieurs ordres de grandeur [5] comme on peut le voir sur la **Figure 3**.

En effet, O'Callaghan et al [6] et Xie et al [7] ont montré que l'augmentation de concentration en lithium induit une **modification de la répartition des Li^+ entre les sites tétraédriques 24d et octaédriques 48g/96h**, comme illustré à la **Figure 3** : on observe que l'occupation des sites octaédriques **48g/96h** par les ions Li^+ augmente avec la concentration en lithium et que celle des sites tétraédriques **24d** diminue, générant un nombre croissant de lacunes en sites tétraédriques. Cela explique les différences de conductivité observées comme nous allons le voir.

Dans les **composés conventionnels à 3 atomes de lithium par formule**, les atomes de lithium sont très stables dans les **sites tétraédriques 24d** [8] et de ce fait la barrière d'énergie à franchir pour qu'un lithium passe d'un site tétraédrique à site octaédrique (sauts de type **T-O**) est très élevée (**1.5eV**) [8] [9] ce qui explique la très faible mobilité du lithium dans ces composés.

En revanche **dans les grenats contenant plus de 3 atomes de lithium par formule**, l'**occupation de nouveaux sites interstitiels (48g/96h)** qui réduit la distance minimale entre deux sites de lithium (**Figure 1**), et la présence de **lacunes** dans les deux types de sites (24d et 48g/96h) favorisent la diffusion des ions lithium dans la structure grenat par sauts de lacune en lacune (mécanisme de diffusion dit lacunaire). De plus, les atomes de lithium occupant les sites octaédriques étant moins stables, ils ont plus tendance à se déplacer. Xu et al [8] ont ainsi mis en évidence par calculs *ab initio* deux types de sauts pour les atomes de lithium en sites octaédriques : les sauts directs de site octaédrique à site octaédrique, notés **O-O**, dont l'énergie d'activation est de **0.8 eV**, et les sauts de site octaédrique à site octaédrique en passant par un site tétraédrique, notés **O-T-O**, qui présentent une énergie d'activation plus faible de **0.26 eV** [8]. Ils ont montré que **le nombre croissant de lacunes dans les sites tétraédriques avec la concentration en lithium favorise les sauts de type O-T-O** au détriment des sauts de type O-O, ce qui **abaisse la barrière d'énergie globale** et augmente la

mobilité du lithium dans les grenats à forte concentration en lithium. Ainsi la conductivité ionique passe de $\sim 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour un grenat à 3 atomes de lithium par formule à $\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour un grenat à 5 atomes de lithium par formule, et $\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour un grenat à 7 atomes de lithium par formule (**Figure 3**).

De nombreux essais d'amélioration de la conductivité des grenats par la substitution des cations A et B ont été menés. On peut citer par exemple l'étude des composés $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Hf}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_{12}$ [10], $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ [11], $\text{Li}_{7+2x-y}(\text{La}_{3-x}\text{Rb}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y)\text{O}_{12}$ [12], et $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$) [13].

La substitution par des cations de **rayons ioniques différents** permet d'ajuster les paramètres de maille et la taille des sites de lithium et des goulots de passage des ions lithium d'un site à un autre. Le lien entre la **taille des goulots entre sites de lithium et l'énergie d'activation** a d'ailleurs été montré par Zhang et al [14] dans le cas des composés $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Te}$) et ce sont les composés dopés avec Ge^{4+} et Ti^{4+} de plus faibles rayons ioniques qui présentent la plus faible énergie d'activation (0.28 eV) en raison d'une plus courte longueur des liaisons M-O. Murugan et al [15] ont également étudié le lien entre les **paramètres de maille et la conductivité ionique** de grenats de formule $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Ils ont mesuré une conductivité ionique plus élevée pour les composés au bismuth qui présentaient le paramètre de maille le plus élevé (13.1 Å).

En outre, le dopage par des éléments de **valence différente** permet d'**ajuster la concentration en lithium ou d'introduire des lacunes** dans les sites de lithium bénéfiques pour la mobilité des Li^+ , comme cela a été montré par des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* pour le dopage de Zr^{4+} par $\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ [13] [12].

1.2. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Dans le cas de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), il a été montré que la **phase cubique (Ia-3d)** n'est stable qu'au-dessus de 650°C , et qu'à température ambiante c'est une **phase quadratique (I4₁/acd)** de plus faible conductivité ionique qui est formée ($\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) [16][17]. Ces deux polymorphes diffèrent principalement par une modification du sous-réseau des atomes de lithiums. Ceux-ci occupent en effet trois sites dans la phase quadratique, un site tétraédrique Li1 (8a), et deux sites octaédriques distordus Li2 (16f) et Li3 (32g), tandis que dans la phase cubique ils occupent deux sites, Li1 (24d) et Li2 (48g/96h) [18][19]. De plus, les atomes de lithium et les lacunes sont distribués de façon **ordonnée** dans la **phase quadratique** alors qu'ils sont **désordonnés** dans la **phase cubique**, et les **distances entre les sites de lithium** sont plus élevées dans la phase quadratique [19][20][21]. En conséquence, **la conductivité ionique de la phase quadratique est plus faible de deux ordres de grandeur que la phase cubique** [16][17].

Cependant Geiger et al [20] ont montré en 2011 que le **dopage de LLZO par Al^{3+} permettait de stabiliser la phase cubique à température ambiante** et ainsi d'obtenir une conductivité ionique de $\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour le composé dopé $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLAZO). La phase cubique est stabilisée à partir d'un taux de dopage $x=0.2$ en Al (**Figure 4**), et une conductivité ionique maximale est atteinte pour $x=0.24$ [17], [22]. La stabilisation de la phase cubique par le dopage en Al^{3+} s'explique par l'augmentation du nombre de lacunes qui semble être une condition nécessaire pour la stabilité de la phase cubique [17] [23] [19]. Par la suite d'autres types de dopage trivalents ont été entrepris sur LLZO, parmi lesquels le dopage par Ga^{3+} qui donne aujourd'hui des résultats très prometteurs [24].

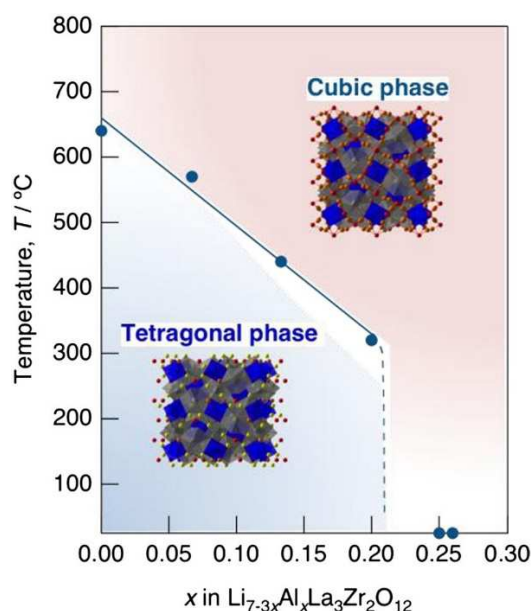


Figure 4 : Diagramme de phase en fonction de la teneur en Al dans le grenat $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ d'après Matsuda et al [17].

Des études par diffraction des neutrons, RMN et calculs *ab initio* par DFT ont montré que **les ions Al^{3+} occupent préférentiellement les sites 24d et 48g/96h du lithium** dans LLAZO [25]–[27] [28]. Ainsi pour chaque Al^{3+} inséré, **deux lacunes de Li^+** sont créées. Cependant, bien que le dopant soit nécessaire à la stabilisation de la phase cubique de LLZO plus conductrice, il a été suggéré que la présence des Al^{3+} dans les mêmes sites que Li^+ peut également avoir un effet **bloquant** dans le chemin de diffusion des Li^+ [29], [30], [31], [32], [33]. De plus d'après Chen et al [29] les lacunes positionnées autour du dopant sont « inactives » dans le mécanisme de diffusion car les Li^+ ne peuvent pas les occuper en raison des répulsions coulombiennes fortes avec le dopant Al^{3+} . Ainsi ils expliquent que pour obtenir une bonne conductivité ionique dans un grenat dopé, il faut que le taux de dopage autorise néanmoins un nombre de lacunes « actives » suffisant, qui va dépendre de la valence, du taux de dopage et de la répartition des dopant entre les sites [29]. Ils notent alors que si le dopant Al^{3+} occupe un site tétraédrique 24d, il bloque potentiellement les 4 sites octaédriques 48g/96h voisins tandis que s'il occupe un site octaédrique 48g/96h seulement 2 sites tétraédriques 24d voisins seront bloqués, comme on peut le vérifier sur la [Figure 1.b](#) [29].

La position du dopant est donc un paramètre crucial qui agit directement sur les mécanismes de diffusion des ions lithium dans les grenats et il nous a semblé intéressant de déterminer et comprendre comment les porteurs de charge Li^+ et les dopants Al^{3+} se répartissent mutuellement entre les différents sites disponibles (24d et 48g/96h), et ce dans l'objectif d'apporter une meilleure compréhension du phénomène de conductivité ionique dans les grenats dopés LLAZO.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés dans les électrolytes de type LLAZO à l'effet de la distribution des ions Li^+ et Al^{3+} parmi les sites 24d et 48g/96h sur la mobilité des ions Li^+ , et nous avons pour cela étudié les répartitions obtenues pour deux dopages en Al^{3+} ainsi que les propriétés de conduction résultantes. Par ailleurs, nous avons utilisé la technique de frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) pour réaliser des pastilles sur lesquelles des mesures de conductivité ionique ont été faites. La comparaison des répartitions des ions Li^+ et Al^{3+} dans les poudres mères et les pastilles frittées par SPS nous a alors permis d'observer l'effet du traitement par SPS sur cette distribution et son impact sur la mobilité du lithium.

Références

- [1] E. J. Cussen, T. W. S. Yip, G. O'Neill, and M. P. O'Callaghan, "A comparison of the transport properties of lithium-stuffed garnets and the conventional phases $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 2, pp. 470–475, Feb. 2011.
- [2] M. Xu, M. S. Park, J. M. Lee, T. Y. Kim, Y. S. Park, and E. Ma, "Mechanisms of Li + transport in garnet-type cubic $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Te, Nb, Zr)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 5, 2012.
- [3] V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 437–440, 2003.
- [4] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [5] V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzaru, "Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, p. 4714, 2014.
- [6] M. P. O'Callaghan and E. J. Cussen, "Lithium dimer formation in the Li-conducting garnets $\text{Li}_{(5+x)}\text{Ba}_x\text{La}_{(3-x)}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($0 < x < \text{or} = 1.6$)," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 12, no. 20, pp. 2048–2050, 2007.
- [7] H. Xie, J. A. Alonso, Y. Li, M. T. Fernández-Díaz, and J. B. Goodenough, "Lithium distribution in aluminum-free cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 16, pp. 3587–3589, 2011.
- [8] M. Xu, M. S. Park, J. M. Lee, T. Y. Kim, Y. S. Park, and E. Ma, "Mechanisms of Li + transport in garnet-type cubic $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Te, Nb, Zr)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 5, pp. 1–5, 2012.
- [9] M. P. O'Callaghan, D. R. Lynham, E. J. Cussen, and G. Z. Chen, "Structure and ionic-transport properties of lithium-containing garnets $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm-Lu)," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 19, pp. 4681–4689, 2006.
- [10] A. Gupta *et al.*, "Optimum lithium-ion conductivity in cubic $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{-xTa}_x\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 209, pp. 184–188, Jul. 2012.
- [11] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, "High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ (X = 0-2)," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3342–3345, 2011.
- [12] L. J. Miara *et al.*, "Effect of Rb and Ta doping on the ionic conductivity and stability of the garnet $\text{Li}_{7+2x-y}(\text{La}_{3-x}\text{Rb}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y)\text{O}_{12}$ Superionic conductor: A first principles investigation," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 3048–3055, 2013.
- [13] S. Adams and R. P. Rao, "Ion transport and phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ (M = Ta 5+, Nb 5+, x = 0, 0.25)," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 1426–1434, 2012.
- [14] Y. Zhang *et al.*, "Regulation mechanism of bottleneck size on Li+migration activation energy in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Electrochim. Acta*, vol. 261, pp. 137–142, 2018.
- [15] R. Murugan, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, and V. Thangadurai, "Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 143, no. 1–3, pp. 14–20, Oct. 2007.
- [16] M. Matsui *et al.*, "Phase stability of a garnet-type lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Dalt.*

- Trans.*, vol. 43, no. 3, pp. 1019–1024, 2014.
- [17] Y. Matsuda, “Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” 2015.
 - [18] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto, “Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *Chem. Lett.*, vol. 40, no. 1, pp. 60–62, 2011.
 - [19] N. Bernstein, M. D. Johannes, and K. Hoang, “Origin of the structural phase transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 20, pp. 2–6, 2012.
 - [20] C. A. Geiger *et al.*, “Crystal chemistry and stability of ‘ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ’ garnet: A fast lithium-ion conductor,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 1089–1097, 2011.
 - [21] K. Meier, T. Laino, and A. Curioni, “Solid-state electrolytes: Revealing the mechanisms of Li-Ion conduction in tetragonal and cubic LLZO by first-principles calculations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 13, pp. 6668–6679, 2014.
 - [22] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, “The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 28–32, 2012.
 - [23] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Allen, and J. Sakamoto, “The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal–cubic phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-based ceramic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 261–266, May 2013.
 - [24] R. Jalem *et al.*, “Effects of gallium doping in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 2821–2831, 2015.
 - [25] J.-M. Lee *et al.*, “High lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by solid state reaction,” *Solid State Ionics*, vol. 258, pp. 13–17, 2014.
 - [26] D. Rettenwander *et al.*, “DFT Study of the Role of Al^{3+} in the Fast Ion-Conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 2617–2623, 2014.
 - [27] H. Buschmann *et al.*, “Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor ‘ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,’” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
 - [28] A. Kuhn, J.-Y. Choi, L. Robben, F. Tietz, M. Wilkening, and P. Heitjans, “Li Ion Dynamics in Al-Doped Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 226, no. 5–6, pp. 525–537, 2012.
 - [29] Y. Chen, E. Rangasamy, C. R. dela Cruz, C. Liang, and K. An, “Origin of High Li^+ Conduction in Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnets,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 45, pp. 22868–22876, 2015.
 - [30] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, “Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, 2012.
 - [31] Y. Matsuda *et al.*, “Phase relation, structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 78210–78218, 2016.
 - [32] J. R. Rustad, “The effect of Tetrahedral versus Octahedral network-Blocking Atom Substitutions on Lithium Ion Conduction in LLZO garnet,” pp. 1–23, 2016.
 - [33] D. Rettenwander, “Crystal chemistry of “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” garnet doped with Al, Ga, and Fe: a

short review on local structures as revealed by NMR," *Eur. J. Mineral.*, vol. 12, no. May, pp. 619–629, 2016.

II. Synthèse par voie solide-solide des poudres de grenats $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopés Al^{3+}

II.1. Protocole de synthèse et optimisation des recuits pour l'obtention de la phase cubique de LLAZO

II.1.1. Comparaison de trois méthodes de synthèse

L'une des difficultés bien connue de la synthèse de LLAZO est d'obtenir une phase **cubique (Ia-3d)** pure [1],[2]. En effet, dans $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) c'est une phase **quadratique (I4₁/acd)** qui est formée à température ambiante [3]. **Le dopage en aluminium** ($\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Al}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $x \geq 0,2$) **permet de stabiliser la phase cubique à température ambiante** [4], [5], [6], [7] comme expliqué dans le chapitre précédent. Or la diffusion des éléments en phase solide est en général lente et donc l'insertion homogène d'aluminium dans la phase grenat peut s'avérer incomplète à l'issue de la synthèse, conduisant à la formation d'une certaine proportion de phase quadratique plutôt que cubique, ce qui a pour conséquence de diminuer la conductivité ionique. De plus un certain nombre d'impuretés peut se former pendant la synthèse comme la pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LiZr_2O_3 ou LaAlO_3 suivant les conditions de synthèse employées [8][9].

Le protocole de synthèse est donc déterminant et doit permettre d'une part une homogénéisation parfaite des réactifs, et d'autre part un apport d'énergie suffisant pour permettre la diffusion des espèces et leur réactivité (aspect thermodynamique) sur une durée suffisamment longue pour que les réactions aient le temps de se dérouler complètement (aspect cinétique).

Nous avons ainsi exploré deux types de synthèses de LLAZO : **la synthèse par voie oxalate**, en évaluant deux types de précurseurs pour le dopant ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), et **la synthèse par voie solide-solide** avec Al_2O_3 comme source d'aluminium. La première méthode consiste en une mise en solution des précurseurs puis à une complexation et précipitation avant évaporation du liquide pour récupérer le précipité, qui est ensuite calciné. La deuxième méthode consiste en un mélange des précurseurs en phase solide avant calcination. C'est donc l'étape de mélange des réactifs qui diffère ici. Les précurseurs utilisés sont : Li_2CO_3 (99,997%, Aldrich), Al_2O_3 (99,998%, Aldrich), ZrO_2 (99,978%, Alfa), La_2O_3 (99,999%, Aldrich), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Fisher), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,997%, Aldrich) et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Honeywell).

Les protocoles employés pour chacune des synthèses, notées A, B et C, sont présentés à la [Figure 5](#).

Un essai de recuit préliminaire à 450°C (4h) puis **700°C** (14h) sur de la poudre synthétisée par la méthode A avec un taux de dopage en aluminium $x=0,24$ a montré qu'à cette température on obtient en majorité de la pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ainsi que du LLZO quadratique et des impuretés telles que Al_2O_3 , $\text{La}_2\text{Li}_{0,2}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$, Li_2CO_3 et La_2O_3 identifiés dans le diffractogramme présenté ci-dessous ([Figure 6](#)). La présence d'impuretés contenant de l'aluminium indique qu'à cette température l'aluminium diffuse très mal dans la phase grenat, ce qui explique la formation de la phase quadratique.

Quant à la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, il s'agit d'une phase intermédiaire qui réagit avec Li^+ pour former du LLZO [1], [7]. Cette impureté n'est pas conductrice et donc il faut éviter de la former.

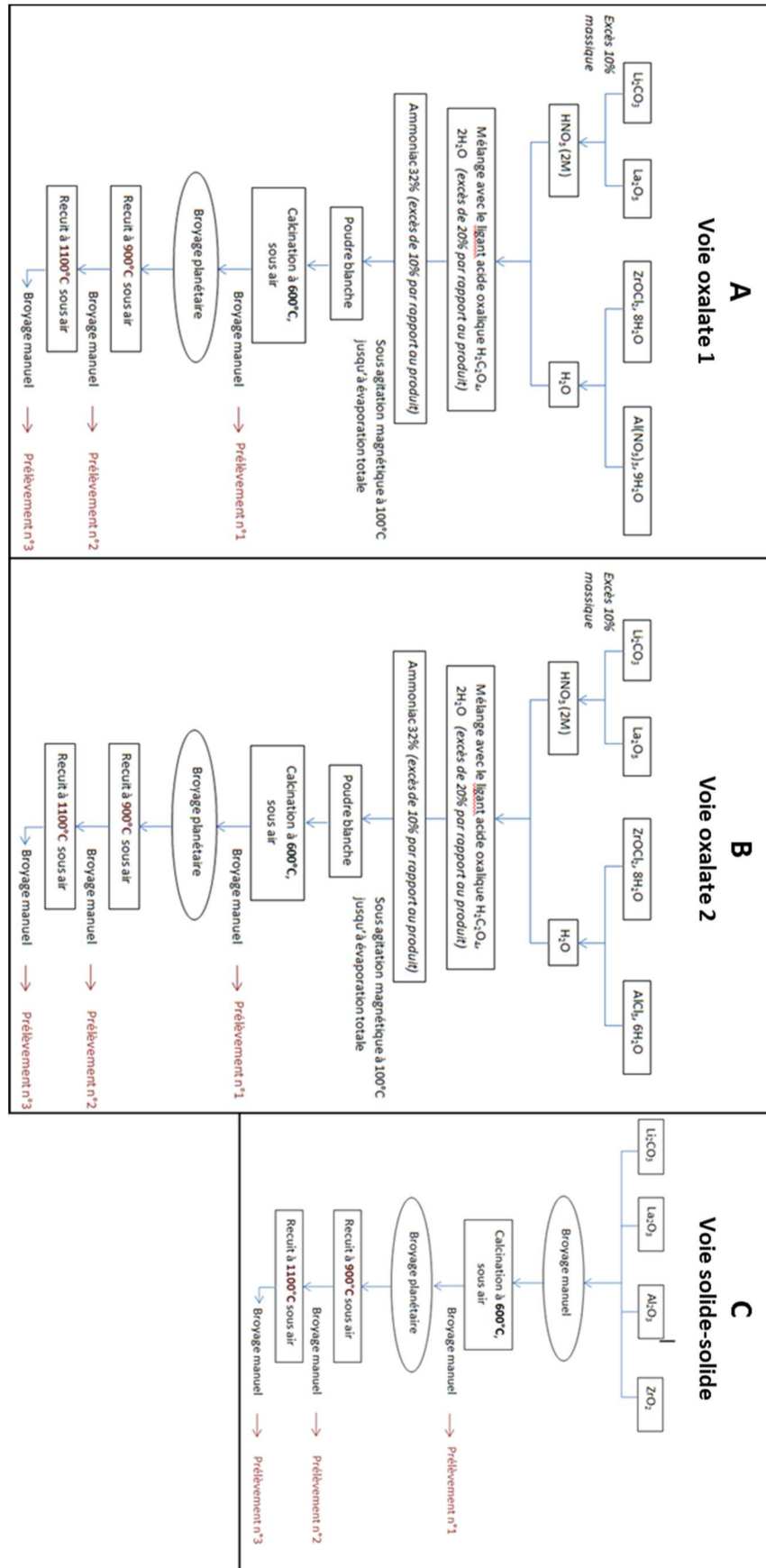


Figure 5 : Protocoles testés pour la synthèse des grenats LLAZO : méthodes par voie oxalate avec deux précurseurs en Al différents (A et B) et méthode par voie solide-solide (C).

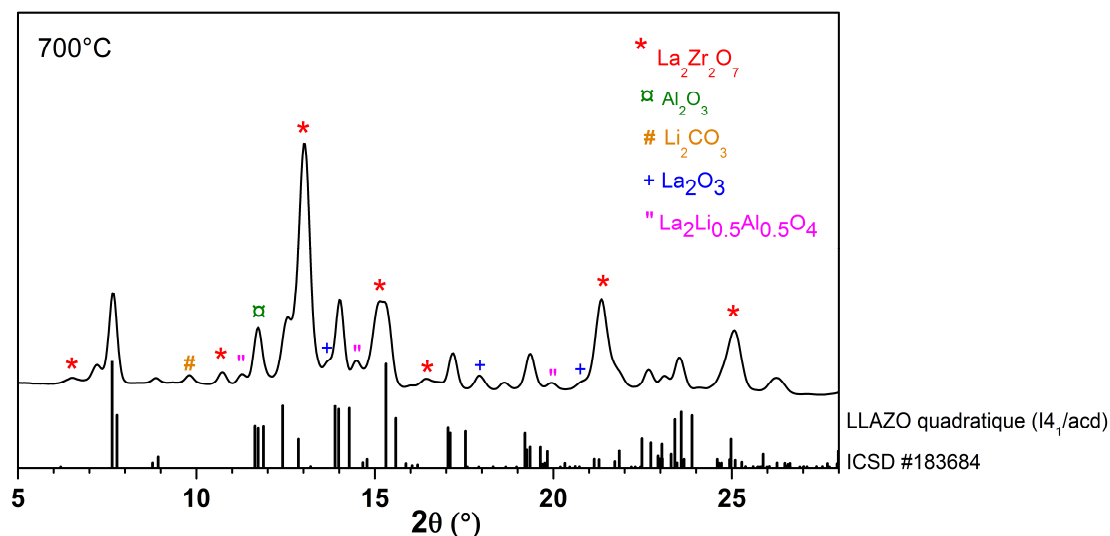


Figure 6 : Diffractogramme ($\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) réalisé sur une poudre de LLAZO recuite à 700°C.

Pour chacune des trois synthèses, la poudre obtenue suite au mélange de précurseurs a tout d'abord été calcinée à 600°C pendant 16h sous air, puis après un broyage planétaire de 2h pour réduire la taille des grains et obtenir une poudre homogène, un deuxième traitement à 900°C (64h) a été réalisé (**Figure 5**). Des durées de traitement longues ont été utilisées afin de permettre la diffusion complète des espèces et les réactions des éléments à chaque étape. Des spectres Raman ont été réalisés à l'issue de ces traitements sur les poudres synthétisées selon les trois méthodes et sont présentés à la **Figure 7** (l'utilisation du Raman et non de la DRX à cette étape est due à des contraintes de disponibilité de l'appareil). Pour chaque échantillon, plusieurs pointés ont été réalisés sur des particules différentes. Les spectres présentés ici sont ceux qui ont été choisis comme étant les plus représentatifs des spectres mesurés pour chaque poudre. Les spectres de référence présentés pour $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 et LLAZO cubique sont des spectres expérimentaux qui sont identiques aux références de la littérature [10]. Le pic à 480 cm^{-1} est un artéfact lié au laser. On observe pour la synthèse A la présence de phase grenat cubique, ainsi que de LLZO quadratique ($520\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$), de pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (300 cm^{-1}), et de traces de Li_2CO_3 (1090 cm^{-1}). Pour les synthèses B et C, on observe que le pic correspondant à $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ vers 300 cm^{-1} a quasiment disparu et il y a encore des traces de Li_2CO_3 , introduit en excès de 10% pour limiter les pertes de lithium par volatilisation à haute température, mais c'est principalement du LLZO cubique qui est formé. De plus, on détecte toujours les pics de LLZO quadratique ($520\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) sur le spectre de la synthèse B, bien que plus faiblement que pour la synthèse A, mais ceux-ci ont complètement disparu du spectre de la poudre synthétisée par la voie C (solide-solide).

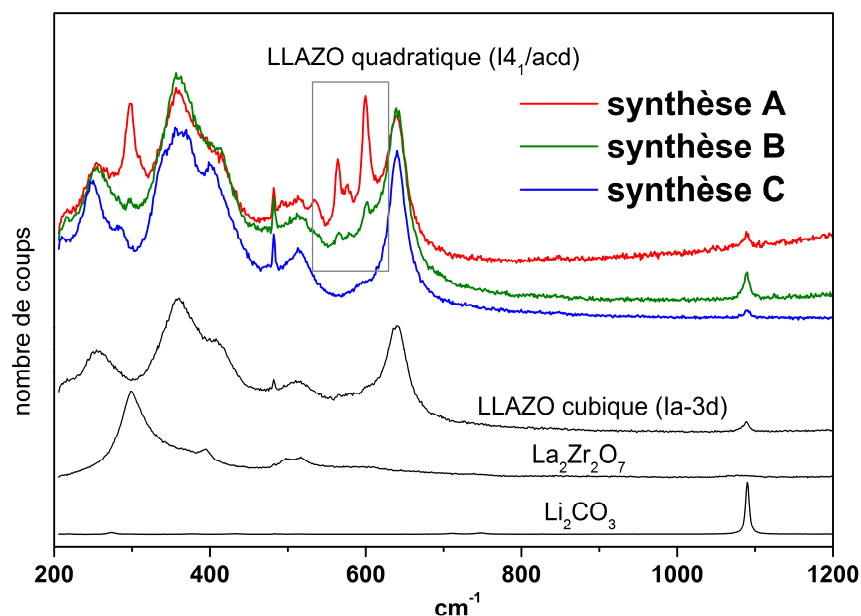


Figure 7 : Spectres Raman (532 nm) réalisés sur les poudres de LLAZO préparées selon les trois voies de synthèse A (oxalate), B (oxalate) et C (solide-solide) recuites à 900°C (65h).

II.1.2. Optimisation des traitements pour la synthèse solide-solide

Les réactifs La_2O_3 , Al_2O_3 et ZrO_2 utilisés pour la synthèse par voie solide-solide étaient préalablement calcinés à 900°C pour régénérer les oxydes et éviter des pesées erronées en raison de la présence de phases hydratées telles que $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Ces précurseurs étaient ensuite stockés à l'étuve.

De plus les poudres de grenat sont sensibles à l'humidité et peuvent subir un échange protonique Li^+/H^+ spontané, ce qui est néfaste pour la conduction ionique en raison de la diminution de concentration en Li^+ et de la déstabilisation de la phase cubique [11]. Afin de limiter l'exposition des poudres à l'humidité de l'air, nous avons donc choisi de réaliser l'étape de recuit final sous atmosphère contrôlée, et nous avons comparé les résultats en utilisant le bullage sous argon ou sous air sec. Finalement nous avons opté pour l'utilisation d'un bullage d'air sec car un apport d'oxygène s'est avéré être favorable à la synthèse des oxydes recherchés.

Pour étudier l'influence de la température sur la formation de la phase cubique, nous avons réalisé divers recuits à des températures croissantes. Les diffractogrammes obtenus à l'issue de ces traitements sont comparés à la [Figure 8](#). Ils ont été acquis avec un diffractomètre à anode de molybdène ($\lambda = 0.70932\text{\AA}$) en configuration Debye-Scherrer, qui ne nécessite pas une quantité de matière importante pour les analyses ce qui permet de limiter la production de matière pour les tests.

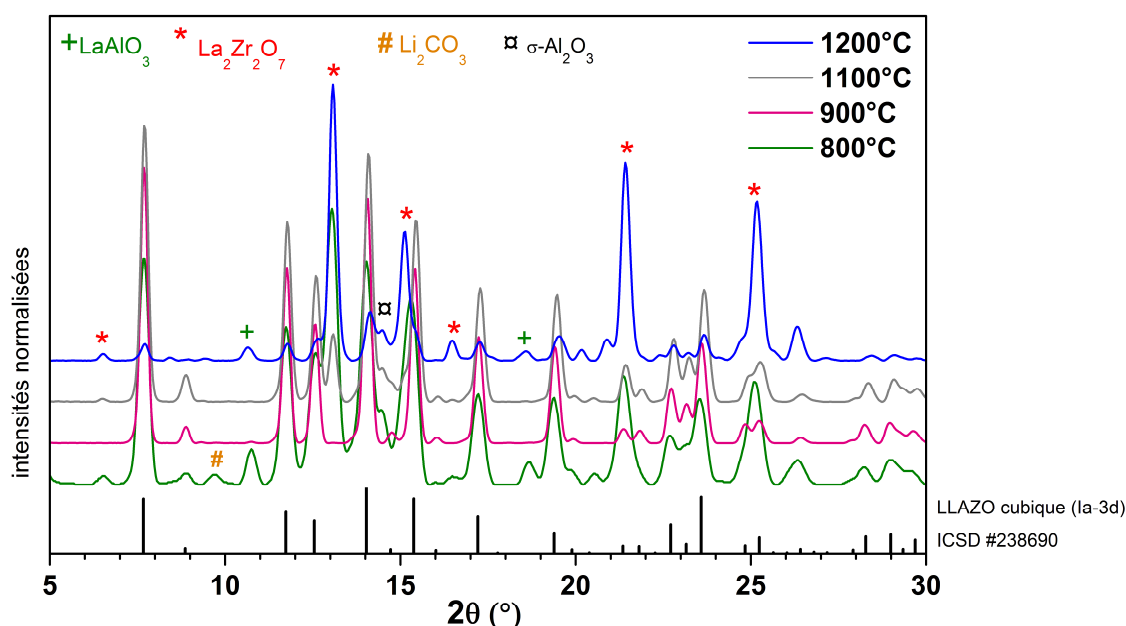


Figure 8 : Comparaison des diffractogrammes ($\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) après des recuits à 900°C, 1100°C et 1200°C pour une poudre de LLAZO synthétisée selon la méthode solide-solide.

Un premier traitement avec des paliers à 600°C (5h) puis 700°C (17h) et enfin 800°C (17h) a été réalisé. La diffraction montre que de la pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (pic majoritaire à 13°) est présente dans des proportions similaires à la phase grenat, et indique la présence d'autres impuretés comme LaAlO_3 , Li_2CO_3 et Al_2O_3 . **On en déduit qu'à 800°C la réaction de formation de la phase grenat n'est pas achevée puisqu'il subsiste des phases intermédiaires et des composés précurseurs.**

A la suite d'un deuxième traitement avec un premier palier à 600°C (3h) puis un long palier à 900°C (65h), on constate que la phase grenat est formée seule, et la présence de pyrochlore n'est pas détectée.

En revanche à 1100°C, la phase pyrochlore réapparaît, et devient largement majoritaire à 1200°C. D'après Dermenci et al [12], c'est la sublimation du lithium à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) qui entraîne la décomposition du LLAZO et l'apparition de la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Afin de vérifier que l'apparition de pyrochlore est bien liée à la perte de Li pendant les traitements à haute température, nous avons réalisé une série d'essais dont les diffractogrammes sont présentés à la **Figure 9**. Tout d'abord, on observe que la proportion de pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (13°) formée lors du recuit à 1100°C augmente encore après un deuxième recuit à 1100°C, ainsi que l'impureté $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_7$ (14.7°). Suite à cela, 10% de Li_2CO_3 ont été ajoutés à cette même poudre et après un nouveau recuit à 1100°C, on a pu observer que la proportion de pyrochlore avait diminué à nouveau, ce qui indique que le Li ajouté avait bien réagit avec la pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour reformer du grenat.

L'apparition de pyrochlore traduit donc bien un défaut de lithium dans la poudre.

Ainsi, afin de limiter les pertes de lithium lors des recuits à haute température, un excès de 15% de Li_2CO_3 a été systématiquement ajouté lors de la pesée des précurseurs au début de la synthèse. De plus, pour le recuit final à haute température les poudres étaient pastillées et déposées sur un lit de

poudre et également saupoudrées de poudre. Après le recuit, le lit de poudre et la poudre saupoudrée étaient retirés et l'on ne gardait que la pastille.

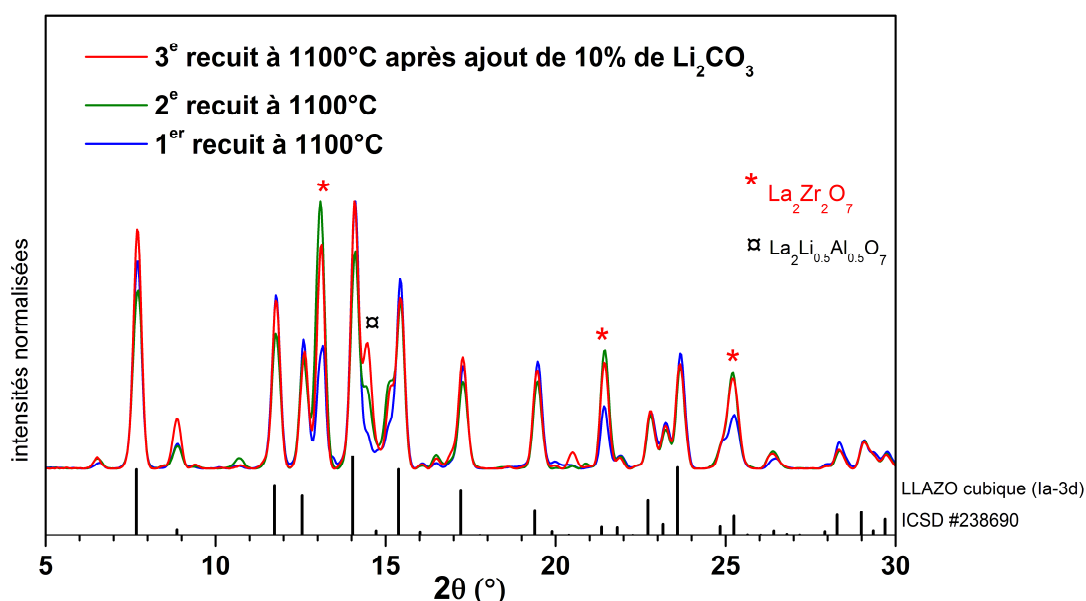


Figure 9 : Diffractogramme ($\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) réalisé sur une poudre de LLAZO recuite à 1100°C une première fois, une deuxième fois et une troisième fois après ajout de 10% de Li_2CO_3 .

Aussi, suite à ces essais, nous avons opté pour une température de traitement finale ne dépassant pas **900°C**, afin d'éviter la décomposition du grenat formé qui s'opère à plus haute température. D'après Dermenci et al [12], la phase cubique est en effet formée seule entre 800°C et 950°C, et à partir de 1000°C on observe l'apparition des impuretés de pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et de LaAlO_3 , ce qui est cohérent avec nos observations.

Ainsi, il apparaît que la synthèse par voie oxalate n'est pas plus avantageuse que la synthèse par voie solide-solide pour la formation de la phase cubique de LLAZO. En outre, la préparation initiale est plus simple avec la méthode solide-solide qu'avec la méthode par voie oxalate, puisqu'il suffit de peser puis broyer ensemble les poudres des précurseurs avant de les mettre en température. A l'inverse la méthode par voie oxalate requiert des étapes supplémentaires : on doit d'abord mettre en solution les précurseurs dans l'acide nitrique ou dans l'eau en fonction de leur solubilité, puis ajouter l'ammoniac et l'acide oxalique afin d'obtenir un précipité et enfin évaporer la solution pour récupérer la poudre de précipité avant de la mettre au four. **Nous avons donc choisi d'optimiser la méthode solide-solide pour la préparation des échantillons à étudier.**

II.1.3. Protocole adopté et échantillons synthétisés

Le protocole de recuit adopté pour la préparation des échantillons étudiés dans les chapitres suivants est décrit à la **Figure 10**. La durée totale de la synthèse est ainsi de 10 jours.

Des échantillons avec deux dopages en Al ont ainsi été produits. L'un, noté **S1** dans la suite du texte, avec un taux de dopage théorique de 0.24 ($\text{Li}_{6.28}\text{Al}_{0.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) qui est le taux répertorié comme présentant la conductivité ionique la plus élevée et l'autre, noté **S2**, avec un taux de dopage

théorique de 0.35 ($\text{Li}_{5.95}\text{Al}_{0.35}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), qui correspond à un taux proche de la limite de saturation en aluminium dans LLAZO [13]. Des analyses de composition élémentaire par ICP-OES ont été réalisées sur les poudres dissoutes avec $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ et sont données dans le **Tableau 1**. Ces analyses permettent de connaître la concentration des éléments Li, Al, Zr et La dans la poudre, mais pas de l'élément O, c'est pourquoi elles sont présentées comme des ratios entre ces 4 éléments uniquement. On observe que la concentration globale en aluminium est plus faible dans S2 comparé à S1. Il faut noter que le phénomène de volatilisation du lithium lors des recuits à haute température nous empêche de contrôler précisément sa stœchiométrie au sein des poudres, bien que l'on prenne la précaution de rajouter un excès.

Echantillon		Poudre S1	Poudre S2
Proportion des éléments dans les poudres (at.%)	Li	55.8	56.0
	Al	2.6	2.4
	La	24.5	25.0
	Zr	17.1	16.5

Tableau 1 : Concentrations atomiques (normalisées à 100%) de Li, Al, La et Zr dans les deux poudres S1 et S2 de LLAZO d'après les analyses par ICP.

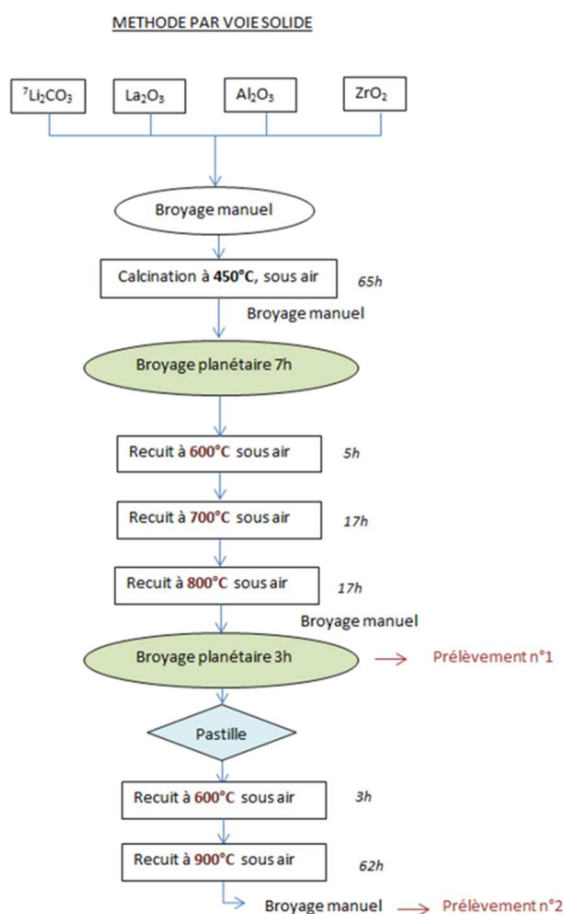


Figure 10 : Protocole de synthèse par méthode solide-solide des échantillons de LLAZO étudiés.

II.2. Stabilité thermique : analyses thermiques par ATG/DSC

Des analyses thermiques d'ATG/ DSC dans un creuset en platine sous argon ont été réalisées sur une poudre de LLAZO calcinée jusqu'à 900°C selon le protocole décrit ci-dessus, et sont présentées à la *Figure 11*.

Les observations et interprétations sont résumées ci-dessous :

- Entre 50°C et 80°C perte de l'eau absorbée (1% massique) accompagnée d'un pic endothermique.
- Entre 200°C et 313°C perte de masse de 3% qui correspond à la décomposition de $\text{La}(\text{OH})_3$ résiduels en LaOOH accompagnée d'un pic endothermique.
- Entre 400°C et 570°C perte de masse de 0.5% qui correspond à la décomposition de LaOOH en La_2O_3 [12], [14] accompagnée d'un pic endothermique également.
- Entre 570°C et 700°C perte de masse de 0.5% qui correspond probablement à des réactions de décompositions de certaines impuretés comme Li_2CO_3 (point de fusion 720°C [12])
- Entre 700°C et 1050°C absence de perte de masse et de signal DSC. La poudre est en phase cubique et il n'y a pas de changement de phase dans cette plage de température.
- Au-delà de 1050°C, perte de masse de 0.5% accompagnée d'un pic endothermique qui correspond probablement à l'évaporation de lithium comme décrit plus haut.

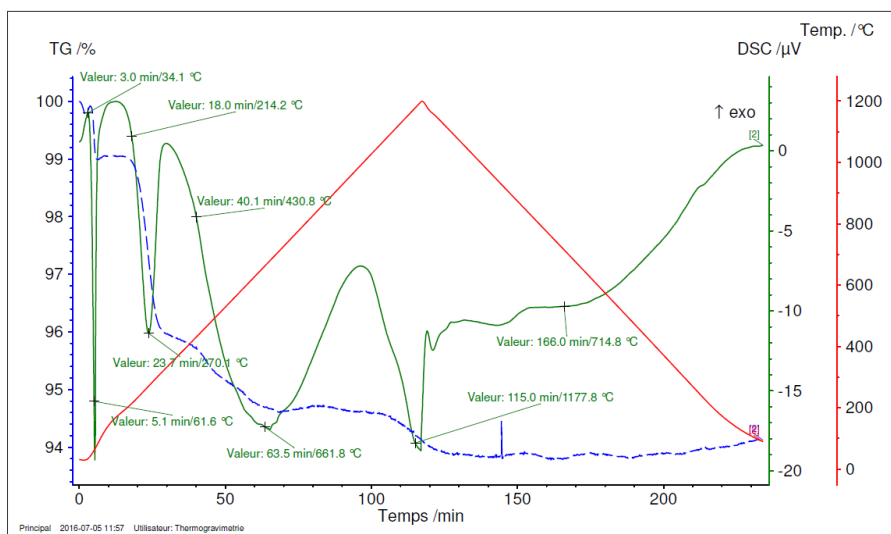
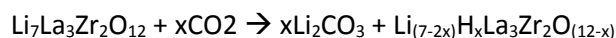
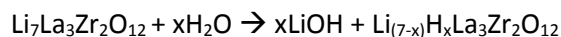


Figure 11 : ATG/DSC réalisée sur une poudre de LLAZO synthétisée selon la méthode solide-solide jusqu'à 900°C.

II.3. Stabilité sous air des poudres formées

Afin de vérifier la stabilité sous air des poudres formées, nous avons volontairement laissé exposé à l'air ambiant un échantillon de poudre pendant 1 mois et demi. Nous avons alors observé par diffraction l'apparition de phases d'impuretés de pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (13°) mais aussi Li_2CO_3 et Li_5AlO_4 , ce qui signifie que **le grenat s'est décomposé à l'air** (*Figure 12*).

L'instabilité de LLAZO sous air a en effet été répertoriée par [15] [16]. D'après Xie et al, le lithium de LLAZO réagit avec l'humidité de l'air et avec le CO₂ de l'air selon les réactions :



Suite à ces observations, nous avons pris soin de stocker systématiquement les poudres en boîte-à-gants.

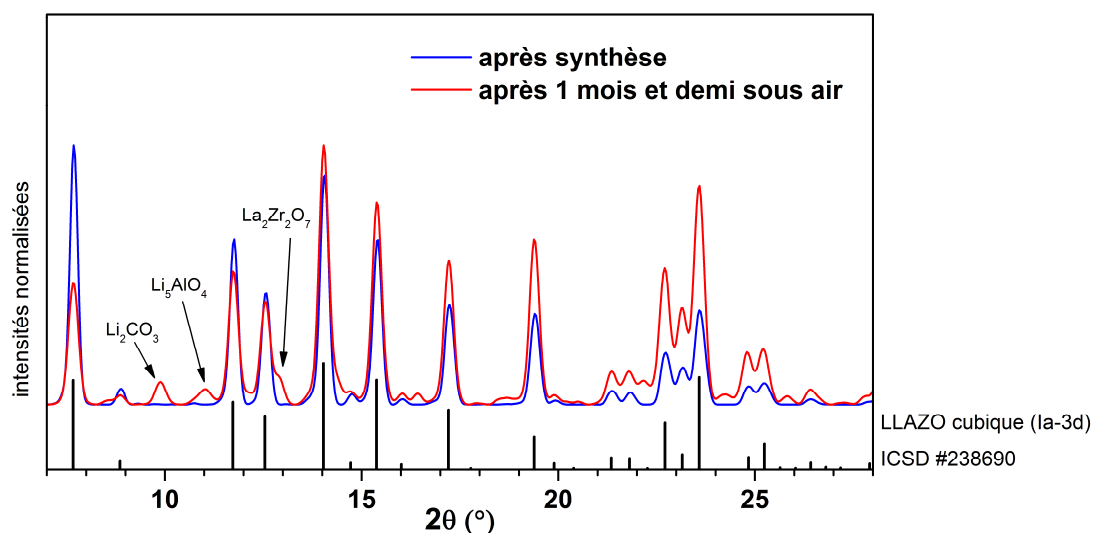


Figure 12 : Diffractogrammes ($\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) réalisés sur une poudre de LLAZO juste après synthèse et après un mois et demi laissé sous air.

II.4. Caractérisation structurale par diffraction des poudres formées

Les poudres synthétisées selon le protocole de synthèse décrit précédemment ont été caractérisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre en configuration Bragg-Brentano à anode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ $\lambda_{\text{moy}} = 1.5418 \text{ \AA}$), afin d'avoir une meilleure résolution des pics de diffraction.

Les diffractogrammes et le résultat des affinements de structure des deux poudres **S1** et **S2** produites sont présentés aux **Figures 13.a** et **13.b** respectivement. Dans les deux cas on a pu vérifier que la **phase cubique de groupe d'espace Ia-3d avait bien été formée** (ICSD #238688). Une faible proportion d'impuretés **LaAlO₃** et **Li_{1.82}ZrO₃** (26.8°) subsistait, et de façon plus prononcée pour S2. Le bruit de fond important observé sur le diffractogramme de la poudre S2 est lié au fait qu'une faible quantité de poudre a été utilisée pour cette analyse (stock insuffisant) et donc la diffusion du porte-échantillon est plus importante. Les paramètres de maille et les positions atomiques de la phase cubique Ia-3d affinés avec le logiciel d'affinement Jana2006 sont présentés dans les **Tableaux 2** et **3** pour les deux poudres S1 et S2.

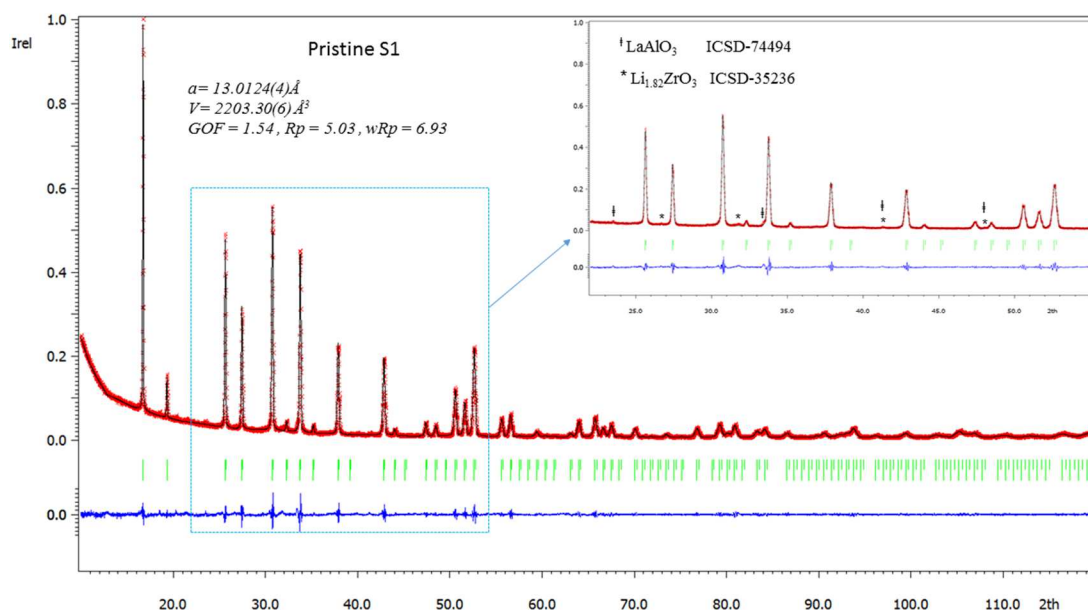


Figure 13.a: Diffractogramme ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, pas $0,01^\circ/5s$) expérimental (en rouge) et calculé (en noir) de la poudre de grenat S1.

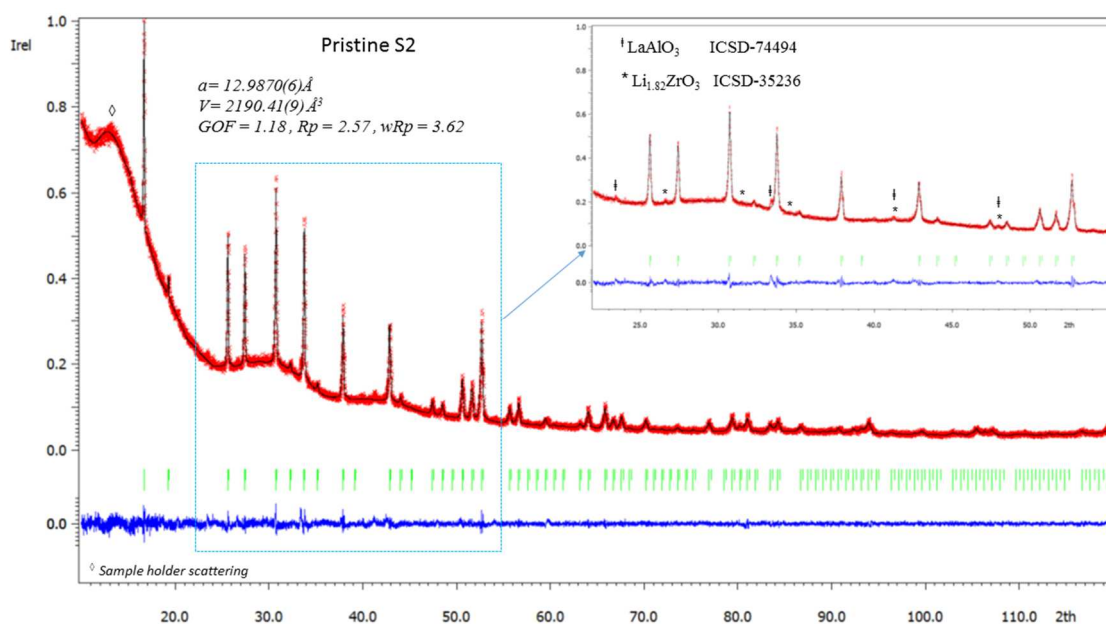


Figure 13.b: Diffractogramme ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, pas $0,01^\circ/5s$) expérimental (en rouge) et calculé (en noir) de la poudre de grenat S2.

Echantillon	S1	S2
Symétrie cristalline	Cubique	
Groupe d'espace	I a-3d no (230)	
Paramètre de maille	a = 13.0124(4) Å	a = 12.9870(6) Å
Volume de maille	V = 2203.30(6) Å ³	V = 2190.41(9) Å ³
Z (formules par maille)	8	8
Rp	5.03	2.57
wRp	6.93	3.62
GOF	1.54	1.18
ⁱ R _{obs} /WR _{obs}	7.40/8.89	7.39/6.69
ⁱ Les ions Li ⁺ et Al ³⁺ n'ont pas été simulés dans les affinements Rietveld car il est difficile de bien évaluer leurs taux d'occupations. Les atomes La (24c) et Zr (16a) sont affinés en anisotrope (U _{eq}), alors que pour O(96h) c'est en un isotrope (U _{iso}).		

Tableau 2 : Données de structure et paramètres de mailles affinés pour la phase cubique des poudres de grenat S1 et S2 (Jana2006).

Echantillon	Atome	site	x	y	z	U _{eq} ./U _{iso} .
S1	La	24c	0.125	0	0.25	0.0045
	Zr	16a	0	0	0	0.0080
	O	96h	0.96892	0.05922	0.15158	0.0132
S2	La	24c	0.125	0	0.25	0.0047
	Zr	16a	0	0	0	0.0009
	O	96h	0.95533	0.05342	0.16138	0.0075

Tableau 3 : Positions atomiques des atomes La, Zr et O dans la maille cubique (Ia-3d) des poudres de grenats S1 et S2, affinés par la méthode Rietveld (Jana2006).

On observe que le paramètre de maille calculé est plus faible pour S2. Le rayon ionique de Al³⁺ étant plus faible que celui de Li⁺ (en site tétraédrique r(Al³⁺)=39pm et r(Li⁺)=59pm ; en site octaédrique r(Al³⁺)=53pm et r(Li⁺)=76pm), le paramètre de maille devrait diminuer lorsque le taux de dopage en Al dans le grenat augmente. Or les taux de dopage effectif calculé à partir des mesures ICP (concentration globale en Al) et de l'analyse des spectres de RMN MAS de ²⁷Al (répartition des Al entre les sites)¹ dans les phases grenat formées sont de 0.25 et 0.18 pour S1 et S2 respectivement. On devrait donc trouver un paramètre de maille plus petit pour S1 car la phase grenat de cette poudre contient plus d'Al³⁺.

Le frittage par la technique SPS de ces poudres et les mesures de conductivité ionique des pastilles frittées sont présentées dans le chapitre suivant.

¹ cf. partie IV pour le détail du calcul.

Références

- [1] P. J. Kumar *et al.*, "A novel low-temperature solid-state route for nanostructured cubic garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and its application to Li-ion battery," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 67, pp. 62656–62667, 2016.
- [2] H. El-Shinawi, G. W. Paterson, D. A. MacLaren, E. J. Cussen, and S. A. Corr, "Low-temperature densification of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: a reliable and controllable synthesis of fast-ion conducting garnets," *J. Mater. Chem. A*, 2017.
- [3] M. Matsui *et al.*, "Phase stability of a garnet-type lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 3, pp. 1019–1024, 2014.
- [4] C. A. Geiger *et al.*, "Crystal chemistry and stability of ' $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ' garnet: A fast lithium-ion conductor," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 1089–1097, 2011.
- [5] Y. Matsuda, "Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," 2015.
- [6] C. Im, D. Park, H. Kim, and J. Lee, "Al-incorporation into $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte keeping stabilized cubic phase for all-solid-state Li batteries," *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 1501–1508, 2017.
- [7] M. Matsui *et al.*, "Phase transformation of the garnet structured lithium ion conductor: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 155–159, 2014.
- [8] X. Zhang and J. W. Fergus, "The fabrication of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte materials," *ECS Trans.*, vol. 72, 2016.
- [9] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto, "Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Chem. Lett.*, vol. 40, no. 1, pp. 60–62, 2011.
- [10] N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, and R. Murugan, "Influence of sintering additives on densification and Li conductivity of Al doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lithium garnet," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 93, pp. 51228–51238, 2014.
- [11] S. Uhlenbruck *et al.*, "Reactions of garnet-based solid-state lithium electrolytes with water — A depth-resolved study," *Solid State Ionics*, vol. 320, no. December 2017, pp. 259–265, 2018.
- [12] K. B. Dermenci, E. Çekiç, and S. Turan, "Al stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes for all-solid state Li-ion batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 9860–9867, 2016.
- [13] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, "The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 28–32, 2012.
- [14] Z. Hu, H. Liu, H. Ruan, R. Hu, Y. Su, and L. Zhang, "High Li-ion conductivity of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by solid-state reaction," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 10, 2016.
- [15] H. Nemori *et al.*, "Stability of garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_2\text{-yByO}_{12}$ (A = Nb or Ta, B = Sc or Zr)," *Solid State Ionics*, vol. 282, pp. 7–12, Dec. 2015.
- [16] W. Xia *et al.*, "Ionic Conductivity and Air Stability of Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Sintered in Alumina and Pt Crucibles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5335–5342, 2016.

III. Frittage par Spark Plasma Sintering de LLAZO et Conductivité ionique

III.1. Essais de frittage SPS réalisés sur LLAZO

Les mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique se font sur des pastilles dont la **porosité** impacte très fortement la conductivité ionique. C'est pourquoi il est important de réaliser des pastilles le plus **dense** possible.

Le frittage a pour but de réaliser la coalescence des grains et ainsi de diminuer la porosité de la pastille. Plusieurs techniques de frittage existent, parmi celles-ci :

- **Le frittage dit conventionnel**, qui consiste en un recuit à haute température et d'une durée très longue (dizaine d'heures) d'une pastille pré-compressée à froid. On obtient ainsi des densités de l'ordre de 70% de la densité théorique.
- **La technique de frittage par Spark Plasma Sintering**, qui permet quant à elle d'obtenir une densité élevée dans un temps beaucoup plus court (dizaine de minutes), ce qui a l'avantage de limiter la croissance des grains et les éventuelles réactions de décomposition à haute température. On obtient avec cette technique des densités relative d'au moins 90%.

Nous avons donc réalisé plusieurs essais de frittage SPS sur les poudres de LLAZO synthétisées selon le protocole défini dans le chapitre précédent. Nous avons utilisé une matrice en graphite (diamètre intérieur de 16.4mm). Nous avons recouvert l'intérieur de la matrice et la surface des pistons d'une feuille de graphite malléable (Papyex ©, groupe Mersen) de 0.2 mm d'épaisseur qui faisait office de lubrifiant pour faciliter le démoulage de la pastille. Une masse de poudre permettant de réaliser une pastille de 3 mm d'épaisseur (densité théorique de 5.3 g.cm⁻³) était pesée puis introduite dans la matrice avant pré-compaction à l'aide d'une presse mécanique.

La principale difficulté rencontrée est que les pastilles frittées étaient **très fragiles** et cassantes, bien que très **denses** (>90%). En conséquence elles se cassaient en fragments pendant l'étape de polissage nécessaire pour enlever le Papyex ©. Cette fragilité était sûrement due à des contraintes emmagasinées dans la pastille pendant le traitement SPS. Nous avons ainsi réalisé plusieurs essais en ajustant les paramètres de frittage (**durée du palier de température, durée d'application de la charge et vitesse de refroidissement**), afin de permettre le relâchement des contraintes dans la pastille. Nous avons par ailleurs observé par MEB que la poudre formait des agglomérats ce qui peut également être propice à une fragilisation de la pastille. Les poudres étaient donc préalablement broyées dans un mortier en agate avant pesée pour casser les agglomérats. Malheureusement nous n'avons pas réussi à obtenir de pastilles avec une bonne tenue mécanique lors de nos différents essais, et nous avons donc dû réaliser les mesures d'impédance sur les plus grands fragments qu'il était possible de récupérer après polissage. Nous avons également tenté de dégrader le Papyex © par un recuit sous O₂ afin d'éviter l'étape préjudiciable de polissage, mais cela a conduit à une décomposition de la phase LLAZO comme le montre le diffractogramme réalisé après ce traitement à la [Figure 14](#).

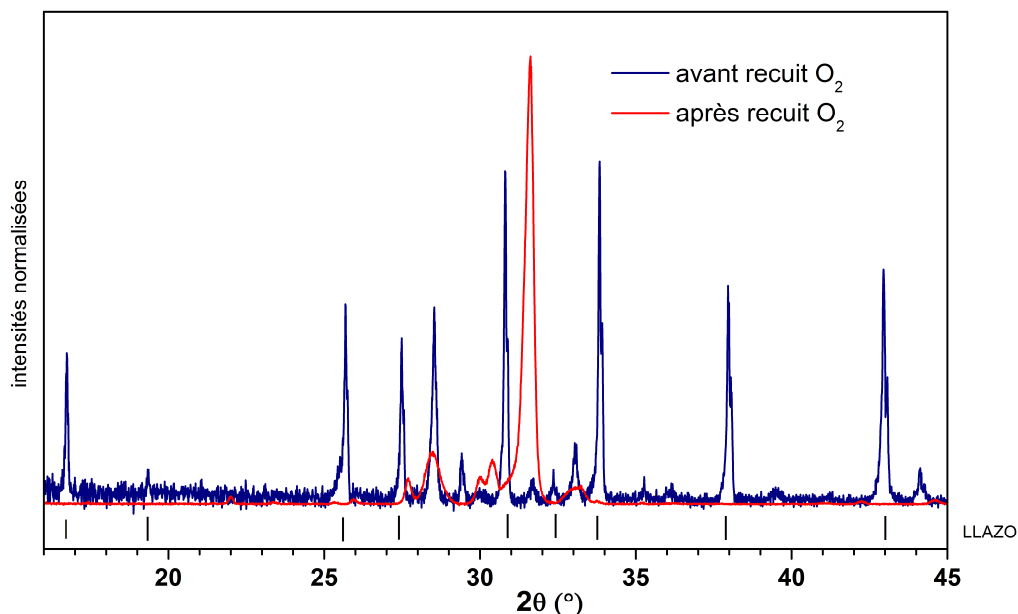


Figure 14 : Diffractogramme ($K_{\alpha 1,2} \text{Cu}$) d'une pastille frittée par SPS de LLAZO avant et après recuit sous O_2 pendant 40 minutes.

Après optimisation des paramètres de frittage, les pastilles utilisées pour les mesures d'impédance ont été frittées à **1050°C** pendant **10 minutes** sous vide dynamique. Une pression de **75MPa** était appliquée pendant le recuit. La vitesse de chauffe était de **100°C/min** et nous avons choisi d'utiliser une vitesse de refroidissement plus faible de **50°C/min** pour permettre un meilleur relâchement des contraintes.

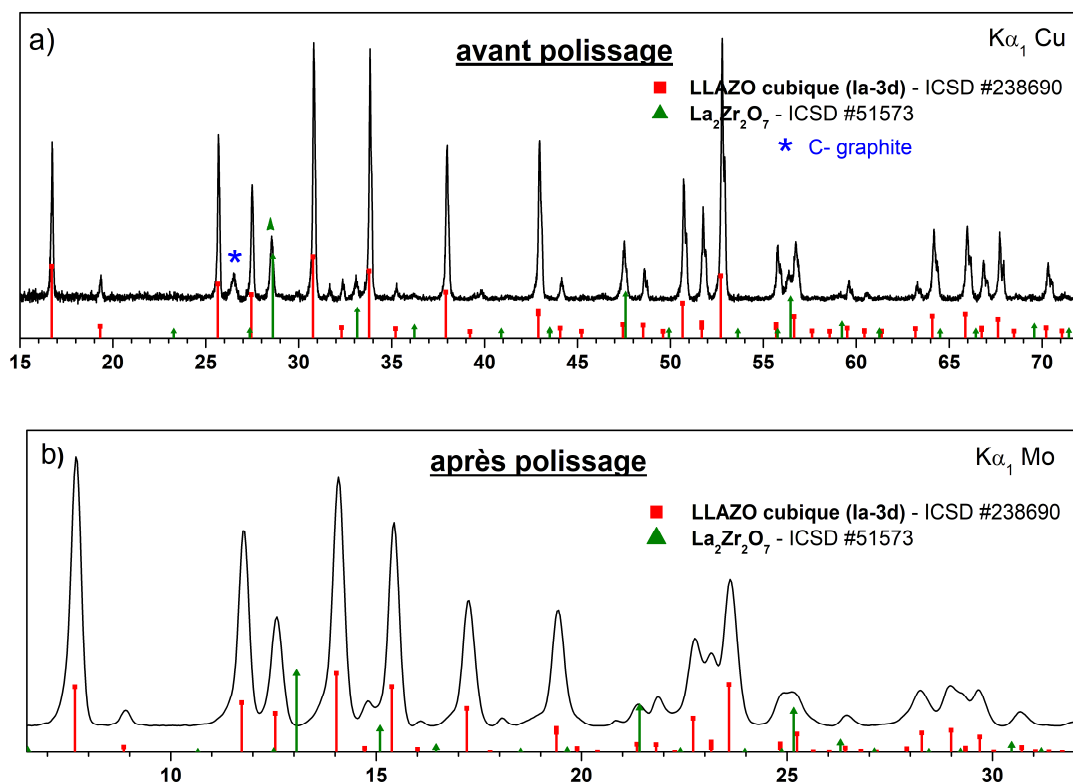


Figure 15 : Diffractogrammes **a)** d'une pastille de LLAZO frittée par SPS (avec $K_{\alpha 1,2} \text{Cu}$) **b)** de la même pastille après polissage (avec $K_{\alpha 1} \text{Mo}$).

L'analyse des pastilles par diffraction après un polissage grossier pour ôter la couche de Papyex © a révélé la présence résiduelle de **graphite** issu du Papyex © et de **pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$** formée pendant le traitement SPS (**Figure 15.a**). Ceux-ci étaient toutefois **éliminés par un polissage** plus fin de la surface comme montré à la **Figure 15.b**. Nous en avons déduit que **l'impureté $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ n'était présente qu'en surface**, c'est-à-dire au point de contact de la poudre et du Papyex ©. Par analogie avec les observations de Dermenci et al sur la réactivité du lithium des grenats avec le CO_2 de l'air [1], nous en avons conclu que son apparition est due à un défaut de lithium dans la phase grenat, généré en surface du fait de la **réaction du lithium présent dans la poudre de grenat avec le carbone du Papyex ©** pour former du Li_2CO_3 .

En outre, à des fins de comparaison, nous avons également réalisé des pastilles frittées conventionnellement (900°C pendant 24h) après compression à froid. Nous avons ici utilisé un moule de diamètre 5mm pour l'étape de compression.

III.2. Observation de la microstructure des pastilles SPS par MEB

Les clichés des pastilles SPS et des poudres de S1 et S2 acquis en électrons rétrodiffusés sont présentés à la **Figure 16**. Ce mode permet de déceler d'éventuelles inhomogénéités de composition (contraste chimique).

Les grains de la poudre présentent des tailles comprises entre 1 et $10\ \mu\text{m}$, et l'on observe également la présence d'agglomérats. On ne distingue pas d'inhomogénéités de composition dans les poudres.

Quant aux pastilles SPS, on observe qu'elles sont bien densifiées. Très peu de porosités sont visibles. Les pastilles SPS apparaissent homogènes, même si l'on remarque que le tour des porosités est un peu plus grisé, ce qui traduit probablement la présence d'une impureté comme LaAlO_3 .

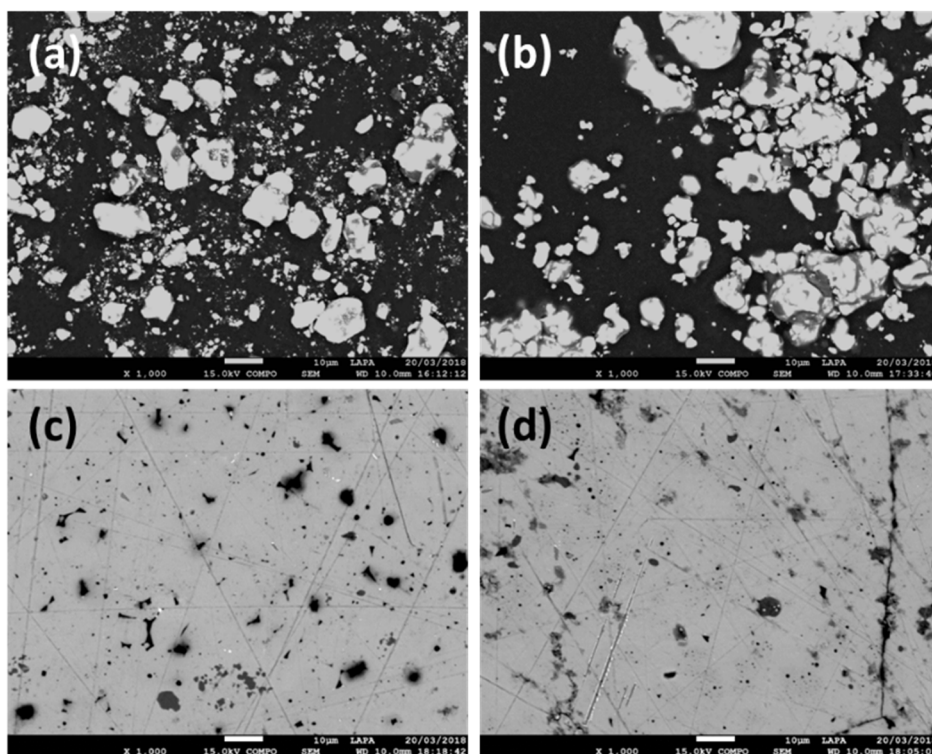


Figure 16 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de : **a)** et **c)** poudre et pastille SPS polie de S1, et **b)** et **d)** poudre et pastille SPS polie de S2.

La **Figure 17** présente des clichés de zones de fractures, probablement à l'origine de la fragilité des pastilles.

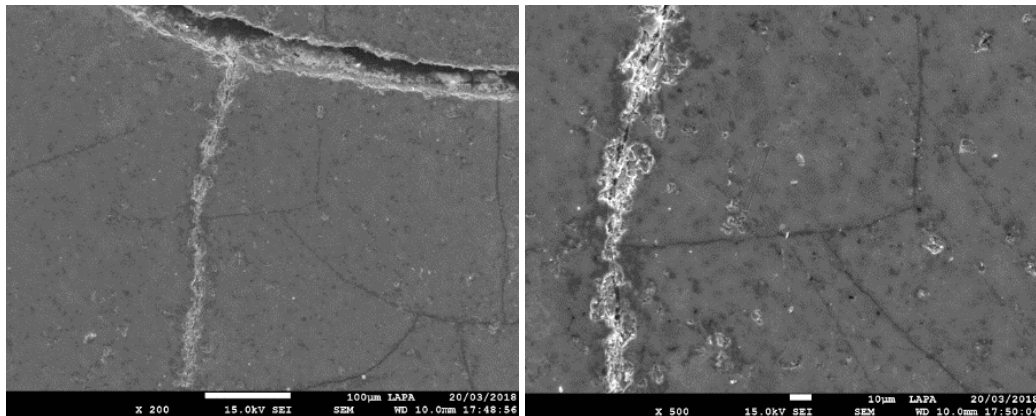


Figure 17 : Clichés MEB en électrons secondaires de fractures dans la pastille SPS de S2.

En outre, nous avons comparé au MEB la microstructure de **pastilles de S1 et S2 frittées conventionnellement et frittées par SPS**. Les clichés obtenus sont présentés à la **Figure 18 et 19**. On observe que les grains sont moins bien frittés en frittage conventionnel qu'en frittage SPS, et qu'il **subsiste de nombreuses porosités en frittage conventionnel alors qu'au contraire on ne distingue plus les grains en frittage SPS**. Sur les clichés en électrons rétrodiffusés des pastilles frittées conventionnellement, on arrive à distinguer des grains de couleurs différentes et donc probablement de compositions différentes.

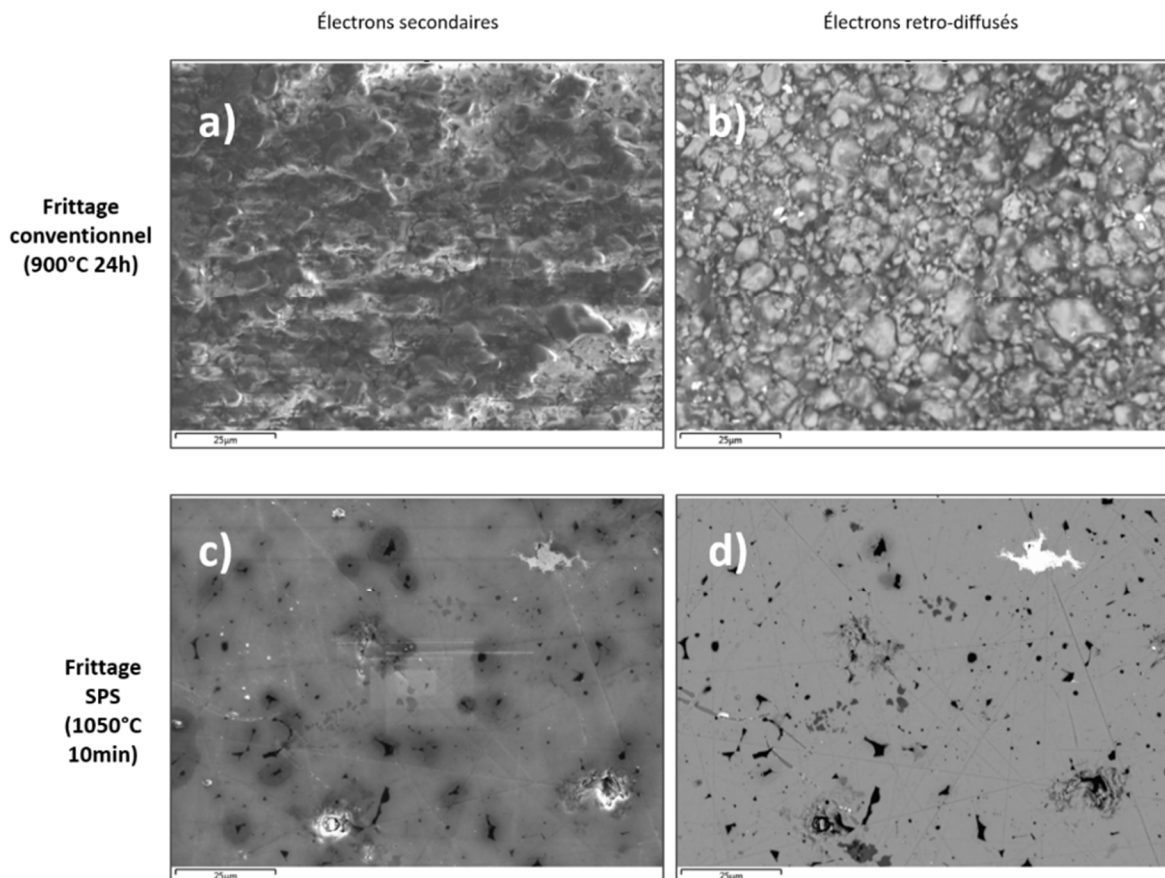


Figure 18 : Clichés MEB de la pastille frittée conventionnellement de S1 en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b), de la pastille SPS de S1 en électrons secondaires (c) et rétrodiffusés (d).

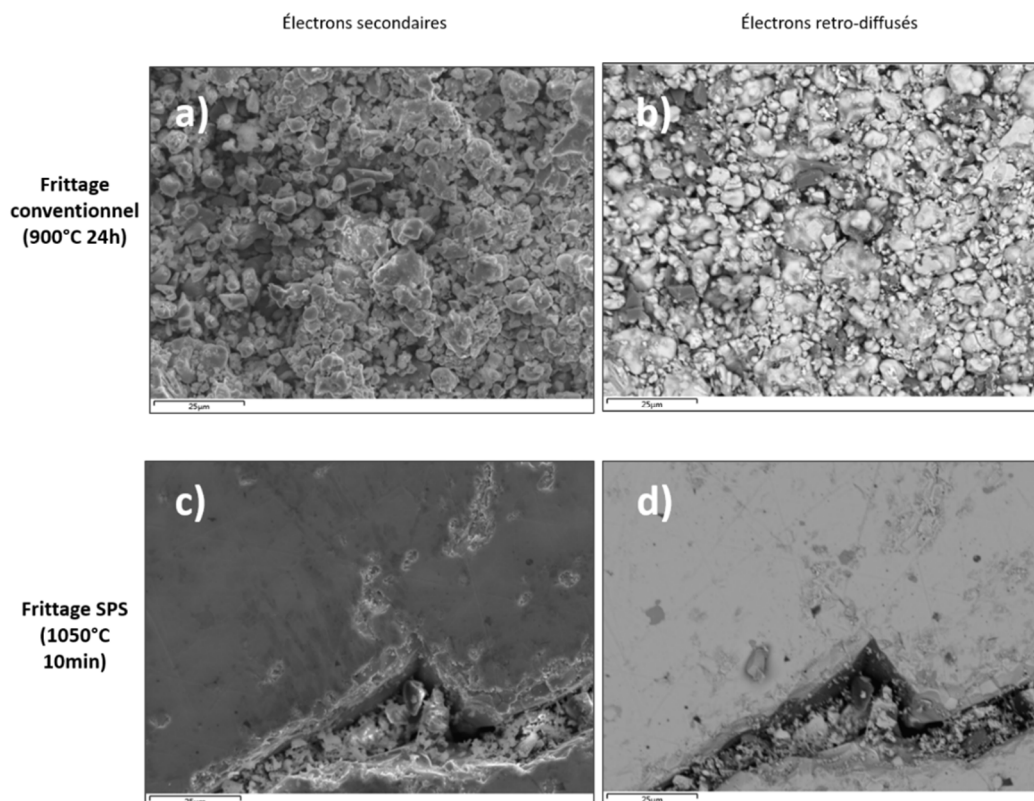


Figure 19 : Clichés MEB de la pastille frittée conventionnellement de S2 en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b), de la pastille SPS de S2 en électrons secondaires (c) et rétrodiffusés (d).

III.3. Mesures de conductivité ionique par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

III.3.1. Diagrammes de Nyquist

Afin de déterminer la conductivité ionique des **pastilles SPS** et des **pastilles frittées conventionnellement** nous avons réalisé des **mesures d'impédance en température** sous bullage d'argon sur les pastilles préalablement métallisées à l'or (20 nm). Nous avons utilisé un bullage d'argon en raison de l'instabilité sous air des échantillons que nous avons observée dans le chapitre précédent. Le dispositif expérimental est décrit dans le chapitre Techniques Expérimentales.

Nous avons réalisé des essais en **montage 2 pointes** et en **montage 4 pointes**. En montage 4 pointes, on observe que les **hautes fréquences** ne sont pas correctement mesurées (**Figure 20**). Nous avons donc décidé d'utiliser le **montage deux pointes** car les contributions de l'électrolyte que nous étudions sont dans les hautes fréquences.

Nous avons utilisé des amplitudes **entre 200 mV et 450 mV** en fonction de l'échantillon (des essais préliminaires avec différentes amplitudes étaient réalisés pour déterminer l'amplitude adaptée). La gamme de fréquences balayée allait **de 1Hz à 20 MHz (10 points par décade)**. La gamme de température explorée était **de la température ambiante à 225°C** (température de l'échantillon mesurée par un thermocouple placé au plus près dans le porte-échantillon¹).

¹ Au-delà de 300°C il faut ajouter un écran réflecteur et donc il faut refaire la compensation des câbles.

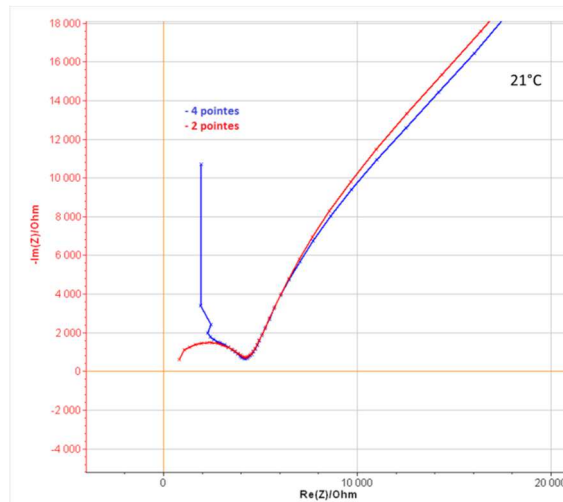


Figure 20 : Mesures d'impédance de la pastille SPS-S1 en montage 4 pointes et en montage 2 pointes.

Les diagrammes de Nyquist des pastilles SPS et des pastilles frittées conventionnellement de **S1** et **S2** sont représentés aux **Figures 21** à **24**. On observe aux **hautes fréquences** un demi-cercle qui est identifié comme la contribution de la **diffusion des atomes de lithium dans l'électrolyte**. On ne distingue pas nettement de deuxième demi-cercle et l'on en déduit que la réponse de la diffusion aux joints de grains et celle dans le cœur du grain sont probablement dans les mêmes gammes de fréquence, comme observé par ailleurs dans la littérature. Cela pourrait expliquer la forme aplatie des demi-cercles observés.

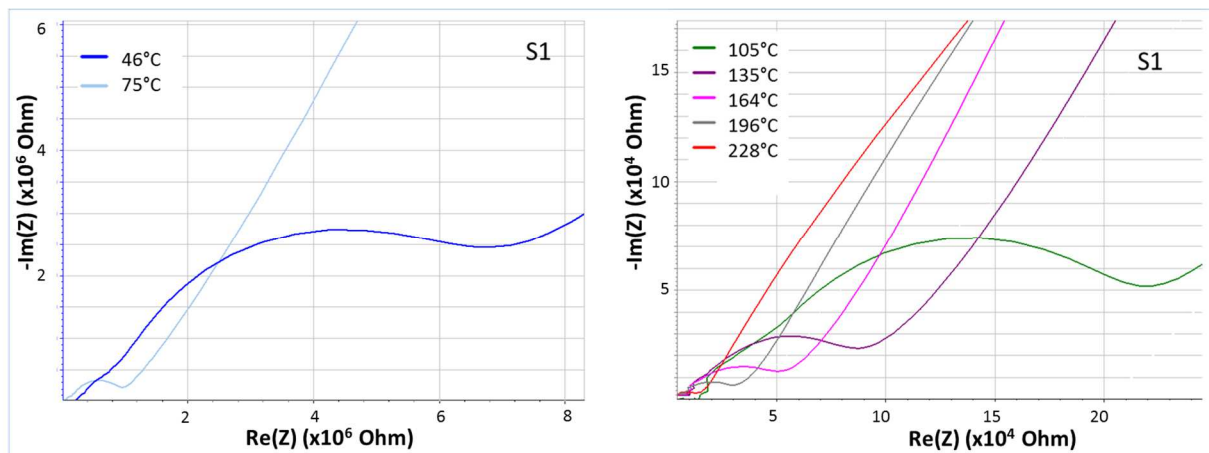


Figure 21 : Diagrammes de Nyquist à différentes températures de la pastille frittée conventionnellement de S1 (450mV).

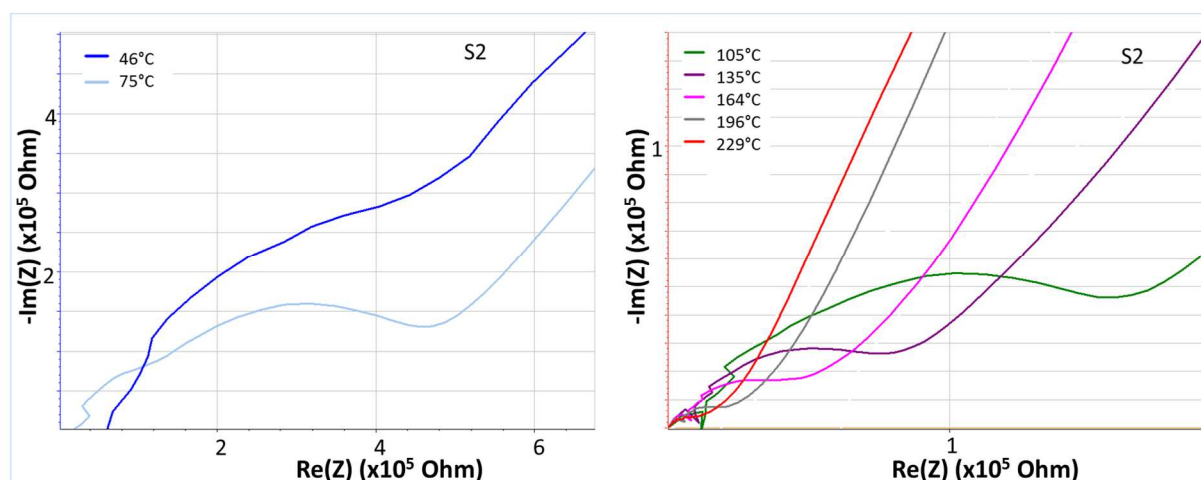


Figure 22 : Diagrammes de Nyquist à différentes températures de la pastille frittée conventionnellement de S2 (300mV).

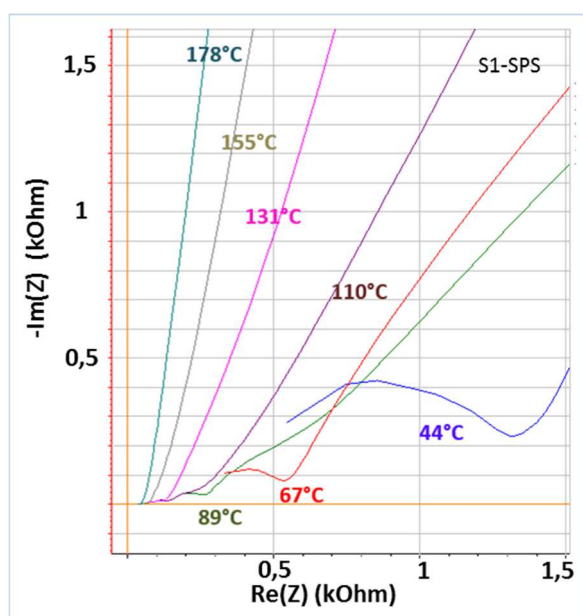


Figure 23 : Diagrammes de Nyquist à plusieurs températures de la pastille frittée SPS de S1 (200mV).

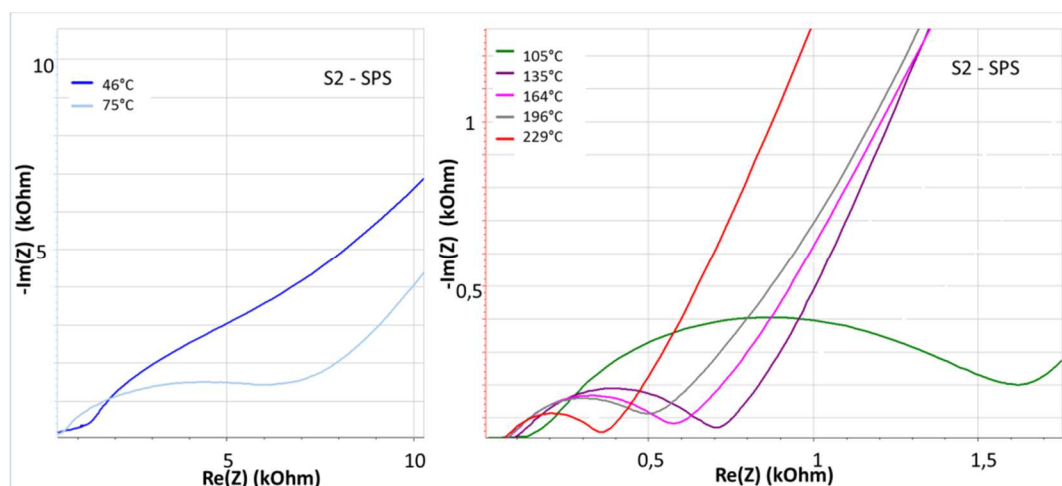


Figure 24 : Diagrammes de Nyquist de la pastille frittée par SPS de S2 (400mV).

Par ailleurs, nous avons remarqué que l'impédance des échantillons n'est pas stable avec le temps pendant les essais. En effet, après un cycle de mesures en température, on observe que l'impédance a augmenté, comme on peut le voir à la [Figure 25](#) ci-après. Ainsi, bien que les essais soient faits sous bullage d'argon, il y a une dégradation des pastilles qui s'opère mais nous n'avons pas pu en déterminer l'origine.

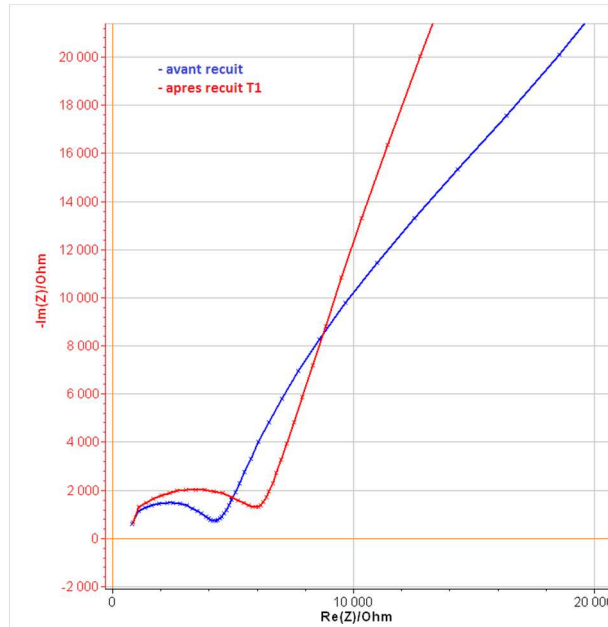


Figure 25 : Mesures d'impédance de la pastille frittée par SPS de S1, avant et après les mesures en température.

III.3.2. Conductivité ionique

La courbe d'Arrhenius de la conductivité ionique totale est représentée à la [Figure 26](#) pour chaque échantillon. On remarque sans surprise que **la conductivité des pastilles frittées par SPS est supérieure à celle des pastilles frittées conventionnellement d'au moins trois ordres de grandeur** sur toute la gamme de température. Cela est principalement dû à une **meilleure densification** des pastilles SPS. Les valeurs mesurées pour les pastilles SPS sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des grenats LLZO frittés par SPS ($6.9 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [2] et $3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [3] à 25°C).

Les valeurs de l'énergie d'activation mesurées ([Tableau 4](#)) sont un peu plus élevées que celles mentionnées dans la littérature pour LLZO en phase cubique (0.33eV [4], 0.34eV [5], 0.32eV [6]). Cependant cela peut être dû à la présence d'impuretés au niveau des joints de grains par exemple dans lesquelles la conduction du lithium est limitée, ce qui augmente l'énergie d'activation globale mesurée. Par exemple, Yamada et al [2] mesurent une énergie d'activation dont la valeur est proche de nos valeurs expérimentales (0.45eV) pour la contribution des joints de grains et qui est plus élevée que pour la contribution des grains (0.36eV).

De plus, l'**énergie d'activation globale** mesurée pour les pastilles SPS ([Tableau 4](#)) est un peu plus faible que celle mesurée pour les pastilles frittées conventionnellement, tout du moins dans le cas de S1, d'après la pente de la droite d'Arrhenius. Or cette barrière d'énergie dépend des mécanismes en jeu dans la diffusion des porteurs de charges.

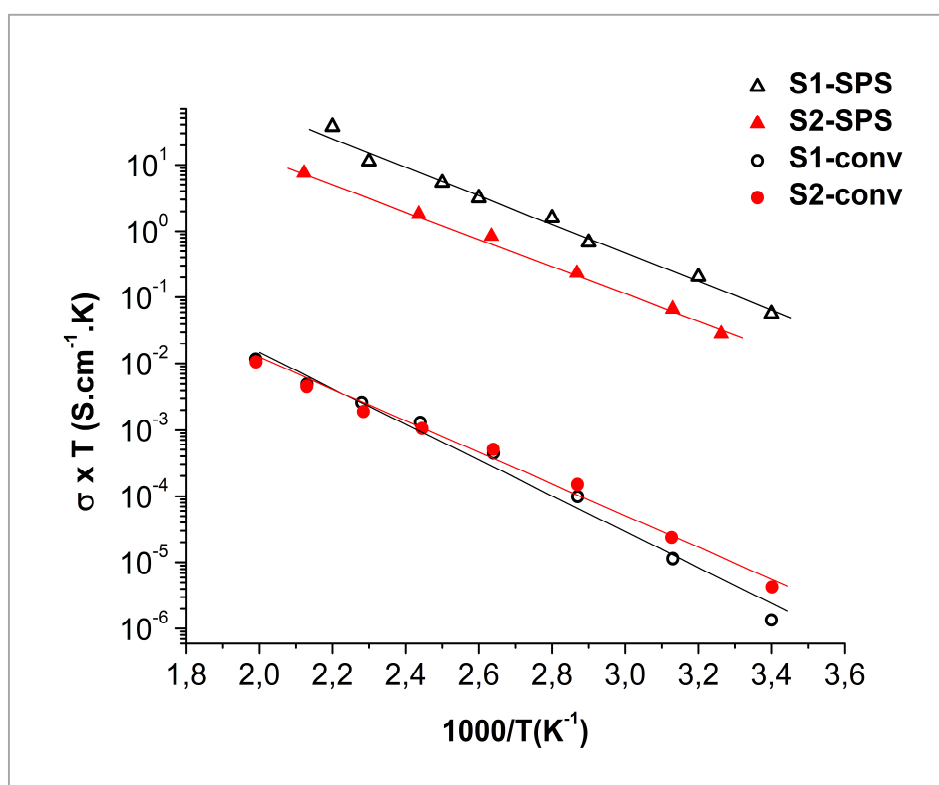


Figure 26 : Courbes d'Arrhenius de la conductivité ionique totale des pastilles frittées conventionnellement et frittées par SPS des échantillons S1 et S2.

	Conductivité ionique totale à température ambiante (S.cm ⁻¹)	Energie d'activation (eV)
S1 – frittage conventionnel	4.6 10 ⁻⁹	0.54
S1 – frittage par SPS	1.6 10 ⁻⁴	0.46
S2 – frittage conventionnel	1.5 10 ⁻⁸	0.43
S2 – frittage par SPS	0.9 10 ⁻⁴	0.42

Tableau 4 : Conductivité ionique à température ambiante et énergie d'activation des pastilles frittées conventionnellement et des pastilles frittées par SPS des échantillons S1 et S2.

Ainsi, on peut se demander si d'autres effets liés au traitement par SPS pourraient également, outre l'amélioration de la densification, expliquer l'augmentation de la conductivité ionique observée lors d'un frittage SPS comparé à un frittage conventionnel.

Pour répondre à cette interrogation, nous avons étudié plus précisément les modifications structurales apportées au matériau par le frittage SPS qui pourraient contribuer à l'augmentation de conductivité observée et dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

Références

- [1] K. B. Dermenci, E. Çekiç, and S. Turan, "Al stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes for all-solid state Li-ion batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 9860–9867, 2016.
- [2] H. Yamada, T. Ito, and R. Hongahally Basappa, "Sintering Mechanisms of High-Performance Garnet-type Solid Electrolyte Densified by Spark Plasma Sintering," *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 648–656, 2016.
- [3] M. Botros, R. Djenadic, O. Clemens, M. Möller, and H. Hahn, "Field assisted sintering of fine-grained $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ solid electrolyte and the influence of the microstructure on the electrochemical performance," *J. Power Sources*, vol. 309, pp. 108–115, 2016.
- [4] Y. Matsuda, "Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," 2015.
- [5] H. Buschmann *et al.*, "Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor ' $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,'" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
- [6] Y. Zhang, F. Chen, R. Tu, Q. Shen, X. Zhang, and L. Zhang, "Effect of lithium ion concentration on the microstructure evolution and its association with the ionic conductivity of cubic garnet-type nominal $\text{Li}_7\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 284, pp. 53–60, 2016.

IV. Impact du traitement SPS sur la structure de LLAZO

IV.1. Caractérisation structurale des pastilles SPS et comparaison avec les poudres mères

Afin d'évaluer d'éventuelles modifications de la structure cristalline des échantillons de grenat suite au traitement de frittage par SPS, nous avons réalisé des diffractogrammes sur les pastilles SPS broyées. Ceux-ci sont comparés à ceux des poudres (*Figure 27*), et l'on constate que la phase cubique est toujours bien présente après le frittage par SPS dans les deux cas, S1-SPS et S2-SPS. En revanche, on observe que les raies de diffraction des impuretés LaAlO_3 (ICSD #74494) et de Li_2ZrO_3 (ICSD #94894) ne sont plus visibles après SPS sur le diffractogramme de S1-SPS, et qu'elles sont à peine détectables (presque dans le bruit) dans le cas de S2-SPS. On observe également une largeur de raies un peu plus grande pour S1-SPS comparé à la poudre S1. Cela n'est pas dû à une diminution de la taille des cristallites puisque lors de l'étape de frittage ceux-ci ne peuvent que croître. Il s'agit peut-être de la présence de microcontraintes engendrées lors du frittage SPS.

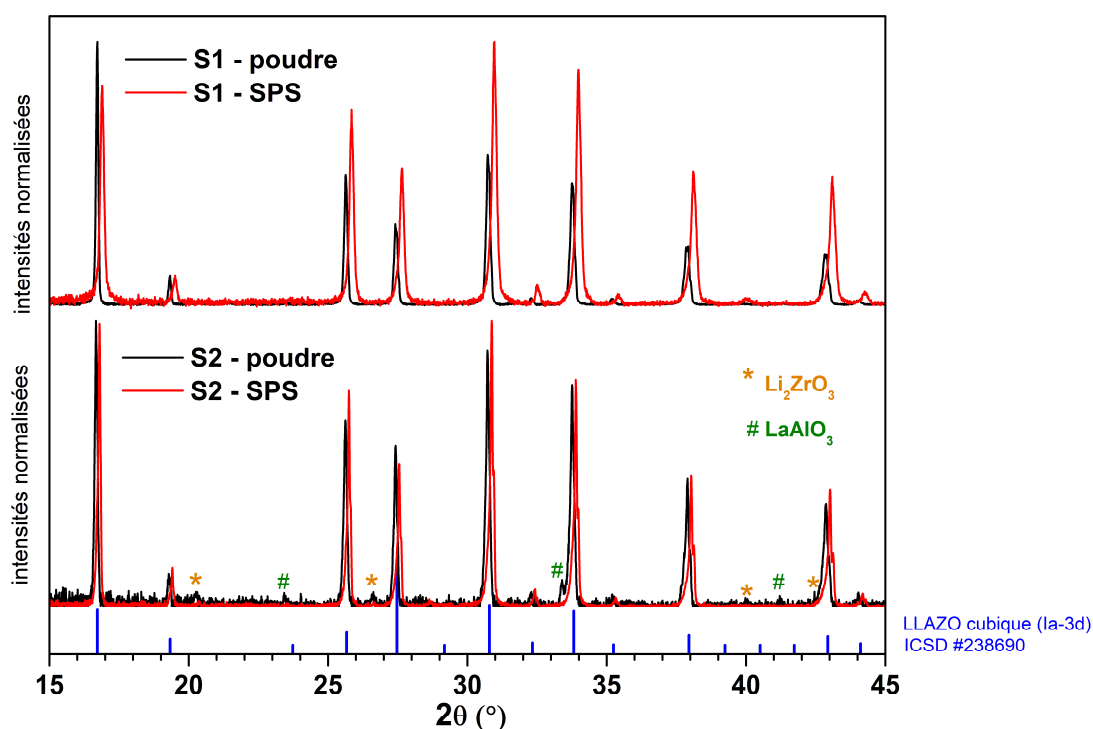


Figure 27: Diffractogrammes ($K_{\alpha 1,2}$ du Cu, $\lambda_{\text{moy}}=1.5418 \text{ \AA}$) des poudres et pastille SPS broyées de grenat S1 et S2.

Le résultat des affinements de profil est présenté à la *Figure 28.a* et *28.b* pour S1-SPS et S2-SPS respectivement, et les positions atomiques affinées par la méthode Rietveld sont données dans les *Tableaux 5* et *6*. On constate que les paramètres de maille affinés pour les pastilles SPS sont dans les

deux cas inférieurs à ceux des poudres mères : 13.0124(4) Å vs 12.9758(5) Å pour S1 et S1-SPS, et 12.9870(6) Å vs 12.9634(3) Å pour S2 et S2-SPS.

Ce rétrécissement du volume des mailles pourrait être imputé à l'insertion d' Al^{3+} provenant de l'impureté LaAlO_3 du fait de son rayon ionique plus faible que celui du lithium (en site tétraédrique $r(\text{Al}^{3+})=39\text{pm}$ et $r(\text{Li}^+)=59\text{pm}$; en site octaédrique $r(\text{Al}^{3+})=53\text{pm}$ et $r(\text{Li}^+)=76\text{pm}$).

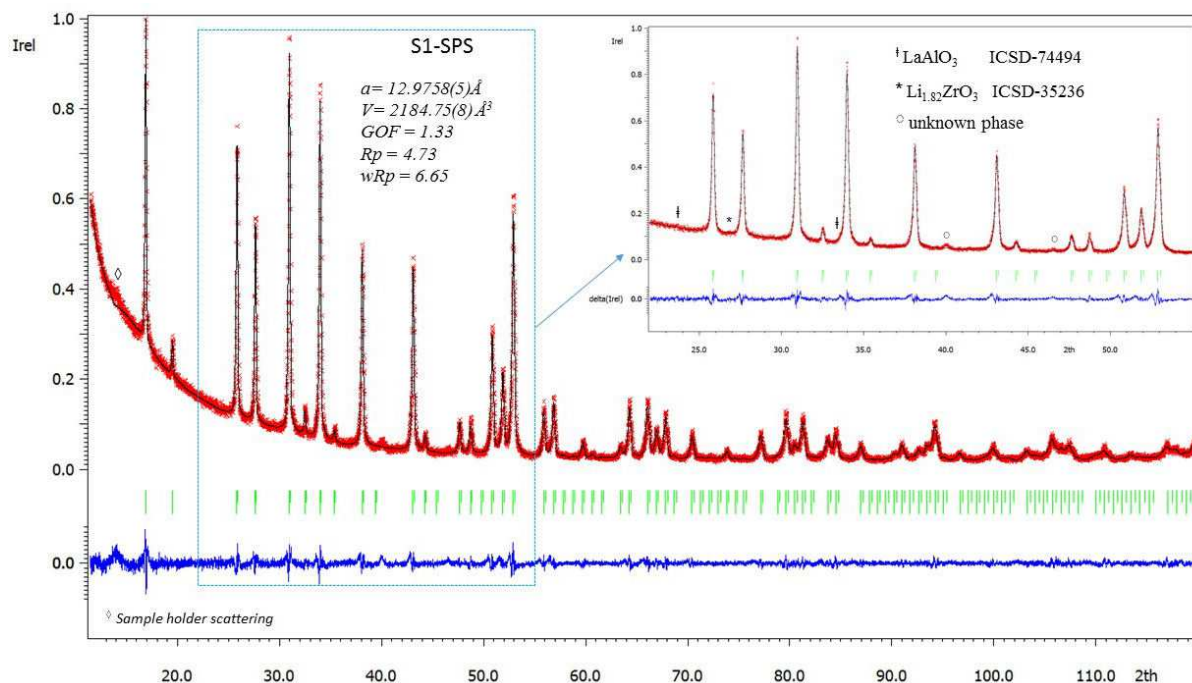


Figure 28.a: Diffractogramme ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2} \lambda_{\text{moy}}=1,5418 \text{ Å}$, pas $0,01^\circ/5\text{s}$) expérimental (en rouge) et simulé (en noir) de la pastille SPS broyée de grenat S1-SPS.

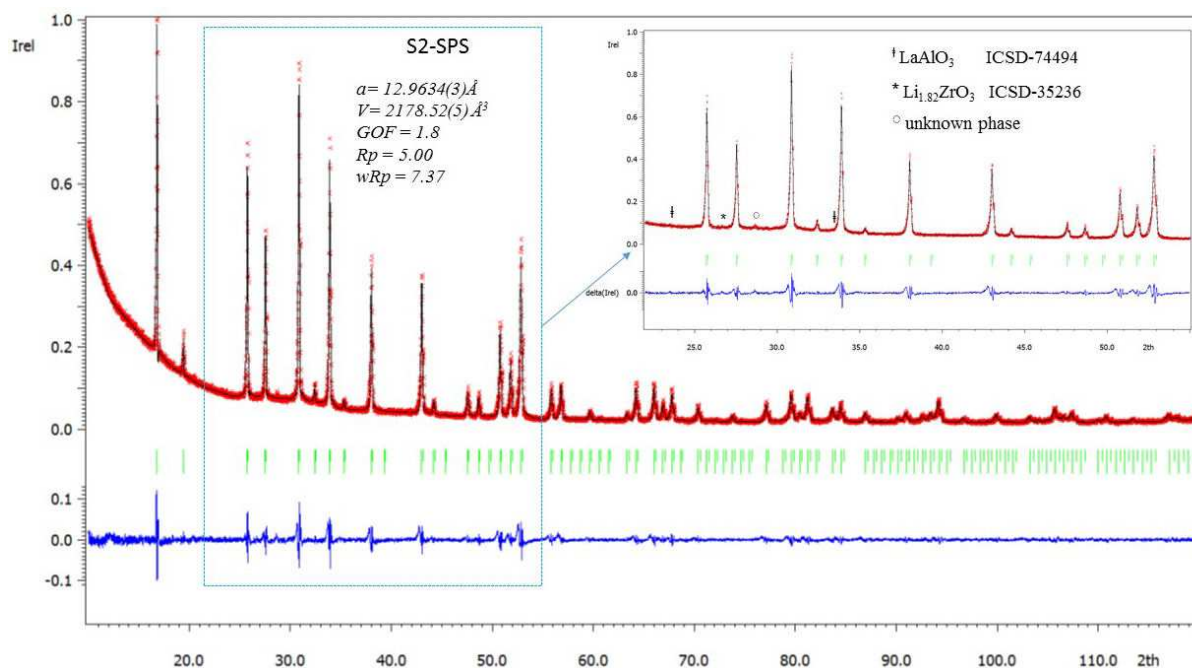


Figure 28.b: Diffractogramme ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2} \lambda_{\text{moy}}=1,5418 \text{ Å}$, pas $0,01^\circ/5\text{s}$) expérimental (en rouge) et simulé (en noir) de la pastille SPS broyée de grenat S2-SPS.

Echantillon	S1	S1-SPS	S2	S2-SPS
Symétrie cristalline	Cubique			
Groupe d'espace	I a-3d (230)			
Paramètre de maille Volume de maille Z (formules par maille)	a = 13.0124(4) Å V = 2203.30(6) Å ³ 8	a = 12.9758(5) Å V = 2184.75(8) Å ³ 8	a = 12.9870(6) Å V = 2190.41(9) Å ³ 8	a = 12.9634(3) Å V = 2178.52(5) Å ³ 8
Rp wRp GOF iRobs/ WRobs	5.03 6.93 1.54 7.40/8.89	4.73 6.65 1.33 5.86/6.66	2.57 3.62 1.18 7.39/6.69	5.00 7.37 1.80 5.95/6.95

ⁱLes ions Li⁺ et Al³⁺ n'ont pas été simulés dans les affinements Rietveld car il est difficile de bien évaluer leurs taux d'occupations. Un U_{iso} anisotropique a été utilisé pour les atomes La (24c) et Zr (16a) et un U_{iso} isotropique a été utilisé pour les atomes O (96h). L'assymétrie des raies (S1-SPS et S2-SPS) a été corrigée par la méthode de Berar-Baldinozzi.

Tableau 5 : Données de structure et paramètres de mailles affinés pour la phase cubique des poudres et pastilles SPS de grenat S1 et S2 (Jana2006).

Echantillon	Atome	site	x	y	z	U _{eq.} /U _{iso.}
S1	La	24c	0.125	0	0.25	0.0045(2)
	Zr	16a	0	0	0	0.0080(2)
	O	96h	0.9689(4)	0.0592(4)	0.1516(4)	0.013(2)
S2	La	24c	0.125	0	0.25	0.0047(7)
	Zr	16a	0	0	0	0.0009(3)
	O	96h	0.9553(5)	0.0534(6)	0.1614(6)	0.008(3)
S1-SPS	La	24c	0.125	0	0.25	Défini non positif
	Zr	16a	0	0	0	Défini non positif
	O	96h	0.9497(4)	0.0556(5)	0.1583(2)	0.005(2)
S2-SPS	La	24c	0.125	0	0.25	0.0059(5)
	Zr	16a	0	0	0	0.0038(2)
	O	96h	0.9552(4)	0.0547(5)	0.1557(5)	0.012(2)

Tableau 6 : Positions atomiques des atomes La, Zr et O dans la maille cubique (Ia-3d) des pastilles de grenats S1-SPS et S2-SPS, affinés par la méthode Rietveld (Jana2006).

IV.2. Comparaison des taux d'occupation des sites de Li^+ et Al^{3+} dans LLAZO avant et après SPS

La spectrométrie RMN permet de sonder l'environnement local des atomes dans la structure d'un matériau. Nous avons donc utilisé cette technique afin de mettre en évidence de possibles **modifications structurales locales dans l'environnement des cations Li^+ et Al^{3+}** de la phase grenat LLAZO suite au traitement par SPS.

IV.2.1. Répartition des Li^+

Nous avons réalisé des acquisitions de spectres RMN MAS de ^6Li à température ambiante afin d'étudier la répartition des atomes de lithium dans l'échantillon. La comparaison des spectres des poudres et pastilles SPS des deux échantillons S1 et S2 est présentée à la [Figure 29](#). On observe deux pics RMN à 0.1 ppm et 1.2 ppm sur tous les spectres ([Figure 29](#)). D'après Van Wüllen et al. [1], le premier pic (**0.1 ppm**) est attribué aux atomes de lithium occupant les sites tétraédriques **24d** dans la maille cubique de LLAZO. Le deuxième pic (**1.2 ppm**) est quant à lui attribué aux atomes de lithium occupant les sites octaédriques **48g/96h**. Ces deux sites étant extrêmement proches, ils donnent une seule raie sur le spectre RMN de ^6Li et l'on ne peut pas les séparer. On n'observe pas de pics associés au lithium d'une quelconque impureté sur les spectres. A noter que le dédoublement des pics (épaulement) observé sur le spectre de l'échantillon S2-poudre est dû à un problème d'instabilité inopinée du champ B_0 durant cette expérience.

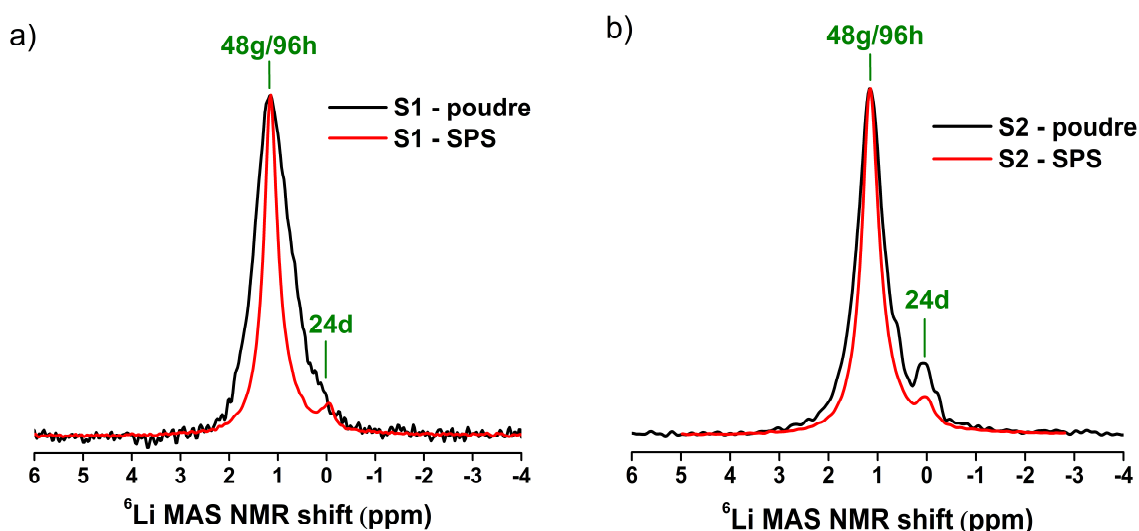


Figure 29 : Spectres RMN MAS de ^6Li des poudres et pastilles SPS broyées des grenats a) S1 et b) S2 sous un champ de 20T et avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 10 kHz, à température ambiante.

Etant donné que les deux pics de lithium ont des déplacements chimiques très proches, il a été nécessaire d'utiliser un spectromètre avec un champ élevé de 20T pour pouvoir les distinguer. Ainsi, par déconvolution des pics nous avons pu obtenir **la répartition des atomes de lithium entre les deux types de sites tétraédrique 24d et octaédrique 48g/96h**, comme illustré à la [Figure 30](#). Pour

tous les échantillons nous avons trouvé des proportions similaires, avec 90% des atomes de lithium occupant les sites 48g/96h et 10% occupant les sites 24d.

On en conclut que le traitement SPS ne modifie pas la répartition des Li^+ parmi les sites du grenat.

Néanmoins, on observe que **les pics sont plus fins** pour les deux pastilles SPS comparées aux poudres mères. Cela peut traduire une augmentation de la **mobilité** du lithium dans les phases grenat des pastilles SPS comparé aux poudres car les mouvements induisent un moyennage des interactions dipolaires comme expliqué dans la partie Techniques Expérimentales.

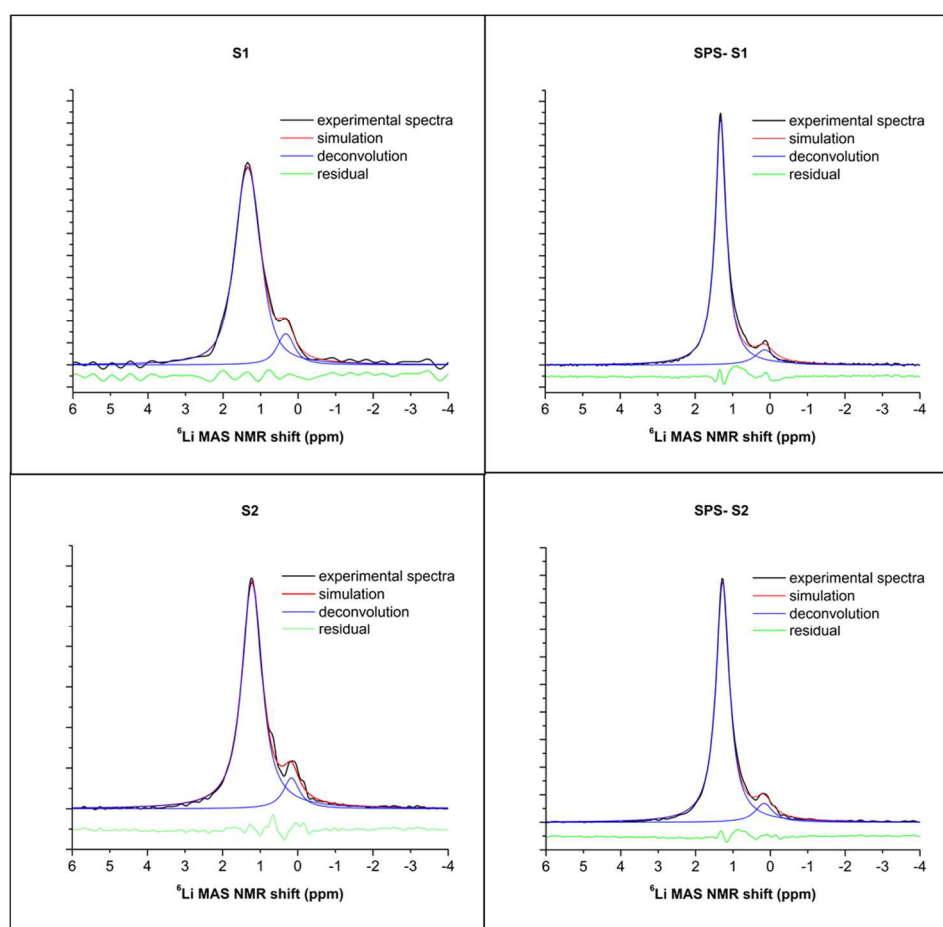


Figure 30 : Spectres RMN MAS de ^6Li expérimentaux et simulés des poudres et pastilles SPS broyées des grenats S1 et S2 sous un champ de 20T et avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 10 kHz.

IV.2.2. Répartition des Al^{3+}

Il a été montré par DFT [2] que les ions Al^{3+} de LLAZO sont préférentiellement localisés dans les mêmes sites que les atomes de lithium, à savoir les sites 24d tétraédriques et les sites 48g/96h octaédriques.

Afin de connaître la répartition des Al^{3+} dans nos échantillons, nous avons ainsi réalisé des acquisitions de spectres RMN MAS de ^{27}Al sur les poudres synthétisées, ainsi que sur les pastilles SPS préalablement broyées. Les spectres sont représentés à la **Figure 31**.

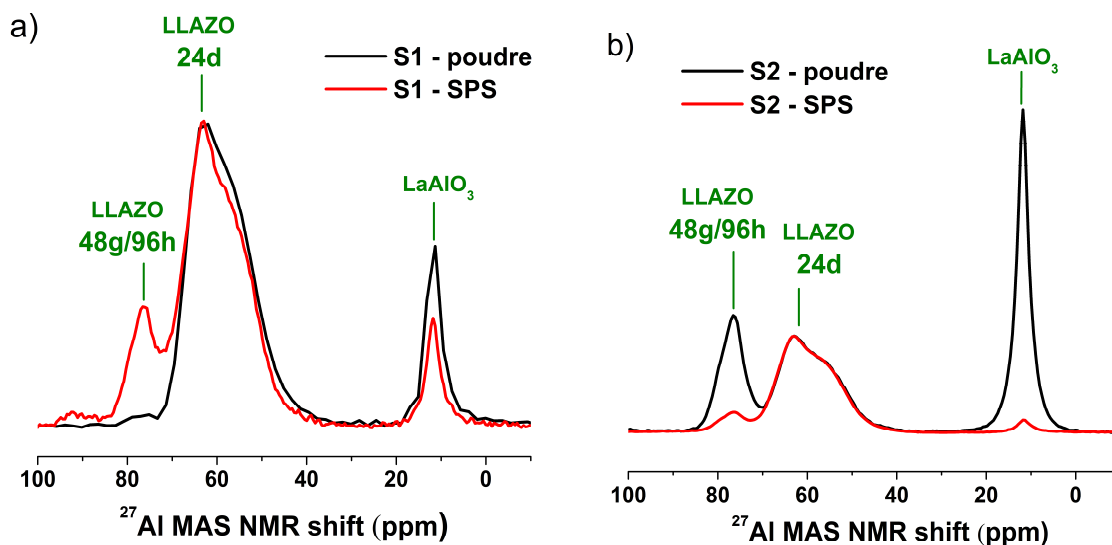


Figure 31 : Spectres RMN MAS de ^{27}Al des poudres et pastilles SPS broyées des grenats a) S1 et b) S2 sous un champ de 11.72T et avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 12,5 kHz, à température ambiante.

Sur les spectres on observe trois pics, à 12 ppm, 70 ppm et 82 ppm. D'après la littérature [3]–[5], le pic à **12 ppm** correspond à de l'aluminium dans l'impureté LaAlO_3 , et les deux autres pics correspondent à des atomes d'Al occupant les sites tétraédriques **24d** (**70 ppm**) et les sites octaédriques **48g/96h** (**82 ppm**) dans la phase grenat cubique. Les sites 48g et 96h étant extrêmement proches dans la maille, ils donnent une seule et même raie sur le spectre RMN MAS de ^{27}Al , car les Al occupent des positions distribuées entre ces deux positions cristallographiques qui ne peuvent pas être distinguées sur nos spectres RMN [2].

La déconvolution des pics (**Figure 32**) nous a permis d'extraire les paramètres RMN associés à chacun des pics, à savoir le déplacement chimique isotropique δ_{iso} (ppm), la constante quadripolaire C_Q (MHz) et le paramètre d'asymétrie η ($0 < \eta < 1$). Ceux-ci sont répertoriés dans le **Tableau 7**.

	$\text{Al}_{\text{LLAZO}(24d)}$		
	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η
S1	70.0 (2.5)	5.5 (0.6)	0.2 (0.02)
S1-SPS	70.9 (2.2)	5.5 (0.5)	0.3 (0.01)
S2	70.3 (2.5)	5.5 (0.5)	0.2 (0.02)
S2-SPS	70.2 (2.2)	5.4 (0.5)	0.3 (0.02)

	$\text{Al}_{\text{LLAZO}(48g/96h)}$		
	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η
S1	-	-	-
S1-SPS	81.4 (1.2)	3.3 (0.3)	0.9 (0.01)
S2	81.8 (1.2)	3.3 (0.3)	0.8 (0.02)
S2-SPS	81.8 (1.2)	3.3 (0.3)	0.9 (0.01)

Tableau 7 : Paramètres RMN déduits des déconvolution des spectres RMN MAS de ^{27}Al de la Figure 6: déplacement chimique isotropique δ_{iso} , constante quadripolaire C_Q (MHz) et paramètre d'asymétrie η ($0 < \eta < 1$). Les déviations standards calculées sont entre parenthèses.

Le noyau de ^{27}Al possédant un spin $3/2$, il présente donc un moment quadripolaire non nul et l'on dit que c'est un noyau quadripolaire. Cela signifie que la forme de son spectre est affectée par les interactions électriques entre d'éventuels gradients de champs électriques à symétrie non sphérique dans l'environnement du noyau et son moment quadripolaire. La force de ces interactions est représentée par la constante quadripolaire C_Q qui est un paramètre que l'on peut extraire de la simulation des pics. Pour tous les échantillons on mesure une constante quadripolaire C_Q de l'ordre de 3.3 MHz pour le pic à ~ 82 ppm et de 5.5 MHz pour le pic à ~ 70 ppm, ce qui est cohérent avec les valeurs données dans la littérature pour ces deux sites [2].

Quant au paramètre d'asymétrie η , on trouve pour tous les échantillons une valeur de η faible ($\eta \sim 0.2$) pour le pic à ~ 70 ppm et une valeur plus élevée ($\eta \sim 0.9$) pour le pic à ~ 82 ppm. Cela confirme l'identification des pics puisque le site tétraédrique 24d possède une symétrie axiale donc la valeur de son paramètre d'asymétrie doit être proche de 0, tandis que le site octaédrique 48g/96h est distordu et donc son paramètre d'asymétrie doit être plus élevé. Par ailleurs, comme mentionné plus haut, il a été montré par des calculs *ab initio* [2] que la position d' Al^{3+} dans les sites octaédriques 48g/96h peut être distribuée entre le centre de l'octaèdre (position 48g) et une position excentrée (96h) en fonction des répulsions en jeu dues à la proximité avec des ions Li^+ voisins, qui génèrent des décalages de position des sites pour minimiser les interactions. Les valeurs mesurées pour nos spectres sont de plus similaires à celles données dans la littérature [2].

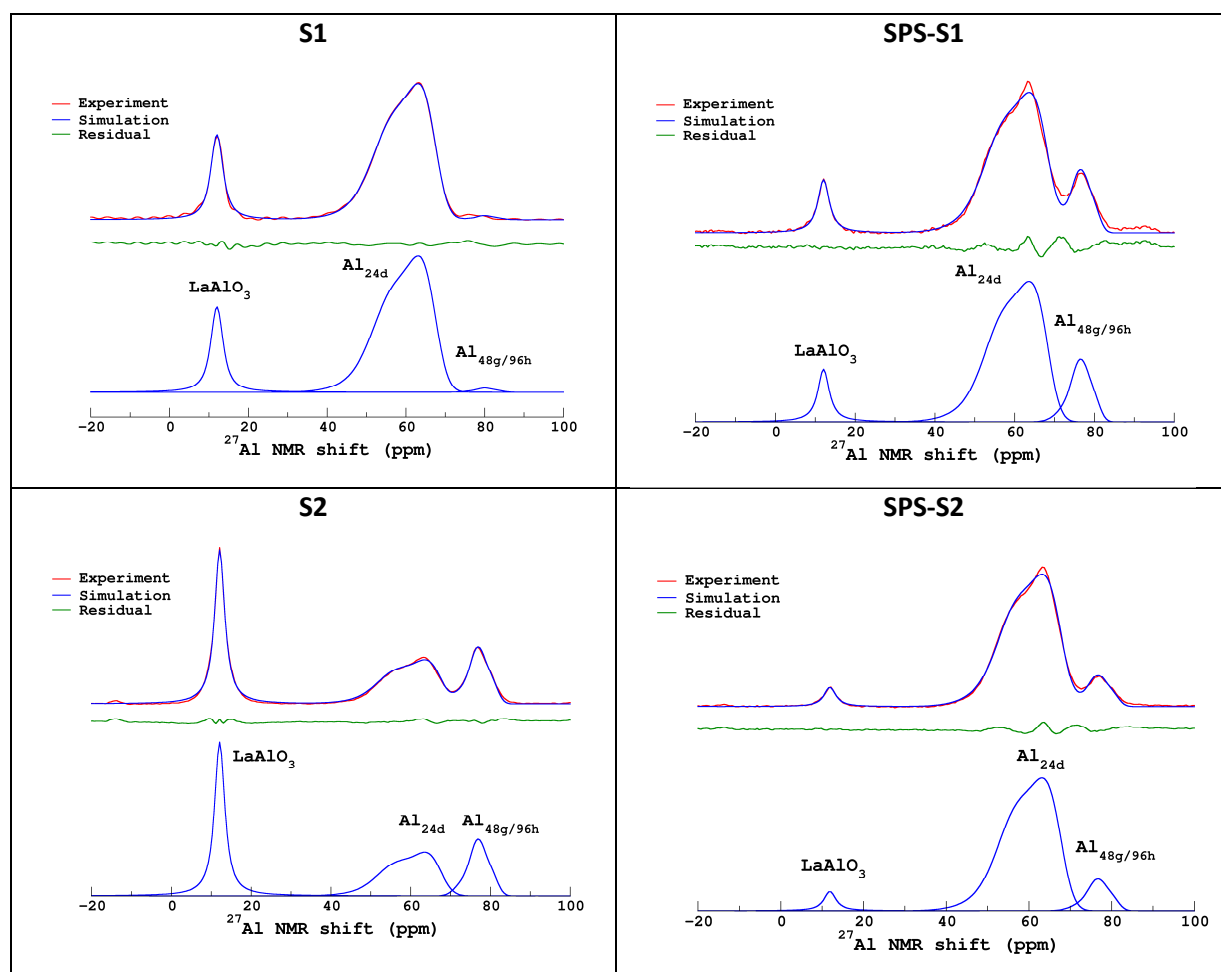


Figure 32: Spectres expérimentaux et simulés de RMN MAS de ^{27}Al des poudres et pastilles SPS de LLAZO à température ambiante.

Afin de vérifier que les ions Al^{3+} n'occupaient pas également d'autres sites dont les pics sur le spectre RMN MAS de ^{27}Al seraient masqués ([Figure 31](#)) en raison de la forme particulière des raies principales (effet quadrupolaire), nous avons également réalisé des mesures de RMN MQMAS de ^{27}Al , qui sont présentées à la [Figure 33](#) ci-dessous. Aucun autre pic n'est observé en dehors des deux pics à 70 ppm et 82 ppm mentionnés plus haut, on en conclut donc que les Al^{3+} n'occupent que les deux sites 24d et 48g/96h dans la phase cubique des grenats étudiés.

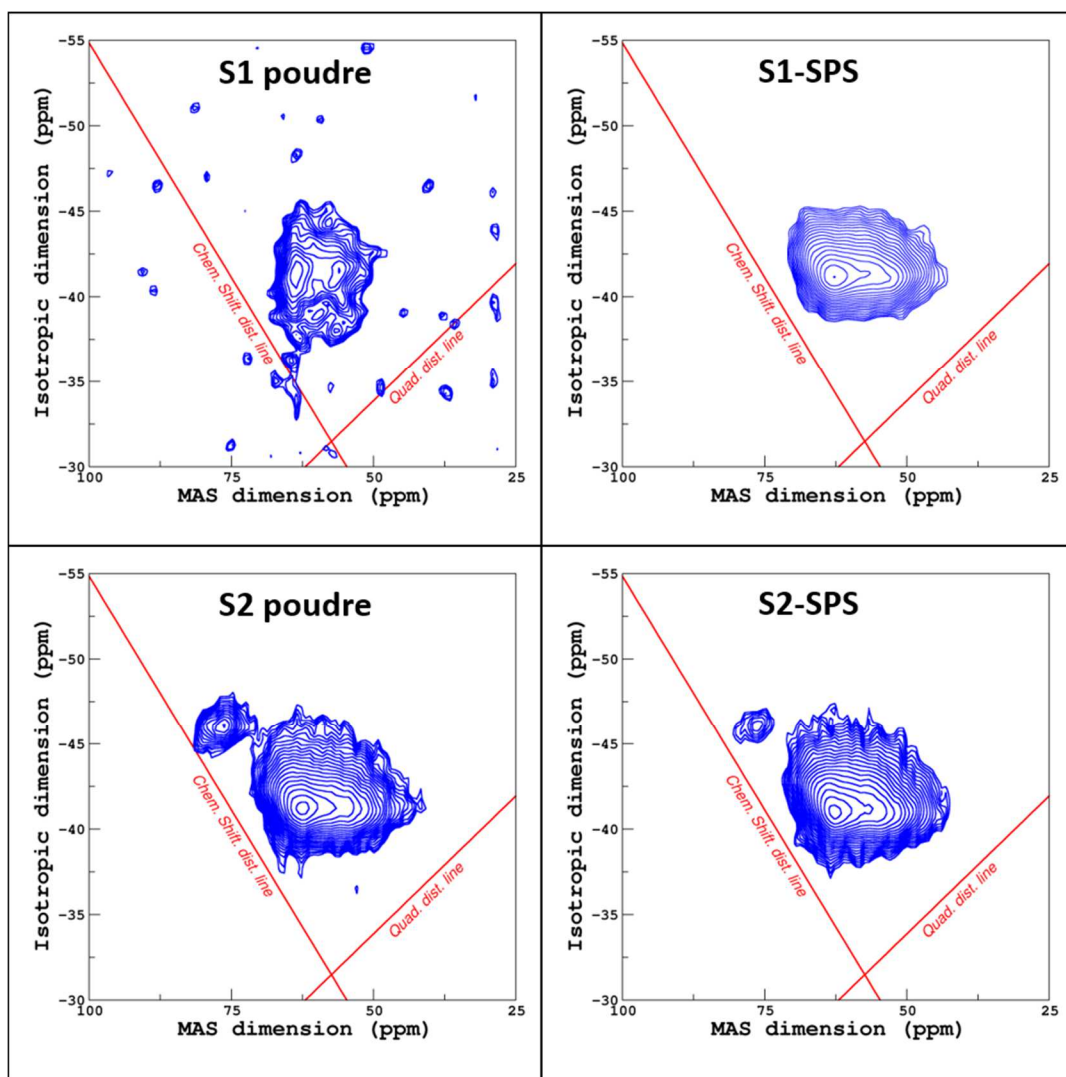


Figure 33: Spectres RMN MQMAS de ^{27}Al des poudres et pastilles SPS de LLAZO à température ambiante.

L'aire des raies dans un spectre RMN étant proportionnelle aux nombres de noyaux excités pendant la mesure, on peut donc extraire à partir de la déconvolution des pics les proportions de noyaux d'Al étant dans l'impureté LaAlO_3 et dans les sites 24d et 48g/96h de la phase cubique LLAZO. Les simulations des spectres RMN MAS de ^{27}Al de chaque échantillon sont présentées à la [Figure 32](#) et les résultats des déconvolutions sont répertoriés dans le [Tableau 8](#) ci-dessous.

Tout d'abord, on constate que la **proportion d'Al de l'impureté LaAlO_3** par rapport à la quantité totale d'Al dans l'échantillon **diminue drastiquement après SPS** pour les deux échantillons, et passe ainsi de 17% à 9% pour S1 et S1-SPS et de 40% à 4% des Al pour S2 et S2-SPS ([Tableau 8](#)). Cela est

cohérent avec nos observations mentionnées plus haut où l'on constatait la disparition de cette impureté sur les diffractogrammes des deux pastilles SPS. La sensibilité en RMN étant meilleure qu'en DRX, on arrive par cette technique à détecter une proportion très faible d'impureté LaAlO_3 alors que par DRX les pics de l'impureté n'étaient plus visibles. Etant donné qu'aucun autre pic n'est observé sur le spectre de RMN de ^{27}Al à part les trois cités, on en conclut donc que les Al qui étaient dans l'impureté LaAlO_3 dans la poudre et qui n'y sont plus après SPS ont du s'insérer dans la phase grenat lors du traitement par SPS. **De ce fait, le taux de dopage en Al^{3+} des échantillons a donc augmenté après SPS par l'insertion d'atomes d'aluminium supplémentaires venant de l'impureté LaAlO_3 présente dans la poudre.**

Par ailleurs on remarque d'après l'aire relative des deux pics RMN à 70 ppm et 82 ppm que **les proportions d'aluminium entre les deux sites 24d et 48g/96h varient d'un échantillon à l'autre (S1 vs S2).** Le ratio entre ces deux aires nous permet de calculer la proportion d'Al occupant les sites 24d et d'Al occupant les sites 48g/96h au sein de la phase grenat. Dans la poudre S1 la quasi-totalité (99%) des Al de la phase grenat occupent les sites 24d, tandis que dans la poudre S2 les Al sont répartis entre les deux types de sites, 66% des Al occupant les sites 24d et 34% occupant les sites 48g/96h. On peut souligner ici la répartition différente des Al dans les sites entre les deux échantillons alors que la répartition des Li est identique.

On constate surtout que pour les deux échantillons **la répartition des atomes d'Al dans les sites de la phase grenat est différente pour un même échantillon (S1 ou S2) entre la poudre mère et la pastille SPS.** Ainsi pour l'échantillon S1, on observe que la proportion d'Al occupant les sites 24d diminue après SPS de 99% à 84% et que celle des Al occupant les sites 48g/96h augmente de 1% à 16%. Pour l'échantillon S2, 90% des Al occupent les sites 24d après SPS contre 66% dans la poudre mère et la proportion d'Al dans les sites 48g/96h diminue de 34% à 10% des Al. **Ceci est un résultat majeur qui montre que le traitement par SPS induit une redistribution des Al^{3+} entre les sites de la structure cristalline du grenat LLAZO,** alors qu'à l'origine le rôle du frittage SPS est simplement d'obtenir une bonne densification des pastilles c'est-à-dire d'avoir un effet sur la microstructure des pastilles et non sur la structure atomique.

De plus on remarque que l'on obtient une répartition des ions Al^{3+} similaire après SPS dans les deux échantillons S1-SPS et S2-SPS: ~85% des Al^{3+} se retrouvent dans les sites 24d et ~15% sont dans les sites 48g/96h.

Li (at.%)					
		S1	S1-SPS	S2	S2-SPS
Li dans les sites 24d (0.1 ppm)		10	9	10	9
Li dans les sites 48g/96h (1.2 ppm)		90	91	90	91
Al (at.%)					
		S1	S1-SPS	S2	S2-SPS
Al dans LaAlO_3 (12 ppm)		17	9	40	4
Dans la phase grenat	Al dans les sites 24d (70 ppm)	99	84	66	90
	Al dans les sites 48g/96h (82 ppm)	1	16	34	10

Tableau 8: Répartition des Li^+ et des Al^{3+} entre les sites (pourcentages atomiques) déduite des spectres RMN MAS de ^6Li et de ^{27}Al (erreur estimée à 1%).

IV.2.3. Estimation des taux d'occupation des sites par RMN MAS et ICP

En s'appuyant sur la répartition des atomes d'Al et de Li dans les sites 24d et 48g/96h de la phase grenat mesurée grâce aux spectres RMN MAS de ^{27}Al et ^6Li , ainsi que sur des analyses de composition par ICP, nous avons tenté d'estimer les taux d'occupation des Li^+ et des Al^{3+} dans la phase grenat des échantillons de LLAZO synthétisés.

Grâce aux mesures de compositions par ICP nous connaissons les concentrations atomiques relatives en Li, Al, La et Zr dans chacun des échantillons, notées respectivement $[\text{Li}]_{\text{tot}}$, $[\text{Al}]_{\text{tot}}$, $[\text{La}]_{\text{tot}}$ et $[\text{Zr}]_{\text{tot}}$. En outre, grâce au spectre RMN MAS de ^{27}Al nous pouvons calculer le pourcentage des atomes d'Al qui sont dans l'impureté LaAlO_3 et ceux qui sont dans la phase grenat LLAZO, notés respectivement $(\% \text{Al})_{\text{LaAlO}_3}$ et $(\% \text{Al})_{\text{LLAZO}}$.

On en déduit ainsi la concentration atomique effective de Al dans LLAZO, $[\text{Al}]_{\text{LLAZO}}$, d'après la formule :

$$[\text{Al}]_{\text{LLAZO}} = [\text{Al}]_{\text{tot}} \times (\% \text{Al})_{\text{LLAZO}}$$

et également la concentration atomique effective de La dans LLAZO, $[\text{La}]_{\text{LLAZO}}$, d'après la formule :

$$[\text{La}]_{\text{LLAZO}} = [\text{La}]_{\text{tot}} - [\text{La}]_{\text{LaAlO}_3}$$

Avec, d'après la stœchiométrie de LaAlO_3 , $[\text{La}]_{\text{LaAlO}_3} = [\text{Al}]_{\text{LaAlO}_3} = [\text{Al}]_{\text{tot}} \times (\% \text{Al})_{\text{LaAlO}_3}$

donc $[\text{La}]_{\text{LLAZO}} = [\text{La}]_{\text{tot}} - [\text{Al}]_{\text{tot}} \times (\% \text{Al})_{\text{LaAlO}_3}$

Et pour les autres éléments on a :

$$[\text{Li}]_{\text{LLAZO}} = [\text{Li}]_{\text{tot}} \quad \text{et} \quad [\text{Zr}]_{\text{LLAZO}} = [\text{Zr}]_{\text{tot}}$$

On peut donc calculer la formule stœchiométrique des échantillons LLAZO produits à partir des rapports $[\text{Li}]_{\text{LLAZO}} : [\text{Al}]_{\text{LLAZO}} : [\text{La}]_{\text{LLAZO}} : [\text{Zr}]_{\text{LLAZO}}$, en normalisant par rapport à $[\text{Zr}]_{\text{LLAZO}}$ pour ramener le coefficient stœchiométrique de Zr à 2 comme dans la formule théorique du grenat. Nous avons calculé le coefficient stœchiométrique de l'oxygène O^{2-} à partir de la somme des charges portées par Li^+ , Al^{3+} , La^{3+} et Zr^{4+} afin d'équilibrer les charges. On obtient pour S1, S1-SPS, S2 et S2-SPS les formules stœchiométriques suivantes :

S1 : $\text{Li}_{6.53} \text{Al}_{0.25} \text{La}_{2.81} \text{Zr}_2 \text{O}_{11.86}$

S1-SPS : $\text{Li}_{6.68} \text{Al}_{0.28} \text{La}_{2.91} \text{Zr}_2 \text{O}_{12.13}$

S2: $\text{Li}_{6.80} \text{Al}_{0.18} \text{La}_{2.92} \text{Zr}_2 \text{O}_{12.05}$

S2-SPS: $\text{Li}_{6.22} \text{Al}_{0.26} \text{La}_{3.02} \text{Zr}_2 \text{O}_{12.03}$

Ces formules sont à comparer aux formules stœchiométriques théoriques visées : $\text{Li}_{6.28} \text{Al}_{0.24} \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ pour S1 et $\text{Li}_{5.95} \text{Al}_{0.35} \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ pour S2. On remarque que le taux de dopage en Al obtenu pour S2 est bien plus faible que le taux de dopage visé, étant donné qu'une proportion plus importante d'impureté LaAlO_3 a été formée ([Tableau 8](#)). De plus, le taux de dopage est plus élevé dans les pastilles SPS comparées aux poudres, en raison de l'insertion dans la phase grenat durant le frittage d'atomes d'Al supplémentaires issus de cette même impureté.

Nous savons d'après les données de cristallographie (ICSD #238688) qu'il y a 8 formules par maille ($Z=8$), et qu'il y a 24 sites tétraédriques (24d) et 48 sites octaédriques (48g/96h) dans la maille. Nous avons en effet considéré que bien que les sites octaédriques mentionnés sont en fait le

regroupement de sites très proches 96h/48g/96h, les distances étant très courtes il n'est pas envisageable que deux ions (Li^+ et Li^+ , ou Li^+ et Al^{3+} , et encore moins Al^{3+} et Al^{3+}) occupent simultanément deux des sites au sein d'un même regroupement de sites 96h/48g/96h, à cause des répulsions coulombiennes. Nous avons donc considéré chaque regroupement comme un seul site, de multiplicité égale à celle du site central à savoir 48g, soit 48 sites octaédriques par maille.

A partir des formules stœchiométriques calculées plus haut (avec $v_{(\text{Al})}$ et $v_{(\text{Li})}$ les coefficients stœchiométriques respectifs de Al et Li), des données cristallographiques et des répartitions des Al et des Li entre les deux types de sites déduites des spectres RMN ^{27}Al et ^6Li ($(\% \text{Al})_{(\text{site})}$ et $(\% \text{Li})_{(\text{site})}$), nous avons pu évaluer le nombre de sites 24d et le nombre de sites 48g/96h occupés respectivement par Li et par Al dans la maille (nombre de formules par maille $Z=8$), d'après la formule :

$$N(\text{ion})^{\text{site}} = Z \times v_{(\text{ion})} \times (\% \text{ion})_{(\text{site})} , \text{ avec ion} = \{\text{Al ou Li}\}, \text{ et site} = \{24\text{d ou } 48\text{g}/96\text{h}\}.$$

Et ainsi nous en avons déduit les taux d'occupation de ces sites par Li et Al, et également par soustraction le taux de lacunes dans ces sites. Les résultats sont présentés à la **Figure 34** ci-dessous. Ces calculs ne doivent en revanche être considérés que comme une approximation des taux d'occupation. En effet nos hypothèses simplificatrices ne prennent pas en compte la possibilité d'avoir par exemple deux ions dans les deux sites 96h d'un même regroupement 96h/48g/96h car nous ne pouvons pas ici distinguer les occupations des sites 96h et 48g étant donné qu'ils donnent un même pic sur les spectres RMN. Ces calculs ne servent donc ici qu'à avoir une vision approchée de l'occupation des différents sites par Li et Al, mais il serait intéressant de réaliser par la suite des calculs DFT *ab initio* qui prendraient en compte la pluralité du site octaédrique 48g/96h.

Dans le cas des deux pastilles SPS, S1-SPS et S2-SPS, on observe que la proportion de lacunes dans les sites 48g/96h est très faible (<3%) dans les deux échantillons ; ces sites sont presque complètement occupés, tandis que les sites 24d sont vacants à ~70% dans les deux échantillons. Ces taux d'occupation sont cohérents avec les occupations données par Thangadurai et al. [6] (Figure 23).

On observe qu'en définitive les taux d'occupation calculés sont similaires dans les deux pastilles S1-SPS et S2-SPS, alors qu'ils sont différents à l'origine dans les poudres mères.

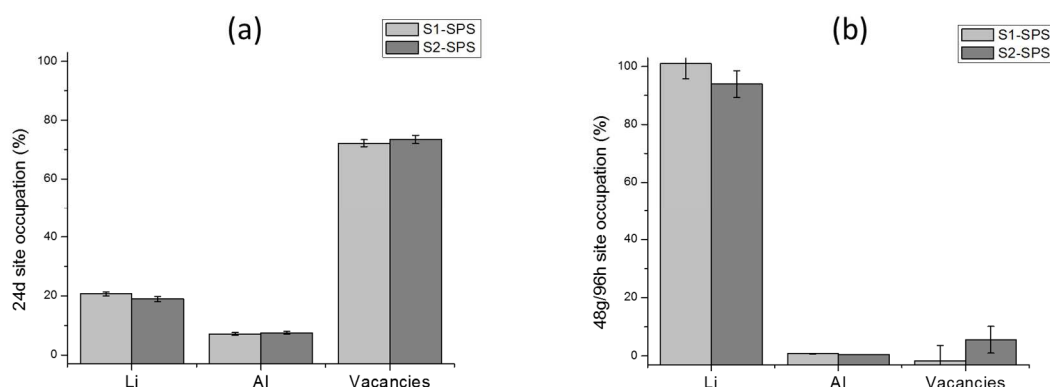


Figure 34 : Occupations relatives des sites (a) 24d et (b) 48g/96h par les ions Li^+ et Al^{3+} et taux de lacunes estimés à partir des analyses de composition par ICP et des spectres déconvolués de RMN MAS de ^{27}Al et ^6Li des poudres et pastilles SPS de LLAZO à température ambiante (explications des calculs dans le texte)

IV.3. Conclusions sur l'effet du traitement par SPS sur la structure cristalline de composés de type LLAZO

Pour résumer, nous avons relevé les points suivants:

- **La phase cubique de groupe d'espace Ia-3d des composés de type LLAZO est maintenue dans les deux échantillons après traitement par SPS.**
- La proportion d'impureté LaAlO_3 diminue drastiquement après SPS dans les deux échantillons, comme il a été observé par diffraction et RMN MAS de ^{27}Al . De plus le paramètre de maille de la phase grenat diminue également après SPS d'après les DRX. **On en conclut que des ions Al^{3+} supplémentaires provenant de l'impureté LaAlO_3 se sont insérés dans la phase grenat lors du traitement SPS :** le taux de dopage x en Al calculé est de x=0.25, 0.28, 0.18 et 0.26 pour S1, S1-SPS, S2 et S2-SPS respectivement.
- **La répartition des ions Li^+ entre les sites 24d et 48g/96h de la phase grenat n'est pas modifiée par le traitement SPS** et dans les deux échantillons : ~90% des Li occupent les sites 48g/96h et ~10% occupent les sites 24d. A noter qu'il est néanmoins possible qu'il y ait des différences d'un échantillon à l'autre dans la répartition des ions lithium entre les sites centraux 48g et les sites excentrés 96h, mais les mesures réalisées ici ne permettent pas de le vérifier (distances trop courtes entre ces sites).
- **En revanche, la répartition des ions Al^{3+} est modifiée lors du traitement SPS et une répartition similaire est constaté après SPS dans les deux échantillons alors qu'elles étaient très différentes avant SPS dans la poudre mère :** ~85% des Al^{3+} occupent des sites 24d et ~15% des Al^{3+} occupent des sites 48g/96h après SPS.
- Du fait de l'incorporation d'atomes d'Al supplémentaires provenant de l'impureté après SPS, on pourrait penser que la modification observée de la répartition des ions Al^{3+} parmi les sites est due à la modification de la concentration en Al^{3+} . Cependant lorsqu'on compare la répartition des ions Al^{3+} dans les deux échantillons S1 et S2-SPS qui présentent pourtant des concentrations en Al quasi-identiques (x=0.25 et x=0.26 respectivement), on constate que les atomes d'Al y sont répartis de façon différente. Cette répartition ne dépend donc pas seulement de la concentration en Al dans LLAZO. Nous avons donc affaire ici à un effet dû au traitement SPS.

Suite à ces observations, nous avons voulu évaluer comment ces modifications des taux d'occupation des sites 24d et 48g/96h lors du traitement par SPS pouvaient impacter la mobilité de Li^+ dans LLAZO. En effet, comme expliqué dans la partie I de ce chapitre, la présence du dopant Al^{3+} peut avoir un effet bloquant dans les chemins de diffusion des ions Li^+ [7], [8]. Les taux d'occupation pourraient donc avoir une influence sur les mécanismes de diffusion et la hauteur des barrières d'énergie à franchir pour permettre les sauts des ions Li^+ de sites en sites. Dans la partie suivante nous avons donc étudié la dynamique microscopique des ions Li^+ grâce à des techniques de RMN puis comparé les résultats obtenus pour les poudres mères et les pastilles frittées par SPS.

Références

- [1] L. van Wüllen, T. Echelmeyer, H.-W. Meyer, and D. Wilmer, "The mechanism of Li-ion transport in the garnet $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 3298–3303, 2007.
- [2] D. Rettenwander *et al.*, "DFT Study of the Role of Al^{3+} in the Fast Ion-Conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 2617–2623, 2014.
- [3] C. A. Geiger *et al.*, "Crystal chemistry and stability of ' $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ' garnet: A fast lithium-ion conductor," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 1089–1097, 2011.
- [4] A. A. Hubaud, D. J. Schroeder, B. Key, B. J. Ingram, F. Dogan, and J. T. Vaughey, "Low temperature stabilization of cubic $(\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x/3)\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: role of aluminum during formation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 31, p. 8813, 2013.
- [5] Y. Zhang, F. Chen, R. Tu, Q. Shen, X. Zhang, and L. Zhang, "Effect of lithium ion concentration on the microstructure evolution and its association with the ionic conductivity of cubic garnet-type nominal $\text{Li}_7\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 284, pp. 53–60, 2016.
- [6] V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzarú, "Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, p. 4714, 2014.
- [7] J. R. Rustad, "The effect of Tetrahedral versus Octahedral network-Blocking Atom Substitutions on Lithium Ion Conduction in LLZO garnet," pp. 1–23, 2016.
- [8] Y. Chen, E. Rangasamy, C. R. dela Cruz, C. Liang, and K. An, "Origin of High Li^+ Conduction in Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnets," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 45, pp. 22868–22876, 2015.

V. Comparaison par RMN statique de la dynamique microscopique des ions Li^+ dans les poudres et les pastilles SPS de LLAZO

L'étude structurale du chapitre précédent a montré que le traitement par SPS conduisait à une modification des compositions et des taux d'occupation des Li^+ et Al^{3+} dans la maille cristalline de la phase grenat LLAZO. Nous avons donc voulu savoir si cela avait pu impacter la dynamique des ions Li^+ dans les échantillons. Nous avons utilisé des techniques de RMN statique sur ^7Li qui permettent d'avoir accès à des informations sur la dynamique microscopique des ions et avons comparé les résultats obtenus pour les poudres mères et les pastilles SPS.

V.1. Suivi de la largeur à mi-hauteur des spectres RMN statique de ^7Li avec la température

L'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur des spectres de RMN statique de ^7Li avec la température apporte des informations sur la dynamique des ions dans le matériau comme expliqué dans la description des Techniques Expérimentales à la Partie II.

Nous avons ainsi acquis des spectres RMN statique de ^7Li sur une gamme de température allant de -183°C à 227°C . Pour les températures inférieures à la température ambiante, nous avons utilisé un cryostat fonctionnant à l'azote liquide adapté au spectromètre RMN (Oxford Spectrostat NMR system). La fréquence de Larmor du noyau de ^7Li sous un champ de 7.02T est de 116.4 MHz.

Certains spectres RMN statique de ^7Li à quelques températures significatives sont représentés à la [Figure 35](#). Un seul pic très large (transition centrale) est visible du fait de la non-rotation de l'échantillon. A basse température, on observe très bien le pied de la raie qui correspond aux transitions satellites ; celles-ci ne sont plus discernables à haute température.

On observe que la raie s'affine avec la température. La simulation des spectres (forme de raie de noyau quadripolaire) a permis d'extraire la largeur de raie à mi-hauteur de la transition centrale pour chaque température, et l'évolution des largeurs de raie avec la température pour les quatre échantillons S1, S1-SPS, S2 et S2-SPS est tracée à la [Figure 36](#).

Aux basses températures, la raie centrale est très large du fait des interactions dipolaires ^7Li - ^7Li et des interactions quadripolaires [1], [2]. Dans cette gamme de température, dans laquelle la fréquence moyenne de saut des atomes de lithium est faible, le régime est dit de réseau rigide (« rigid lattice regim ») et les mécanismes qui contrôlent la relaxation sont les interactions dipolaires et quadripolaires [1], [2]. A mesure que l'agitation thermique s'accroît avec la température, la fréquence de saut augmente ce qui fait que les interactions ressenties par les spins des noyaux de lithium sont moyennées, et cela a pour effet d'affiner la raie sur le spectre [1], [2]. A haute température le mécanisme qui contrôle la relaxation est la diffusion des ions. On observe ainsi un point d'inflexion caractéristique sur la courbe de la [Figure 36](#) à une température notée T^{MN} . Au-delà

de cette température la largeur de raie atteint sa valeur minimale qui correspond au régime dit d'affinement extrême (« extrem narrowing regim ») [1], [2].

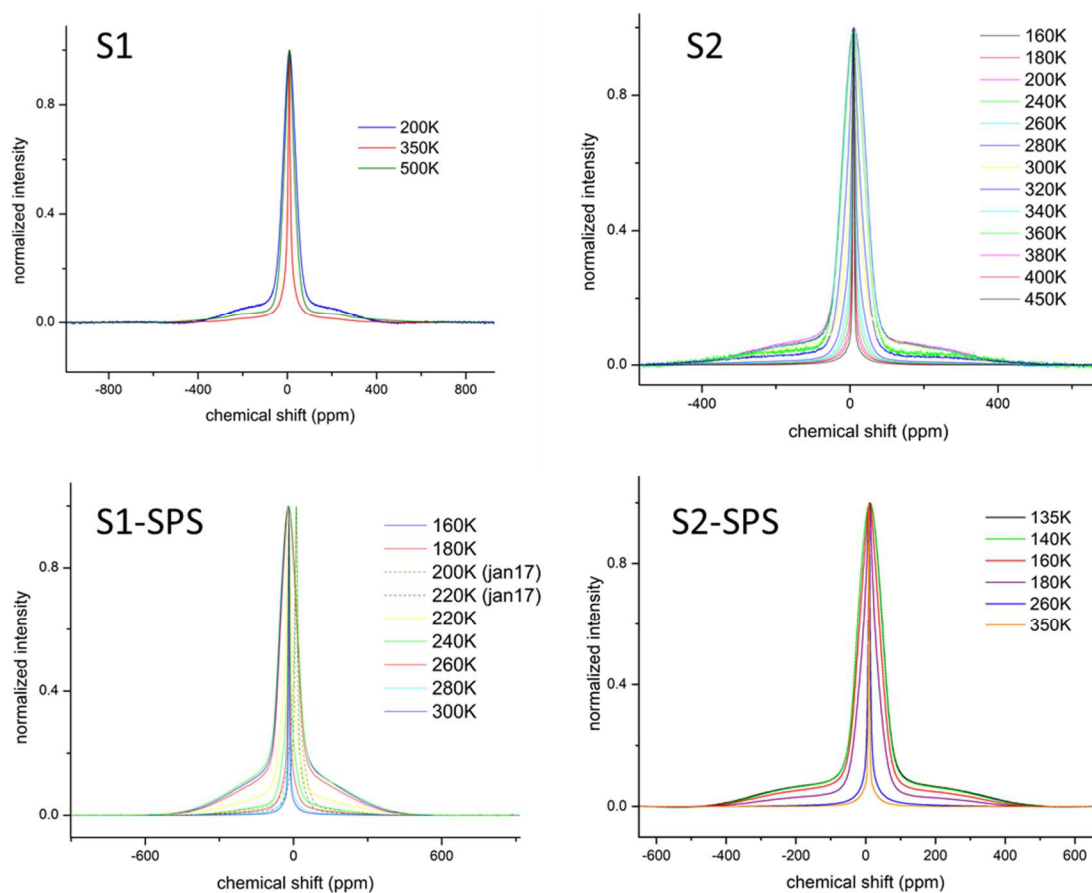


Figure 35 : Spectres RMN statique de ^7Li de S1, S1-SPS, S2 et S2-SPS à différentes températures.

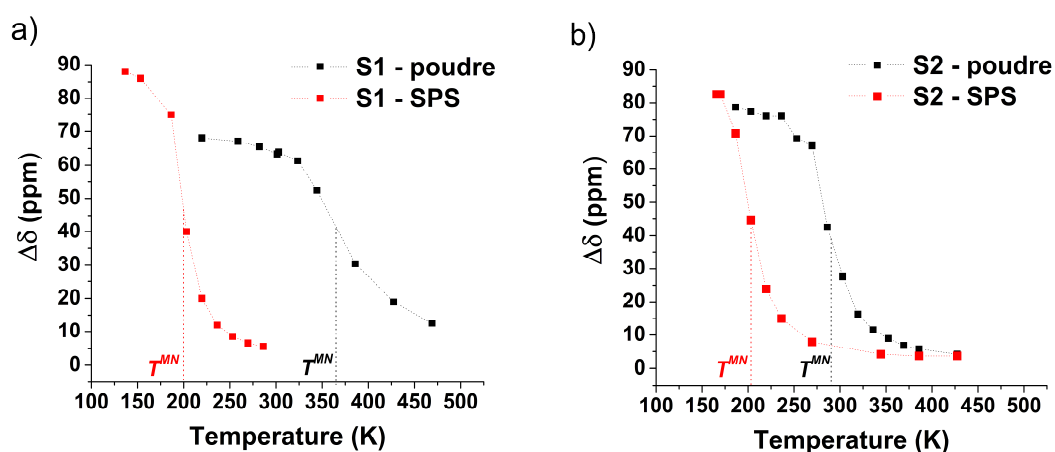


Figure 36 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie centrale du spectre RMN statique de ^7Li avec la température, comparée pour la poudre mère et la pastille SPS des échantillons a) S1 et b) S2 respectivement.

La valeur du point d'inflexion T^{MN} nous renseigne sur la facilité du lithium à diffuser dans l'échantillon. En effet, d'après l'expression empirique de Waugh et Feding [1], on peut relier la valeur de cette température à l'énergie d'activation de la diffusion des atomes de lithium, selon l'expression :

$$E_a = 1.617 \times 10^{-3} \times T^{MN}(K) \quad (1)$$

Ainsi, plus la température T^{MN} est faible et plus la mobilité des ions lithium dans le matériau considéré est élevée.

De plus, on peut également relier la valeur de la largeur de raie $\Delta\delta_0$ mesurée à la température T^{MN} à la fréquence moyenne de saut des atomes de lithium τ^{-1} à cette température, d'après la relation suivante [1], [2]:

$$\tau^{-1} \sim 2\pi\Delta\delta_0 \quad (2)$$

Nous avons regroupé dans le **Tableau 9** les valeurs des températures T^{MN} relevées sur la **Figure 36**, de l'énergie d'activation E_a calculée à partir de l'équation de Waugh et Feding (1), et de la fréquence moyenne de saut des atomes de lithium τ^{-1} à la température T^{MN} calculée à partir de la relation (2), pour les poudres et pastilles SPS des deux échantillons.

On observe une diminution importante de T^{MN} dans les deux échantillons après traitement SPS, de -160K pour S1-SPS comparé à S1, et de -100K pour S2-SPS comparé à S2 (Figure 36). Cela correspond à un abaissement de la barrière d'énergie à la diffusion d'un tiers après traitement SPS, de 0.57eV à 0.36eV pour S1 et S1-SPS, et de 0.49eV à 0.32eV pour S2 et S2-SPS.

Ces résultats traduisent donc une meilleure mobilité du lithium dans les pastilles SPS que dans les poudres mères des deux échantillons S1 et S2. D'après l'équation (2), on peut estimer que dans les pastilles SPS une température inférieure de $\sim 100K$ est suffisante pour que les ions lithium acquièrent une fréquence de saut de l'ordre de $10^4 s^{-1}$ comparé aux poudres mères (**Tableau 9**).

Cela constitue un autre résultat majeur de cette étude.

Echantillon	T^{MN} (K)	E_a (eV)	τ^{-1} (s^{-1})
S1	360	0.57	$5.1 \cdot 10^4$
S1-SPS	200	0.32	$6.6 \cdot 10^4$
S2	290	0.47	$5.8 \cdot 10^4$
S2-SPS	200	0.32	$6.2 \cdot 10^4$

Tableau 9 : Températures $T^{MN}(K)$, énergie d'activation E_a (eV), et fréquence moyenne de saut des lithium $\tau^{-1}(s^{-1})$ à la température T^{MN} pour les poudres et pastilles SPS des deux échantillons.

V.2. Evolution avec la température des constantes de temps de relaxation RMN de ^7Li

L'étude de l'évolution avec la température des constantes de temps de relaxation RMN permet également d'obtenir des informations sur la dynamique des atomes de lithium dans les matériaux étudiés.

Comme expliqué dans le chapitre Techniques Expérimentales, on peut caractériser par plusieurs constantes de temps la relaxation des spins nucléaires suite à une excitation magnétique [3] :

- La constante de relaxation transversale (dans le plan x,y orthogonal au champ B_0), dite également relaxation spin-spin et notée T2.
- La constante de relaxation longitudinale (selon l'axe z du champ magnétique B_0), dite également relaxation spin-réseau et notée T1.
- La constante de relaxation T1p qui correspond à la relaxation longitudinale (spin-réseau) mais dans le référentiel tournant.

D'après la théorie, le taux $R1=1/T1$ (ou $R1p=1/T1p$ selon la mesure) est une mesure de la probabilité de transition des spins entre différents niveaux de Zeeman (cf chapitre Techniques Expérimentales) sous l'effet d'un champ magnétique. Cette probabilité de transition est maximale lorsque le taux de corrélation de la diffusion, assimilable à la fréquence de saut des atomes de lithium ($\tau_c^{-1} \sim \tau^{-1}$), est du même ordre de grandeur que la fréquence de Larmor des spins (résonance). Dans le cas de la mesure de T1, c'est le champ extérieur B_0 qui génère la levée de dégénérescence (effet Zeeman) donc la fréquence de Larmor vaut $\omega_0 = \gamma B_0$, et dans le cas de T1p c'est le champ radiofréquence B_1 qui en est responsable et donc la fréquence de Larmor correspondante est $\omega_1 = \gamma B_1$ [1]–[3].

Ces mesures permettent donc de calculer la fréquence de saut des atomes de lithium à deux températures d'après les relations suivantes [1]–[3] :

$$\text{Mesures de T1 : } \tau_c^{-1} \sim \omega_0 \text{ à } T = T^{(R1\max)} \quad (3)$$

$$\text{Mesures de T1p : } \tau_c^{-1} \sim 2\omega_1 \text{ à } T = T^{(R1p \max)} \quad (4)$$

En outre, étant donné que le champ B_1 ($\sim \text{mT}$) est bien plus faible que le champ B_0 ($\sim \text{T}$), la fréquence de Larmor ω_1 correspondante dans ce nouveau champ est plus faible que ω_0 : $\omega_1 \sim \text{kHz}$ et $\omega_0 \sim \text{MHz}$. Ainsi on peut étudier des mécanismes de diffusion avec des sauts de Li de l'ordre de 10^9 s^{-1} dans le cas des mesures de T1, et de l'ordre de 10^5 s^{-1} dans le cas des mesures de T1p. Cela signifie aussi que R1p atteint son maximum à une température plus basse que R1.

V.2.1. Mesures de T1

La séquence dite de « saturation- récupération » de RMN de ^7Li utilisée pour mesurer la constante T1 est décrite dans le chapitre Techniques Expérimentales. La première étape de saturation permet d'avoir $M_z=0$ au début de chaque mesure. Ensuite on laisse l'aimantation macroscopique longitudinale (selon z) relaxer pendant une durée variable avant l'acquisition du signal (pulse) et l'on répète la mesure pour un certain nombre de délais de relaxation variables.

On trace ensuite l'intensité du signal en fonction du délai de relaxation et l'on obtient une courbe croissante comme celle qui est présentée à la [Figure 37](#). La relaxation longitudinale suit une loi exponentielle de constante de temps T1, et l'on peut donc obtenir sa valeur après simulation des courbes obtenues.

Dans notre cas, nous avons dû utiliser une fonction avec deux composantes exponentielles de type :

$$y = y_0 \left[1 - \alpha \times \exp\left(-t/T_{1a}\right) - (1 - \alpha) \times \exp\left(-t/T_{1b}\right) \right]$$

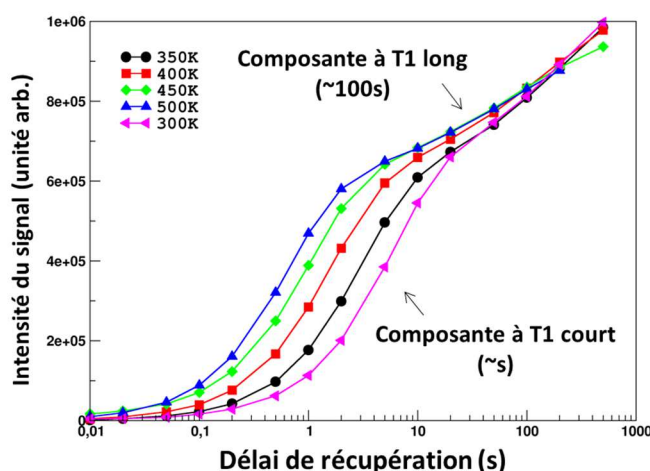


Figure 37 : Intensité du spectre RMN ^7Li de S1 en fonction du délai de relaxation à différentes températures.

On obtient ainsi une valeur de $R1=1/T1$ pour chaque température et le tracé de ces valeurs avec la température est montré à la **Figure 38** en exemple pour S1 et S1-SPS. Malheureusement on constate pour tous les échantillons que le maximum de R1 n'est pas encore atteint à la température maximale autorisée par la sonde utilisée. Il faudrait pouvoir utiliser une sonde qui monte plus haut en température. Nous n'avons donc pas pu extraire une valeur de la fréquence des sauts de lithium comme expliqué plus haut avec les mesures de T1 (équation (3)). Cependant on peut observer que la valeur des R1 de S1-SPS est supérieure de près d'un ordre de grandeur à celle de la poudre S1, ce qui signifie que la relaxation longitudinale est accélérée après SPS, probablement du fait de mouvement plus rapides des ions.

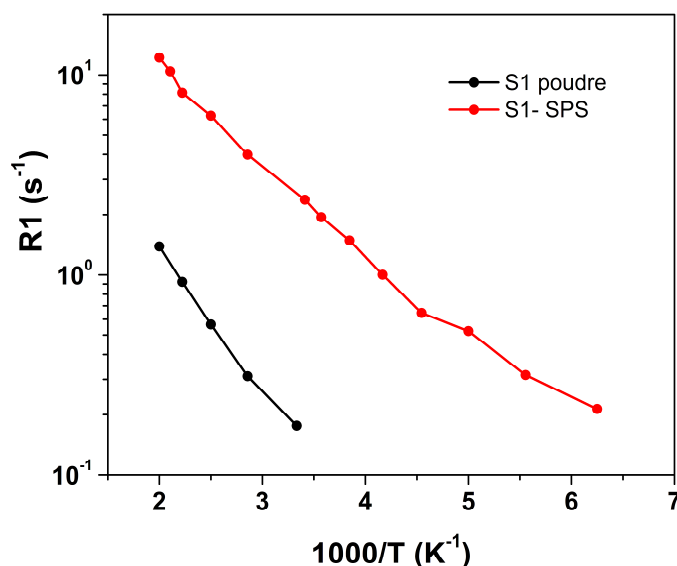


Figure 38 : Taux de relaxation R1 en fonction de l'inverse de la température pour la poudre de S1 et la pastille S1-SPS.

V.2.2. Mesures de T1p

La séquence utilisée pour la mesure de T1p consiste en un verrouillage des spins dans le plan transverse au champ \mathbf{B}_0 par un long pulse transverse de champ \mathbf{B}_1 qui engendre un effet Zeeman (cf chapitre Techniques Expérimentales) le long de l'axe tournant contenant \mathbf{B}_1 .

Pour les mesures de T1p nous avons utilisé un champ radiofréquence $\omega_1=28\text{kHz}$ durant la période de verrouillage des spins. La **Figure 39** montre l'évolution de l'intensité du signal avec la durée de relaxation pour l'échantillon S1 en guise d'exemple. Ici nous avons utilisé une somme d'exponentielles décroissantes modifiées par un exposant λ ($0<\lambda<1$) pour simuler la perte d'aimantation, selon une fonction du type :

$$y = y_0 \left[\alpha \times \exp \left[- \left(t / T_{1\rho a} \right)^\lambda \right] + (1 - \alpha) \times \exp \left[- \left(t / T_{1\rho b} \right)^\lambda \right] \right]$$

Ce type d'ajustement peut être représentatif d'un mécanisme de diffusion caractérisé par des distributions de fréquences de saut de lithium et de barrières d'énergie. Des calculs de dynamique moléculaire permettraient d'élucider cette question.

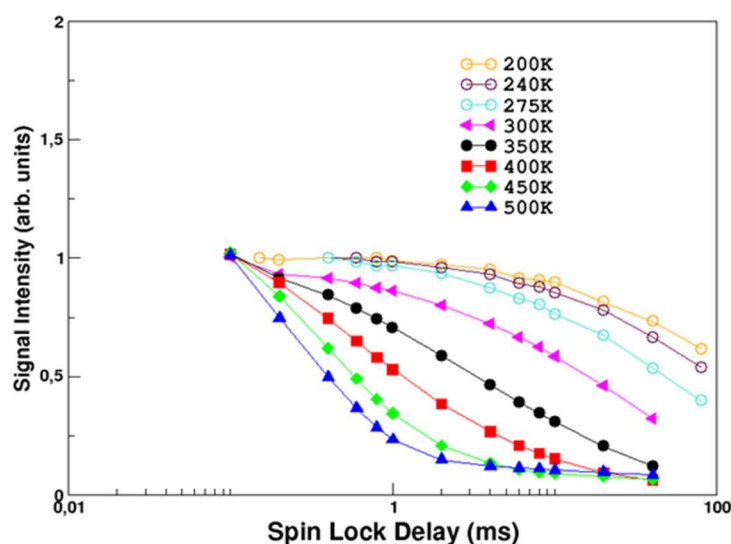


Figure 39 : Intensité du spectre RMN ^7Li de S1 en fonction de la durée de verrouillage d'aimantation à différentes températures.

La courbe de R1p en fonction de la température est représentée à la **Figure 40** pour les poudres et les pastilles SPS des échantillons S1 et S2. **On constate, en analogie avec les résultats des mesures de largeur de raie à mi-hauteur présentées plus haut, que là encore la température du maximum de R1p est plus basse pour les pastilles SPS que pour les poudres mères.** Elle diminue de 85K après SPS pour S1 et de 50K après SPS pour S2. Ainsi les atomes de lithium atteignent une fréquence de saut de $5.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (équation (4)) à une température plus basse dans les pastilles SPS comparée aux poudres (**Tableau 10**). **Cela confirme l'augmentation de mobilité des atomes de lithium dans les échantillons après traitement par SPS.**

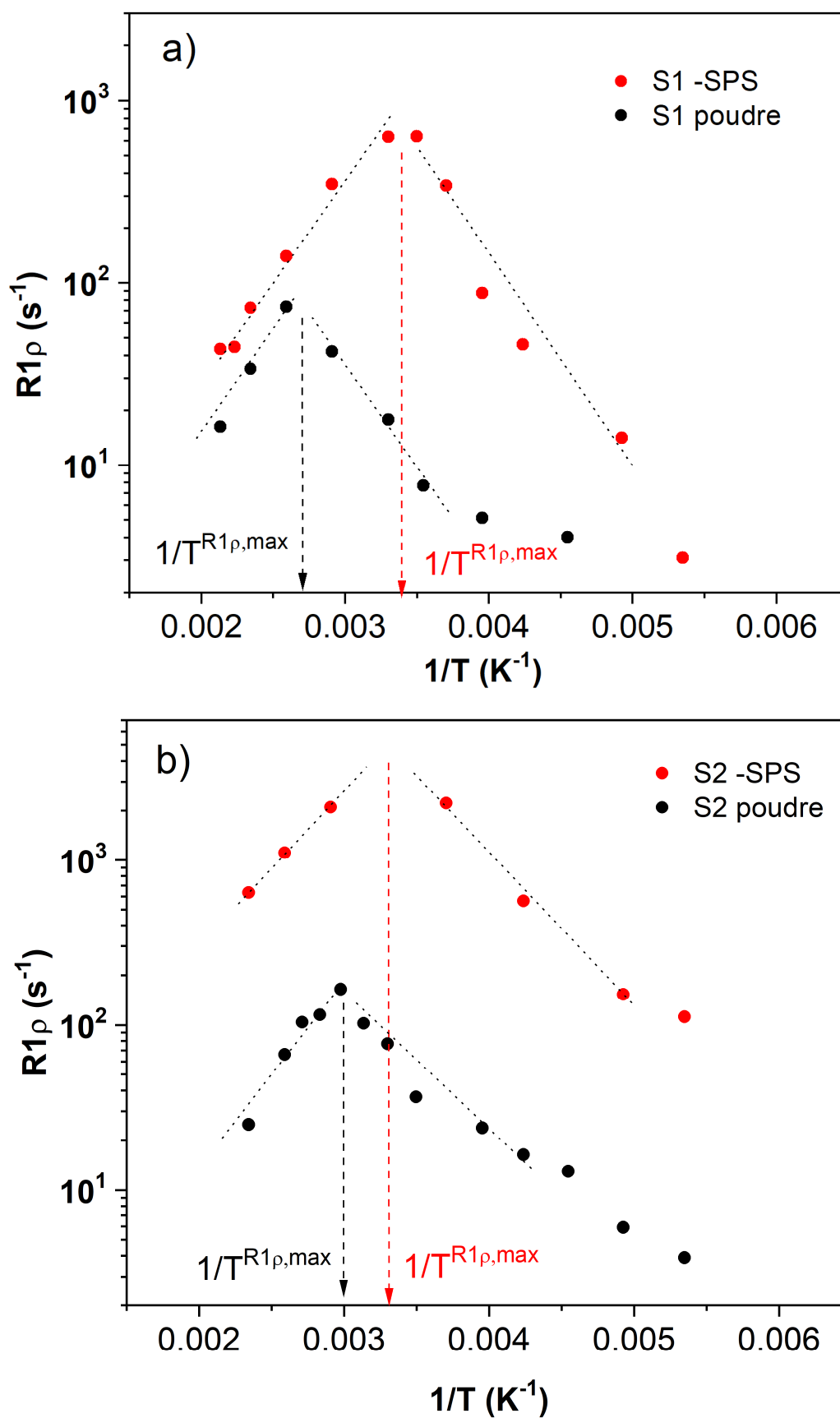


Figure 40 : Taux $R1\rho$ en fonction de l'inverse de la température ($\nu_1=28\text{kHz}$) des poudres et pastilles SPS de a) S1 et b) S2.

Echantillon	$\tau^{-1} (s^{-1})$	$T^{R1\rho, \max} (K)$
S1	$5.6 \cdot 10^4$	375
S1-SPS	$5.6 \cdot 10^4$	290
S2	$5.6 \cdot 10^4$	340
S2-SPS	$5.6 \cdot 10^4$	290

Tableau 10 : Fréquence de saut des atomes de lithium (équation (3)) et température (Figure 40) au maximum de $R1\rho$ ($\nu_1 = 28$ kHz).

De plus, on mesure un taux $R1\rho$ maximum plus élevé (un ordre de grandeur) dans les pastilles SPS comparé aux poudres. Cela signifie que la probabilité de transition des spins entre les différents niveaux de Zeeman est plus grande dans les pastilles SPS du fait des mouvements plus rapides des atomes de lithium.

Bloembergen, Purcell et Pound ont proposé un modèle (dit BPP) pour décrire l'évolution de $R1\rho$ avec la température [1]–[3] dans le cas d'un mécanisme de diffusion aléatoire et isotropique :

$$R_{1\rho} \propto \begin{cases} \exp \left[E_{a\ HT} / k_B T \right] & \text{si } T \gg T^{R_{1\rho}, \max} \\ \omega_1^\beta \exp \left[-E_{a\ BT} / k_B T \right] & \text{si } T \ll T^{R_{1\rho}, \max} \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{Avec } E_{a\ BT} = (\beta - 1) E_{a\ HT}.$$

La pente de la courbe $\log(R1\rho) = f(1/T)$ est proportionnelle à l'énergie d'activation de la diffusion E_a .

Dans le cas de mouvements non corrélés, $\beta=2$ et donc $E_{a\ BT} = E_{a\ HT}$. En revanche si des corrélations existent alors $1 < \beta < 2$ et la pente de la région des basses températures est réduite comparé au modèle BPP selon $E_{a\ BT} = (\beta - 1) E_{a\ HT}$ [1]. Dans notre cas, on observe effectivement une pente plus faible dans la région des basses températures ce qui signifie que des mouvements corrélés ont bien lieu dans nos échantillons. Nous avons calculé la valeur du paramètre β pour chaque échantillon (Tableau 11). Il semblerait que dans les pastilles SPS les mouvements des ions soient peu corrélés ($\beta \sim 2$).

Echantillon	β
S1	1.80
S1-SPS	1.90
S2	1.50
S2-SPS	1.96

Tableau 11 : Paramètre β déduit des pentes de la courbe $\log(R1\rho)$ vs $1/T$ (Figure 40) des échantillons.

Une autre déviation du modèle BPP peut également être observée dans le cas d'une diffusion de faible dimensionnalité (<3D), dans la région des hautes températures où la pente est diminuée comparée au modèle BPP [1]–[3], mais ce n'est pas notre cas donc la diffusion est bien tridimensionnelle.

De plus aux très basses températures, on observe systématiquement une déviation du modèle BPP car $R1\rho$ est contrôlé par des mécanismes autres que la diffusion des ions.

L'étude des constantes de relaxation nous permet donc également d'avoir des informations sur le type de mécanisme de diffusion en jeu.

On remarque également que les températures de transitions T^{MN} et $T^{R1p,max}$ sont similaires pour les pastilles SPS, alors qu'elles sont différentes pour les poudres mères. Cela semble donc traduire une similitude de mécanismes de diffusion dans les deux échantillons frittés par SPS.

V.3. Conclusions

Nous avons observé, aussi bien par l'étude de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température que par l'étude des constantes de relaxation, que la mobilité des atomes de lithium augmentait de façon notable dans les échantillons après SPS. On observe en effet une diminution de la barrière d'énergie globale dans les pastilles traitées par SPS ainsi qu'une augmentation de la fréquence de saut des atomes de lithium.

Ces résultats sont à corrélérer avec les résultats du chapitre précédent où nous avons montré qu'après traitement SPS la concentration en Al augmentait et qu'une redistribution des ions Al^{3+} s'opérait dans les échantillons.

Références

- [1] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, and M. Wilkening, "Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced Li^7 spin-lattice relaxation NMR spectroscopy," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 9, pp. 1–11, 2011.
- [2] H. Buschmann *et al.*, "Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor ' $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,'" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
- [3] A. Kuhn *et al.*, "NMR relaxometry as a versatile tool to study Li ion dynamics in potential battery materials," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 42, pp. 2–8, 2012.

VI. Conclusions du chapitre

- L'analyse structurale par diffraction montre que **la phase cubique (1a-3d) est maintenue après SPS**. Cependant nos mesures de RMN MAS de ^{27}Al ont montré une **insertion importante d'aluminium issu de l'impureté LaAlO_3** ainsi qu'une **redistribution des atomes d'Al** entre les sites cristallographiques 24d et 48g/96h suite au frittage par SPS dans les échantillons.
- On constate que cette redistribution des atomes d'Al est similaire dans les deux échantillons dopés après le traitement par SPS, alors qu'elle était au départ différente dans les poudres mères.
- En revanche la répartition des atomes de Li n'est pas affectée par le traitement par SPS : les atomes de Li occupent principalement les sites octaédriques 48g/96h (~90% des Li) et faiblement les sites tétraédriques 24d (~10%).
- Ces observations d'ordre structural s'accompagnent en outre d'une **augmentation franche de la dynamique microscopique des ions lithium après frittage par SPS** mise en évidence par RMN de ^7Li en température (suivi de la largeur de raie à mi-hauteur et des constantes de relaxation).
- Cet effet a été observé dans les deux échantillons synthétisés avec des taux de dopage en aluminium différents.
- De plus, cette augmentation n'est pas seulement liée à la modification de concentration en Al puisque nous avons constaté qu'une poudre et une pastille SPS qui avaient des concentrations en Al comparables présentaient des mobilités de Li différentes : à taux de dopage Al effectif similaire, la mobilité de Li dans la pastille SPS était bien plus élevée que dans l'échantillon de poudre.
- **Ces résultats montrent que l'augmentation de conductivité ionique des pastilles frittées par SPS n'est pas seulement liée à une meilleure densification de la pastille mais également à une modification intrinsèque du composé lors de ce traitement.**
- Ce travail a fait l'objet d'une publication : *Adriana Castillo, Thibault Charpentier, Olivier Rapaud, Nicolas Pradeilles, Saïd Yagoubi, Eddy Foy, Mélanie Moskura et Hicham Khodja, Bulk Li mobility enhancement in Spark Plasma Sintered $\text{Li}_{(7-3x)}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet, Ceramics International 44 (2018), 15.*

CHAPITRE 3

ETUDE DES NASICONS Li/Mg

CHAPITRE 3

ETUDE DES NASICONS Li/Mg

I. Les électrolytes solides de type Nasicon : état de l'art.....	111
I.1. Généralités.....	111
I.1.1. Aspects structuraux	111
I.1.2. Conductivité ionique et paramètres influents	112
I.2. Cas des LATP.....	113
I.3. Cas des Nasicon $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et dérivés.....	114
I.3.1. Stabilité des phases en fonction de la température	114
I.3.2. Conductivité des différents polymorphes	115
I.3.3. Stabilisation de la phase rhomboédrique à température ambiante	116
I.3.4. Le dopage par Y^{3+} de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	117
I.3.5. Nasicons conducteurs de Mg^{2+}	117
II. Synthèse des NASICON Li/Mg	123
II.1. Synthèse des Nasicon par voie Pechini modifiée.....	123
II.2. Optimisation des recuits pour l'obtention des phases de type Nasicon.....	125
II.2.1. Analyses thermiques par ATG/ ATD des composés non mixtes Li100 et Mg100.....	126
II.2.2. Diffractogrammes des phases Nasicon de référence	127
II.2.3. Suivi par diffraction de l'évolution de Li100 avec la température de recuit	129
II.2.4. Suivi par diffraction de l'évolution de Mg100 avec la température de recuit.....	133
II.2.5. Protocoles proposés	136
II.3. Stabilité en température des poudres traitées à 1200°C.....	141
II.3.1. Li100	141
II.3.2. Mg25	142
II.3.3. Mg75 et Mg100.....	142
II.4. Frittage de pastilles de Nasicon par SPS.....	143
II.4.1. Conditions des essais SPS.....	143
II.4.2. Densité des pastilles SPS.....	144
II.4.3. Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la microstructure des pastilles SPS de Nasicon	145

III. Etude structurale des poudres de Nasicon en fonction du taux de Mg^{2+}	147
III.1. Diffractogrammes et spectres RMN MAS des différentes compositions.....	147
III.2. Identification par diffraction des phases formées	149
III.2.1. Li100	149
III.2.2. Mg25 et Mg33	151
III.2.3. Mg50 et Mg75	153
III.2.4. Mg100.....	154
III.2.5. Comparaison des proportions des phases	155
III.2.6. Evolution des paramètres de maille avec le taux de substitution en Mg	157
III.3. Analyse structurale par RMN	159
III.3.1. RMN MAS de ^{31}P	159
III.3.2. RMN MAS de 6Li	173
III.3.3. RMN MAS de 7Li	176
III.4. Conclusions : Comparaison structurale des échantillons.....	178
IV. Impact du frittage par SPS sur les structures Nasicon	181
IV.1. Comparaison des poudres et des pastilles SPS par diffraction de rayons X.....	181
IV.1.1. Li100	182
IV.1.2. Mg25 et Mg33	184
IV.1.3. Mg50, Mg75 et Mg100	185
IV.2. Comparaison des poudres et des pastilles SPS par RMN MAS.....	189
IV.3. Conclusion.....	192
V. Etude de la conductivité ionique de pastilles SPS de Nasicon $Li_{1.15-2x}Mg_xY_{0.15}Zr_{1.85}(PO_4)_3$ en fonction du taux de Mg^{2+}	193
V.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sur les pastilles SPS.....	193
V.1.1. Li100	194
V.1.2. Mg100.....	195
V.1.3. Composés mixtes Li/Mg	195
V.2. Evolution de la conductivité ionique avec la température	197
VI. Conclusions du chapitre	201

I. Les électrolytes solides de type Nasicon : état de l'art

I.1. Généralités

I.1.1. Aspects structuraux

Les matériaux de structure type Nasicon (Na-Super Ionic CONductor) sont étudiés aussi bien en tant que matériaux d'électrode (cathode et anode) qu'en tant que matériaux d'électrolytes solides ou que capteurs électrochimiques d'ions, en raison de leurs bonnes propriétés conductrices et de leur bonne stabilité chimique et/ou électrochimique [1][2].

Les Nasicons sont mentionnés à partir de 1976 [3]–[6] pour désigner une famille de matériaux bons conducteurs d'ions Na^+ de formule $\text{Na}_{(1+x)}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{(3-x)}\text{O}_{12}$, puis ce terme fut communément employé pour désigner une certaine classe de phosphates de formule générale $\text{ABB}'(\text{PO}_4)_3$, conducteurs de Na^+ mais également de Li^+ [7]. Dans cette formule, A désigne un ion alcalin ou alcalino-terreux, par exemple Li^+ , Na^+ ou Mg^{2+} tandis que B et B' désignent des éléments de transition avec des états d'oxydation compris entre II et V [8], tels que Zr^{4+} , Ti^{4+} , Y^{3+} ou Nb^{5+} .

La structure Nasicon se compose d'unités dites « lanternes » qui comportent 2 octaèdres BO_6 et 3 tétraèdres PO_4 reliés entre eux par les sommets via des atomes d'oxygène (chaque tétraèdre partage ses oxygènes avec 4 octaèdres), et le cation A occupe des sites situés dans les cavités restantes [7] (**Figure 1**). Les sites les plus stables et le plus souvent occupés par les cations A sont les sites situés entre deux octaèdres BO_6 , de coordinence 6, nommés **M1**. Les sites **M2** de coordinence 8 se positionnent entre deux sites M1, ainsi chaque site M1 est entouré de 6 sites M2 [8],[9], [10] (**Figure 1**). En fonction de la symétrie de la maille ces sites peuvent être plus ou moins distordus ou des sites intermédiaires peuvent même apparaître [7]. Ces cavités forment un réseau **tridimensionnel** pour la **diffusion du cation A**, ce qui explique les conductivités ioniques intéressantes observées.

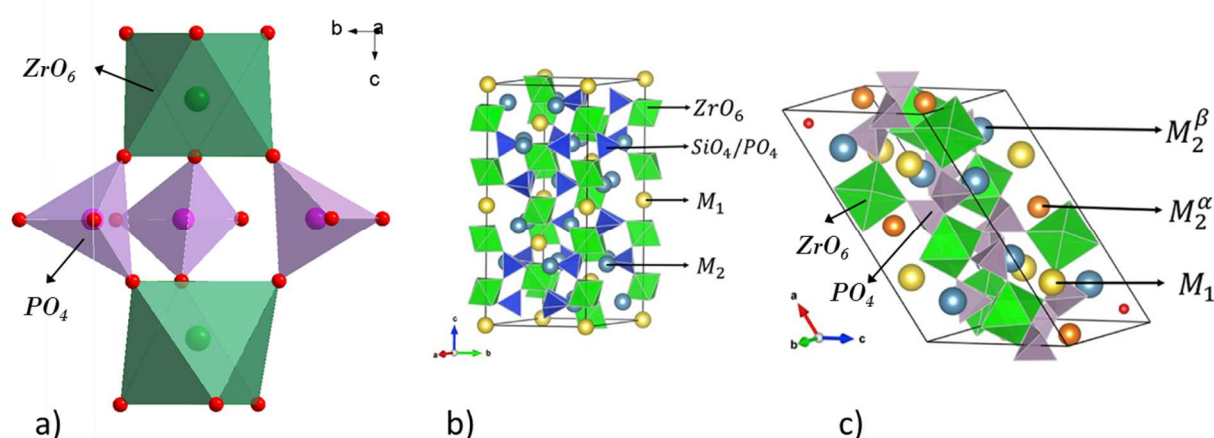


Figure 1 : **a)** Unité lanterne caractéristique des structures Nasicon composée de 2 octaèdres ZrO_6 (vert) et 3 tétraèdres PO_4 (violet). **b)** et **c)** Maille cristalline conventionnelle de la structure Nasicon rhomboédrique ($R\text{-}3c$) et monoclinique ($P21/n$), respectivement [11].

En général dans le cas des Nasicons au lithium, les Li^+ occupent complètement les sites M1 et une partie des sites M2 [8]. De plus, il a été montré que la substitution de $\text{B}^{(\text{IV})}$ par $\text{B}'^{(\text{III})}$ conduit à la division (splitting) des sites M2 en deux sites M3 situés de part et d'autre des sites M2 originaux [12] [13], [14]. Les observations indiquent que l'occupation des sites M3 augmente avec le taux de substitution de $\text{B}^{(\text{IV})}$ par $\text{B}'^{(\text{III})}$.

L'arrangement des unités lanternes de Nasicon assez flexibles se conserve sur une large gamme de composition, bien que le groupe d'espace puisse varier, ouvrant la voie à de nombreuses substitutions [8][2].

Les matériaux de la famille des Nasicons présentent le plus souvent une symétrie **rhomboédrique** (groupe d'espace **R-3c**), **monoclinique** (**P21/n**), **orthorhombique** (**Pbna**) ou **triclinique** (**C-1**). La forme orthorhombique présente une structure de type $\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tandis que la forme rhomboédrique présente une structure de type $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et la forme monoclinique une structure de type $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$. La structure cristalline formée dépend de la stœchiométrie, mais aussi des conditions et des températures de synthèse.

I.1.2. Conductivité ionique et paramètres influents

Dans leur revue [8], Rossbach et al. ont répertorié les conductivités ioniques de matériaux de type Nasicon issues de plus de 70 références, de formule générale $\text{Li}_{(1+2x+y-z)} \text{B}^{(\text{III})}_x \text{B}'^{(\text{III})}_y \text{B}''^{(\text{IV})}_{(2-x-y-z)} \text{B}'''^{(\text{V})}_z (\text{PO}_4)_3$. Les conductivités ioniques à température ambiante répertoriées vont de 1×10^{-10} à $1.32 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [8]. Par ailleurs, les barrières d'énergie mesurées pour la diffusion varient de 0.12 à 1.37 eV, la moyenne étant à 0.48 eV [8]. Il faut noter que pour certaines compositions, l'énergie d'activation peut présenter des valeurs distinctes en fonction du domaine de température, ce qui s'explique par les transitions de phase qui peuvent exister à certaines températures [15][16].

Nous allons lister brièvement les divers paramètres répertoriés dans la littérature qui influent sur la conductivité ionique des Nasicons.

Tout d'abord, le choix des cations B et B' (rayon ionique, valence, concentration et taux de substitution) va impacter les **distances interatomiques** et donc les **paramètres de maille** et la taille des sites occupés par le lithium. Rossbach et al. [8] ont ainsi constaté que les meilleures conductivités ioniques répertoriées correspondaient à des matériaux dont le rayon effectif des cations B/B' (moyenne des rayons ioniques pondérés par les coefficients stœchiométriques) était compris entre 50 et 60 pm. Dans le cas d'une maille rhomboédrique ils observent que l'énergie d'activation diminue en général avec le rapport des paramètres de mailles a/c [8]. Pour les composés $\text{LiM}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$, un volume de maille optimal de 1310 Å^3 correspond à un minimum d'énergie d'activation de 0.30 eV [17].

De plus, les Nasicons de maille rhomboédrique ou triclinique présentent en général les conductivités ioniques les plus élevées. A ce sujet, l'importance des cations B sur le **type de maille stabilisée** peut s'illustrer en comparant divers composés $\text{LiB}_2(\text{PO}_4)_3$: pour des petits rayons ioniques (B=Ti ou Ge), c'est la phase rhomboédrique R-3c qui est stabilisée à température ambiante tandis que pour des rayons ioniques plus grands (B=Zr, Hf, Sn) la distorsion du réseau conduit à la formation d'une phase triclinique C-1 [18]. De plus, la température de transition de la phase triclinique à rhomboédrique varie d'un composé à l'autre et peut être abaissée par substitution partielle des cations B [19].

Certains auteurs ont également étudié l'influence de la **répartition des ions Li^+ parmi les sites** sur la mobilité de ces ions [20] [21] [22]. D'après [8], il semblerait par ailleurs que la méthode de synthèse puisse avoir un effet sur la distribution des Li parmi les différents sites qu'ils occupent, mais il faudrait s'assurer que les différences de distributions observées ne proviennent pas d'écarts de stœchiométrie d'une méthode à l'autre.

Enfin, la densité relative des pastilles est un paramètre important dans la mesure de la conductivité ionique. Il a été répertorié que la présence de certains éléments de substitution comme Al^{3+} (ou autres trivalents M^{3+}) améliorerait la frittabilité des Nasicons [17] [23].

I.2.Cas des LATP

De nombreux articles ont étudié les Nasicon de composition $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$, communément nommées **LATP**, et il a été montré que la composition avec un taux de substitution de $x=0.30$ correspond à un maximum de conductivité ionique (**$1.32 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante**), qui s'explique en partie par l'augmentation de la concentration en Li avec x , mais aussi à un minimum d'énergie d'activation (**0.20 eV**), qui serait dû à une modification de l'occupation des sites par Li avec la création de lacunes dans les sites M1 et une augmentation des taux d'occupation des autres sites. Cependant, l'influence de la distribution des Li parmi les sites sur la conductivité ionique n'est pas évidente. En effet à composition fixée (x) mais pour différentes méthodes de synthèse utilisées, les variations de taux d'occupation des sites M1 et M3 observées n'altèrent pas beaucoup la conductivité ionique du bulk qui reste du même ordre de grandeur.

L'augmentation de conductivité ionique totale pour $x=[0.1-0.3]$ s'explique par l'augmentation de la concentration en Li avec x , mais aussi par l'augmentation de conductivité des joints de grains [17] du fait de la présence d'aluminium, élément qui favorise l'efficacité de frittage des poudres. A plus fort taux de substitution ($x>0.40$), la conductivité ionique chute et l'énergie d'activation augmente en raison du piégeage des Li^+ dans les sites proches des ions Al^{3+} pour équilibrer localement les charges ou aussi par la formation d'impuretés moins conductrices contenant de l'aluminium au-delà de la limite de solubilité d'Al dans LATP.

Arbi et al. [21] ont comparé la conductivité ionique de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dopé dans un cas avec un cation de plus gros rayon ionique que Ti^{4+} , l'ion Zr^{4+} , et dans l'autre cas avec un cation de plus petit rayon ionique, l'ion Al^{3+} . Dans les deux cas ils constatent une augmentation de la conductivité ionique totale comparé au composé non dopé, mais celle-ci est bien plus importante dans le cas du dopage avec Al^{3+} (de 3 ordres de grandeur). Or dans le cas du dopage avec Zr^{4+} , c'est l'augmentation de la maille qui améliore la conductivité ionique, tandis que dans le cas du dopage avec l'ion Al^{3+} de valence plus faible, l'augmentation de conductivité ionique résulte de l'augmentation de la concentration en Li^+ et d'une amélioration de la densification. Cela montre que l'augmentation de concentration en Li^+ ainsi que l'amélioration de la densification ont plus d'effet sur la conductivité ionique de ce Nasicon que l'optimisation de la taille de maille.

Par ailleurs, un bon électrolyte solide ne doit pas seulement présenter une conductivité ionique élevée et une énergie d'activation faible, mais également une bonne stabilité chimique et électrochimique. Or la présence d'éléments tels que le Ti^{4+} est problématique puisque cet élément se réduit facilement en Ti^{3+} au contact du Lithium métal durant le cyclage (2.5V vs Li/Li^+) [24], [25], générant ainsi une conductivité électronique dans l'électrolyte qui conduit à un court-circuit de la batterie. C'est pourquoi la compréhension et l'amélioration de la conduction dans des matériaux de

type **Nasicon dépourvu de Ti^{4+}** est une voie intéressante à explorer, et nous allons donc présenter maintenant les Nasicons à base de zirconium.

I.3. Cas des Nasicons $LiZr_2(PO_4)_3$ et dérivés

D'après [26][27], $LiZr_2(PO_4)_3$ présente une bonne stabilité chimique sous air et une large fenêtre de stabilité électrochimique. Ce matériau pourrait donc être plus avantageux que LATP de ce point de vue. Cependant sa conductivité ionique doit être améliorée et pour cela il est important de comprendre quels sont les aspects structuraux qui peuvent affecter la mobilité des ions dans ce matériau.

I.3.1. Stabilité des phases en fonction de la température

$LiZr_2(PO_4)_3$ peut se présenter sous différentes formes en fonction des conditions de synthèse et de température [15][28]. Les structures des différents polymorphes de $LiZr_2(PO_4)_3$ ont été précisément résolues par diffraction neutronique par Catti et al. [9], [10], [29] :

- **Si les températures de recuit utilisées pendant la synthèse sont supérieures à 1200°C**, une phase triclinique, décrite par le groupe d'espace standard P-1 ou non conventionnel C-1 [9], [10], [18],[30], dite phase α' est formée à température ambiante. Il faut préciser que Sudreau et al. [15] attribuent à la phase α' le groupe d'espace Cc (ou C2/c) de symétrie monoclinique et non triclinique C-1 ; cependant Iglesias et al. [18] ont montré que c'était bien une maille **triclinique C-1** ($a = 15.334 \text{ \AA}$, $b = 8.716 \text{ \AA}$, $c = 9.114 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.316^\circ$, $\beta = 123.757^\circ$, $\gamma = 90.670^\circ$) qui se forme, bien que la déviation par rapport à une maille monoclinique de type C soit faible, d'où la confusion.
Une transition de phase réversible s'opère à **$T > 40^\circ\text{C}$** où α' se transforme en phase **rhomboédrique** de groupe d'espace **R-3c** ($a = 8.855 \text{ \AA}$ et $c = 22.144 \text{ \AA}$) dite phase α suite à une distorsion du réseau mise en évidence par DSC, DRX et ^{31}P MAS NMR en température [15], [30].
- **Si les températures de synthèse sont inférieures à 900°C**, c'est la phase **monoclinique** de groupe d'espace **P21/n** ($a = 8.813 \text{ \AA}$, $b = 8.945 \text{ \AA}$, $c = 12.375 \text{ \AA}$, $\beta = 90.80^\circ$), dite phase β' qui est formée à température ambiante, et celle-ci subit une transition réversible de phase à **$T > 300^\circ\text{C}$** vers la phase **orthorhombique** de groupe d'espace **Pbna** ($a = 8.843 \text{ \AA}$, $b = 8.941 \text{ \AA}$, $c = 12.413 \text{ \AA}$), dite phase β , avec une structure de type $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [15].
- Il faut noter que pour des températures de formation comprises **entre 900°C et 1200°C**, c'est un mélange des phases de type α'/α et de type β'/β (en fonction de la température considérée) qui est obtenu, et que la proportion de phase de type α'/α par rapport à la phase de type β'/β augmente avec la durée du recuit et avec la température [15].
- Les deux transitions de phases mentionnées $\alpha' \rightarrow \alpha$ et $\beta' \rightarrow \beta$ sont réversibles et il n'a pas été observé de transition directe en température entre les phases de type α'/α et celles de type β'/β [29].

La **Figure 2** ci-dessous montre les structures des différentes phases de $LiZr_2(PO_4)_3$.

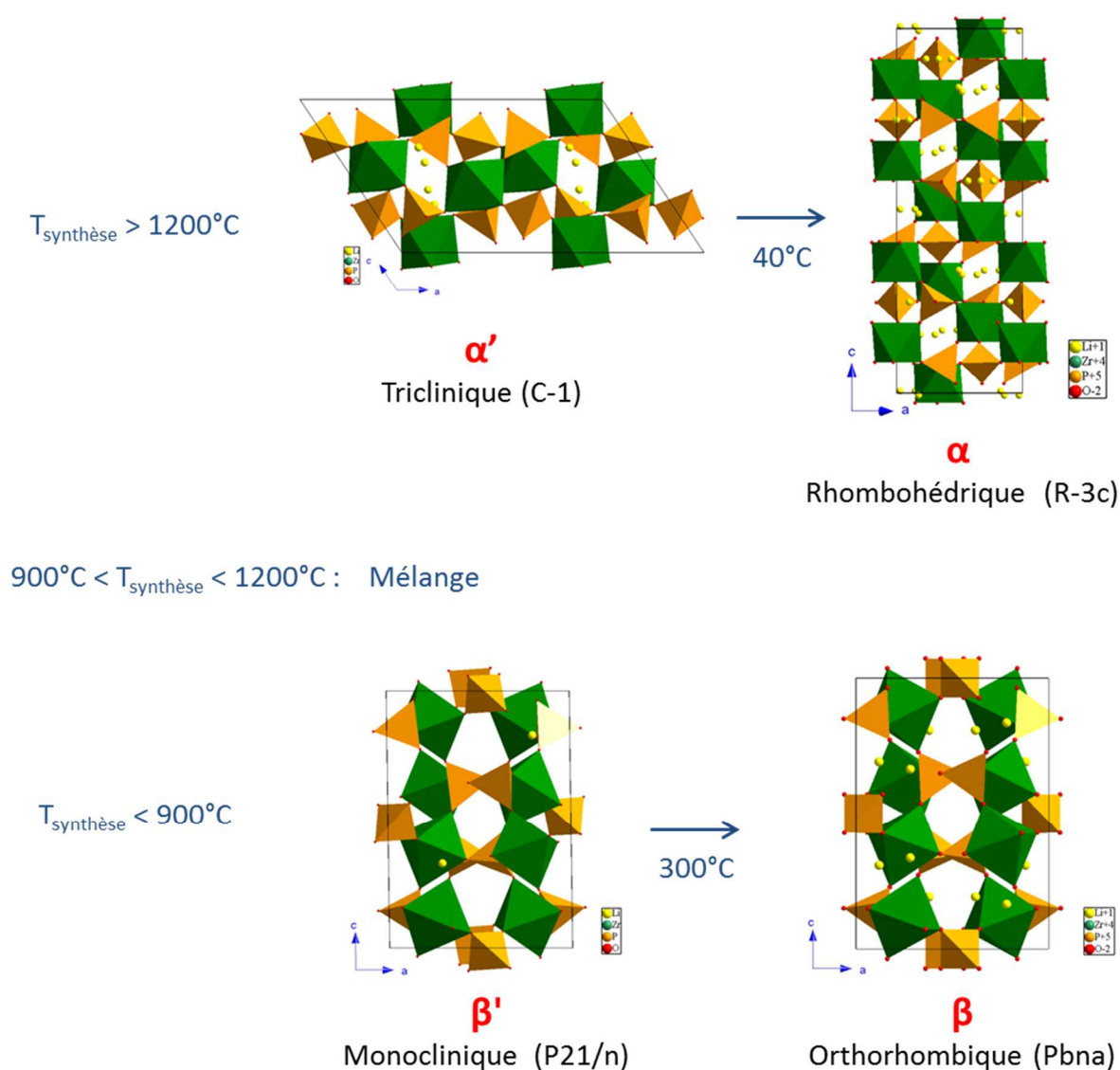


Figure 2 : Maille cristalline des différents polymorphes de Nasicon obtenus en fonction des températures de synthèses : triclinique [9], rhomboédrique [31], monoclinique [29], orthorhombique [29].

I.3.2. Conductivité des différents polymorphes

Pour les composés synthétisés à $T > 1200^{\circ}\text{C}$ la conductivité ionique de la phase α' est de $3.3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C [15] et celle de la phase α est de $1.2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300°C [15]. Dans [19], Kuwano et al. mesurent une conductivité plus faible ($5 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) que Sudreau et al. [15] pour la phase α' , mais la différence provient probablement d'une meilleure densification dans le cas de ces derniers en raison de l'emploi de la méthode sol-gel pour la formation du matériau et d'une pression de pré-compactage de la pastille de 400 MPa [15], à comparer à la méthode solide-solide et une pression de 250 MPa pour [19]. En effet il a été montré par Aono et al. [32] qu'une variation de porosité de 30% peut engendrer des variations de conductivité ionique de 2 ordres de grandeurs.

Par ailleurs, la transition de phase $\alpha' \rightarrow \alpha$ s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'activation, qui passe de **0.65 eV (α')** à **0.42 eV (α)** et d'un affinement des raies des spectres RMN de ^7Li et ^{31}P [15] traduisant une augmentation de mobilité dans la phase α , tandis que dans la phase α' les Li

restent fortement liés au réseau et sont donc moins mobiles. L'augmentation de conductivité lors de la transition $\alpha \rightarrow \alpha'$ n'est donc pas seulement due à l'augmentation de température mais est aussi liée à un mécanisme de transport facilité dans la phase α . Une étude par diffraction neutronique [10] a en effet montré que dans la phase triclinique α' , les lithium occupent des positions Li(1) et Li(2) situées entre les deux sites M1 et M2, avec des taux d'occupation respectifs de 0.71 et 0.29 [30]. Dans la phase rhomboédrique α , en revanche, les atomes de lithium sont distribués entre 6 positions équivalentes, et cette forte délocalisation ainsi que l'augmentation du nombre de sites disponibles est à l'origine de la mobilité plus élevée des Li dans la phase α [10][30].

Dans le cas de composés formés à $T < 900^\circ\text{C}$, la conductivité ionique est de l'ordre de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la phase β' à température ambiante et elle atteint $5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300°C pour la phase β . On observe également une discontinuité de pente de la courbe d'Arrhenius, qui traduit une diminution importante de l'énergie d'activation de 0.91 eV à 0.28 eV à la température de transition $\beta' \rightarrow \beta$ vers 300°C . Cette diminution drastique de la barrière d'énergie dans la phase β est due à l'apparition de désordre dans la structure suite à la transition de phase : distribution désordonnée de lithium entre les positions Li1 et Li2 (positions de Wyckoff 8d, partiellement occupées) et distorsions locales des tétraèdres PO_4 , tandis que dans la phase β' les lithium occupent totalement les positions ordonnées Li1 (positions de Wyckoff 4e) et l'absence de lacunes dans les sites limite fortement leur mobilité [33], [29]. On peut donc considérer la transition $\beta' \rightarrow \beta$ comme le passage d'un état totalement ordonné à un état désordonné [29]. La courte distance (1.56 \AA) entre Li1 et Li2 dans β suggère un mécanisme de transport par des sauts successifs $\text{Li1}'\text{--Li2--Li1--Li1}'\text{--...}$ [29].

Il a été vérifié [29] que les phases α' et β' avaient beaucoup de points communs du point de vue de leurs structures : leurs réseaux sont similaires, mais le volume de maille de α' est plus grand de 3.6% par rapport à celui de β' . Ainsi la transition $\alpha' \rightarrow \beta'$ pourrait potentiellement exister par application d'une pression. Cependant les atomes de lithium sont arrangés différemment dans les cavités au sein des deux phases: ils sont distribués parmi deux types de sites et les cavités sont plus larges dans le cas de α' , ce qui explique leur meilleure mobilité dans la phase α' par rapport à β' [29].

Pour les composés synthétisés **entre 900°C et 1200°C** , présentant un mélange de phases α/α' et β/β' , l'énergie d'activation mesurée a une valeur intermédiaire entre celle d'un composé de type α/α' et celle d'un composé de type β/β' et augmente avec la proportion de phase β/β' [15].

En définitive, il apparait que c'est la phase rhomboédrique qui présente la conductivité ionique la plus élevée, or cette phase n'est pas stabilisée à température ambiante dans le cas de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [15].

I.3.3. Stabilisation de la phase rhomboédrique à température ambiante

Il a été montré grâce à des analyses thermiques par DSC que des substitutions partielles de Zr^{4+} permettent d'abaisser la température de transition de phase $\alpha' \rightarrow \alpha$ [19] et ainsi d'augmenter la conductivité ionique à température ambiante.

Par ailleurs l'étude de ces substitutions met en évidence l'effet de la taille des sites sur la conductivité ionique [19]. En effet dans le cas du dopage de Zr^{4+} par Ti^{4+} de plus faible rayon ionique (60 pm vs 72 pm), la conductivité ionique augmente avec le taux de substitution pour $x < 0.2$ [19] en raison d'un abaissement de la température de transition de phase avec stabilisation de la phase plus conductrice à 30°C . En revanche pour $x > 0.2$ la conductivité ionique décroît car la taille des sites

diminue ce qui réduit la mobilité des ions lithium. De même, dans le cas de la substitution de Zr^{4+} par Hf^{4+} la conductivité augmente à faible taux de substitution $x < 0.6$ car la température de transition de phase est abaissée. En revanche, pour $x > 0.6$, l'augmentation du taux de substitution n'a pas d'effet sur la conductivité qui se stabilise [19] car ces deux ions ont des rayons ioniques très proches (71 pm vs 72 pm) et donc la taille des sites n'est pas altérée.

I.3.4. Effet du dopage par Y^{3+} de $LiZr_2(PO_4)_3$

De plus, Li et al. [26] ont montré que la **substitution partielle de Zr^{4+} par un ion aliovalent Y^{3+} permet également de stabiliser la phase rhomboédrique à température ambiante**, et ils mesurent une conductivité ionique totale de **$7.1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C et $E_a = 0.39 \text{ eV}$** pour la formule **$Li_{1.15}Zr_{1.85}Y_{0.15}(PO_4)_3$** synthétisée par la méthode solide-solide et frittée par SPS à 1200°C . Cette conductivité ionique est supérieure de près d'un ordre de grandeur à celle que l'on obtiendrait par extrapolation de la loi d'Arrhenius [15] à 25°C pour la phase α - $LiZr_2(PO_4)_3$, soit $9.0 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. L'énergie d'activation mesurée pour $Li_{1.15}Zr_{1.85}Y_{0.15}(PO_4)_3$ [26] est un peu plus faible que celle mesurée pour α - $LiZr_2(PO_4)_3$ [15] (0.39 eV vs 0.42 eV), mais compte tenu de la précision de la détermination de E_a par estimation de la pente de la courbe d'Arrhenius de la conductivité, on ne peut pas trancher sur la diminution effective de la barrière d'énergie de la diffusion de Li. Néanmoins Li et al. [26] suggèrent que la substitution partielle de Zr^{4+} par Y^{3+} (de rayon ionique plus élevé, 89 pm vs 72 pm), engendre une augmentation de la taille des sites $M2'$ occupés par les atomes de lithium et donc une augmentation des distances entre les Li et les oxygènes voisins, ce qui diminue les énergies de liaison entre Li et O et permet la « libération » (l'activation) de ces Li^+ qui participaient peu à la diffusion dans α - $LiZr_2(PO_4)_3$. Ainsi dans $Li_{1.15}Zr_{1.85}Y_{0.15}(PO_4)_3$ un nouveau mécanisme de transport des Li^+ faisant intervenir les atomes de lithium des sites $M2'$ s'établit et donc **la population de Li mobiles augmente**. De plus le dopage par Y^{3+} conduit à une augmentation de la concentration en Li^+ pour équilibrer les charges, et les interactions coulombiennes de répulsion engendrées stimulent le déplacement des Li^+ et donc abaissent la barrière d'énergie à la diffusion. On peut également se demander si la présence d'un élément de rayon ionique plus élevé tel que Y^{3+} n'engendrerait pas des distorsions dans la structure qui conduiraient à une distribution de position des Li autour de leurs positions de référence, générant ainsi une sorte de désordre local favorisant la mobilité des Li.

Xu et al. [27] mesurent pour la même composition une conductivité ionique de $3.5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C sur des échantillons synthétisés par la méthode sol-gel et frittés par SPS également. La faible différence doit provenir des conditions de synthèses.

Xu et al. [27] observent la formation de phase β pure lorsque la température de recuit est inférieure à 900°C et l'apparition de phase α à partir d'une température de recuit de 1000°C . La phase α pure est obtenue à 1200°C après un recuit de 20h. Cependant ils constatent que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est réversible à $T < 900^\circ\text{C}$. La vitesse de refroidissement est donc un autre paramètre important pour l'obtention de la phase α pure, en plus de la température et de la durée du recuit, et il est préconisé de réaliser une trempe à partir de $T > 900^\circ\text{C}$ pour éviter la réapparition de phase β .

I.3.5. Nasicons conducteurs de Mg^{2+}

Comme mentionné plus haut, la structure Nasicon peut accueillir une large variété de cations différents (Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} ...), et il a été répertorié pour la première fois par Ikeda et al. [34] l'existence d'une **conductivité ionique de Mg^{2+} dans le Nasicon de formule $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($2.9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 400°C et $E_a = 0.8 \text{ eV}$)**. Ce composé se stabilise à température ambiante sous la forme monoclinique

(P21/n) [34]–[37]. Nomura et al. [28], [35] ont comparé la conductivité ionique des phases monocliniques de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; celle de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ s'avère être plus élevée de trois ordres de grandeurs comparée au composé au magnésium. Les ions Li^+ et Mg^{2+} ont des rayons ioniques similaires (59 pm vs 58 pm respectivement), mais la différence de conductivité s'explique par leur différence de charge qui entraîne des interactions coulombiennes plus fortes avec le réseau rigide anionique pour Mg^{2+} que pour Li^+ et donc freine sa mobilité.

Néanmoins, plus récemment, Anuar et al. ont mesuré une conductivité ionique de $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante pour $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $E_a = 0.1 \text{ eV}$ avec une température de frittage de 750°C [38], et par la suite ils ont montré par un dopage des sites de Zr^{4+} par Zn^{2+} et Al^{3+} ($\text{Mg}_{0.5+x+0.5y}\text{Zr}_{2-x-y}\text{Zn}_x\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$) qu'il était possible d'atteindre une conductivité de **$4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante** [39] pour un Nasicon conducteur de Mg^{2+} . Par un dopage des sites de Zr^{4+} par Fe^{3+} ($\text{Mg}_{0.5+y}(\text{Zr}_{1-y}\text{Fe}_y)_2(\text{PO}_4)_3$) ils obtiennent également une amélioration de conductivité par rapport à $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (**$1.25 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante**) [40]. Halim et al. obtiennent également une conductivité élevée de **$1.54 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante** pour le composé **$\text{Mg}_{0.625}\text{Si}_{1.75}\text{Al}_{0.25}(\text{PO}_4)_3$** [41]. De plus, Ramar et al ont montré que le dopage par Mg^{2+} du composé $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_3$ améliorerait la conductivité ionique ($4.42 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ à température ambiante) de ce Nasicon, tout en conservant la phase rhomboédrique [42]. Il semble donc possible d'obtenir de bonnes conductivités ioniques avec des Nasicons conducteurs de Mg^{2+} en optimisant la structure des matériaux.

Dans notre étude, nous avons donc voulu explorer la substitution de Li^+ par Mg^{2+} dans les Nasicons de formule $\text{Li}_{1.15}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$. L'objectif est en effet d'explorer la synthèse et les propriétés d'un Nasicon sans Ti^{4+} (afin d'éviter les problèmes liés à la réduction de Ti^{4+} rencontrés dans le cas des LATP pendant le cyclage), et de regarder si une conductivité ionique intéressante peut être obtenue pour un composé mixte Li/Mg grâce au maintien d'une phase rhomboédrique par la présence du dopant Y^{3+} .

Références

- [1] Z. Jian, Y.-S. Hu, X. Ji, and W. Chen, "NASICON-Structured Materials for Energy Storage," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 20, p. 1601925, 2017.
- [2] M. Cretin, H. Khireddine, and P. Fabry, "NASICON structure for alkaline ion recognition," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 43, no. 1–3, pp. 224–229, Sep. 1997.
- [3] J. B. Goodenough, H. -P. Hong, and J. A. Kafalas, "Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures," *Mater. Res. Bull.*, vol. 11, no. 2, pp. 203–220, Feb. 1976.
- [4] H. -P. Hong, J. A. Kafalas, and M. Bayard, "High Na⁺-ion conductivity in Na₅YSi₄O₁₂," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 8, pp. 757–761, Aug. 1978.
- [5] H. -P. Hong, "Crystal structure and ionic conductivity of Li₁₄Zn(GeO₄)₄ and other new Li⁺ superionic conductors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 2, pp. 117–124, Feb. 1978.
- [6] L. O. Hagman and P. Kierkegaard, "The Crystal Structure of NaMe₂(PO₄)₃; Me=Ge, Ti, Zr," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 1822–1832, 1968.
- [7] J. Alamo, "Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton," *Solid State Ionics*, vol. 63–65, pp. 547–561, Sep. 1993.
- [8] A. Rossbach, F. Tietz, and S. Grieshammer, "Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials," *J. Power Sources*, vol. 391, no. March, pp. 1–9, 2018.
- [9] M. Catti, S. Stramare, and R. Ibberson, "Lithium location in NASICON-type Li⁺ conductors by neutron diffraction. I. Triclinic α' -LiZr₂(PO₄)₃," *Solid State Ionics*, vol. 123, no. 1–4, pp. 173–180, Aug. 1999.
- [10] M. Catti and S. Stramare, "Lithium location in NASICON-type Li⁺ conductors by neutron diffraction: II. Rhombohedral α -LiZr₂(PO₄)₃ at T=423 K," *Solid State Ionics*, vol. 136–137, pp. 489–494, Nov. 2000.
- [11] M. Samiee *et al.*, "Divalent-doped Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ natrium superionic conductor: Improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases," *J. Power Sources*, vol. 347, pp. 229–237, Apr. 2017.
- [12] G. J. Redhammer *et al.*, "A single crystal X-ray and powder neutron diffraction study on NASICON-type Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) crystals: Implications on ionic conductivity," *Solid State Sci.*, vol. 60, pp. 99–107, Oct. 2016.
- [13] M. Monchak *et al.*, "Lithium Diffusion Pathway in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LATP) Superionic Conductor," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 6, pp. 2941–2945, 2016.
- [14] G. J. Redhammer *et al.*, "A single crystal X-ray and powder neutron diffraction study on NASICON-type Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) crystals: Implications on ionic conductivity," *Solid State Sci.*, vol. 60, pp. 99–107, Oct. 2016.
- [15] F. Sudreau, D. Petit, and J. P. Boilot, "Dimorphism, phase transitions, and transport properties in LiZr₂(PO₄)₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 83, no. 1, pp. 78–90, Nov. 1989.
- [16] F. d'Yvoire, M. Pintard-Scrépel, E. Bretey, and M. de la Rochère, "Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates A₃M₂(PO₄)₃ : A = Li, Na, Ag, K ; M = Cr, Fe," *Solid State Ionics*, vol. 9–10, pp. 851–857, Dec. 1983.

- [17] H. Aono, N. Imanaka, and G. ya Adachi, "High Li⁺ Conducting Ceramics," *Acc. Chem. Res.*, vol. 27, no. 9, pp. 265–270, 1994.
- [18] J. E. Iglesias, J. Sanz, A. Martínez-Juárez, and J. M. Rojo, "Low-Temperature Triclinic Distortion in NASICON-Type LiSn₂(PO₄)₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 130, no. 2, pp. 322–326, May 1997.
- [19] J. Kuwano, N. Sato, M. Kato, and K. Takano, "Ionic conductivity of LiM₂(PO₄)₃ (M=Ti, Zr, Hf) and related compositions," *Solid State Ionics*, vol. 70–71, no. PART 1, pp. 332–336, 1994.
- [20] R. Kahlaoui, K. Arbi, R. Jimenez, I. Sobrados, J. Sanz, and R. Ternane, "Distribution and mobility of lithium in NASICON-type Li_{1-x}Ti_{2-x}Nb_x(PO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) compounds," *Mater. Res. Bull.*, vol. 101, no. May 2017, pp. 146–154, 2018.
- [21] K. Arbi, J. M. Rojo, and J. Sanz, "Lithium mobility in titanium based Nasicon Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ and LiTi_{2-x}Zr_x(PO₄)₃ materials followed by NMR and impedance spectroscopy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4215–4218, 2007.
- [22] K. Arbi, R. Jimenez, T. Šalkus, A. F. Orliukas, and J. Sanz, "On the influence of the cation vacancy on lithium conductivity of Li_{1+x}R_xTi_{2-x}(PO₄)₃ Nasicon type materials," *Solid State Ionics*, vol. 271, pp. 28–33, 2015.
- [23] D. H. Kothari and D. K. Kanchan, "Effect of doping of trivalent cations Ga³⁺, Sc³⁺, Y³⁺ in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) system on Li⁺ ion conductivity," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 501, pp. 90–94, Nov. 2016.
- [24] G. X. Wang, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, "LiTi₂(PO₄)₃ with NASICON-type structure as lithium-storage materials," *J. Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 231–236, Oct. 2003.
- [25] C. Delmas, A. Nadiri, and J. L. Soubeyroux, "The nasicon-type titanium phosphates A₂(PO₄)₃ (A=Li, Na) as electrode materials," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 419–423, Sep. 1988.
- [26] Y. Li, M. Liu, K. Liu, and C. A. Wang, "High Li⁺ conduction in NASICON-type Li_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO₄)₃ at room temperature," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 50–53, 2013.
- [27] H. Xu, S. Wang, H. Wilson, F. Zhao, and A. Manthiram, "Y-Doped NASICON-type LiZr₂(PO₄)₃ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 17, pp. 7206–7212, 2017.
- [28] K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito, and H. Einaga, "Ionic conduction behavior in zirconium phosphate framework," *Solid State Ionics*, vol. 61, no. 4, pp. 293–301, 1993.
- [29] M. Catti, N. Morgante, and R. M. Ibberson, "Order–Disorder and Mobility of Li⁺ in the β'- and β-LiZr₂(PO₄)₃ Ionic Conductors: A Neutron Diffraction Study," *J. Solid State Chem.*, vol. 152, no. 2, pp. 340–347, Jul. 2000.
- [30] K. Arbi, M. Ayadi-Trabelsi, and J. Sanz, "Li mobility in triclinic and rhombohedral phases of the Nasicon-type compound LiZr₂(PO₄)₃ as deduced from NMR spectroscopy," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 2985–2990, 2002.
- [31] M. Catti, A. Comotti, and S. Di Blas, "High-temperature lithium mobility in ??-LiZr₂(PO₄)₃ NASICON by neutron diffraction," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1628–1632, 2003.
- [32] H. Aono and E. Sugimoto, "Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate," *J Electrochem Soc*, vol. 137, no. 4, pp. 1023–1027, 1990.

- [33] K. Kamali and T. R. Ravindran, "Temperature and Pressure Dependent Phase Transitions of β' - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Studied by Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 12, pp. 1971–1977, 2016.
- [34] S. Ikeda, M. Takahashi, J. Ishikawa, and K. Ito, "Solid electrolytes with multivalent cation conduction. 1. Conducting species in MgZrPO_4 system," *Solid State Ionics*, vol. 23, no. 1–2, pp. 125–129, 1987.
- [35] K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito, and H. Einaga, "Framework structure, phase transition and ionic conductivity of $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ and $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 326, no. 1–2, pp. 351–356, 1992.
- [36] V. I. Pet'kov, V. S. Kurazhkovskaya, A. I. Orlova, and M. L. Spiridonova, "Synthesis and crystal chemical characteristics of the structure of $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphates," *Crystallogr. Reports*, vol. 47, no. 5, pp. 736–743, 2002.
- [37] E. R. Gobechiya, M. V. Sukhanov, V. I. Pet'kov, and Y. K. Kabalov, "Crystal structure of the double magnesium zirconium orthophosphate at temperatures of 298 and 1023 K," *Crystallogr. Reports*, vol. 53, no. 1, pp. 53–59, 2008.
- [38] N. K. Anuar, S. B. R. S. Adnan, and N. S. Mohamed, "Characterization of $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ for potential use as electrolyte in solid state magnesium batteries," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8 PART B, pp. 13719–13727, 2014.
- [39] N. K. Anuar and N. S. Mohamed, "Structural and electrical properties of novel $\text{Mg}_{0.9+0.5y}\text{Zn}_{0.4-0.4y}\text{Zr}_{1.6-y}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolytes synthesized via nitrate sol–gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, no. 2, pp. 249–258, 2016.
- [40] N. Khairul anuar, S. B. R. . Adnan, M. Jaafar, and N. S. Mohamed, "Studies on structural and electrical properties of $\text{Mg}_{0.5+y}(\text{Zr}_{2-y}\text{Fe}_y)_2(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolytes," *Ionics (Kiel)*, vol. 22, 2016.
- [41] Z. A. Halim, S. B. R. S. Adnan, F. M. Salleh, and N. S. Mohamed, "Effects of Mg^{2+} interstitial ion on the properties of $\text{Mg}_{0.5+x}/2\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolytes," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 5, no. 4, pp. 439–447, Dec. 2017.
- [42] V. Ramar, S. Kumar, S. R. Sivakkumar, and P. Balaya, "NASICON-type La^{3+} -substituted $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ with improved ionic conductivity as solid electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 271, pp. 120–126, 2018.
- [43] C. Vinod Chandran, S. Pristat, E. Witt, F. Tietz, and P. Heitjans, "Solid-State NMR Investigations on the Structure and Dynamics of the Ionic Conductor $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 16, pp. 8436–8442, 2016.
- [44] Y. X. Xiang, G. Zheng, G. Zhong, D. Wang, R. Fu, and Y. Yang, "Toward understanding of ion dynamics in highly conductive lithium ion conductors: Some perspectives by solid state NMR techniques," *Solid State Ionics*, vol. 318, no. December 2017, pp. 19–26, 2018.
- [45] M. Forsyth, S. Wong, K. M. Nairn, A. S. Best, P. J. Newman, and D. R. MacFarlane, "NMR studies of modified nasicon-like, lithium conducting solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 124, no. 3, pp. 213–219, 1999.
- [46] A. Cassel, B. Fleutot, M. Courty, V. Viallet, and M. Morcrette, "Sol-gel synthesis and electrochemical properties extracted by phase inflection detection method of NASICON-type solid electrolytes $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$," *Solid State Ionics*, vol. 309, no.

March, pp. 63–70, 2017.

- [47] E. Zhao, F. Ma, Y. Jin, and K. Kanamura, “Pechini synthesis of high ionic conductivity $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes: The effect of dispersant,” *J. Alloys Compd.*, vol. 680, pp. 646–653, Sep. 2016.
- [48] M. Cabello, R. Alcántara, F. Nacimiento, P. Lavela, M. J. Aragón, and J. L. Tirado, “ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as electrode material for rechargeable magnesium batteries: a case of sodium-magnesium hybrid battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 246, pp. 908–913, Aug. 2017.

II. Synthèse des NASICON Li/Mg

II.1. Synthèse des Nasicon par voie Pechini modifiée

Afin de synthétiser les poudres de la phase Nasicon, la méthode Pechini modifiée, appelé aussi méthode « des complexes polymérisables » a été adoptée [1]. En effet cette méthode présente plusieurs intérêts :

- une meilleure homogénéisation des précurseurs, grâce à l'étape de mise en solution initiale, contrairement aux méthodes où les précurseurs sont mélangés en phase solide et conduisent souvent à plus d'hétérogénéités de composition car la diffusion en phase solide est un processus bien plus lent qu'en solution,
- l'obtention de tailles de grains nanométriques, qui permet également une meilleure réactivité des poudres lors des recuits.

Cette méthode consiste en la préparation d'un polymère par complexation des cations du composé voulu et estérification du complexe, puis en la calcination de ce polymère (polyester) afin d'éliminer la matière organique et de faire réagir les éléments entre eux pour former la poudre de Nasicon [1].

Les différentes étapes pour l'obtention de la poudre sont :

- 1- La mise en solution des précurseurs par dissolution dans de l'eau distillée (MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ et ZrOCl_2 , $8\text{H}_2\text{O}$) ou de l'acide nitrique (Li_2CO_3 et Y_2O_3), puis le mélange des solutions obtenues sous agitation magnétique : cette étape permet d'assurer un mélange homogène des ions dans la solution de départ.
- 2- L'ajout d'acide citrique sous léger chauffage (40°C pendant 30 min) qui permet la complexation des cations en solutions.



Figure 3 : Complexation des cations par l'acide citrique lors de la synthèse Pechini.

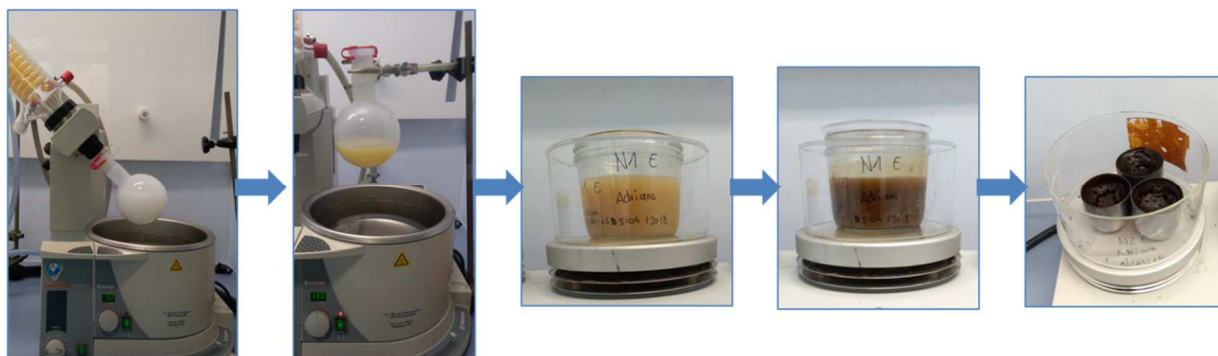
- 3- L'ajout d'éthylène glycol, qui conduit à une réaction d'estérification du complexe citrate :



Figure 4 : Estérification des cations par l'acide citrique lors de la synthèse Pechini.

- 4- L'obtention du polymère. Celui-ci est produit après que le mélange, initialement blanchâtre, ait été chauffé sous agitation dans un rotavap entre 90°C et 130°C pendant 24h jusqu'à l'obtention

d'un polymère de couleur jaune. On transfère alors ce dernier sur une plaque chauffante pour une dernière étape de séchage de deux jours durant laquelle le polymère va devenir brun et très visqueux. A l'issue de cette étape, on obtient une résine sèche qui contient les cations répartis uniformément et emprisonnés dans un réseau rigide de polyesters ramifiés.



- 5- L'élimination de la matière organique, via une première calcination de la résine à 350°C (pyrolyse) dans des creusets métalliques. On obtient alors une poudre noire dite « précurseur » qui contient les éléments de la phase finale sous forme de phases intermédiaires.



- 6- Des cycles de broyages et recuits à haute température entre 600°C et 1200°C dans des creusets en alumine afin de former la poudre finale de type Nasicon.



Ces différentes étapes sont résumées dans le schéma du protocole de synthèse ci-dessous.

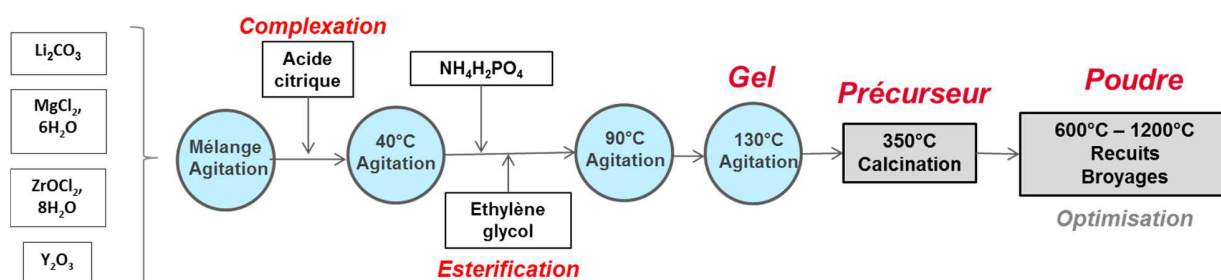


Figure 5 : Schéma du protocole de synthèse par voie Pechini.

Les précurseurs utilisés sont : Li_2CO_3 (99,997%, Aldrich), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,995%, Aldrich), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Fisher) et Y_2O_3 (99,998%, Aldrich). Nous avons par ailleurs introduit un excès de 10% massique de Li_2CO_3 pour contrebalancer les pertes de lithium à hautes températures par volatilisation.

Les étapes des recuits ont été optimisées par des essais à différents paliers de température avec un suivi des phases formées par diffraction de rayons X, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

Au total, six compositions avec des rapports Li/Mg variables ont été synthétisées afin de comparer leurs propriétés en fonction du taux de substitution du Li par Mg (de 0% à 100%).

Les différents échantillons produits et leurs compositions théoriques visées, ainsi que la nomenclature utilisée pour la suite de ce chapitre sont répertoriés dans le **Tableau 1** ci-dessous.

Nom échantillon	%Li / %Mg	Formule stœchiométrique théorique
Li100	100 / 0	$\text{Li}_{1.15} \text{Zr}_{1.85} \text{Y}_{0.15} (\text{PO}_4)_3$
Mg25	75 / 25	$\text{Li}_{0.69} \text{Mg}_{0.23} \text{Zr}_{1.85} \text{Y}_{0.15} (\text{PO}_4)_3$
Mg33	67 / 33	$\text{Li}_{0.575} \text{Mg}_{0.2875} \text{Zr}_{1.85} \text{Y}_{0.15} (\text{PO}_4)_3$
Mg50	50 / 50	$\text{Li}_{0.383} \text{Mg}_{0.383} \text{Zr}_{1.85} \text{Y}_{0.15} (\text{PO}_4)_3$
Mg75	25 / 75	$\text{Li}_{0.164} \text{Mg}_{0.493} \text{Zr}_{1.85} \text{Y}_{0.15} (\text{PO}_4)_3$
Mg100	0 / 100	$\text{Mg}_{0.575} \text{Zr}_{1.85} \text{Y}_{0.15} (\text{PO}_4)_3$

Tableau 1 : Composition théoriques visées et nomenclature des échantillons de Nasicon étudiés.

II.2. Optimisation des recuits pour l'obtention des phases de type Nasicon

Afin d'optimiser les températures et durées des recuits pour obtenir les matériaux de structure type-Nasicon, nous avons réalisé :

- des analyses thermiques par ATG, ATD.
- des analyses par diffraction des rayons X à différentes étapes de recuits à l'aide d'un diffractomètre utilisant une longueur d'onde de molybdène ($\lambda=0.70932\text{\AA}$) avec un montage en transmission. Bien que les pics obtenus sur les diffractogrammes soient plus larges que ceux qu'on aurait obtenus avec une anode de cuivre, l'avantage de l'appareil utilisé pour ces mesures

est qu'il ne nécessite pas une quantité importante de poudres pour la mesure (une pointe de spatule) ce qui permet de limiter la quantité de poudre à produire pour chaque essai.

- des analyses par diffraction des rayons X en température in-situ avec un diffractomètre D8 Advance à anode de cuivre (doublet, $\lambda_{\text{moy}}=1.5418\text{\AA}$).

L'objectif était de trouver un protocole permettant de former la phase α (R-3c) majoritaire, puisque c'est la phase Nasicon qui présente la meilleure conductivité d'après la littérature.

II.2.1. Analyses thermiques par ATG/ ATD des composés non mixtes Li100 et Mg100

Les analyses thermiques par ATG/ ATD réalisées sur les poudres de "précurseur noir" des échantillons Li100 et Mg100 (**Figure 6**) montrent :

- une perte de matière de $\sim 5\%$ entre 100°C et 200°C , due à l'évaporation d'eau résiduelle, caractérisée par un pic endothermique sur l'ATD.
- une perte de matière de $\sim 80\%$ entre 400°C et 880°C pour Li100, et de 64% entre 400°C et 660°C pour Mg100, qui traduit l'élimination de la matière carbonée présente dans le gel, caractérisée par un pic exothermique sur l'ATD.
- à partir de 880°C et 660°C respectivement pour Li100 et Mg100, il n'y a plus de perte de matière, mais le pic endothermique observé indique que des réactions continuent d'avoir lieu, probablement les différentes réactions entre les phases intermédiaires qui conduisent à la formation de phases type-Nasicon.
- Sur la courbe de l'ATD on observe également un petit pic exothermique vers 800°C pour Mg100, non identifié. On constate que ce pic n'est pas accompagné d'une perte de matière d'après l'ATG, donc il peut s'agir d'une réaction de transition de phase d'un composé ou d'une réaction entre deux composés intermédiaires sans évaporation de produit.

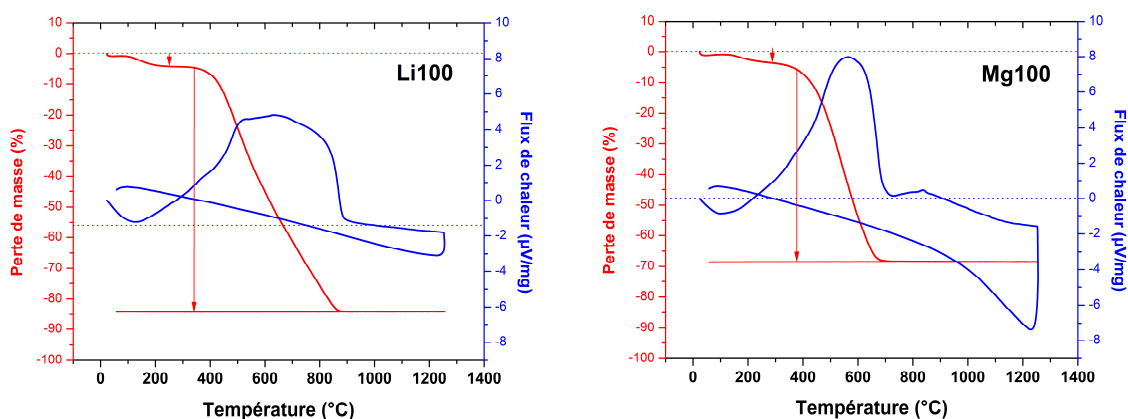


Figure 6 : Analyses thermiques par ATG/ATD du précurseur noir ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ (chauffage et refroidissement), palier de 5min à 1250°C).

II.2.2. Diffractogrammes des phases Nasicon de référence

Comme mentionné plus haut, il existe plusieurs polymorphes pour les matériaux de type Nasicon nommés α , α' , β et β' . Les diffractogrammes de référence de ces différents polymorphes cités dans la littérature sont présentées ci-après ([Figure 7](#)).

La phase α rhomboédrique (ICSD #191891) présente moins de pics que les autres phases puisque c'est la phase qui a le groupe d'espace le plus symétrique (R-3c). Ses deux pics les plus intenses et d'intensité similaire sont les pics à 19.7° et 23.4° .

Les diffractogrammes des phases α et α' se ressemblent à première vue mais celui de la phase triclinique α' (ICSD #89456) présente des pics plus larges car ceux-ci regroupent en réalité plusieurs raies centrées autour des positions des raies de la phase α . De plus la raie la plus intense est celle à 19.5° suivie de la raie à 14.0° .

Quant aux diffractogrammes des phases orthorhombique β (ICSD #91113) et monoclinique β' (ICSD #91112) ceux-ci présentent des raies supplémentaires par rapport à la phase α en raison d'une symétrie plus faible de groupe d'espace : à 15.7° , 22.5° , 25.8° , 26.7° , 28.8° pour les plus intenses.

Il est néanmoins difficile de distinguer précisément les phases β et β' par leurs diffractogrammes car les paramètres de maille de la phase β' (P21/n) ont des valeurs très proches de celles des paramètres de maille de la phase β (Pbna). La principale différence entre ces deux mailles provient de la très légère augmentation de l'angle β qui passe à 90.8° dans la phase β' . Les diffractogrammes de ces deux phases présentent donc des pics aux mêmes positions en 2θ , avec un dédoublement de certaines raies dans le diffractogramme de la phase β' par rapport à la phase β . On observe en outre que le pic à 20° est dédoublé dans le cas de la phase monoclinique β' -LiZr₂(PO₄)₃ contrairement à la phase orthorhombique β -LiZr₂(PO₄)₃, mais qu'il ne l'est pas pour la phase monoclinique β' -Mg_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ car les pics sont plus rapprochés (l'angle β est un peu plus petit dans ce cas (90.4°) et les paramètres de maille varient légèrement dans cette phase au magnésium). Dans le cas de nos échantillons dans lesquels il y a à la fois du Li et du Mg, la distinction entre les deux phases β et β' s'avère donc complexe et il faut réaliser un affinement poussé selon la méthode de Rietveld pour pouvoir les différencier sans trop d'erreur. Ainsi l'utilisation de méthodes de caractérisation structurale telles que la RMN s'avère très utile en complément des données recueillies par diffraction, comme nous le verrons dans la partie III.

Dans cette partie, les identifications de phases présentées en fonction de la température ont été déduites d'affinements de profil des diffractogrammes, ce qui nous a permis de déterminer si la phase α est obtenue pure ou en présence de phases β ou β' , mais pas de distinguer les phases β et β' , comme expliqué plus haut. Une étude structurale plus poussée, réalisée sur les poudres obtenues via les protocoles optimisés, est proposée dans la partie III.

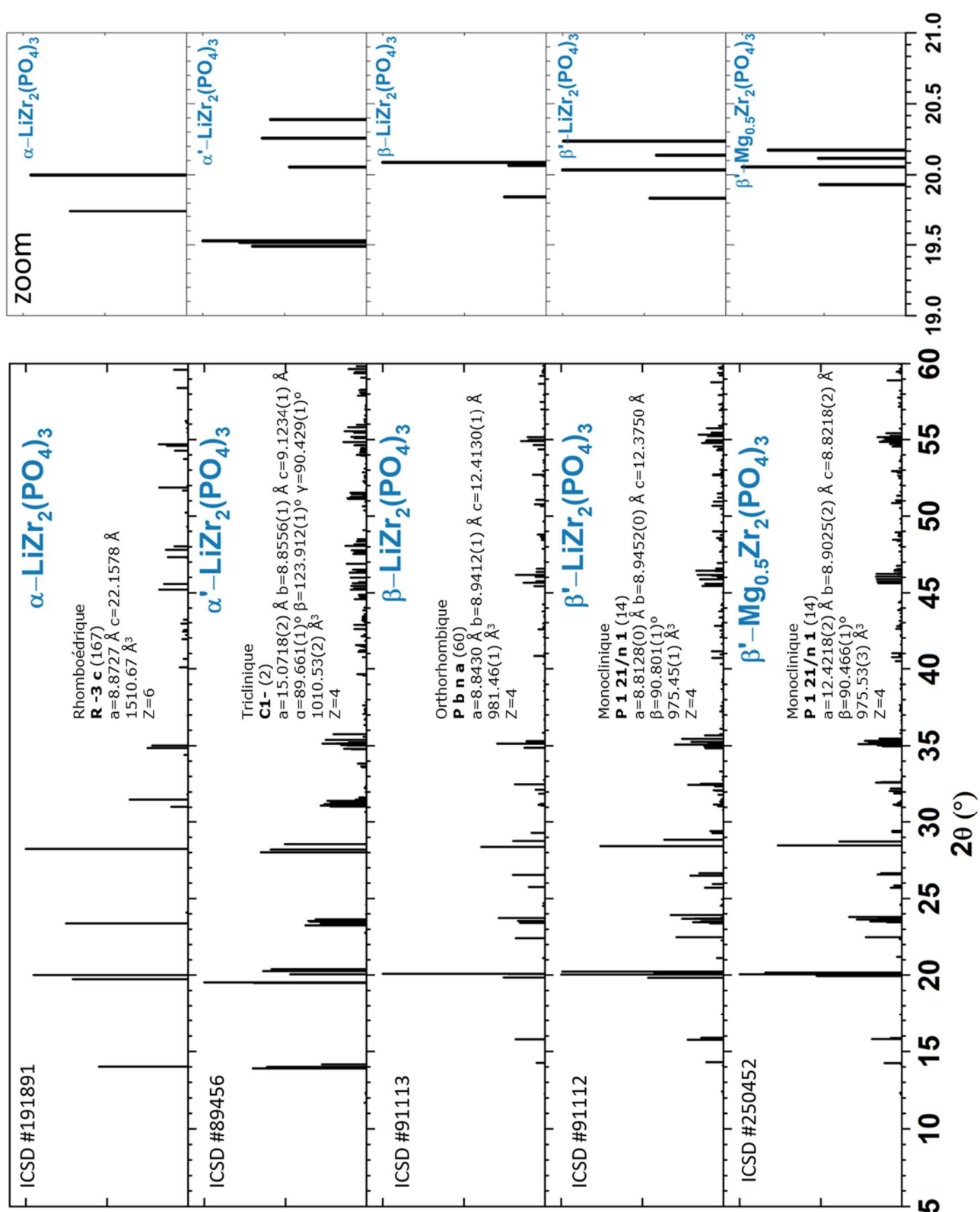


Figure 7 : Positions des raies de diffraction ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de références des phases α , α' , β et β' issus de la base de données ICSD (ICSD #191891, 89456, 91112, 91113, et 250452).

II.2.3. Suivi par diffraction de l'évolution de Li100 avec la température de recuit

Afin de maîtriser les températures de recuit pour l'obtention de phases de type Nasicon, la poudre de Li100 a subi des recuits et broyages successifs à 600°C, 800°C, 1000°C et enfin 1200°C, comme préconisé par Xu et al et Li et al [2], [3]. Les diffractogrammes réalisés à chaque étape sont présentés à la [Figure 8](#).

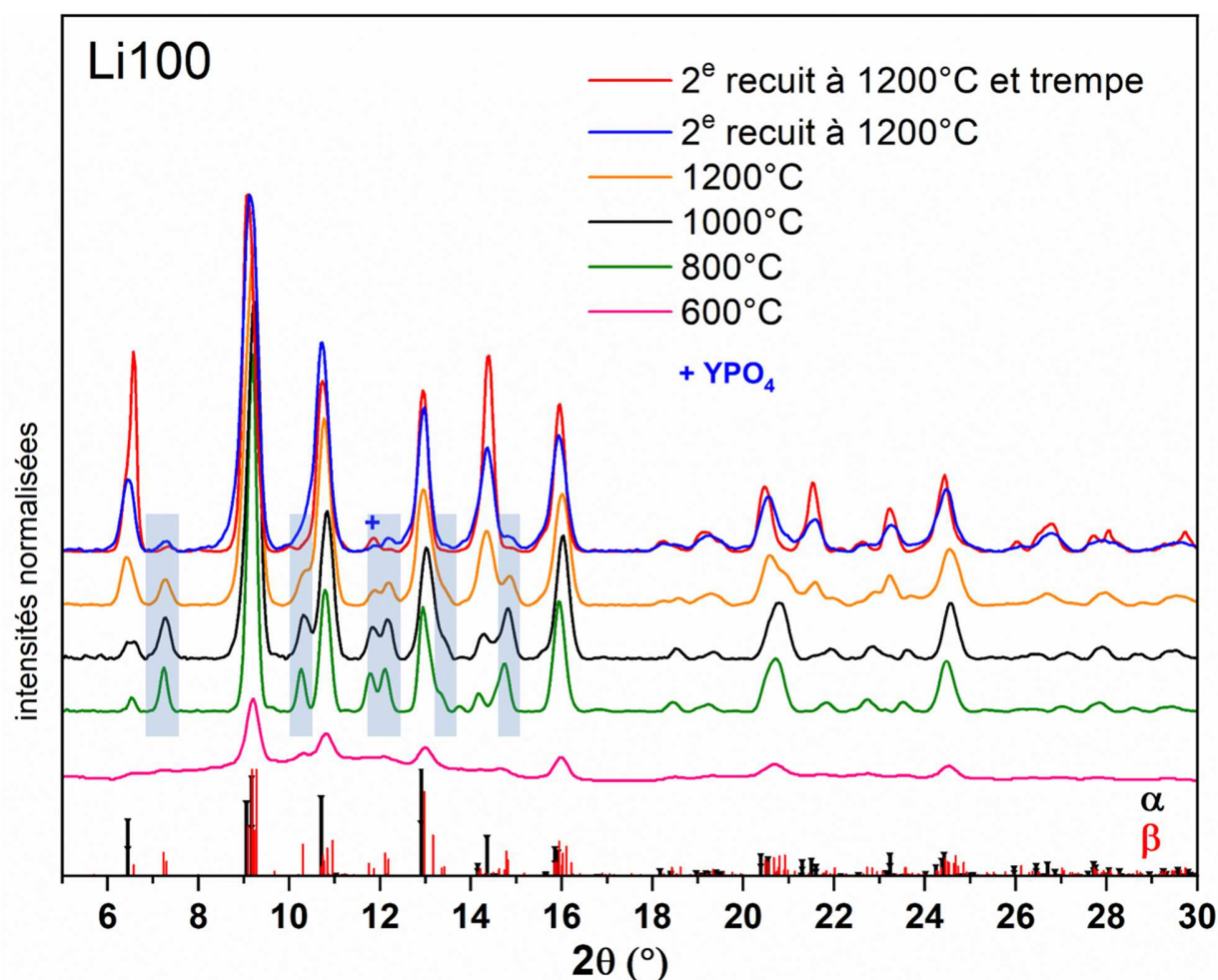


Figure 8 : Diffractogrammes ($\text{Mo K}\alpha_1$ $\lambda=0.70932 \text{ \AA}$) de la poudre de Li100 recuite à 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C. Les encadrés gris indiquent des pics qui n'appartiennent qu'à la phase β . Les pics indexés par un trait noir sont des pics de la phase α mais qui interfèrent aussi avec ceux de la phase β .

Recuit de Li100 à 600°C

Le diffractogramme réalisé après un recuit du précurseur noir de 4h à 600°C dans un four sous air ([Figure 8](#)), montre qu'à cette température la poudre n'est pas totalement cristallisée : on observe une enveloppe caractéristique d'une phase amorphe au-dessus de laquelle apparaissent quelques pics

attribués à la phase Nasicon β (Pbna) et à l'impureté YPO_4 , ce qui signifie que la cristallisation de la poudre n'est que partielle à cette température.

On peut également noter qu'à cette température de recuit, la poudre de précurseur qui était initialement noire, a blanchi, ce qui est traduit la perte de matière carbonée.

En outre, lorsque l'on recuit la poudre de précurseur directement à 900°C 4h, on observe que seule la couche superficielle de la poudre a légèrement blanchi tandis que toute la poudre restante reste noire. En comparaison, lorsque l'on recuit cette poudre avec un palier préalable de 2h à 600°C (avant le palier à 900°C), on constate à la fin du traitement que la totalité de la poudre a blanchi. **Cette étape de recuit à 600°C s'avère donc nécessaire pour éliminer totalement la matière carbonée de la poudre et lui permettre de réagir à plus haute température.**

Recuits de Li100 entre 800°C et 1200°C

A 800°C (15h) et 1000°C (15h) on obtient principalement la phase Nasicon de type β (Pbna) et une phase d'impureté d' YPO_4 minoritaire (pic principal à 11.9°, marqué d'un +).

A partir de 1200°C (15h), on constate sur le diffractogramme (*Figure 8*) l'augmentation de l'intensité des pics correspondant à la phase α et la diminution des pics n'appartenant qu'à la phase β , ce qui indique une transition de la phase β vers la phase α .

Par ailleurs, après un second recuit à 1200°C de 22h, on observe que la proportion de phase β diminue encore. En outre lorsqu'une trempe est réalisée après un second recuit à 1200°C de 12h la proportion de phase α est encore plus importante. La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ est en effet réversible [3] et un refroidissement rapide (~10 min) permet de limiter la reformation de phase β .

Suivi des diffractogrammes in-situ en température de Li100

Des mesures de diffraction de rayons X in situ en température ont été menées avec un diffractomètre à anode de cuivre ($\text{Cu } K_{\alpha,2} \lambda=1.5418 \text{ \AA}$) équipé d'une chambre haute température permettant de travailler jusqu'à 1200°C à l'IRCER (Limoges). Les diffractogrammes sont présentés à la *Figure 9*. La poudre initiale, recuite à 1200°C, est composée majoritairement de phase α ainsi que d'un peu de phase β .

Les principales observations sont les suivantes :

- Entre 700°C et 800°C : pas d'évolution.
- Entre 800°C et 900°C : on constate que la proportion de phase β augmente et se stabilise à 1000°C. On en déduit qu'entre 800°C et 900°C on est dans le domaine de stabilité de la phase β .
- Entre 1000°C et 1100°C : on constate cette fois une diminution de la proportion de phase β par rapport à la phase α . Ainsi à partir de 1100°C on passe dans le domaine de stabilité de la phase α .
- A 1150°C : la phase β a totalement disparu au profit de la phase α qui est obtenue pure. **Une température minimale de recuit de 1150°C est donc nécessaire pour former la phase α pure.**
- Lors de la descente en température : on n'observe pas d'évolution des diffractogrammes de 1150° à 700°C (*Figure 9*). En revanche entre le diffractogramme à 700°C et celui à 29°C, on constate l'apparition de quelques pics non identifiés. Il s'agit probablement d'une impureté qui se forme à basse température.

On remarque que dans ces expériences on n'observe pas la transformation inverse $\alpha \rightarrow \beta$. Cependant nous avons indiqué plus haut que la proportion de phase β était plus élevée lors d'un refroidissement naturel que lors d'une trempe (*Figure 8*). Cela semble indiquer que la transformation réversible présente une cinétique lente et s'opère pour des vitesses de refroidissement plus faibles que celle utilisée pour les mesures in-situ, lorsque l'échantillon repasse dans la gamme de température entre 800°C et 900°C correspondant au domaine de stabilité de la phase β . **Afin de s'assurer que cette transformation n'ait pas lieu et également d'éviter la formation de l'impureté non identifiée à basses températures, nous avons décidé de réaliser systématiquement une trempe à partir du palier à 1200°C en fin de traitement.**

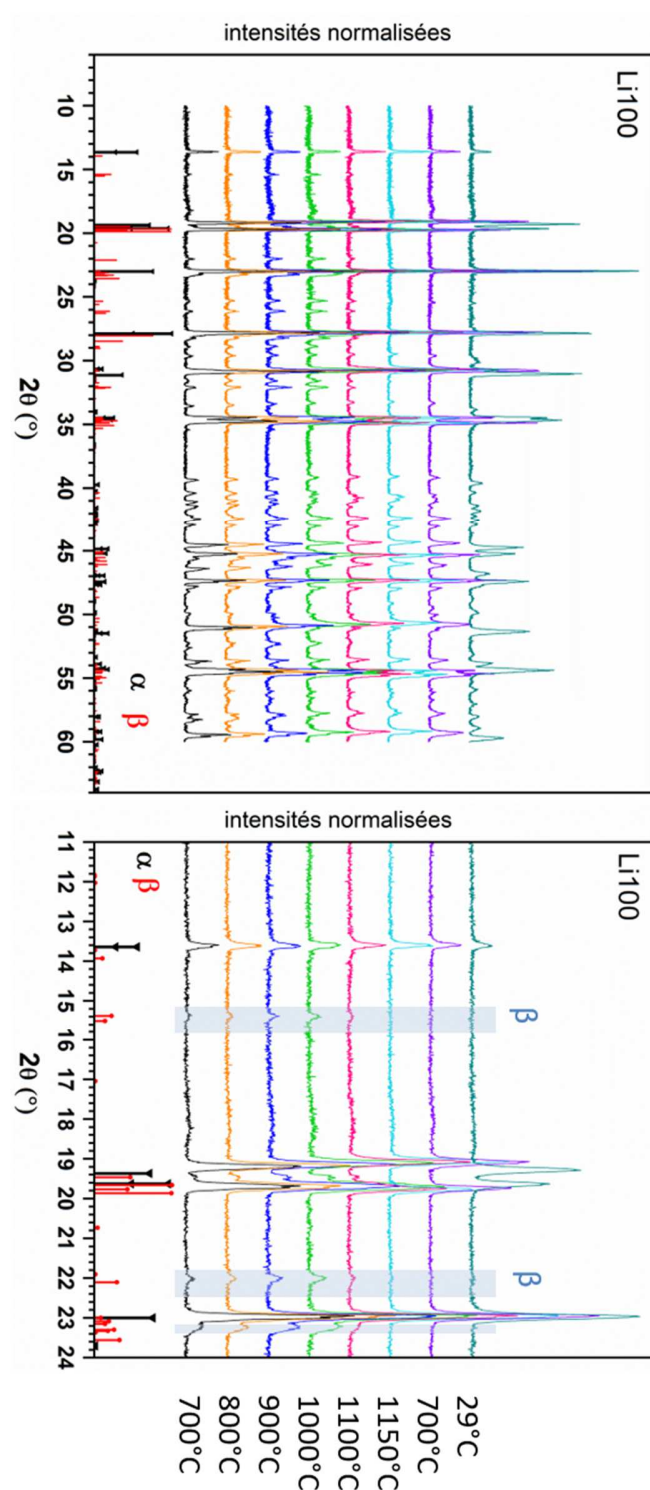


Figure 9: Diffractogrammes ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2} \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en température in-situ entre 700°C et 1150°C de la poudre de Li_{100} recuite au préalable à 1200°C (paliers 10 min). Les zones grisées montrent les pics caractéristiques de la phase β .

II.2.4. Suivi par diffraction de l'évolution de Mg100 avec la température de recuit

Les diffractogrammes réalisés à chaque étape après les recuits et broyages successifs à 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C de Mg100 sont présentés à la **Figure 10**.

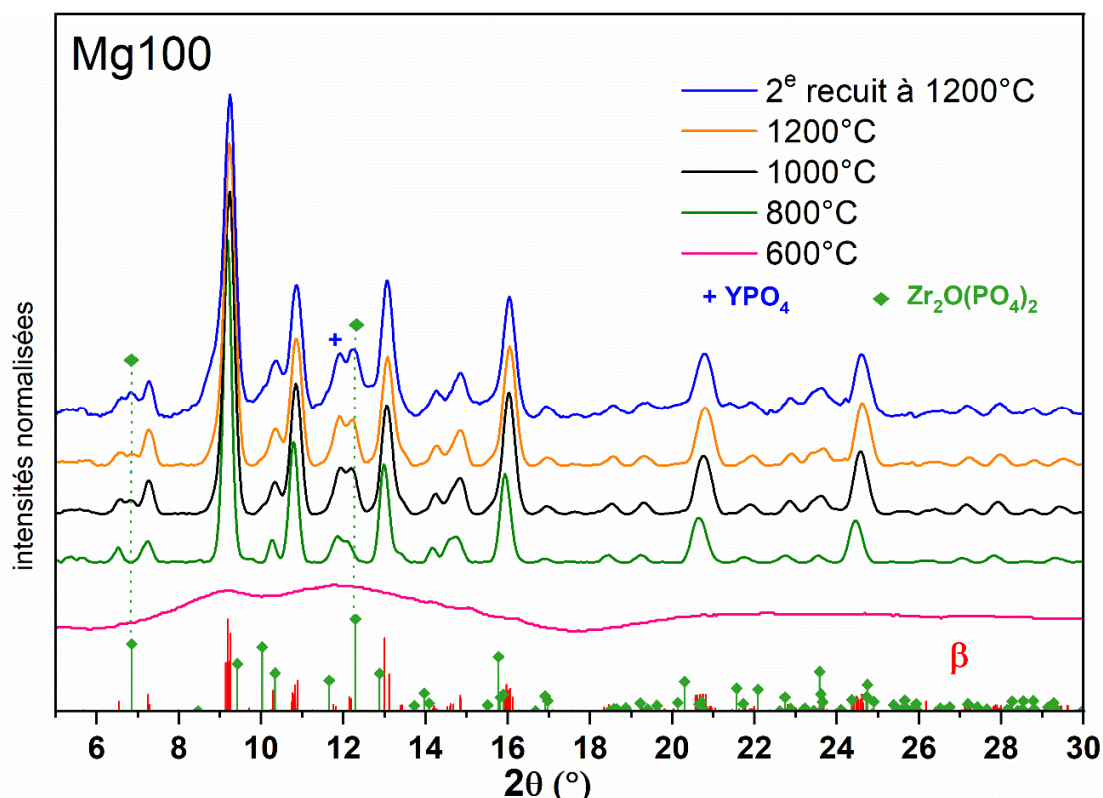


Figure 10 : Diffractogrammes ($\text{Mo K}\alpha_1$ $\lambda=0.70932 \text{ \AA}$) de la poudre de Mg100 recuite à 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C.

Recuit de Mg100 à 600°C

D'après le diffractogramme réalisé après un recuit du précurseur noir de Mg100 de 4h à 600°C dans un four sous air (**Figure 10**), le composé Mg100 est totalement amorphe à cette température puisqu'aucun pic n'est détecté.

Recuit de Mg100 entre 800°C et 1200°C

A 800°C le composé est totalement cristallisé comme en témoignent les pics fins observés (**Figure 10**). Ceux-ci correspondent à un mélange de pics des phases Nasicon β et β' . On observe également la présence de pics de l'impureté YPO_4 , comme observé pour la composition Li100. Il y a néanmoins une petite différence dans l'intensité du pic principal de YPO_4 qui indique que la proportion de cette impureté varie d'un composé à l'autre.

A 1000°C, on observe le même profil de pics, mais on constate en plus l'apparition de pics d'une impureté identifiée comme étant du $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (ICSD #01-070-0888), ce qui signifie qu'une dégradation des phases de type Nasicon se produit à cette température. Le diffractogramme à 1200°C est identique à celui à 1000°C.

De plus on constate qu'un deuxième recuit à 1200°C augmente encore la proportion de l'impureté $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

D'après ces observations on en déduit qu'il ne faut pas dépasser la température de 1000°C pour éviter la formation de cette impureté dans le composé Mg100.

Suivi des diffractogrammes in-situ en température de Mg100

Nous avons également réalisé des mesures de diffraction en température entre 700°C et 1150°C par paliers de 100°C (de 10 minutes) sur Mg100. Aucune évolution des diffractogrammes n'a été observée avec la température pendant ce traitement ([Figure 11](#)).

Nous avons par la suite réalisé des mesures in-situ avec des isothermes plus longues ([Figure 12](#)) :

- 1150°C pendant 8h
- 1000°C pendant 4h
- 700°C pendant 4h

Lors de la première isotherme à 1150°C on a observé l'apparition et l'augmentation de pics correspondant à une impureté non identifiée tandis que tous les autres pics restaient inchangés.

De plus lors des isothermes suivant à 1000°C et à 700°C les pics n'ont plus évolué, ce qui signifie que la formation de cette impureté est irréversible.

D'après ces observations, il semble primordial de ne pas chauffer la poudre de Mg100 au-delà de 1150°C afin de ne pas former l'impureté citée ci-dessus.

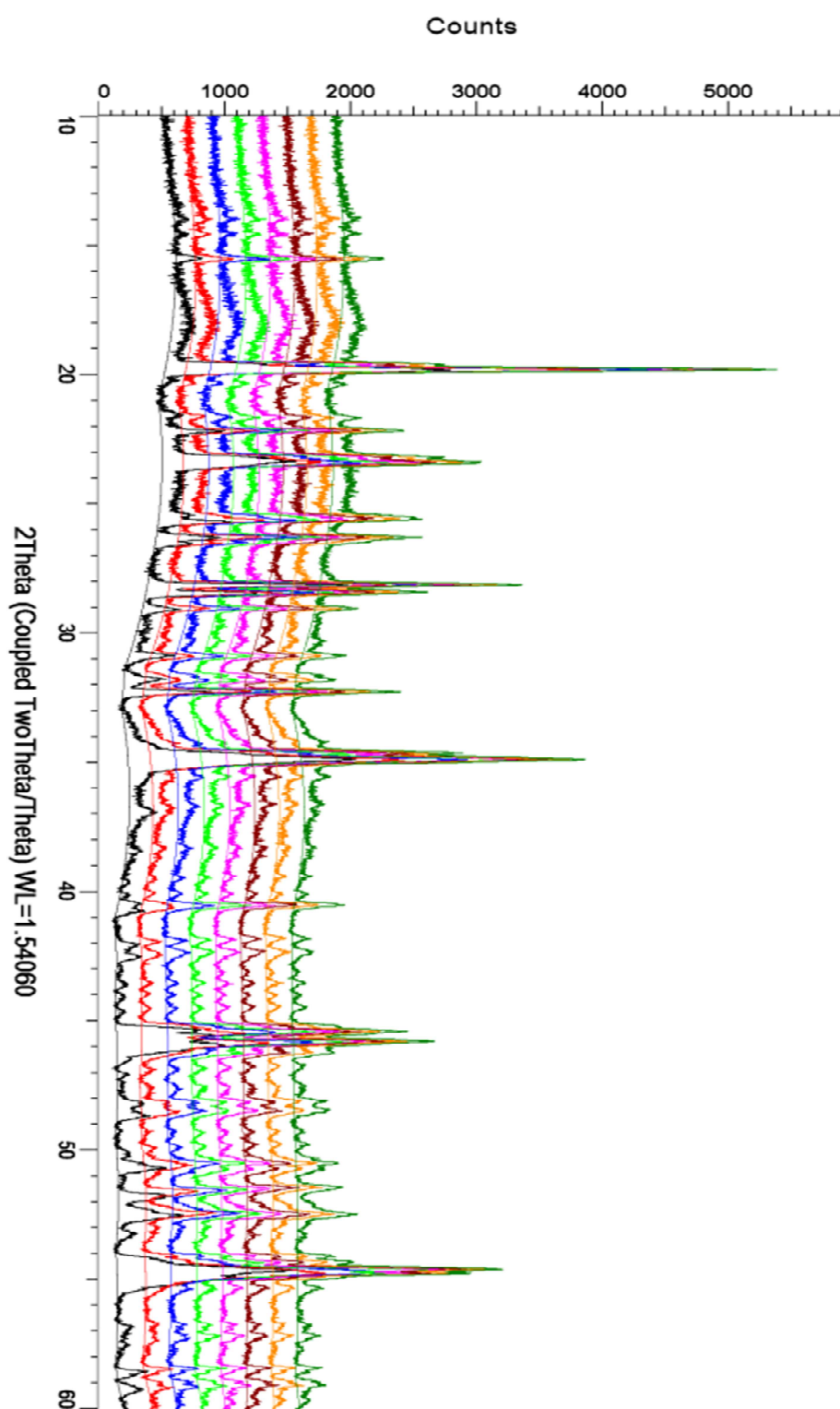


Figure 11 : Diffractogrammes en température in-situ ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2} \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de la poudre de Mg₁₀₀.

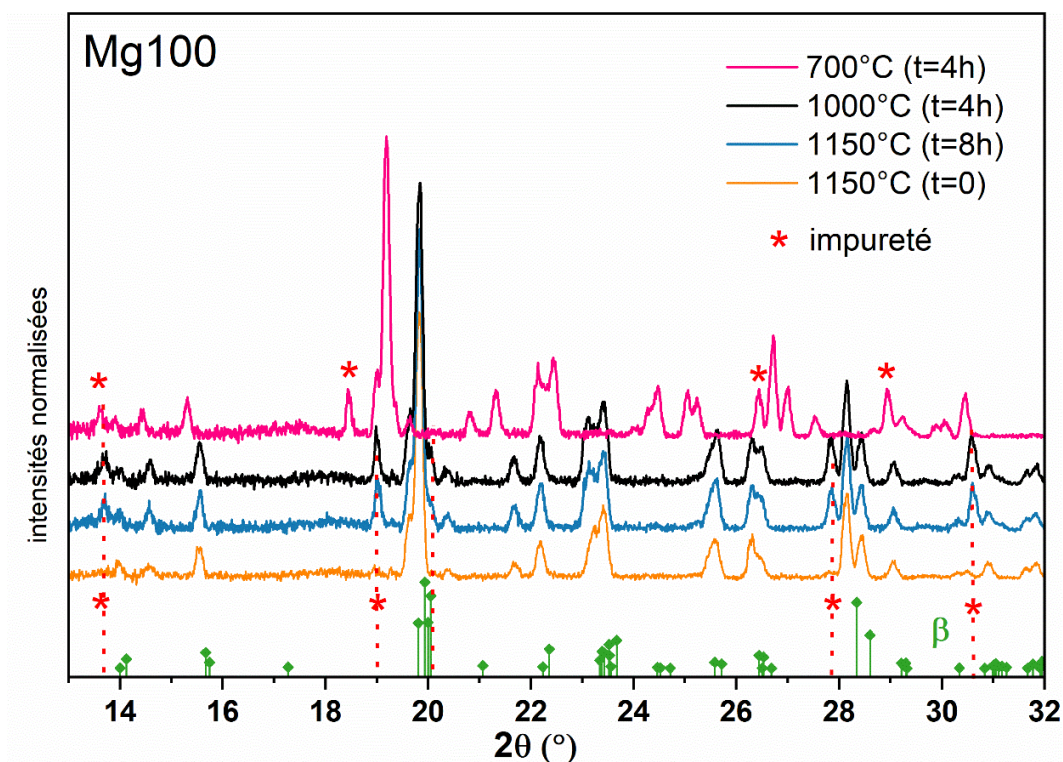


Figure 12: Diffractogrammes en température in-situ ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) de la poudre de Mg100. Isotherme à 1150°C (8h), 1000°C (4h) et 700°C (4h).

II.2.5. Protocoles proposés

Protocole pour Li100

Suite à nos expériences, nous avons établi un protocole de formation des poudres de Nasicon en deux étapes :

- Un premier recuit à **600°C** (4h), afin de décomposer toute la matière carbonée du précurseur, suivi d'un palier à **1000°C** (10h) pendant lequel les phases intermédiaires (binaires ou ternaires formées précédemment) vont réagir entre elles pour former les phases de type Nasicon ;
- Un deuxième traitement à **1100°C** pendant 4h suivi d'un palier à **1200°C** de 18h, qui se termine par une **trempe**, afin d'éviter la possible transformation réversible $\alpha \rightarrow \beta$ lors du refroidissement et l'apparition d'une impureté à basse température.

Nous avons comparé par diffraction les phases obtenues avec le protocole en deux étapes proposé et celles que l'on obtient suite à des recuits et broyages successifs entre 800 et 1200°C. **On constate (Figure 13) que la phase α a été formée pure à l'issue du protocole à deux étapes puisqu'on n'observe plus les pics qui correspondaient à la phase β (notamment à 7.3°). Ce protocole permet donc non seulement de raccourcir la durée de la synthèse, mais également de favoriser la formation de phase α pour le composé Li100.**

Nous avons donc décidé d'adopter ce protocole plus court pour la préparation de Li100.

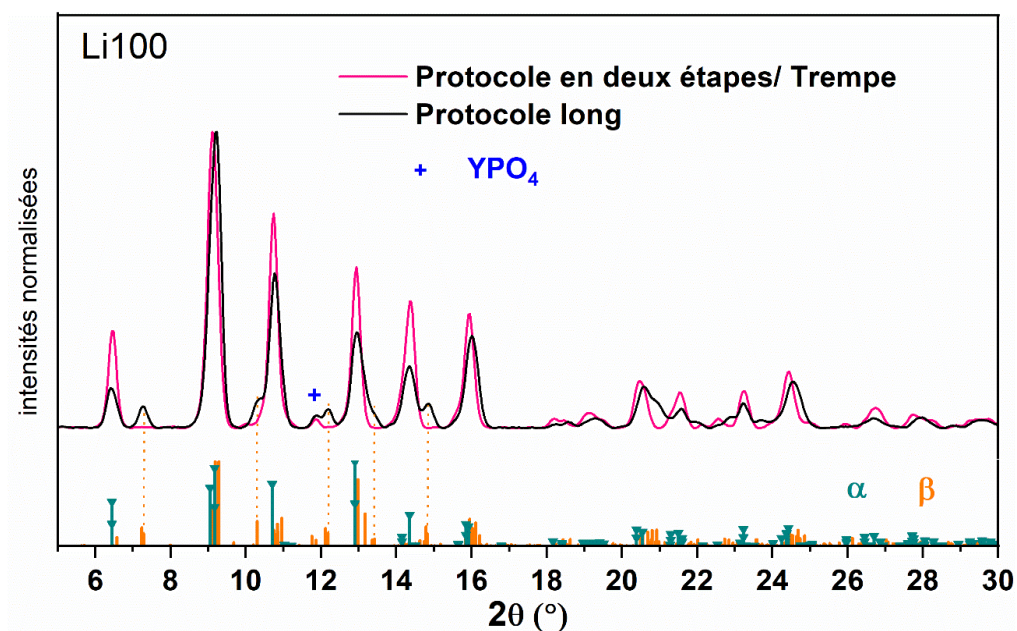


Figure 13 : Diffractogrammes ($\text{Mo K}\alpha_1 \lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) de la poudre de Li100 : échantillon traité avec plusieurs recuits et broyages entre 800°C et 1200°C et échantillon traité selon le protocole décrit ci-dessus avec une trempe à 1200°C .

Protocole pour Mg100

Le protocole décrit pour Li100 en deux étapes avec une trempe finale à 1200°C a été appliqué à Mg100. Cependant, comme prédit par les observations décrites plus haut, l'impureté $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ a été formée, comme on peut le voir sur le diffractogramme présenté à la **Figure 14**.

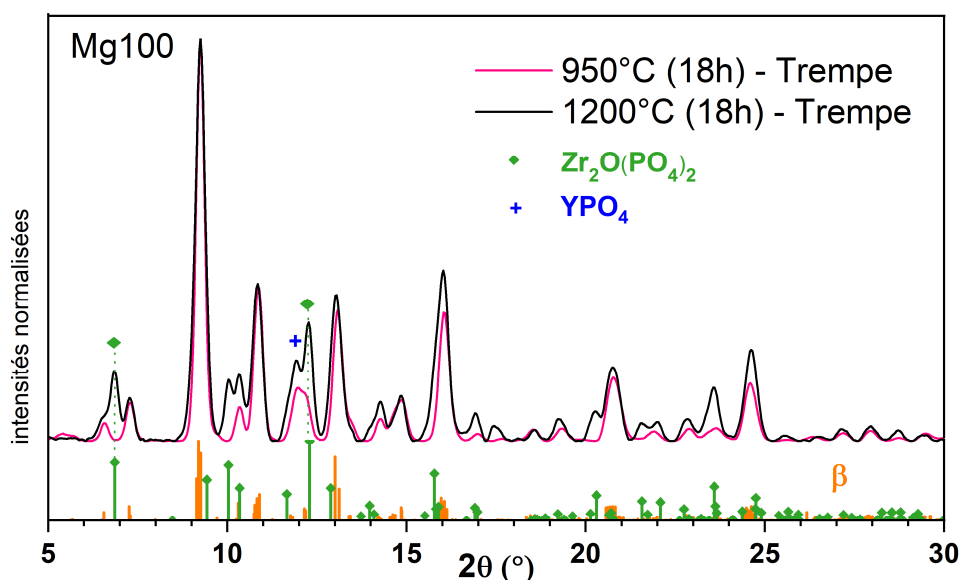


Figure 14 : Diffractogrammes ($\text{Mo K}\alpha_1 \lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) de la poudre de Mg100 traitée selon (noir) le protocole de Li100 décrit ci-dessus avec une trempe à 1200°C (rouge) le protocole avec la trempe à 950°C .

En conséquence, nous avons préféré réaliser une trempe à 950°C plutôt que 1200°C pour le composé Mg100 afin d'éviter la formation irréversible de l'impureté à partir de 1000°C, tout en étant à une température suffisamment élevée pour permettre la formation des phases Nasicon.

Un protocole en deux étapes inspiré de celui proposé pour Li100 mais adapté à Mg100 a donc été adopté :

- Un premier recuit à **600°C** (4h), afin de décomposer toute la matière carbonée du précurseur, suivi d'un palier à **800°C** pendant lequel les phases intermédiaires (binaires ou ternaires formées précédemment) vont réagir entre elles pour former les phases de type Nasicon ;
- Un deuxième traitement à **950°C** de 18h, qui se termine par une **trempe**, afin d'éviter toute transformation réversible conduisant à la décomposition des phases Nasicon formées.

Le diffractogramme réalisé à l'issue de ce protocole (**Figure 14**) montre que l'impureté ne s'est pas formée et que l'on obtient bien les phases de type Nasicon avec ce protocole.

Protocole pour les composés mixtes Li/Mg

Le protocole en deux étapes proposé plus haut pour Li100 a été appliqué au composé contenant le moins de magnésium, Mg25, à l'issue duquel on a obtenu majoritairement la phase α ainsi qu'une plus faible proportion de phase β .

Pour l'échantillon Mg33, nous avons également comparé les produits issus d'un traitement long avec plusieurs recuits et broyages successifs entre 800°C et 1200°C et ceux issus d'un traitement court en deux étapes avec une trempe à 1200°C. Les diffractogrammes présentés à la **Figure 15** montrent que les deux types de traitement conduisent des résultats similaires. Il n'y a donc pas nécessité d'un traitement long.

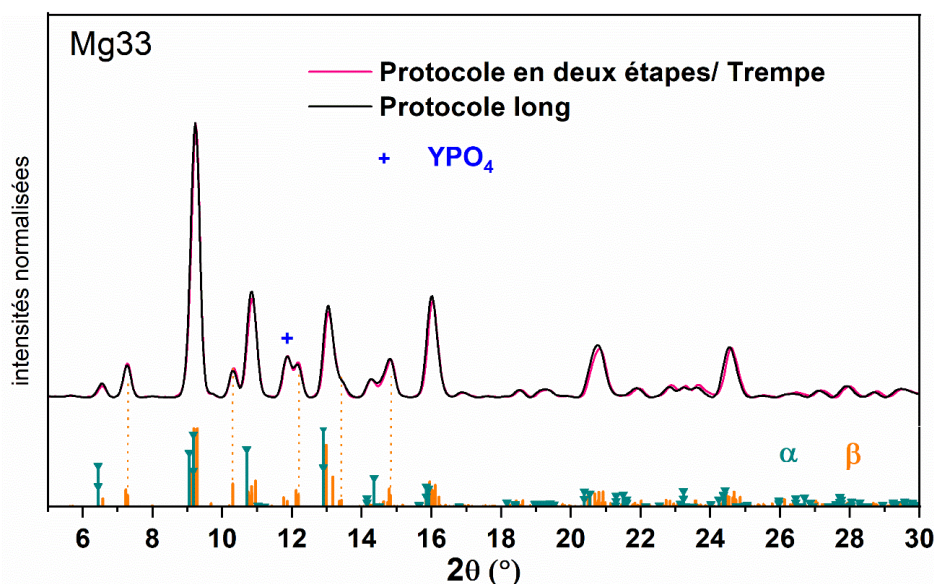


Figure 15 : Diffractogrammes ($\text{Mo K}\alpha_1 \lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) de la poudre de Mg33 a) traitée avec plusieurs recuits et broyages entre 800°C et 1200°C b) traitée selon le protocole utilisé pour Li100 avec une trempe à 1200°C.

Pour les échantillons Mg50 et Mg75 contenant majoritairement du magnésium, nous avons testé le protocole adopté pour Mg100 jusqu'à 950°C d'une part et le protocole de Li100 jusqu'à 1200°C d'autre part. Les diffractogrammes obtenus avec les deux traitements sont similaires (*Figure 16*). En particulier, on constate que l'impureté $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ n'est pas formée, comme c'était le cas pour Mg100. La présence de lithium dans le composé semble donc empêcher la dégradation des phases de type Nasicon contenant du magnésium, même lorsque la concentration en magnésium est plus élevée que celle du lithium (Mg50 et Mg75).

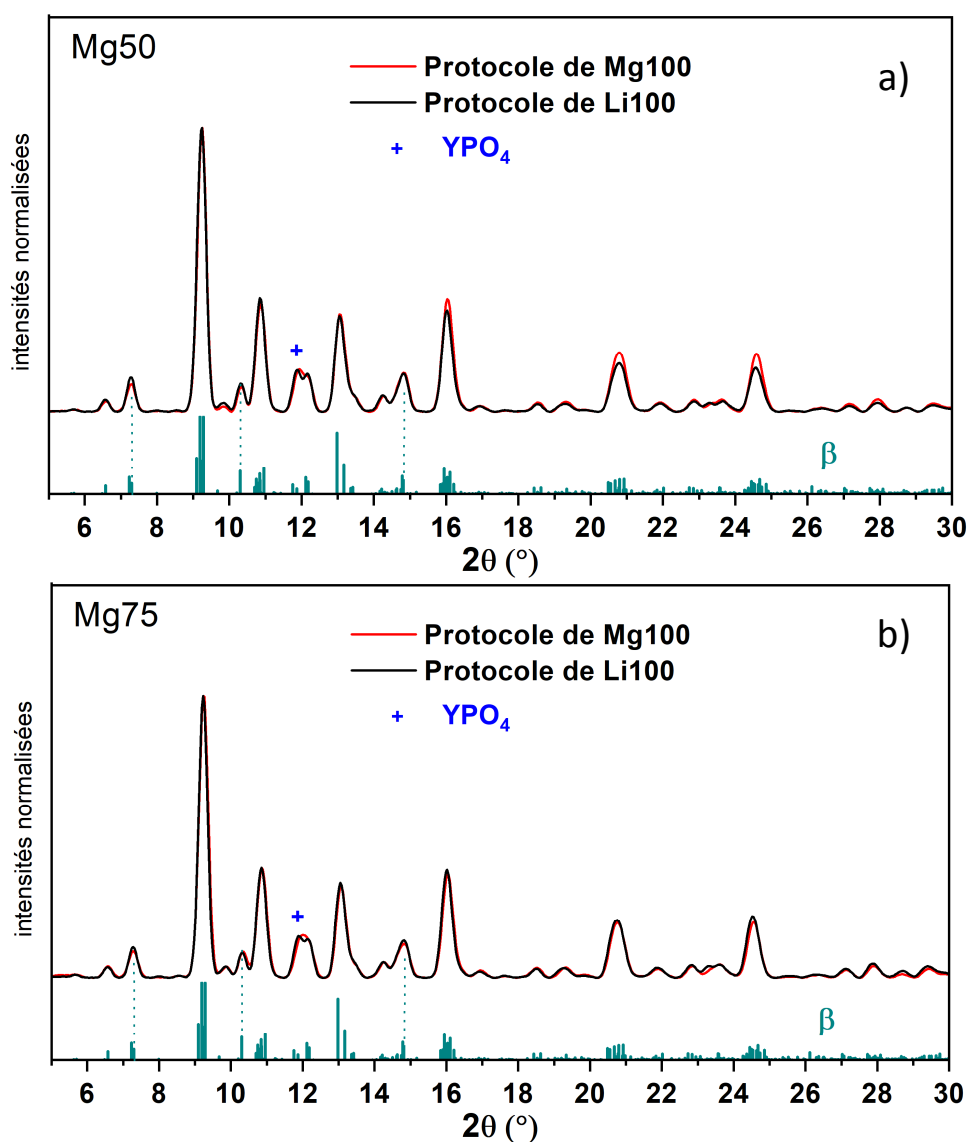


Figure 16 : Comparaison des diffractogrammes ($\text{Mo K}\alpha_1$ $\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) des poudres de a) Mg50 et b) Mg75 traitée selon le protocole utilisé pour Li100 avec une trempe à 1200°C et traitée selon le protocole utilisé pour Mg100 avec une trempe à 950°C.

On en conclut que le protocole de recuit en deux étapes défini pour Li100 est adapté aux échantillons de composition mixte Li/Mg. Les diffractogrammes des échantillons traités selon ce protocole sont présentés à la **Figure 17**. On observe que pour tous les échantillons des phases de type Nasicon sont formées majoritairement, et la seule impureté résiduelle observée dans la limite de détection de l'appareil est YPO_4 .

En conséquence, nous avons choisi d'appliquer le même protocole que Li100 en deux étapes avec une trempe finale à 1200°C pour tous les composés mixtes Li/Mg (Mg25, Mg33, Mg50 et Mg75). On s'assure de la sorte que tous les échantillons contenant du lithium ont subi le même traitement et que les variations observées d'un échantillon à l'autre dans l'analyse structurale et les mesures de conductivité ionique ne sont liées qu'aux variations de composition. Le seul échantillon pour lequel un traitement différent a dû être appliqué pour éviter une décomposition est celui qui ne contient que du magnésium, Mg100.

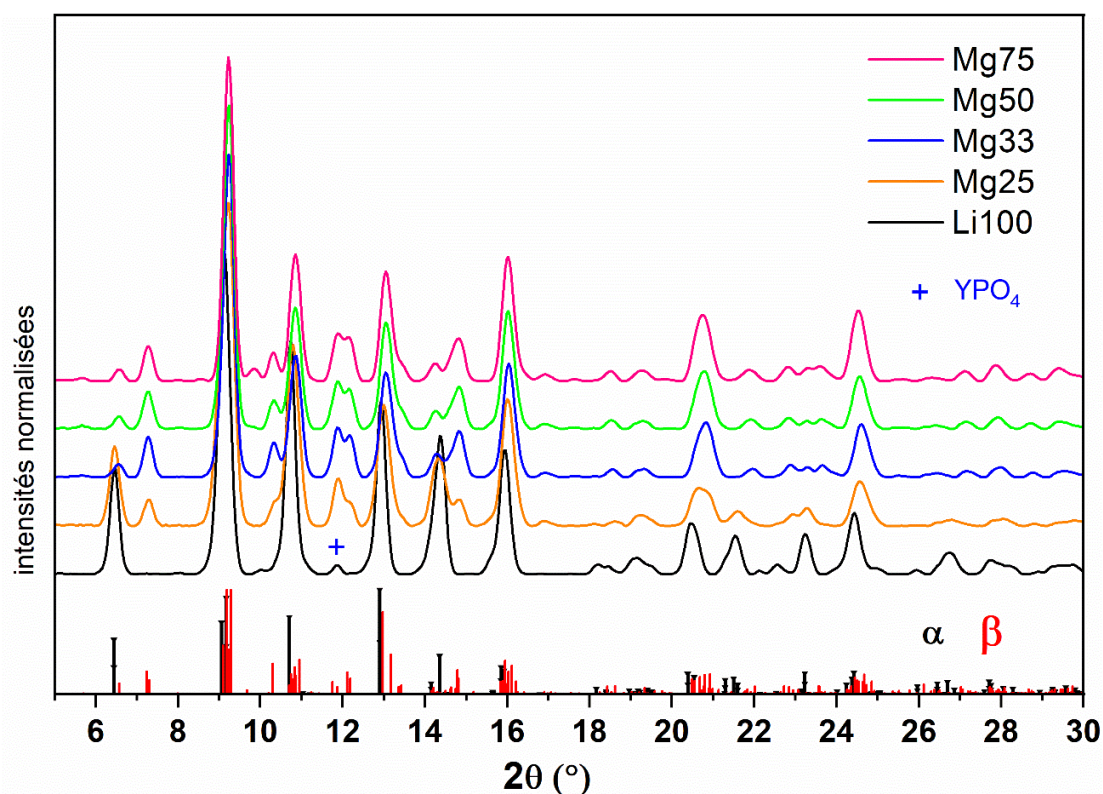


Figure 17 : Diffractogrammes ($\text{Mo } K_{\alpha 1} \lambda = 0.70932 \text{ \AA}$) des poudres de Mg25, Mg33, Mg50 et Mg75 et Li100 traitées selon le protocole utilisé pour Li100 avec une trempe à 1200°C.

Les résultats présentés dans les chapitres suivants ont été obtenus sur des poudres qui ont été traitées selon ce protocole. En particulier, l'analyse structurale des poudres obtenues est détaillée dans la partie III.

II.3. Stabilité en température des poudres traitées à 1200°C

Nous avons étudié la stabilité en température des composés dans une gamme allant de la température ambiante jusqu'à 600°C, et ce en vue d'effectuer les mesures électriques en température (partie V). Nous avons réalisé des diffractogrammes en température sur les poudres Li100, Mg25, Mg75 et Mg100 traitées selon le protocole décrit dans la partie précédente (II.2.5).

II.3.1. Li100

Les diffractogrammes à 35°C, 200°C, 450°C et 600°C de l'échantillon Li100 sont présentés à la **Figure 18**. On observe la présence majoritaire de phase α à toutes les températures sondées ainsi que la présence de phase β comme en témoigne le pic à 15.7°. Nous soulignons ici que, bien que le même protocole de recuit que celui qui a permis d'obtenir la phase α pure (cf **Figure 13**) ait été utilisé pour synthétiser cette poudre, une faible proportion de phase β a néanmoins été obtenue en raison de la quantité de matière plus élevée utilisée ici (~5g) contrairement à la quantité utilisée pour les essais d'optimisation (~100mg).

Sur la **Figure 18** (zoom), on observe que la dilatation thermique inégale entre les deux phases conduit au décalage et au chevauchement des pics des deux phases entre 19.9° et 20.3°. On remarque néanmoins que l'intensité relative des pics de la phase β et des autres pics ne change pas. **On en conclut que le composé Li100 ne subit pas de transitions de phase entre la température ambiante et 600°C.**

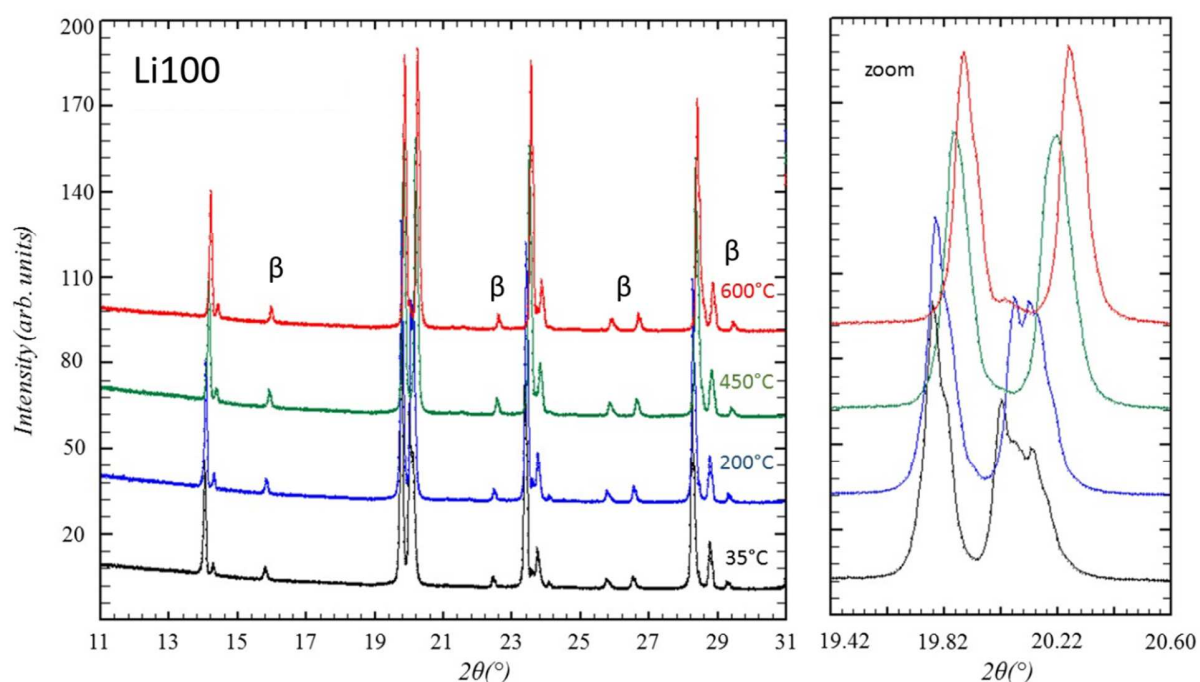


Figure 18 : Diffractogramme en température in-situ ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ $\lambda_{\text{moy}} = 1.5418 \text{ \AA}$) de la poudre de Li100 traitée selon le protocole décrit en II.2.4. A droite, zoom sur la zone 19.4°-20.6°.

II.3.2. Mg25

Les diffractogrammes en température réalisés entre 35°C et 600°C sur l'échantillon Mg25, traité selon le même protocole que Li100, sont présentées à la **Figure 19**.

Entre 35°C et 150°C on observe une forte diminution du pic à 19.5°, qui correspond à la phase α' (C-1). A 200°C ce pic a complètement disparu. De plus on observe également l'augmentation du pic à 19.85° correspondant à la phase α . On en déduit qu'une transition de phase $\alpha' \rightarrow \alpha$ s'est opérée **entre 35°C et 200°C**. Ceci est cohérent avec la littérature puisque d'après Sudreau et al, la température de transition de la phase α' à α de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ est de 40°C [4].

On observe également une évolution des pics entre 23° et 24° **entre 300°C et 450°C**. Cela peut être attribué à une transition de phase $\beta' \rightarrow \beta$. Encore une fois cela est cohérent avec la valeur de la température de transition de phase donnée par Sudreau et al pour $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ de 300°C [4].

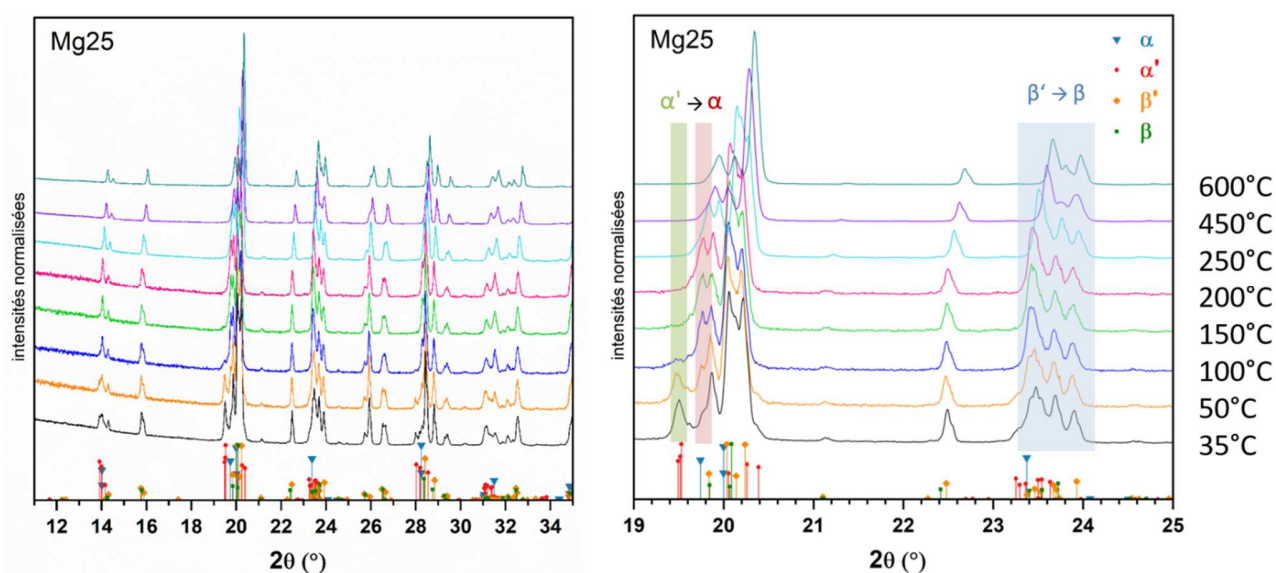


Figure 19 : Diffractogramme en température *in-situ* ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$, $\lambda_{\text{moy}} = 1.5418 \text{ \AA}$) de la poudre de Mg25 traitée selon le protocole décrit en II.2.4.

II.3.3. Mg75 et Mg100

Dans le cas de Mg75 et Mg100, on n'observe pas d'évolution notable des diffractogrammes entre la température ambiante et 600°C comme le montre la **Figure 20**. Ceux-ci présentent des mélanges de phases β' et β dans des proportions variables qui seront évaluées dans la partie III. De plus les intensités n'évoluent pas avec la température et la transition de phase $\beta' \rightarrow \beta$ attendue vers 300°C [4] n'est pas observée.

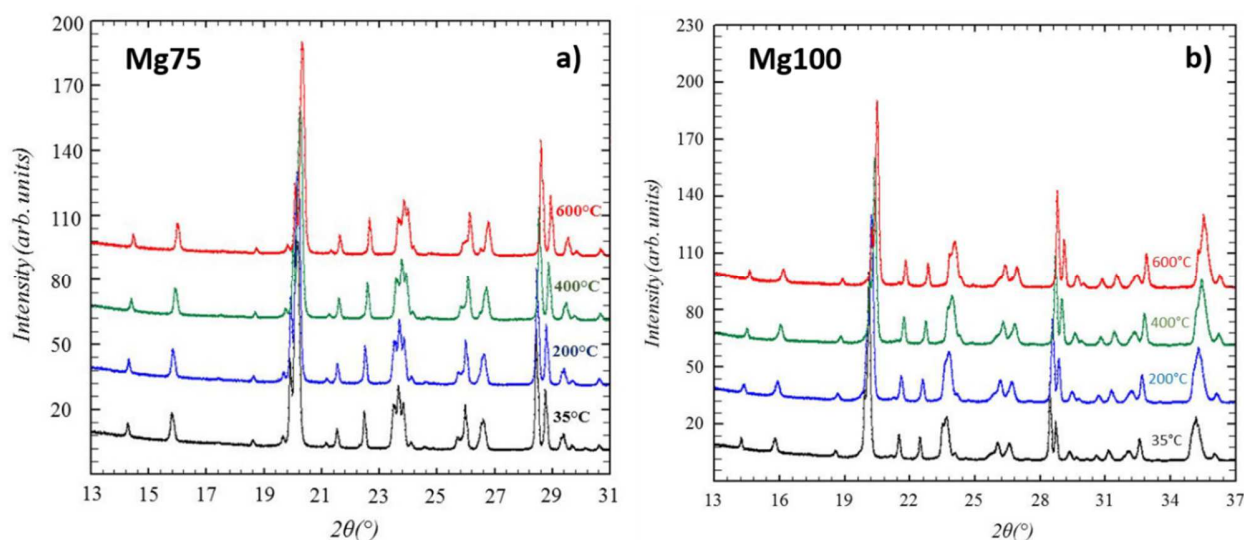


Figure 20 : Diffractogramme en température in-situ ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$, $\lambda_{\text{moy}}=1.5418 \text{ \AA}$) de la poudre de **a)** Mg75 et **b)** Mg100 traitées selon les protocoles décrits en II.2.4.

II.4. Frittage de pastilles de Nasicon par SPS

II.4.1. Conditions des essais SPS

Les essais SPS ont été réalisés avec des matrices et pistons en graphite de **diamètre 10mm**. La quantité de poudre nécessaire a été calculée à partir de la densité théorique ($\sim 3.1 \text{ g.cm}^{-3}$) pour obtenir des pastilles de **2 mm d'épaisseur**.

Pour les composés contenant du Li, les premiers essais réalisés avec un palier de **5 min à 1000°C** sous une charge de **50 MPa** ont été satisfaisants. En effet, les pastilles obtenues avaient une bonne tenue mécanique, et elles étaient bien densifiées.

Nous avons également exploré la possibilité d'effectuer un frittage SPS à plus haute température. Une pastille de composition Li100 a ainsi été frittée à une température de **1100°C**. Celle-ci présente une densité relative plus élevée que la pastille Li100 frittée à 1000°C.

En revanche, pour Mg100 nous avons commencé par fritter les poudres à des températures plus basses pour éviter une éventuelle fusion ou décomposition de la phase Nasicon. En effet les analyses thermiques d'ATG/ ATD semblent indiquer que la température de formation des phases Nasicon de la composition Mg100 est plus basse que celle de Li100 (660°C vs 880°C), et par ailleurs les mesures de diffraction en température ont montré que le Nasicon Mg100 se décompose à partir de 1150°C, ainsi donc sa décomposition voire même sa fusion pourraient avoir lieu à partir de cette température. De plus il ne faut pas oublier que dans les conditions SPS la pression est très élevée, donc les températures de transition sont décalées vers des valeurs plus basses que dans les conditions atmosphériques. Nous avons donc commencé par réaliser un essai de frittage SPS à 800°C, puis 850°C, 900°C et enfin 1000°C. Nous n'avons pas constaté de décomposition en augmentant la température, et nous avons donc décidé

de réaliser les essais de frittage SPS du Nasicon Mg100 à 1000°C comme les autres compositions contenant du Li.

Des diffractogrammes ont été acquis sur les pastilles SPS pour les comparer aux poudres mères et seront présentés et discutés dans la partie IV.

II.4.2. Densité des pastilles SPS

Pour obtenir les masses volumiques des pastilles frittées par SPS, le volume de celles-ci a été déterminé par pycnométrie à hélium à l'ICMPE (Thiais) et la masse par pesée avec une microbalance. Les résultats sont répertoriés dans le **Tableau 2** ci-dessous. La masse volumique théorique de la phase α de $\text{Li}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ est de 3.13 g.cm^{-3} ($V_{\text{maille}} = 1510.7 \text{ \AA}^3$). Les valeurs que nous avons obtenues sont supérieures mais proches. On en déduit que les densités relatives (compacités) de nos pastilles sont proches de 100%, même si on ne peut pas les évaluer précisément. Il faudrait en effet pour cela connaître la composition exacte et les phases formées et leurs volumes de maille respectifs afin de calculer la masse volumique théorique (c'est-à-dire sans porosité) de chaque échantillon ($d = 100 \times \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{théor}}$). Les pastilles sont donc très bien densifiées.

Pastille SPS	Masse volumique (g.cm^{-3})
Li100	3.175
Mg25	3.246
M33	3.191
Mg50	3.252
Mg75	3.239
Mg100	3.247

Tableau 2 : Masses volumiques des pastilles SPS de Nasicon, déterminées par pycnométrie hélium (Quantachrome Ultrapyc 1200e V5.00).

Les photographies présentées à la **Figure 21** montrent une pastille SPS encore enrobée de la feuille de graphite Papyex © juste après le démoulage, puis après avoir enlevé le Papyex © par polissage et enfin, après un polissage fin pour les mesures d'impédance.



Figure 21 : Photos de pastille SPS a) encore enrobée de Papyex © juste après le démoulage, b) après avoir enlevé le Papyex © par polissage et c) après un polissage fin.

II.4.3. Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la microstructure des pastilles SPS de Nasicon

La microstructure des pastilles obtenues par SPS ont été observées au MEB ; les clichés obtenus pour les différentes compositions sont présentés à la [Figure 22](#).

On observe que les pastilles sont toutes bien densifiées. On n'observe pas de porosités à l'échelle micrométrique.

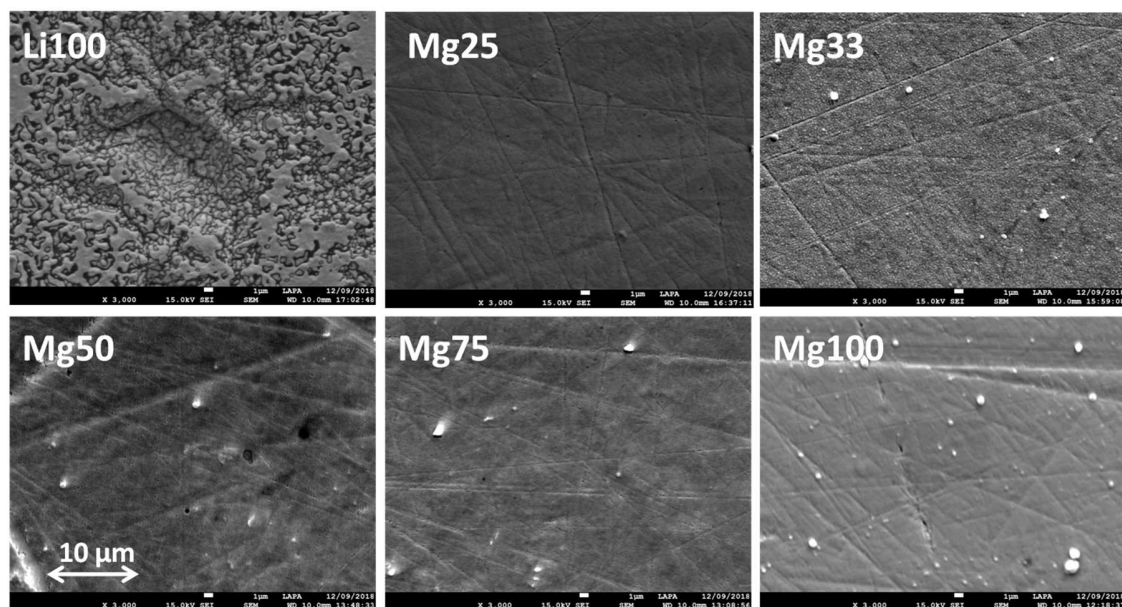


Figure 22 : Clichés MEB des pastilles SPS polies des échantillons Nasicon (vue d'une face). Gross. x3000.

Références

- [1] M. P. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," 1967.
- [2] Y. Li, M. Liu, K. Liu, and C. A. Wang, "High Li⁺ conduction in NASICON-type Li_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO₄)₃ at room temperature," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 50–53, 2013.
- [3] H. Xu, S. Wang, H. Wilson, F. Zhao, and A. Manthiram, "Y-Doped NASICON-type LiZr₂(PO₄)₃ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 17, pp. 7206–7212, 2017.
- [4] F. Sudreau, D. Petit, and J. P. Boilot, "Dimorphism, phase transitions, and transport properties in LiZr₂(PO₄)₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 83, no. 1, pp. 78–90, Nov. 1989.

III. Etude structurale des poudres de Nasicon en fonction du taux de Mg^{2+}

Les poudres synthétisées avec différents taux de substitution de Mg^{2+} (cf partie II) ont été analysées par diffraction des rayons X mais aussi par RMN MAS de ^{31}P , de ^6Li et de ^7Li afin d'étudier les éventuelles modifications structurales engendrées par la substitution.

III.1. Diffractogrammes et spectres RMN MAS des différentes compositions

Les diffractogrammes ont été acquis à température ambiante avec un diffractomètre de type Bragg-Brentano à anode de cuivre ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$) et une fente de divergence fixe. La gamme en 2θ balayée va de 10° à 110° avec un pas de 0.010198° . L'affinement de profil des diffractomètres a été réalisé avec le logiciel d'affinement Jana2006. L'estimation des proportions des phases a été réalisée avec le logiciel PowderCell.

Les spectres de RMN MAS à l'état solide ont été collectés à l'aide d'un spectromètre Bruker AVANCE II sous un champ magnétique de 11.72 T (500WB). La poudre d'échantillon est insérée dans un rotor de diamètre 4 mm qui tourne sur lui-même à une fréquence de 12.5kHz avec un angle de 54.7° par rapport au champ magnétique (dit « angle magique ») afin de réaliser les mesures dans les conditions de RMN MAS (explications dans la chapitre Techniques expérimentales) et ainsi d'obtenir une meilleure résolution des spectres de RMN. Les noyaux de ^{31}P ($I=1/2$), ^6Li ($I=1$) et ^7Li ($I=3/2$) ont ainsi été sondés. Leurs fréquences de Larmor respectives sous un champ de 11.72 T sont : 202.06, 73.46 et 193.99 MHz. Les références utilisées pour ^6Li , ^7Li et ^{31}P sont LiCl 1M (0 ppm) et H_3PO_4 85% (0 ppm).

La séquence utilisée pour l'acquisition des spectres MAS consiste en une pré-saturation pour obtenir une aimantation initiale nulle, puis une étape de récupération pendant un certain temps de relaxation défini par l'opérateur et enfin l'acquisition du signal suite à un pulse de 90° .

Pour chaque échantillon, différents temps de relaxation entre 2 et 512 s ont été testés afin de s'assurer de la relaxation complète des spins permettant une analyse pseudo-quantitative. Le nombre de scans réalisés variait en conséquence de 4 à 128 en fonction de la durée de chaque scan pour adapter la durée totale. Les spectres présentés par la suite sont ceux qui correspondaient à une relaxation complète et un nombre de scans correct (environ 8). Pour les spectres de ^6Li MAS, en fonction des échantillons les temps de relaxation utilisés pour les spectres présentés vont de 16 à 64 s. Pour les spectres de ^7Li , ils vont de 4 à 64 s en fonction des échantillons. En revanche la relaxation des spins des phosphores est plus longue et les temps de relaxation utilisés pour les spectres de ^{31}P vont de 64 à 512s.

Les pics des spectres de ^{31}P et ^6Li ont été simulés par une fonction comprenant une contribution gaussienne et une contribution lorentzienne dont les proportions sont affinées. En effet, le noyau ^{31}P n'est pas un noyau quadripolaire (spin $1/2$) et le noyau ^6Li (spin 1) possède un très faible moment quadripolaire donc on fait l'approximation que celui-ci n'affecte pas la forme de raie et que le spectre présente une forme de raie de noyau non quadripolaire.

A la **Figure 23** sont présentés les diffractogrammes et les spectres RMN MAS de ^{31}P pour les différentes compositions.

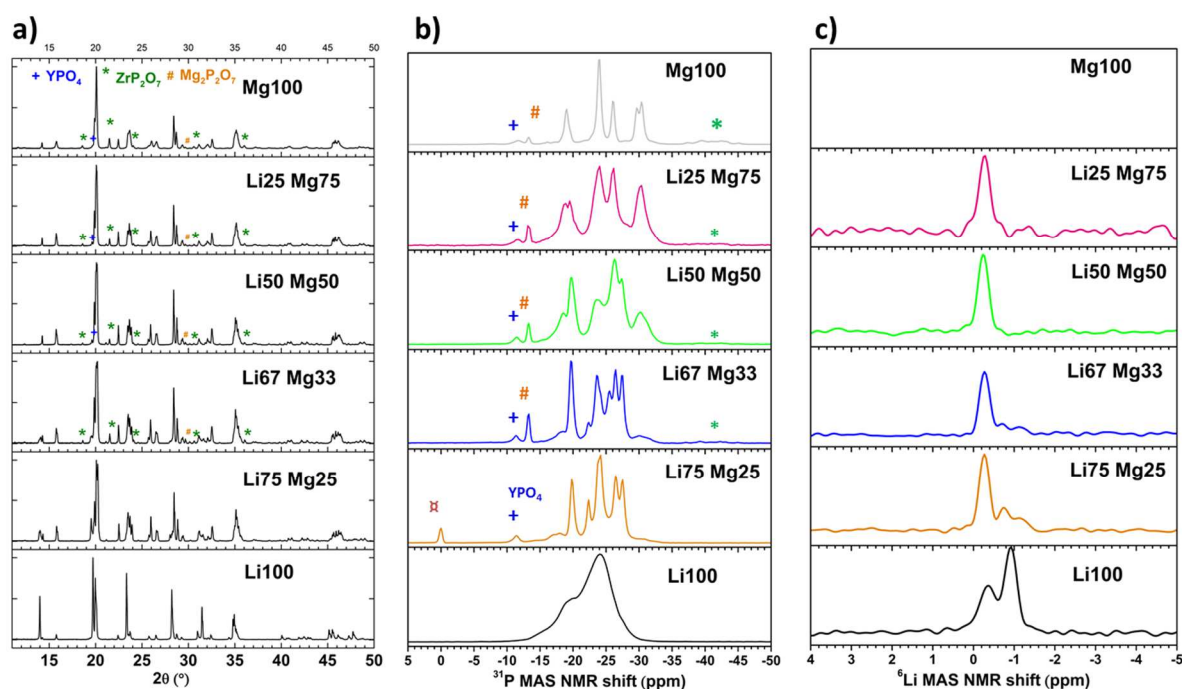


Figure 23 : **a)** DRX ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) **b)** spectres RMN MAS ^{31}P **c)** spectres RMN MAS ^6Li de chaque échantillon.

Nous avons ainsi cherché à corréler les informations extraites des diffractogrammes de diffraction des rayons X et des spectres de RMN MAS pour affiner notre analyse structurale. En effet la diffraction nous apporte des informations sur les phases formées et leur structure cristallographique, tandis que la RMN est sensible à l'environnement local des atomes et donc nous permet d'avoir des renseignements sur d'éventuelles variations structurales ou distributions locales particulières des atomes, d'un échantillon à l'autre.

En première analyse rapide, pour tous les échantillons (**Figure 23**), on observe sur les diffractogrammes la présence majoritaire de pics appartenant aux différents polymorphes de Nasicon, les phases α , α' , β et β' , ainsi que des pics correspondant à différentes phases d'impuretés en plus faible proportion : ZrP_2O_7 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et YPO_4 ; sur les spectres RMN de ^{31}P un nombre important de pics est également observé du fait de la présence de plusieurs phases. La présence de nombreux polymorphes rend l'identification des pics de diffraction et des raies RMN complexe. Dans cette partie, nous avons analysé en détail ces diffractogrammes et spectres afin de déterminer de la façon la plus précise chacune des phases formées, en les comparant quand cela était possible à des données issues de la littérature.

Nous présenterons donc tout d'abord les résultats des mesures de diffraction, puis à la lumière de cette première identification des phases formées, nous analyserons les spectres de RMN acquis pour compléter l'analyse et mieux comprendre les structures effectivement formées.

III.2. Identification par diffraction des phases formées

III.2.1. Li100

L'affinement Rietveld du diffractogramme de l'échantillon Li100 ([Figure 24](#)) montre que celui-ci est composé essentiellement (70.2%) de la phase rhomboédrique α (R-3c), de la phase orthorhombique β (Pbna) (28.5%) avec la présence résiduelle de la phase triclinique α' (C-1) (1.3%). Aucune impureté n'est observée dans la limite de détection du signal de diffraction. Toutes les raies de la phase α sont très proches voire superposées à une partie des raies de la phase β . Cependant cette dernière comporte des pics supplémentaires par rapport à la phase α (cf II.2.2) ce qui permet de confirmer la présence de la phase β . Par ailleurs l'épaule vers 19.5° signe la présence de la phase α' bien que la proportion de celle-ci soit très faible. Nous constatons ici que, bien que le même protocole de recuit que celui qui a permis d'obtenir la phase α pure (cf [Figure 13](#)) ait été utilisé pour synthétiser cette poudre, les phases β et α' ont néanmoins été formées en raison de la quantité de matière plus élevée utilisée ici ($\sim 5\text{g}$) contrairement à la quantité utilisée pour les essais d'optimisation ($\sim 100\text{mg}$).

Les paramètres affinés pour les deux phases α et β sont donnés dans le [Tableau 3](#). Les positions atomiques des atomes de lithium n'ont pas été affinées mais observées grâce aux spectres de Fourier-différence. On observe que dans la phase α le lithium est réparti entre trois sites dont les taux d'occupation sont faibles ce qui induit de nombreuses lacunes pour la diffusion, tandis que dans la phase β il n'occupe qu'un seul site avec un taux d'occupation un peu plus élevé.

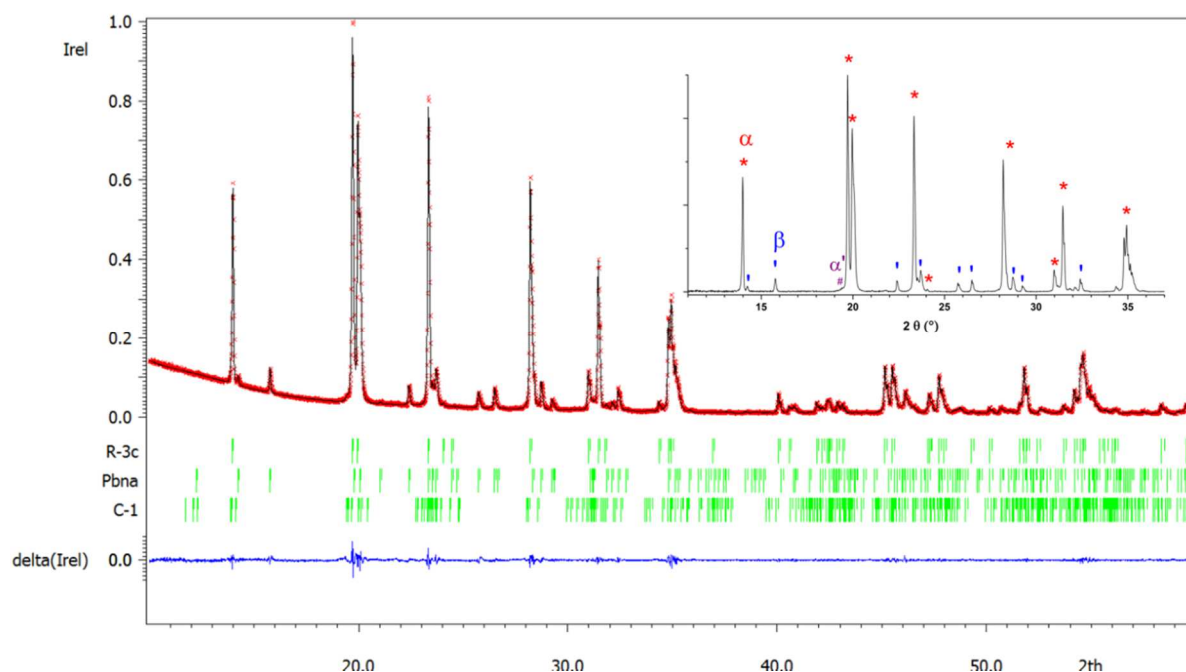


Figure 24 : Diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Li100 et résultat de l'affinement de profil.

Tableau 3 : Paramètres affinés par la méthode Rietveld des phases α et β du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Li100.

Phase α

Données cristallines

Formula sum

Li_{1.15} O₁₂ P₃ Y_{0.15} Zr_{1.85}

Crystal system

trigonal

Space group

R -3 c (no. 167)

Unit cell dimensions

a = 8.8797 Å

c = 22.1568 Å

Cell volume

1512.98 Å³

Z

6

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropique (en Å²)

Atome

Wyck.

Occ.

x

y

z

U

Zr1

12c

0.925*

0

0

0.14230

Y1

12c

0.075*

0

0

0.14230

P1

18e

0.28809

0

1/4

0.0155

O1

36f

0.17939

-0.02368

0.19297

0.0266

O2

36f

0.19749

0.16955

0.08432

0.0266

Li1

18e

0.042*

1/3

0.21440

-0.08333

0.0500*

Li2

18e

0.042*

0

-0.12690

1/4

0.0500*

Li3

36f

0.15*

0.39628

0.04236

0.15895

0.0500*

* fixé

Paramètres d'agitation anisotropique (en Å²)

Atome

U₁₁

U₂₂

U₃₃

U₁₂

U₁₃

U₂₃

Zr1

0.00848

0.00848

0.01067

0.00424

0.00000

0.00000

Y1

0.00848

0.00848

0.01067

0.00424

0.00000

0.00000

Phase β

Données cristallines

Formula sum

Li_{1.15} O₁₂ P₃ Y_{0.15} Zr_{1.85}

Crystal system

orthorhombic

Space group

P b n a (no. 60)

Unit cell dimensions

a = 8.8299 Å

b = 8.9536 Å

c = 12.4051 Å

Cell volume

980.74 Å³

Z

4

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropique (en Å²)

Atom

Wyck.

Occ.

x

y

z

U

Zr1"

0.925*

0.75062

0.46040

0.61560

Y1"

0.075*

0.75062

0.46040

0.61560

P1"

0.61251

0.10838

0.65214

0.0091

P2"

0.04606

0.25000

0.50000

0.0091

O1"

0.66944

0.43645

0.45978

0.0002

O2"

0.66738

0.26461

0.66577

0.0002

O3"

0.94096

0.34858

0.56609

0.0002

O4"

0.57112

0.62784

0.65151

0.0002

O5"

0.82042

0.48787

0.78394

0.0002

O6"

0.83863

0.67713

0.57630

0.0002

Li1"

0.575*

0.89935

0.97030

0.66049

0.0500*

* fixé

Paramètres d'agitation anisotropique (en Å²)

Atom

U₁₁

U₂₂

U₃₃

U₁₂

U₁₃

U₂₃

Zr1"

0.00778

0.03467

-0.01637

0.00280

-0.00805

-0.00495

Y1"

0.00778

0.03467

-0.01637

0.00280

-0.00805

-0.00495

Robs(C-1)=4.64

Robs(Pbna)=3.94

Robs(R-3c)=3.20

III.2.2. Mg25 et Mg33

Pour les autres échantillons, l'affinement par la méthode de Rietveld est complexe du fait de la présence de nombreuses phases avec des raies très proches voire superposées. Ces affinements n'ont donc pas abouti, en raison du nombre très important de paramètres à affiner, et nous présentons par la suite uniquement les résultats des affinements de profils. Les proportions des phases ont été estimées avec le logiciel PowderCell à partir des paramètres de profils affinés, mais il faut noter que l'erreur est probablement élevée, puisque la composition exacte de chaque phase n'est pas connue, notamment en ce qui concerne les atomes de lithium et magnésium (nous avons utilisé les formules chimiques théoriques).

D'après le diffractogramme présenté à la **Figure 25**, l'échantillon Mg25 est composé majoritairement de la forme β' (67%) ainsi que la phase α' (16%) dont le pic principal est très bien observé à 19.5° . L'épaule observée vers 19.7° est dû à la présence de la phase α (12%). On observe également un petit pic à 19.6° qui correspond à l'impureté YPO_4 (5%).

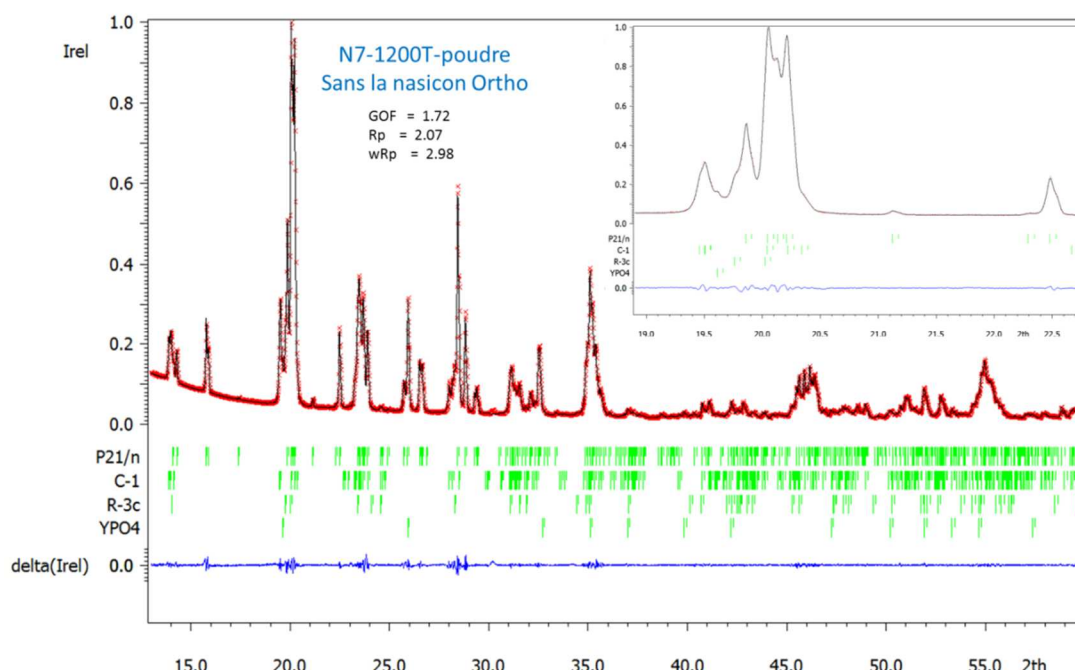


Figure 25 : Diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg25 et résultats de l'affinement de profil.

	α	α'	β	β'	YPO_4	ZrP_2O_7	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8595(2)	15.0950(4)		8.8127(2)	6.8671(2)		
b(Å)	8.8595(2)	8.8515(3)		8.9331(2)	6.8671(2)		
c(Å)	22.1335(5)	9.1292(2)		12.3853(2)	6.0083(2)		
$\alpha(^{\circ})$	90	89.655(2)		90	90		
$\beta(^{\circ})$	90	123.974(2)		90.6482(6)	90		
$\gamma(^{\circ})$	120	90.392(2)		90	90		
% (vol) poudre	12	16		67	5		
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Rp=2.07, wRp=2.98, GOF=1.72						

Tableau 4 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg25.

Pour l'échantillon Mg33 (**Figure 26**), on observe une distribution similaire : β' majoritaire (63%), β (10%), α' (10%), et un peu de phase α (6%). La phase α' s'identifie par le pic à 19.5°. L'épaule à 19.7° correspondant à un pic de la phase α est bien moins visible que dans Mg25 ; en revanche on observe un pic vers 14.7° qui appartient aussi à la phase α , ce qui permet de confirmer sa présence. L'impureté YPO_4 est également toujours présente (4%), mais d'autres impuretés sont aussi visibles : ZrP_2O_7 (3%) (21.5°) et $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (4%) (29.6°). On remarque que la proportion de phase α' a diminué par rapport à Mg25. Comme expliqué plus haut, les raies des phases β' et β sont presque identiques à l'exception de quelques raies qui se dédoublent dans le cas de β' , ce qui rend la différenciation de ces deux phases difficile uniquement par diffraction. Ainsi, afin d'ajuster les pics intenses entre 20.0° et 20.3° nous avons introduit dans le modèle les deux phases β' et β de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Cependant il est possible qu'une phase β' comportant du Mg donne également cet amas de pics, comme montré plus haut (cf II.2.2). Cela demande à être vérifié par un affinement Rietveld combiné aux méthodes de Fourier-différence qui prend en compte le type d'atome et le taux d'occupation des sites pour ajuster les intensités, en proposant dans le modèle des compositions mixtes en Li et Mg. Il pourrait s'avérer nécessaire de compléter cette analyse en affinant des diffractogrammes neutrons afin de déterminer avec plus de certitude les positions occupées par les ions Li^+ et Mg^{2+} .

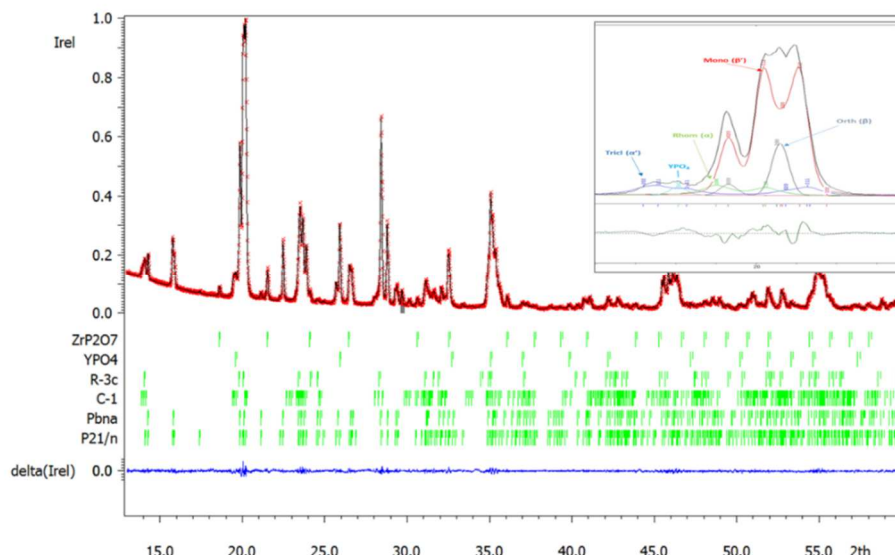


Figure 26 : Diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg33 et résultats de l'affinement de profil.

	β'	β	α'	α	YPO_4	ZrP_2O_7	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	Pbna	C-1	R-3c	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8166(2)	8.8273(5)	15.1459(7)	8.8519(3)	6.8675(2)	8.2501(3)	6.9517(3)
b(Å)	8.9340(2)	8.9337(5)	8.8087(5)	8.8519(3)	6.8675(2)	8.2501(3)	8.2888(4)
c(Å)	12.3923(3)	12.3882(7)	9.1374(4)	22.0874(9)	6.0115(2)	8.2501(3)	9.0302(4)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	89.549(4)	90	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90.716(2)	90	124.280(4)	90	90	90	113.797(3)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	90.049(5)	120	90	90	90
% (vol) poudre	63	10	10	6	4	3	4
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Rp=3.48 , wRp=5.22 , GOF=1.55						

Tableau 5 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg33.

III.2.3. Mg50 et Mg75

D'après les diffractogrammes des échantillons Mg50 et Mg75 (*Figure 27* et *28*), on constate que lorsque la proportion de Mg est majoritaire par rapport au Li, on ne forme plus les phases α et α' comme dans Mg25 et Mg33. En revanche les phases β' et β sont formées majoritairement, néanmoins il est difficile à ce stade d'estimer précisément la proportion relative entre β' et β sans avoir fait un affinement de Rietveld en prenant en compte les proportions en Li et Mg des phases. On observe aussi toujours les pics correspondant aux impuretés YPO_4 , ZrP_2O_7 et $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans des proportions inférieures à 4%.

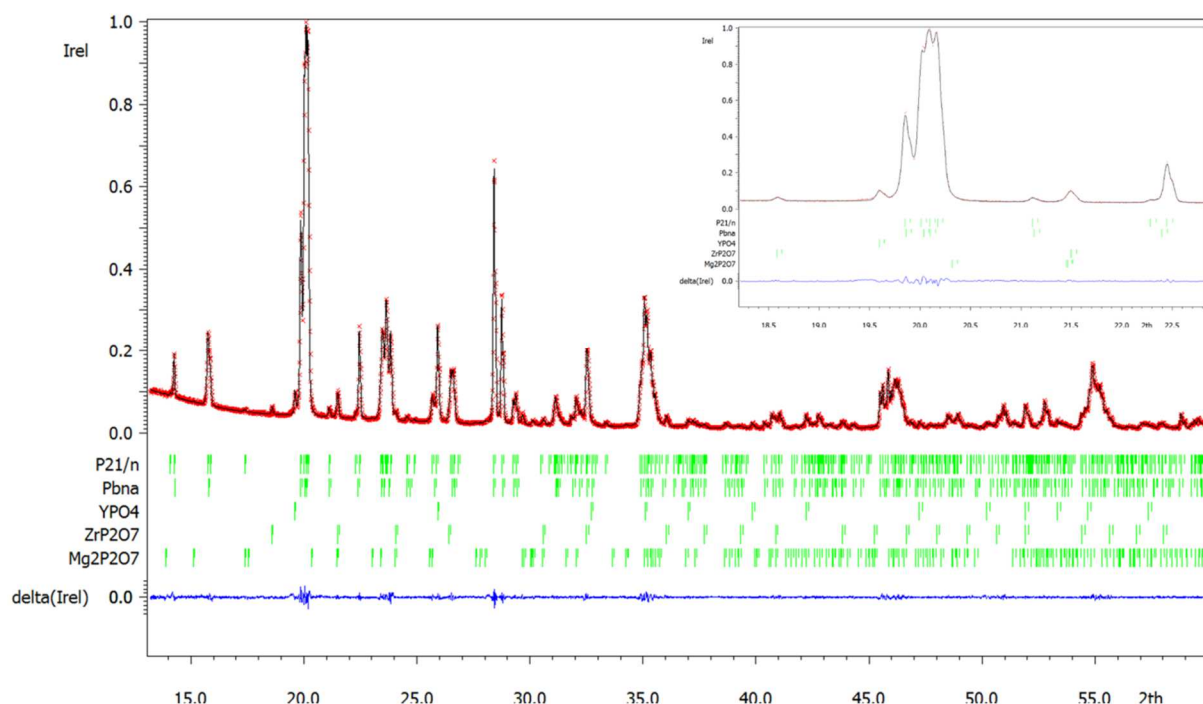


Figure 27 : Diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de Mg50 et résultats de l'affinement de profil.

	β'	β	α'	α	YPO_4	ZrP_2O_7	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	Pbna	C-1	R-3c	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8187(2)	8.8431(4)			6.8637(2)	8.2512(2)	6.9526(3)
b(Å)	8.9260(2)	8.9205(4)			6.8637(2)	8.2512(2)	8.2680(4)
c(Å)	12.4008(3)	12.3732(5)			6.0070(2)	8.2512(2)	9.0327(5)
$\alpha(^{\circ})$	90	90			90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90.6515(8)	90			90	90	113.806(3)
$\gamma(^{\circ})$	90	90			90	90	90
% (vol) poudre	55	38			4	2	1
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Rp=3.02, wRp=4.17, GOF= 1.25						

Tableau 6 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg50.

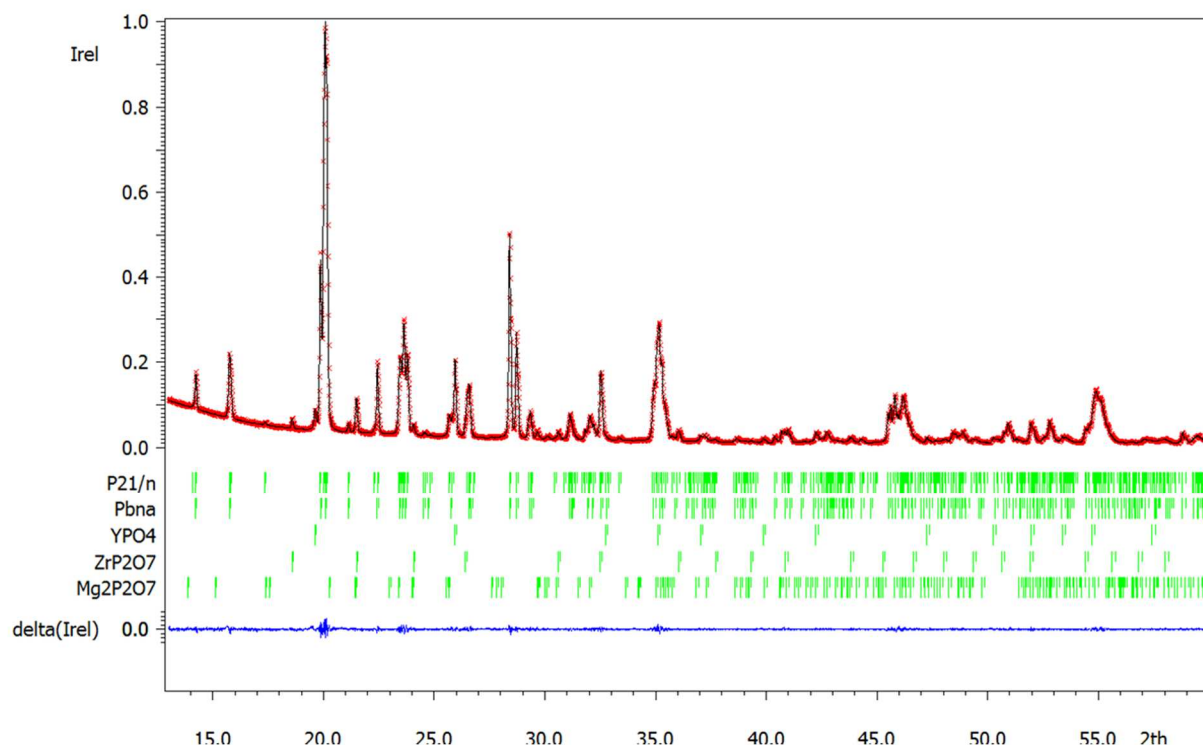


Figure 28 : Diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de Mg75 et résultats de l'affinement de profil.

	β'	β	α'	α	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	Pbna	C-1	R-3c	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8207(3)	8.8225(3)	--	--	6.8553(2)	8.2484(3)	6.9449(3)
b(Å)	8.9212(2)	8.9178(3)	--	--	6.8553(2)	8.2484(3)	8.2616(3)
c(Å)	12.4099(3)	12.4082(4)	--	--	6.0006(2)	8.2484(3)	9.0500(4)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	--	--	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90.517(1)	90	--	--	90	90	113.836(3)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	--	--	90	90	90
% (vol) poudre	77	13	0	0	5	3	2
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Rp=2.64, wRp=3.61, GOF= 1.12						

Tableau7 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg75.

III.2.4. Mg100

L'échantillon Mg100, ne contenant pas de Li, forme les mêmes phases que les échantillons Mg50 et Mg75 : β' (58%) et β (26%) ainsi que les impuretés YPO₄ (6%), ZrP₂O₇ (7%) et Mg₂P₂O₇ (3%) (Figure 29). En revanche, on ne remarque qu'un seul pic à 20.1°, contrairement à Mg50 et Mg75 pour lesquels on observait 3 pics entre 20.0° et 20.2°. Cette observation sera discutée dans le paragraphe suivant.

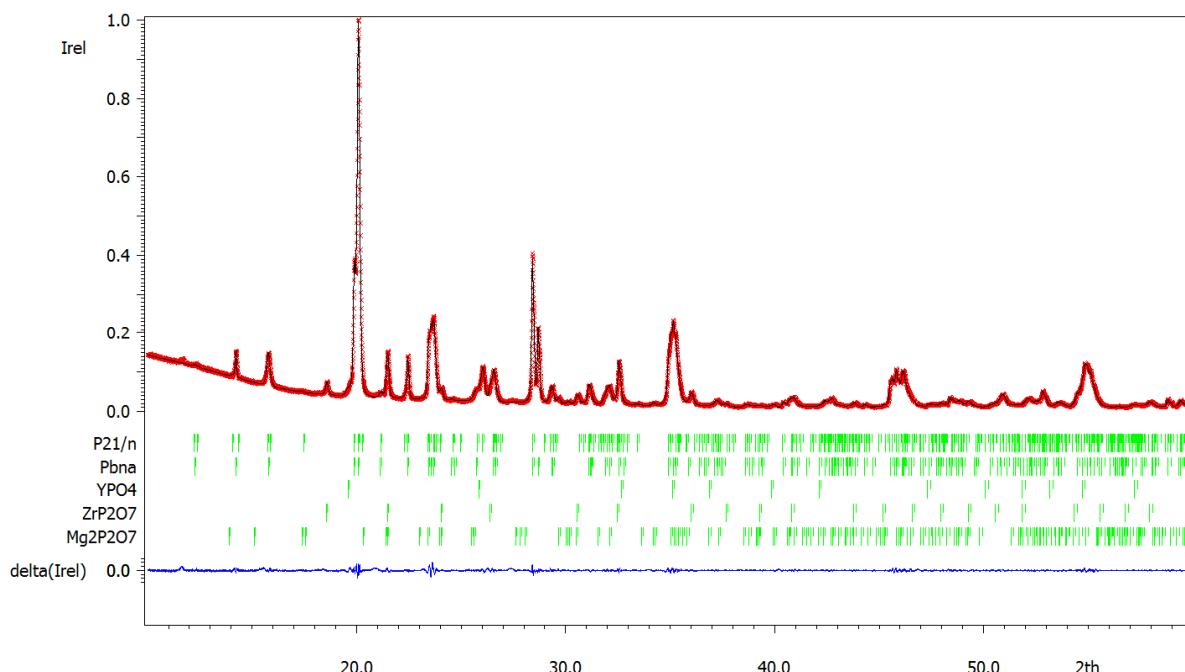


Figure 29 : Diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg100 et résultats de l'affinement de profil.

	β'	β	α'	α	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	Pbna	C-1	R-3c	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8226(2)	8.8265(2)			6.8837(2)	8.2609(2)	6.9428(2)
b(Å)	8.9221(2)	8.9166(2)			6.8837(2)	8.2609(2)	8.2873(3)
c(Å)	12.3141(3)	12.4290(2)			5.9926(2)	8.2609(2)	9.0379(2)
$\alpha(^{\circ})$	90	90			90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90.846(2)	90			90	90	113.933(2)
$\gamma(^{\circ})$	90	90			90	90	90
% (vol) poudre	26	58			6	7	3
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Rp=2.57, wRp=3.52, GOF= 1.62						

Tableau 8 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg100.

III.2.5. Comparaison des proportions des phases

Le résultat de l'identification des phases et leurs proportions relatives par diffraction pour chaque échantillon est résumé dans la **Figure 30** ci-dessous. Il faut toutefois noter que pour les échantillons contenant à la fois du lithium et du magnésium, seuls des affinements de Rietveld poussés prenant en compte les proportions des deux cations Li et Mg dans chaque phase permettront d'obtenir avec précision les distributions de phase de chacun des échantillons car la composition chimique impacte les intensités des raies. Nous considérons donc que les résultats donnés ici ne représentent pas les proportions des phases avec une grande précision pour les raisons évoquées plus haut, mais plutôt qu'ils nous permettent d'avoir un ordre de grandeur des proportions entre les phases dans les différents échantillons.

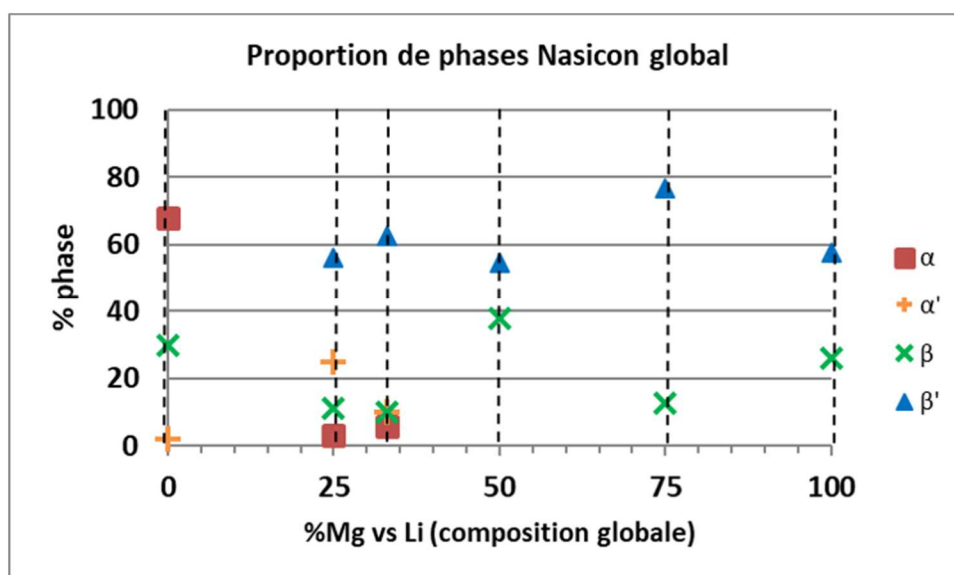


Figure 30 : Proportions des phases en présence d'après les diffractogrammes des échantillons (estimés avec PowderCell à partir des paramètres de maille de l'affinement de profil réalisé avec Jana2006).

On observe donc que suivant le taux de substitution de Mg, différentes phases de Nasicon se forment. L'absence de Mg permet de former la phase α tandis que sa présence favorise la formation d'une phase β' ou β majoritaire.

La complexité de l'interprétation de l'évolution des diffractogrammes est illustrée à la **Figure 31**. Avec l'augmentation de la proportion de Mg dans le composé, on observe que les pics adjacents à la raie centrale (20.1°) diminuent jusqu'à disparaître (20.04° et 20.2°). Cette évolution peut s'expliquer par une augmentation de la proportion de la phase β qui augmente (un seul pic à 20.1° au lieu de deux pics pour β'), mais aussi par l'apparition d'une phase β' riche en Mg (ICSD #250452) dont les pics sont plus rapprochés (presque superposés) comparé à la phase β' de Li, comme expliqué plus haut (2.a). Les mesures de RMN présentées par la suite nous permettront d'avoir un peu plus d'information sur ce point.

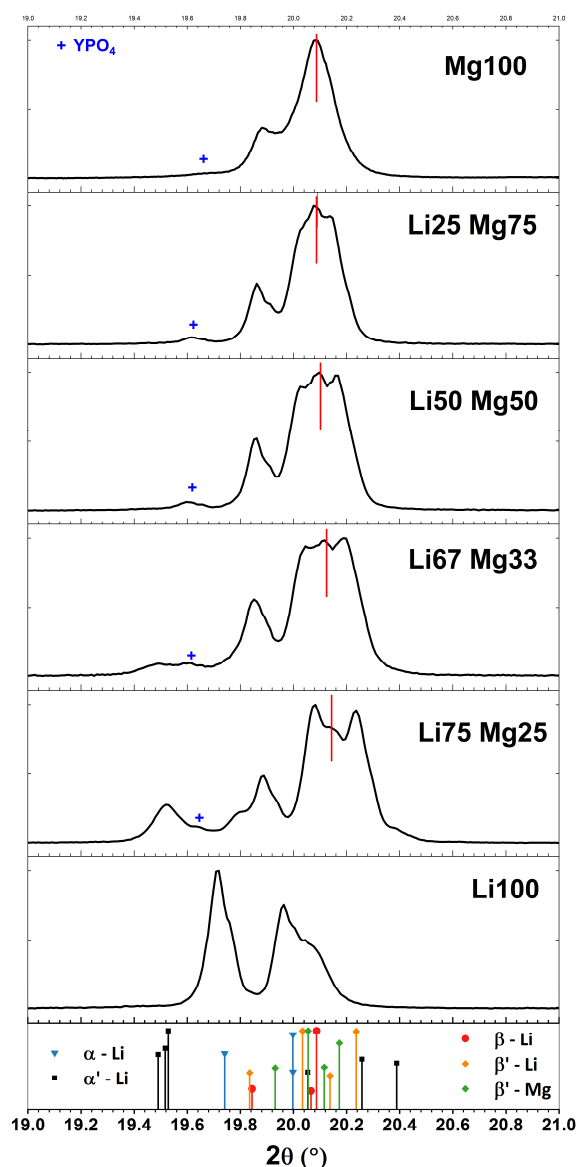


Figure 31 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) des échantillons de différentes compositions en Mg, zoomé entre 19° et 21° .

III.2.6. Evolution des paramètres de maille avec le taux de substitution en Mg

Les variations des paramètres de maille des différentes phases β' , β et α' avec le taux de substitution de Mg sont représentées à la [Figure 32](#).

On n'observe pas de tendance précise entre le taux de substitution (théorique) de Li par Mg et les paramètres de maille. Il est possible que nous soyons en présence de phases β' et β dont certaines contiennent exclusivement du Li et d'autres du Mg, et donc que les valeurs affinées ici ne soit qu'une moyenne. Comme mentionné plus haut, la difficulté à interpréter ces paramètres de maille vient du fait que l'on ne connaît pas la composition en lithium et magnésium de chaque phase, ce qui nous empêche d'évaluer en quoi les paramètres de maille sont affectés par le taux de substitution de Li par Mg. Des mesures de diffraction neutronique nous permettraient peut-être de déterminer ces taux de substitution dans chaque phase grâce à l'analyse des densités nucléaires.

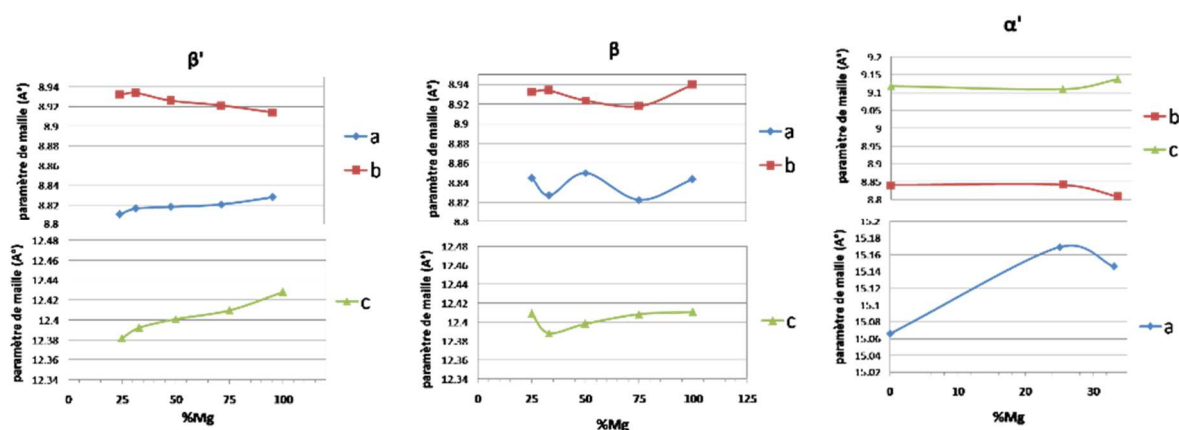


Figure 32 : Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution de Mg : a) Phase β' b) Phase β c) Phase α' d) Phase α .

En conclusion, les mesures de diffraction nous ont donc permis d'identifier le type de phases formées en fonction du taux de substitution de Li par Mg. Cependant nous avons pu constater que nos échantillons sont des mélanges de plusieurs phases et que l'identification précise des phases, en particulier la proportion β et β' n'est pas simple car les pics se chevauchent. De plus nous ne connaissons pas la composition exacte en Li et Mg de chaque phase formée et donc il est difficile d'ajuster précisément les intensités.

Ainsi, il est nécessaire de compléter l'analyse structurale par d'autres méthodes de caractérisation, c'est pourquoi nous avons réalisé en parallèle des mesures de spectroscopie RMN dont les résultats sont présentés ci-dessous.

III.3. Analyse structurale par RMN

III.3.1. RMN MAS de ^{31}P

Allure générale des spectres

Les spectres RMN de ^{31}P des six compositions sont présentés à la **Figure 33**. On observe que les spectres évoluent beaucoup avec la composition en Li et Mg. De plus on remarque que l'intensité des raies varie fortement d'un spectre à l'autre, ce qui peut être dû à des proportions différentes des phases d'un échantillon à l'autre. Les phases en présence pour chaque échantillon identifiées dans la partie précédente sont rappelées à la **Figure 33**.

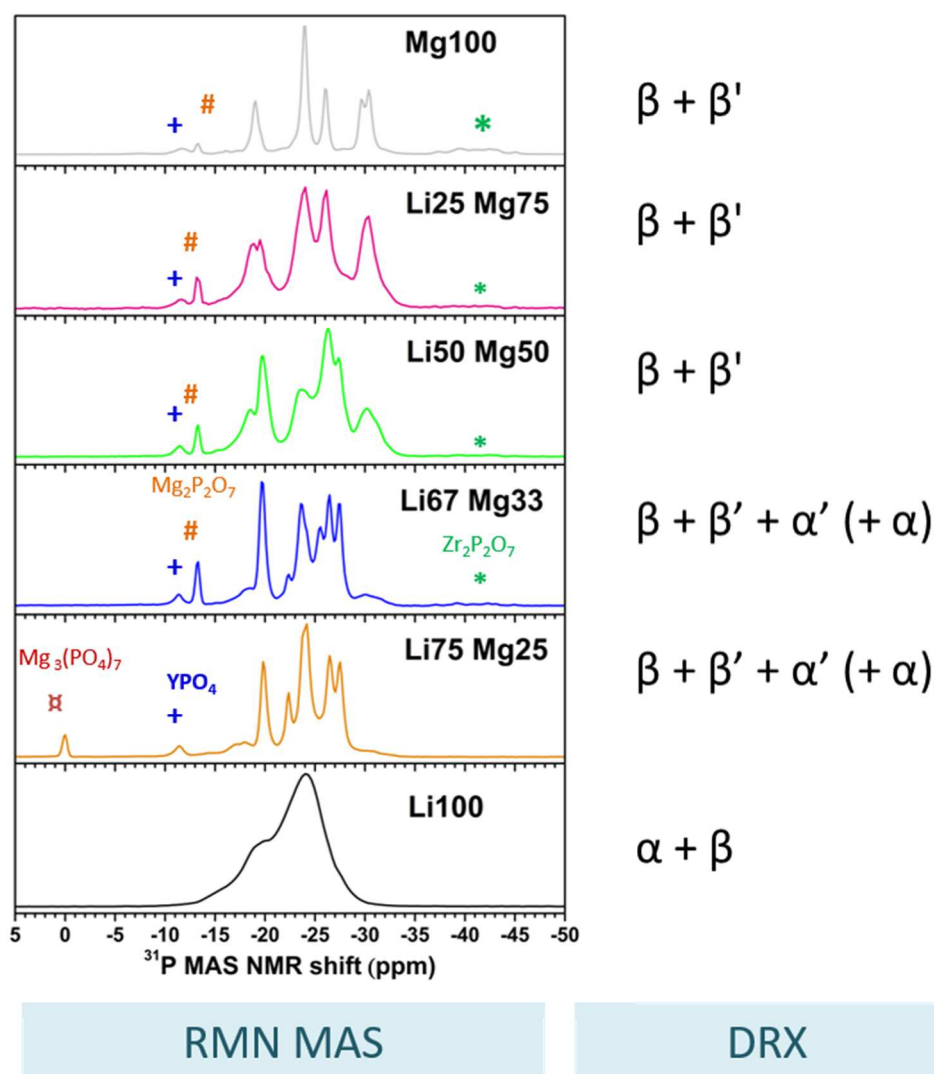


Figure 33 : Spectre de RMN MAS de ^{31}P des échantillons de l'étude.

L'échantillon **Li100** étant le seul contenant majoritairement la phase α comme explicité dans la partie précédente, il n'est pas surprenant qu'il présente un spectre RMN qui se singularise vis-à-vis des autres échantillons. Il se compose d'une large enveloppe avec un épaulement alors que sur tous les autres spectres on observe une multitude de pics.

Concernant les composés contenant du magnésium, et bien que leurs diffractogrammes soient assez similaires, on constate que leurs spectres RMN de ^{31}P de la **Figure 33** peuvent être classés en deux groupes :

- Les composés avec du Li majoritaire par rapport au Mg (**Mg25** et **Mg33**) présentent plusieurs pics entre -19 et -28 ppm assez fins et rapprochés ;
- Les composés avec du Mg majoritaire par rapport au Li (**Mg50** et **Mg75**) présentent des pics entre -17 et -31 ppm plus larges et plus espacés.

Notons que l'élargissement et l'espacement des pics ne va pas de paire avec le taux de substitution en magnésium puisque le composé **Mg100** comporte également des pics assez espacés mais en revanche plus fins.

Spectres RMN MAS de ^{31}P de phases Nasicon répertoriés dans la littérature

Dans la littérature on trouve des références des spectres RMN de ^{31}P du composé $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ des phases α , α' et β' (donc sans Y et sans Mg).

- D'après Sudreau et al et Arbi et al [1]–[3], le spectre ^{31}P MAS de la phase α (R-3c) de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ se compose d'une seule raie vers -24 ppm puisque le phosphore n'occupe qu'une seule position atomique (18e).
- Pour ce qui est de la phase β' (P21/n) de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, d'après [1], le spectre RMN de ^{31}P se compose de 3 raies vers -20, -26.5 et -27.5 ppm, correspondant aux 3 positions de même multiplicité (ICSD # 250452) occupées par le phosphore dans la maille. L'aire des trois pics est donc égale.
- Quant à la phase α' (C-1) de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, elle comporte également 3 positions de même multiplicité (ICSD #89456) pour le phosphore et le spectre se caractérise donc également par 3 raies vers -22.4, -23.6 et -24.1 ppm d'aires égales [1], [2].

Les spectres des phases α' et β' sont présentés à la **Figure 34**, d'après les références citées.

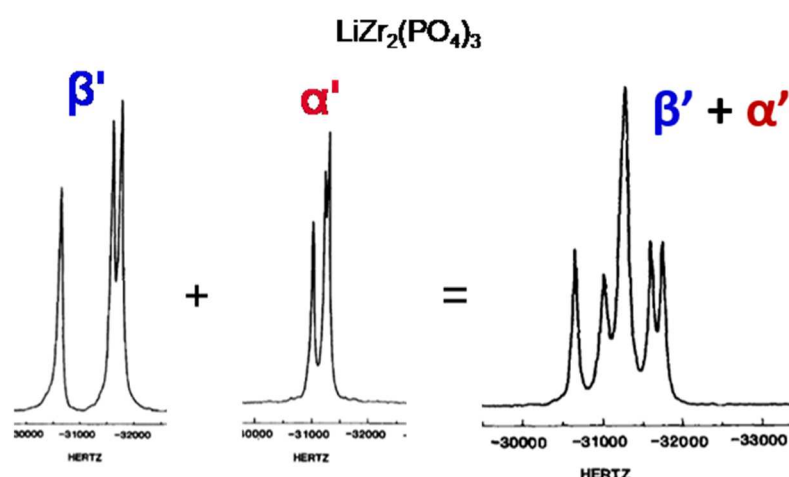


Figure 34 : Spectres RMN MAS de ^{31}P des phases α' et β' de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (figures issues de [1]).

Etant donné qu'il n'existe pas de référence de la phase β de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et des phases β et β' de $\text{Mg}_{0.575}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, les pics correspondant aux phosphores de ces phases ont dû être déduits expérimentalement, comme expliqué par la suite.

Identification des raies du composé avec Li seul : Li100

Tout d'abord, le spectre que nous avons obtenu pour Li100 présente bien un pic principal à -24 ppm correspondant au signal du ^{31}P de la phase α [1]–[3], ce qui est en accord avec les résultats obtenus par diffraction. Par ailleurs, on observe que cette raie est très large et présente un épaulement. Ceci s'explique par la présence du dopant Y^{3+} . En effet, dans la structure Nasicon, les tétraèdres PO_4 partagent leurs 4 oxygènes avec quatre octaèdres MO_6 , qui sont occupés soit par Zr soit par le dopant Y, comme illustré à la [Figure 35](#).

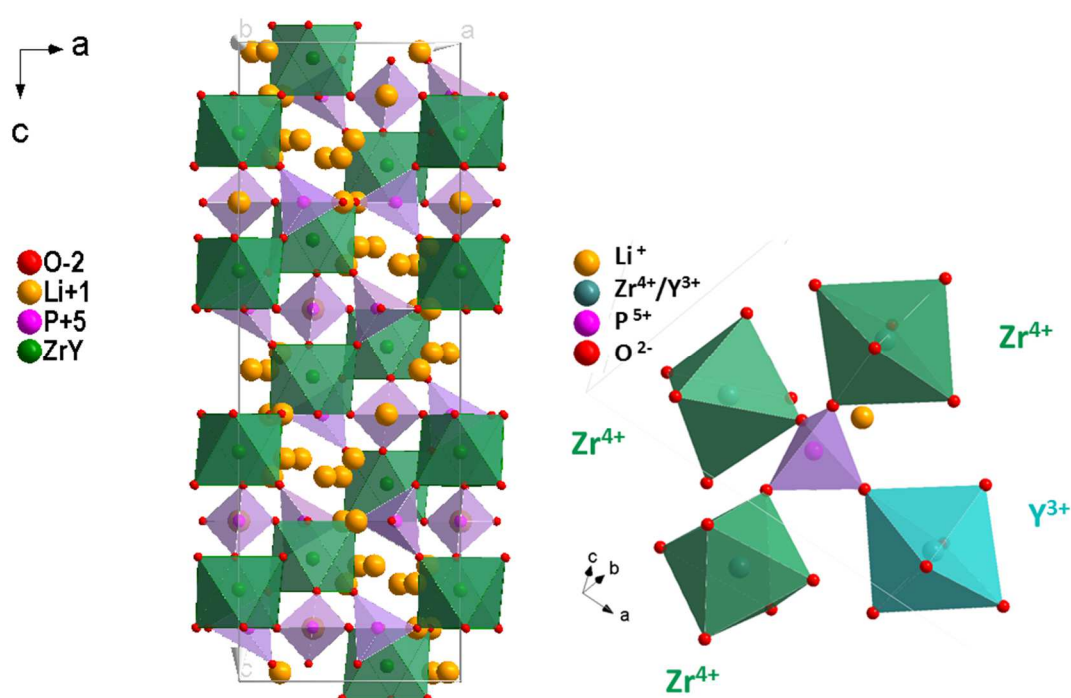


Figure 35 : Maille cristalline de la phase α de Nasicon ($R\bar{3}c$): en violet les tétraèdres PO_4 et en vert les octaèdres MO_6 ($M=\text{Zr}$ ou Y). Environnement d'un phosphore de la maille (à droite).

Ainsi il existe 5 combinaisons possibles pour l'environnement d'un phosphore dans la maille : $\text{P}(\text{OZr})_4$, $\text{P}(\text{OZr})_3(\text{OY})$, $\text{P}(\text{OZr})_2(\text{OY})_2$, $\text{P}(\text{OZr})(\text{OY})_3$, ou $\text{P}(\text{OY})_4$. Chacune de ces combinaisons donne sur le spectre ^{31}P MAS une raie légèrement décalée vers des valeurs négatives (effet d'écrantage) qui dépend du nombre de Y autour du phosphore en question, car l'électronégativité de Y est plus faible que celle de Zr (1.22 vs 1.33 sur l'échelle de Pauling) [3], [4], [5]. L'intensité de chaque raie dépend du nombre d'atomes de phosphore dans l'échantillon qui se trouvent dans la combinaison considérée $\text{P}(\text{OZr})_4\text{-(OY)}_n$ ($n=0,1,2,3,4$). C'est la somme pondérée de ces 5 raies qui donne la raie large observée sur le spectre. Cependant étant donnée la faible fraction de Y dans l'échantillon (0.15 Y pour 1.85 Zr), on peut supposer que les combinaisons avec plus de 2 atomes d'Y ($\text{P}(\text{OZr})(\text{OY})_3$ et $\text{P}(\text{OY})_4$) sont improbables, donc l'intensité des raies correspondantes doit être très faible ou nulle sur le spectre. La déconvolution du spectre avec 3 raies ([Figure 36.a](#)) donne en effet un résultat satisfaisant, et l'on

trouve les proportions suivantes pour les trois combinaisons lorsqu'on laisse le modèle affiner les intensités de chaque raie :

- $P(\text{OZr})_4 : 66.4\% = x$
- $P(\text{OZr})_3(\text{OY}) : 27.3\% = y$
- $P(\text{OZr})_2(\text{OY})_2 : 6.3\% = z$

A partir de ces proportions on peut en déduire le taux de dopage δ à partir du rapport stœchiométrique :

$$\frac{n(Y)}{n(Zr)} = \frac{y + 2z}{4x + 3y + 2z} = \frac{39,9}{360,1} = 0,11$$

Si l'on considère dans la formule du Nasicon les coefficients stœchiométriques $\text{Zr}_{(2-\delta)}\text{Y}_{\delta}\dots$, on a alors :

$$\frac{n(Y)}{n(Zr)} = \frac{\delta}{2 - \delta}$$

Ce qui donne $\delta=0.2$, assez proche de la valeur visée ($\delta=0.15$).

Enfin on n'observe pas de raies supplémentaires qui seraient attribuées à d'éventuelles impuretés.

Tout ceci semble indiquer que l'Y s'est bien inséré dans les phases Nasicon de l'échantillon Li100.

Par ailleurs, d'après l'affinement Rietveld du diffractogramme (**Figure 24**), l'échantillon contient également une proportion de phase β (Pbna). Les raies correspondantes devraient donc apparaître sur le spectre, mais elles sont probablement superposées à l'enveloppe large due aux atomes de phosphore de la phase α . Nous avons donc également réalisé une déconvolution en contraignant l'intensité des raies : 70% de l'aire totale pour les raies attribuées à la phase α et 30% pour celles attribuées arbitrairement à la phase « β » (**Figure 36.b**). Rappelons que nous ne disposons pas dans la littérature de référence pour le spectre RMN de ^{31}P de la phase β . La position des raies présentées à la **Figure 36.b** a donc été laissée libre de s'ajuster entre -21 ppm et -29 ppm. La seule contrainte imposée pour ces deux pics concerne le respect de la multiplicité des sites qui est double pour P1 par rapport à P2, donc l'aire du premier pic a été imposée comme valant deux fois l'aire du deuxième pic de « β ». Cependant il ne faut pas en déduire trop hâtivement que ce sont là les positions des raies correspondant aux atomes de phosphore de la phase β ; cette simulation a été réalisée uniquement pour vérifier qu'il était possible que des pics autres que ceux attribués à la phase α soient également présent sous la large enveloppe observée sur le spectre.

Un moyen de confirmer cette méthodologie serait de réaliser un spectre RMN MAS de ^{31}P d'un échantillon de $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{(2-x)}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$ ne contenant que la phase α pure afin de pouvoir en déduire par soustraction le spectre RMN de ^{31}P de la phase β .

La **Figure 36** présente les résultats de ces deux simulations en guise de comparaison.

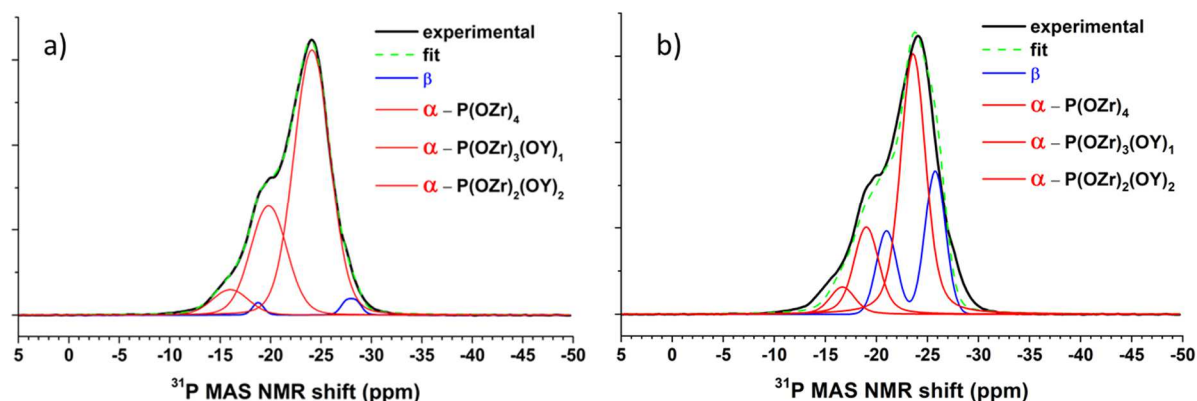


Figure 36 : Spectre de RMN MAS de ^{31}P de l'échantillon Li100, et deux simulations des pics testées a) sans contraindre les intensités b) en contraignant les intensités des deux phases selon les proportions déduites des affinements Rietveld (70% α , 30% β).

Identification des raies des composés Mg25, Mg33, Mg50, Mg75 et Mg100

L'analyse des spectres des autres échantillons est complexe du fait de l'absence de spectres RMN de ^{31}P de référence dans la littérature pour les composés contenant du magnésium, et du grand nombre de pics observés. Aussi, pour analyser ces spectres, nous avons tenté de retrouver les pics correspondant aux atomes de phosphore appartenant aux phases en présence d'après les diffractogrammes : phases α' , β' (et en faible proportion la phase α) pour **Mg25** et **Mg33**, et β' et β pour **Mg50**, **Mg75** et **Mg100**, sans oublier les impuretés identifiées. Nous avons procédé par étapes, par comparaison avec les spectres de référence présentés plus haut, et en cherchant les similitudes d'un spectre à l'autre pour interpréter les pics non référencés.

Un schéma illustrant la méthodologie adoptée pour l'identification des raies est présenté à la **Figure 37** comme support aux explications données par la suite.

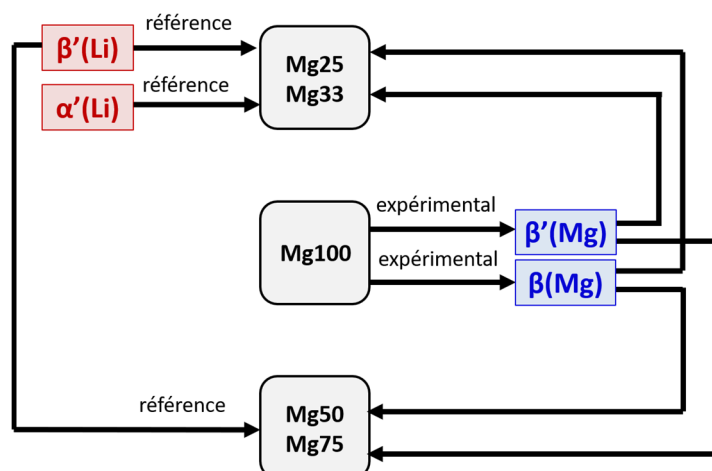


Figure 37 : Schéma illustrant la méthodologie pour identifier les pics sur les spectres RMN MAS de ^{31}P des échantillons.

▪ Identification des impuretés

On retrouve sur les spectres RMN ^{31}P de Mg33, Mg50, Mg75 et Mg100 (*Figures 38 à 40*) les trois impuretés identifiées sur les diffractogrammes :

- la raie à **-11.4 ppm** correspond à l'impureté **YPO_4** [7],
- La raie à **-13.4 ppm** correspond à l'impureté **$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$** [6] cristallisée. Celle-ci présente également une deuxième raie camouflée par les autres raies à -19.5 ppm, dont la présence a été vérifiée (voir plus loin).
- Le groupement de pics observé **entre -36 et -46 ppm** correspond à l'impureté **$\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$** , dont les raies ont été répertoriées par King et al [8].

Sur le spectre de Mg25 (*Figure 38.a*), on observe la raie de YPO_4 , ainsi qu'une deuxième impureté vers 0.2 ppm qui correspond à l'impureté **$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$** [6]. Cette phase est amorphe [6] et ne peut donc pas être observée par diffraction.

Il est important de noter ici que la présence des impuretés **$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$** et **$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$** indique que les ions Mg^{2+} ne se sont pas insérés en totalité dans les phases Nasicon. Ce point sera discuté ultérieurement.

▪ Identification des phases Nasicon β' et α' de Li

D'après les diffractogrammes, dans le cas des échantillons Mg25 et Mg33, c'est un mélange des phases α' et β' (et en très faible proportion de α) qui est obtenu. Comme mentionné plus haut, les raies correspondant à ces phases ont été répertoriées par Sudreau et al. [1], [2]. Sur les deux spectres ^{31}P MAS de Mg25 et Mg33 (*Figure 38*), les 3 raies de chacune de ces deux phases sont bien présentes et constituent les pics principaux du spectre, vers **-20, -26.5 et -27.5 ppm** pour β' et vers **-22.4, -23.6 et -24.1 ppm** pour α' [1], [2]. La finesse de ces pics semble indiquer que ces phases β' et α' ne contiennent que du lithium et probablement pas de magnésium.

On observe également sur le spectre de Mg50 (*Figure 40.a*) une raie vers -20 ppm bien distincte, ainsi qu'une portion de pic vers -27.5 ppm qui se chevauche avec le pic à -26.5 pm. Nous avons donc supposé qu'il s'agit là aussi de pics de phosphore appartenant à une phase β' de lithium dans cet échantillon. Dans le spectre de Mg75 (*Figure 40.b*), on remarque également la présence d'un épaulement vers -20 ppm ainsi que vers -28 ppm, correspondant probablement à la même phase β' de lithium, mais dans une proportion plus faible que pour Mg50. Nous avons donc inclus dans le modèle de simulation de ces deux spectres les trois pics de la phase β' de lithium, à partir du modèle obtenu pour cette phase avec les spectres de Mg25 et Mg33, que l'on notera $\beta'\text{-Li}$, car elle contient majoritairement du lithium.

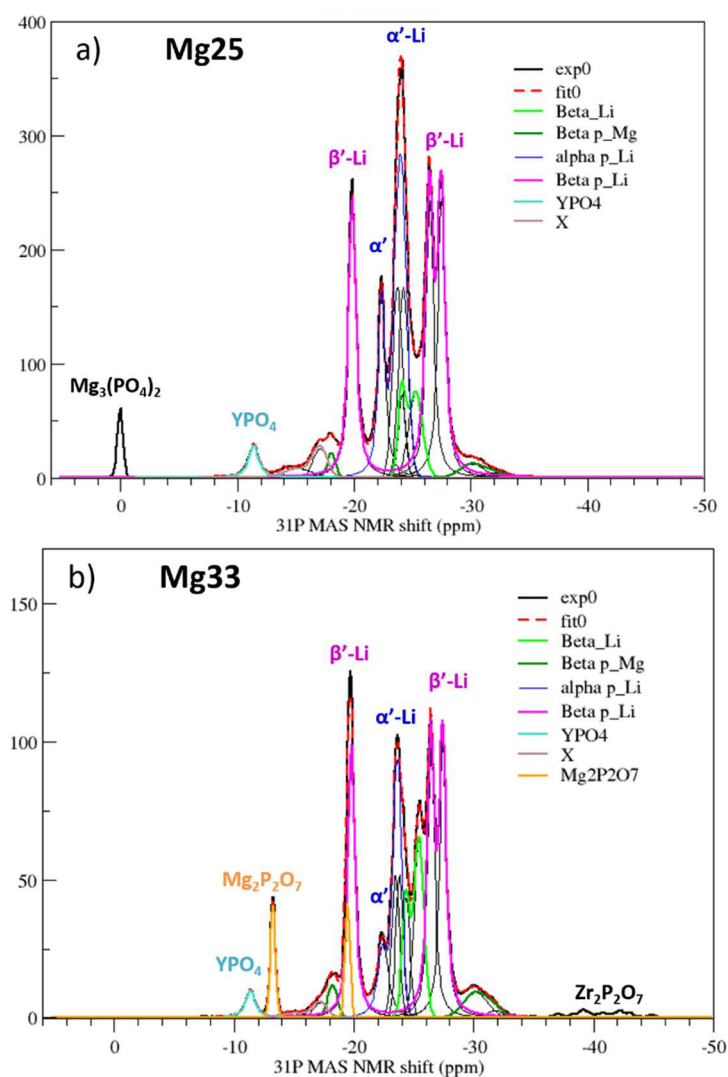


Figure 38 : Spectres de RMN MAS de ^{31}P des échantillons a) Mg25 et b) Mg33.

■ Identification des phases Nasicon β' et β de Mg

Comme mentionné précédemment, l'absence de spectres RMN de référence de la phase β des Nasicon rend l'interprétation des spectres expérimentaux complexe. En ce qui concerne les pics de la phase β' , les références dont on dispose correspondent à un composé au lithium [1] et non au magnésium, ce qui complique également l'interprétation des pics de nos composés au magnésium en proportion majoritaire. On peut s'attendre en effet à ce que les pics des composés au magnésium soient décalés par rapport aux références au lithium et que le décalage varie en fonction de la proportion de Mg dans la phase.

L'échantillon Mg100 ne contient que du magnésium et forme les deux phases β' et β d'après la diffraction. Le spectre de cet échantillon pourrait donc être exploité pour obtenir des références des phases β' et β contenant du magnésium.

Comme expliqué précédemment le spectre RMN de la phase β devrait présenter deux pics avec un rapport 2 entre leurs aires (ICSD # 91113). Le même raisonnement s'applique pour la phase β' (ICSD #250452) et conduit à un spectre RMN présentant 3 raies de mêmes aires. Sur le spectre de Mg100 à la Figure 39, on note que les 3 pics à -19.0 ppm, -29.6 et -30.4 ppm présente des aires comparables. De plus ils présentent une disposition similaire aux pics de la phase β' de lithium (1 pic puis 2 pics

rapprochés) mais avec un décalage plus important, ce qui est cohérent avec l'effet d'un remplacement des Li voisins des atomes de phosphore par des Mg sur les pics RMN (et de plus dans les Nasicon au magnésium la concentration en Mg^{2+} est divisée par deux comparée aux Nasicon de Li⁺ pour respecter l'électroneutralité). On peut donc supposer qu'il s'agit des pics correspondant aux atomes de phosphore de la phase **β' de magnésium**. De plus les deux pics à -23.9 ppm et -26.1 ppm présentent un rapport des aires de 2.3. On peut donc supposer qu'il s'agit là des pics correspondant aux atomes de phosphore de la phase **β de magnésium**.

Des mesures complémentaires de RMN 2D telles que des mesures DQ-SQ (Double Quanta- Single Quanta) de ^{31}P - ^{31}P sont prévues ultérieurement afin d'identifier les pics qui appartiennent à la même phase et confirmer ces hypothèses d'identification des raies pour les phases Nasicon de magnésium.

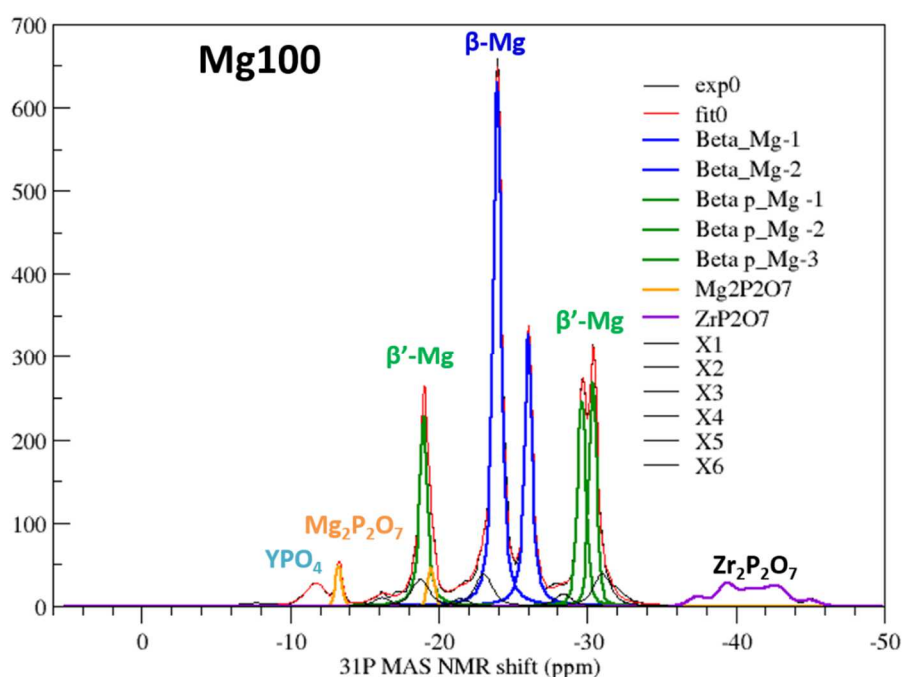


Figure 39 : Spectre de RMN MAS de ^{31}P de l'échantillon Mg100.

L'analyse du spectre RMN ^{31}P de Mg100 nous permet donc de proposer une identification des pics correspondants aux phosphores des phases **β et β' de magnésium** (notées β-Mg et β'-Mg), de formule $Mg_{(0.5+x/2)}Zr_{2-x}Y_x(PO_4)_3$, qui n'étaient pas référencés dans la littérature à notre connaissance. En s'appuyant sur ces références expérimentales, nous pouvons poursuivre l'analyse des spectres RMN de ^{31}P de Mg25, Mg33, Mg50 et Mg75.

Ainsi, sur les spectres de Mg50 et Mg75 (Figure 40), on retrouve les raies vers -18.5, -29.8 et -30.2 ppm correspondant à une phase **β' de magnésium** ainsi que les pics vers -23.6 et -26.3 ppm correspondant à une phase **β de magnésium** comme pour le spectre de Mg100.

Sur les spectres de Mg33 et Mg25 (Figure 38), on note également la présence de deux épaulements vers -18 et -30 ppm qui coïncident avec les pics attribués aux raies des phosphores de la phase **β' de magnésium** mentionnées ci-dessus.

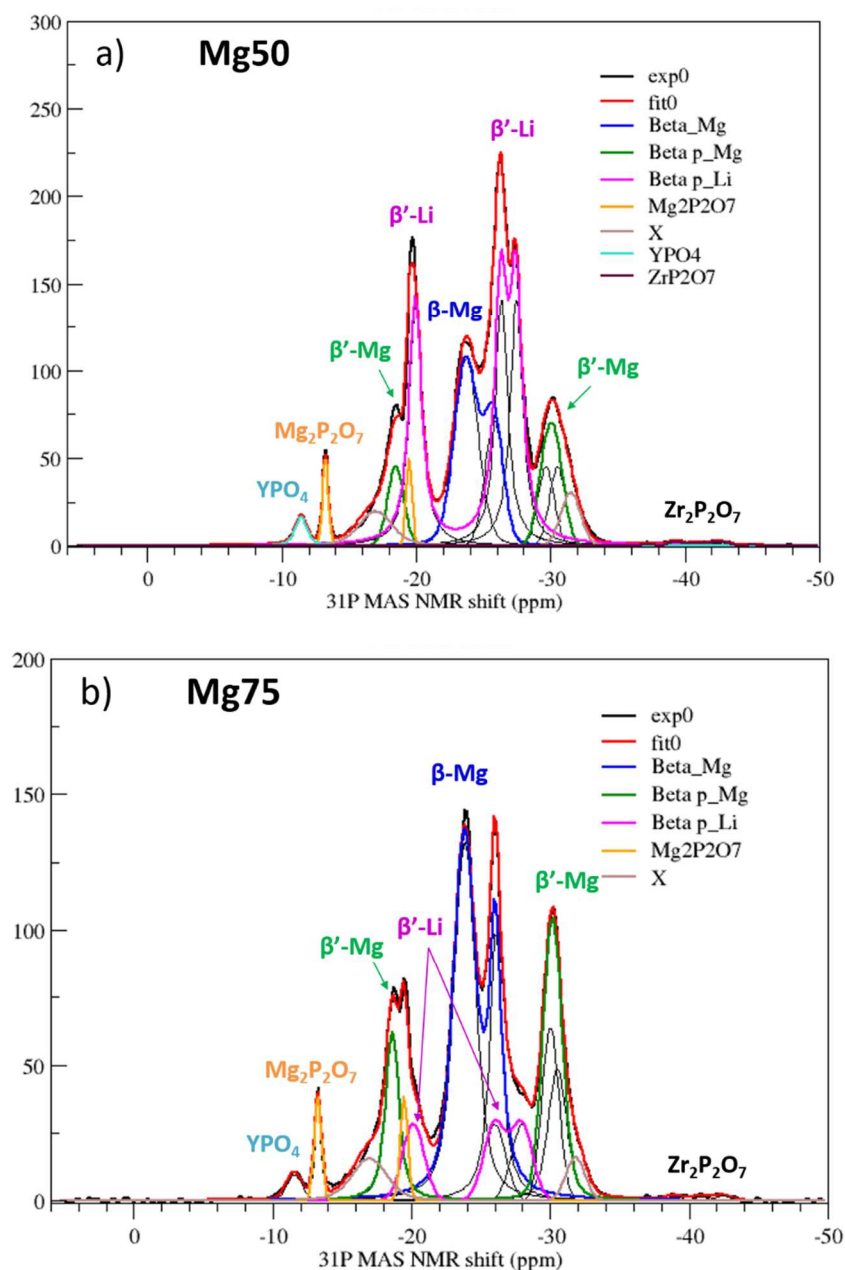


Figure 40 : Spectre de RMN MAS de ^{31}P des échantillons a) Mg50 et b) Mg75.

Phase Nasicon β avec Li majoritaire

À la suite des identifications décrites ci-dessus, il reste dans le spectre de Mg33 (Figure 38.b) un pic non identifié vers -25.5 ppm . Le déplacement chimique de ce pic ne correspond à aucune des raies des phases identifiées plus haut, à savoir $\alpha\text{-Li}$, $\alpha'\text{-Li}$, $\beta'\text{-Li}$, $\beta'\text{-Mg}$ et $\beta\text{-Mg}$. D'après la diffraction, Mg25 et Mg33 contiennent les phases β' , β et α' (ainsi qu'une faible proportion de α). Il ne s'agit pas du pic de phosphore dans la phase α qui est à -24 ppm [1]–[3].

On peut donc émettre l'hypothèse que ce pic correspond à des atomes de phosphore d'une phase β contenant majoritairement du lithium. Bien que l'on ne dispose pas de référence dans la littérature pour le spectre RMN de ^{31}P de la phase β , on sait d'après les données de cristallographie (ICSD

#91113) que les atomes de phosphore y occupent deux positions avec un rapport 2 entre leurs multiplicités. Le spectre RMN ^{31}P de la phase β devrait donc comporter deux pics avec un rapport 2 entre leurs aires. On peut ainsi supposer que le pic observé pour l'échantillon Mg33 à -25.5 ppm est le plus intense de ces deux pics. Le deuxième pic se trouve probablement superposé aux autres pics plus intenses dans le spectre, mais l'on ne peut pas dire à ce stade quel est son déplacement chimique exact. On peut cependant ajouter un pic dans le modèle de simulation du spectre, en laissant le déplacement chimique libre, et le laisser s'ajuster en ayant contraint l'aire des autres pics. L'essai de simulation réalisé avec ce modèle (en incluant les raies des autres phases comme expliqué plus haut) a donné un déplacement chimique de -24.2 ppm environ pour le deuxième pic aussi bien pour Mg25 que pour Mg33.

Néanmoins nous ne postulons pas à ce stade qu'il s'agit du deuxième pic de la phase β de lithium, pour deux raisons :

- Sur le spectre de Mg100 (*Figure 39*), le pic le plus intense de la phase β de magnésium a un déplacement chimique plus élevé que le deuxième pic ; donc on devrait s'attendre à ce que le deuxième pic que nous cherchons pour la phase β de lithium ait un déplacement chimique plus bas que -25.5 ppm, à l'inverse du pic trouvé par la simulation.
- La valeur de déplacement chimique trouvée pour cette raie (-24.2 ppm) est proche de celle de la phase α [1]–[3] donc il est possible que ce soit effectivement le pic de cette phase, observée en faible proportion sur les diffractogrammes.

Les mesures de RMN 2D ^{31}P - ^{31}P citées plus haut pourraient également permettre de trancher sur l'identification de ces pics. On pourrait aussi envisager de réaliser un spectre RMN MAS de ^{31}P d'un échantillon de $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{(2-x)}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$ ne contenant que la phase α pure afin de pouvoir en déduire par soustraction avec le spectre de Li100, le spectre RMN de ^{31}P de la phase β lithiée et de confirmer l'attribution des raies à cette phase.

Pour Mg25 les deux pics mentionnés pourraient être également présents en plus faible proportion et tous deux noyés sous les pics les plus intenses (*Figure 38.a*). Nous les avons donc également ajoutés au modèle de simulation.

Commentaires sur les largeurs de raies

Comme déjà mentionné plus haut, on observe une évolution de la largeur des raies d'un échantillon à l'autre, qui ne va pas de pair avec l'évolution de la composition en Li et Mg. La question est donc de savoir si cela pourrait dépendre de la composition respective des phases en Li et Mg, et nous donner des indications sur la cohabitation possible de ces deux ions dans les phases ou pas.

Tout d'abord, nous avons déjà expliqué plus haut la grande largeur de la raie du spectre de **Li100** (*Figure 36*) par la présence du dopant Y qui provoque un dédoublement de la raie du phosphore de la phase α . Cela produit trois raies pour chacune des combinaisons du phosphore en fonction de la présence de dopant Y ou pas à son voisinage ($\text{P}(\text{OZr})_4$, $\text{P}(\text{OZr})_3(\text{OY})$, $\text{P}(\text{OZr})_2(\text{OY})_2$).

A l'inverse, pour ce qui est de l'échantillon **Mg100** (*Figure 39*), on note que les raies du spectre sont très fines. Cela pourrait traduire une bien moindre insertion du dopant Y dans les phases Nasicon de cet échantillon.

En ce qui concerne les échantillons mixtes Li/Mg, on observe que les pics compris entre -17 et -34 ppm sont plus larges que dans le cas où le Mg est majoritaire, à savoir pour **Mg50** et **Mg75** (*Figure 40*). On peut proposer trois hypothèses à cela :

- 1/ Cela résulte du dopage en Y, qui dédouble les pics comme dans le cas de **Li100**.
- 2/ Il y a une cohabitation des ions Li^+ et Mg^{2+} dans les phases Nasicon formées, ce qui engendre une multitude d'environnements pour les atomes de phosphore et donc une distribution des déplacements chimiques dans le spectre, d'où l'élargissement des raies. Ainsi on peut supposer que des phases mixtes Li/Mg sont formées dans le cas de **Mg50** et **Mg75**, mais pas dans le cas de **Mg25** et **Mg33** (à vérifier).
- 3/ Le très grand nombre de raies provoque un chevauchement des raies du fait des nombreuses phases présentes dans les échantillons. La simulation des spectres à la suite de l'identification des différentes raies décrite plus haut, a en effet permis de confirmer qu'il y a plus de pics que ceux qui sont bien visibles.

En comparant sur les spectres déconvolués les largeurs de raies correspondant à chacune des phases, on observe que :

- Les raies de la phase β -Mg sont environ deux fois plus fines dans l'échantillon **Mg100** que dans les échantillons **Mg50** et **Mg75**. Cela pourrait signifier que cette phase contient un peu de lithium ou bien de l'Y dans le cas de **Mg50** et **Mg75**, contrairement à **Mg100**.
- La largeur des raies de la phase β' -Mg semble diminuer avec la composition globale en Mg dans l'échantillon. Cela pourrait indiquer que cette phase contient en effet une faible proportion de Li, qui diminue donc en passant des échantillons **Mg25** à **Mg100**. Cette hypothèse est en accord avec l'évolution des pics de diffraction entre 20° et 20.3° décrites plus haut : les deux pics de la phase β' observés à 20.04° et 20.2° dans le diffractogramme de **Mg25** se rapprochent avec l'augmentation de la composition globale en magnésium dans les échantillons, et finissent par ne former qu'un seul pic à 20.1° dans le diffractogramme de **Mg100**, ce qui confirme ici l'augmentation de la concentration en magnésium dans cette phase (ICSD #250452) (cf. II.2.2).
- Quant à la largeur de raie de la phase β' -Li, elle est fine et quasiment identique pour les échantillons **Mg25**, **Mg33** et **Mg50**, ce qui pourrait indiquer qu'elle ne contient quasiment que des atomes de lithium et non un mélange Li/Mg - quelle que soit la teneur globale en magnésium-, et également qu'elle n'est pas dopée en Y. Pour **Mg75**, elle est peut-être un peu plus large mais cela est difficile à confirmer car le pic y est bien moins intense.
- Pour ce qui est des raies de la phase α' -Li elles présentent des largeurs équivalentes dans les deux échantillons **Mg25** et **Mg33** (*Figure 38*) et sont assez fines, ce qui conduit aux mêmes conclusions que pour la phase β' -Li.

En conclusion, c'est surtout la multitude de raies qui entraîne les largeurs de raies observées, mais dans les faits les pics individuels sont plutôt fins. Il semblerait donc que l'yttrium ne se soit pas très bien inséré dans les phases Nasicon formées d'une part, et d'autre part que l'on n'ait pas réussi à former des phases mixtes homogènes contenant à la fois du lithium et du magnésium, mais plutôt que chacun des deux ions tend à former des phases propres. La cohabitation des ions Li^+ et Mg^{2+} ne serait donc pas très favorable, probablement du fait des répulsions coulombiennes engendrées entre ces deux ions. Des calculs ab initio pourraient peut-être permettre de vérifier cela. Néanmoins dans les phases β' -Mg et β -Mg nous avons observé une évolution de la largeur de raie avec la composition,

ce qui pourrait signifier que l'on est parvenu à insérer des petites quantités de lithium (ou d'yttrium) dans ces phases.

Des mesures par diffraction neutronique permettraient peut-être de déterminer la présence simultanée ou non de Li et de Mg dans chacune des phases du fait des différentes densités nucléaires de ^7Li et ^{25}Mg . Des échantillons enrichis en ^7Li ont été préparés à cette fin mais malheureusement les expériences ont été reportées en raison de problèmes de disponibilité effective des neutrons. Les affinements sont en cours au moment de la rédaction.

Récapitulatif de l'identification des raies des composés Mg25, Mg33, Mg50, Mg75 et Mg100

Pour résumer, notons tout d'abord qu'un grand nombre de pics a dû être utilisé dans les modèles pour déconvoluer les spectres dans leur globalité en raison du mélange de plusieurs phases.

Nous avons pu identifier sur les spectres RMN de ^{31}P les raies correspondant aux atomes de phosphore des différentes phases de Nasicon, à composition majoritaire en lithium ou magnésium :

- D'après les spectres issus de la littérature :
 - Phase α de lithium ($\text{Li}_{(1+x)}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$) : pic principal à **-24 ppm**, et pics secondaires dus à la présence du dopant Y vers **-19** et **-16.5 ppm** ;
 - Phase α' de lithium ($\text{Li}_{(1+x)}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$) : 3 pics à **-24 ppm**, **-23.5** et **-22.5 ppm** ;
 - Phase β' de lithium ($\text{Li}_{(1+x)}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$) : 3 pics vers **-20**, **-26.5** et **-27.5 ppm** ;
- Déduts de nos spectres expérimentaux :
 - Phase β' de magnésium ($\text{Mg}_{(0.5+x/2)}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$) : 3 pics vers **-18.5**, **-29.8** et **-30.2 ppm** ;
 - Phase β de magnésium ($\text{Mg}_{(0.5+x/2)}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$) : 2 pics vers **-23.6** et **-26.3 ppm** ;
 - Phase β de lithium ($\text{Li}_{(1+x)}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$) : identification à confirmer mais probablement un pic vers **-25.5 ppm** et un autre à vérifier par des mesures 2D complémentaires.

Proportion des phases Nasicon déduites des spectres RMN de ^{31}P

Le **Tableau 9** ci-dessous regroupe les proportions des différentes phases Nasicon déduites des spectres RMN ^{31}P pour les échantillons mixtes Li/Mg et Mg100. Nous n'avons pas pu déduire la proportion de phase α et β pour l'échantillon Li100 par l'analyse de son spectre RMN de ^{31}P , c'est pourquoi nous ne l'avons pas inclus dans le tableau.

	β -Mg	β -Li	β' -Mg	β' -Li	α' -Li
Mg100	59	0	41	0	0
Mg75	51	0	31	18	0
Mg50	29	0	16	55	0
Mg33	0	19	7	53	22
Mg25	0	11	4	52	34

Tableau 9 : Proportion des phases déduites des spectres RMN MAS de ^{31}P .

Insertion de Y dans la phase Nasicon

A partir de l'aire du pic correspondant à l'impureté YPO_4 et de l'aire des pics correspondant aux phases Nasicon, nous avons fait le calcul de la proportion des Y insérés dans les phases Nasicon et des Y qui ont formé l'impureté YPO_4 d'après la formule :

$$\%Y \text{ dans Nasicon} = \frac{A_{Nasicon} \times \frac{v(Y)}{v(P)} \Big|_{Nasicon}}{A_{Nasicon} \times \frac{v(Y)}{v(P)} \Big|_{Nasicon} + A_{YPO_4} \times \frac{v(Y)}{v(P)} \Big|_{YPO_4}}$$

Avec

$A_{Nasicon}$, A_{YPO_4} les aires des pics du spectre RMN correspondant respectivement aux atomes de phosphore dans les phases Nasicon et aux atomes de phosphore dans l'impureté YPO_4 .

Et

$\frac{v(Y)}{v(P)} \Big|_{Nasicon}$, $\frac{v(Y)}{v(P)} \Big|_{YPO_4}$ les rapports des coefficients stœchiométriques Y et P dans les phases Nasicon et l'impureté YPO_4 , soit 0,05 (pour $Li_{1.15-x}Mg_xZr_{1.85}Y_{0.15}(PO_4)_3$) et 1.

On constate (**Tableau 10**) qu'il y a une excellente insertion d'Y pour la composition Li100 puisqu'on n'observe pas l'impureté YPO_4 . Pour les compositions intermédiaires, le taux d'insertion augmente avec le rapport Mg/Li, et chute à nouveau pour Mg100.

	%Y dans Nasicon	%Y dans YPO_4
Mg100	36.7	63.3
Mg75	74.1	25.9
Mg50	69.1	30.9
Mg33	54.5	45.5
Mg25	53.5	46.5
Li100	100	0

Tableau 10 : Proportions de Y dans les Nasicon et dans YPO_4 calculées à partir de l'aire des pics sur les spectres RMN ^{31}P MAS des échantillons.

On peut en conclure que dans le cas d'une composition « mixte » Li/Mg ou alors « pur » Mg la limite de solubilité de Y dans la structure Nasicon est plus faible que dans le cas d'un composé « pur » Li et le dopage obtenu est en réalité plus faible que celui visé: (Y :Zr)=(0.09 :1.91) en moyenne.

Insertion de Mg dans les Nasicon

On peut remarquer que les pics correspondant à l'impureté $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (-13.4 ppm) (ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (~0 ppm) dans le cas de Mg25) sont présents sur les cinq spectres RMN MAS de ^{31}P des échantillons de composition en Mg supérieure à 25% (Mg25, Mg33, Mg50, Mg75 et Mg100), ce qui traduit une insertion partielle du Mg dans les phases Nasicon.

On utilise le même raisonnement que celui employé pour mesurer l'insertion d'Y :

$$\% \text{Mg dans Nasicon} = \frac{A_{\text{Nasicon}} \times \frac{v(\text{YMg})}{v(\text{P})} \Big|_{\text{Nasicon}}}{A_{\text{Nasicon}} \times \frac{v(\text{Mg})}{v(\text{P})} \Big|_{\text{Nasicon}} + A_{\text{Impureté}} \times \frac{v(\text{Mg})}{v(\text{P})} \Big|_{\text{Impureté}}}$$

Avec

A_{Nasicon} , $A_{\text{Impureté}}$ les aires des pics du spectre RMN correspondant respectivement aux atomes de phosphore dans les phases Nasicon et aux atomes de phosphore dans l'impureté.

Et

$\frac{v(\text{Y})}{v(\text{P})} \Big|_{\text{Nasicon}}$, $\frac{v(\text{Y})}{v(\text{P})} \Big|_{\text{Impureté}}$ les rapports des coefficients stœchiométriques Y et P dans les phases Nasicon et l'impureté, soit x/3 (pour $\text{Li}_{1.15-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$) et 1 ou 1,5 (pour l'impureté $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$).

Les résultats des calculs sont présentés dans la **Figure 41** ci-dessous.

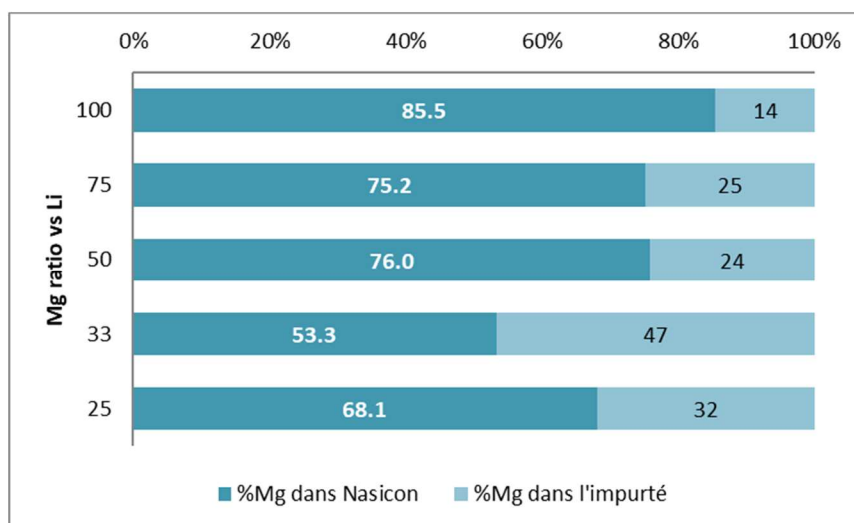


Figure 41 : Proportions de Mg dans les Nasicon et dans $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) calculées à partir de l'aire des pics sur les spectres RMN ^{31}P MAS des échantillons.

On remarque globalement que la présence simultanée de Li et Mg ne favorise pas l'insertion de ce dernier dans la structure Nasicon, et que plus la proportion de Li est élevée, et moins le Mg réussit à s'insérer (**Figure 41**). On peut donc s'interroger sur la cohabitation de Li et Mg, et par conséquent la faisabilité de synthétiser des Nasicon mixtes Li-Mg. Des calculs ab-initio pourraient permettre d'élucider cette question.

Par suite de ces calculs, on peut donc réécrire les formules stœchiométriques globales des différents échantillons comme proposés dans le **Tableau 11**.

Echantillon	%Li / %Mg	Formule stœchiométrique théorique	Formule stœchiométrique recalculée
Li100	100 / 0	$\text{Li}_{1.15}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.15}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$
Mg25	75 / 25	$\text{Li}_{0.69}\text{Mg}_{0.23}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.79}\text{Mg}_{0.15}\text{Zr}_{1.92}\text{Y}_{0.08}(\text{PO}_4)_3$
Mg33	67 / 33	$\text{Li}_{0.575}\text{Mg}_{0.2875}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.80}\text{Mg}_{0.14}\text{Zr}_{1.92}\text{Y}_{0.08}(\text{PO}_4)_3$
Mg50	50 / 50	$\text{Li}_{0.383}\text{Mg}_{0.383}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Zr}_{1.90}\text{Y}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$
Mg75	25 / 75	$\text{Li}_{0.164}\text{Mg}_{0.493}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.40}\text{Mg}_{0.36}\text{Zr}_{1.89}\text{Y}_{0.11}(\text{PO}_4)_3$
Mg100	0 / 100	$\text{Mg}_{0.575}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Mg}_{0.53}\text{Zr}_{1.94}\text{Y}_{0.06}(\text{PO}_4)_3$

Tableau 11 : Formules stœchiométriques théoriques et recalculées.

III.3.2. RMN MAS de ^6Li

Afin d'identifier les phases dans lesquelles le lithium s'est inséré, nous avons réalisé des expériences de RMN de ^6Li pour tous les échantillons. Les spectres obtenus sont représentés à la **Figure 42** ci-dessous.

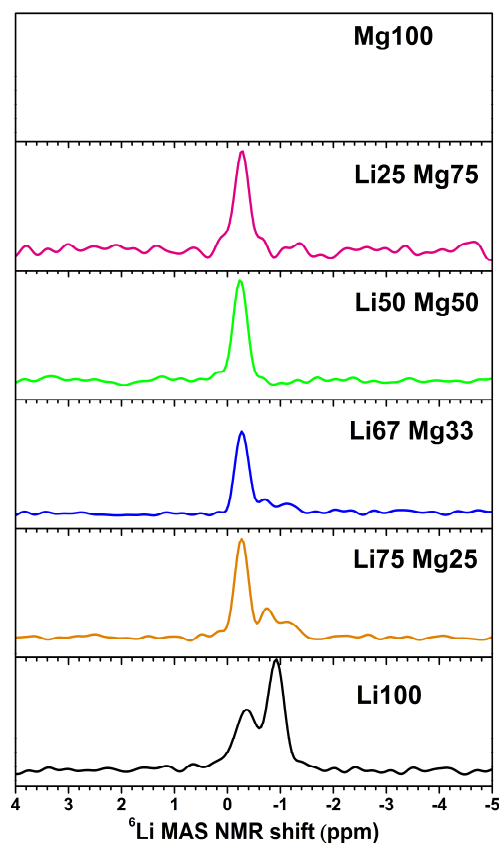


Figure 42 : Spectres RMN MAS de ^6Li des échantillons.

Li100

Dans la phase α le lithium occupe partiellement 2 positions donc on s'attend à retrouver 2 pics sur le spectre. Belam et al. [9] ont montré par des calculs DFT que les deux sites occupés par les atomes de lithium du composé $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (R-3c) présentent des déplacements chimiques isotropiques

presque identiques et qu'on n'observe donc sur le spectre qu'une seule raie. En revanche Maldonado-Manoso et al [10] ont simulé leurs spectres par deux composantes qu'ils attribuent aux deux positions du lithium dans la phase α de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Vinod et al [11] évoquent également une coalescence des deux pics correspondant aux deux positions dans la phase α de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Quant à Sudreau et al [1] ils n'observent qu'un seul pic sur le spectre ^7Li MAS de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Dans notre cas, on observe deux pics sur le spectre de Li100. En ajustant le spectre ^6Li de Li100 avec deux pics (**Figure 43.a**) on obtient en proportion 71% des atomes de lithium dans le pic à -0.9 ppm et 29% dans le pic à -0.3 ppm.

Cependant dans cet échantillon on sait qu'il y a aussi une proportion minoritaire de phases β et α' d'après les diffractogrammes. Dans les phases β et α' le lithium occupe également 2 positions, mais il est possible que les deux positions dans chacune des phases donnent des pics avec des déplacements chimiques très proches et qu'en conséquence on ne puisse pas les distinguer. Dans ce cas on devrait trouver 3 raies sur le spectre de Li100, une pour chacune des phases α , β et α' . Il s'avère qu'il est possible d'ajuster le spectre avec trois pics, comme illustré à la **Figure 43.b** avec les proportions suivantes : 70% (-0.93 ppm), 22% (-0.34 ppm) et 8% (-0.38 ppm). Ces valeurs sont cohérentes avec les proportions des phases trouvées avec la diffraction : 70.2% de phase α , 28.5% de phase β et 1.3% de phase α' , donc cette identification des pics semble réaliste.

Sur les spectres de Mg50 et Mg75 (**Figure 45**) – échantillons qui ne contiennent pas de phase α et α' d'après la diffraction-, on remarque que le pic à -0.93 ppm est absent. On en déduit que ce pic à -0.93 ppm correspond bien aux atomes de lithium de la phase α .

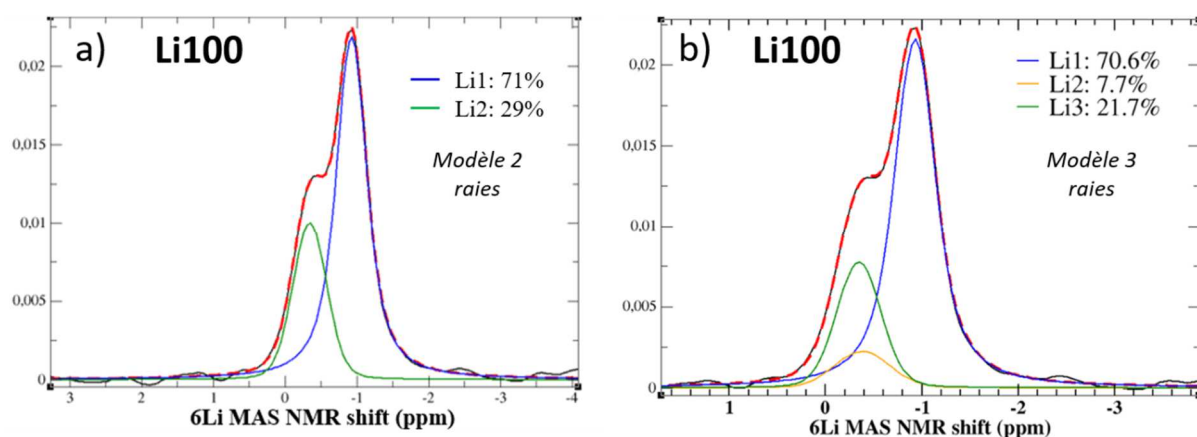


Figure 43 : Spectre de RMN MAS de ^6Li de l'échantillon Li100, et les deux déconvolutions de pics testées (a) modèle avec 2 pics et (b) modèle avec 3 pics.

Mg25 et Mg33

Les spectres RMN ^6Li de Mg25 et Mg33 présentent 3 pics aux mêmes déplacements chimiques (**Figure 42**). La déconvolution de ces pics donne les proportions suivantes pour le spectre ^6Li de Mg25 (**Figure 44**): 71% (-0.26 ppm), 19% (-0.77 ppm) et 10% (-1.18 ppm). En faisant l'hypothèse comme précédemment que les différentes positions du lithium dans les phases donnent des pics superposés sur le spectre RMN car les environnements sont similaires, on peut supposer que chacun de ces pics correspond à l'une des phases identifiées sur le diffractogramme. En effet d'après la diffraction on trouve pour l'échantillon Mg25, 71% de phase β , 17% de phase α' et 12% de phase α , ce qui est

cohérent avec les proportions entre les aires des pics citées ci-dessus. Ainsi on peut estimer que le pic à -1.18 ppm correspond aux atomes de lithium de la phase α , le pic à -0.77 ppm correspond à ceux de la phase α' et le pic à -0.26 ppm correspond à la phase β et/ou β' .

En outre, d'après la diffraction, la proportion de la phase α' est plus faible dans l'échantillon Mg33 que dans l'échantillon Mg25. Or on remarque que le pic à -0.77 ppm est moins intense pour Mg33 que pour Mg25. On observe également une diminution de l'intensité de ce pic lorsque l'on compare les spectres de Mg25 et la pastille SPS de Mg25, corrélée à une diminution de la proportion de la phase α' dans la pastille SPS comparée à la poudre pour cet échantillon d'après les diffractogrammes (cf partie IV). Tout cela nous amène à conclure que le pic à -0.77 ppm correspond bien aux atomes de lithium de la phase α' .

Quant au pic à -0.26 ppm, il apparaît également sur les spectres de Mg50 et Mg75 (*Figure 45*), qui ne contiennent que les formes Nasicon β et β' d'après les diffractogrammes ; on en conclut que ce pic correspond bien à ces deux phases (plus d'explications ci-dessous).

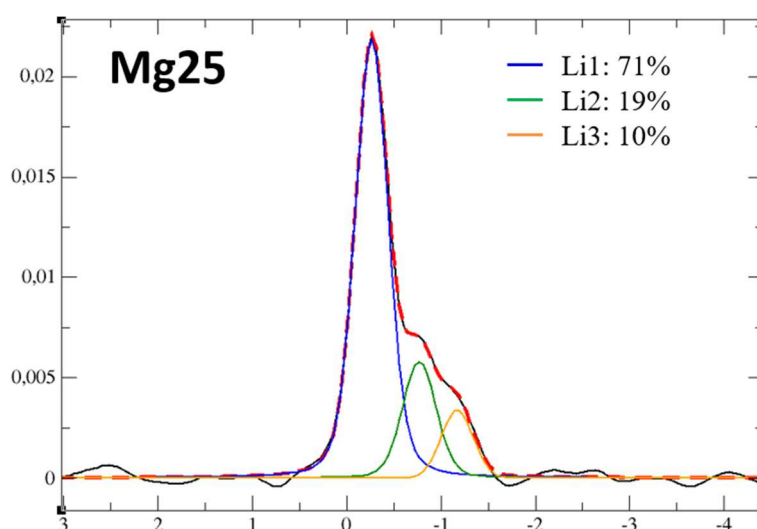


Figure 44 : Spectre expérimental et déconvolution des raies du spectre RMN MAS de ^6Li de Mg25.

Mg50 et Mg75

On observe un seul pic pour Mg50 (-0.23 ppm) et Mg75 (-0.27 ppm), comme illustré à la *Figure 45*. Sachant que les phases Nasicon formées dans ces échantillons sont les phases β et β' d'après les diffractogrammes, on peut émettre deux hypothèses :

- les pics des atomes de lithium appartenant à la phase β et à la phase β' sont superposés, ce qui est possible puisque les deux phases ne diffèrent que par une légère distorsion donc les déplacements chimiques des pics des deux phases sont sûrement très proches.
- l'une des deux phases β ou β' ne contient pas de lithium mais seulement du magnésium. Dans ce cas le pic observé correspond à la phase qui contient bien du lithium. A noter que cette hypothèse n'exclut pas le fait que la phase qui contient du lithium contienne également du magnésium, mais autorise en revanche à affirmer qu'il y a bien une des phases qui ne contient que du magnésium.

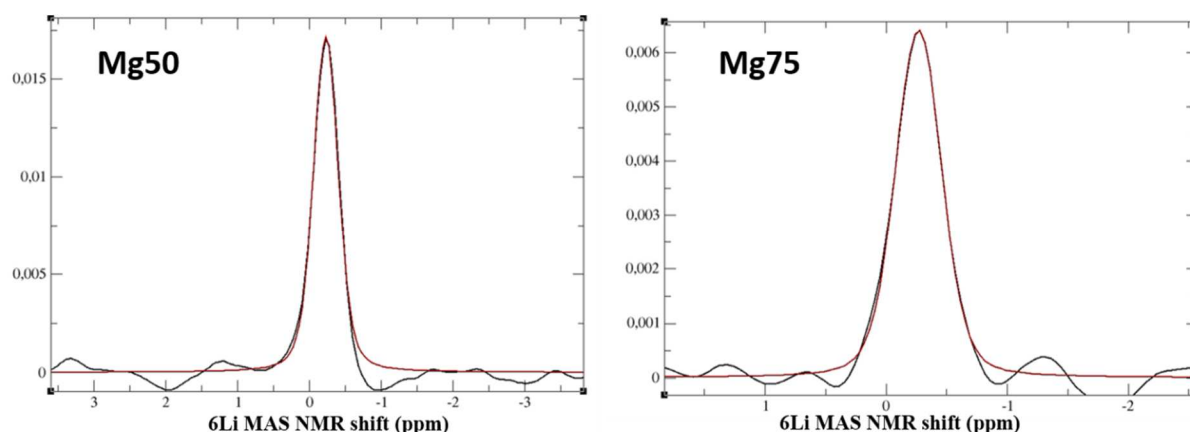


Figure 45 : Spectre de RMN MAS de ^6Li des échantillons M50 et Mg75.

III.3.3. RMN MAS de ^7Li

Bien que la résolution des spectres RMN de ^7Li soit moins bonne que celle des spectres de ^6Li , l'intérêt de comparer ces spectres est que les noyaux de ^7Li possèdent un moment quadropolaire plus élevé que les noyaux de ^6Li et sont donc plus sensibles aux interactions quadripolaires entre les spins et les gradients de champs électriques. Ainsi la variation de composition en Li^+ et Mg^{2+} d'une phase pourrait influencer la forme de raie du spectre de ^7Li , et notamment le profil des raies satellites, puisque ces deux ions présentent des charges différentes ce qui modifie la répartition des charges dans le composé. Les spectres des différentes compositions sont présentés à la Figure 46 ci-dessous.

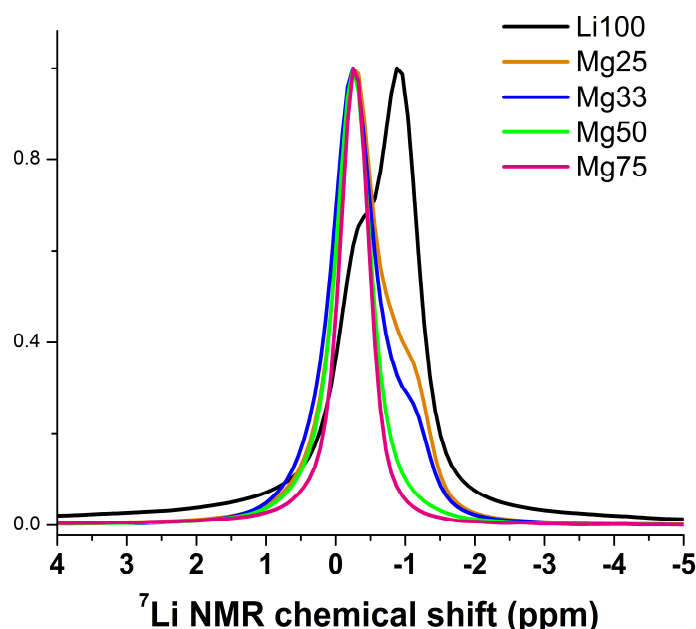


Figure 46 : Raie centrale du spectre de RMN MAS de ^7Li des échantillons.

Si l'on compare les échantillons mixtes Li/Mg (Figure 46), on observe que la largeur de la raie centrale diminue légèrement avec la composition globale en Mg. En ajustant les spectres de ^7Li à

partir du modèle déterminé pour les spectres mieux résolus de ^6Li on doit pouvoir évaluer la valeur de la constante quadripolaire C_q pour chaque échantillon. Or celle-ci dépend des gradients de champ électrique dans le voisinage du noyau, qui devrait être modifié en fonction de la présence de Mg^{2+} ou non. Cela nous permettra donc d'avoir une information qualitative supplémentaire sur l'insertion du magnésium dans les phases formées.

On peut également comparer le profil des bandes satellites et des bandes de rotation (*Figure 47*) qui est plus sensible à l'interaction quadripolaire que la raie centrale. Si l'on compare les quatre échantillons mixtes, Mg25, Mg33, Mg50 et Mg75, on remarque que l'intensité des raies satellites augmente entre Mg25 et Mg33, puis décroît de Mg33 à Mg75. Elle est donc maximale pour l'échantillon Mg33. Or la moitié des charges dans cet échantillon sont portées à 67% par les cations Li^+ et l'autre moitié à 33% par les cations Mg^{2+} . De même, les raies satellites de Mg75 sont moins élevées que celle de Mg25 ; or dans cet échantillon, 86% des charges sont portées par 75% des cations Mg^{2+} qui sont les cations les plus nombreux, tandis que dans Mg25, les Mg^{2+} ne représentent que 25% des cations mais portent déjà 40% des charges positives totales donc les gradients de champ électrique sont sûrement plus élevés dans Mg25 comparé à Mg75, ce qui pourrait expliquer les différences d'intensité des bandes satellites.

Cependant, il faudra refaire cette analyse une fois que la composition en Li et Mg de chaque phase dans chaque échantillon sera connue (mesures par diffraction neutronique).

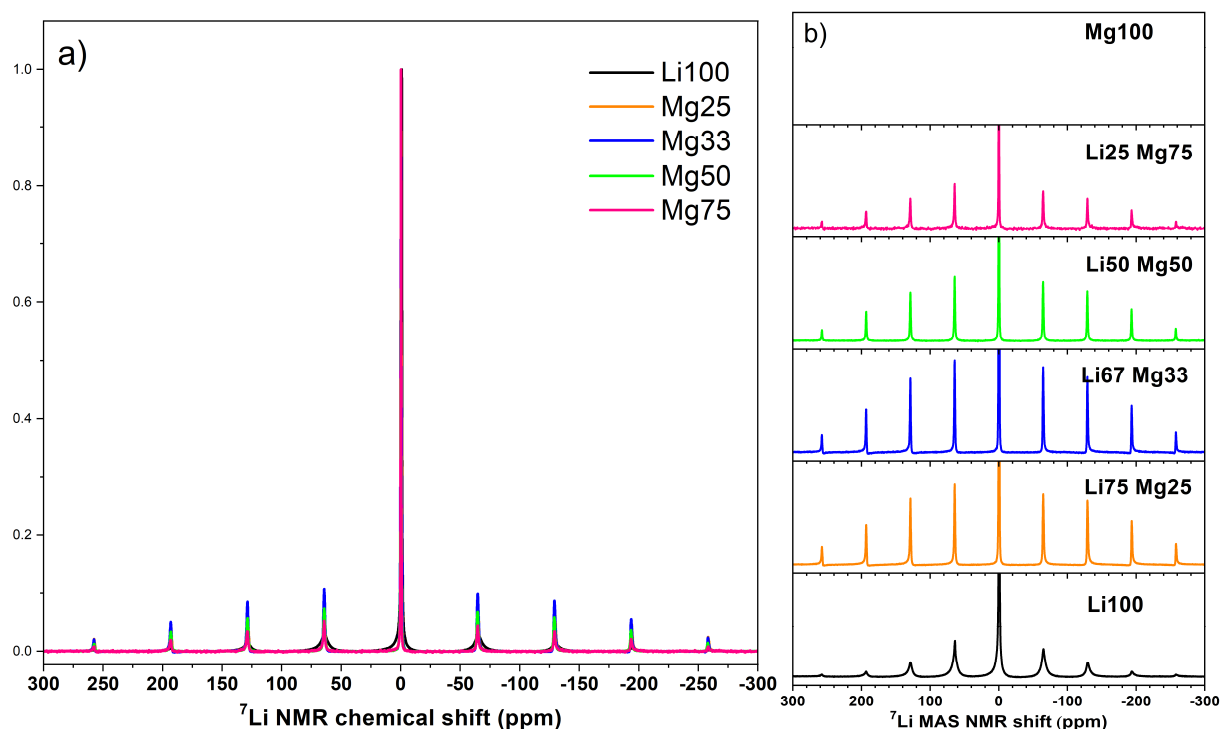


Figure 47 : Spectre normalisés de RMN MAS de ^7Li des échantillons a) vision d'ensemble des spectres superposés b) zoom sur les raies satellites et les bandes de rotation.

III.4. Conclusions : Comparaison structurale des échantillons

■ *Phases formées en fonction de la composition en Li et Mg des échantillons*

- La phase α ne se forme majoritairement que dans le cas d'un Nasicon ne contenant que Li.
 - Dans les composés contenant du Mg, la phase α n'est pas formée (ou en très faible proportion), et ce sont majoritairement les phases β' et β qui se forment, ainsi que la phase α' (dans une proportion plus faible).
 - La plupart des phases formées ne contiennent pas un mélange de lithium et de magnésium mais l'un des deux cations.
 - Dans les composés avec Li majoritaire, le lithium est présent majoritairement dans les phases α' et β' (et β ?) lithiées et le magnésium est (probablement exclusivement) dans une phase β' magnésiée.
 - Dans les composés avec Mg majoritaire, le lithium forme une phase β' lithiée et le magnésium forme des phases β' et β magnésiées. En revanche dans les composés avec Mg majoritaire il est plus probable que dans les phases β' et β magnésiées il y ait une faible proportion de lithium qui soit également présente, et ce en raison de l'élargissement des raies observées. Cela devra être vérifié avec les résultats des mesures de diffraction neutronique. Aussi, au regard des analyses par diffraction de rayons X et les spectrométries RMN³¹P, ⁶Li et ⁷Li que nous avons mené, **nous concluons que la formation de phases mixtes Li/Mg de Nasicon n'a pas été obtenue.**
 - Le croisement des données de RMN MAS et de DRX a permis d'identifier les raies des spectres RMN MAS de ³¹P correspondant aux atomes de phosphores des différents polymorphes de Nasicon et même d'identifier les spectres RMN de phases qui n'étaient pas référencés à notre connaissance, à savoir les spectres RMN ³¹P de la phase β du composé au lithium **LiZr₂(PO₄)₃** et des phases β' et β du composé au magnésium **Mg_{0.5}Zr₂(PO₄)₃**.
- #### ■ *Dopage en yttrium dans les Nasicon mixtes Li/Mg*
- Il a été montré par Li et al. et Xu et al. que le dopage en yttrium stabilise la phase α à température ambiante de LiZr₂(PO₄)₃ [12], [13]. Nos expériences montrent que **la présence de Mg limite la solubilité de Y** dans la structure Nasicon. Il se pourrait donc que cette moindre insertion d'yttrium dans la structure des composés contenant du Mg **limite la formation de la phase α à température ambiante** pour ces composés.
- #### ■ *Insertion du magnésium dans les Nasicon mixtes Li/Mg*
- La présence de Li dans la structure Nasicon semble gêner l'insertion de Mg car la proportion de Mg insérés diminue avec la quantité de Li. On note d'ailleurs la formation d'impuretés magnésiées. Nous avons fait l'hypothèse que **la cohabitation de ces deux ions dans la structure Nasicon est empêchée**. Des calculs ab initio pourraient permettre de vérifier cela.

Dans la partie qui suit, nous avons étudié comment le frittage SPS réalisé sur les poudres mentionnées ici a modifié structurellement les échantillons. Les propriétés de conduction ionique de ces pastilles sont ensuite présentées et analysées dans la partie V, au regard des structures identifiées auparavant.

Références

- [1] F. Sudreau, D. Petit, and J. P. Boilot, "Dimorphism, phase transitions, and transport properties in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$," *J. Solid State Chem.*, vol. 83, no. 1, pp. 78–90, Nov. 1989.
- [2] K. Arbi, M. Ayadi-Trabelsi, and J. Sanz, "Li mobility in triclinic and rhombohedral phases of the Nasicon-type compound $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ as deduced from NMR spectroscopy," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 2985–2990, 2002.
- [3] K. Arbi, M. Tabellout, and J. Sanz, "NMR and electric impedance study of lithium mobility in fast ion conductors $\text{LiTi}_2 - x\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 40, pp. 1613–1619, Jan. 2010.
- [4] E. R. Losilla *et al.*, "Sodium mobility in the NASICON series $\text{Na}(1+x)\text{Zr}(2-x)\text{In}(x)(\text{PO}_4)_3$," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 2134–2142, 2000.
- [5] K. Arbi, J. M. Rojo, and J. Sanz, "Lithium mobility in titanium based Nasicon $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ and $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ materials followed by NMR and impedance spectroscopy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4215–4218, 2007.
- [6] M. Sadiq, M. Abdennouri, N. Barka, M. Baalala, C. Lamonier, and M. Bensitel, "Influence of the Crystal Phase of Magnesium Phosphates Catalysts on the Skeletal Isomerization of 3,3-dimethylbut-1-ene," *Can. Chem. Trans.*, vol. 3, no. 2, pp. 225–233, 2015.
- [7] S. Maron, N. Ollier, T. Gacoin, and G. Dantelle, "Determination of paramagnetic concentrations inside a diamagnetic matrix using solid-state NMR," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 19, pp. 12175–12184, 2017.
- [8] I. J. King, R. K. Harris, J. S. O. Evans, F. Fayon, and D. Massiot, "A space group assignment of ZrP_2O_7 obtained by ^{31}P solid state NMR," *Chem. Commun.*, no. 18, pp. 1766–1767, 2001.
- [9] W. Belam, "Sol-gel chemistry synthesis and DTA-TGA, XRPD, SIC and ^7Li , ^{31}P , ^{29}Si MAS-NMR studies on the Li-NASICON $\text{Li}_3\text{Zr}_2 - y\text{Si}_2 - 4y\text{P}_1 + 4y\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) system," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 267–273, 2013.
- [10] P. Maldonado-Manso, M. C. Martín-Sedeño, S. Bruque, J. Sanz, and E. R. Losilla, "Unexpected cationic distribution in tetrahedral/octahedral sites in nominal $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON series," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 1–2, pp. 43–52, 2007.
- [11] C. Vinod Chandran, S. Pristat, E. Witt, F. Tietz, and P. Heitjans, "Solid-State NMR Investigations on the Structure and Dynamics of the Ionic Conductor $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 16, pp. 8436–8442, 2016.
- [12] H. Xu, S. Wang, H. Wilson, F. Zhao, and A. Manthiram, "Y-Doped NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 17, pp. 7206–7212, 2017.
- [13] Y. Li, M. Liu, K. Liu, and C. A. Wang, "High Li^+ conduction in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ at room temperature," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 50–53, 2013.

IV. Impact du frittage par SPS sur les structures Nasicon

Les mesures de conductivité ionique présentées dans la partie V sont réalisées sur des pastilles frittées par SPS obtenues à partir des poudres dont la caractérisation structurale a été étudiée dans la partie III. Afin de pouvoir interpréter correctement les mesures d'impédance, il est important de vérifier si le traitement SPS a provoqué des modifications structurales dans les échantillons, comme cela a été observé précédemment au chapitre 2 dans l'étude sur les grenats. Nous avons donc réalisé la caractérisation structurale des pastilles SPS par diffraction de rayons X et RMN MAS et avons comparé les résultats à ceux obtenus pour les poudres initiales.

IV.1. Comparaison des poudres et des pastilles SPS par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes réalisés sur les pastilles SPS sont présentés à la [Figure 48](#) et superposés à ceux des poudres mères pour chaque composition.

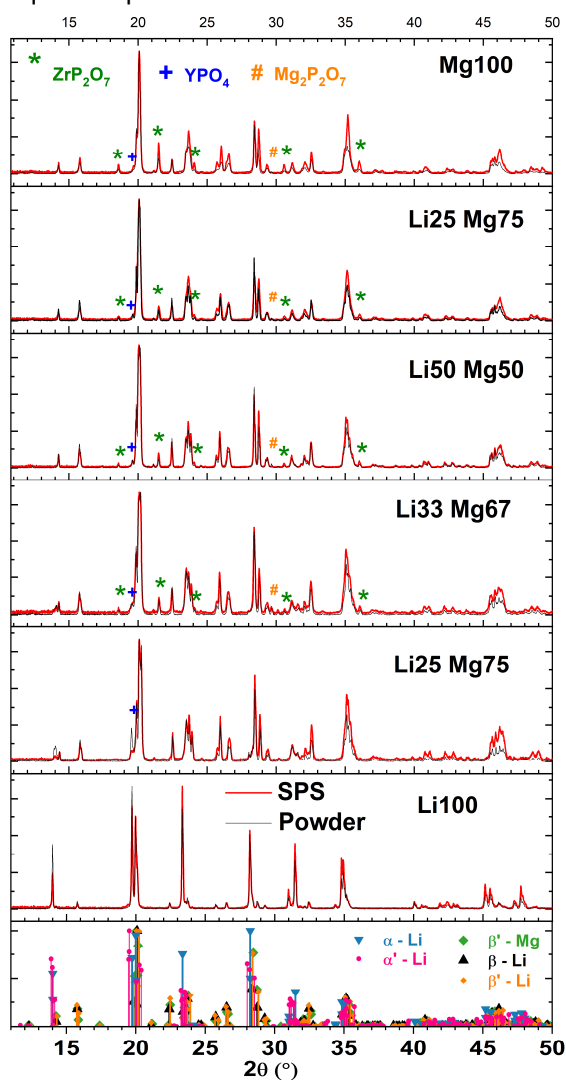


Figure 48 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS (rouge) et des poudres mères (noir) pour les différents échantillons.

On retrouve les mêmes pics pour les pastilles SPS que pour les poudres mères, cependant on observe que les intensités des pics ne sont pas identiques. Cela signifie :

- que la proportion des phases a changé après le traitement par SPS,
- et éventuellement que la composition en Li et Mg a évolué.

IV.1.1. Li100

Dans l'échantillon Li100, la proportion de phase α a augmenté après SPS (de 70.3% à 77.3% d'après les affinements Rietveld) comme le montre l'évolution du pic à 23.4° , et il en est de même pour la phase α' (19.5°) comme indiqué sur la **Figure 49**. En compensation la proportion de phase β a diminué (de 28.5% à 21.1% d'après les affinements Rietveld), on peut en déduire que le traitement SPS à 1000°C induit une transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Le résultat des affinements Rietveld sont présentés dans le **Tableau 12**.

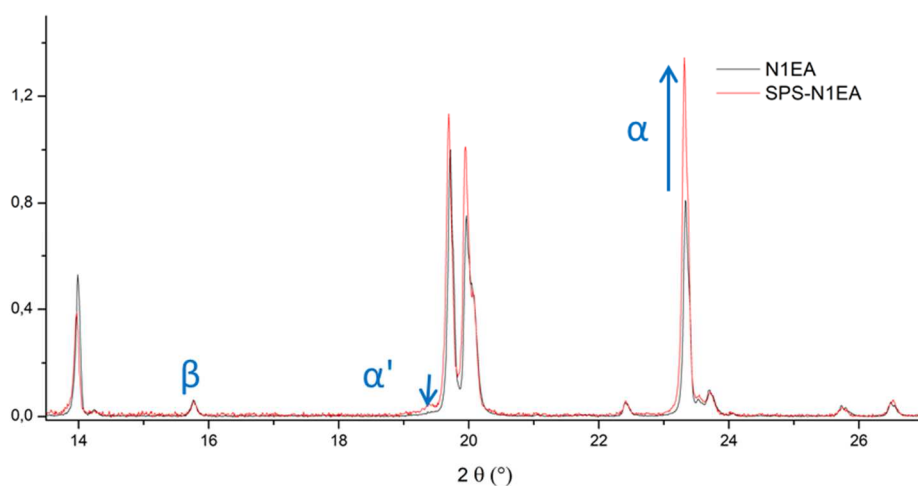


Figure 49 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS et des poudres mères de l'échantillon Li100, normalisés par rapport au pic de β noté.

Un test de frittage SPS à 1100°C de Li100 a été réalisé et les diffractogrammes comparatifs $1000^\circ\text{C}/1100^\circ\text{C}$ (**Figure 50**) montrent que la proportion de phase α augmente avec la température de frittage.

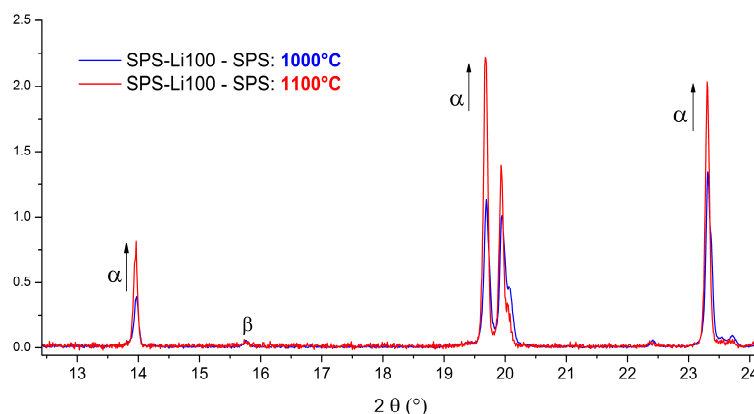


Figure 50 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS de l'échantillon Li100, frittées à 1000°C et 1100°C , normalisés par rapport au pic de β à 15.7° .

Tableau 12 : Affinements Rietveld du diffractogramme ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) de la pastille SPS de l'échantillon Li100.

Phase α						
Crystal data						
Formula sum	$\text{Li}_{1.15} \text{O}_{12} \text{P}_3 \text{Y}_{0.15} \text{Zr}_{1.85}$					
Crystal system	trigonal					
Space group	$R\bar{3}c$ (no. 167)					
Unit cell dimensions	$a = 8.8821 \text{ \AA}$ $c = 22.1757 \text{ \AA}$					
Cell volume	1515.09 \AA^3					
Z	6					
Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in \AA^2)						
Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Zr1	12c	0.925*	0	0	0.14261	
Y1	12c	0.075*	0	0	0.14261	
P1	18e		0.29083	0	1/4	0.0339
O1	36f		0.18757	-0.01489	0.19394	0.0494
O2	36f		0.19923	0.17424	0.08121	0.0494
Li1	6a		0	0	1/4	0.0500
Li2	36f	0.013*	0.09426	0.07696	-0.02152	0.0500*
Li3	36f	0.013*	0.07166	0.26724	0.03129	0.0500*
* <i>fixé</i>						
Anisotropic displacement parameters (in \AA^2)						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zr1	0.03235	0.03235	0.03695	0.01617	0.00000	0.00000
Y1	0.03235	0.03235	0.03695	0.01617	0.00000	0.00000

Phase β						
Crystal data						
Formula sum	$\text{Li}_{1.15} \text{O}_{12} \text{P}_3 \text{Y}_{0.15} \text{Zr}_{1.85}$					
Crystal system	orthorhombic					
Space group	$Pbn\bar{a}$ (no. 60)					
Unit cell dimensions	$a = 8.8313 \text{ \AA}$ $b = 8.9467 \text{ \AA}$ $c = 12.4050 \text{ \AA}$					
Cell volume	980.13 \AA^3					
Z	4					
Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in \AA^2)						
Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Zr1''		0.925*	0.74910	0.45873	0.61517	
Y1''		0.075*	0.74910	0.45873	0.61517	
P1''			0.60479	0.11012	0.64389	0.0703
P2''			0.04390	0.25000	0.50000	0.0703
O1''			0.66262	0.43365	0.47634	0.0083
O2''			0.67770	0.25964	0.69016	0.0083
O3''			0.93155	0.36860	0.57087	0.0083
O4''			0.57712	0.60333	0.65372	0.0083
O5''			0.81428	0.49641	0.77238	0.0083
O6''			0.84674	0.65257	0.58643	0.0083
Li1''		0.575*	0.54409	0.82403	0.63290	0.0500*
* <i>fixé</i>						
Anisotropic displacement parameters (in \AA^2)						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zr1''	0.03443	0.04117	0.06173	-0.00638	-0.00149	0.00809
Y1''	0.03443	0.04117	0.06173	-0.00638	-0.00149	0.00809

Robs(C-1)=6.31		Robs(Pbna)=4.52		Robs(R-3c)=3.79	
----------------	--	-----------------	--	-----------------	--

IV.1.2. Mg25 et Mg33

Pour l'échantillon Mg25, on observe une diminution de la proportion de phase α' après traitement SPS comme le montre la diminution des pics à 14° et 19.5° à la **Figure 51**. De plus le petit épaulement à 19.8° visible après SPS indique que la proportion de phase α a également légèrement augmenté après SPS.

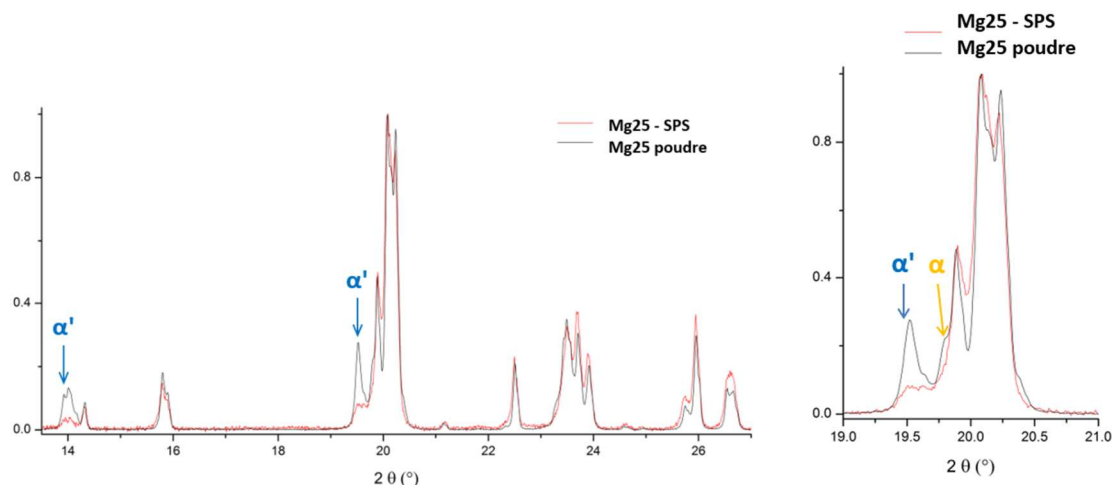


Figure 51 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS et des poudres mères de l'échantillon Mg25, normalisés par rapport au pic de plus grande intensité.

On observe également une diminution de la proportion de phase α' après SPS dans l'échantillon Mg33 (**Figure 52**) comme dans Mg25, même si l'effet est difficilement décelable car cette phase était déjà en faible proportion dans la poudre.

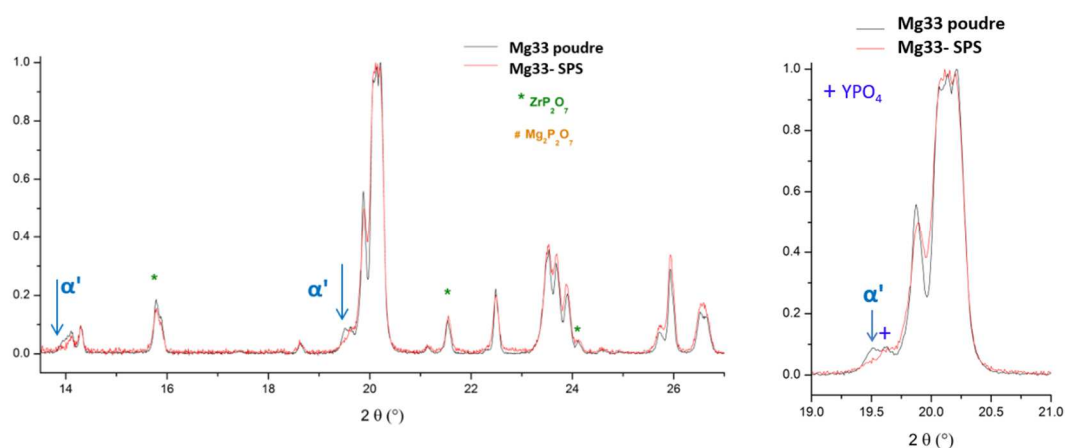


Figure 52 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS et des poudres mères de l'échantillon Mg33, normalisés par rapport au pic de plus grande intensité.

IV.1.3. Mg50, Mg75 et Mg100

Pour les échantillons Mg50, Mg75 et Mg100 (*Figures 53 à 55*), il est difficile de dire si les proportions de phases β et β' ont changé après SPS par la simple observation des diffractogrammes des poudres et des pastilles SPS car les pics des deux phases β et β' se chevauchent, comme expliqué au chapitre précédent. Cependant on remarque que l'intensité du pic à 19.9° diminue après SPS et que les pics entre 20° et 20.3° évoluent, ce qui peut traduire une diminution de phase β' au profit de la phase β (transition $\beta' \rightarrow \beta$). Il faudrait cependant pouvoir déterminer si cela est dû à la modification des proportions entre les phases ou à une modification de la composition en Li et Mg des phases qui affecte aussi l'intensité des pics (ou les deux). Un affinement Rietveld permettra de vérifier cela.

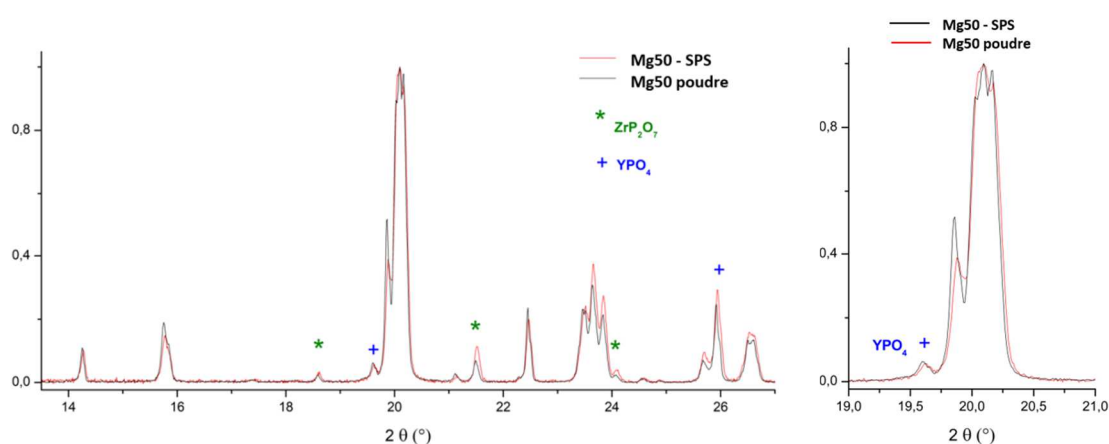


Figure 53 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS et des poudres mères de l'échantillon Mg50, normalisés par rapport au pic de plus grande intensité.

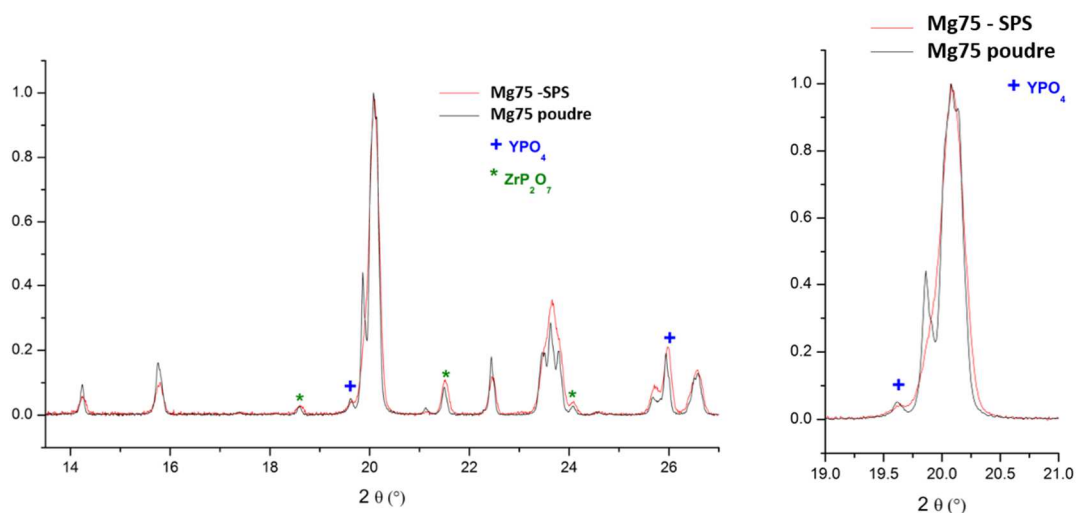


Figure 54 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS et des poudres mères de l'échantillon Mg75, normalisés par rapport au pic de plus grande intensité.

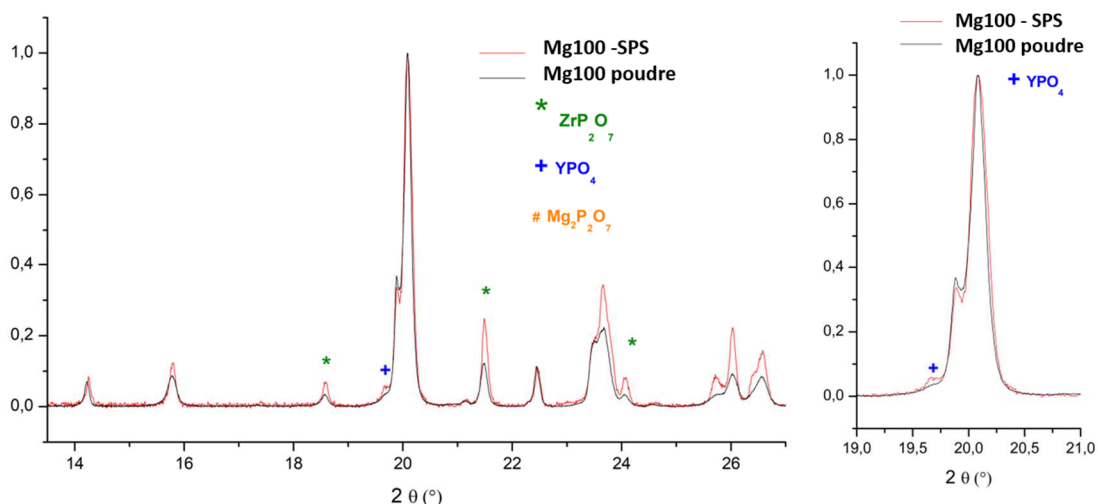


Figure 55 : Diffractogrammes ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) superposés des pastilles SPS et des poudres mères de l'échantillon Mg100, normalisés par rapport au pic de plus grande intensité.

On note aussi la disparition de l'impureté $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ après traitement SPS pour Mg50, Mg75 et Mg100 qui en contenaient dans leurs poudres (**Figures 53 à 55**). Cela signifie que les atomes de magnésium contenus dans cette impureté se sont insérés dans les phases Nasicon, puisqu'aucune autre impureté contenant du magnésium n'est apparue. Or nous avons calculé au chapitre précédent que la proportion de magnésium insérés dans l'impureté par rapport à ceux contenus dans les phases Nasicon s'élevait en moyenne à 24% dans ces quatre échantillons. On en déduit que suite à l'incorporation des magnésiums provenant de l'impureté, la concentration moyenne en magnésium dans les phases Nasicon a augmenté de $\sim 30\%$. Ainsi les teneurs en Li et Mg des phases Nasicon observées ont effectivement été modifiées, ce qui explique en partie les variations d'intensité observées entre poudre et pastille SPS, ainsi que les variations de paramètres de maille. En revanche cette impureté n'a pas disparu dans l'échantillon Mg33.

En outre, quel que soit l'échantillon, la proportion de phase YPO_4 ne semble pas être altérée de façon significative par le traitement SPS donc le taux de dopage en yttrium n'est pas modifié par le traitement SPS. Cela devra être confirmé par des affinements Rietveld.

La comparaison des paramètres de maille pourrait également nous apporter des informations qualitatives sur la composition en Li et Mg. Les rayons ioniques des Li^+ et des Mg^{2+} étant proches (75 pm vs 72 pm respectivement), c'est surtout la modification de la quantité de lacunes engendrées par la substitution de Li^+ par Mg^{2+} qui devrait affecter les paramètres de maille. Les paramètres de maille affinés avec Jana2006 pour les poudres et les pastilles SPS sont répertoriés dans les **Tableaux 13 à 18** pour chaque échantillon. On note néanmoins que les variations de paramètres de maille observées sont de l'ordre de 0.01 à 0.1 Å. Les variations des teneurs (et ratio) Li/Mg sont donc insuffisantes pour créer des variations décelables des paramètres de maille.

	α	α'	β	β'	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8800(1) 8.8790(2)	15.0795(5) 15.1000(4)	8.8315(2) 8.8255(3)				
b(Å)	8.8800(1) 8.8790(2)	8.8692(3) 8.8089(3)	8.9575(2) 8.9476(3)				
c(Å)	22.1566(3) 22.1726(5)	9.0907(3) 9.1631(3)	12.4103(3) 12.4017(4)				
$\alpha(^{\circ})$	90	89.836(3) 89.612(2)	90				
$\beta(^{\circ})$	90	124.093(2) 123.978(2)	90				
$\gamma(^{\circ})$	120	90.954(3) 90.155(2)	90				
% (vol)	70.3 77.3	1.2 1.6	28.5 21.1				
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Rp=3.29, wRp=4.46, GOF=1.36 Rp=3.31, wRp=4.52, GOF=1.2						

Tableau 13 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Li100: poudre (valeurs en noir), et pastille SPS (valeurs en rouge).

	α	α'	β	β'	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8595(2) 8.8438(9)	15.0950(4) 15.1208(11)		8.8127(2) 8.8170(5)	6.8671(2) 6.8649(5)		
b(Å)	8.8595(2) 8.8438(9)	8.8515(3) 8.8399(8)		8.9331(2) 8.9277(5)	6.8671(2) 6.8649(5)		
c(Å)	22.1335(5) 22.1835(25)	9.1292(2) 9.1294(7)		12.3853(2) 12.3896(7)	6.0083(2) 6.0118(5)		
$\alpha(^{\circ})$	90	89.655(2) 89.624(5)		90	90		
$\beta(^{\circ})$	90	123.974(2) 123.968(5)		90.6482(6) 90.662(2)	90		
$\gamma(^{\circ})$	120	90.392(2) 90.412(6)		90	90		
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Poudre: Rp=2.07, wRp=2.98, GOF=1.72 SPS : Rp= 2.07, wRp= 2.98, GOF=1.72						

Tableau 14 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg25: poudre (valeurs en noir), et pastille SPS (valeurs en rouge).

	α	α'	β	β'	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)	8.8519(3) 8.8674(6)	15.1459(7) 15.1447(7)	8.8273(5) 8.8554(5)	8.8166(2) 8.8197(4)	6.8675(2) 6.9012(5)	8.2501(3) 8.2510(4)	6.9517(3) 6.9517(3)
b(Å)	8.8519(3) 8.8674(6)	8.8087(5) 8.8517(5)	8.9337(5) 8.9192(5)	8.9340(2) 8.9325(4)	6.8675(2) 6.9012(5)	8.2501(3) 8.2510(4)	8.2888(4) 8.2888(4)
c(Å)	22.0874(9) 22.074(2)	9.1374(4) 9.1806(5)	12.3882(7) 12.4607(7)	12.3923(3) 12.3960(5)	6.0115(2) 5.9853(6)	8.2501(3) 8.2510(4)	9.0302(4) 9.0302(4)
$\alpha(^{\circ})$	90	89.549(4) 89.657(4)	90	90	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90	124.280(4) 124.044(3)	90	90.716(2) 90.796(3)	90	90	113.797(3) 113.797(3)
$\gamma(^{\circ})$	120	90.049(5) 90.483(3)	90	90	90	90	90
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Poudre: Rp=3.48 , wRp=5.22 , GOF=1.55 SPS: Rp=3.01, wRp= 4.11, GOF=1.09						

Tableau 15 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg33: poudre (valeurs en noir), et pastille SPS (valeurs en rouge).

	α	α'	β	β'	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)			8.8431(4) 8.8500(5)	8.8187(2) 8.8219(2)	6.8637(2) 6.8627(2)	8.2512(2) 8.2546(3)	6.9526(3) -
b(Å)			8.9205(4) 8.9233(5)	8.9260(2) 8.9243(3)	6.8637(2) 6.8627(2)	8.2512(2) 8.2546(3)	8.2680(4) -
c(Å)			12.3732(5) 12.3895(6)	12.4008(3) 12.4046(3)	6.0070(2) 6.0104(3)	8.2512(2) 8.2546(3)	9.0327(5) -
$\alpha(^{\circ})$			90	90	90	90	90
$\beta(^{\circ})$			90	90.6515(8) 90.646(2)	90	90	113.806(3) -
$\gamma(^{\circ})$			90	90	90	90	90
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Poudre: Rp=3.02, wRp=4.17, GOF= 1.25 SPS : Rp= 2.82, wRp=3.84, GOF=1.2						

Tableau 16 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg50: poudre (valeurs en noir), et pastille SPS (valeurs en rouge).

	α	α'	β	β'	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)			8.8225(3) 8.8232(6)	8.8207(3) 8.8199(5)	6.8553(2) 6.8536(4)	8.2484(3) 8.2520(5)	6.9449(3) -
b(Å)			8.9178(3) 8.9111(6)	8.9212(2) 8.9240(5)	6.8553(2) 6.8536(4)	8.2484(3) 8.2520(5)	8.2616(3) -
c(Å)			12.4082(4) 12.4101(8)	12.4099(3) 12.4091(7)	6.0006(2) 6.0056(4)	8.2484(3) 8.2520(5)	9.0500(4) -
$\alpha(^{\circ})$			90	90	90	90	90
$\beta(^{\circ})$			90	90.517(1) 90.577(2)	90	90	113.836(3) -
$\gamma(^{\circ})$			90	90	90	90	90
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Poudre: Rp=2.64, wRp=3.61, GOF= 1.12 SPS : Rp=2.93, wRp=3.93, GOF=1.09						

Tableau 17 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg75 : poudre (valeurs en noir), et pastille SPS (valeurs en rouge).

	α	α'	β	β'	YPO ₄	ZrP ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇
Groupe d'espace	R-3c	C-1	Pbna	P2 ₁ /n	I4 ₁ /amd	Pa-3	P2 ₁ /c
a(Å)			8.8265(2) 8.8281(6)	8.8226(2) 8.8215(5)	6.8837(2) 6.8432(4)	8.2609(2) 8.2629(5)	
b(Å)			8.9166(2) 8.9193(6)	8.9221(2) 8.9237(5)	6.8837(2) 6.8432(4)	8.2609(2) 8.2629(5)	
c(Å)			12.4290(2) 12.4145(7)	12.3141(3) 12.4159(7)	5.9926(2) 5.9932(4)	8.2609(2) 8.2629(5)	
$\alpha(^{\circ})$			90	90	90	90	
$\beta(^{\circ})$			90	90.846(2) 90.500(2)	90	90	
$\gamma(^{\circ})$			90	90	90	90	
Modélisation du profil (Jana 2006)	-Fonction : type Pseudo-Voigt -Bruit de fond : polynôme avec 20 termes -Asymétrie : correction par la méthode Berar&Baldinozzi -Facteurs d'accord associés au profil : Poudre: Rp=2.57, wRp=3.52, GOF= 1.62 SPS : Rp= 3.09, wRp= 4.08, GOF=1.1						

Tableau 18 : Paramètres de maille affinés du diffractogramme ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) de l'échantillon Mg100 : poudre (valeurs en noir), et pastille SPS (valeurs en rouge).

IV.2. Comparaison des poudres et des pastilles SPS par RMN MAS

Les spectres RMN de ³¹P, ⁶Li et ⁷Li des échantillons Li100 et Mg25 après SPS ont également été acquis afin de vérifier si des modifications des spectres étaient observées après frittage.

Les spectres RMN MAS de ³¹P et ⁶Li des poudres et des pastilles de Li100 et Mg25 sont représentés aux **Figures 56** et **57** respectivement. On constate que l'on retrouve les mêmes pics (même déplacement chimique), mais que les intensités varient. Cela est probablement corrélé à la modification des proportions de phases observée sur les diffractogrammes après SPS.

Sur le spectre RMN de ^6Li de l'échantillon Li100 présenté à la [Figure 56.b](#) on observe que le pic à -0.26 ppm diminue après SPS. Or on a montré au Chapitre III que ce pic correspond aux atomes de lithium de la phase β . Les spectres ^6Li RMN confirment donc la diminution de la phase β et l'augmentation de la phase α déduites des affinements des diffractogrammes. Sur les spectres RMN de ^{31}P en revanche on voit très peu d'évolution entre la poudre et la pastille SPS du fait que les raies de la phase α sont larges et constituent l'enveloppe qui recouvre les pics des autres phases.

Sur les spectres RMN de ^6Li de l'échantillon Mg25 ([Figure 57.b](#)), on observe la diminution du pic à -0.93 ppm (de 19% à 10% d'après la déconvolution présentée à la [Figure 59](#)), qui correspond aux atomes de lithium de la phase α' (cf partie III). Sur le spectre RMN de ^{31}P de cet échantillon ([Figure 57.a](#)) on observe également la diminution des pics correspondant aux atomes de phosphore de la phase α' , à -22.4, -23.6 et -24.1 ppm (cf partie III). Ainsi les spectres RMN confirment la diminution de la proportion de phase α' après le traitement SPS dans l'échantillon Mg25.

Pour ce qui est des impuretés dans l'échantillon Mg25, on remarque que l'intensité des pics de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (~0ppm) et YPO_4 (-11.4 ppm) ne varie pas. On peut donc en conclure que le traitement SPS n'a pas eu d'effet sur ces impuretés, contrairement à $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans les autres compositions.

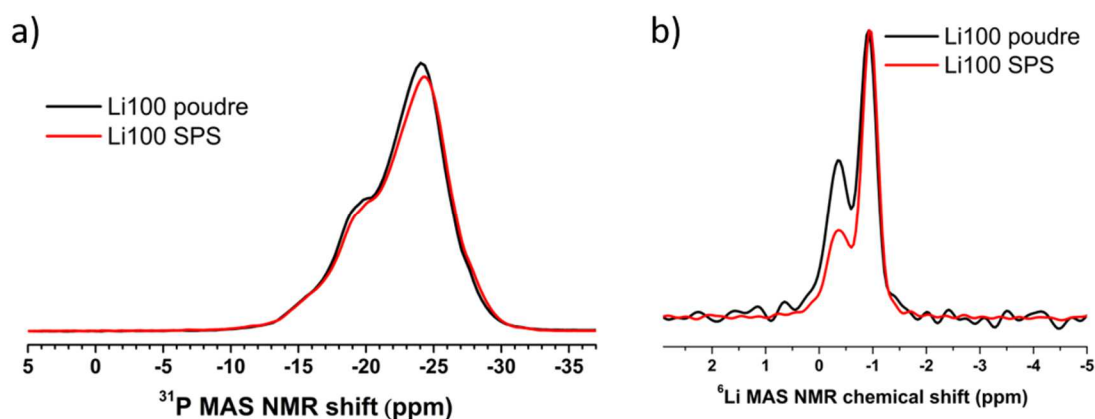


Figure 56 : Spectres RMN MAS de a) ^{31}P et b) ^6Li des poudres et pastilles SPS broyées de Li100.

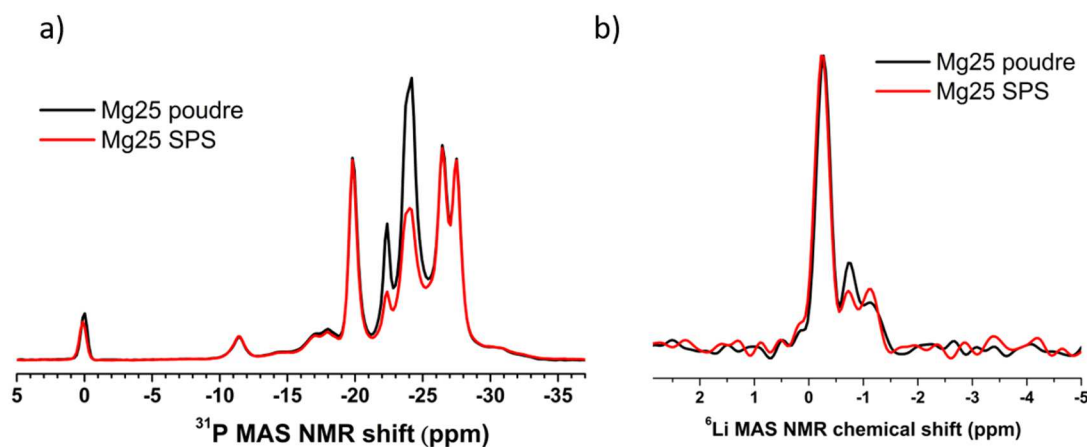


Figure 57 : Spectres RMN MAS de a) ^{31}P et b) ^6Li des poudres et pastilles SPS broyées de Mg25.

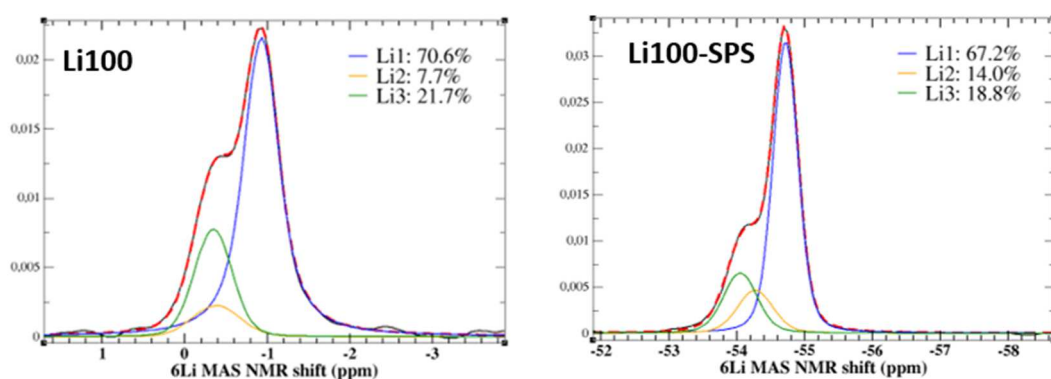


Figure 58 : Simulation des spectres RMN MAS de ^6Li des poudres et pastilles SPS broyées de Li100.

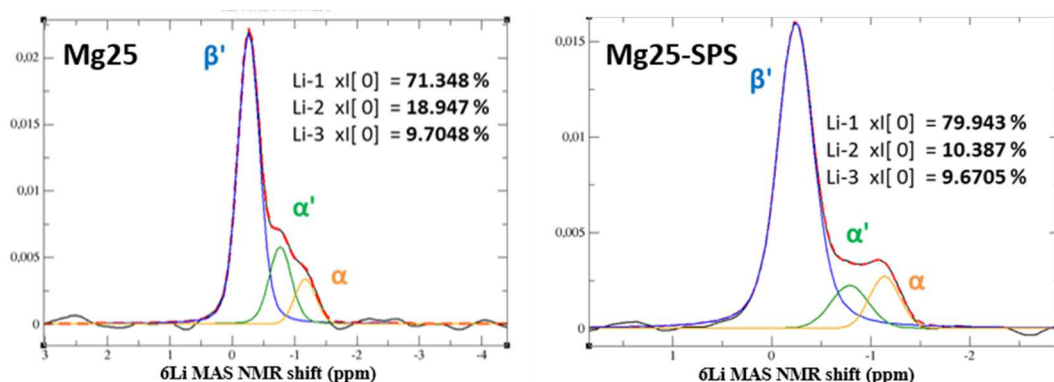


Figure 59 : Simulation des spectres RMN MAS de ^6Li des poudres et pastilles SPS broyées de Mg25.

L'analyse comparative poudres/SPS des spectres RMN ^7Li conduisent aux mêmes conclusions. A titre d'exemple, on observe **Figure 60** que les raies satellites sont moins élevées sur le spectre RMN ^7Li de la pastille SPS de Li100 comparées à celle de la poudre de Li100. Cela est sûrement dû à l'augmentation après SPS de la proportion de phase α dont les raies satellites sont moins intenses, comme on l'a vu lors de la comparaison des spectres RMN de ^7Li des poudres dans la partie III.3.3 (**Figure 47**).

On observe par ailleurs que les raies satellites du spectre RMN de ^7Li de la pastille SPS de Mg25 sont identiques à celles du spectre de la poudre (**Figure 61**). Cela est cohérent avec le fait que c'est le même type de phase qui reste majoritaire après SPS (β/β').

Ainsi d'après ces observations, c'est surtout le type de phase formée qui impacte le profil des raies satellites et non des variations de teneurs en Li^+ et Mg^{2+} . Ces mesures ne nous permettent donc pas de savoir si la composition en Li et Mg des phases a été modifiée après SPS ou non.

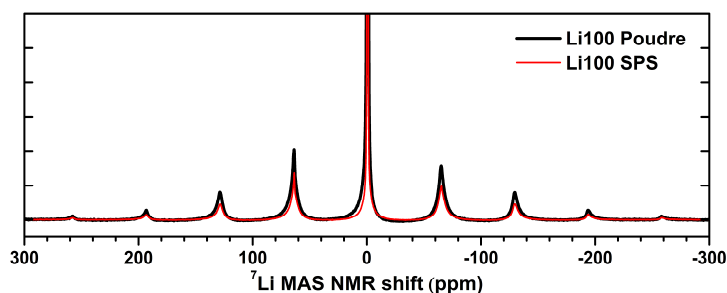


Figure 60 : Spectres RMN MAS de ^7Li des poudres et pastilles SPS broyées de Li100.

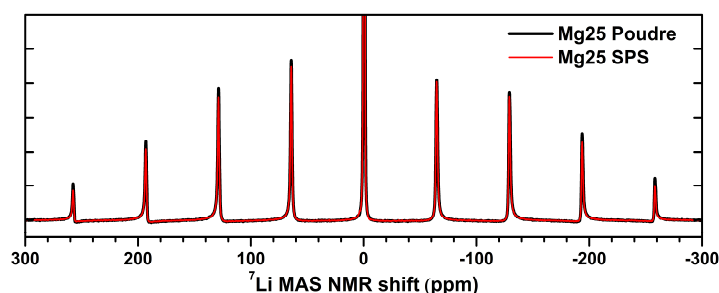


Figure 61 : Spectres RMN MAS de ^7Li des poudres et pastilles SPS broyées de Mg25.

IV.3. Conclusion

En conclusion, le traitement de frittage par SPS modifie légèrement les proportions des phases dans les échantillons, sans toutefois changer les phases majoritaires. Dans le cas de l'échantillon Li100, le frittage SPS permet ainsi d'augmenter la proportion de phase α , ce qui est bénéfique pour la conductivité ionique de l'échantillon.

Par ailleurs dans les échantillons contenant majoritairement du magnésium, le frittage SPS induit l'insertion d'atomes de magnésium issus de l'impureté $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Cette modification est à rapprocher de ce que nous avons observé avec les phases grenat, mais dans de moindres proportions. Cette transformation est sûrement rendue possible par les fortes pressions appliquées, la haute température, et enfin la trempe en fin de traitement qui permet d'emprisonner les magnésiums insérés et de figer cet état haute température dans les conditions ambiantes.

A présent que la composition structurale des pastilles SPS a été vérifiée, nous étudierons dans la partie suivante les propriétés de conduction ionique de ces pastilles par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique en fonction de la composition en Li et Mg.

V. Etude de la conductivité ionique de pastilles SPS de Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ en fonction du taux de Mg^{2+}

Afin d'évaluer les propriétés de conduction ionique des différents échantillons étudiés, nous avons utilisé la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sur les pastilles SPS dont l'analyse structurale et la mise en forme ont été présentées précédemment (parties III et IV).

V.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sur les pastilles SPS

Les mesures ont été réalisées sur les pastilles d'épaisseur environ 2mm et de diamètre 1cm, après polissage avec des papiers de SiC (#500 à 4000) puis métallisation à l'or (entre 20 et 100 nm) sur les deux faces.

Le dispositif expérimental a été décrit au chapitre Techniques Expérimentales.

L'or forme une électrode bloquante pour les ions, il n'y a donc pas de réactions de transfert de charges à l'interface céramique/or. On ne doit donc pas observer de résistance de transfert de charges, mais seulement la contribution de la double couche d'ions à l'interface pastille/or aux basses fréquences.

A priori le principal phénomène que l'on doit observer est la migration des ions dans la pastille SPS d'électrolyte solide, dont la contribution apparaît aux hautes fréquences. Cependant nos échantillons d'électrolyte solide sont des systèmes complexes puisqu'ils comportent de nombreuses phases, dont les conductivités ioniques sont différentes, sans oublier l'apport des joints de grains.

On calcule les conductivités ioniques σ à partir des valeurs de résistances R_{el} mesurées sur les diagrammes de Nyquist, selon la formule $\sigma = \frac{e}{S} \times \frac{1}{R_{el}}$, avec e l'épaisseur de la pastille et S sa surface.

L'analyse des diagrammes de Nyquist obtenus pour les pastilles SPS doit nous permettre d'évaluer cette résistance, et quand cela est possible d'identifier les contributions respectives des différentes phases présentes dans chacun des échantillons.

Les diagrammes de Nyquist de l'impédance des différents échantillons mesurée à température ambiante sont regroupés à la [Figure 62](#) ci-dessous. Une amplitude de 400mV et une gamme de fréquence allant de 20MHz à ~10mHz ont été utilisées.

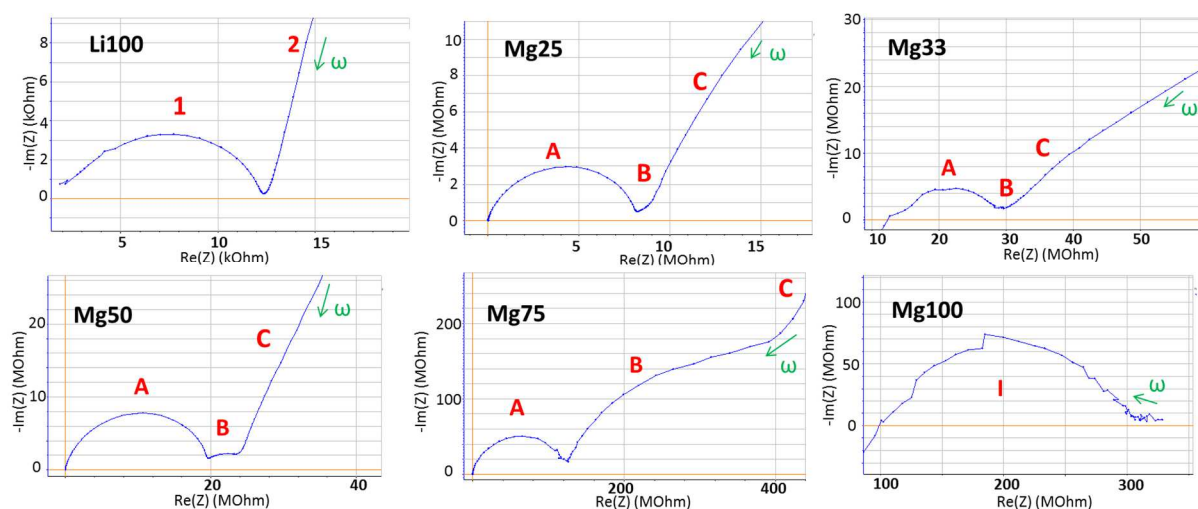


Figure 62 : Diagrammes de Nyquist des pastilles SPS de Li100 (29°C), Mg25 (27°C), Mg33 (31°C), Mg50 (29°C), Mg75 (23°C) et Mg100 (21°C) à température ambiante.

V.1.1. Li100

Une vue à plus large échelle du diagramme de Nyquist de l'échantillon SPS-Li100 est donnée à la **Figure 63** (épaisseur de pastille 2.15mm, 29°C). On observe un seul demi-cercle aux hautes fréquences qui correspond à la contribution de la phase α majoritaire dans cet échantillon (~80%) (Cf. partie IV). La conductivité ionique associée est de $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 29°C, valeur comparable à celles déterminées par Xu et al [1] pour un Nasicon de même composition.

Quant à la portion mesurée aux basses fréquences (dans les fortes impédances), on peut l'interpréter comme une impédance de Warburg (droite inclinée) due aux mécanismes de diffusion à l'interface avec l'électrode. A noter qu'il est également possible que cette portion corresponde à la contribution de la phase β . En effet, on trouve une similitude avec le diagramme de Nyquist de l'échantillon Mg50 qui contient, lui, un mélange de phase β et β' : il pourrait très bien s'agir des premiers points d'un grand demi-cercle de taille comparable au demi-cercle observé pour Mg50.

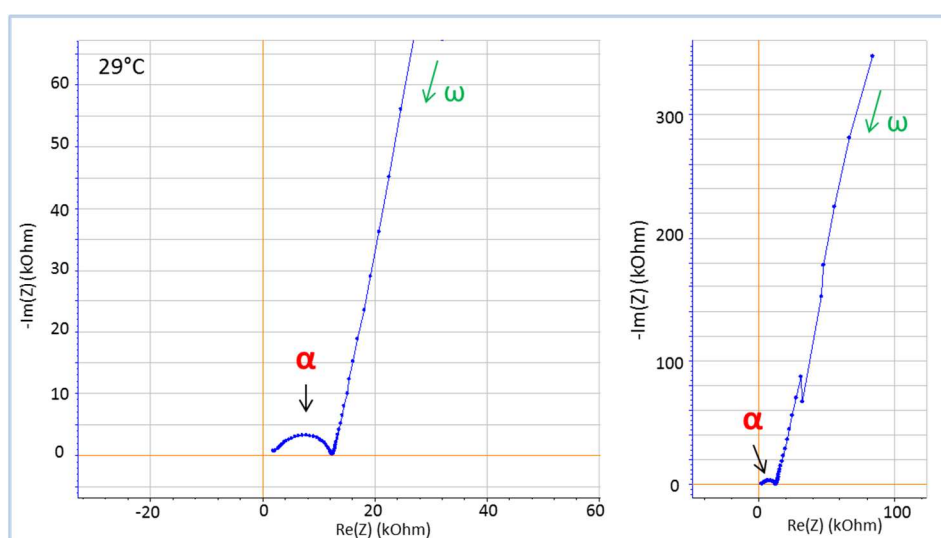


Figure 63 : Diagramme de Nyquist de la pastille SPS de Li100 (400mV, 10MHz à 50mHz) à 29°C.

V.1.2. Mg100

Le diagramme de Nyquist de l'échantillon Mg100 (*Figure 62*) montre un seul demi-cercle duquel on en déduit une conductivité $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à 21°C. La conductivité de ce Nasicon formé dans les phases β et β' déjà peu conductrices en Li [2] est donc extrêmement faible.

V.1.3. Composés mixtes Li/Mg

L'analyse des diagrammes de Nyquist des échantillons contenant du lithium et du magnésium, Mg25, Mg33, Mg50 et Mg75, (*Figure 62*) est complexe du fait de la présence de 2 porteurs de charges possibles (Li^+ et Mg^{2+}) et du grand nombre de phases en présence. Néanmoins, la conductivité ionique mesurée à température ambiante pour l'échantillon Li100 est supérieure de 5 ordres de grandeur à celle mesurée pour Mg100. On en déduit que la mobilité de Li^+ est très supérieure à celle de Mg^{2+} et ce quelle que soit la phase considérée. Ainsi, les contributions respectives des phases contenant majoritairement des ions Li^+ et de celles contenant majoritairement des ions Mg^{2+} sont probablement séparées dans le diagramme de Nyquist du fait de constantes de temps du mécanisme global de diffusion différentes.

Sur les diagrammes de Nyquist des échantillons Mg25, Mg33, Mg50 et Mg75 (*Figure 62*), on observe systématiquement un demi-cercle aux hautes fréquences (noté A), une portion de demi-cercle aux moyennes fréquences (noté B) et dont la taille relative par rapport au demi-cercle A augmente avec la composition en Mg, et enfin une portion aux basses fréquences (notée C). Nous allons chercher à attribuer chacune de ces portions à une phase spécifique pour chaque échantillon.

Grâce à l'analyse des spectres RMN de ces composés (partie III), nous avons mis en évidence la coexistence de phases Nasicon lithiées et magnésiées. Plus particulièrement pour les composés contenant majoritairement du lithium (Mg25 et Mg33), les résultats obtenus laissent clairement supposer que le lithium a formé deux phases β' -Li et α' -Li et que le magnésium a formé une phase β' -Mg. Pour les composés contenant majoritairement du magnésium (Mg50 et Mg75), le lithium serait dans une phase β' -Li et le magnésium dans des phases β' -Mg et β -Mg qui peuvent toutefois contenir une fraction minoritaire de lithium. La phase lithiée qui est présente dans les quatre échantillons mixtes est donc la phase β' -Li.

On peut donc suggérer que **la contribution A** correspond à la diffusion des Li^+ dans la phase β' -Li. A noter toutefois que pour Mg25 et Mg33 il existe deux autres phases lithiées, les phases α' -Li et α -Li. D'après la littérature [2], ces phases présentent une conductivité ionique supérieure à celle de la phase β' -Li de 4 et 5 ordres de grandeur respectivement. Ainsi il est possible que leurs contributions dans le diagramme de Nyquist de Mg25 et Mg33 soient des demi-cercles de plus petit diamètre (résistance plus faible) que la contribution de la phase β' -Li et lui soient superposées.

Quant à **la contribution B**, il s'agit probablement de la contribution de la phase β' -Mg et/ou β -Mg qui contient aussi de façon très probable une petite proportion d'atomes de lithium comme précédemment discuté. La résistance de cette phase est impactée par la proportion d'atomes de Li ayant réussi à s'y insérer, et qui doit croître avec la teneur globale en Li dans l'échantillon. En conséquence, comme la mobilité des ions Li^+ est plus élevée que celle des Mg^{2+} , la résistance de la contribution B est plus faible dans Mg25 et Mg33 comparée à Mg50 et Mg75.

Enfin **la contribution C** peut être interprétée comme la contribution d'une phase de type β' -Mg ou β -Mg contenant exclusivement du magnésium et qui serait donc encore plus résistive que la contribution B; ou plus simplement comme l'impédance de l'interface pastille/or qui ne serait pas une capacité pure du fait des imperfections de l'interface.

Dans la **Figure 64** on a superposé les diagrammes de Nyquist de la **Figure 62** pour bien voir les différences de résistivité des échantillons (doubles flèches).

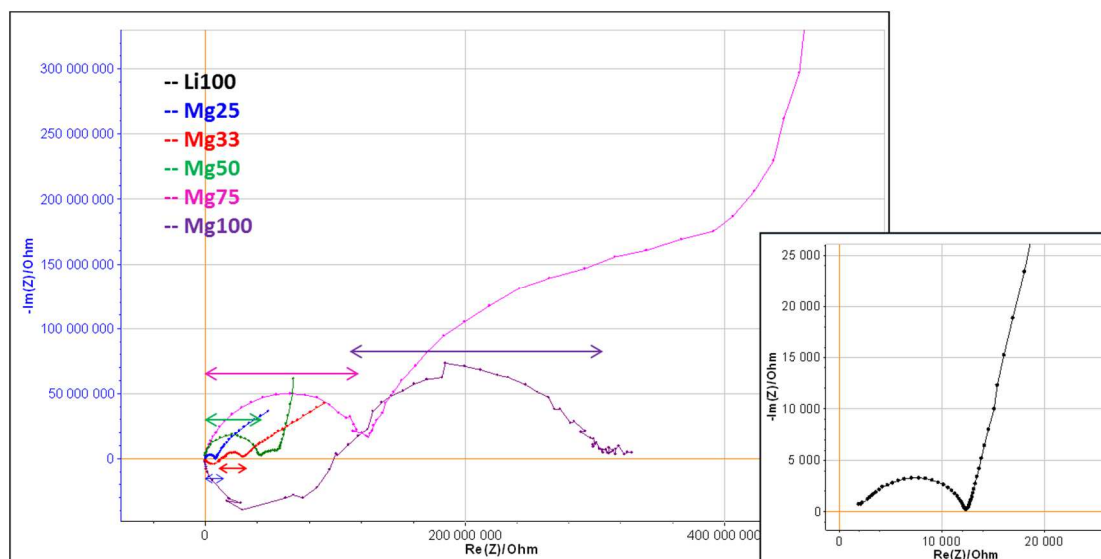


Figure 64 : Diagrammes de Nyquist des pastilles SPS de Li100 (29°C), Mg25 (27°C), Mg33 (31°C), Mg50 (29°C), Mg75 (23°C) et Mg100 (21°C) à température ambiante. Les demi-cercles négatifs aux très hautes fréquences pour les échantillons Mg33 et Mg100 sont dus à des contributions parasites de montage non compensés.

Le demi-cercle de la contribution hautes fréquences (A) des diagrammes de la **Figure 62** ont été simulés par un circuit équivalent RC parallèle représentatif de la diffusion des ions dans les phases Nasicon mentionnées. La conductivité ionique calculée à partir de la résistance mesurée pour cette contribution haute fréquence est représentée à la **Figure 65** en fonction de la teneur globale en magnésium dans l'échantillon. On observe que la conductivité de la contribution A décroît fortement avec la teneur globale en Mg. Il est possible que ce soit le signe que les phases qui donnent la contribution A contiennent un mélange de Li et Mg.

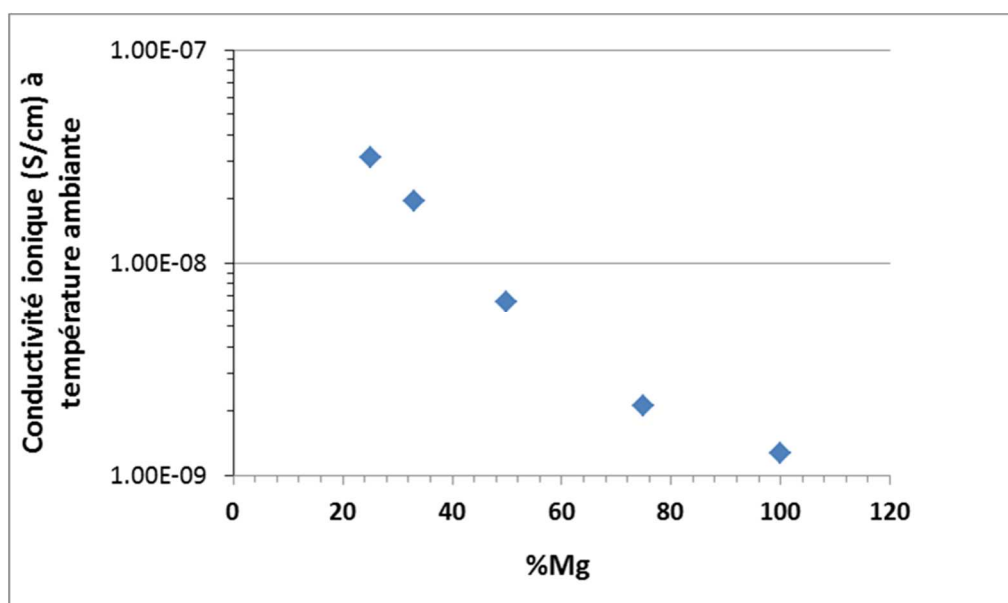


Figure 65 : Conductivités ioniques de la contribution A des pastilles SPS de Li100 (29°C), Mg25 (27°C), Mg33 (31°C), Mg50 (29°C), Mg75 (23°C) et Mg100 (21°C) à température ambiante.

V.2. Evolution de la conductivité ionique avec la température

La conductivité ionique totale de chaque échantillon a été extraite des diagrammes de Nyquist acquis à des températures allant de 30°C et 305°C (température mesurée par un thermocouple proche de la pastille dans le dispositif ; 30 min de stabilisation en température), en prenant en compte la contribution **1** pour l'échantillon Li100, les deux contributions **A** et **B** pour les échantillons mixtes Li/Mg, et la contribution **I** pour l'échantillon Mg100 (*Figure 62*).

Si l'on admet que la conductivité ionique suit une loi d'Arrhenius $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-E_a/kT}$

Alors la pente des courbes $\log(\sigma T) = f(1/T)$ correspond donc à l'énergie d'activation E_a du phénomène de diffusion comme expliqué dans le chapitre Techniques Expérimentales.

Nous avons représenté à la *Figure 66* la courbe d'Arrhenius de la conductivité ionique totale pour les six compositions étudiées.

La valeur de l'énergie d'activation déduite de la pente de la courbe d'Arrhenius pour l'échantillon **Li100** est de **0.49 eV**, en cohérence avec la valeur de la barrière d'énergie donnée par Sudreau et al [2] pour la phase α de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (0.42 eV). Rappelons que l'échantillon Li100-SPS contient environ 20% de phase β , ce qui contribue à augmenter l'énergie d'activation apparente.

Pour les composés contenant du magnésium (**Mg25 à Mg100**), on constate que la valeur de cette énergie d'activation est similaire (**0.73-0.81 eV**) quelle que soit la composition en Li et Mg. Cela est à rapprocher du fait que dans tous ces échantillons la phase β' est majoritaire, et d'après la littérature [2] cette phase présente une énergie d'activation de 0.8 eV dans le composé $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Dans notre cas on trouve une valeur un peu plus faible car on mesure une énergie d'activation globale qui comprend donc également la contribution des autres phases présentes et dont les énergies d'activation sont plus faibles que celle de β' : phase β $E_a=0.28$ eV, phase α' $E_a=0.65$ eV et phase α $E_a=0.42$ eV [2].

On peut remarquer que l'on n'observe aucune rupture de pente pour les échantillons Mg25 et Mg33 alors que les diffractogrammes in-situ en température (partie II.3) indiquaient que des transitions de phases s'opéraient dans la gamme de température balayée ici ($\alpha' \rightarrow \alpha$ entre 35°C et 200°C). Cela est probablement dû à la cinétique de la réaction.

De plus, il est intéressant de noter que **pour les composés mixtes Li/Mg on n'observe pas de relation entre le taux de substitution de Li par Mg et la valeur de l'énergie d'activation**. En revanche la valeur du facteur pré-exponentiel σ_0 diminue avec la proportion de Mg. Ce facteur pré-exponentiel dépend entre autres de la concentration en porteurs de charges.

Ainsi on peut en déduire que la diminution observée de la conductivité ionique avec la proportion de Mg est essentiellement due à la diminution de concentration en Li qui diminue la valeur de σ_0 et non à une élévation graduelle de la barrière d'énergie suite à une altération des chemins de diffusion dans l'échantillon.

L'incorporation de Mg ne modifie donc pas de façon notable les chemins de diffusion dans les phases Nasicon formées. Nos analyses RMN ont montré que la synthèse de Nasicon mixtes conduisait principalement à la coexistence de différents polymorphes contenant majoritairement soit du lithium soit du magnésium. Les ions Li^+ et Mg^{2+} n'auraient donc pas à occuper les mêmes sites et

n'interféreraient pas dans les mécanismes de diffusion. Ainsi les ions Li^+ gardent la même répartition entre les sites quelle que soit la concentration en magnésium. Dans les phases où les ions Li^+ cohabitent avec une faible proportion de Mg^{2+} , on peut supposer que ces derniers ne bloquent pas le passage des Li^+ puisqu'ils sont également mobiles (bien que faiblement), comme en atteste la conductivité ionique mesurée pour l'échantillon Mg100.

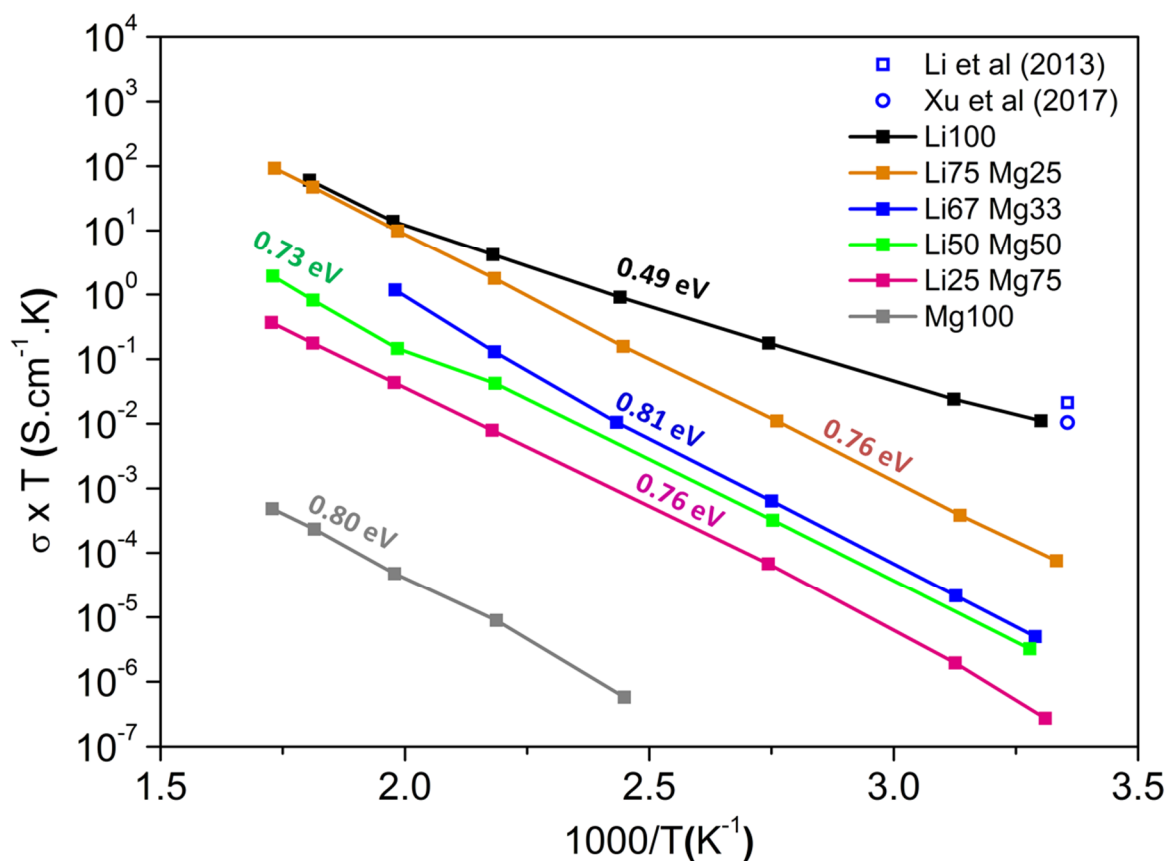


Figure 66 : Courbe d'Arrhenius de la conductivité ionique totale des pastilles SPS de Li100, Mg25, Mg33, Mg50, Mg75 et Mg100.

En conclusion :

- **Le composé Nasicon de lithium (Li100)** présente une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, conforme aux valeurs de la littérature pour la phase α .
- **Le composé Nasicon de magnésium (Mg100)** possède une conductivité ionique extrêmement faible, mais mesurable, ce qui confirme le caractère mobile de cet ion dans les phases Nasicon.
- **Les composés Nasicon mixtes Li-Mg** possèdent une conductivité qui décroît fortement avec la teneur en Mg et se situent entre celles du Li100 et du Mg100, du fait que la phase α (la plus conductrice) n'est pas formée majoritairement, et que la teneur en Li^+ , identifié comme étant le porteur de charges de plus haute mobilité comparé à Mg^{2+} , décroît avec la teneur en Mg.

Références

- [1] H. Xu, S. Wang, H. Wilson, F. Zhao, and A. Manthiram, "Y-Doped NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 17, pp. 7206–7212, 2017.
- [2] F. Sudreau, D. Petit, and J. P. Boilot, "Dimorphism, phase transitions, and transport properties in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$," *J. Solid State Chem.*, vol. 83, no. 1, pp. 78–90, Nov. 1989.

VI. Conclusions du chapitre

Synthèse des poudres

- Dans ce chapitre, nous avons cherché à explorer la synthèse de matériaux d'électrolytes solides de structure type Nasicon contenant deux types d'ions porteurs de charges, les ions Li^+ et les ions Mg^{2+} , de formule chimique $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$. Il a en effet déjà été montré que la structure Nasicon pouvait accueillir des ions lithium et des ions magnésium séparément. Cependant la co-insertion des atomes de lithium et de magnésium n'a pas encore été étudiée.
- Pour former ces matériaux de type Nasicon nous avons opté pour l'utilisation de la méthode Pechini, qui permet une meilleure homogénéisation des réactifs par formation d'un complexe polymérisé. La résine obtenue est calcinée à 350°C pour ensuite subir divers broyages et traitements thermiques qui ont été optimisés pour la formation de phases Nasicon.
- Six poudres avec des compositions en Li et Mg variables ont été préparées, contenant un taux de substitution allant de 0% à 100% de Mg vs Li: **Li100, Mg25, Mg33, Mg50, Mg75 et Mg100**.
- L'objectif était de réussir à former des phases Nasicon contenant à la fois du lithium et du magnésium dans le sous-réseau cationique. Nous avons ainsi mis au point un protocole de synthèse permettant d'obtenir des poudres de type Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ quasiment pures en un nombre d'étapes limité.
 - Pour l'échantillon **Li100** ainsi que pour tous les **échantillons mixtes Li-Mg**, le protocole adopté consiste en une première étape avec un palier à 600°C permettant l'élimination de la matière carbonée pour permettre ensuite la réaction des phases intermédiaires à 1000°C, suivi, après broyage intermédiaire, d'une seconde étape de recuit se terminant par une trempe à 1200°C pour éviter la transformation réversible $\beta \rightarrow \alpha$.
 - Pour l'échantillon **Mg100**, en revanche, nous avons dû adapter le protocole afin d'éviter la décomposition des phases Nasicon observée au-delà de 1000°C. La trempe finale a donc été réalisée à 950°C au lieu de 1200°C.

Analyse structurale

- L'utilisation complémentaire des techniques de diffraction des rayons X et de RMN nous a permis de proposer une première analyse structurale des échantillons et d'étudier l'effet de la substitution des atomes de lithium par des atomes de magnésium dans les composés $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ de type Nasicon. Nous avons tout d'abord identifié les phases formées par diffraction des rayons X, puis nous avons analysé les spectres de RMN MAS de ^6Li , ^7Li et ^{31}P pour évaluer et proposer des hypothèses sur l'insertion respective des atomes de lithium et de magnésium dans ces phases.
- La caractérisation structurale des poudres montre qu'un **mélange de plusieurs polymorphes** de Nasicon, notés **α , α' , β et β'** , est obtenu et donc que la présence de Y n'a pas permis la stabilisation de la phase α rhomboédrique à température ambiante dans les composés mixtes Li-Mg comme espéré afin d'obtenir une conductivité ionique élevée. On en déduit

que la substitution de Mg empêche la formation de phase α et nous avons montré qu'elle favorise en revanche la formation de phases de type β et β' . Par ailleurs, nous avons observé que la proportion de cation dopant Y^{3+} effectivement insérés dans les structures Nasicon était réduite (~62%) dans les composés contenant du magnésium. Ainsi, **la présence d'ions Mg^{2+} dans la structure Nasicon gêne l'insertion du dopant Y**, probablement du fait de répulsions plus fortes qu'avec les ions Li^+ . Nous suggérons que c'est cette moindre insertion d'Y dans la structure Nasicon, du fait de la présence d'ions Mg^{2+} , qui induit la **non-stabilisation de la phase α** .

- En outre, on constate que c'est plutôt un mélange de phases lithiées et de phases magnésiées qui est obtenu plutôt qu'une phase contenant les deux types d'ions Li^+ et Mg^{2+} .
 - Ainsi, **dans les composés dont la teneur globale en lithium est supérieure à celle du magnésium (Mg25 et Mg33)**, nos résultats tendent à montrer que les atomes de lithium forment des phases β' et α' lithiées et que les atomes de magnésium occupent presque exclusivement une phase β' magnésiée.
 - **Dans les composés dont la teneur globale en magnésium est plus élevée (Mg50 et Mg75)**, les atomes de lithium occupent principalement une phase β' lithiée minoritaire, tandis que les atomes de magnésium occupent des phases β et β' magnésiées. Cependant l'analyse des spectres RMN nous amènent à penser que ces phases β et β' magnésiées des composés à teneur élevée en magnésium pourraient contenir également une faible proportion de lithium. Cela devra être vérifié par des analyses de diffraction neutronique sur des composés enrichis en 7Li pour déterminer la répartition des Li et Mg parmi les phases (densités nucléaires de 7Li et ^{25}Mg de signes opposés).
 - Ceci montre que la **cohabitation des Li^+ et des Mg^{2+}** dans les structures de type Nasicon n'est pas particulièrement stable dans les proportions explorées ici, probablement du fait des répulsions entre ces ions. La formation d'impuretés de magnésium confirme également l'insertion limitée du magnésium dans les phases Nasicon formées. Cependant, l'insertion de Li^+ dans une phase Nasicon magnésiée pourrait être plus facile que l'inverse d'après nos observations sur les composés à teneur globale en magnésium supérieure à celle du lithium (Mg50 et Mg75).
- De plus les données RMN acquises, recoupées des informations structurales obtenues par diffraction, ont permis d'identifier les raies des spectres RMN de ^{31}P des différents polymorphes de Nasicon lithiés et magnésiés dont il n'existe pas de références, à savoir la phase β du composé lithié $LiZr_2(PO_4)_3$ et les phases β' et β du composé magnésié $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.
- **L'étude structurale des pastilles SPS** obtenues montre que ce traitement entraîne une insertion dans les phases Nasicon d'atomes de magnésium issus des impuretés observées dans les poudres mères. De plus une légèrement modification des proportions des phases formées est observée ce qui révèle des transitions de phases, notamment la transition $\alpha' \rightarrow \alpha$ qui est observée pour les pastilles de Li100, Mg25 et Mg33, mais sans toutefois changer les phases majoritaires dans les conditions des essais (une augmentation de la durée du palier pourrait cependant avoir un effet plus marqué). En outre, cette augmentation de la proportion de phase α par le traitement SPS est bénéfique pour la conductivité ionique totale.

Conductivité ionique

- La conductivité ionique totale mesurée pour l'échantillon **Li100** est de l'ordre de **$10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$** , en accord avec les valeurs de la littérature. En revanche, nous parvenons à mesurer une conductivité ionique pour l'échantillon **Mg100** mais celle-ci est extrêmement faible (**$\sim 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$**), ce qui nous laisse penser que **la mobilité du Li^+ est bien plus élevée que celle des Mg^{2+}** dans les structures de type Nasicon, et que donc c'est cet ion qui est le porteur de charges principal dans les composés mixtes Li/Mg. La charge plus élevée du cation Mg^{2+} induit probablement de plus fortes interactions avec le réseau anionique, ce qui limite sa mobilité.
- Dans les composés mixtes Li-Mg, on mesure une conductivité ionique intermédiaire entre celle de Li100 et celle de Mg100, qui **décroit avec la teneur globale en magnésium**. Cela s'explique par la formation de phases β et β' d'une part, moins conductrices que la phase α , et également par la réduction du nombre de porteurs de charges plus mobiles, les ions Li^+ .
- **Cette étude montre donc que la substitution de Li^+ par Mg^{2+} dans $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ n'est à première vue pas bénéfique pour les propriétés de conduction de matériaux de type Nasicon puisque la stabilisation de la phase α est perdue et que les ions Mg^{2+} sont moins mobiles que les ions Li^+ .**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Dans l'étude présentée dans cette thèse, nous avons travaillé sur deux types de matériaux d'électrolyte solide, les grenats de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopés Al^{3+} et les Nasicon de formule $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$. Nous avons croisé des données structurales acquises par diffraction des rayons X et RMN MAS avec des données de dynamique des ions déduites de mesures de RMN en température et de spectroscopie d'impédance électrochimique, afin de mieux comprendre dans quelle mesure les propriétés conductrices des matériaux d'électrolytes solides étudiés étaient impactées par les paramètres structuraux.

Les grenats

Le premier matériau est un matériau bien connu et largement étudié : le grenat $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLAZO). Nous avons mis au point un protocole pour obtenir la phase cubique plus conductrice de groupe d'espace Ia-3d de ce grenat, et deux échantillons avec des dopages en Al^{3+} différents ont été synthétisés par voie solide-solide, puis ceux-ci ont été frittés par la technique Spark Plasma Sintering.

Nous avons alors réalisé une analyse structurale comparative des pastilles frittées par SPS et des poudres mères par diffraction des rayons X, et nous avons évalué la répartition des ions Li^+ et Al^{3+} entre les deux types de sites cristallographiques 24d tétraédrique et 48g/96g octaédrique grâce à des mesures de RMN MAS de ^{27}Al et ^6Li . Ces mesures ont révélé que la répartition des ions Al^{3+} entre ces sites était modifiée suite au traitement par SPS dans les deux échantillons étudiés, en parallèle de l'insertion d'atomes d'aluminium supplémentaires dans la phase grenat provenant de l'impureté LaAlO_3 . Néanmoins l'augmentation résultante de concentration en aluminium dans LLAZO ne suffit pas pour expliquer la redistribution observée puisqu'on a constaté qu'à concentration en Al égale (estimée par ICP), une poudre non traitée et une pastille obtenue par SPS ne présentaient pas la même répartition des atomes d'aluminium entre les sites.

De plus, nous avons également comparé la dynamique microscopique des ions lithium dans les poudres mères et les pastilles SPS par des mesures de RMN statique de ^7Li et le suivi des constantes de relaxation en température, ce qui a permis de mettre en évidence que la mobilité des ions Li^+ dans le matériau avait augmenté dans les deux échantillons après le traitement de frittage par SPS.

L'originalité de notre travail est ainsi d'avoir montré qu'un traitement de frittage par SPS, au-delà de la densification attendue des pastilles, engendre également des modifications structurales qui ont des conséquences directes sur la mobilité des ions lithium dans le matériau.

Une meilleure compréhension de l'origine de cet effet du traitement SPS pourrait permettre de l'exploiter plus largement pour améliorer les propriétés des électrolytes solides s'il venait à se confirmer.

Il serait donc intéressant de réaliser une étude similaire de comparaison des poudres mères et pastilles frittées par SPS sur des échantillons préparés de façon à ne contenir que la phase grenat sans impuretés, afin de s'assurer que la concentration en aluminium reste inchangée lors du traitement SPS, et que l'effet du traitement SPS seul soit mis en évidence. Augmenter le nombre

d'échantillons en choisissant des taux de dopage en aluminium variables nous permettrait également de déterminer si l'on peut dégager une tendance à l'évolution des taux d'occupation en fonction de la teneur en aluminium avant et après frittage.

De plus, on pourrait étudier l'influence des paramètres du frittage SPS tels que la température du palier, la durée du palier ou la charge. Il serait en outre pertinent de comparer le frittage SPS à une autre technique de frittage sous charge dite Hot Pressing (HP). En effet, cette technique met également en jeu l'application de fortes pressions de l'ordre de la dizaine de MPa, mais l'élévation de température n'est pas obtenue par l'application d'un courant électrique comme dans le cas du SPS, mais par conduction thermique via les résistances internes du four. Cette comparaison nous permettrait ainsi d'isoler l'effet du courant électrique sur la répartition des ions entre les sites lors du frittage SPS (effet d'électromigration).

Une autre voie à explorer serait de vérifier si le même effet est produit avec d'autres dopants d'une part, mais aussi pour d'autres familles de matériaux d'électrolytes solides. On pourrait par ailleurs étudier si l'effet de redistribution des ions lors du traitement SPS est lié à la valence du cation en comparant des dopants isovalents, comme Ga^{3+} , et aliovalents.

Finalement notre travail met en évidence que le frittage SPS est une technique très prometteuse pour le développement des électrolytes solides puisqu'elle permet par le biais d'un même procédé de mettre en forme un matériau tout en améliorant ses propriétés de conduction ionique, et que cette technique peut être mise en œuvre dans des procédés industriels comme c'est déjà le cas pour d'autres applications.

Les Nasicon

Pour ce qui est du deuxième matériau étudié de type Nasicon, nous avons exploré la **substitution de Li^+ par Mg^{2+} dans $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$** et étudié les propriétés de conduction ionique de ces composés mixtes Li-Mg, en parallèle d'un examen minutieux des phases cristallines formées, par couplage des données de diffraction et de RMN.

Pour commencer nous avons choisi d'utiliser la méthode Pechini pour synthétiser les précurseurs, et mis au point un protocole avec un nombre d'étapes réduit permettant d'obtenir les phases de type Nasicon quasiment pures pour toutes les compositions explorées.

Une première identification des phases formées en fonction de la teneur globale en magnésium et lithium a été menée par diffraction des rayons X et a montré que la **stabilisation de la phase α** n'avait été obtenue que dans le composé **Li100** dont la teneur en magnésium est nulle, tandis que dans les composés contenant du magnésium il avait été formé un **mélange des différents polymorphes de Nasicon** existants et principalement des phases **β** et **β'** , avec des proportions variables. Nous avons par ailleurs observé une **moindre insertion du dopant Y^{3+}** stabilisateur de la phase α dans les composés mixtes Li-Mg, probablement du fait de répulsions avec les ions Mg^{2+} , et nous avons émis l'hypothèse que cet effet pouvait être **à l'origine de la non-stabilisation de la phase α dans les composés contenant du Mg**. Cependant, il pourrait s'avérer judicieux de revoir la stratégie de synthèse adoptée pour poursuivre l'étude. En effet nous avons ici réalisé une synthèse directe par mélange des précurseurs de lithium et magnésium dans les proportions stœchiométriques; mais l'on pourrait envisager de commencer par la synthèse du composé **$\text{Li}_{1.15}\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$** en phase α pure, puis d'y ajouter une certaine proportion de magnésium avant

de recuire le mélange dans le but d'insérer les atomes de magnésium dans une phase α déjà formée et de vérifier si celle-ci reste stable ou pas après l'insertion de Mg selon ce procédé. Si ce n'est pas le cas et que le taux de dopage en Y reste réduit, il est possible que le dopage par yttrium ne soit pas adapté à la stabilisation en phase α de la maille des Nasicon magnésiés; on pourrait alors essayer de remplacer ce dopant par un autre cation de rayon ionique ou de valence différents (par exemple de valence plus faible que +3 pour limiter les interactions de répulsion coulombienne avec Mg^{2+} qui semblent limiter l'insertion du dopant). L'autre cause possible de la non-formation d'une phase α mixte Li-Mg pourrait être les répulsions coulombiennes entre les deux ions qui rendent difficiles leur cohabitation au sein du même sous-réseau cationique de la structure Nasicon. Des calculs *ab initio* de DFT pourraient permettre d'élucider cette question, en comparant l'énergie du système dans le cas d'une teneur en magnésium nulle et non nulle.

En outre, l'analyse des spectres de RMN MAS de ^{31}P a permis de montrer que les atomes de lithium et magnésium n'étaient pas répartis de façon homogène dans les phases formées, mais que certaines phases étaient majoritairement lithiées et d'autres majoritairement magnésiées en fonction de la teneur globale en lithium et magnésium dans les échantillons. Afin de déterminer plus précisément la répartition des atomes de lithium et de magnésium entre les différents polymorphes, il serait utile de réaliser des spectres RMN MAS de ^{25}Mg et de les confronter aux spectres RMN MAS de ^6Li déjà réalisés. Cependant le noyau de ^{25}Mg étant peu sensible en RMN, il faut utiliser de très hauts champs et bien ajuster les paramètres des séquences pour réussir à obtenir un signal exploitable, ce qui rend ces mesures complexes. Le spectromètre utilisé dans cette étude ne possède pas un champ suffisamment élevé, c'est pourquoi ces mesures n'ont pas été réalisées. D'ailleurs à notre connaissance des spectres RMN MAS de ^{25}Mg de composés de type Nasicon n'ont pas été répertoriés pour le moment. Une autre possibilité est la réalisation de mesures de diffraction neutronique sur des composés enrichis en ^7Li qui pourraient permettre de déterminer la répartition des Li et des Mg dans les différentes phases par comparaison des densités nucléaires observées (longueurs de diffusions de ^7Li et ^{25}Mg de signes opposés).

Cette étude a par ailleurs permis d'indexer les spectres RMN MAS de ^{31}P de phases Nasicon non encore référencés à notre connaissance dans la littérature : les phases β et β' magnésiées ainsi que la phase β lithiée, par croisement des données de RMN MAS et de diffraction des rayons X et déductions expérimentales. Des mesures complémentaires de RMN 2D telles que des mesures DQ-SQ (Double Quanta- Single Quanta) de ^{31}P - ^{31}P permettraient en outre d'identifier plus précisément les pics qui appartiennent à la même phase (couplages dipolaires) et de confirmer ces premières identifications.

De plus d'après la comparaison des diffractogrammes des poudres mères et des pastilles SPS de Nasicon, le traitement SPS a eu pour effet de légèrement modifier la proportion des phases et notamment d'augmenter un peu la proportion de phase α de façon bénéfique pour les propriétés de conduction, et a également favorisé l'insertion d'atomes de magnésium supplémentaires provenant d'une impureté. Ce dernier effet rappelle ce qui a été observé dans le cas des grenats avec l'insertion d'atomes d'aluminium issus d'une impureté. Les spectres RMN MAS de ^6Li et ^{31}P des poudres mères et des pastilles SPS broyées de deux échantillons, Li100 et Mg25, ont été mesurés et comparés. Cependant, nous n'avons pas pu déterminer si une redistribution des ions Li^+ (et Mg^{2+}) avait eu lieu dans les phases Nasicon comme dans le cas des grenats, car l'interprétation des raies est complexe du fait de la multitude de phases en présence dans les échantillons. Il faudrait pour cela améliorer

dans un premier temps le protocole de synthèse afin de limiter le nombre de phases formées (notamment en diminuant la quantité de matière traitée pour favoriser une bonne homogénéisation des poudres) et reproduire l'étude sur ces nouveaux échantillons.

Enfin, les mesures de conductivité ionique ont montré que celle-ci diminue avec la teneur globale en magnésium, ce qui est, d'une part, le fait de la non-stabilisation de la phase α , mais traduit également la mobilité plus faible des ions Mg^{2+} par rapport aux ions Li^+ dans les composés de structure Nasicon. L'effet de synergie espéré entre les ions Li^+ et Mg^{2+} pour améliorer leurs propriétés de conduction n'a donc pas été observé, et finalement, dans les conditions de cette étude, la substitution de Li^+ par Mg^{2+} dans $Li_{1.15}Y_{0.15}Zr_{1.85}(PO_4)_3$ n'a pas permis d'améliorer les propriétés de conduction de ces matériaux de type Nasicon.

Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser l'étude de la dynamique microscopique des ions Li^+ dans les poudres mères et les pastilles SPS de Nasicon par RMN de 7Li en température, comme dans le cas de l'étude sur les grenats LLAZO, en raison d'une panne fortuite du spectromètre. Néanmoins, l'étude comparative de la dynamique des ions Li^+ et Mg^{2+} pourrait être entreprise par diffraction neutronique en température avec le suivi de l'évolution des paramètres d'agitation thermique de chacun de ces deux ions.

Notre travail illustre finalement la difficulté à obtenir une mobilité élevée des ions Mg^{2+} dans des matériaux solides. Cette diffusion limitée des ions Mg^{2+} est en effet souvent un des aspects limitants dans le développement de nouveaux matériaux performants pour les batteries magnésium-ion, que ce soient des matériaux d'électrodes ou d'électrolytes.

Cependant, les matériaux de type Nasicon restent prometteurs pour l'obtention de conductivités ioniques élevées et l'exploration d'autres compositions de Nasicon doit se poursuivre afin d'améliorer les propriétés, que ce soit par l'expérimentation comme dans notre cas ou par des calculs numériques.

Pour conclure, les deux études réalisées soulignent plus particulièrement l'importance des effets de structure que peuvent avoir d'une part la composition chimique mais aussi le procédé de traitement, et leurs conséquences sur les propriétés de ce type de matériau céramique d'électrolytes solides.

Cette étude aura de plus illustré la complémentarité de techniques telles que la diffraction de rayons X, la RMN et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier des matériaux d'électrolytes solides. Ce type de couplage permet en effet de sonder les matériaux à différentes échelles pour étudier la structure et la diffusion des ions. Les techniques de RMN donnent des informations à l'échelle atomique, la diffraction à l'échelle des cristallites et la spectroscopie d'impédance à une échelle macroscopique, ce qui permet d'avoir une vision multi-échelle des phénomènes en jeu et de mieux les comprendre pour mieux les maîtriser.

Titre : Structure et mobilité ionique dans les matériaux d'électrolytes solides pour batteries tout-solide: cas du grenat $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ et des Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$

Mots clés : batteries tout-solide, conductivité ionique, RMN du solide, électrolytes solides

Résumé : L'un des enjeux pour le développement des batteries tout-solide est d'augmenter la conductivité ionique des électrolytes solides. Le sujet de la thèse porte sur l'étude de deux types de matériaux d'électrolytes solides inorganiques cristallins: les Grenat $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLAZO) et les Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$ (LMZYPO). L'objectif de cette étude est de comprendre dans quelle mesure les propriétés conductrices des matériaux étudiés sont impactées par des modifications structurales générées soit par un procédé de traitement particulier, soit par une modification de la composition chimique, et ce grâce au croisement des données structurales acquises par diffraction des rayons X (DRX) et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) MAS avec des données de dynamique des ions déduites de mesures de RMN en température et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les poudres ont été synthétisées après optimisation des traitements thermiques par méthode solide-solide ou sol-gel. La densification des pastilles utilisées pour les mesures de conductivité ionique par SIE a été réalisée par la technique de frittage Spark Plasma Sintering (SPS).

Dans le cas des grenats LLAZO, l'originalité de notre

travail est d'avoir montré qu'un traitement de frittage par SPS, au-delà de la densification attendue des pastilles, engendre également des modifications structurales qui ont des conséquences directes sur la mobilité des ions lithium dans le matériau et par conséquent sur la conductivité ionique. Une augmentation franche de la dynamique microscopique des ions lithium après frittage par SPS a en effet été observée par des mesures en température de RMN de ^7Li et le suivi des constantes de relaxation.

La deuxième partie de l'étude constitue un travail exploratoire sur la substitution de Li^+ par Mg^{2+} dans LMZYPO. Nous avons ainsi étudié les propriétés de conduction ionique de ces composés mixtes Li/Mg, en parallèle d'un examen minutieux des phases cristallines formées. Nous avons notamment montré que la présence de Mg^{2+} favorise la formation des phases β' ($\text{P}_{21/n}$) et β (Pbna) moins conductrices ce qui explique la diminution de la conductivité ionique avec le taux de substitution de Li^+ par Mg^{2+} observée dans ces matériaux de type Nasicon.

Nos travaux soulignent donc l'importance primordiale des effets de structure sur les propriétés de matériaux d'électrolytes solides de type céramique.

Title : Structure and ionic mobility in solid electrolyte materials for all-solid-state batteries: case study of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet and $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$ Nasicon

Keywords : all-solid-state batteries, ionic conductivity, solid-state NMR, solid electrolyte

Abstract : One of the issues for the development of all-solid-state batteries is to increase the ionic conductivity of solid electrolytes. The thesis work focuses on two types of materials as crystalline inorganic solid electrolytes: a Garnet $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLAZO) and a Nasicon $\text{Li}_{1.15-2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$ (LMZYPO). The objective of this study is to understand to what extent the conduction properties of the studied materials are impacted by structural modifications generated either by a particular treatment process, or by a modification of the chemical composition. Structural data acquired by X-ray diffraction (XRD) and Magic Angle Spinning (MAS) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) were then crossed with ions dynamics data deduced from NMR measurements at variable temperature and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The powders were synthesized after optimizing thermal treatments using solid-solid or sol-gel methods. Spark Plasma Sintering (SPS) technique was used for the densification of the pellets used for ionic conductivity measurements by EIS.

In the case of garnets LLAZO, the originality of our work

is to have shown that a SPS sintering treatment, beyond the expected pellets densification, also generates structural modifications having direct consequences on the lithium ions mobility in the material and therefore on the ionic conductivity. A clear increase of the lithium ions microscopic dynamics after SPS sintering was indeed observed by variable temperature ^7Li NMR measurements and the monitoring of the relaxation times.

The second part of the study provides an exploratory work on the substitution of Li^+ by Mg^{2+} in LMZYPO. We studied the ionic conduction properties of these mixed Li/Mg compounds, in parallel with a fine examination of the crystalline phases formed. We have showed in particular that the presence of Mg^{2+} favors the formation of the less conductive β' ($\text{P}_{21/n}$) and β (Pbna) phases, which explains the decrease of the ionic conductivity with the substitution level of Li^+ by Mg^{2+} observed in these Nasicon type materials.

Our work therefore highlights the crucial importance of structural effects on the conduction properties of ceramic solid electrolyte materials.