



**HAL**  
open science

# Synthèse de nouveaux électrolytes solide à base de Sodium pour le stockage de l'énergie

Killian Dénoue

► **To cite this version:**

Killian Dénoue. Synthèse de nouveaux électrolytes solide à base de Sodium pour le stockage de l'énergie. Matériaux. Université Rennes 1, 2021. Français. NNT : 2021REN1S053 . tel-03509630

**HAL Id: tel-03509630**

**<https://theses.hal.science/tel-03509630>**

Submitted on 4 Jan 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

« **Killian DÉNOUE** »

**Synthèse de nouveaux électrolytes solides à base de soufre  
pour le stockage de l'énergie**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le jeudi 23 Septembre 2021

Unité de recherche : UMR CNRS 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe  
Verres et Céramiques

## Rapporteurs avant soutenance :

Andréa PIARRISTEGUY  
Mathieu ALLIX

Maître de conférences, Institut Charles Gerhardt Montpellier  
Directeur de recherche CNRS, CEMTHI Orléans

## Composition du Jury :

Xiang-Hua ZHANG  
Andréa PIARRISTEGUY  
Mathieu ALLIX  
Pierre-Etienne CABELGUEN  
Laurent CALVEZ  
David LE COQ

Directeur de recherche CNRS, ISCR Rennes – Président  
Maître de conférences, ICGM Montpellier – Rapporteur  
Directeur de recherche CNRS, CEMTHI Orléans – Rapporteur  
Program Manager New Business Incubation, Umicore Belgique – Examineur  
Professeur des universités, ISCR Rennes – Directeur de thèse  
Maître de conférences, ISCR Rennes – Co-directeur de thèse









## Remerciement

En premier lieu, je souhaite remercier Xiang-Hua Zhang, Directeur de recherche CNRS à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, pour m'avoir accueilli durant ces trois années au sein de l'équipe Verres et Céramiques (ISCR, UMR CNRS 6226).

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci à Andréa Piarristeguy, Maître de conférences à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier et Mathieu Allix, Directeur de recherches CNRS au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes Température et Irradiation à l'université d'Orléans, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. J'adresse également mes remerciements à Pierre-Etienne Cabelguen, Program Manager New Business Incubation à Umicore Belgique, d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche. Enfin, je remercie Xiang-Hua Zhang, pour avoir présidé ce jury. J'éprouve une grande reconnaissance envers tous les membres de ce jury pour leur bienveillance ainsi que pour leurs remarques et idées constructives très intéressantes évoquées lors de la soutenance.

Je remercie sincèrement mes directeurs de thèse, Laurent Calvez, Professeur des universités à l'ISCR et David Le Coq, Maître de conférences à l'ISCR, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse. Un grand merci pour votre patience, vos précieux conseils, votre disponibilité et votre écoute, le tout dans la bonne humeur qui vous caractérise. Ce fut un plaisir et un honneur d'avoir été votre doctorant pendant ces trois années.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer ainsi que tous les membres de l'équipe Verres et Céramiques pour tous les bons moments passés ensemble et pour toute l'aide que vous avez pu m'apporter au cours de ces trois années passées.

Je remercie particulièrement François Cheviré pour les analyses DRX et ton aide précieuse concernant les affinements Rietveld. Merci également à Frank Tessier, pour les analyses DRX et pour ton aide concernant la nitruration. Vous avez été tous les deux très compréhensifs et arrangeants vis-à-vis de mes échantillons à l'odeur fleurie. J'en profite également pour m'excuser auprès de tous les utilisateurs de la DRX pour toute gêne olfactive occasionnée lors de l'ouverture de la boîte à échantillons DRX. C'est ça de travailler avec du soufre... Je remercie également Virginie Nazabal pour toutes les analyses Raman, je sais que mes composés t'ont donné du fil à retordre et ce n'est peut-être pas encore terminé.

De la même manière, je souhaite remercier Thierry Pain pour ton travail de verrier incroyable et ta gentillesse. Tout comme le fameux PCM, composé de Thierry Jouan et Antoine Gautier, je les remercie pour leur précieuse aide. Antoine, si jamais tu as besoin d'un bon casque j'en ai un maintenant (Beats® hein !).

J'adresse également mes remerciements à Louisiane Verger, pour avoir travaillé à tes côtés et pour toute l'aide et le soutien que tu as pu m'apporter dès ton arrivée jusqu'à la fin de ma thèse. Bonne chance à Jiajie et à toi pour la suite, j'espère que vous confectiionnerez des batteries !

Merci à Catherine Boussard et Johann Troles pour votre bonne humeur, vos blagues, vos discussions à travers le couloir et celles en salle de pause parfois incompréhensibles, mais très drôles !

Merci à Christophe Calers, mon collègue de bureau, pour ta bonne humeur, nos nombreuses discussions et pour toutes les analyses MEB. J'ai été content d'avoir partagé ce bureau avec toi.

Une mention spéciale aux « jeunes » que j'ai pu côtoyer tout au long de ma thèse : Sébastien Enora, Julie, Claire, Erwan, Guillaume, Kévin, Louis, Elodie et Radwan. J'ai passé plus que de très bons moments à vos côtés, aussi bien autour d'une paillasse qu'autour d'un verre. Merci à vous. Mes pensées vont également à tous les futurs docteurs : Claire, Louis, Alexandre, Valentin, Jiajie, Elodie et Léo. Bonne chance pour la suite et ne vous inquiétez pas, vous êtes bien entourés au laboratoire.

Enfin, un immense merci à ma famille, en particulier à mes parents et à ma petite sœur, pour m'avoir soutenu non seulement durant ma thèse mais également tout au long de mes études. J'ai été fier d'avoir présenté ma thèse devant vous. Un grand merci à Gauthier mon cousin et stagiaire, pour tout le travail que tu as fait et ta bonne humeur quotidienne. Je remercie également tous mes amis pour ces innombrables moments inoubliables passés ensemble au cours de toutes ces années. Et pour finir, merci à Lisa pour ton soutien sans faille, (tu gères la fougère !).





# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	- 1 -
-----------------------------	-------

## **CHAPITRE I : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART DES BATTERIES**

INTRODUCTION .....	- 4 -
I. CONTEXTE .....	- 5 -
I.1. Situation énergétique mondiale actuelle .....	- 5 -
I.2. Les véhicules électriques et hybrides toujours plus populaires .....	- 10 -
I.3. Le marché des batteries en perpétuelle hausse .....	- 11 -
I.4. Criticité du lithium, l'alternative intéressante du sodium .....	- 14 -
II. ACCUMULATEURS .....	- 17 -
II.1. Grandeurs caractéristiques .....	- 17 -
II.2. Architecture et différents constituants d'un accumulateur .....	- 19 -
II.3. Les différentes générations de batteries .....	- 20 -
II.3.1. Les batteries Plomb-acide .....	- 20 -
II.3.2. Les batteries Nickel-Cadmium et Nickel-Métal-Hydrure .....	- 21 -
II.3.3. Les batteries au Lithium .....	- 22 -
III. NOUVELLES GENERATIONS DE BATTERIES .....	- 25 -
III.1. Les batteries Sodium-ion .....	- 25 -
III.1.1. Avantages et inconvénients du sodium .....	- 25 -
III.1.2. Industrialisation .....	- 27 -
III.2. Batteries tout-solide .....	- 29 -
III.2.1. Généralités sur la technologie tout-solide .....	- 29 -
III.2.2. Batteries tout-solide au lithium .....	- 31 -
III.2.3. Batteries tout-solide au sodium .....	- 35 -
III.2.4. Batteries tout-solide dans l'industrie .....	- 39 -
CONCLUSION .....	- 41 -
BIBLIOGRAPHIE .....	- 42 -

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE VERRES DANS LE SYSTÈME $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$

INTRODUCTION .....	- 52 -
I. VERRE ET ELECTROLYTE SOLIDE .....	- 53 -
I.1. Le verre .....	- 53 -
I.1.1. Histoire .....	- 53 -
I.1.2. Définition .....	- 53 -
I.1.3. Phénomène de transition vitreuse .....	- 54 -
I.2. Les verres de chalcogénures .....	- 54 -
I.3. Applications des verres de chalcogénures dans le domaine électrique .....	- 55 -
I.3.1. Mémoire à changement de phase .....	- 55 -
I.3.2. Thermoélectricité .....	- 55 -
I.3.3. Photoélectricité .....	- 55 -
I.3.4. Conduction ionique .....	- 56 -
I.4. Conductivité ionique .....	- 56 -
I.4.1. Etat de l'art .....	- 56 -
I.4.2. Choix du système .....	- 58 -
II. SYNTHÈSE ET ETUDE DU PRECURSEUR $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .....	- 60 -
II.1. Introduction .....	- 60 -
II.2. Mécanosynthèse .....	- 62 -
II.2.1. Histoire et théorie .....	- 62 -
II.2.2. Fonctionnement du broyeur .....	- 65 -
II.2.3. Etude d'un cycle de broyage par EASY GTM .....	- 69 -
II.2.4. Protocole et paramètres de mécanosynthèse .....	- 70 -
II.3. Analyse structurale .....	- 72 -
II.3.1. Résultats .....	- 72 -
II.3.2. Affinement Rietveld .....	- 74 -
II.4. Analyse structurale en température (TDRX) .....	- 76 -
II.5. Analyse granulométrique des poudres par diffraction laser et MEB .....	- 78 -
III. DETERMINATION DU DOMAINE VITREUX DU DIAGRAMME PSEUDO-BINAIRE $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ .....	- 79 -
III.1. Mécanosynthèse couplée à un suivi d'amorphisation par DRX .....	- 79 -
III.2. Etude structurale par spectroscopie Raman .....	- 82 -

## Sommaire

III.3. Analyse thermique (par DSC) .....	- 86 -
III.4. Etat de surface et porosité après pastillage .....	- 87 -
CONCLUSION .....	- 90 -
BIBLIOGRAPHIE .....	- 91 -

### **CHAPITRE III : CONDUCTION DES VERRES DANS LE SYSTEME $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$**

INTRODUCTION .....	- 101 -
I. CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES - ASPECTS THEORIQUES .....	- 102 -
I.1. Généralités .....	- 102 -
I.2. Différents modèles de conduction ionique .....	- 103 -
I.2.1. Modèle de l'électrolyte fort .....	- 103 -
I.2.2. Modèle de l'électrolyte faible .....	- 104 -
I.2.3. Compromis entre les deux modèles statiques .....	- 104 -
I.2.4. Modèle dynamique .....	- 106 -
II. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....	- 107 -
II.1. Principe .....	- 107 -
II.2. Mode opératoire et cellule de mesure .....	- 109 -
II.3. Diagramme de Nyquist .....	- 110 -
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	- 112 -
III.1. Conductivité ionique à l'ambiante et en température .....	- 112 -
III.2. Impact de la densification par Hot Pressing et par Spark Plasma Sintering .....	- 114 -
III.2.1. Hot pressing .....	- 114 -
III.2.2. Spark Plasma Sintering .....	- 117 -
IV. CONDUCTION ELECTRONIQUE .....	- 120 -
IV.1. Chronoampérométrie potentiostatique - Principe .....	- 120 -
IV.2. Résultats expérimentaux .....	- 120 -
V. IMPACT DE LA CRISTALLISATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION .....	- 125 -



## Sommaire

V.1. Cristallisation du composé $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]$ ( $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ ) .....	- 125 -
V.2. Composé $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]-75[\text{Na}_2\text{S}]$ .....	- 127 -
V.2.1. Etude du composé amorphe .....	- 128 -
V.2.2. Cristallisation du composé $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]-75[\text{Na}_2\text{S}]$ .....	- 129 -
VI. EVOLUTION DU PSEUDO-BINAIRE PAR AJOUT DE NaCl .....	- 132 -
VI.1. Mécanosynthèse couplée DRX et analyse DSC .....	- 132 -
VI.2. Conductivités ionique et électronique .....	- 132 -
VI.3. Densification par SPS .....	- 134 -
VI.4. Cristallisation du pseudo-ternaire .....	- 136 -
CONCLUSION .....	- 141 -
BIBLIOGRAPHIE .....	- 142 -

### CHAPITRE IV : NITRURATION DU SYSTEME $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

INTRODUCTION .....	- 145 -
I. LE SYSTEME $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ET SA PHASE SUPER-CONDUCTRICE IONIQUE $\text{Na}_3\text{PS}_4$ .....	- 146 -
I.1. Intérêt de cet électrolyte solide .....	- 146 -
I.2. Mécanosynthèse couplée DRX de deux composés du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ .....	- 147 -
I.2.1. $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$ .....	- 147 -
I.2.2. $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$ .....	- 149 -
I.3. Synthèse de la phase $\text{Na}_3\text{PS}_4$ .....	- 151 -
I.3.1. Obtention de la phase $\text{Na}_3\text{PS}_4$ par mécanosynthèse .....	- 151 -
I.3.2. Obtention de la phase par cristallisation .....	- 152 -
II. NITRURATION SOUS FLUX D'AMMONIAC .....	- 153 -
II.1. Etat de l'art - Intérêt de la nitruration.....	- 153 -
II.2. Protocole – Mode opératoire .....	- 154 -
II.3. Analyses des composés nitrurés .....	- 154 -
II.3.1. Diffraction des rayons X .....	- 154 -
II.3.2. Analyse thermique (DSC) .....	- 157 -
II.3.3. Dosage de l'azote et de l'oxygène.....	- 158 -

## Sommaire

II.3.4. Analyse élémentaire par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) .....	- 160 -
III. IMPACT DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTION DES COMPOSÉS .....	- 161 -
III.1. Conductivité ionique .....	- 161 -
III.2. Conductivité électronique .....	- 162 -
III.3. Densification par recuit .....	- 163 -
CONCLUSION .....	- 166 -
BIBLIOGRAPHIE .....	- 168 -
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	- 178 -



# Introduction générale



## Introduction générale

Devant l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans la production d'énergie, l'électrification des transports et un style de vie toujours plus connecté, le besoin et le stockage de l'énergie, notamment de l'électricité, ne cessent d'augmenter. Les batteries sont responsables de la majeure partie de ce stockage d'énergie et sont ainsi devenues indispensables. Pour pallier à cette perpétuelle demande, différentes générations de batteries ont vu le jour. Actuellement, la technologie la plus performante qui inonde le marché est celle du lithium-ion. Néanmoins, la demande est telle que les batteries lithium-ion atteignent leurs limites et peinent à répondre aux nouvelles exigences de puissance, de légèreté et surtout de sécurité. En effet, les batteries lithium-ion possèdent généralement des électrolytes liquides qui peuvent être à l'origine de fuites, de formation de dendrites de lithium allant jusqu'à entraîner l'inflammation voire dans certains cas l'explosion de la batterie. Depuis quelques années, une nouvelle technologie basée sur du « tout-solide » montre un fort potentiel : capacité de charge plus rapide, amélioration des performances et surtout plus de sûreté, le tout à un prix qui serait inférieur aux batteries lithium-ion actuelles. Toutefois, ces nouvelles batteries présentent encore des problèmes de contacts et de réactions parasites entre les électrodes et l'électrolyte solide ainsi que des soucis d'accès à l'ensemble du matériau de cathode. La technologie du « tout-solide » pourrait, une fois ces verrous technologiques levés, remplacer celle au lithium-ion dans la décennie à venir.

Les batteries au lithium présentent également un inconvénient supplémentaire de taille : l'utilisation de lithium. En effet, sa faible abondance, sa distribution inégalement répartie sur la planète ainsi que sa production mondiale actuelle sont les causes de tensions géopolitiques, d'une fluctuation de son prix et d'une possible pénurie du lithium. Afin de prévenir d'une situation critique il est nécessaire de trouver une alternative au lithium. Le sodium, quant à lui, présente des ressources quasi-inépuisables équitablement réparties sur le globe et par conséquent un prix réduit comparé au lithium. De plus, il possède une chimie proche de son homologue qui en fait un candidat très intéressant pour remplacer le lithium dans les batteries. Enfin, les batteries au sodium montrent un gros avantage par rapport à celle au lithium puisqu'elles présentent une charge beaucoup plus rapide, un facteur clé pour les applications mobiles comme dans l'automobile.

Les batteries tout-solide au sodium possèdent donc un fort potentiel pour devenir les batteries de demain. Elles fonctionnent sur le même principe que les batteries liquides et sont composées, de deux électrodes séparées par un électrolyte qui a la particularité d'être, dans leur cas, solide. Ce dernier est un composant clé dans la confection de batteries performantes. Les propriétés de conduction sont primordiales pour un électrolyte solide. En effet, ce dernier doit à la fois être un bon conducteur ionique afin de faciliter le passage des ions sodium entre l'anode et la cathode, mais également un bon isolant électronique pour forcer la circulation des électrons uniquement à l'extérieur de la batterie et ainsi éviter son auto-décharge. L'utilisation d'un verre conducteur ionique, au soufre notamment, en tant qu'électrolyte solide est l'une des solutions envisagées. En effet, ces verres possèdent des conductivités ioniques relativement hautes pour de larges gammes de compositions. Combinées à leur non-inflammabilité et leur capacité à empêcher la formation de dendrites, leurs propriétés font de ces matériaux des électrolytes attractifs pour la conception de batteries à la sécurité renforcée. Enfin, les électrolytes vitreux permettent l'élaboration de batteries de formes et tailles variées.

Même si ces batteries présentent l'avantage d'une sécurité renforcée grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide, elles possèdent un inconvénient : leur masse. En effet, les batteries tout-solide (et surtout celles au sodium) possèdent une masse supérieure aux batteries Li-ion, ce qui limite leur utilisation dans les applications mobiles comme dans le secteur de l'automobile avec les véhicules électriques et hybrides. C'est pourquoi les recherches se concentrent à la fois sur la constante

## Introduction générale

amélioration des performances des batteries, en passant par des propriétés de conduction toujours plus élevées des électrolytes solides et sur la réduction de la masse totale de la batterie.

Ces travaux de thèse, financés par le Ministère de la Recherche, s'inscrivent dans la suite d'un axe de recherche stratégique récent sur les électrolytes solides dans le thématique conversion de l'énergie au sein de l'équipe Verres & Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier introduit le contexte en mettant en avant les enjeux du développement des batteries pour des applications mobiles comme les véhicules électriques ou stationnaires avec le stockage des énergies renouvelables. Puis, le fonctionnement d'une batterie ainsi que ses différentes caractéristiques y sont détaillés. Un point sur le panel actuel des batteries sur le marché est également présenté. Enfin, dans le but de signifier les intérêts et limites actuelles des nouvelles générations de batterie, un état de l'art portant sur les batteries sodium-ion et celles tout-solide au lithium et au sodium, est établi.

Le second chapitre présente la synthèse et la caractérisation de composés vitreux du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ . Tout d'abord, le potentiel en tant qu'électrolyte solide des verres de chalcogénures ainsi que leur conduction ionique associée sont exposés dans un état de l'art. Ensuite, ce chapitre décrit, le principe de la mécanosynthèse (technique de synthèse employée durant cette thèse) utilisé pour synthétiser le précurseur  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ainsi que les caractérisations effectuées sur ce dernier. Enfin, un dernier point traite de la détermination du domaine vitreux dans le système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  ainsi que ses analyses structurales et thermiques.

Le troisième chapitre est dédié aux propriétés de conduction ionique et électronique de nos matériaux. Il présente différents modèles, afin d'expliquer les phénomènes de transport ionique mis en jeu au sein de composés vitreux. Ensuite, une partie est consacrée à la description du principe de la mesure par spectroscopie d'impédance, servant à déterminer la conductivité électrique des échantillons. Une troisième partie présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que l'impact de la densification sur la conduction des matériaux. Puis, leur stabilité électronique ainsi que leur conductivité électronique sont étudiées par chronoampérométrie potentiostatique, dans le but de déterminer si nos composés peuvent jouer le rôle d'électrolyte solide. L'étude de l'impact de la cristallisation sur les propriétés de conduction des composés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  est également présentée dans ce chapitre. Enfin, l'influence de l'ajout d'un halogénure sur les propriétés de conduction est discutée dans la dernière partie.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la nitruration du système  $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  et de sa phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  ainsi qu'à l'étude de son impact sur les propriétés de conduction. Il est important de préciser ici que ces travaux s'inscrivent dans une étude exploratoire qui a pour but de diminuer la masse de l'électrolyte et idéalement améliorer sa conduction, mais que seuls des résultats préliminaires ont pu être obtenus pour le moment. La première partie de ce chapitre se concentre sur la synthèse de différentes compositions du système  $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ . La seconde partie traite, quant à elle, leur nitruration ainsi que leurs analyses dans le but de déterminer le taux d'azote inséré dans nos matériaux. Enfin, l'impact de la nitruration sur les propriétés de conduction des composés est discuté dans une troisième partie.







# Chapitre I

## Contexte et état de l'art des batteries



## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	- 4 -
I. CONTEXTE.....	- 5 -
I.1. Situation énergétique mondiale actuelle .....	- 5 -
I.2. Les véhicules électriques et hybrides toujours plus populaires.....	- 10 -
I.3. Le marché des batteries en perpétuelle hausse .....	- 11 -
I.4. Criticité du lithium, l'alternative intéressante du sodium .....	- 14 -
II. ACCUMULATEURS .....	- 17 -
II.1. Grandeurs caractéristiques .....	- 17 -
II.2. Architecture et différents constituants d'un accumulateur .....	- 19 -
II.3. Les différentes générations de batteries .....	- 20 -
II.3.1. Les batteries Plomb-acide .....	- 20 -
II.3.2. Les batteries Nickel-Cadmium et Nickel-Métal-Hydrure .....	- 21 -
II.3.3. Les batteries au Lithium .....	- 22 -
III. NOUVELLES GENERATIONS DE BATTERIES.....	- 25 -
III.1. Les batteries Sodium-ion.....	- 25 -
III.1.1. Avantages et inconvénients du sodium .....	- 25 -
III.1.2. Industrialisation .....	- 27 -
III.2. Batteries tout-solide.....	- 29 -
III.2.1. Généralités sur la technologie tout-solide .....	- 29 -
III.2.2. Batteries tout-solide au lithium .....	- 31 -
III.2.3. Batteries tout-solide au sodium.....	- 35 -
III.2.4. Batteries tout-solide dans l'industrie.....	- 39 -
CONCLUSION .....	- 41 -
BIBLIOGRAPHIE.....	- 42 -

## Introduction

Les batteries sont présentes dans de nombreux domaines : des smartphones, ordinateur portables, tablettes et objets connectés ; à l'outillage portatif ; en passant par la médecine avec les pacemakers ; sans oublier le transport avec les vélos et trotinettes électriques, les véhicules hybrides et électriques ; ainsi que le stockage des énergies renouvelables, etc... Cette liste non exhaustive montre à quel point les batteries ont une place omniprésente dans nos vies et y jouent un rôle essentiel. A l'instar des technologies qu'elles alimentent, les batteries évoluent en permanence depuis leur invention donnant lieu à plusieurs générations de batteries. Actuellement, la technologie du lithium-ion est la plus performante du marché. Cependant, la demande exige toujours plus de ces batteries : dispositifs toujours plus petits, plus légers, plus fiables et surtout plus performants. C'est pourquoi, malgré de bonnes caractéristiques, les batteries lithium-ion atteignent leurs limites et peinent à répondre aux nouvelles demandes. Une nouvelle technologie « tout-solide » montre un fort potentiel depuis quelques années : plus sûre, plus légère/compacte, avec des performances accrues, le tout à un prix qui serait inférieur aux batteries lithium-ion actuelle. Le « tout-solide » a tout pour devenir la prochaine génération de batteries une fois certains verrous technologiques levés.

Un deuxième aspect, est à prendre en compte : la criticité du lithium. En effet, cet élément clé des batteries n'est pas le plus abondant et ses ressources sont distribuées de façon inégale sur la planète. Ceci provoque des tensions géopolitiques, un cours du prix du lithium incertain et avec la production mondiale actuelle de lithium, un risque non négligeable de pénurie est possible. Pour éviter cela, il faut donc trouver une alternative au lithium. Le sodium se place comme un substituant très intéressant de par son abondance sur Terre avec des ressources bien réparties, quasi-inépuisables et de ce fait un prix réduit comparé à son homologue. Au-delà de ce premier critère, les batteries au sodium montrent un gros avantage par rapport à celle au lithium puisqu'elles présentent une charge beaucoup plus rapide, un facteur clé pour l'automobile.

Le premier chapitre introduit le contexte de cette thèse et met en avant les enjeux du développement des batteries aussi bien pour des applications mobiles comme les véhicules électriques que stationnaire avec le stockage des énergies renouvelables. Ensuite, le fonctionnement d'une batterie, ses différentes caractéristiques et un point sur le panel actuel des batteries sur le marché sont présentés. Enfin dans une troisième partie, un état de l'art sur la nouvelle génération de batterie sera établi, en se focalisant sur les batteries sodium-ion et celles tout-solide au lithium et sodium, afin de signifier leurs intérêts et limites actuelles avant de devenir les batteries de demain.

## I. Contexte

### I.1. Situation énergétique mondiale actuelle

Depuis la découverte par l'Homme du feu qui fut sa première et principale source d'énergie durant plusieurs milliers d'années, la consommation énergétique mondiale a respecté un équilibre en ne servant qu'à la survie et aux besoins alimentaires de l'être humain. Cependant, la révolution industrielle de 1850 a complètement bouleversé cet équilibre. Depuis, l'augmentation du niveau de vie, la croissance de la population mondiale et le développement exponentiel des nouvelles technologies provoquent une augmentation constante des besoins en énergie. Si l'on prend comme exemple la consommation mondiale d'électricité, elle était de 10901 TWh en 1990, passant à 24739 TWh en 2018 et pourrait grimper à plus de 35000 TWh en 2040 d'après des estimations de l'International Energy Agency (IEA). Pour répondre à cette demande énergétique toujours plus importante, la production énergétique mondiale se repose principalement sur des ressources fossiles telles que le charbon ou le pétrole.

Malheureusement, la consommation de ces énergies fossiles a eu comme conséquence l'augmentation des émissions des gaz à effets de serre (GES). Ce qui a causé un réchauffement climatique mondial provoquant la dégradation de la qualité de l'air, des inondations, des cyclones, la fonte des glaces, l'acidification et l'augmentation du niveau des océans, l'extinction d'espèces terrestres et océaniques (faune et flore) et la dégradation de la santé humaine, etc... Toutes ces conséquences sont certes négatives pour l'Homme mais sont désastreuses pour la planète. Ce réchauffement climatique a pourtant été observé depuis le début du XXe siècle. Néanmoins, il faudra attendre le premier rapport, en 1990, du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), qui légitime le réchauffement climatique et met officiellement en cause l'activité humaine. Suite à cette prise de conscience, des traités et accords visant à réduire la production de GES et à augmenter la production d'énergies renouvelables ont été signés.

Le protocole de Kyoto signé en 1997 (mis en vigueur en 2005), avait pour but de réduire, d'au moins 5 % les émissions de six gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et trois substituts des chlorofluorocarbones) entre 2008 et 2012, par rapport à 1990. Cependant, ce traité est remis en cause par la non-participation des Etats-Unis (responsable de 23% d'émission des GES en 2005). Par ailleurs, les pays en voie de développement (la Chine et l'Inde par exemple) n'avaient pas d'engagement quantifié de réductions de leurs émissions sachant qu'ils n'en faisaient pas leur priorité. Quelques années plus tard et constatant toujours les effets néfastes de l'activité humaine sur la planète, l'accord de Paris a été signé en 2015. A ce jour 195 sur les 197 pays reconnus par l'Organisation des Nations Unies (ONU) ont signé cet accord. Il prévoit de contenir d'ici à 2100 le réchauffement climatique « nettement en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels et de poursuivre l'action menée pour limiter l'élévation des températures à 1,5 °C ». L'objectif est d'atteindre la neutralité carbone, avec le « zéro émission net » en diminuant les émissions de GES pour qu'elles soient progressivement compensées par les puits de carbone (forêts, océans, techniques de restauration du climat et de capture et stockage du carbone), par un désinvestissement des énergies fossiles et par le biais d'un développement à faible émission de GES.

Le dernier rapport du GIEC projette l'augmentation de 1,1 à 6,4°C de la température de surface du globe au cours du XXI<sup>ème</sup> siècle, en fonction des scénarios d'émissions futures. Les données du Climate Action Tracker montrent différents scénarios représentés sur la Figure 1. Si aucune stratégie climatique n'est mise en œuvre, cela entraînera un réchauffement estimé entre 4,1 et 4,8 °C d'ici 2100. Concernant les stratégies climatiques actuelles la température du globe augmenterait de 2,8 à 3,2 °C d'ici 2100. Si tous les pays atteignent leurs objectifs/engagements actuels fixés dans le cadre de

L'accord de Paris sur le climat, alors le réchauffement moyen estimé d'ici 2100 sera de 2,5 à 2,8 °C. Cela dépassera donc quand même l'objectif global de cet accord de maintenir le réchauffement « bien en dessous de 2°C ». Il existe toute une série de voies d'émissions qui seraient compatibles avec une limitation du réchauffement moyen à 2°C d'ici 2100. Cela nécessiterait une augmentation significative des engagements actuels dans le cadre de l'accord de Paris. Enfin, si une limitation du réchauffement climatique de 1,5°C veut être atteinte d'ici 2100, une réduction urgente et rapide des émissions mondiales de GES doit être opérée. Cependant, même avec ces mesures le réchauffement climatique se poursuivrait au-delà de 2100. En effet, même si toutes les émissions s'arrêtaient soudainement, les océans ont déjà stocké beaucoup de chaleur, des puits de carbone sont à restaurer et la durée de vie des GES dans l'atmosphère est longue. Il faudra donc un temps supplémentaire pour stabiliser la température du globe. La grande majorité des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> proviennent du secteur de l'énergie, ce qui montre clairement la nécessité d'un système énergétique plus propre.

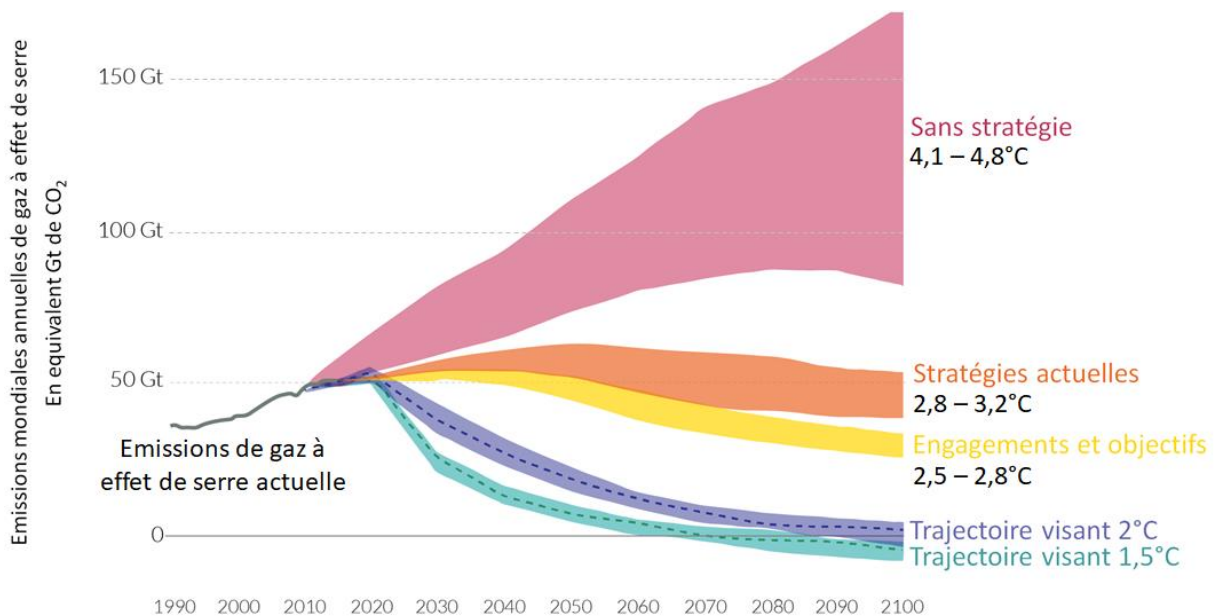


Figure 1 : Emissions mondiales des gaz à effet de serre et scénarios du réchauffement planétaire <sup>1</sup>.

La pandémie de Covid-19 a causé plus de perturbations dans le secteur de l'énergie que tout autre événement de l'histoire récente, laissant des impacts qui se feront sentir pendant des années. Il est trop tôt pour dire si la crise actuelle représente un revers ou un catalyseur pour les efforts visant à mettre en place un système énergétique plus sûr et plus durable. L'incertitude quant à la durée de la pandémie, ses conséquences économiques, politiques et sociales, ouvre un large éventail de futurs énergétiques possibles. Différentes hypothèses, basées sur les dernières données du marché de l'énergie et sur ces principales inconnues, ont été établies par l'IEA <sup>2</sup>. Tout d'abord, le scénario des stratégies définies (STEPS), dans lequel le Covid-19 est progressivement maîtrisé en 2021 et l'économie mondiale revient aux niveaux d'avant la crise la même année. Ce scénario reflète l'ensemble des intentions et des objectifs stratégiques annoncés aujourd'hui. Puis vient le scénario de reprise retardée (DRS) conçu avec les mêmes hypothèses stratégiques que dans le STEPS, mais qui prévoit une pandémie prolongée nuisant durablement aux perspectives économiques. L'économie mondiale ne retrouvera sa taille d'avant crise qu'en 2023, et la pandémie marquera le début d'une décennie où le taux de croissance de la demande énergétique sera le plus faible depuis les années 1930. Dans le cadre du scénario de développement durable (SDD), l'essor des stratégies et des investissements en matière d'énergie propre met le système énergétique sur la bonne voie pour atteindre pleinement les objectifs en matière d'énergie durable, l'accès à l'énergie et les objectifs en matière de qualité de l'air. Enfin, le

cas « Émissions nettes zéro d'ici 2050 » (NZE2050) prolonge l'analyse de la SDD. Un nombre croissant de pays et d'entreprises visent des émissions nettes nulles, généralement d'ici le milieu du siècle. Tous ces objectifs sont atteints dans le cadre de la SDD, ce qui met les émissions mondiales sur la voie du zéro net d'ici 2070. La stratégie NZE2050 comprend ce qui serait nécessaire dans les dix prochaines années pour mettre les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> sur la voie du zéro net d'ici 2050.

Avant la crise, une augmentation de 12% de la demande d'énergie entre 2019 et 2030 était prévue. Sur cette période, la croissance est maintenant de 9 % dans le cadre du STEPS et de 4 % pour le DRS. La demande dans les économies avancées étant en baisse, toute l'augmentation provient des économies de pays émergents et en développement, l'Inde en tête. Le rythme plus lent de la croissance de la demande d'énergie exerce une pression à la baisse sur les prix du pétrole et du gaz par rapport aux trajectoires d'avant-crise, affichant même des prix négatifs dans certains pays<sup>3</sup>.

Les énergies renouvelables connaissent une croissance rapide dans tous les scénarios comme l'illustre la Figure 2. Grâce aux fortes réductions de coûts réalisées au cours de la dernière décennie, le photovoltaïque est systématiquement moins cher que les nouvelles centrales électriques au charbon ou au gaz dans la plupart des pays, et les projets solaires offrent désormais une électricité parmi les moins chères jamais vues. Dans le cadre du STEPS, les énergies renouvelables répondent à 80 % de la croissance de la demande mondiale d'électricité jusqu'en 2030, l'hydroélectricité restant la plus importante source d'électricité renouvelable. Le solaire établit de nouveaux records de déploiement chaque année après 2022, suivi par l'éolien on et offshore. La progression des sources de production renouvelables, en particulier du solaire, ainsi que la contribution de l'énergie nucléaire, est beaucoup plus forte dans la SDD et la NZE2050 (Figure 2).

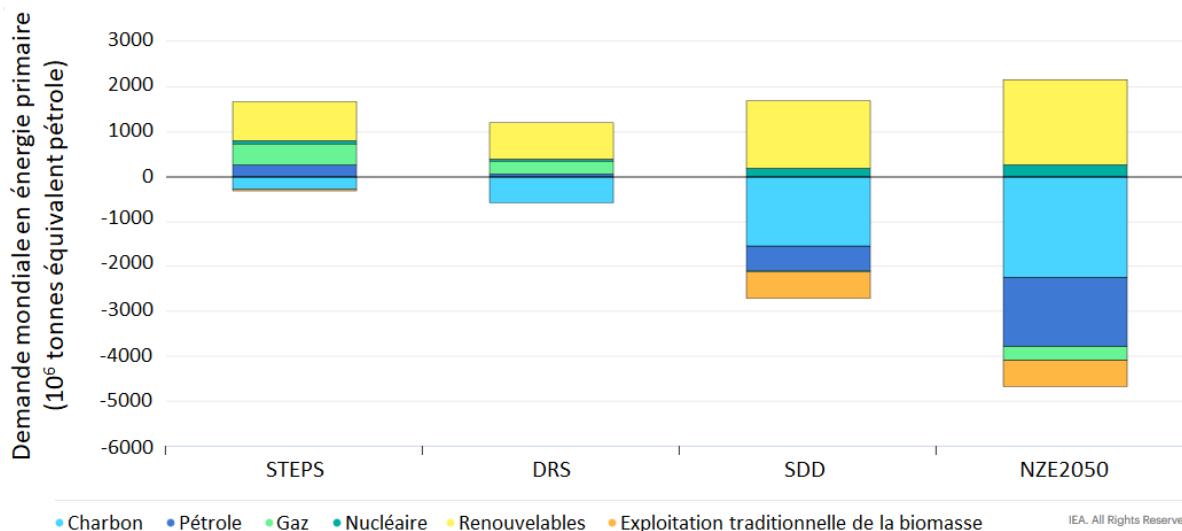


Figure 2 : Evolution de la demande mondiale d'énergie primaire de 2019 à 2030 en fonction des combustibles et des scénarios. Extrait traduit de<sup>2</sup>.

La demande de charbon ne revient pas aux niveaux d'avant-crise dans le cadre du STEPS et sa part dans le bouquet énergétique de 2040 doit passer sous la barre des 20 % pour la première fois depuis la révolution industrielle. Les stratégies d'élimination progressive du charbon, l'essor des énergies renouvelables et la concurrence du gaz naturel entraînent le retrait de 275 GW de capacité de production au charbon dans le monde d'ici 2025 (13 % du total de 2019), dont 100 GW aux États-Unis et 75 GW dans l'Union européenne. Les augmentations prévues de la demande de charbon dans les économies en développement d'Asie ne suffisent pas à compenser les baisses enregistrées ailleurs. La part du charbon dans la production d'électricité mondiale passe de 37 % en 2019 à 28 % en 2030



dans le cadre du STEPS, et à 15 % dans le cadre du DRS. La baisse des prix et de la demande, résultant de la pandémie, ont réduit d'environ un quart la valeur de la future production de pétrole et de gaz. En 2020, les principales compagnies pétrolières et gazières ont déclaré une perte de leurs actifs de plus de 50 milliards de dollars. Les investissements dans l'approvisionnement en pétrole et en gaz ont diminué d'un tiers par rapport à 2019. Tant dans l'initiative STEPS que dans celle du DRS, la demande de pétrole se stabilise dans les années 2030. En Europe, dans le cadre du STEPS, et dans toutes les régions du monde dans le cadre du SDD, l'industrie gazière doit se réorganiser pour un avenir énergétique différent, en passant par la réduction du méthane, l'utilisation de gaz de substitution (bio-méthane et l'hydrogène à faible teneur en carbone), et des technologies de captage et stockage du carbone.

Cependant, l'ampleur et le calendrier d'une éventuelle reprise des dépenses ne sont pas clairs, cela pourrait présager de nouveaux cycles de prix et de nouveaux risques pour la sécurité énergétique. En effet, l'aversion à court terme pour les transports publics, la popularité des SUV, le remplacement tardif des véhicules anciens et polluants et la forte demande de mobilité croissante dans les pays en voie de développement ne sont pas défavorables aux énergies fossiles.

Un changement progressif des investissements dans les énergies propres offre un moyen de stimuler la reprise économique, créer des emplois et réduire les émissions. Cette approche ne figure, à ce jour, en bonne position qu'en Union européenne, au Royaume-Uni, au Canada, en Corée du Sud, en Nouvelle-Zélande et dans une poignée d'autres pays. Des investissements supplémentaires d'un billion de dollars par an entre 2021 et 2023 dans la SDD sont consacrés à l'amélioration de l'efficacité des réseaux électriques à faibles émissions et aux combustibles plus durables. Cela fait de 2019 le pic définitif des émissions mondiales de CO<sub>2</sub>. D'ici 2030, les émissions de la SDD seront inférieures de près de 10 Gt à celles du STEPS. Enfin, atteindre le niveau zéro à l'échelle mondiale d'ici 2050, comme dans le cas de NZE2050, exigerait une série de mesures supplémentaires spectaculaires au cours des dix prochaines années. Pour parvenir à une réduction de 40 % des émissions d'ici 2030, il faut que les sources à faibles émissions fournissent près de 75 % de la production mondiale d'électricité en 2030 (contre moins de 40 % en 2019), et que plus de 50 % des voitures vendues dans le monde en 2030 soient électriques (contre 2,5 % en 2019).

Le secteur de l'électricité a le premier rôle dans la consommation globale d'énergie. L'augmentation de sa production via des énergies renouvelables et nucléaires contribue à réduire ses émissions. La *Figure 3* représente le changement global de la production d'électricité en fonction des sources et des scénarios STEPS et SDD. On constate que dans les deux scénarios les énergies fossiles sont délaissées (surtout pour le SDD) au profit des énergies renouvelables. En effet, l'éolien et le solaire sont les deux énergies qui seront le plus développées et représenteront la majeure partie de la production mondiale d'électricité avec près de 9000 TWh dans le cadre du STEPS et plus de 15000 TWh pour le SDD, soit 4 à 6 fois plus que les 2500 TWh actuel. Cependant, il ne faut pas oublier que même avec l'électricité en tête, un large éventail de stratégies et de technologies est nécessaire pour lutter contre les émissions dans tous les secteurs de l'énergie.

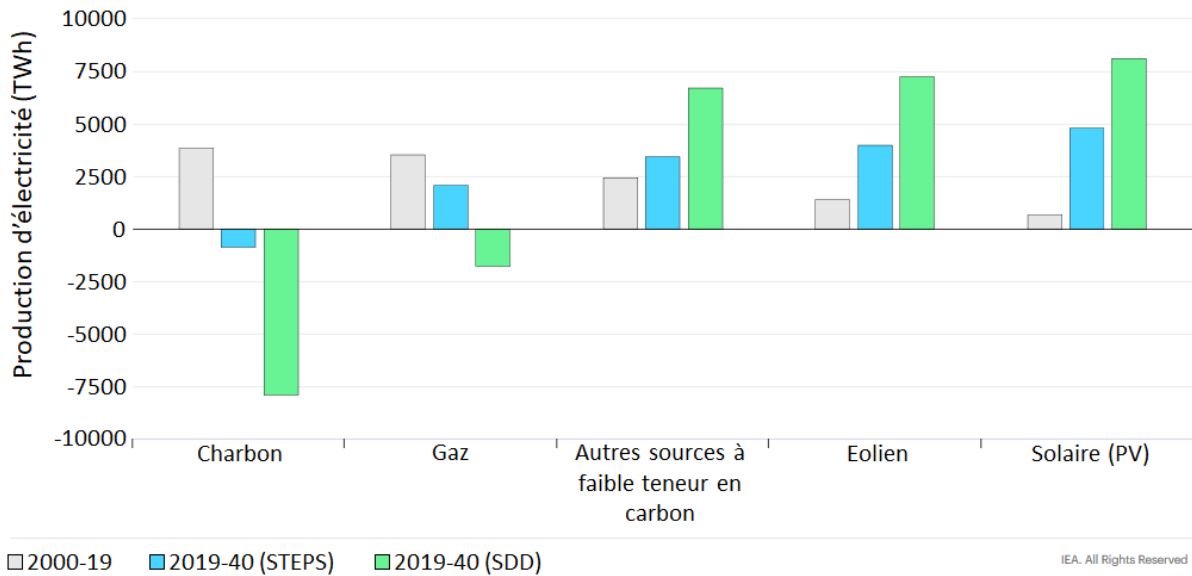


Figure 3 : Changement global de la production d'électricité par sources et scénarios de 2000 à 2040. Extrait traduit de <sup>2</sup>.

Au vu des accords pris en faveur de l'environnement et des différents scénarios présentés, la part des énergies renouvelables, surtout l'éolien et le solaire, ne fera que croître jusqu'à la fin du siècle. Seulement ces énergies ont un défaut, elles sont intermittentes puisqu'elles dépendent entièrement des conditions météorologiques. Ce défaut amène le souci de perte d'énergie, car si une quantité d'énergie produite à un instant  $t$  est supérieure à la demande alors elle sera perdue, et inversement lors de pics de demande ces sources d'énergies pourraient ne pas fournir l'énergie nécessaire. Le stockage de l'énergie pourrait permettre de palier à ce problème et d'utiliser le surplus d'énergie produit à certains moments, lors d'épisodes de plus forte demande. Une des solutions de stockage possible est l'utilisation de batterie. Une batterie est capable de transformer de manière réversible l'énergie électrique en énergie chimique et de restituer en temps voulu l'énergie électrique. Cette technologie est idéale pour le stockage, transport et distribution de l'énergie électrique.

En conclusion, les émissions mondiales devraient rebondir plus lentement qu'après la crise financière de 2008-2009, mais le monde est encore loin d'une reprise durable. La baisse des prix des combustibles, par rapport aux trajectoires d'avant crise, signifie que les délais de récupération des investissements dans l'efficacité énergétique sont plus longs, ralentissant le rythme d'amélioration de l'efficacité énergétique à l'échelle mondiale. Mais il est à noter que la part des énergies renouvelables a fait un bond de plusieurs années en avant par rapport aux prévisions pré-pandémiques, notamment la part de l'éolien et du solaire, ce qui a permis de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et la pollution atmosphérique. La croissance rapide des énergies éoliennes, solaires et des voitures électriques a montré le potentiel des nouvelles technologies d'énergie propre. Les systèmes électriques devant montrer une flexibilité toujours plus importante, le stockage joue donc un rôle de plus en plus essentiel pour assurer la souplesse de fonctionnement des systèmes électriques. Cependant, pour parvenir à des émissions nettes nulles, il faudra transformer radicalement la manière dont nous fournissons, transformons et consommons l'énergie.

## 1.2. Les véhicules électriques et hybrides toujours plus populaires.

Le marché automobile électrique paraît récent, pourtant il était déjà présent au XIX<sup>ème</sup> siècle. En effet, le premier véhicule électrique (VE) fut créé en 1834, 25 ans avant l'invention du moteur à explosion <sup>4</sup>. Puis l'invention de l'accumulateur par Gaston Planté en 1859, amélioré 20 ans plus tard par Camille Faure créa une hausse de popularité des véhicules électriques comme le montre la Figure 4. En 1899, la Jamais-Contente fut le premier véhicule électrique à avoir franchi la vitesse de 100 km/h (Figure 4). Dans les années 1900 le marché automobile comptait 38% de VE, 40% de voitures à vapeur et 22% à essence <sup>5</sup>. Le nombre de constructeurs de VE est divisé par 4 entre 1913 et 1919. On doit cette diminution à la commercialisation de la Ford T, une voiture à essence produite en série de 1908 à 1927 accessible au plus grand nombre. La Ford T éclipsa les VE même si, déjà à l'époque, ils étaient connus pour être moins bruyants et moins polluants que leurs homologues thermiques. Le nombre de producteurs de VE restera très bas jusqu'au choc pétrolier de 1973 où le marché de l'électrique intéressa de nouveau, mais ce regain d'intérêt s'estompa avec la retombée des prix du pétrole.

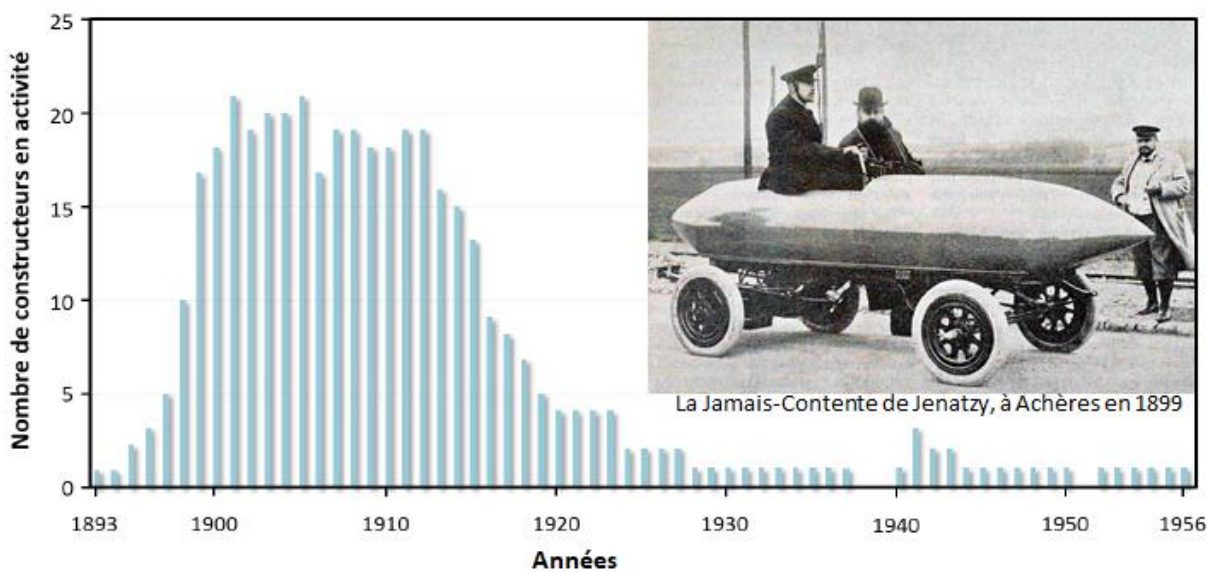


Figure 4 : Evolution du nombres de constructeurs de véhicules électriques au niveau mondial de 1893 à 1956 <sup>4</sup>.

La fin du XX<sup>ème</sup> siècle et le début du XXI<sup>ème</sup> marquent la véritable « ère des véhicules électriques et hybrides ». Elle va dans le sens des accords de Paris. En effet, l'électromobilité est à la croisée de plusieurs enjeux. Environnementaux tout d'abord, car le secteur des transports est le premier émetteur de CO<sub>2</sub> en France, avec 36 % des émissions, d'après l'Ademe. Puis au niveau de la qualité de l'air, les polluants atmosphériques représentent un enjeu sanitaire majeur. Or, en Europe, le secteur des transports est responsable d'une part importante des émissions de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, de composés organiques volatils et de particules. Les avancées dans les technologies de stockage de l'énergie avec, notamment, les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd), Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH), Lithium-métal polymère (LMP), et Lithium-ion (Li-ion) ont permis un net progrès en matière de performances des véhicules électriques et hybrides (VE et VEH). Cette « ère » débute par l'arrivée sur le marché de trois véhicules dotés de batteries Ni-MH dont un électrique la EV1 de General Motors (1996-1999) et deux hybrides : la Toyota Prius commercialisée à partir de 1997, très vite devenue populaire dans le monde entier et la Honda Insight (1999). Suite à cela de nombreux modèles sont apparus au fils des années, on peut citer la Mercedes S400 Blue Hybrid (2009) équipée de batteries Li-ion, les voitures électriques Bluecar dotées de batteries LMP, proposées en libre-service (Autolib') par le groupe Bolloré (2011), la Tesla model S (2012), ou encore la Renault Zoe (2013) fonctionnant avec des batteries Li-ion, ou plus

récemment la Peugeot e-208 (2020) qui utilise aussi la technologie Li-ion. Toute cette diversité de modèles a permis de créer un parc automobile toujours plus important.

Pendant longtemps les VEH et VE montraient une popularité réduite à cause de leur prix élevé et de leur autonomie réduite. Les fabricants de batteries pour VE et VEH visent en permanence le développement d'une plus grande densité énergétique pour réduire les coûts et augmenter l'autonomie de ces véhicules. Actuellement, les VEH présentent une autonomie moyenne de 50 km en électrique. Pour les derniers VE elle est en moyenne de 300 km et peut atteindre plus de 500km pour la Tesla model S, la DS3 Crossback e-Tense et la Volkswagen ID.4. En France, au premier trimestre 2021, le parc automobile comporte plus d'un demi-million de VE et VEH immatriculés. L'AVERE (Association nationale pour le développement de la mobilité électrique) révèle une hausse de 30% des immatriculations de véhicules électrifiés rechargeables soit 10,7% de parts de marché en 2020.

La fabrication mondiale annuelle de batterie pour les voitures électriques est en hausse avec environ 320 GWh, comparé aux 100 GWh de batteries des 2,1 millions de voitures électriques vendues en 2019. Mais la capacité de production mondiale est inégalement répartie. La Chine est le leader mondial, représentant environ 70 %, suivie des États-Unis (13 %), de la Corée (7 %), de l'Europe (4 %) et du Japon (3 %). Enfin, en supposant que les objectifs annoncés par l'industrie automobile mondiale pour la production de véhicules électriques soient atteints, malgré la crise du Covid, il faudrait environ 1 000 GWh de capacité de fabrication de batteries en 2025. Cette production nécessiterait l'équivalent de 50 usines, chacune à l'échelle d'une giga-usine Tesla <sup>6</sup>.

### I.3. Le marché des batteries en perpétuelle hausse

La capacité des batteries à convertir l'électricité en énergie chimique de manière réversible leur confère un intérêt en perpétuelle croissance depuis ces dernières décennies. Elles représentent une technologie modulaire de petite taille adaptées à la fabrication de masse. Des réductions de coûts simultanées dans les domaines de la production à grande échelle de l'énergie solaire et dans la production des batteries lithium-ion présentent un fort intérêt pour une transition rapide vers des énergies plus propres. Le secteur de la production et distribution de l'électricité offre aussi désormais des possibilités croissantes d'utilisation de batteries pour soutenir l'intégration d'énergies renouvelables intermittentes, telles que l'éolien et le solaire, dans les systèmes électriques. De plus, les gouvernements de nombreux pays ont adopté des politiques encourageant le déploiement accru des voitures électriques, accélérant encore la baisse du prix des batteries. Ces dernières constituent donc désormais une opportunité technologique simultanée pour le secteur énergétique et celui du transport. L'IEA (International Energy Agency) et l'Office européen des brevets soulignent également le rôle clé que joue l'innovation des piles/batteries. Entre 2005 et 2018, le dépôt de brevets dans le domaine des batteries et autres technologies de stockage de l'électricité a augmenté de 14 % par an dans le monde, soit quatre fois plus vite que la moyenne de tous les domaines technologiques.

Pour l'Europe, l'électrification est l'une des principales voies technologiques pour tendre vers une économie climatiquement neutre d'ici 2050. Dans ce contexte, la production de batteries constitue l'un des facteurs clés de cette transition au vu du rôle important qu'elles jouent dans la stabilisation du réseau électrique et dans le déploiement de la mobilité propre. De plus, la demande de batteries devrait croître très rapidement dans les prochaines années, le potentiel du marché européen pourrait atteindre 250 milliards d'euros par an à partir de 2025. Or, d'après l'Ademe, en 2018 la part de l'Europe dans la fabrication mondiale de cellules de batteries n'est que de 3 % contre 85 % pour l'Asie. C'est pourquoi en 2019, la Commission européenne a octroyé une subvention

publique de 3,2 milliards d'euros en soutien à la création d'un projet européen d'entreprise de batteries. L'objectif est de créer un « Airbus des batteries » tout en se focalisant sur le développement de batterie Li-ion avec une durée de vie augmentée et un impact environnemental atténué. Selon Bloomberg New Energy Finance, cette même année, la capacité de production de la Chine était de 217,2 GWh, devant les États-Unis (49,5 GWh) et la Corée (23,1 GWh). La France se situait à la 8<sup>ème</sup> position (1,1 GWh) grâce aux usines de Saft et Forsee Power. D'après cette même source, le coût du stockage par batterie avait atteint 156 \$/kWh en 2019, contre 1000 \$/kWh en 2010<sup>7</sup>. En 2020, le coût moyen des cellules de batteries de véhicules électriques et des solutions de stockage stationnaire s'établissait à 102 \$/kWh, soit un marché représentant plus de 20 milliards de dollars. Cette chute de prix, divisé par 10 en seulement 10 ans, montre l'effort technologique d'amélioration des batteries et renforce l'attractivité du marché.

La Figure 5 montre une croissance globale continue de mises sur le marché français des piles et accumulateurs depuis 2010. Cette augmentation correspond aux besoins accrus du stockage d'énergie, liés aux conditions actuelles de vie. Les batteries (et piles) se trouvent partout dans notre quotidien, aussi bien pour le stockage stationnaire comme les générateurs de secours pour les hôpitaux ou pour le stockage d'énergies renouvelables, que pour les applications mobiles telles que les VE et VEH, les smartphones, les ordinateurs, l'ensembles des objets connectés, etc. On constate que la technologie du lithium domine largement le marché. En effet elle est présente dans la majorité des piles et accumulateurs mis sur le marché français. Cette domination s'étend à l'international, où le stockage par batterie au lithium-ion reste le plus utilisé et représente la majorité de la nouvelle capacité installée.

Les objectifs à plus long terme fixés par les gouvernements du monde entier (scénario STEPS) prédisent une production annuelle mondiale de batteries d'environ 1 500 GWh d'ici 2030 pour tous les véhicules électriques confondus. Il faudrait environ deux fois plus de production en 2030 pour fournir la quantité de batteries envisagée dans le scénario SDD de l'IEA. Bien que ces chiffres soient ambitieux, ils sont réalisables. Les objectifs de capacité de fabrication de batteries pour 2030 annoncés par les entreprises CATL, LG Chem, BYD, Northvolt et Panasonic prévoient une production d'environ 2100 GWh par an<sup>6</sup>. Néanmoins, le temps est un facteur essentiel, car la construction d'une usine de batteries à grande échelle peut prendre de deux à cinq ans, selon les pays.

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

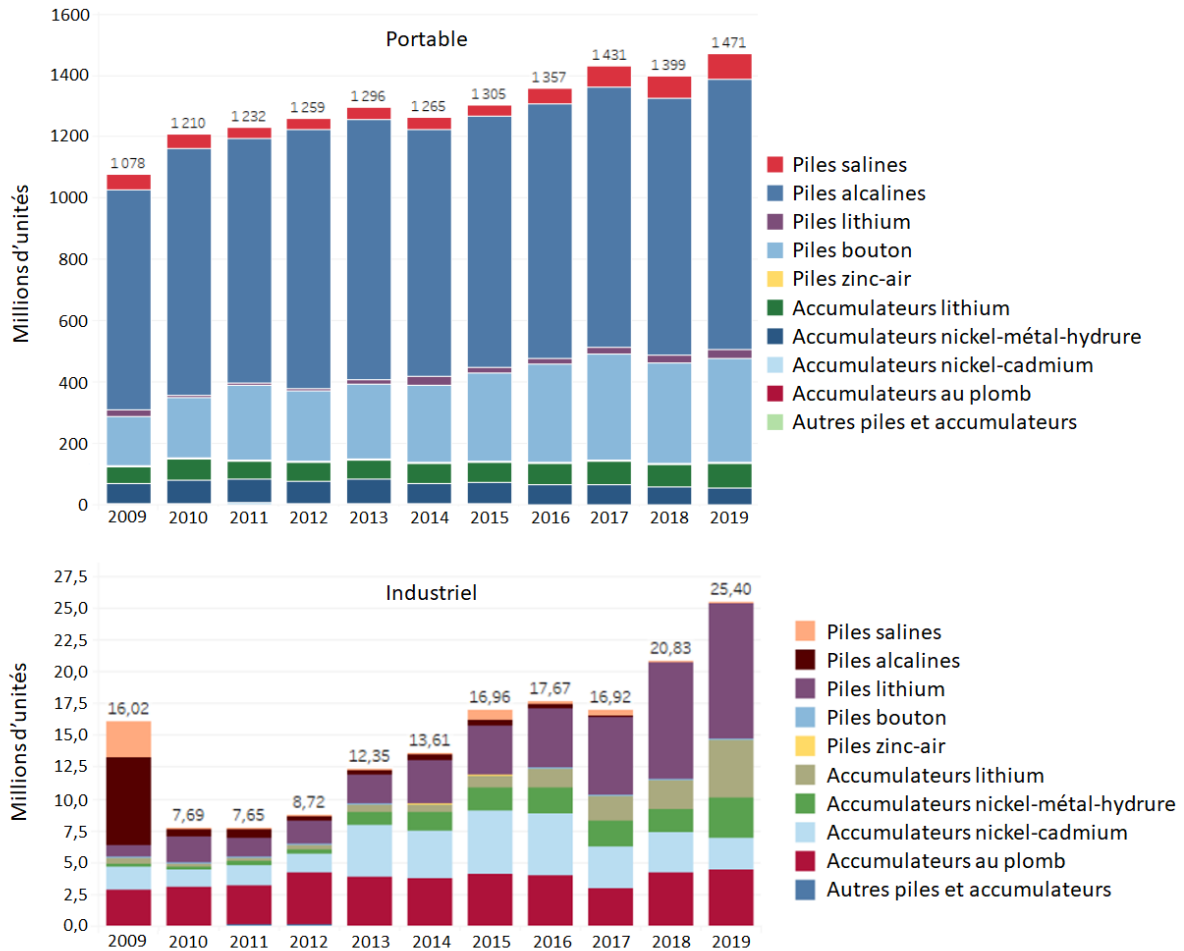


Figure 5 : Evolution des mises sur le marché français de piles et accumulateurs portables et industriels par unité et par nature de 2009 à 2019 <sup>8</sup>.

L'une des principales spéculations concernant l'avenir du stockage de l'énergie est l'importance avec laquelle les développements de la technologie des VE peuvent « déborder » sur les batteries stationnaires. Le marché actuel des batteries pour VE est déjà dix fois plus important que celui des batteries stationnaires. Mais les effets indirects de l'innovation et de la réduction des coûts dans les applications de mobilité pourraient donner un coup de fouet significatif pour le stationnaire. En 2019, environ 60 % des batteries du réseau sont des mélanges nickel-manganèse-cobalt (production en Corée) qui est pourtant la technologie de choix dans les VE. Idem en Chine, où la surcapacité de fabrication des batteries au lithium-phosphate de fer (LFP) a été déplacée vers des applications stationnaires (majorité des installations du réseau en 2019) parce que le gouvernement chinois a resserré les exigences de densité énergétique pour les batteries des VE. Enfin, lors de la journée de la batterie organisée par Tesla, Elon Musk a annoncé que Tesla vise à produire 3 TWh d'énergie par an d'ici 2030. L'ensemble des innovations permettra d'augmenter l'autonomie de 54 %, de réduire de 56 % le prix du pack (\$/kWh) et de diminuer les investissements nécessaires à la fabrication. Tesla utilisera des batteries à base de LFP pour les applications de stockage stationnaire. Par conséquent, à mesure que les chaînes d'approvisionnement progressent, la technologie qui pourrait devenir moins intéressante pour les VE pourrait être déployée à moindre coût pour les applications stationnaires.

Pour conclure, le marché du stockage de l'énergie pour les VE et les applications stationnaires de réseau a connu une croissance exponentielle au cours des cinq dernières années. La baisse des prix et l'amélioration des performances des batteries Li-ion ont largement alimenté cette croissance. Les fabricants mondiaux de batteries Li-ion ont investi des milliards de dollars pour accroître leur capacité de production afin de répondre à la nouvelle demande de batteries Li-ion dans ces deux segments du marché. Cette croissance de la production continue de faire baisser les prix des batteries, et l'on s'attend à une baisse continue des prix au cours de la prochaine décennie.

### I.4. Criticité du lithium, l'alternative intéressante du sodium

Le lithium est un élément moins abondant que ses homologues alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Mg, Ca). À 20 mg par kg de croûte terrestre, le lithium se classe 33<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur Terre<sup>9</sup>. Réactif à l'eau et à l'air, cet élément ne se trouve pas à l'état de métal pur. Sa concentration la plus importante se trouve au sein de granites, d'argiles et de saumures. La quantité totale en lithium des eaux marines est estimée à 230 milliards de tonnes, avec une concentration comprise entre 0,14 et 0,25 ppm et proches de 7 ppm à proximité des monts hydrothermaux.

Les réserves mondiales de lithium exploitables sont inégalement réparties et seulement 6 pays producteurs contrôlent plus de 80% du marché. Elles étaient estimées par l'USGS (US Geological Survey) à 23 millions de tonnes à la fin de 2010. En février 2021, l'ensemble des ressources identifiées passent à 86 millions de tonnes, dont 25 % en Bolivie, 23 % en Argentine, 11 % au Chili, 9% aux Etats-Unis, 8 % en Australie et 6 % en Chine<sup>10</sup>. En comptant le Mexique (2%), l'Amérique du sud est la plus grande réserve de lithium au monde avec 70% des ressources disponibles. Cependant, le contexte géopolitique passé et actuel constitue une réelle problématique dans cette région. On peut ajouter à cela le fait que les gisements de lithium de la Chine (troisième producteur mondial) sont quasiment inaccessibles pour les étrangers. En effet, le contexte politique très incertain du Tibet (sites d'extraction du lithium chinois) décourage les investissements étrangers.

L'évolution de la production mondiale de carbonate de lithium est représentée sur la Figure 6. Elle a plus que triplé en 7 ans pour atteindre 95 millions de tonnes en 2018 (les données de 2019 et 2020 ne prennent pas en compte les États-Unis). L'explosion de cette production s'est fait ressentir entre 2016 et 2017 où elle a doublé. Cette fulgurante augmentation est due à la forte demande de batteries dans le domaine de l'électrique, électronique et des VE. En 2020, la production de carbonate de lithium est assurée essentiellement par l'Australie (49 %), le Chili (22 %), la Chine (17 %) et l'Argentine (8 %) <sup>10</sup>. Le prix de la tonne de carbonate de lithium a suivi la même évolution que la production de lithium comme on peut le voir sur la Figure 6. La répartition inégale des réserves du lithium et les soucis géopolitiques qui en émanent provoquent des tensions sur le marché du lithium se répercutant sur son prix qui a presque doublé en un an, entre 2016 et 2017, et a atteint son pic en 2018 où la tonne de carbonate de lithium valait en moyenne 17000 \$. Depuis ce prix diminue et tend à se stabiliser, mais pour combien de temps.

Aujourd'hui, l'USGS estime que 71% du lithium produit est utilisé dans le domaine des batteries (Figure 6). Cette part n'a fait qu'augmenter depuis ces dernières années. La hausse des marchés des énergies renouvelables et des VE et VEH provoque un besoin accru en batteries. La technologie Li-ion étant leader du marché on s'attend à une augmentation de la part de lithium utilisé dans les batteries. Un rapport de la Banque mondiale publié en 2020 <sup>11</sup> révèle que la production de minéraux, tels que le lithium et le cobalt, pourrait augmenter de près de 500 % d'ici à 2050, pour répondre à la demande croissante de technologies énergétiques propres. Il estime que plus de 3 milliards de tonnes de

minéraux et de métaux seront nécessaires pour déployer l'énergie éolienne, solaire et géothermique, ainsi que le stockage de l'énergie, requis pour atteindre les objectifs des accords de Paris. Cependant avec le rythme actuel de production et sa hausse future, le risque de pénurie de ces minéraux, notamment le lithium, est réel.

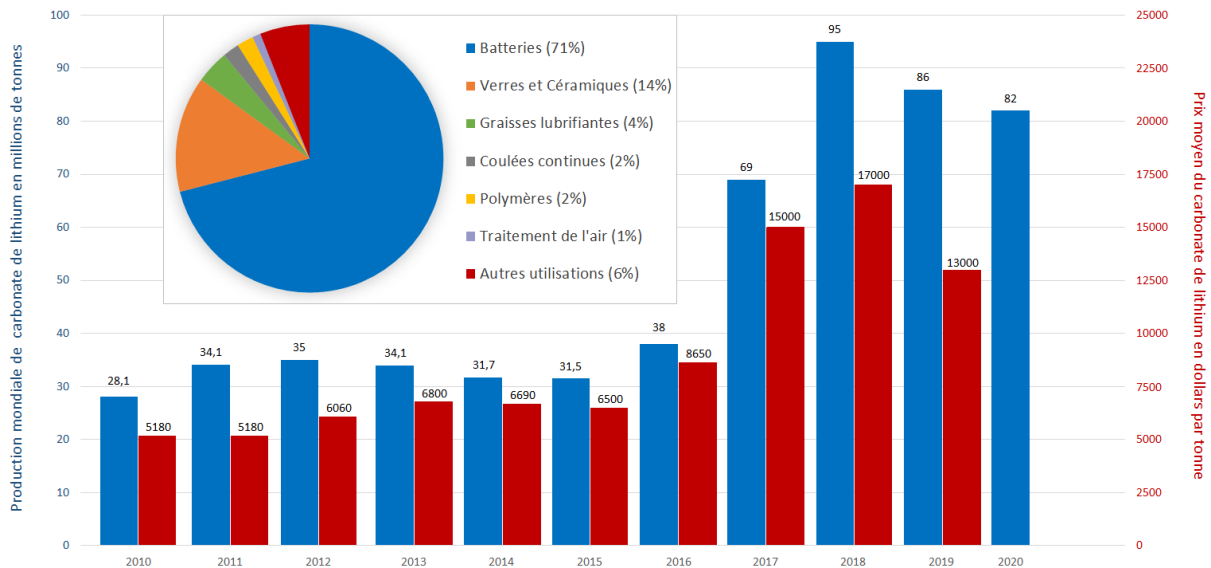


Figure 6 : Evolutions simultanées de la production mondiale et du prix à la tonne du carbonate de lithium de 2010 à 2020. En insert la répartition estimée des usages du lithium dans le monde en 2021 <sup>10</sup>.

La criticité actuelle du lithium a été évaluée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et est représentée par la Figure 7. Elle se compose de 4 zones : en vert, la zone de criticité où une veille ponctuelle suffit pour suivre les réserves de l'élément. En jaune, la zone de criticité moyenne où un état annuel des réserves est préconisé. En orange, la zone de forte criticité où il faut opérer une observation continue des marchés/réserves, alerter sur la raréfaction de l'élément et étudier des scénarios de parade. Enfin en zone rouge, la zone de très forte criticité où une action de conservation de l'élément doit être menée. Le lithium se trouve actuellement entre la zone à moyenne et à forte criticité en terme d'approvisionnement et représente une forte importance stratégique pour l'industrie française et même mondiale. On peut ajouter à cela la criticité croissante du nickel qui représente déjà un intérêt stratégique très marqué, additionné au cobalt qui est aujourd'hui l'élément, pour la conception des batteries, dont les ressources sont les plus critiques. En effet, les accumulateurs Li-ion avec une cathode nickel-manganèse-cobalt (NMC) étaient les leaders du marché compte tenu de leur haute densité énergétique, mais suite à l'ascension fulgurante des déploiements de VE et de stockage stationnaire, entre 2018 et 2019, les pénuries de batteries NMC se sont ressenties.

Le lithium, le cobalt et le nickel sont certes essentiels au fonctionnement des batteries au lithium, mais ils sont aussi relativement rares. Il est donc nécessaire de développer des processus de recyclage efficaces qui permettront de réduire la pression sur les ressources naturelles. Malgré ce besoin urgent et ses avantages, un recyclage efficace est une tâche très difficile. En effet, la cathode, où la plupart de ces matériaux se situent, se trouve être le dernier composant à être retiré dans le processus de désassemblage <sup>12</sup>, ce qui a pour conséquence d'augmenter le coût de sa récupération. De plus, chaque fabricant produit différents types de dispositifs, utilisant des matériaux, des formes, des morphologies et des proportions, tous différents, ce qui rend très difficile la mise au point d'un processus de recyclage « universel » valable. Pourtant, le recyclage peut protéger l'environnement en faisant office de tampon pour la demande de matières premières d'origine naturelle et ainsi jouer un rôle critique en satisfaisant une partie non négligeable de la demande de lithium dans les années à



venir. Malgré ces faits connus, le lithium reste peu recyclé en raison d'un faible taux de collecte, des prix encore relativement bas du lithium et donc des coûts de recyclage supérieurs à ceux de la production primaire. Malheureusement, ce recyclage ne sera une réalité que s'il est économiquement viable.

Durant des années, le pétrole appelé « or noir » était l'une des ressources les plus prisées au monde. Seulement depuis l'avènement de « l'ère » des batteries, le lithium est considéré comme « l'or blanc » et figure, à l'heure actuel, comme l'élément incontournable pour la production de batteries. Mais, comme pour le pétrole à l'époque, les états de criticités actuels des minéraux évoqués plus haut interpellent différents organismes qui tirent la sonnette d'alarme quant aux possibles futures pénuries d'éléments essentiels à la fabrication de batteries. Ces états de criticités avancés, combinés au faible développement du recyclage du lithium et aux problèmes géopolitiques, forcent les principaux acteurs publics et privés du marché des batteries à chercher des voies alternatives au lithium pour le stockage de l'énergie. La technologie sodium est l'une des technologies palliatives qui se démarque.

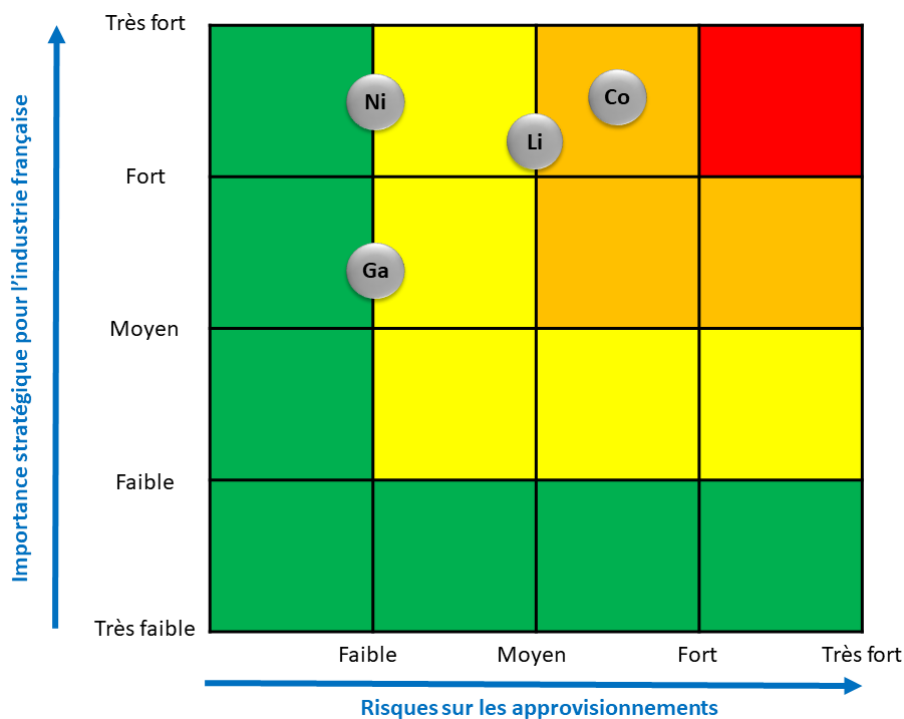


Figure 7 : Evaluation de la criticité de différents éléments en 2020 (BRGM 13).

Le sodium est bien plus abondant et mieux réparti sur le globe que le Lithium. En effet, le sodium est le 6<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur Terre et compose environ 2,83% de la croûte terrestre soit 1000 fois plus que le lithium<sup>9</sup>. Par comparaison l'abondance dans l'eau de mer du sodium est de 10800 mg/L contre 0,18 mg/L pour le lithium, soit 60000 fois plus de sodium que de lithium. Du fait de son abondance et de sa faible importance stratégique, le sodium est une ressource beaucoup moins chère que son homologue. En effet, le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est, actuellement, 50 fois moins cher que le carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Dans le tableau périodique, le sodium et le lithium se situent l'un en dessous de l'autre. Ils présentent une chimie très proche, ce qui fait du sodium une alternative de choix au lithium. En effet, toutes les avancées technologiques réalisées sur les batteries Li-ion (et autres types de batteries) devraient pouvoir être transférées au sodium. Ceci pourrait permettre une accélération des recherches sur les batteries au sodium.

## II. Accumulateurs

Le terme batterie, couramment utilisé, englobe deux types de générateur électrochimique :

- Une pile ou batterie primaire (ensemble de piles) est un générateur où la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est irréversible. Lorsqu'une pile est déchargée il faut donc la remplacer par une homologue neuve, c'est-à-dire chargée.
- Un accumulateur ou batterie secondaire (ensemble d'accumulateurs) est un générateur électrochimique pour lequel la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est réversible. Dans le sens énergie chimique vers énergie électrique on parle de décharge de l'accumulateur. Et en imposant un courant à ses bornes on inverse le sens de transformation d'énergie, ce qui correspond à sa charge.

Par abus de langage, le terme batterie désigne à la fois une batterie d'accumulateurs et une batterie de piles. En France, le terme « pile rechargeable » est également présent. Or c'est un oxymore car il s'agit bien d'une batterie secondaire comme l'indique le terme « rechargeable ». Par la suite, nous nous intéresserons exclusivement aux accumulateurs qui seront désignés à la fois par les termes « accumulateur » ou « batterie ».

### II.1. Grandeurs caractéristiques

- Capacité

La capacité  $C$  d'un accumulateur est propre à ses électrodes et désigne la quantité d'électricité que l'accumulateur est capable de stocker. Elle est mesurée en multipliant le courant constant  $I$  par le temps de fonctionnement  $t$  de l'accumulateur pour une charge ou décharge complète et s'exprime en A.h :

$$C = I \times t \qquad \text{Équation 1}$$

La capacité varie avec le régime de décharge : plus la vitesse de décharge est élevée, plus la capacité diminue. Les régimes de décharge sont donc souvent exprimés en fonction de  $C$  ( $C$ ,  $C/10$ ,  $C/100$ , etc...), par exemple pour un générateur de capacité de 100 A.h, une décharge à  $C/5$  correspondrait à un débit de courant de 20 A pendant 5h. La température a également une influence : plus elle est élevée, et plus la capacité est importante. Les capacités spécifiques massiques ( $\text{A.h.kg}^{-1}$ ) ou volumiques ( $\text{A.h.L}^{-1}$ ) permettent d'exprimer la capacité de l'accumulateur par unité de masse ou de volume de matériau actif dans l'électrode.

- Potentiel

Le potentiel  $V$  d'un accumulateur, exprimé en volts (V), est directement relié à la différence des potentiels chimiques (ddp) entre ses deux électrodes. Cette ddp détermine la force électromotrice (fem) de l'accumulateur, permettant l'échange d'ions entre les deux électrodes. La fem dépend donc à la fois de la nature du couple oxydant/réducteur et de l'avancement de la réaction : lorsque l'accumulateur est chargé, la fem est maximale et décroît jusqu'à une valeur nulle lors de sa décharge spontanée.

- Densité d'énergie

La densité d'énergie d'un accumulateur correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de volume ( $W.h.L^{-1}$ ) ou de masse ( $W.h.kg^{-1}$ ) totale d'accumulateur. Elle dépend à la fois de la capacité spécifique des électrodes et de la tension de décharge de l'accumulateur. La densité d'énergie permet d'estimer l'autonomie du dispositif. Il est alors possible de comparer les différentes technologies d'accumulateurs entre elles, et de déterminer laquelle est la plus adaptée en fonction de l'application visée (mobile ou stationnaire par exemple).

- Polarisation et rendement énergétique

La polarisation d'un accumulateur correspond à la différence entre le potentiel de charge mesuré et celui de décharge. Généralement le potentiel de charge est supérieur à celui de décharge, la différence variant de quelques mV à plusieurs dizaines de mV. Cette polarisation a un impact direct sur le rendement énergétique de l'accumulateur : plus elle est importante, plus le rendement est faible. Le rendement énergétique  $w$  ( $W.h$ ), est défini par le rapport entre l'énergie restituée par l'accumulateur lors de la décharge  $W_d$  et l'énergie nécessaire à sa charge  $W_c$  selon :

$$w = \frac{W_d}{W_c} \quad \text{Équation 2}$$

- Cyclabilité

Un cycle correspond à une charge et une décharge complète. La cyclabilité définit donc le nombre de fois où l'accumulateur peut se décharger en restituant une quantité d'énergie égale à 80% de son énergie nominale. Elle caractérise ainsi la durée de vie de l'accumulateur. Celle-ci dépend des conditions d'utilisation : nombre et amplitude des cycles de charge-décharge, ainsi que les températures de stockage et d'utilisation. Cette durée de vie peut également diminuer si l'accumulateur subit une décharge profonde, entraînant l'usure accélérée de l'électrolyte. La cyclabilité est un paramètre clé pour les applications mobiles.

- Autodécharge

Le phénomène d'autodécharge a lieu alors que l'accumulateur est inutilisé. Il est majoritairement lié à l'existence de réactions parasites à l'interface électrode-électrolyte provoquant la réduction progressive du niveau de charge de l'accumulateur. Ce phénomène augmente avec la température et le vieillissement du système.

## II.2. Architecture et différents constituants d'un accumulateur

Un accumulateur est composé de deux électrodes séparées par un électrolyte et d'un collecteur de courant placé sur le côté extérieur de chaque électrode, comme l'illustre la Figure 8.

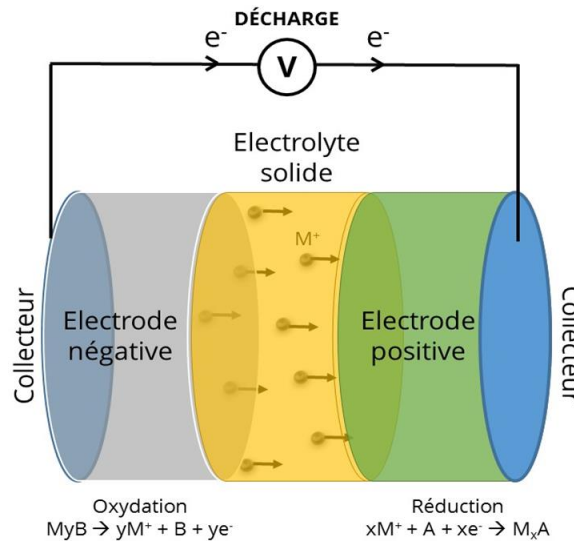


Figure 8 : Schéma d'une batterie en état de décharge.

- Les électrodes

Un accumulateur est constitué de deux électrodes : une dite « positive » et l'autre dite « négative ». Leur appellation va dépendre de leur fonctionnement spontané, soit en décharge. De manière conventionnelle, en décharge donc, l'électrode positive est assimilée à la cathode et l'électrode négative à l'anode. A contrario, lors de la charge, les rôles sont inversés et l'électrode désignée comme positive joue le rôle d'anode et la négative celui de cathode.

Une réaction d'oxydoréduction a lieu au sien de chaque électrode. Lors de la décharge, la réaction est spontanée et permet de convertir l'énergie chimique stockée par l'accumulateur en énergie électrique. Une réduction se produit à l'électrode positive (rôle de cathode), et une oxydation à l'électrode négative (rôle d'anode). Lors de la charge, l'énergie électrique imposée au système permet d'inverser les réactions et de ramener les électrodes à leur état initial. Cette fois, une oxydation prend place à l'électrode positive (rôle d'anode), et une réduction à l'électrode négative (rôle de cathode).

Pour garantir le bon fonctionnement de l'accumulateur, les électrodes sont tenues de présenter une différence de potentiel : la négative doit posséder le potentiel le plus bas possible ( $\leq 1V$ ) et inversement pour la positive (son potentiel ne doit pas excéder 5V car cela peut engendrer un problème de stabilité de l'électrolyte). En théorie, l'électrode négative idéale est donc en lithium et l'électrode positive idéale en fluor (le fluor ne convient pas pour une telle utilisation en raison de sa dangerosité et de son caractère bloquant).

La nature des électrodes va déterminer la polarisation et par conséquent le rendement énergétique de l'accumulateur. Le choix de celles-ci a donc un impact direct sur la quantité d'énergie pouvant être délivrée par l'accumulateur. Idéalement, on cherche à obtenir une ddp supérieure ou égale à 4V, un rendement énergétique le plus proche possible de 1, une capacité spécifique élevée et la bonne réversibilité des réactions.

- L'électrolyte

L'électrolyte correspond au matériau qui sépare les deux électrodes. Il peut être à l'état liquide ou solide. Il est primordial à la circulation des charges dans la batterie et joue pour cela un double rôle. Premièrement, il doit être un bon conducteur ionique pour assurer le transfert de charge d'une électrode à l'autre au sein de la batterie. Deuxièmement, il se doit d'être un bon isolant électronique afin de forcer la circulation des électrons à l'extérieur de la batterie.

- Les collecteurs de courant

Les collecteurs de courant sont des conducteurs électroniques. Leur rôle est de garantir un bon contact électrique avec les électrodes et de supporter le transfert des électrons de l'une à l'autre via un circuit externe. Ces collecteurs sont généralement des disques métalliques (cuivre, aluminium ou laiton par exemple).

### II.3. Les différentes générations de batteries

La première pile jamais fabriquée pourrait être une poterie datant du III<sup>ème</sup> siècle avant J.-C. découverte à Bagdad en 1936, surnommée « la pile électrique de Bagdad ». Cependant, l'hypothèse d'une pile reste, encore à ce jour, controversée. 2000 ans plus tard, l'invention de la pile est attribuée à Alessandro Volta en 1800. Sa pile était composée d'un empilement alterné de disques de cuivre et de zinc séparés par une feutrine imbibée d'eau salée. C'est en 1859 que le français Gaston Planté inventa la première batterie. Son dispositif se composait de deux bandes de plomb enroulées concentriquement, séparées par deux intercalaires de caoutchouc pour éviter tout contact entre elles, le tout plongé dans un bocal de verre rempli d'acide sulfurique. Gaston Planté venait d'inventer la batterie plomb-acide encore utilisée aujourd'hui. Durant le siècle qui suivit, de nouvelles générations de batteries ont vu le jour, dont la mise au point des batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) à la fin des années 1960, puis les batteries Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH) dans les années 1980, et enfin, les batteries Lithium-ion (Li-ion) dans les années 1990<sup>14,15</sup>. Ces dernières dominent actuellement le marché des batteries.

#### *II.3.1. Les batteries Plomb-acide*

Les batteries plomb-acide sulfurique sont largement utilisées dans l'industrie ainsi que dans les domaines de l'aéronautique, de l'automobile et du ferroviaire. Elles servent notamment pour l'alimentation de secours, l'éclairage et les dispositifs de sécurité. Cette popularité est due à une combinaison de fiabilité et de durabilité, ainsi qu'à leur capacité à agir comme un composant passif ou actif dans les applications d'alimentation de secours. Leur capacité à supporter un nombre de cycles élevé, des durées de vie très longues, une large plage de températures de fonctionnement et de ne pas souffrir d'effet mémoire sont des atouts supplémentaires. L'effet mémoire traduit la diminution de la capacité suite à une succession de décharges partielles de la batterie qui va donc se « souvenir » du niveau de décharge partielle et n'accédera plus à l'ensemble des ions disponibles initialement. Cependant, si l'on se réfère à la Figure 9, ces batteries présentent une énergie massique faible. Elles sont donc utilisées de préférence lorsque le volume et le poids du dispositif utilisé a peu d'importance, c'est-à-dire pour des dispositifs stationnaires. Les groupes électrogènes et générateurs de secours représentent la majorité du marché de batteries plomb-acide. Grâce à leur compétitivité-prix, leur production industrielle reste néanmoins conséquente et elles ont pu conquérir le marché des vélos

électriques en Chine. Enfin, malgré la fiabilité de ces batteries, le plomb et l'acide sulfurique sont toxiques et nocifs pour l'homme. Des batteries « gel-plomb »-acide contenu dans un gel de silice ont donc été conçues pour être manipulées quelle que soit leur inclinaison en toute sécurité, adaptée à des utilisations en intérieur.

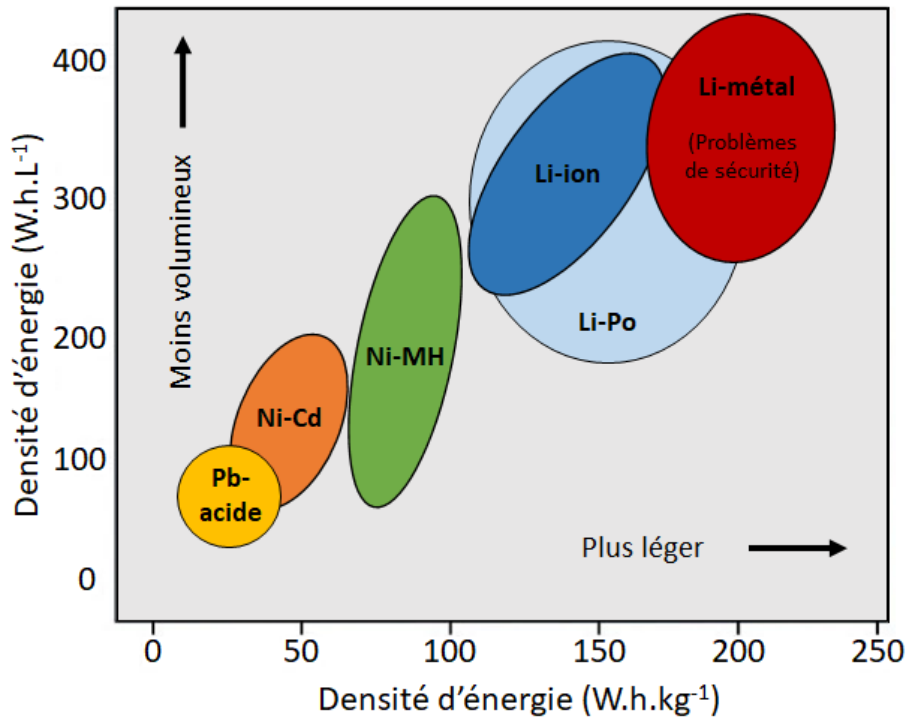


Figure 9 : Comparaison des densités d'énergie massique et volumique des principales technologies de batteries <sup>15</sup>.

### II.3.2. Les batteries Nickel-Cadmium et Nickel-Métal-Hydrure

- Nickel-Cadmium (Ni-Cd)

La technologie du nickel-cadmium est surtout utilisée dans de nombreuses industries telles que la sécurité aéronautique (batterie de secours dans les avions), la sécurité ferroviaire et la fiabilité des réseaux télécom difficiles d'accès. Les batteries Ni-Cd présentent plusieurs avantages : une grande fiabilité électrique (résistance à la surcharge) et mécanique (résistance aux chocs), une large plage de température d'utilisation (-50°C à 70°C), une résistance interne très faible, ainsi qu'une longue durée de vie, grâce à un grand nombre de cycles de charge-décharge, comme le montre le Tableau 1. La conservation de leurs performances à basse température et leur non vieillissement prématuré à haute température couplés à leur longue durée de vie en font une technologie privilégiée pour des applications sous des conditions climatiques extrêmes.

Cependant, elles montrent une faible densité énergétique, une auto-décharge assez rapide (Tableau 1), et une sensibilité à l'effet mémoire. Elles doivent donc être déchargées en profondeur avant d'être rechargées afin d'éviter la diminution prématurée de leur capacité. De plus, le cadmium est toxique, écotoxique et dangereux, ce qui implique qu'il doit être collecté en fin de vie pour être recyclé. C'est pourquoi, cette technologie en tant qu'accumulateur portable « grand public » est interdite dans l'UE depuis 2006 (réglementation REACH). Les batteries Ni-Cd sont donc depuis progressivement remplacées par les batteries Ni-MH.

- Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH)

La technologie nickel-métal-hydrure ne contient ni cadmium, ni métaux lourds ou toxiques et a remplacé, dans les années 1990, la technologie Ni-Cd pour des raisons écologiques. Et ce même si la durée de vie des batteries Ni-MH est plus faible que les Ni-Cd (Tableau 1). Grâce à une bonne cyclabilité, une densité massique élevée (supérieure à celle des Ni-Cd), une simplicité de stockage et de transport (l'accumulateur ne contient pas de lithium), la capacité à supporter de fort courant de charge-décharge, cette technologie s'est vite répandue. Les batteries Ni-MH sont surtout présentes dans les applications portables et les véhicules hybrides tels que la Toyota Prius et la Honda Civic. Malgré cela, ces batteries sont onéreuses et souffrent d'une mauvaise résistance à la surcharge couplée à une autodécharge élevée ainsi qu'une détection de fin de charge complexe. Elles sont donc actuellement concurrencées par les batteries Li-ion.

Tableau 1 : Caractéristiques techniques des différents types de batteries.

Types de batterie	Rendement de charge-décharge	Auto-décharge (/mois)	Durée de vie
Plomb-acide	50-92 %	3-20 %	4-5 ans 500-1200 cycles
Ni-Cd	70-90 %	10-20 %	12 à 15 ans 1500 cycles
Ni-MH	66 %	30%	8 ans 500-1000 cycles
Lithium-ion	90 %	1-10 %	7 à 10 ans 2000 cycles

### II.3.3. Les batteries au Lithium

- Lithium-ion (Li-ion)

Stanley Whittingham (prix Nobel de chimie 2019) conçoit, dans les années 1970, la toute première batterie Lithium-ion. Après quelques améliorations de John Goodenough et Akira Yoshino (également lauréats du prix Nobel de chimie 2019), les batteries Li-ion sont commercialisées pour la première fois par Sony en 1991. La technologie Li-ion présentent des performances jusque-là inégalées avec des énergies massiques et volumiques élevées (Figure 9), l'absence d'effet mémoire et une autodécharge assez faible (Tableau 1). Ces batteries sont initialement composées d'une électrode négative généralement en carbone graphite <sup>16,17</sup>, une électrode positive initialement de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (LCO) <sup>18</sup> séparées par un sel de lithium en solution dans un solvant organique. La technologie Li-ion a évolué depuis les années 1990 notamment en ce qui concerne les matériaux de cathode composés d'abord par la LCO (comme la batterie rocking-chair commercialisée par Sony en 1991), suivi par la Nickel-Manganèse-Cobalt (NMC) <sup>19-22</sup> en passant par la Lithium-Fer-Phosphate (LFP) <sup>23,24</sup> et bien d'autres <sup>25</sup> comme illustré sur la Figure 10. A noter qu'en 2015, les batteries (LFP) ne représentaient que 10 % du marché de la chimie de stockage stationnaire. Cependant, la pénurie des NMC ont permis aux fournisseurs de LFP d'entrer sur le marché à des prix compétitifs. Comme le nom Li-ion l'indique, le lithium se trouve toujours à l'état d'ion dans ce type de batterie que ce soit dans les électrodes ou dans l'électrolyte.

Les batteries Li-ion profitent en grande majorité aux applications mobiles telles que dans l'automobile avec les VE et VEH, dans les nouveaux moyens de déplacements individuels avec les vélos à assistance électrique et les trottinettes électriques, dans l'électronique portable avec les ordinateurs

et les smartphones. Les batteries Li-ion sont également présentes dans les applications stationnaires. Malgré la domination de la technologie Li-ion sur le marché, ces batteries comportent certains inconvénients. Tout d'abord, une décharge profonde peut altérer leur endurance, il est recommandé de les recharger à partir d'un état de décharge partiel. Les risques de fuite de l'électrolyte liquide existent et sont dangereux car cet électrolyte est souvent inflammable et devient corrosif s'il réagit avec l'air ou l'eau. De plus, des cas de dendrites peuvent se former provoquant un court-circuit entre les électrodes. Les risques de gonflement, d'échauffement, d'explosion et de combustion de la batterie sont alors réels. En 2006, Dell rappelle 4,1 millions de batteries Li-ion Sony présentant un risque de surchauffe et d'incendie. En 2013, plusieurs incidents sont rapportés pour le Boeing 787 Dreamliner liés à des problèmes de surchauffe de batteries Li-ion. En 2013, l'embrasement d'une Tesla S est survenu suite à une collision, suivi en 2016, de la combustion spontanée du même modèle de voiture électrique, alors qu'elle venait d'être mise à charger. Enfin, le coût important de ces batteries limite la généralisation de leur utilisation.

- Lithium polymère (Li-Po)

La technologie lithium-polymère (Li-Po) est une variante de la technologie Li-ion. La différence se situe au niveau de l'électrolyte. Dans les cas des batteries Li-Po, l'électrolyte est un polymère gélifié. Cela permet une mise en forme plus aisée, en couches minces notamment, et d'être déposées sur des supports flexibles. Ces batteries s'affranchissent de l'enveloppe de métal présente dans les batteries Li-ion. Enfin, les batteries Li-Po sont plus résistantes à la surcharge et n'ont pas de soucis de fuite d'électrolyte, elles sont ainsi plus sûres que les batteries Li-ion<sup>26</sup>. Cependant, les batteries Li-Po montrent des densités d'énergies plus faibles que les Li-ion et un prix similaire voire supérieur aux batteries Li-ion. De plus, les risques de gonflement, d'échauffement, d'inflammation et d'explosion de la batterie sont également réels. En 2016, Samsung s'est vu obligé de retirer son Galaxy Note 7 de la vente, suite à plusieurs cas d'incendies et d'explosions. Les batteries Li-Po équipent, aujourd'hui, les ordinateurs portables, smartphones, vélos électriques et même l'avion Solar impulse lors de son tour du monde en 2015.

- Lithium-métal (Li-métal)

Dans le cas des batteries Li-métal, le lithium est présent sous forme métallique et constitue l'électrode négative. L'électrode positive est, comme dans le cas des batteries Li-ion, un matériau d'intercalation, mais n'est pas nécessairement lithiée, tels que  $V_2O_5$  ou  $MnO_2$  (Figure 10)<sup>27,28</sup>. L'emploi du lithium métallique en tant que cathode permet d'atteindre une capacité spécifique massique théorique de 3800 à 4000 A.h.kg<sup>-1</sup> contre 300 à 400 A.h.kg<sup>-1</sup> pour le graphite. Ce qui propulse cette technologie en tête au niveau des densités d'énergie massiques et volumiques (voir Figure 9).

Cependant, des problèmes de sécurité ont ralenti le développement des batteries Li-métal. Dans les années 80, les premières batteries Li-métal sont mises sur le marché par Moli-Energy, pour équiper les téléphones portables au Japon. Elles seront rappelées dès 1989 suite à des problèmes de sécurité et la responsabilité du lithium métallique sera rapidement démontrée. En effet, la succession de plusieurs cycles de charge-décharge provoque la formation de dendrites de lithium à la surface de l'électrode en lithium métallique. Ces dendrites croissent jusqu'à entrer en contact avec l'électrode positive et déclencher un court-circuit, l'échauffement puis l'explosion du dispositif<sup>29-32</sup>. Malgré des problèmes de sécurité existant, la technologie Li-métal n'en restent pas moins la plus prometteuse (Figure 9) en terme de densité d'énergie.

L'utilisation d'un électrolyte polymère-gélifié plutôt que liquide comme dans les batteries Li-Po (exposé précédemment) a donc été joint aux batteries Li-métal pour créer les batteries Li-Métal Polymère (LMP). Ceci permet non seulement de limiter les problèmes de fuite, mais aussi d'entraver



la croissance de dendrites de lithium <sup>29</sup>. Ces batteries présentent de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques et sont considérées comme « tout-solide ». Elles ont également l'avantage de pouvoir être fabriquées avec des formes très variées. Néanmoins, l'application des batteries LMP pour les technologies portables est limitée par leur conductivité, plus basse que celle des Li-ion et leur température optimale d'utilisation de 80°C <sup>14</sup>. Même si elles équipent depuis 2011 les VE Bluecar du service Autolib' de Bolloré <sup>33</sup>, prouvant fiabilité et durabilité, elles doivent puiser en permanence de l'énergie pour maintenir leur température de fonctionnement. Des études ont montré que la consommation de ces batteries pour un véhicule Bluecar était de 12 à 15 kW.h<sup>-1</sup>/jour, consommant plus qu'un modèle sport hybride comme la Porsche Cayenne e-Hybride <sup>34</sup>.

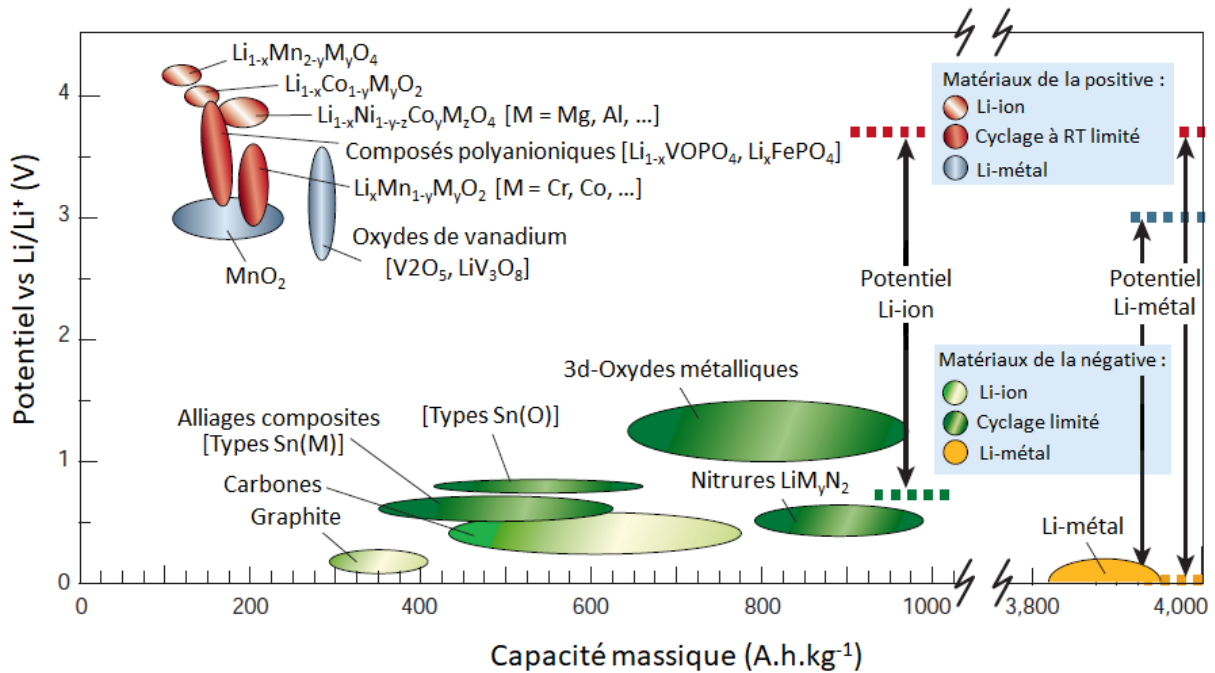


Figure 10 : Comparaison des capacités massiques et des potentiels des différents matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les batteries Li-ion et Li-métal <sup>15</sup>.

Depuis une vingtaine d'années, la technologie des batteries au lithium s'est imposée dans le monde comme la technologie pour l'essor de l'électrification. Bien que plus coûteuses que leurs homologues au plomb, les batteries au lithium présentent les performances recherchées par les industriels : forte densité d'énergie, bonne durée de vie, nombre de cycle de charge-décharge élevé. Cette technologie est ainsi devenue incontournable dans les domaines de stockage de l'énergie mobiles et stationnaires. Les batteries au lithium présentent néanmoins quelques limitations tels que des soucis d'approvisionnement, de sécurité et de recyclabilité. De nouvelles technologies de batteries sont donc développées pour essayer de pallier à ces limitations. Parmi elles se démarquent 3 technologies : les batteries sodium-ion, les batteries nickel-zinc et les batteries tout-solide. Ne seront détaillées ici que les technologies sodium-ion et tout-solide.

### III. Nouvelles générations de batteries

#### III.1. Les batteries Sodium-ion

##### *III.1.1. Avantages et inconvénients du sodium*

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du lithium, de la forte abondance et du faible coût du sodium, les batteries sodium-ion (Na-ion) ont récemment été considérées comme une technologie de stockage d'énergie idéale. Initiées au début des années 1970, en parallèle de la technologie du Li-ion<sup>35-37</sup>, les recherches sur les batteries Na-ion ont considérablement diminué après la commercialisation réussie des Li-ion en 1991. Avec l'augmentation du marché du stockage d'énergie, les recherches sur la technologie Na-ion à température ambiante suscitent à nouveau l'intérêt et sont de plus en plus valorisées depuis une dizaine d'années.

Les batteries Na-ion sont construites et fonctionnent sur le même principe que les batteries Li-ion : deux électrodes, positive et négative, sont séparées par un électrolyte (en général, des sels d'électrolyte dissous dans des solvants polaires aprotiques). Puis, au cours des cycles de charge-décharge les ions Na<sup>+</sup> se déplacent d'une électrode à l'autre via l'électrolyte liquide. La technologie Na-ion se distingue par son faible coût de maintenance et son rendement énergétique élevé, contrairement à diverses technologies commercialisées à base de sodium à haute température, telles que les batteries Na/S et Na/NiCl<sub>2</sub><sup>38</sup>. De plus, les batteries Na-ion présentent encore d'autres avantages par rapport à la technologie au lithium, comme l'utilisation possible de collecteurs de courant en aluminium au niveau des deux électrodes qui permettra de réduire considérablement le coût et le poids de l'ensemble des cellules Na-ion (par rapport au collecteur en cuivre au niveau de l'anode des Li-ion). Une charge beaucoup plus rapide comme le prouvent les performances obtenues par la startup française Tiamat avec une charge en seulement 5 minutes. Les batteries Na-ion peuvent également subir des décharges profondes sans souci de sécurité ni d'altérations de leurs capacités. Et enfin, elles font preuve d'une bonne longévité et d'un nombre de cycles de charge-décharge comparable au lithium (<2000 cycles).

Cependant, en raison d'un atome de sodium relativement plus lourd, plus volumineux et par conséquent une capacité théorique plus faible que le lithium (1166 mA.h.g<sup>-1</sup> et 3861 mA.h.g<sup>-1</sup>, pour Na<sup>0</sup> et Li<sup>0</sup>, respectivement), les batteries Na-ion possèdent une densité énergétique plus faible que les batteries Li-ion<sup>39-44</sup>. Les matériaux permettant l'intercalation du lithium, conviennent parfois à l'intercalation du sodium en raison de leurs propriétés physiques et chimiques similaires. Par conséquent, divers matériaux d'électrodes de batteries Na-ion ont été imités des matériaux d'électrodes de Li-ion<sup>45</sup>. La recherche sur les matériaux d'électrode des Na-ion joue également un rôle dans la découverte de nouveaux matériaux d'électrode pour les batteries Li-ion. Néanmoins, cette stratégie ne sera pas toujours valable car il existe des différences dans le comportement d'intercalation entre le sodium et le lithium<sup>46</sup>. Le principal défi consiste donc à trouver des matériaux d'électrodes appropriés pour les batteries Na-ion présentant d'excellentes performances de stockage du sodium. Récemment, de nouveaux composés au sodium différents des matériaux d'électrode de lithium ont été découverts<sup>47-53</sup>. Comme on peut le voir sur la Figure 11, ces années de recherches ont abouti à la découverte d'une grande variété de matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion. En parallèle, des électrolytes sûrs doivent être développés pour correspondre aux potentiels de fonctionnement des électrodes. Bien que de nombreux efforts aient été déployés pour le développement de divers matériaux d'électrodes, un certain nombre d'inconvénients retardent la mise en œuvre des batteries Na-ion dans des applications à grande échelle, tels que les problèmes de sécurité et de stabilité aussi rencontrés dans la technologie Li-ion.

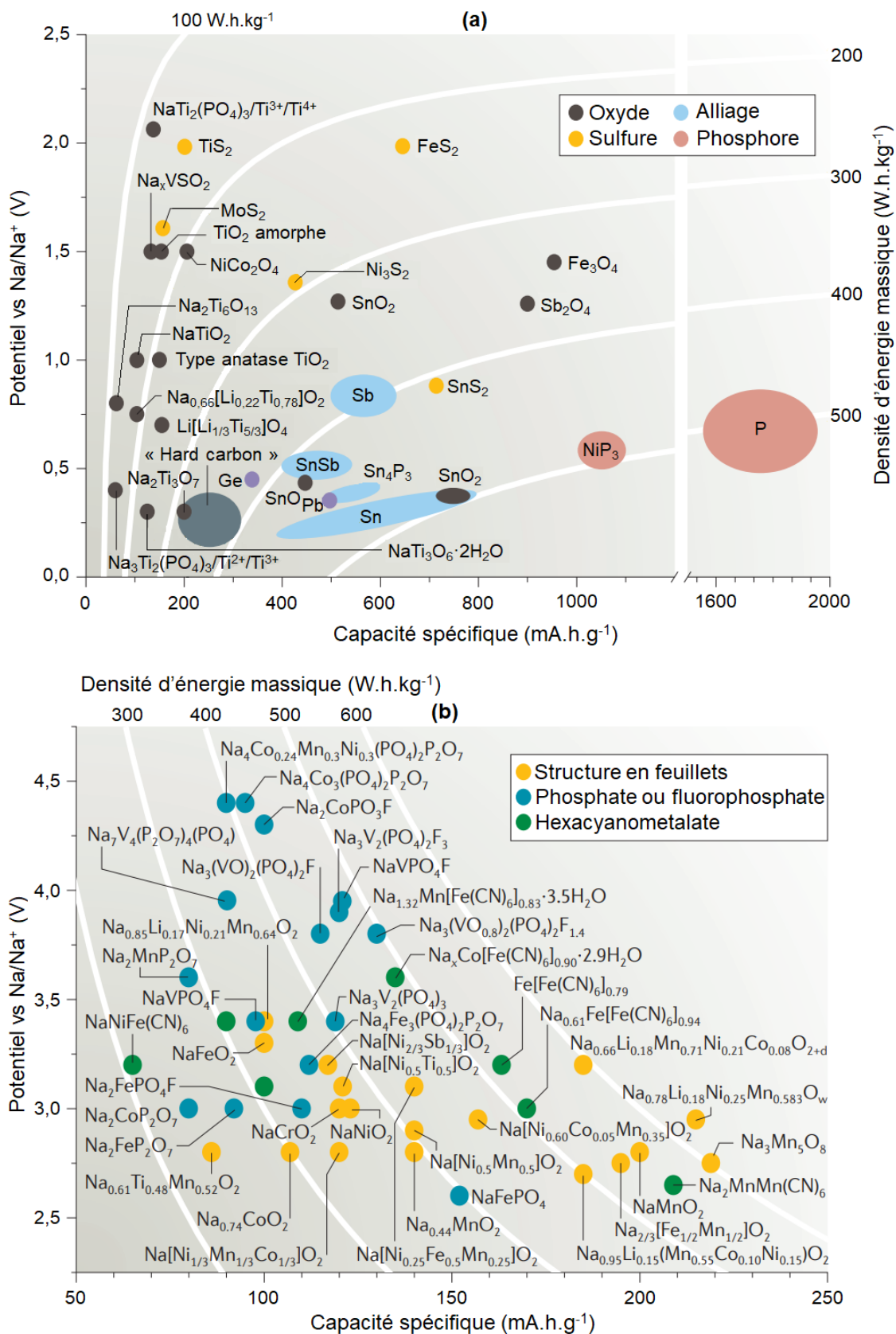


Figure 11 : Comparaison des capacités spécifiques, potentiels et densités d'énergie massiques des anodes (a) et cathodes (b) pour les batteries sodium-ion <sup>54</sup>.

Certes, la densité d'énergie électrique du sodium est moins élevée que celle du lithium rendant difficile l'utilisation de cette technologie dans des applications nécessitant de l'autonomie. Mais les batteries sodium-ion apparaissent idéales pour des applications qui nécessitent une puissance et une charge rapide. Elles sont donc plutôt destinées à être utilisées pour le stockage d'énergie stationnaire en tant que batteries de démarrage et/ou d'accélération pour les robots industriels et l'outillage ou encore pour le stockage de l'électricité sur les réseaux. En effet, avec l'essor des énergies renouvelables intermittentes, le domaine des batteries pour le stockage stationnaire est en pleine expansion.

### III.1.2. Industrialisation

Aujourd'hui, la recherche sur les batteries sodium-ion est en phase d'être industrialisée. Plusieurs acteurs, ont déjà développé des prototypes (voir le Tableau 2) comme : Faradion en Angleterre, HiNa en chine, Natron Energy aux USA, Haldor Topsoe et Altris se focalisent sur les cathodes, Sumitomo Chemical au Japon (un brevet en 2011), etc. En France, Tiamat a réalisé des prototypes Na-ion au format 18650. Cette start-up créée en 2017, développe une technologie sodium-ion issue des travaux de recherches académiques menés par le collège de France à Paris, le LRCS à Amiens, l'ICMCB à bordeaux et le CIRIMAT à toulouse, tous regroupés au sein du RS2E (Réseau de Stockage Electrochimique de l'Energie). Tiamat coordonne également le projet européen NAIMA qui rassemble 15 partenaires publics et privés (CEA, CNRS, EDF, etc...). Ce projet a reçu un budget de 8 millions d'euros de la commission européenne, pour développer et tester leurs prototypes afin de développer la technologie sodium-ion en Europe. A terme, la start-up française souhaite développer la filière européenne des batteries sodium-ion qui inclura la première usine de production en France.

Tableau 2 : Caractéristiques techniques disponibles des batteries sodium-ion sur les sites web des différentes entreprises.

Société	Cathode	Anode	Densité d'énergie	Température d'utilisation	Rendement énergétique	Durée de vie
<b>Faradion</b>	Pas de Co ni de Cu		140-155 Wh/kg	-20°C à 60°C	92%	>1000 cycles
<b>HiNa</b>	Na-Cu-Fe-Mn-O	« soft carbon »	120 Wh/kg			
<b>Natron Energy</b>	Bleu de Prusse	Bleu de Prusse				10000 cycles
<b>Tiamat</b>	Matériau poly-anionique	« hard carbon »	90 Wh/kg		80%	5000 cycles
<b>AMTE Power</b>			135-140 Wh/kg			>1000 cycles
<b>Aquion</b>	Oxyde Manganèse	Carbon-Titanium-Phosphate	90 Wh/kg	0°C à 100°C		3000 cycles

La technologie de la société Aquion utilise certes les ions sodium mais sa technologie est basée sur l'électrolyse de l'eau salée qui joue le rôle de l'électrolyte. Les ions sodium vont circuler dans l'eau salée d'une électrode à l'autre en fonction des cycles de charge-décharge, ce sont donc des batteries à eau salée. Elles présentent plusieurs avantages : elles sont ininflammables, non corrosives, non explosives, la température ne peut dépasser 100°C, écologiques puisqu'elles ne contiennent pas de composés toxiques, ni de métaux lourds et peuvent être recyclées plus facilement que les batteries Li-ion. Les défauts sont le volume et le poids important de ces batteries, ce qui par conséquent leur confèrent une faible densité d'énergie ainsi que les problèmes de fuite même si cela ne reste que de l'eau salée. De ce fait, Aquion propose et commercialise sa technologie pour des applications stationnaires depuis 2017.

Les sociétés présentées dans le Tableau 2 visent des applications stationnaires comme le stockage résidentiel et industriel, les alimentations de secours pour les télécoms et des sites éloignés, ou encore le stockage pour le réseau en soutien aux énergies renouvelables. En effet, Faradion et AMTE Power misent sur la possibilité de transporter (par exemple par hélicoptère) des cellules sodium-ion complètement court-circuitées (zéro volt) pour une utilisation dans des endroits éloignés, y compris en mer, où le transport de batteries est limité ou dangereux. Faradion travaille également avec des partenaires sur le projet Low Cost Storage of Renewable Energy financé par Innovate UK pour démontrer l'utilisation de la technologie Na-ion pour le stockage de l'énergie solaire.

Mais ces entreprises visent également des applications mobiles telles que les véhicules électriques à faible vitesse (scooters, vélos électriques et trottinettes), avec des e-vélos alimentés par batterie Na-ion de Faradion en collaboration avec Phillips 66. Tiamat équipe des trottinettes électriques de la petite entreprise bretonne Evo-spirit et trois scooters électriques de livraison de Mob-ion utilisés en région parisienne. D'après la start-up française, les performances techniques sont bonnes et conformes à ce qui était attendu. Les batteries Na-ion sont aussi une alternative intéressante pour les batteries de démarrage car elles sont plus performantes que les batteries plomb-acide. En novembre 2020, Tiamat a remplacé la batterie de démarrage au plomb de 130 kg d'un bus diesel de Keolis par une Na-ion de 30 kg, afin d'observer la durée de vie de la batterie. Le bus servira de démonstrateur. Enfin, elles peuvent proposer une charge rapide des VE et VEH, avec certes une autonomie plus faible pour les VE (200km) mais des temps de recharges plus rapides (5min).

En résumé, il faut garder à l'esprit que la technologie Na-ion peut difficilement concurrencer celle du Li-ion en terme de densité énergétique en raison d'un atome de sodium relativement plus lourd et plus gros (1166 mA.h.g<sup>-1</sup> et 3861 mA.h.g<sup>-1</sup>, pour les capacités théoriques de Na<sup>0</sup> et Li<sup>0</sup>, respectivement). Mais les batteries Na-ion montrent plusieurs avantages grâce à leur faible coût et à des vitesses de charge-décharge élevées. Ces batteries auront des applications prometteuses dans les véhicules électriques à faible vitesse (par exemple, les bicyclettes, les quadricycles, les scooters et trottinettes), dans le remplacement des batteries de démarrage plomb-acide des véhicules et le stockage d'énergie stationnaire à grande échelle comme les réseaux intelligents.

### III.2. Batteries tout-solide

Les batteries lithium-ion dominent le marché actuel du stockage de l'énergie. Elles sont principalement utilisées pour des applications mobiles et automobiles. Toutefois, la demande de dispositifs de stockage d'énergie ne cesse de croître, non seulement dans le secteur automobile avec les véhicules électriques, mais aussi pour les alimentations stationnaires domestiques et les grands parcs éoliens et solaires<sup>39,55-57</sup>. Cette demande croissante exige de nouvelles batteries ayant des densités d'énergie et de puissance plus élevées ainsi qu'une bonne fiabilité. Des études ont montré que les batteries au lithium à base de soufre tout-solide peuvent avoir une puissance et une densité énergétique plus intéressantes que les systèmes liquides<sup>58,59</sup>.

#### III.2.1. Généralités sur la technologie tout-solide

Dans ce contexte, les batteries tout-solide (SSB pour Solid State Battery) ont fait l'objet d'une attention croissante au cours des trois dernières décennies comme l'illustre la Figure 12. Cette dernière, réalisée à partir des données de Web of Science, montre l'évolution du nombre de publications sur le thème des batteries tout-solide, atteignant 1065 publications pour 2020 contre 2 en 1990. La raison de cette hausse d'intérêt résulte dans leur plus grande sécurité, leur large fenêtre électrochimique, leur grande stabilité thermique et leur longue durée de vie. En outre, leurs excellentes propriétés mécaniques, leur flexibilité et la simplicité de leur processus d'assemblage (les électrolytes agissant à la fois comme voie de transport des ions et comme séparateur) les rendent particulièrement attrayantes. Néanmoins, la résistance aux différentes interfaces limite généralement les performances des batteries tout-solide. En effet, une batterie tout-solide résulte de l'empilement des différents matériaux solides, ce qui crée de mauvais contacts aux interfaces cathode-électrolyte et électrolyte-anode. En outre, pendant le cyclage, des interphases peuvent se former aux interfaces et dégrader les performances de ces batteries<sup>60,61</sup>.

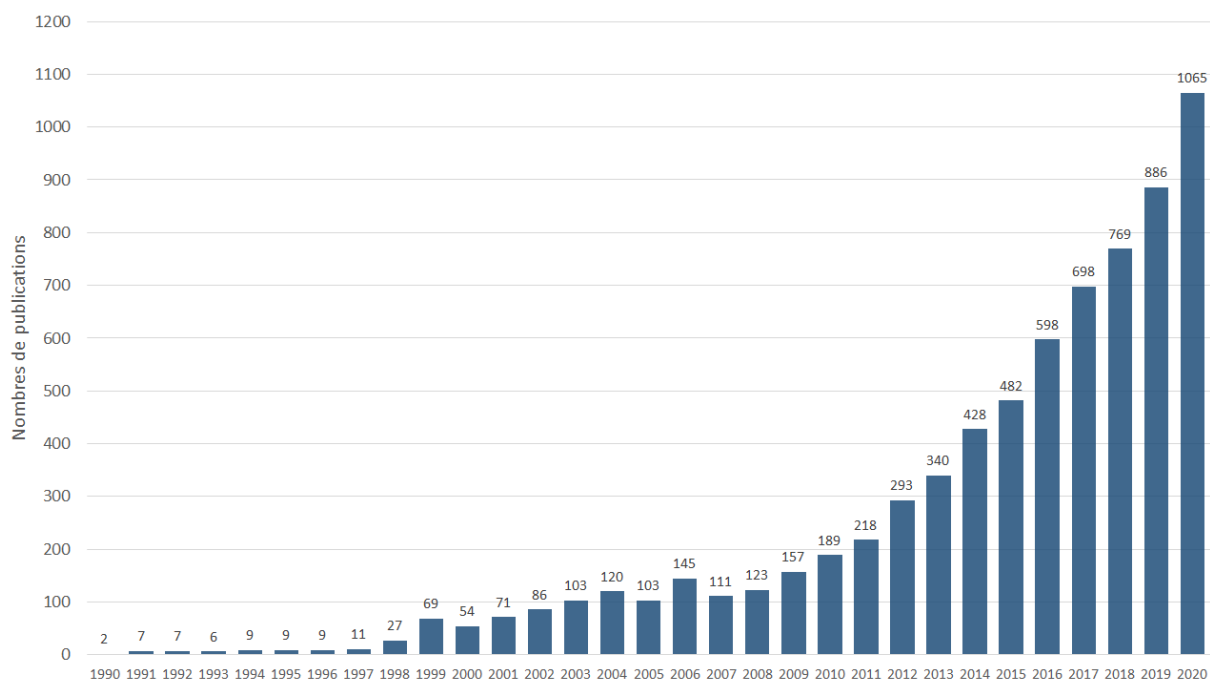


Figure 12 : Evolution du nombre de publications sur le thème "all solid state batteries" de 1990 à 2020.

Les batteries tout-solide peuvent se diviser en deux grandes familles : les batteries qui utilisent un électrolyte sous forme de gel-polymère et celles qui utilisent un électrolyte solide inorganique. Les batteries Li-ion à base de gel-polymère sont déjà présentes sur le marché comme évoqué précédemment avec les batteries Li-Po et LMP. Elles présentent les avantages d'une masse et d'une taille réduites, de problèmes de fuites limités, de possibilité de mises en forme variées et d'une bonne tenue mécanique grâce aux propriétés d'élasticité de ces matériaux, ce qui permet de confectionner des batteries flexibles. Cependant, les risques de surchauffe et d'explosion ne sont pas nuls. De plus, dans le cas des LMP une température de 80°C est nécessaire à son fonctionnement. Cette technologie est largement étudiée pour le lithium et est également étudiée pour les batteries au sodium<sup>62-64</sup>. Néanmoins, la plupart des batteries à base d'électrolytes polymères doivent fonctionner à une température comprise entre 60 et 80 °C, ce qui est proche de la température de fusion du sodium métal (90 °C) et peut poser des problèmes de sécurité pour les batteries tout-solide à base de sodium métallique. La technologie du tout-solide reposant sur des électrolytes à base de gel-polymère montre de nombreux avantages et a un avenir prometteur, mais de plus amples recherches sont nécessaires afin d'améliorer cette technologie surtout pour le sodium.

L'avantage des batteries tout-solide inorganique réside dans l'utilisation d'un électrolyte solide inorganique. Il est ininflammable, et ces batteries ne souffrent pas de fuites ou d'évaporation, ce qui augmente leur sécurité, contrairement à celles qui utilisent des électrolytes liquides<sup>27,65</sup>. En effet, les fuites d'électrolyte, l'inflammabilité, la formation de dendrites et les réactions secondaires entre l'électrolyte et les électrodes ont largement entravé l'application spécifique des batteries à électrolyte liquide. Le problème de sécurité des batteries Na-ion est encore plus grave que celui des Li-ion en raison de la plus grande réactivité du sodium avec l'humidité et l'oxygène.

Un autre facteur, le mécanisme de diffusion, pourrait permettre aux batteries tout-solide de montrer de meilleures performances que les Li-ion et Na-ion. Prenons l'exemple du lithium : un mécanisme de diffusion moins énergétique des ions  $\text{Li}^+$  à l'interface électrode/électrolyte solide permettrait, en théorie, d'atteindre des régimes de cyclage plus élevés dans les batteries tout-solide que dans les batteries utilisant un électrolyte liquide<sup>66</sup>. En effet, l'utilisation d'un sel de lithium dissous dans un solvant organique implique la désolvatation de ce dernier. Cette désolvatation, nécessaire au transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode, demande un coût énergétique important ( $\approx 65$  kJ/mol) qui va limiter la diffusion de l'ion  $\text{Li}^+$  et son intercalation/désintercalation lors du cyclage (Figure 13). Dans le cas d'un conducteur ionique solide inorganique, du fait de l'absence de mécanisme de désolvatation, le coût énergétique du transfert de charge sera inférieur ( $\approx 40$  kJ/mol) et devrait permettre ainsi d'atteindre des régimes beaucoup plus rapides.

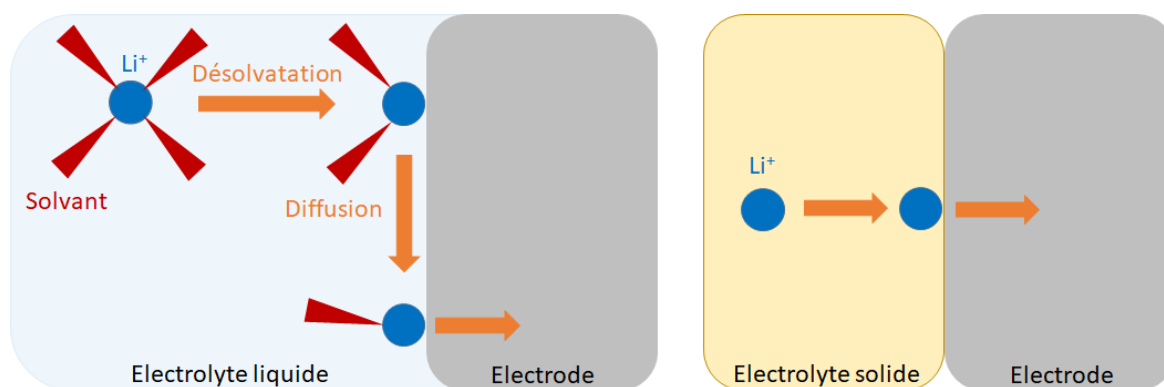


Figure 13 : Réaction de transfert de charge à l'interface électrolyte-électrode, dans le cas d'un électrolyte liquide à gauche et solide à droite<sup>67</sup>.

Ce phénomène n'est vrai que dans le cas où les contacts entre l'électrode et l'électrolyte sont optimaux. Les meilleurs contacts sont ceux dans les batteries avec les électrolytes à base de soufre, grâce à leur grande déformabilité<sup>68</sup> et ce même dans le cas d'une mise en forme par pressage à froid. Dans le cas des électrolytes céramiques, plus durs et présentant une température de frittage élevée (nécessaire pour une bonne conductivité)<sup>69</sup>, des techniques de mise en forme ont été développées telles que l'assemblage par Spark Plasma Sintering (SPS), par Hot pressing (HP), ou le dépôt d'électrode par Pulsed Laser Deposition (PLD) pour permettre l'optimisation des interfaces et la préparation de batteries tout-solide performantes<sup>70,71</sup>.

### *III.2.2. Batteries tout-solide au lithium*

Au début des années 1980, Ribes et al.<sup>72,73</sup> ont rapporté, pour la toute première fois, le développement de batteries tout-solide (type pile bouton) en collaboration avec la société GIPELEC (Poitiers). Elles étaient composées d'un verre de  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-LiI}$  comme électrolyte solide, d'une feuille de Li ou Li-Al comme électrode négative, et la cathode était un matériau composite élaboré en mélangeant l'électrolyte vitreux et un matériau actif tel que  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Cu}_4\text{O(PO}_4)_2$ . Seulement 20 à 40 % de la capacité théorique calculée à partir de la masse active cathodique ont été obtenus. D'après les auteurs et confirmé par des études ultérieures, le facteur limitant était lié à la construction des cathodes composites et la compaction des poudres ne permettait pas les contacts ioniques et électroniques uniformes nécessaires à l'utilisation de toute la masse active. En 1984, Ménétrier et al ont proposé une batterie similaire avec l'empilement d'une couche d'électrode positive en  $\text{TiS}_2$ , d'un électrolyte solide vitreux  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ <sup>74</sup> (basée sur les résultats de Kuntz et al avec  $\text{Li}_3\text{N}$ <sup>75</sup>) et d'une feuille d'alliage Li-Al utilisée comme électrode négative. La capacité a été augmentée en utilisant une électrode composite, mélange d'électrolyte solide et de matériau actif  $\text{TiS}_2$ <sup>74</sup>.

Suite à ces premières batteries tout-solide, de nombreuses études ont été réalisées au fil des années<sup>76-79</sup>, mais le réel intérêt pour cette technologie ne s'est manifesté que récemment (voir Figure 12) lorsque les batteries Li-ion conventionnelles ont montré leurs limites en termes de densité énergétique et de puissance. Deux types de batteries utilisant un électrolyte solide ressortent de ces études comme le montre le schéma des cellules électrochimiques typiques tout-solide par rapport à une cellule Li-ion conventionnelle présenté dans la Figure 14. Les batteries Li-ion conventionnelles (au milieu) contiennent une anode poreuse généralement en graphite (cercles gris) et une cathode poreuse généralement constituée d'un oxyde de métal de transition en feuillet (cercles violets). Un séparateur, d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (bande grise) est placé entre les électrodes d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chacune. Un électrolyte liquide infiltre l'ensemble des électrodes et le séparateur poreux, assurant un transfert rapide des ions entre les électrodes. Enfin, des feuilles de cuivre (électrode négative) et d'aluminium (électrode positive) servent de collecteurs de courant.

Dans une batterie tout-solide à ions lithium avec une anode conventionnelle (Li-SSB), l'électrolyte liquide est remplacé par un électrolyte solide (cercles orange foncé) dans les électrodes. Le séparateur est remplacé par le même (ou un autre) électrolyte solide (cercles orange). L'utilisation du même électrolyte solide (SE) dans les électrodes et le séparateur semble être un choix naturel. Pour des raisons de stabilité et de production, il peut être plus favorable d'utiliser un SE différent. Les collecteurs de courants sont les mêmes que pour une batterie Li-ion traditionnelle. Enfin les batteries de type Li-SSB conservent la densité d'énergie volumique qu'une batterie Li-ion mais montre une perte de 10% en terme de densité massique.



Dans le cas d'une batterie tout-solide avec une anode en lithium métallique (Li-Métal-SSB) représentée en jaune claire, les mêmes changements sont effectués au niveau du SE, à l'exception de l'électrode négative qui n'est constituée que de lithium métallique. La densité d'énergie théorique du lithium métallique est de  $3\,700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , ce qui permettrait un gain significatif en densité d'énergie volumique de 70% et massique de 40%. L'évolution de la densité énergétique est estimée sur la base de l'augmentation de la densité de liquide à solide, en tenant compte de la capacité spécifique élevée du lithium métal et du remplacement complet du graphite et de l'électrolyte de l'anode.

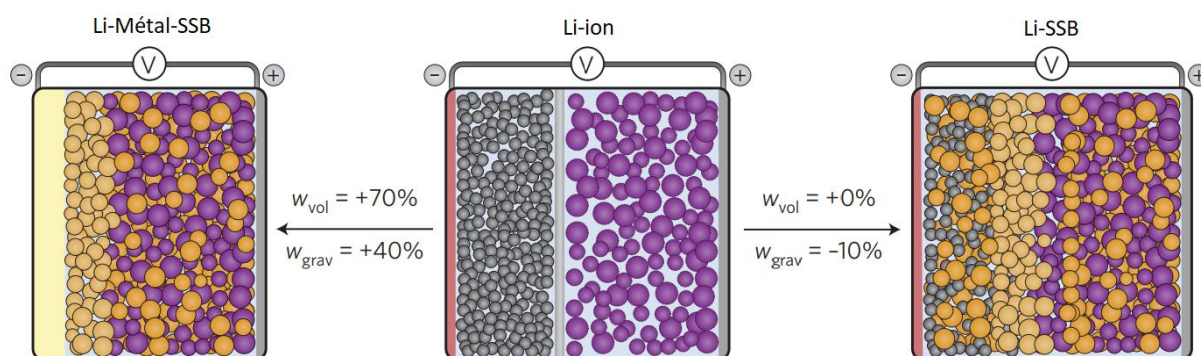


Figure 14 : Architectures typiques des batteries classiques au lithium-ion (au centre) et des batteries tout-solide lithium-ion (à droite) et lithium-métal (à gauche). Le rectangle jaune représente le lithium métallique, les cerles oranges et oranges foncés représentent l'électrolyte solide et enfin les cerles violets et gris le matériau actif de la cathode et de l'anode respectivement. Les densités d'énergie volumétrique et gravimétrique sont représentées par  $w_{vol}$  et  $w_{grav}$ , respectivement

80.

Différents matériaux de cathode sont utilisés dans les batteries tout-solide au lithium, dont un certain nombre sont déjà connus dans les batteries Li-ion comme  $\text{LiCoO}_2$ <sup>81</sup>, les matériaux de type LFP tel que  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ <sup>82</sup>, ou encore les NMC avec  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ <sup>83</sup> et  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ <sup>84</sup>. On peut également citer, comme autres matériaux de cathodes oxydes,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ <sup>73</sup> et  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ <sup>73</sup>,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ <sup>85</sup> et  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ <sup>86</sup>. Des matériaux à base de soufre profitent également aux batteries Li-SSB comme le  $\text{TiS}_2$  qui fut le premier matériau de cathode utilisé<sup>72,74</sup>, ou encore  $\text{FeS}_2$ <sup>87</sup>,  $\text{Li}_2\text{S}$ <sup>88</sup>,  $\text{P}_4\text{S}_{10+n}$ <sup>89</sup> et  $\text{CuS}$ <sup>90</sup>.  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  qui est pourtant connu comme électrolyte solide, peut être également utilisé en tant que matériau actif de cathode comme le montre l'étude de Hakari et al.<sup>91</sup>. Plus récemment, une étude a montré qu'un matériau Fe-P-S synthétisé à partir d'un mélange de  $\text{FePS}_3$  et de soufre possédait de meilleures caractéristiques que le  $\text{FePS}_3$  seul<sup>92</sup>, tout comme l'ajout de carbone au composé  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  augmente ses performances<sup>93</sup> et l'ajout simultané de carbone et de soufre améliore également  $\text{FeS}_2$ <sup>94</sup>. Il existe encore bien d'autres composés dans la littérature offrant un certain potentiel en tant que matériau actif de cathodes<sup>95,96</sup>.

Les électrodes, et surtout les cathodes sont en réalité des matériaux composites. Elles sont obtenues en mélangeant le matériau actif avec l'électrolyte et un additif conducteur. Les ratios de chaque composant jouent un rôle déterminant dans les performances de la batterie. L'ajout d'électrolyte dans l'électrode assure la percolation ionique mais permet également d'optimiser les interfaces entre l'électrode composite et les couches d'électrolyte. Un additif conducteur électronique comme le noir d'acétylène (AB) est ajouté à la cathode mixte, permettant une meilleure circulation des électrons dans l'électrode positive. Enfin un liant est ajouté dans le but de limiter les ruptures de contacts électrolyte-matériau actif et électrolyte-électrode lors de l'insertion et extraction des ions lors des cycles de charge-décharge.

Concernant les anodes utilisées, quelques exemples de matériaux actifs sont présentés dans le Tableau 3 (liste non-exhaustive). La plupart de ces études sont basées sur des composés  $M_xS_y$  ou  $M_xP_y$  testés avec un électrolyte solide  $Li_2S-P_2S_5$ , l'objectif étant de créer un réseau continu de phosphore et de soufre entre l'électrolyte et l'électrode. L'indium seul ou en alliage avec le lithium a également été utilisé en tant qu'anode <sup>96</sup>. Cependant, la majorité des recherches se focalisent sur les batteries Li-Métal-SSB car le lithium métal possède une densité d'énergie théorique élevée (3 700 mAh.g<sup>-1</sup>). Le design de l'anode en lithium métallique grâce à différentes techniques de dépôts est beaucoup étudié ainsi que l'utilisation d'anode lithium métal composite <sup>97,98</sup>. C'est pourquoi les recherches se focalisent davantage sur les électrolytes stables face au lithium métallique <sup>99</sup>. Ces études sont motivées par le soucis de résoudre les problèmes de sécurité liés au lithium métallique, d'obtenir des batteries toujours plus performantes et flexibles même en tout-solide.

Tableau 3 : exemples de matériaux actifs d'électrodes négatives dans les batteries Li-SSB.

Matériau actif	Densité de courant	Capacité	Référence
<b>SnS-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b>	0,064 mA/cm <sup>2</sup>	400 mAh/g sur 70 cycles	Hayashi et al. <sup>100</sup>
<b>SnP<sub>0.94</sub></b>	1,3 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mAh/g	Aso et al. <sup>101</sup>
<b>Sn (poudre)</b>	0,1 mA/cm <sup>2</sup>	600 mAh/g sur 100 cycles 700 mAh/g	Miyazaki et al. <sup>102</sup>
<b>Sn (couches minces)</b>	0,13 mA/cm <sup>2</sup> 0,64 mA/cm <sup>2</sup>	500 mAh/g	
<b>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,064 mA/cm <sup>2</sup>	800 mAh/g (1er) - 350 mAh/g (20 <sup>ème</sup> )	Kitaura et al. <sup>103</sup>
<b>NiS</b>	1,3 mA/cm <sup>2</sup>	360 mAh/g sur 50 cycles	Nisho et al. <sup>104</sup>
<b>Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub></b>	1,28 mA/cm <sup>2</sup>	100 mAh/g sur 2000 cycles	Nagao et al. <sup>105</sup>
<b>NiP<sub>2</sub></b>	0,064 mA/cm <sup>2</sup>	600 mAh/g sur 4 cycles	Hayashi et al. <sup>106</sup>
<b>Phosphore noir</b>	3,8 mA/cm <sup>2</sup>	500 mAh/g sur 150 cycles	Nagao et al. <sup>107</sup>
<b>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>		340 mAh/g sur 50 cycles	Kumari et al. <sup>108</sup>
<b>Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>	12,7 mA/cm <sup>2</sup>	140 mAh/g sur 700 cycles A 100°C	Minami et al. <sup>109</sup>

Un grand nombre d'électrolytes ont été développés tout au long de ces années de recherche et peuvent être classés dans différentes familles <sup>76,77,110-117</sup>. Tout d'abord les oxydes avec des électrolytes de type pérovskite comme  $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$  <sup>118</sup>, les LiPON <sup>119</sup> qui sont stables face au lithium métallique et aux matériaux de cathodes, les LISICON tels que  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  <sup>120</sup> et  $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$  <sup>121</sup> dont l'évolution de sa conductivité en fonction de la température est représentée Figure 15. Les électrolytes de type NASICON ont eux aussi été très étudiés comme  $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$  <sup>122</sup> qui possède une conductivité à température ambiante légèrement supérieure à celle du P(EO)<sub>12</sub>-LiTFSI comme le montre la Figure 15. Les composés  $Li_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,2$ ) atteignent des conductivités de  $7.10^{-2}$  à  $1,4.10^{-1}$  S/cm <sup>123,124</sup> supérieures à celles des électrolytes liquides classiques (voir Figure 15). Enfin les grenats comme  $Li_{6.4}Ga_{0.2}La_{2.75}Y_{0.25}Zr_2O_{12}$  <sup>125</sup> ou  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  <sup>126</sup> montrent des conductivités à l'ambiante intéressantes puisque supérieures à celle du P(EO)<sub>12</sub>-LiTFSI (Figure 15). Ces oxydes possèdent une bonne stabilité chimique et électrochimique, de bonnes propriétés mécaniques et une oxydation à haut potentiel. Cependant, ils ne sont pas flexibles et ont un coût élevé.

Les sulfures sont répartis en deux types : les  $Li_2S-M_xS_y$  avec  $M_xS_y = P_2S_5$  <sup>127</sup> et  $SiS_2$  <sup>128</sup> par exemple. On peut également citer  $Li_3PS_4$  qui est la phase cristallisée de  $Li_2S-P_2S_5$  <sup>129</sup> et  $Li_6PS_5Cl$  <sup>130</sup>. Les thio-LISICON représentent le second type, avec  $Li_7P_3S_{11}$  <sup>131</sup>,  $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$  <sup>132</sup> et plus récemment  $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$  avec une conductivité ionique à 25°C de  $2,5.10^{-2}$  S/cm <sup>133</sup>. Ces thio-LISICON

possèdent des conductivités ioniques élevées surpassant celles des électrolytes polymères et concurrençant celles des liquides classiques comme illustré sur la Figure 15. Globalement les sulfures montrent des conductivités élevées, une faible résistance des joints de grain, une bonne résistance mécanique ainsi qu'une bonne flexibilité. Néanmoins, ils sont sensibles à l'air et à l'humidité car facilement oxydable et rencontrent des problèmes de compatibilité avec les matériaux de cathode. On peut citer comme composé intermédiaire entre les oxydes et les sulfures les oxysulfures tels que les composés  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$  qui atteignent  $10^{-3}$  S/cm à température ambiante <sup>134</sup>.

Les composés de type hydrure comme le  $\text{LiBH}_4$  <sup>135</sup>,  $\text{LiBH}_4-\text{LiX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) <sup>136</sup>,  $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$  <sup>137,138</sup>,  $\text{Li}_2\text{NH}$  <sup>139</sup>,  $\text{LiNH}_2$  <sup>138</sup>,  $\text{Li}(\text{NH}_3)\text{BH}_4$  <sup>140</sup> et  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  <sup>76</sup> ont quant à eux une conductivité ionique comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$  S/cm. Même si ces composés sont stables au contact du lithium métallique et montrent de bonnes propriétés mécaniques, ils sont sensibles à l'humidité et présentent une faible compatibilité avec les matériaux de cathode.

Parmi la famille des halogénures se trouve les composés de type spinelle telle que  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  <sup>141</sup>, ainsi que les anti-perovskites avec  $\text{Li}_3\text{OCl}$  <sup>142</sup>,  $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  <sup>142</sup>,  $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{ClO}$  <sup>143</sup> et  $\text{A}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{OCl}_{1-x}(\text{OH})_x$  ( $A = \text{Li}/\text{Na}$ ) <sup>144,145</sup> qui montrent des conductivités ioniques à l'ambiante allant de  $10^{-4}$  S/cm et  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm à plus de  $10^{-2}$  S/cm, respectivement. Ces composés ont l'avantage d'être stables au contact du lithium métallique et présentent une résistance mécanique et une flexibilité correctes, mais sont sensibles à l'humidité et montrent une faible potentiel d'oxydation.

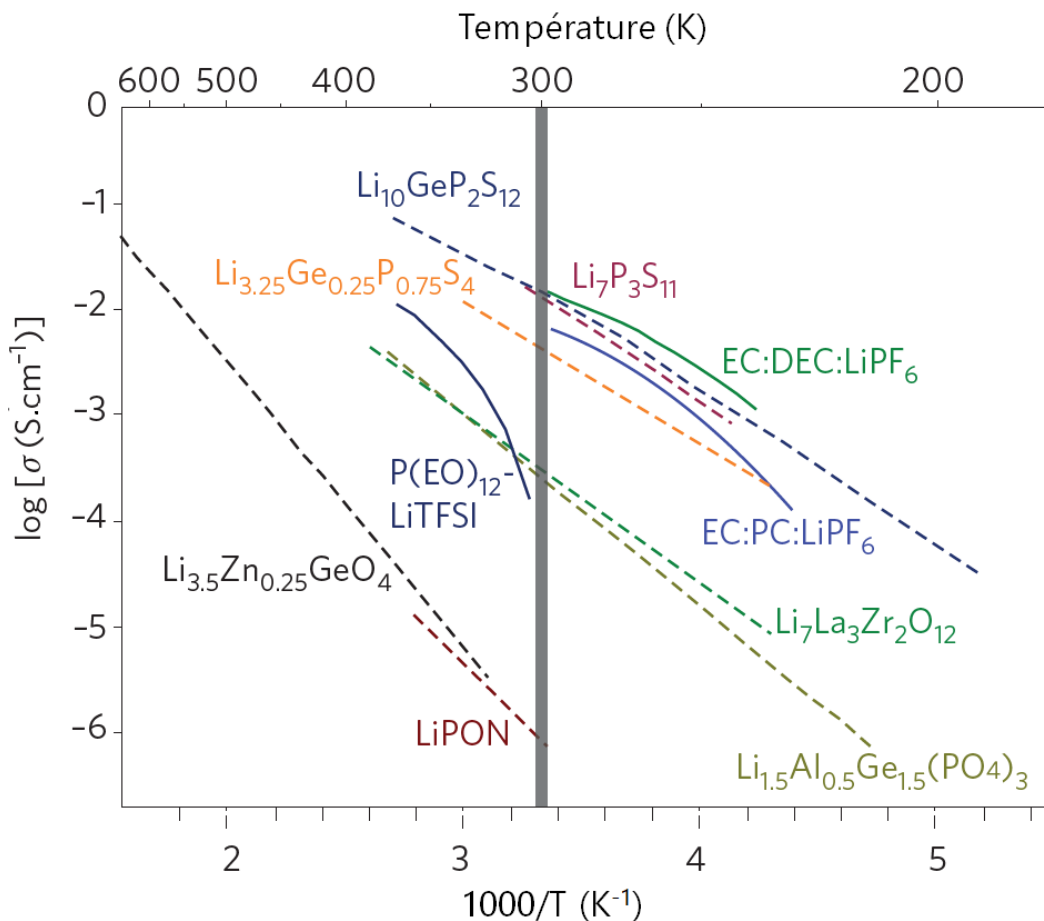


Figure 15: Conductivité ionique de différents électrolytes solides en comparaison d'électrolytes liquides et polymères pour les batteries au lithium. La ligne grise verticale marque la température ambiante. EC:PC:LiPF<sub>6</sub> et EC:DEC:LiPF<sub>6</sub> sont des électrolytes liquides couramment utilisés dans les batteries Li-ion. P(EO)<sub>12</sub>-LiTFSI est un électrolyte polymère typique à base d'oxyde de polyéthylène. Extrait de <sup>80</sup>.

Au-delà des nombreuses recherches sur les matériaux composant les batteries tout-solide, des recherches se concentrent sur les interfaces entre électrolyte-électrode<sup>78,79,146-149</sup>. Il reste encore de nombreux phénomènes et mécanismes non élucidés et peu compris. Il est difficile de garantir de bons contacts entre les électrodes et l'électrolyte. En effet, en raison des propriétés naturelles des électrolytes solides, telle que la stabilité chimique et une caractéristique de non-écoulement par rapport aux électrolytes liquides, des vides sont présents aux interfaces ainsi que des réactions chimiques/électrochimiques. De plus, des déformations mécaniques comme l'expansion volumique du matériau de cathode et des changements de phase chimique ont lieu pendant le processus de cycle électrochimique, ce qui aggrave les problèmes de contact. Ces soucis d'interfaces représentent le plus gros verrou technologique pour cette nouvelle génération de batteries et limitent leurs performances. Des techniques d'ingénieries et de design comme le coating de matériau d'électrodes sont réalisés afin de stabiliser ces interfaces comme cela a été montré dans une cellule SSB avec  $\text{LiCoO}_2$  comme matériau de cathode qui après un coating de  $\text{LiNbO}_3$  a révélé des performances électrochimiques accrues<sup>81,150</sup>.

Les électrolytes solides inorganiques et gels-polymères montrant des propriétés différentes dont certaines qui se complètent, des chercheurs se sont penchés sur la création de batteries tout-solide hybrides. L'alliance des caractéristiques de ces deux types d'électrolytes améliore les performances des batteries tout-solide et participe à la levée plus ou moins partielle de verrous technologiques de cette nouvelle génération de batterie notamment pour les Li-Métal-SSB. Elles peuvent ainsi prétendre à une stabilité des interfaces et des électrolytes face au lithium métal dissipant le souci de dendrites<sup>151,152</sup>, une stabilité thermique accrue, tout comme de bonnes propriétés mécaniques et de long cycles de vie<sup>153-159</sup>. La technologie hybride rapproche donc les batteries tout-solide de la commercialisation<sup>112</sup>.

### III.2.3. Batteries tout-solide au sodium

Les batteries tout-solide au sodium pourraient constituer une alternative intéressante pour la prochaine génération de batterie à faible coût<sup>40,160</sup>, en particulier pour les applications stationnaires. En 2012, Hayashi et al. ont rapporté pour la première fois le cyclage réversible à température ambiante de batteries tout-solide au sodium utilisant  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  comme électrolyte solide inorganique. Ils ont préparé la cellule  $\text{Na-Sn}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{TiS}_2$  par pressage à froid<sup>161</sup>. L'électrode de  $\text{TiS}_2$  a été choisie comme matériau actif modèle dans les batteries au sodium, en raison de sa grande conductivité électronique et de ses bonnes performances électrochimiques dans les cellules à électrolyte liquide organique. La capacité réversible de la cellule était d'environ  $90 \text{ mAh.g}^{-1}$  de  $\text{TiS}_2$  pour 10 cycles. Dans un souci d'augmenter la capacité de la cellule, le trisulfure de titane  $\text{TiS}_3$  a été utilisé. Il possède une capacité théorique élevée de  $558 \text{ mAh.g}^{-1}$ , supérieure à celle du  $\text{TiS}_2$  qui est de  $240 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Les cellules sodium tout-solide  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{vitrocéramique Na}_3\text{PS}_4/\text{a-TiS}_3$  ont montré une capacité élevée de plus de  $300 \text{ mAh.g}^{-1}$  de  $\text{TiS}_3$  pendant 5 cycles, qui a progressivement diminué à  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  au 10ème cycle<sup>162</sup>. L'électrolyte vitrocéramique  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , qui présente une conductivité élevée de  $4,6.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , a été utilisé dans d'autres types de cellules tout-solide. Par exemple, des cellules  $\text{Na-Sn}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{NaCrO}_2$  conservent environ  $60 \text{ mAh.g}^{-1}$  de  $\text{NaCrO}_2$  pendant 15 cycles de charge-décharge à température ambiante<sup>163</sup>. La capacité de charge initiale est d'environ  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui est presque identique à celle observée dans une cellule électrochimique avec un électrolyte liquide organique.

En 2017, Z. Yu et al. ont assemblé une batterie Na-ion tout-solide (type bouton 2032) : Na-Sn/ $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$  / $\text{TiS}_2$  en pressant des feuilles d'alliage Na-Sn comme anode et de la poudre de  $\text{TiS}_2$  comme cathode sur les deux faces de la pastille de  $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ , avec des disques en acier inoxydable comme collecteurs de courant <sup>164</sup>. Il semblerait que cet électrolyte solide soit stable à l'humidité, contrairement au  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  et que sa synthèse pourrait être revue et adaptée pour former une vitrocéramique comme pour le  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . Les premières capacités de décharge et de charge sont de 163 et 118  $\text{mAh.g}^{-1}$ , respectivement. Après neuf cycles, la capacité de charge se maintient toujours à 103  $\text{mAh.g}^{-1}$ .

Les batteries tout-solide au sodium se divisent, comme pour le lithium, en deux architectures différentes : les Na-SSB et les Na-Métal-SSB, illustrées Figure 14. Dans le cas des Na-SSB les anodes utilisées se basent sur celles de la technologie sodium-ion comme présenté dans la Figure 11. Les plus développées sont les alliages au sodium qui permettraient d'obtenir des capacités maximisées à faible coût. Parmi eux on peut citer Na-Sn <sup>165</sup>, Na-Pb <sup>165</sup>, Na-Si <sup>165</sup>, Na-Bi <sup>165</sup>, Na-Sb <sup>165</sup>, Na-Ge <sup>166</sup> et Na-P <sup>167,168</sup> qui montrent tous des degrés de sodiation différents rendant possible la modulation de la tension en fonction des charges/décharges. L'alliage Na-Sn montre une des capacités théoriques parmi les plus élevées avec 847  $\text{mAh/g}$  et a l'avantage de posséder un potentiel de travail bas ( $\approx 0,3$  V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). Cependant, ce type d'anode montre une expansion volumique importante, entre l'état non sodié et totalement sodié, de l'ordre de 420% pour le Na-Sn comme illustré sur la Figure 16. Cette dilatation peut provoquer la rupture de l'interface anode/électrolyte <sup>169,170</sup>. L'étain reste cependant un matériau d'anode de choix et les oxydes et sulfures à base d'étain sont également intéressants <sup>171</sup>. Dans le cas des Na-Métal-SSB, le sodium métallique est utilisé en tant qu'anode et présente une capacité théorique très élevée de 1166  $\text{mAh.g}^{-1}$ , le rendant très attrayant vis-à-vis des autres matériaux d'anodes <sup>172</sup>. A noter que l'alliage Na-P présente une capacité théorique supérieure à celle du sodium métal, mais montre une expansion volumique importante de 440% (phosphore rouge) à 490% (phosphore noir) <sup>167,168</sup>.

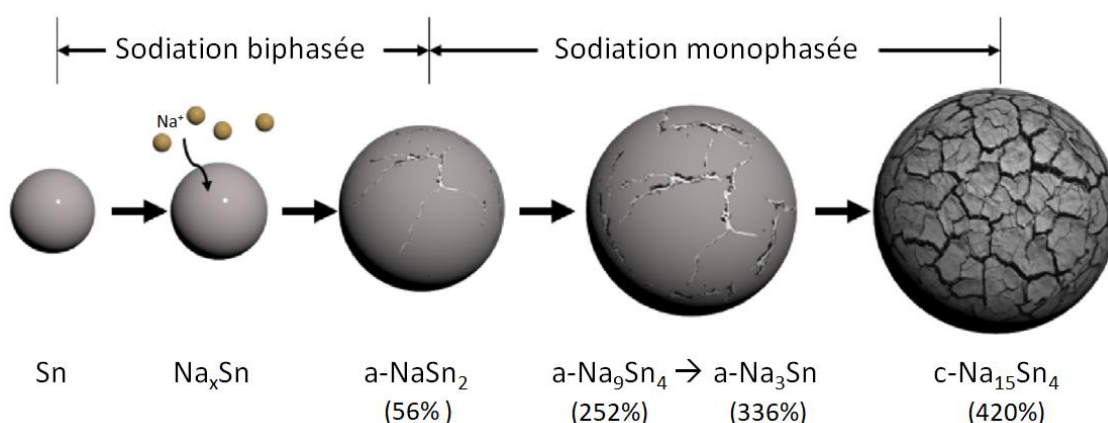


Figure 16 : Evolution structurale du processus de sodiation de l'étain. Les pourcentages entre parenthèses représentent les expansions volumiques en fonction de la sodiation du composé. Extrait traduit et modifié de <sup>173</sup>.

Tout comme pour les matériaux d'anodes utilisés dans les batteries Na-SSB et Na-Métal-SSB, les matériaux de cathodes sont sensiblement les mêmes que ceux présents dans la technologie sodium-ion. Les exemples de ces différents matériaux sont regroupés dans la Figure 11. Comme évoqué précédemment, les sulfures de titane  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiS}_3$  sont également des matériaux de cathodes intéressants dans les batteries sodium « tout-solide » <sup>162,174-176</sup>. D'autres matériaux peuvent être cités en exemple comme  $\text{NaCrO}_2$  <sup>163,177</sup> et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  <sup>64</sup>. De la même manière que pour les batteries au lithium, la cathode des batteries sodium SSB est le résultat d'un mélange de matériau actif, d'électrolyte solide, d'un additif conducteur et d'un liant.

Les électrolytes solides utilisés dans les batteries SSB au sodium se répartissent, à l'instar de ceux présents dans celles au lithium, en différentes familles. Tout d'abord les oxydes, avec l'exemple le plus connu du  $\beta''$ -alumine qui montre une conductivité ionique intéressante, comme illustré par la Figure 17. Ce composé est majoritairement utilisé dans les batteries Na-S (où le sodium est liquide). Toujours dans la famille des oxydes, les composés de type NASICON, tels que  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  et  $\text{Na}_{3,35}\text{La}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . Ces composés possèdent, à l'ambiante, des conductivités relativement élevées de l'ordre de  $10^{-4}$  et  $3,4 \cdot 10^{-3}$  S/cm, respectivement (voir Figure 17) <sup>178-180</sup>.  $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_{1,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  présente une conductivité ionique de  $4,0 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 25°C, ce qui est la valeur la plus élevée parmi tous les NASICON rapportés jusqu'à présent <sup>181</sup>. Les sulfures représentent la seconde famille d'électrolytes solides avec le composé  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  comme exemple le plus connu <sup>161</sup>. Ce composé n'aura pas la même conductivité en fonction de sa structure cristalline. En effet, la phase cubique montre une conductivité ionique de  $4,6 \cdot 10^{-4}$  S/cm à l'ambiante contre  $10^{-6}$  S/cm pour la phase tétragonale <sup>161,163</sup>. Parmi ces composés à base de soufre, on peut également citer  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  <sup>182,183</sup> et  $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{P}_{12}$  <sup>184</sup> qui montrent les conductivités ioniques les plus intéressantes de  $1 \cdot 10^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{-3}$  S/cm et  $3,7 \cdot 10^{-3}$  S/cm, respectivement. Les halogénures constituent une autres familles avec des composés tels que  $\text{Na}_3\text{OBr}$  <sup>185</sup>, et l'anti-perovskite  $\text{Na}_3\text{OBr}_{0,6}\text{I}_{0,4}$  <sup>186</sup> avec des conductivités ioniques de l'ordre du  $10^{-6}$  S/cm. Enfin les composés hydrures dont certains sont présentés Figure 17. Parmi eux,  $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0,5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0,5}$  <sup>187</sup> et  $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$  <sup>188</sup> sont les matériaux les plus intéressant de ce type avec des conductivités respectives de  $10^{-3}$  S/cm et de  $7 \cdot 10^{-2}$  S/cm à 25°C. Ce qui fait du  $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ , l'électrolyte solide au sodium possédant la plus haute conductivité ionique connu à ce jour.

Ces différents types d'électrolytes solides pour les batteries au sodium montrent en grande majorité des conductivités ioniques similaires et même supérieures à celles des composés polymères comme illustré sur la Figure 17. Même si ces polymères ont un coût de production plus attractif, une meilleure intégration dans les batteries grâce à leurs bons contacts avec les électrodes et une bonne flexibilité, ils pèchent dans d'autres domaines. En effet, chaque famille d'électrolyte solide inorganique présente ses propres avantages et inconvénients comme en témoigne la Figure 18. On peut ajouter que les composés à base d'oxyde montrent des contacts de moindre qualité aux interfaces malgré une stabilité thermique et une bonne compatibilité avec le sodium métallique. Les sulfures quant à eux sont peu stables à l'air et possèdent une fenêtre électrochimique limitée, mais présentent une conductivité ionique élevée, de bonnes propriétés mécaniques et une faible résistance aux joints de grain. Les halogénures souffrent également d'une instabilité à l'air, mais tolèrent une plus grande fenêtre électrochimique que les sulfures. Enfin les hydrures (non représentés Figure 18), montrent de très bonnes conductivités ioniques, de bons contacts aux interfaces avec les électrodes mais possèdent un faible potentiel d'oxydation.

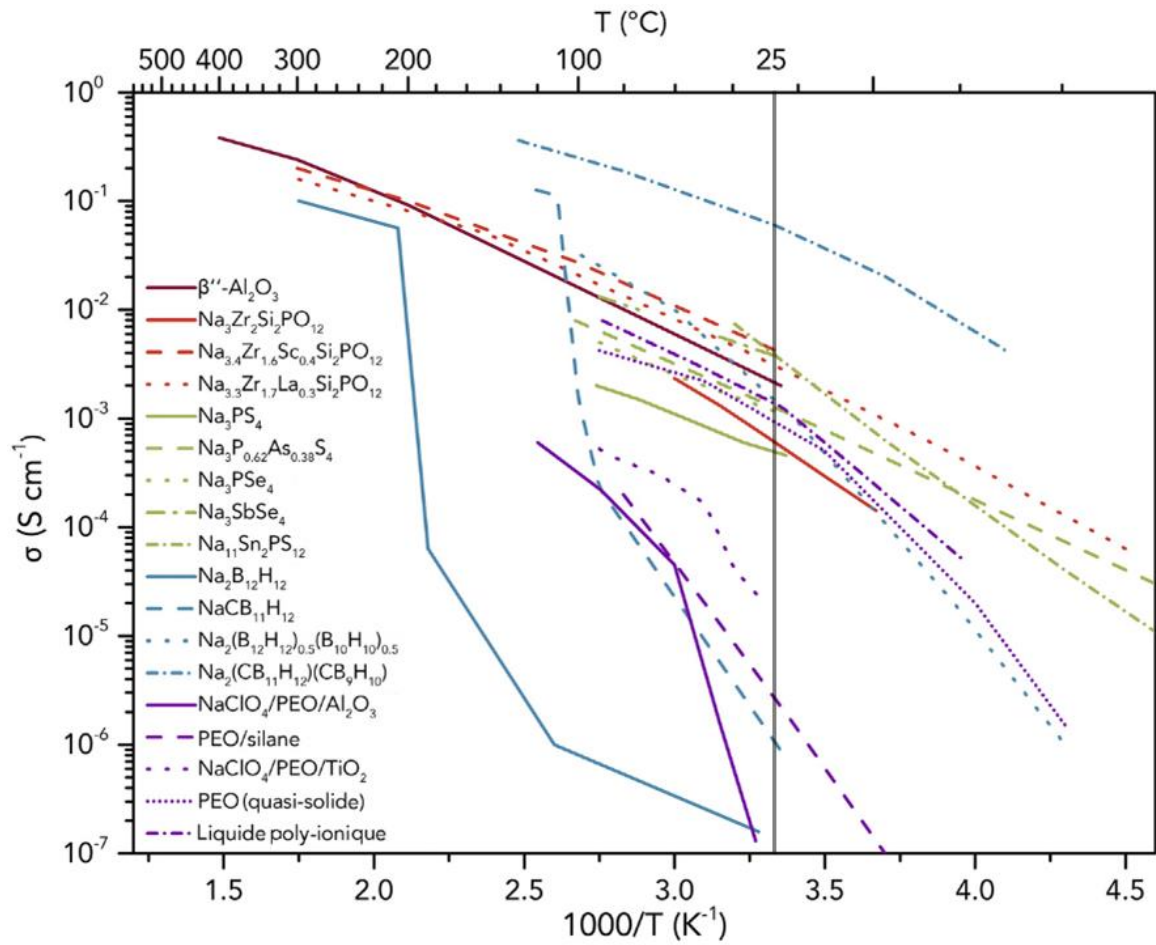


Figure 17: Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température de différents types d'électrolytes au sodium <sup>189</sup>.

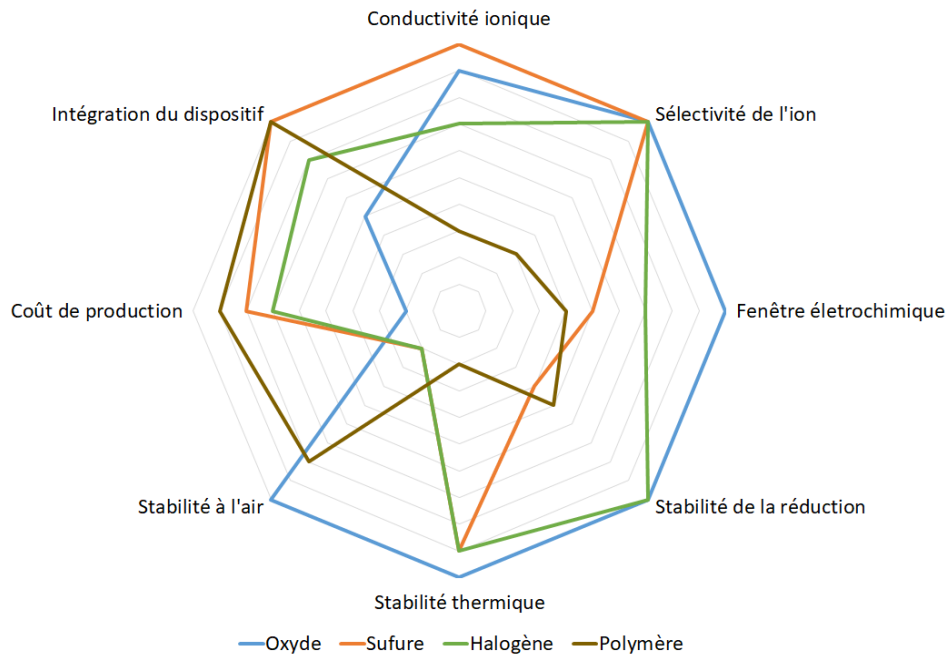


Figure 18 : Performances des différents types d'électrolytes solides pour les batteries tout-solide au sodium <sup>190</sup>.



Les batteries tout-solide au sodium font face aux mêmes freins technologiques que leurs homologues au lithium, tels que les problèmes d'interfaces (réactions parasites, mauvais contacts, etc) et la formation de dendrites. C'est pourquoi des chercheurs étudient ces sujets afin d'améliorer leur compréhension et d'élaborer des batteries toujours plus performantes<sup>64,189-191</sup>. Pour cela un véritable travail d'ingénierie est accompli comme avec le coating par exemple, pour améliorer les contacts<sup>192</sup>. L'élaboration d'électrolytes hybrides ou composites alliant les propriétés des polymères et des électrolytes solides inorganiques<sup>62,68</sup> permet aussi d'améliorer les performances de ces batteries.

### *III.2.4. Batteries tout-solide dans l'industrie*

Présentes dans les pacemakers dès les années 1970, les batteries à l'état solide n'ont depuis cessé de se perfectionner. Leur technologie comporte de nombreux atouts par rapport aux batteries Li-ion dont une plus grande sécurité et le potentiel d'utilisation des anodes métalliques permettant d'obtenir des batteries plus performantes. L'industrie n'y est donc pas insensible et s'intéresse de près à cette technologie du tout-solide. Aujourd'hui plusieurs acteurs se positionnent sur le marché des batteries tout-solides comme Hydro-Québec qui estime pouvoir être prêt à commercialiser en 2023 des batteries avec un coût de production réduit par rapport à celui du Li-ion actuel<sup>193</sup>. Récemment, Hydro-Québec et Mercedes-Benz s'associent pour accélérer la recherche et le développement sur le sujet. General Motors et Honda joignent leurs forces dans un partenariat depuis 2018 afin de produire au plus vite en quantité industrielle des batteries tout-solides et d'équiper leurs gammes de véhicules. Toyota, tout comme Panasonic<sup>194</sup>, a rejoint une organisation technologique affiliée au gouvernement japonais qui a pour objectif de fabriquer des batteries solides atteignant trois fois la densité d'énergie des Li-ion existante pour un tiers de leur coût. Grâce à ce partenariat mixte, Toyota ambitionne d'équiper ses véhicules avec ces batteries pour 2025.

Dans la course à l'industrialisation des batteries tout-solide les alliances et partenariats sont de rigueur et Saft n'est pas en reste. En effet, la filiale de Total s'est alliée avec Solvay, Manz et Siemens depuis 2018, et se donne sept ans afin de développer cette nouvelle génération de batterie. Volkswagen a annoncé il y a déjà trois ans qu'une partie de sa gamme de véhicules électriques sera équipées de batteries tout-solide. On constate que les acteurs majoritaires sont les entreprises automobiles puisque les potentiels bénéfiques de cette nouvelle technologie pour les VE sont considérables. C'est pourquoi la start-up américaine Solid Power, exploitant des recherches universitaires sur les batteries Li-Métal-SSB, est soutenue par plusieurs géants de l'automobile tels que Ford, BMW et Hyundai qui la financent allégrement en espérant implanter ces nouvelles batteries dans leurs véhicules électriques, leur permettant de gagner en puissance, en autonomie, en légèreté et tout cela pour un coût réduit.

Samsung ne se laisse pas distancer et publie dans Nature Energy, en mars 2020, une batterie basée sur la technologie du « tout-solide » avec une anode de 5µm d'épaisseur en nano-composite Ag-C, permettant d'atteindre une densité d'énergie de 900 Wh/L. Le prototype (type pile-bouton) élaboré présente un volume 50% plus faible que les batteries conventionnelle Li-ion. D'après eux, ce prototype permettrait aux VE d'atteindre une autonomie de 800 km avec une durée de vie de 1000 cycles<sup>195</sup>. IBM s'est associé à Mercedes-Benz, Daimler, Central Glass et la start-up Sidus pour développer ses nouvelles batteries en restant pour le moment très discret sur les matériaux utilisés.



TDK a d'ores et déjà mis au point une batterie tout-solide au lithium avec une céramique de la famille des oxydes en tant qu'électrolyte solide : la CeraCharge <sup>196</sup>. Et TDK ne compte pas s'arrêter là puisqu'il prévoit de confectionner ce type de batteries dans d'autres tailles avec d'autres capacités afin de couvrir une gamme d'application encore plus large. Toujours dans l'électronique, Murata développe également ce type de batterie et en a produit 100000 unités par mois l'année dernière. Les batteries de TDK et Murata sont donc déjà sur le marché et visent pour le moment des dispositifs portatifs et IoT (Internet of Things). Ilika a commencé dès 2014 à concevoir des batteries tout-solide avec sa gamme Stereax. Elle se consacre désormais à la fabrication de batteries solides pour les VE avec sa gamme Goliath, l'électronique grand publique, l'IoT et le « MedTech » <sup>197</sup>. NEI Corporation fournit également des matériaux nécessaires à la conception d'une batteries sodium tout-solide : des matériaux actifs d'anodes, de cathodes et un électrolyte solide <sup>198</sup>. Qing Tao Energy Development Co, une start-up chinoise, produit déjà des batteries tout-solide réservées pour le moment à des équipements high-tech haut de gamme. Elle avait annoncé en 2018 lancer une ligne de production de batterie solides d'ici 2020 qui pourrait multiplier leur production par sept. Hors depuis cette annonce, la start-up n'a plus communiqué à ce sujet. Sans oublier QuantumScape qui travaille sur les Li-Métal-SSB. En effet, l'originalité de leurs batteries est qu'elles sont fabriquées sans anode, celle-ci venant se former lors du transfert des ions durant la charge, ce qui permet de maximiser la densité d'énergie de la batterie, comme illustré Figure 19. La start-up affiche une charge rapide de 80% en 15 minutes avec une durée de vie élevée (>1000 cycles), le tout à un coût réduit. Forte de ses performances, la batterie de QuantumScape a séduit le groupe Volkswagen (avec notamment Porsche, Audi, Skoda, Bentley et Man).

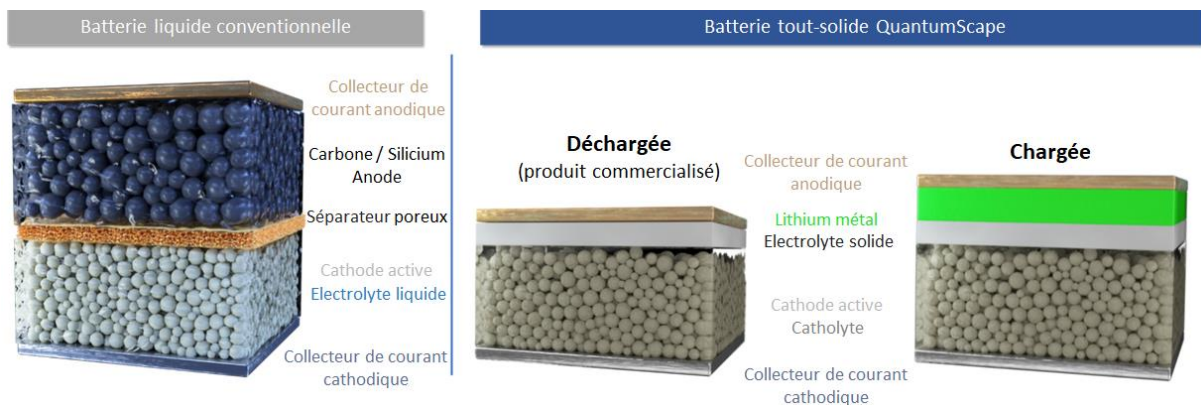


Figure 19 : Comparaison de l'architecture de la batterie tout-solide de QuantumScape avec celle d'une batterie liquide traditionnelle <sup>199</sup>.

Fisker Inc, qui comptait Caterpillar parmi ses investisseurs, annonçait en 2018 avoir levé quelques barrières de la batterie tout-solide. Mais au final, la start-up abandonne, pour le moment, cette technologie en raison des difficultés supplémentaires à surmonter. H. Fisker ne ferme cependant pas la porte à cette technologie, mais attendra sa maturation. Il se concentre donc sur sa gamme de VE Ocean basée sur les Li-ion <sup>200</sup>. A l'inverse, Dyson a avorté son projet de VE et focalise ses recherches sur les batteries solides avec l'acquisition de la start-up Sakti3.

En résumé, les batteries tout-solide montrent un fort potentiel et sont décrites comme les batteries du futur. Au vu du nombre conséquent d'acteurs investissant dans les batteries de demain, la technologie du tout-solide connaît une forte attention depuis ces dernières années. Certaines sociétés commercialisent déjà leurs batteries tout-solide, mais leur place sur le marché reste minoritaire. Il faut être conscient que la technologie du tout-solide est une technologie récente et même si elle est en cours d'industrialisation, il faudra sans doute attendre la fin de cette décennie avant que cette technologie soit vraiment compétitive face au Li-ion.

## Conclusion

Un changement de la consommation s'opère au fil des années afin d'atteindre une énergie plus responsable et écologique. Dans un contexte de préservation de la planète, les accords de Paris ont été signés par la majorité des pays afin de réduire la production mondiale des gaz à effet de serre et produire une énergie plus propre. Pour parvenir à cela la production d'énergie et notamment d'électricité doit être réalisée via les énergies renouvelables. Seulement ces énergies sont intermittentes et l'énergie qu'elles fournissent doit être stockée. Les batteries se sont placées comme technologie de choix pour remplir ce rôle. Ajouté à cela, l'apparition des véhicules électriques et des technologies sans fil présentes dans notre quotidien, les batteries sont devenues une technologie indispensable pour l'homme. Grâce à de nombreuses avancées scientifiques, différentes générations de batteries ont vu le jour montrant à chaque fois des performances toujours plus élevées jusqu'à l'arrivée des batteries Li-ion. Cependant, au vu des besoins actuels, la technologie du Li-ion a atteint ses limites et une nouvelle génération doit être élaborée afin de créer une batterie plus sûre et plus performante. La technologie des batteries tout-solide se place alors comme un candidat de choix pour la batterie de demain avec un potentiel accru comparé au Li-ion.

De plus, même si la voie lithium est très répandue et intéressante dans le stockage électrochimique, cet élément souffre d'un contexte géopolitique incertain dû à sa répartition inégale sur le globe. Mais surtout, le lithium n'est pas un élément abondant sur la planète, loin de là. A cause de la production actuelle des batteries lithium, cet élément voit ses réserves s'appauvrir et sa criticité n'est plus négligeable, nécessitant une alternative. Le sodium se situe comme la meilleure option puisque ses ressources sont quasi-inépuisables, réparties de manière homogène sur l'ensemble du globe et est moins cher que son homologue. Cet élément présente également une chimie proche du lithium et des performances en batterie inatteignables par ce dernier.

Conscient de tous ces facteurs, une batterie tout-solide au sodium semble allier sécurité renforcée, densité d'énergie élevée, volume réduit et charge rapide, le tout pour un coût réduit. Ainsi elle est une candidate intéressante pour façonner la batterie de demain et répondre aux exigences mondiales en terme de stockage et de restitution de l'énergie. Cependant, cette technologie nécessite encore de nombreuses investigations afin de révéler son plein potentiel et d'être économiquement viable.

## Bibliographie

1. CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions#future-emissions>.
2. IEA. World Energy Outlook 2020 – Analysis - IEA. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>.
3. IEA. Global Energy Review 2020. IEA <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2> (2020).
4. Shacket, S. R. *THE COMPLETE BOOK OF ELECTRIC VEHICLES*. (1979).
5. Fréry, F. Un cas d'amnésie stratégique : l'éternelle émergence de la voiture électrique. in *IX<sup>e</sup> Conférence Internationale de Management Stratégique* (2000).
6. IEA. Batteries and hydrogen technology: keys for a clean energy future – Analysis - IEA. <https://www.iea.org/articles/batteries-and-hydrogen-technology-keys-for-a-clean-energy-future>.
7. BloomNEF. Battery Pack Prices Fall As Market Ramps Up With Market Average At \$156/kWh In 2019 | BloombergNEF. <https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-fall-as-market-ramps-up-with-market-average-at-156-kwh-in-2019/>.
8. Ademe. *Rapport annuel du Registre des Piles et Accumulateurs 2019*. (2020).
9. Krebs, R. E. *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements : A Reference Guide*. (Greenwood Publishing Group, 2006).
10. Geological Survey, U. *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2021*. doi:10.3133/mcs2021.
11. Hund, K., Porta, D. La, Fabregas, T. P., Laing, T. & Drexhage, J. *CLIMATE-SMART MINING FACILITY Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition*. www.worldbank.org (2020).
12. Waldmann, T. *et al.* Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2149–A2164 (2016).
13. BRGM. Fiches de criticité | Minéralinfo. <http://www.mineralinfo.fr/page/fiches-criticite>.
14. Doc, S. & Schwarz, V. *MINES-ENERGIE Dossier Stockage de l'Energie Janvier-Février 2005 LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE*.
15. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* vol. 414 359–367 (2001).
16. NAGAURA & T. Lithium Ion Rechargeable Battery. *Prog. Batter. Sol. Cells* **9**, 217 (1990).
17. Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Hara, Y. & Adachi, Y. Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1245 (2000).
18. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789 (1980).
19. Liu, Z., Yu, A. & Lee, J. Y. Synthesis and characterization of LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> as the cathode materials of secondary lithium batteries. *J. Power Sources* **81–82**, 416–419 (1999).
20. Noh, H. J., Youn, S., Yoon, C. S. & Sun, Y. K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **233**, 121–130 (2013).
21. Cui, S. *et al.* Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in Li(Ni<sub>x</sub> Mn<sub>y</sub> Co<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501309 (2016).
22. Xu, L. *et al.* Progress in Preparation and Modification of LiNi<sub>0.6</sub> Mn<sub>0.2</sub> Co<sub>0.2</sub> O<sub>2</sub> Cathode Material for High Energy Density Li-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem.* **2018**, 1–12 (2018).
23. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188–1194 (1997).
24. Xu, T., Su, J., Ha, E. & Wang, L. Secondary-structured LiFePO<sub>4</sub> cathode with high tap density and reversible capacity. *Mater. Lett.* **274**, 128006 (2020).
25. Akhilash, M., Salini, P. S., John, B. & Mercy, T. D. A journey through layered cathode materials for lithium ion cells – From lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides. *Journal of Alloys and Compounds* vol. 869 159239 (2021).
26. Zaghbi, K., Armand, M. & Gauthier, M. Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries. *J.*

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

- Electrochem. Soc.* **145**, 3135–3140 (1998).
27. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* vol. 414 359–367 (2001).
  28. Chou, S. L. *et al.* High capacity, safety, and enhanced cyclability of lithium metal battery using a  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanomaterial cathode and room temperature ionic liquid electrolyte. *Chem. Mater.* **20**, 7044–7051 (2008).
  29. Khurana, R., Schaefer, J. L., Archer, L. A. & Coates, G. W. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7395–7402 (2014).
  30. Orsini, F. *et al.* In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *J. Power Sources* **81–82**, 918–921 (1999).
  31. Dollé, M., Sannier, L., Beaudoin, B., Trentin, M. & Tarascon, J. M. Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in lithium/polymer cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A286 (2002).
  32. Crowther, O. & West, A. C. Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A806 (2008).
  33. LES BATTERIES LMP (LITHIUM MÉTAL POLYMÈRE) | [www.bluecar.fr](http://www.bluecar.fr). <https://www.bluecar.fr/les-batteries-lmp-lithium-metal-polymere>.
  34. Autolib' : un Porsche Cayenne plus économe qu'une BlueCar ? <https://www.auto-moto.com/actualite/environnement/le-porsche-cayenne-moins-gourmand-que-lautolib-la-question-qui-fache-37971.html>.
  35. Fouassier, C., Delmas, C. & Hagemmuller, P. Evolution structurale et propriétés physiques des phases  $\text{AXMO}_2$  (A = Na, K; M = Cr, Mn, Co) ( $x \leq 1$ ). *Mater. Res. Bull.* **10**, 443–449 (1975).
  36. Braconnier, J. J., Delmas, C. & Hagemmuller, P. Etude par désintercalation électrochimique des systèmes  $\text{Na}_x\text{CrO}_2$  et  $\text{Na}_x\text{NiO}_2$ . *Mater. Res. Bull.* **17**, 993–1000 (1982).
  37. Maazaz, A., Delmas, C. & Hagemmuller, P. A study of the  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  system by electrochemical deintercalation. *J. Incl. Phenom.* **1**, 45–51 (1983).
  38. Hueso, K. B., Armand, M. & Rojo, T. High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends. *Energy and Environmental Science* vol. 6 734–749 (2013).
  39. Pan, H., Hu, Y. S. & Chen, L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy and Environmental Science* vol. 6 2338–2360 (2013).
  40. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S. Research development on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews* vol. 114 11636–11682 (2014).
  41. Kundu, D., Talaie, E., Duffort, V. & Nazar, L. F. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 3431–3448 (2015).
  42. Kubota, K. & Komaba, S. Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2538–A2550 (2015).
  43. Wang, Y. *et al.* Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Materials* vol. 4 103–129 (2016).
  44. Su, H., Jaffer, S. & Yu, H. Transition metal oxides for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials* vol. 5 116–131 (2016).
  45. Ellis, B. L., Makahnouk, W. R. M., Makimura, Y., Toghiani, K. & Nazar, L. F. A multifunctional 3.5V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. *Nat. Mater.* **6**, 749–753 (2007).
  46. Ma, X., Chen, H. & Ceder, G. Electrochemical Properties of Monoclinic  $\text{NaMnO}_2$ . *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1307 (2011).
  47. Komaba, S., Takei, C., Nakayama, T., Ogata, A. & Yabuuchi, N. Electrochemical intercalation activity of layered  $\text{NaCrO}_2$  vs.  $\text{LiCrO}_2$ . *Electrochem. Commun.* **12**, 355–358 (2010).
  48. Takeda, Y., Akagi, J., Edagawa, A., Inagaki, M. & Naka, S. A preparation and polymorphic relations of sodium iron oxide ( $\text{NaFeO}_2$ ). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1167–1172 (1980).
  49. Huang, W. *et al.* Detailed investigation of  $\text{Na}_{2.24}\text{FePO}_4\text{CO}_3$  as a cathode material for Na-ion batteries. *Sci. Rep.* **4**, (2014).
  50. Wessells, C. D., Huggins, R. A. & Cui, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nat. Commun.* **2**, 1–5 (2011).
  51. Pasta, M., Wessells, C. D., Huggins, R. A. & Cui, Y. A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

- grid-scale energy storage. *Nat. Commun.* **3**, 1–7 (2012).
52. Li, Y. *et al.* Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. *Energy Storage Materials* vol. 7 130–151 (2017).
  53. Guo, S., Yi, J., Sun, Y. & Zhou, H. Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science* vol. 9 2978–3006 (2016).
  54. Choi, J. W. & Aurbach, D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials* vol. 1 1–16 (2016).
  55. Hueso, K. B., Armand, M. & Rojo, T. High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends. *Energy and Environmental Science* vol. 6 734–749 (2013).
  56. Yang, Z. *et al.* Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews* vol. 111 3577–3613 (2011).
  57. Hwang, J. Y., Myung, S. T. & Sun, Y. K. Sodium-ion batteries: Present and future. *Chemical Society Reviews* vol. 46 3529–3614 (2017).
  58. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
  59. Kato, Y. *et al.* High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* **1**, 1–7 (2016).
  60. Banerjee, A., Wang, X., Fang, C., Wu, E. A. & Meng, Y. S. Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes. *Chemical Reviews* vol. 120 6878–6933 (2020).
  61. Che, H. *et al.* Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science* vol. 10 1075–1101 (2017).
  62. Vignarooban, K. *et al.* Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 2829–2846 (2016).
  63. Fergus, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* vol. 195 4554–4569 (2010).
  64. Hou, W. *et al.* Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: Progress and perspective. *Nano Energy* vol. 52 279–291 (2018).
  65. Armand, M. & Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature* vol. 451 652–657 (2008).
  66. CHIKU, M., TSUJIWAKI, W., HIGUCHI, E. & INOUE, H. Microelectrode Studies on Kinetics of Charge Transfer at an Interface of Li Metal and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolytes. *Electrochemistry* **80**, 740–742 (2012).
  67. Hayashi, A. & Tatsumisago, M. *Development of all-solid-state lithium batteries with sulfide solid electrolytes, International Battery Association (IBA) 2013 Meeting, Barcelona, Spain, 2013.* (2013).
  68. Wang, Y. *et al.* Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery-A short review. *Elements* vol. 1 91–100 (2021).
  69. Geiger, C. A. *et al.* Crystal chemistry and stability of ‘Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>’ garnet: A fast lithium-ion conductor. *Inorg. Chem.* **50**, 1089–1097 (2011).
  70. Aboulaich, A. *et al.* A New Approach to Develop Safe All-Inorganic Monolithic Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **1**, 179–183 (2011).
  71. Ohta, S., Kobayashi, T., Seki, J. & Asaoka, T. Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte. *J. Power Sources* **202**, 332–335 (2012).
  72. Ribes, M., Carette, B. & Maurin, M. VERRES CONDUCTEURS IONIQUES DU SYSTEME Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-LiI. LEUR UTILISATION DANS DES GENERATEURS ‘TOUT SOLIDE’ A ANODE DE LITHIUM VERRES CONDUCTEURS IONIQUES DU SYSTEME Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-LiIm LEUR UTILISATION DANS DES GENERATEURS ‘TOUT SOLIDE’ A ANODE DE L I T H I U M. *LITHIUM. J. Phys. Colloq.* **43** (1982) doi:10.1051/jphyscol:1982977i.
  73. Carette, B., Maurin, M., Ribes, M. & Duclot, M. Ionic conductive sulfide-based M<sub>2</sub>SGeS<sub>2</sub>MI (M=Li, Ag) glass systems. Their use in solid state batteries. *Solid State Ionics* **9–10**, 655–658 (1983).
  74. Menetrier, M., Levasseur, V., Delmas, C., Audebert, J. F. & Hagenmuller, P. New secondary batteries for room temperature applications using a vitreous electrolyte. *Solid State Ionics* **14**, 257–261 (1984).
  75. Knutz, B. & Skaarup, S. Cycling of Li/Li<sub>3</sub>N/TiS<sub>2</sub> solid state cells. *Solid State Ionics* **9–10**, 371–374 (1983).
  76. Manthiram, A., Yu, X. & Wang, S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials* vol. 2 1–16 (2017).
  77. Chen, R., Li, Q., Yu, X., Chen, L. & Li, H. Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

- Related to Solid Electrolytes and Interfaces. *Chemical Reviews* vol. 120 6820–6877 (2020).
78. Chen, Y. *et al.* Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces. *Energy Storage Materials* vol. 31 401–433 (2020).
  79. Li, Y. *et al.* Interface engineering for composite cathodes in sulfide-based all-solid-state lithium batteries. *J. Energy Chem.* **60**, 32–60 (2021).
  80. Janek, J. & Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nature Energy* vol. 1 1–4 (2016).
  81. Lu, G. *et al.* Enhanced electrochemical performances of LiCoO<sub>2</sub> cathode for all-solid-state lithium batteries by regulating crystallinity and composition of coating layer. *J. Power Sources* **468**, 228372 (2020).
  82. Yu, H. *et al.* Optimization of high potential cathode materials and lithium conducting hybrid solid electrolyte for high-voltage all-solid-state batteries. *Electrochim. Acta* **365**, 137349 (2021).
  83. Wang, C. *et al.* Single crystal cathodes enabling high-performance all-solid-state lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.* **30**, 98–103 (2020).
  84. Sakuda, A., Takeuchi, T. & Kobayashi, H. Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> solid electrolytes. *Solid State Ionics* **285**, 112–117 (2016).
  85. Yubuchi, S., Ito, Y., Matsuyama, T., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. 5 v class LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> positive electrode coated with Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> thin film for all-solid-state batteries using sulfide solid electrolyte. *Solid State Ionics* **285**, 79–82 (2016).
  86. Visbal, H. *et al.* The effect of diamond-like carbon coating on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> particles for all solid-state lithium-ion batteries based on Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramics. *J. Power Sources* **314**, 85–92 (2016).
  87. Zhou, L. *et al.* Cathode-doped sulfide electrolyte strategy for boosting all-solid-state lithium batteries. *Chem. Eng. J.* **391**, 123529 (2020).
  88. Hayashi, A., Ohtsubo, R., Ohtomo, T., Mizuno, F. & Tatsumisago, M. All-solid-state rechargeable lithium batteries with Li<sub>2</sub>S as a positive electrode material. *J. Power Sources* **183**, 422–426 (2008).
  89. Li, X. *et al.* Totally compatible P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>+n cathodes with self-generated Li<sup>+</sup> pathways for sulfide-based all-solid-state batteries. *Energy Storage Mater.* **28**, 325–333 (2020).
  90. Hayashi, A., Ohtomo, T., Mizuno, F., Tadanaga, K. & Tatsumisago, M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochem. commun.* **5**, 701–705 (2003).
  91. Hakari, T., Nagao, M., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Preparation of composite electrode with Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses as active materials for all-solid-state lithium secondary batteries. *Solid State Ionics* **262**, 147–150 (2014).
  92. Fujii, Y. *et al.* Fe–P–S electrodes for all-solid-state lithium secondary batteries using sulfide-based solid electrolytes. *J. Power Sources* **449**, 227576 (2020).
  93. Chang, G. H., Oh, Y. S., Kang, S., Park, J. Y. & Lim, H. T. Single-step prepared Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-C composite cathode for high areal capacity all-solid-state lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **358**, 136884 (2020).
  94. Ulissi, U. *et al.* High Capacity All-Solid-State Lithium Batteries Enabled by Pyrite-Sulfur Composites. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801462 (2018).
  95. Wu, W. *et al.* Transition metal oxides as lithium-free cathodes for solid-state lithium metal batteries. *Nano Energy* **74**, 104867 (2020).
  96. Ma, J., Chen, B., Wang, L. & Cui, G. Progress and prospect on failure mechanisms of solid-state lithium batteries. *J. Power Sources* **392**, 94–115 (2018).
  97. Wang, S., Xiong, P., Zhang, J. & Wang, G. Recent progress on flexible lithium metal batteries: Composite lithium metal anodes and solid-state electrolytes. *Energy Storage Mater.* **29**, 310–331 (2020).
  98. Yang, X. *et al.* Suppressed dendrite formation realized by selective Li deposition in all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.* **27**, 198–204 (2020).
  99. Ke, X., Wang, Y., Dai, L. & Yuan, C. Cell failures of all-solid-state lithium metal batteries with inorganic solid electrolytes: Lithium dendrites. *Energy Storage Materials* vol. 33 309–328 (2020).
  100. Hayashi, A., Konishi, T., Tadanaga, K., Minami, T. & Tatsumisago, M. All-solid-state lithium secondary batteries with SnS-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> negative electrodes and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> solid electrolytes. in *Journal of Power Sources* vol. 146 496–500 (Elsevier, 2005).
  101. ASO, K., KITAURA, H., HAYASHI, A. & TATSUMISAGO, M. SnP<sub>0.94</sub> active material synthesized in high-boiling solvents for all-solid-state lithium batteries. *J. Ceram. Soc. Japan* **118**, 620–622 (2010).

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

102. Miyazaki, R. & Hihara, T. Charge-discharge performances of Sn powder as a high capacity anode for all-solid-state lithium batteries. *J. Power Sources* **427**, 15–20 (2019).
103. Kitaura, H. *et al.* Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrode Materials via Solution Process and Their Electrochemical Properties in All-Solid-State Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A725 (2007).
104. Nishio, Y., Kitaura, H., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. All-solid-state lithium secondary batteries using nanocomposites of NiS electrode/Li<sub>2</sub>S-P2S<sub>5</sub> electrolyte prepared via mechanochemical reaction. *J. Power Sources* **189**, 629–632 (2009).
105. Nagao, M., Kitaura, H., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Characterization of all-solid-state lithium secondary batteries using CuxMo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> electrode and Li<sub>2</sub>S-P2S<sub>5</sub> solid electrolyte. *J. Power Sources* **189**, 672–675 (2009).
106. Hayashi, A., Inoue, A. & Tatsumisago, M. Electrochemical performance of NiP<sub>2</sub> negative electrodes in all-solid-state lithium secondary batteries. *J. Power Sources* **189**, 669–671 (2009).
107. Nagao, M., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. All-solid-state lithium secondary batteries with high capacity using black phosphorus negative electrode. *J. Power Sources* **196**, 6902–6905 (2011).
108. Kumari, P. *et al.* Highly stable nanostructured Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> anode material for all solid-state lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **838**, 155403 (2020).
109. Minami, K., Hayashi, A., Ujiie, S. & Tatsumisago, M. Electrical and electrochemical properties of glass-ceramic electrolytes in the systems Li<sub>2</sub>S-P2S<sub>5</sub>-P2S<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>S-P2S<sub>5</sub>-P2O<sub>5</sub>. in *Solid State Ionics* vol. 192 122–125 (Elsevier, 2011).
110. Campanella, D., Belanger, D. & Paolella, A. Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries. *Journal of Power Sources* vol. 482 228949 (2021).
111. Xia, S., Wu, X., Zhang, Z., Cui, Y. & Liu, W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem* vol. 5 753–785 (2019).
112. Chen, J., Wu, J., Wang, X., Zhou, A. & Yang, Z. Research progress and application prospect of solid-state electrolytes in commercial lithium-ion power batteries. *Energy Storage Materials* vol. 35 70–87 (2021).
113. Yu, C., Zhao, F., Luo, J., Zhang, L. & Sun, X. Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics. *Nano Energy* vol. 83 105858 (2021).
114. Subramanian, K. *et al.* A brief review of recent advances in garnet structured solid electrolyte based lithium metal batteries. *Journal of Energy Storage* vol. 33 102157 (2021).
115. Chen, S. *et al.* Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application. *Energy Storage Materials* vol. 14 58–74 (2018).
116. Wu, L., Liu, G., Wan, H., Weng, W. & Yao, X. Superior lithium-stable Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>I solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries. *J. Power Sources* **491**, 229565 (2021).
117. Shen, X. *et al.* Critical challenges and progress of solid garnet electrolytes for all-solid-state batteries. *Materials Today Chemistry* vol. 18 100368 (2020).
118. Harada, Y., Ishigaki, T., Kawai, H. & Kuwano, J. Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite La<sub>0.67-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> with ordered and disordered arrangements of the A-site ions. *Solid State Ionics* **108**, 407–413 (1998).
119. Yu, X., Bates, J. B., Jellison, G. E. & Hart, F. X. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 524–532 (1997).
120. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N. & Adachi, G. Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1023–1027 (1990).
121. Bruce, P. G. & West, A. R. Ionic conductivity of LISICON solid solutions, Li<sub>2</sub>+2xZn<sub>1-x</sub>GeO<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.* **44**, 354–365 (1982).
122. Francisco, B. E., Stoldt, C. R. & M'Peko, J. C. Lithium-ion trapping from local structural distortions in sodium super ionic conductor (NASICON) electrolytes. *Chem. Mater.* **26**, 4741–4749 (2014).
123. Xu, H., Wang, S., Wilson, H., Zhao, F. & Manthiram, A. Y-Doped NASICON-type LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries. *Chem. Mater.* **29**, 7206–7212 (2017).
124. Li, Y., Liu, M., Liu, K. & Wang, C. A. High Li<sup>+</sup> conduction in NASICON-type Li<sub>1+x</sub>Y<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> at room temperature. *J. Power Sources* **240**, 50–53 (2013).
125. Luo, Y. *et al.* Electrochemical properties and structural stability of Ga- and Y- co-doping in Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ceramic electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **294**, 217–225 (2019).

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

126. Buschmann, H. *et al.* Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor 'Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19378–19392 (2011).
127. Zhang, Y. *et al.* High Capacity, Superior Cyclic Performances in All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Based on 78Li<sub>2</sub>S-22P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Glass-Ceramic Electrolytes Prepared via Simple Heat Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 28542–28548 (2017).
128. Pradel, A. & Ribes, M. Ionically conductive chalcogenide glasses. *J. Solid State Chem.* **96**, 247–257 (1992).
129. Liu, Z. *et al.* Anomalous high ionic conductivity of nanoporous  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 975–978 (2013).
130. Yu, C. *et al.* Facile Synthesis toward the Optimal Structure-Conductivity Characteristics of the Argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl Solid-State Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 33296–33306 (2018).
131. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 627–631 (2014).
132. Kanno, R. & Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> System. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A742 (2001).
133. Kato, Y. *et al.* High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* **1**, 16030 (2016).
134. Hayashi, A., Yamashita, H., Tatsumisago, M. & Minami, T. Characterization of Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub> (M=Si, P, Ge) amorphous solid electrolytes prepared by melt-quenching and mechanical milling. in *Solid State Ionics* vol. 148 381–389 (Elsevier, 2002).
135. Matsuo, M., Nakamori, Y., Orimo, S. I., Maekawa, H. & Takamura, H. Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 224103 (2007).
136. Maekawa, H. *et al.* Halide-stabilized LiBH<sub>4</sub>, a room-temperature lithium fast-ion conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 894–895 (2009).
137. Zhang, Y. *et al.* The ionic conductivities, stabilities and ionic mobilities of xLiBH<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>NH (x = 1, 2, 4) composites as fast ion conductor. *J. Alloys Compd.* **695**, 2894–2901 (2017).
138. Yan, Y. *et al.* A Lithium Amide-Borohydride Solid-State Electrolyte with Lithium-Ion Conductivities Comparable to Liquid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700294 (2017).
139. Boukamp, B. A. & Huggins, R. A. Ionic conductivity in lithium imide. *Phys. Lett. A* **72**, 464–466 (1979).
140. Mohtadi, R. High Li-Ion Conductivity in a Hydride-type Solid-State Electrolyte: The Ammonia Effect. *Chem* vol. 4 1770–1772 (2018).
141. Maekawa, H., Iwatani, T., Shen, H., Yamamura, T. & Kawamura, J. Enhanced lithium ion conduction and the size effect on interfacial phase in Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>-mesoporous alumina composite electrolyte. *Solid State Ionics* **178**, 1637–1641 (2008).
142. Zhao, Y. & Daemen, L. L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15042–15047 (2012).
143. Braga, M. H., Ferreira, J. A., Stockhausen, V., Oliveira, J. E. & El-Azab, A. Novel Li<sub>3</sub>ClO based glasses with superionic properties for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 5470–5480 (2014).
144. Fan, L., Wei, S., Li, S., Li, Q. & Lu, Y. Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702657 (2018).
145. Braga, M. H., Grundish, N. S., Murchison, A. J. & Goodenough, J. B. Alternative strategy for a safe rechargeable battery. *Energy Environ. Sci.* **10**, 331–336 (2017).
146. Wang, S. *et al.* Ameliorating the interfacial issues of all-solid-state lithium metal batteries by constructing polymer/inorganic composite electrolyte. *J. Energy Chem.* **58**, 85–93 (2021).
147. Lang, S. Y. *et al.* Tunable structure and dynamics of solid electrolyte interphase at lithium metal anode. *Nano Energy* **75**, 104967 (2020).
148. Li, X. *et al.* LiNbO<sub>3</sub>-coated LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode with high discharge capacity and rate performance for all-solid-state lithium battery. *J. Energy Chem.* **40**, 39–45 (2020).
149. Li, J. & Wang, R. Recent advances in the interfacial stability, design and in situ characterization of garnet-type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid-state electrolytes based lithium metal batteries. *Ceramics International* vol. 47 13280–13290 (2021).
150. Ohta, N. *et al.* LiNbO<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries. *Electrochem. commun.* **9**, 1486–1490 (2007).



## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

151. Zhou, W. *et al.* Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 9385–9388 (2016).
152. Huo, H. *et al.* Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> effects: New insights into polymer/garnet electrolytes for dendrite-free solid lithium batteries. *Nano Energy* **73**, 104836 (2020).
153. Qu, W. *et al.* A novel nanocomposite electrolyte with ultrastable interface boosts long life solid-state lithium metal batteries. *J. Power Sources* **484**, 229195 (2021).
154. Cui, G. Reasonable Design of High-Energy-Density Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Matter* **2**, 805–815 (2020).
155. Lu, W., Xue, M. & Zhang, C. Modified Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO) and LLZO-polymer composites for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.* **39**, 108–129 (2021).
156. Zhou, D. *et al.* Performance and behavior of LLZO-based composite polymer electrolyte for lithium metal electrode with high capacity utilization. *Nano Energy* **77**, 105196 (2020).
157. Wang, M. *et al.* Research progress in electrospinning engineering for all-solid-state electrolytes of lithium metal batteries. *J. Energy Chem.* **61**, 253–268 (2021).
158. Wakayama, H. & Kawai, Y. LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> nanocomposite cathodes synthesized via self-assembled block copolymer templates and used in all-solid-state lithium batteries. *Solid State Ionics* **334**, 43–47 (2019).
159. Zhang, B. *et al.* Solid-state lithium metal batteries enabled with high loading composite cathode materials and ceramic-based composite electrolytes. *J. Power Sources* **442**, 227230 (2019).
160. Ellis, B. L. & Nazar, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* vol. 16 168–177 (2012).
161. Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A. & Tatsumisago, M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat. Commun.* **3**, 1–5 (2012).
162. Tanibata, N., Matsuyama, T., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. All-solid-state sodium batteries using amorphous TiS<sub>3</sub> electrode with high capacity. *J. Power Sources* **275**, 284–287 (2015).
163. Hayashi, A., Noi, K., Tanibata, N., Nagao, M. & Tatsumisago, M. High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *J. Power Sources* **258**, 420–423 (2014).
164. Yu, Z. *et al.* Exceptionally High Ionic Conductivity in Na<sub>3</sub>P<sub>0.62</sub>As<sub>0.38</sub>S<sub>4</sub> with Improved Moisture Stability for Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **29**, 1605561 (2017).
165. Ellis, L. D., Wilkes, B. N., Hatchard, T. D. & Obrovac, M. N. In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A416–A421 (2014).
166. Baggetto, L., Keum, J. K., Browning, J. F. & Veith, G. M. Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochem. commun.* **34**, 41–44 (2013).
167. Sun, J. *et al.* Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries. *Energy Storage Mater.* **4**, 130–136 (2016).
168. Sun, J. *et al.* A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 980–985 (2015).
169. Wang, J. W., Liu, X. H., Mao, S. X. & Huang, J. Y. Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction. *Nano Lett.* **12**, 5897–5902 (2012).
170. Perveen, T. *et al.* Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 119 109549 (2020).
171. Tomboc, G. M., Wang, Y., Wang, H., Li, J. & Lee, K. Sn-based metal oxides and sulfides anode materials for Na ion battery. *Energy Storage Mater.* **39**, 21–44 (2021).
172. Tian, Y. *et al.* Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries. *Nano Energy* vol. 78 105344 (2020).
173. Wang, L. *et al.* Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy* vol. 11 46–60 (2019).
174. Yoshida, K. *et al.* Fast sodium ionic conduction in Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> pseudo-binary complex hydride and application to a bulk-type all-solid-state battery. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 103901 (2017).
175. Xiong, S. *et al.* Na<sub>3</sub>SbSe<sub>4-x</sub>S<sub>x</sub> as Sodium Superionic Conductors. *Sci. Rep.* **8**, 1–7 (2018).
176. Tanibata, N., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Improvement of Rate Performance for All-Solid-State Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub>/Amorphous TiS<sub>3</sub> Cells Using 94Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>·6Na<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Glass-Ceramic Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A793–

## Chapitre I : Contexte et état de l'art des batteries

- A795 (2015).
177. Banerjee, A. *et al.* Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>: A Solution Processable Sodium Superionic Conductor for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chemie* **128**, 9786–9790 (2016).
  178. Uchida, Y. *et al.* Insights into Sodium Ion Transfer at the Na/NASICON Interface Improved by Uniaxial Compression. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 2913–2920 (2019).
  179. Ma, Q. *et al.* Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of 0.01 S cm<sup>-1</sup> and its primary applications in symmetric battery cells. *J. Mater. Chem. A* **7**, 7766–7776 (2019).
  180. Zhang, Z. *et al.* A Self-Forming Composite Electrolyte for Solid-State Sodium Battery with Ultralong Cycle Life. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601196 (2017).
  181. Ma, Q. *et al.* Scandium-substituted Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) prepared by a solution-assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors. *Chem. Mater.* **28**, 4821–4828 (2016).
  182. Wu, E. A. *et al.* New Insights into the Interphase between the Na Metal Anode and Sulfide Solid-State Electrolytes: A Joint Experimental and Computational Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 10076–10086 (2018).
  183. Zhang, L. *et al.* Vacancy-Contained Tetragonal Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> Superionic Conductor. *Adv. Sci.* **3**, 1600089 (2016).
  184. Duchardt, M., Ruschewitz, U., Adams, S., Dehnen, S. & Roling, B. Vacancy-Controlled Na<sup>+</sup> Superion Conduction in Na<sub>11</sub>Sn<sub>2</sub>PS<sub>12</sub>. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 1351–1355 (2018).
  185. Zhu, J. *et al.* Sodium Ion Transport Mechanisms in Antiperovskite Electrolytes Na<sub>3</sub>OBr and Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub>: An in Situ Neutron Diffraction Study. *Inorg. Chem.* **55**, 5993–5998 (2016).
  186. Wang, Y. *et al.* Structural manipulation approaches towards enhanced sodium ionic conductivity in Na-rich antiperovskites. *J. Power Sources* **293**, 735–740 (2015).
  187. Duchêne, L. *et al.* A highly stable sodium solid-state electrolyte based on a dodeca/deca-borate equimolar mixture. *Chem. Commun.* **53**, 4195–4198 (2017).
  188. Tang, W. S. *et al.* Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-closo-borate Salts. *ACS Energy Lett.* **1**, 659–664 (2016).
  189. Lu, Y., Li, L., Zhang, Q., Niu, Z. & Chen, J. Electrolyte and Interface Engineering for Solid-State Sodium Batteries. *Joule* vol. 2 1747–1770 (2018).
  190. Oh, J. A. S., He, L., Chua, B., Zeng, K. & Lu, L. Inorganic sodium solid-state electrolyte and interface with sodium metal for room-temperature metal solid-state batteries. *Energy Storage Materials* vol. 34 28–44 (2021).
  191. Tsai, C. L. *et al.* Dendrite-tolerant all-solid-state sodium batteries and an important mechanism of metal self-diffusion. *J. Power Sources* **476**, 228666 (2020).
  192. Yue, J. *et al.* Long Cycle Life All-Solid-State Sodium Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39645–39650 (2018).
  193. LECAVALIER, C. Hydro-Québec veut se lancer dans la production de batteries. *J. Québec*.
  194. Panasonic Develops the Technology to Visualize Movement of the Lithium Ions in the Next-Generation Batteries During the Charging and Discharging Processes | Panasonic Newsroom Global. <https://news.panasonic.com/global/topics/2018/61020.html>.
  195. Samsung Presents Groundbreaking All-Solid-State Battery Technology to 'Nature Energy' – Samsung Global Newsroom. <https://news.samsung.com/global/samsung-presents-groundbreaking-all-solid-state-battery-technology-to-nature-energy>.
  196. Rechargeable solid-state SMD battery for IoT applications | TDK Electronics - TDK Europe. <https://www.tdk-electronics.tdk.com/en/2471330/tech-library/articles/applications-cases-video/rechargeable-solid-state-smd-battery-for-iot-applications/2431020>.
  197. Solid State Battery Innovation for the Connected World | Ilika. <https://www.ilika.com/battery-innovation>.
  198. Sodium-ion Battery Materials | NEI Corporation. <https://www.neicorporation.com/products/batteries/sodium-ion-battery-materials/>.
  199. Solid-State Battery Landscape - QuantumScape. <https://www.quantumscape.com/blog/solid-state-battery-landscape/>.
  200. Fisker Inc. has 'completely dropped' solid-state batteries - The Verge. <https://www.theverge.com/2021/2/26/22279995/fisker-inc-electric-vehicle-interview-solid-state-batteries-ocean-suv-spac>.



## Chapitre II

# Synthèse et caractérisation de verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$



## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	- 52 -
I. VERRE ET ELECTROLYTE SOLIDE .....	- 53 -
I.1. Le verre.....	- 53 -
I.1.1. Histoire .....	- 53 -
I.1.2. Définition.....	- 53 -
I.1.3. Phénomène de transition vitreuse.....	- 54 -
I.2. Les verres de chalcogénures .....	- 54 -
I.3. Applications des verres de chalcogénures dans le domaine électrique .....	- 55 -
I.3.1. Mémoire à changement de phase .....	- 55 -
I.3.2. Thermoélectricité.....	- 55 -
I.3.3. Photoélectricité.....	- 55 -
I.3.4. Conduction ionique.....	- 56 -
I.4. Conductivité ionique .....	- 56 -
I.4.1. Etat de l'art.....	- 56 -
I.4.2. Choix du système .....	- 58 -
II. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DU PRÉCURSEUR $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .....	- 60 -
II.1. Introduction.....	- 60 -
II.2. Mécanosynthèse .....	- 62 -
II.2.1. Histoire et théorie .....	- 62 -
II.2.2. Fonctionnement du broyeur.....	- 65 -
II.2.3. Étude d'un cycle de broyage par EASY GTM .....	- 69 -
II.2.4. Protocole et paramètres de mécanosynthèse.....	- 70 -
II.3. Analyse structurale.....	- 72 -
II.3.1. Résultats.....	- 72 -
II.3.2. Affinement Rietveld .....	- 74 -
II.4. Analyse structurale en température (TDRX) .....	- 76 -
II.5. Analyse granulométrique des poudres par diffraction laser et MEB.....	- 78 -
III. DÉTERMINATION DU DOMAINE VITREUX DU DIAGRAMME PSEUDO-BINAIRE $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ .....	- 79 -
III.1. Mécanosynthèse couplée à un suivi d'amorphisation par DRX.....	- 79 -
III.2. Étude structurale par spectroscopie Raman .....	- 82 -
III.3. Analyse thermique (par DSC) .....	- 86 -

III.4. Etat de surface et porosité après pastillage.....	- 87 -
CONCLUSION.....	- 90 -
BIBLIOGRAPHIE.....	- 91 -

## Introduction

Les batteries tout-solide sont de bonnes alternatives pour devenir les batteries de demain. Au-delà des électrodes, l'électrolyte est un matériau clé pour la fabrication de cette nouvelle génération de batteries. L'utilisation d'un verre conducteur ionique, au soufre notamment, en tant qu'électrolyte solide est l'une des solutions envisagées pour les batteries tout-solide et ce grâce à leurs propriétés intéressantes. En effet, ces verres ont l'avantage de présenter des conductivités ioniques relativement hautes pour de larges gammes de compositions. De plus, la non-inflammabilité de ces matériaux, en fait des électrolytes attractifs pour la conception de batteries aux sécurité et fiabilité accrues. A l'instar des électrolytes polymères, les électrolytes vitreux rendent l'élaboration de batteries de formes et de tailles variées possible, avec pour avantage le fait que la conductivité de ces derniers permet une utilisation des batteries à l'ambiante.

Conscient des nombreux avantages apportés par l'emploi d'un électrolyte solide vitreux, ce second chapitre s'articulera autour de la synthèse et de la caractérisation de composés vitreux du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ . Dans une première partie, un état de l'art montrera le potentiel en tant qu'électrolyte solide des verres de chalcogénures et leur conduction ionique associée. Puis, la seconde partie présentera la synthèse du précurseur  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , en détaillant la mécanosynthèse qui est la technique de synthèse utilisée durant cette thèse. Enfin, la détermination du domaine vitreux du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  et des premières analyses seront traitées en troisième partie.



## I. Verre et électrolyte solide

### I.1. Le verre

#### I.1.1. Histoire

Le verre est un matériau qui existe à l'état naturel depuis la nuit des temps sur Terre. Il peut être d'origine volcanique avec l'obsidienne, formé par l'impact de la foudre sur un sol sableux : la fulgurite, ou par l'impact d'une météorite : l'impactite et la tectite. Au-delà du verre géologique, il existe également du verre biologique. En effet, l'Homme n'est pas le premier être vivant à en avoir synthétisé, les diatomées, ces algues unicellulaires synthétisent une coque de verre de silice servant à se protéger. Ce verre biologique présente l'avantage d'être synthétisé dans des conditions de chimie douce et de ne pas faire obstacle à la photosynthèse <sup>1</sup>. L'Homme a commencé à se servir, dès la préhistoire, d'obsidienne pour façonner des armes, outils et de tectites pour les bijoux. Il aurait découvert, quelques milliers d'années plus tard, le moyen de fabriquer du verre en Mésopotamie vers 4500 ans avant JC <sup>2</sup>. Durant des siècles et jusqu'à peu, le verre était utilisé seulement dans le domaine de l'emballage, de l'éclairage, du bâtiment ou encore des transports. Mais vers le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, grâce à une compréhension et une connaissance plus approfondies sur ce matériau, l'utilisation du verre s'est étendue pour le confinement des déchets nucléaires, dans le domaine de l'aéronautique, de la télécommunication et de l'énergie.

En raison de leur stabilité contre la cristallisation, de leur mise en forme aisée et de leur transparence dans le visible, les verres de silicates représentent 95% (en tonnes) de la production humaine. Il existe également d'autres familles de verres qui se différencient par leur composition chimique : les verres d'halogénures (fluorure, chlorure), les verres de chalcogénures (sulfures, séléniures et tellures), les verres bioactifs (hydroxyapatite phosphocalcique), ou encore les verres métalliques (alliages métal-métalloïde ou alliages métal-métal) obtenus par ultra-trempe.

#### I.1.2. Définition

Trois états de la matière sont habituellement rencontrés : l'état gazeux, liquide ou solide. L'état gazeux est composé de molécules distantes les unes des autres se mouvant de manière aléatoire. Cet état est ainsi désordonné et non condensé. Dans l'état liquide, les molécules sont plus proches. L'arrangement atomique est désordonné à longue distance mais peut présenter un ordre à courte distance (premiers voisins). Cet état est donc condensé avec la faculté de s'écouler. Enfin l'état solide est un état de la matière condensé. Si les atomes sont arrangés périodiquement, traduisant un type de structure, alors le solide sera dit cristallisé. L'état vitreux, quant à lui, se situe entre cet état cristallin et l'état liquide, en présentant un ordre local à courte et moyenne distances.

Le verre est également défini comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » <sup>3</sup>. Un tel matériau peut être obtenu par refroidissement rapide d'un liquide surfondu. En effet, lorsque la vitesse de refroidissement est suffisante, les atomes n'ont pas le temps nécessaire pour se rapprocher et se réorganiser. On passe de l'état liquide, stable, à l'état de liquide surfondu, métastable. En dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ , la mobilité des atomes n'est plus suffisante pour atteindre des sites thermodynamiquement stables et le liquide surfondu est figé hors-équilibre, évitant alors la cristallisation. On obtient alors un verre, présentant les propriétés d'un solide mais avec la structure désordonnée d'un liquide, où seul subsiste un ordre à courte et moyenne distances. Bien que la méthode la plus régulièrement utilisée soit la trempe thermique, il

existe d'autres techniques pour obtenir un verre, par exemple par voie sol-gel <sup>4</sup>, par broyage mécanique <sup>5</sup>, par co-évaporation thermique <sup>6</sup>, etc...

### 1.1.3. Phénomène de transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse, caractéristique d'un matériau vitreux, peut être illustré par l'évolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température. La Figure 1 illustre bien ces variations dans le cas de la formation d'un verre plutôt qu'un solide cristallin : en dessous de la température de cristallisation  $T_c$ , l'état le plus thermodynamiquement stable est celui du cristal. Lors de sa formation, une brusque variation d'enthalpie accompagne le passage de l'état liquide à l'état solide, révélateur du changement structural lié à la cristallisation. A contrario, dans le cas de la formation d'un verre, lorsque la viscosité à la température de cristallisation  $T_c$  est suffisante, le volume continue à diminuer selon la même pente et aucune discontinuité n'est observée : la nucléation n'a pas le temps de se produire et la cristallisation est évitée. À des températures plus basses, la viscosité du liquide surfondu continue à diminuer jusqu'à ce que sa rigidité empêche tout mouvement local (viscosité de l'ordre de  $\eta=10^{13}$  poises). La pente  $dV/dT$  diminue alors de manière significative et devient identique à celle du solide cristallin, mais pour une enthalpie plus élevée. C'est le phénomène de transition vitreuse, caractéristique du verre, auquel la température de transition vitreuse  $T_g$  est associée.

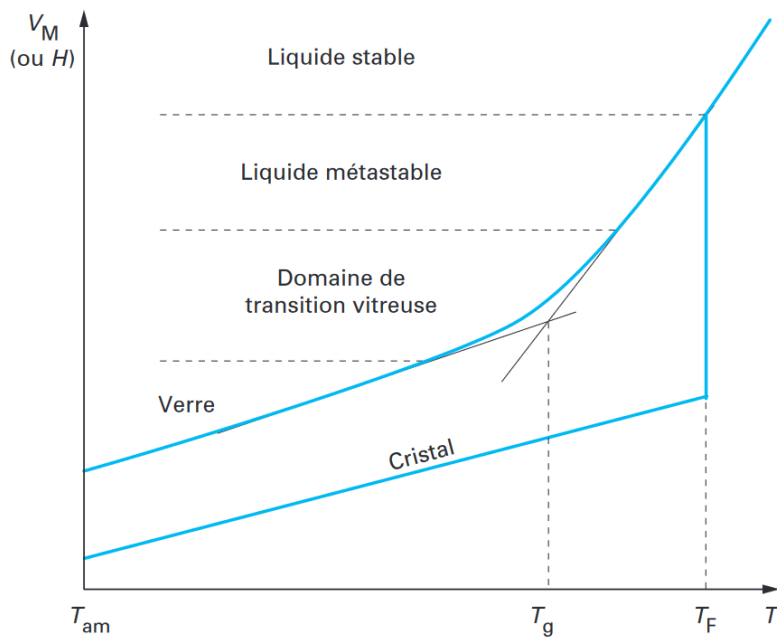


Figure 1 : Phénomène de transition vitreuse <sup>7</sup>.

## 1.2. Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont constitués d'un ou plusieurs éléments chalcogènes du groupe VIA du tableau périodique : soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te). Selon l'application, et donc des propriétés recherchées, les chalcogènes peuvent être associés à différents éléments du tableau périodique tels que des éléments des colonnes III à V comme le germanium (Ge), l'arsenic (As), le silicium (Si), l'antimoine (Sb), l'étain (Sn) ou le gallium (Ga). Les propriétés viscoplastiques des verres de chalcogénures en font des matériaux faciles à mettre en forme, par exemple par moulage ou fibrage.

Ces verres présentent une transparence qui s'étend en partie dans le domaine visible jusque dans l'infrarouge, pouvant atteindre jusqu'à 12, 16 ou 28 voir 35  $\mu\text{m}$ <sup>8</sup> pour les verres de sulfures, séléniures et tellures, respectivement<sup>9</sup>. Cette large fenêtre de transmission présente un intérêt pour des applications dans le domaine de l'optique avec tout d'abord l'optique dite active comme les sources laser<sup>10</sup>, les amplificateurs moyen infrarouge<sup>11</sup>, l'amplification Raman<sup>12</sup>; dans l'optique non linéaire grâce à leur indice de réfraction élevé<sup>13</sup>. L'intérêt est également présent pour l'optique dite passive avec les lentilles pour caméras infrarouges<sup>14</sup>, les guides d'onde planaires en optique intégrée<sup>15,16</sup> et en tant que capteurs optiques<sup>17</sup>. Au-delà des propriétés optiques, les verres de chalcogénures possèdent d'autres propriétés telles qu'électriques détaillées à travers différentes applications dans la partie suivante.

### 1.3. Applications des verres de chalcogénures dans le domaine électrique

#### *1.3.1. Mémoire à changement de phase*

Vers la fin des années 1960 les travaux d'Ovshinsky ont démontré que le verre  $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$  présente un changement de phase locale, rapide et réversible, de l'état vitreux à l'état cristallin, sous l'application d'un courant électrique<sup>18</sup>. Des recherches plus récentes sur le système Ge-Sb-Te ont montré que cette même transition de l'état amorphe à cristallin était possible lors d'une exposition à une irradiation optique par laser<sup>19,20</sup>. Les propriétés de réflectivité optique et de conductivité électrique différentes des deux phases, permettent alors l'enregistrement ainsi que la lecture du disque sous un format binaire. Ces propriétés des verres de chalcogénures en ont fait des matériaux très attractifs pour le stockage optique de données depuis les années 1990 (CD, DVD, puis Blu-Ray)<sup>21</sup>. Les verres de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ou encore  $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$  sont utilisés commercialement comme matériaux à changement de phase pour le stockage de données<sup>22</sup>.

#### *1.3.2. Thermoélectricité*

Les matériaux thermoélectriques sont capables de convertir la chaleur en électricité (effet Seebeck) et inversement, ils peuvent produire un gradient de chaleur à partir d'un gradient de potentiel (effet Peltier). Les verres de chalcogénures qui présentent une faible  $T_g$  et un  $\Delta T$  ( $T_x - T_g$ ) important, une bonne conductivité électrique ainsi qu'une très faible conductivité thermique sont envisagés comme potentiels matériaux thermoélectriques pour des applications comme le (micro-) refroidissement ou encore la production d'électricité à partir de sources de chaleur perdue<sup>23</sup>. Malheureusement ces matériaux vitreux présentent une conductivité électrique encore trop faible et nécessite l'ajout d'un métal pour l'améliorer. Différents systèmes vitreux ont été étudiés, comme par exemple Cu-Ge-Te<sup>24</sup>, Cu-As-Te<sup>25</sup>, Cu-As-Te-Se<sup>26</sup>, ou encore  $(\text{Ge}_{20}\text{Te}_{77}\text{Se}_3)_{100-x}\text{M}_x$  avec  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Bi}$  et  $x = 5, 10, 15$ <sup>27</sup>.

#### *1.3.3. Photoélectricité*

Certains verres de chalcogénures possèdent des propriétés photoélectriques, exploitables pour la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. Leur utilisation est alors possible dans les cellules photovoltaïques. A l'heure actuelle, la majorité des panneaux solaires, les plus répandus, sont composés de silicium dopé n ou p et en laboratoire, de silicium polycristallin atteignant des

efficacités de conversion de 20 %<sup>28</sup>. Par ailleurs, des technologies plus rares existent comme les couches minces de CdTe également déjà commercialisées<sup>29</sup>, les matériaux de type  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S, Se})_2$ <sup>30,31</sup> qui sont très prometteurs, puisqu'ils peuvent atteindre des efficacités de conversion d'environ 23%<sup>32</sup> et enfin les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ <sup>33,34</sup>.

#### *1.3.4. Conduction ionique*

Depuis la découverte dans les années 1980, de la conduction ionique dans les verres de chalcogénures, leur intérêt ne cesse de croître dans le domaine de stockage de l'énergie. En effet, grâce à leur capacité de conduire des ions, ils font de bons candidats en tant qu'électrolyte solide pour la réalisation de batteries tout-solide. C'est pourquoi cette thèse se focalisera sur la synthèse de verres de chalcogénures et l'étude de leurs propriétés de conduction ionique. Les types de verre de chalcogénures concernés par cette application et leurs propriétés de conduction ionique sont présentés dans la partie suivante.

### I.4. Conductivité ionique

#### *1.4.1. Etat de l'art*

En 1884, Warburg prouve expérimentalement le transport ionique dans un tube de verre, rempli d'un amalgame de sodium et immergé dans un bain similaire à 500°C, en lui imposant un courant. Les ions  $\text{Na}^+$  se déplacèrent dans le verre de l'amalgame sodium vers le mercure<sup>35</sup>. Un siècle plus tard, en 1972, Kunze découvre le premier système vitreux à l'argent  $\text{AgI-Ag}_2\text{SeO}_4$  à haute conductivité ionique, de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à température ambiante<sup>36</sup>. En 1978, Barrau et al. publient le premier article reportant la conductivité ionique dans les verres de chalcogénures. Ils étudient alors le système  $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$  et rapportent que pour une teneur maximale en  $\text{Na}_2\text{S}$  de 60 %mol., le verre atteint une conductivité ionique de  $5.10^{-6}$  S/cm à température ambiante<sup>37</sup>. Dans les années 1980, plusieurs scientifiques français ont également été moteur dans les recherches dans le domaine, avec le système  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$  étudié par Mercier et al.<sup>38</sup>, Ménétrier et al. publient leurs travaux sur  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$  qui montre une conductivité ionique à l'ambiante de  $10^{-3}$  S/cm<sup>39</sup>, quant à Pradel et Ribes, ils se sont intéressés aux systèmes  $\text{Li}_2\text{S-XS}_2\text{-LiI}$  et  $\text{Na}_2\text{S-XS}_2$  avec  $X = \text{Ge}$  ou  $\text{Si}$ , montrant une conductivité ionique la plus élevée pour le ternaire  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$  avec une valeur de  $8,2.10^{-4}$  S/cm<sup>40,41</sup>. En s'inspirant de ces premiers travaux, d'autres systèmes ont été étudiés internationalement, tels que  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2\text{-LiI}$ <sup>42</sup>,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiX}$  ( $X = \text{Br}$ , ou  $\text{I}$ )<sup>43</sup>,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-B}_2\text{S}_3$ <sup>44</sup>, et  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ <sup>45,46</sup>, pour ne citer qu'eux.

L'engouement autour des verres pour la conductivité ionique s'explique tout d'abord par l'isotropie de leurs propriétés, le large domaine de compositions, l'inflammabilité, leur mise en forme aisée et l'absence de joint de grain<sup>47</sup>. Ajouté à cela, du fait de leur structure désordonnée ouverte, les matériaux vitreux montrent des conductivités ioniques généralement supérieures à celles des composés cristallins correspondants<sup>48,49</sup>. Le choix de l'élément chalcogène est primordial. En effet, plus son numéro atomique est élevé, plus il est polarisable. C'est pourquoi, les verres au soufre présentent généralement des conductivités ioniques plus élevées que celles des verres d'oxydes pour une composition analogue<sup>50,51</sup>. Concernant les verres de séléniures ou de tellurures, une forte contribution électronique est très souvent observée. Ces verres ne pourront pas tenir le rôle de séparateur électronique et ne conviennent donc pas à une application en tant qu'électrolyte solide.

Enfin, la cristallisation contrôlée de certaines compositions, entraîne généralement une diminution de conductivité ionique <sup>52</sup>. Cependant, pour des compositions bien spécifiques, cela peut entraîner la précipitation d'une phase métastable superconductrice. La précipitation de phases cristallines thermodynamiquement stables à partir d'un précurseur vitreux forment des électrolytes vitrocéramiques <sup>53</sup>. Les joints de grains entre les domaines cristallins sont alors remplis de phases amorphes ce qui permet de réduire la résistance aux joints des grains. Ainsi, la littérature reporte un tel comportement avec la précipitation de certaines phases cristallines comme les vitrocéramiques de la famille des LISICON (Lithium SuperIonic CONductor) ou NASICON (Na SuperIonic CONductor) dans les verres d'oxydes <sup>54</sup> avec par exemple Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP) et Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ge<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP) qui présentent une conductivité respective de 1,3.10<sup>-3</sup> S/cm et supérieure à 10<sup>-4</sup> S/cm <sup>55,56</sup>. Dans les verres à base de soufre on trouve de la famille des thio-LISICON. Ces phases sont représentées par la formule générale Li<sub>4-x</sub>A<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>S<sub>4</sub> (avec A = Si, Ge et B = Al, Zn, Ga, P) <sup>57</sup>, et peuvent induire une augmentation de la conductivité ionique allant jusqu'à 3,2.10<sup>-3</sup> S/cm et 1,2.10<sup>-2</sup> S/cm pour Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> et Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, respectivement <sup>58,59</sup>.

Les systèmes à base de sodium présentent des similitudes en terme d'approches chimiques, de méthodes de synthèse et de caractérisation avec les analogues au lithium, permettant le développement de conducteurs ioniques au sodium. C'est pourquoi, de nombreuses recherches se sont portées sur les composés binaires de type Na<sub>2</sub>S-X et ternaires de type Na<sub>2</sub>S-X-Y, avec X = P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> <sup>60</sup>, GeS<sub>2</sub> <sup>61</sup>, ou SiS<sub>2</sub> <sup>40</sup> et Y = Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> <sup>62</sup>, NaCl <sup>63</sup>, ou encore SnS<sub>2</sub> <sup>64</sup>. Le système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> est le système le plus étudié depuis que la phase cubique de Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, montrant une conductivité ionique de 2.10<sup>-4</sup> S/cm a été découvert par Hayashi et al en 2012 <sup>60</sup> et atteint jusqu'à 4,6.10<sup>-4</sup> S/cm en améliorant la pureté du précurseur Na<sub>2</sub>S <sup>65</sup>. En effet, en 1992 Jansen and Henseler rapporte la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> tétragonale avec une conductivité de seulement de 4,17.10<sup>-6</sup> S/cm à 50°C <sup>66</sup>, qui sera améliorée plus tard à 5.10<sup>-5</sup> S/cm à l'ambiante mais reste néanmoins moins intéressante que la phase cubique. Depuis, de nombreuses recherches sont réalisées sur la base de cette phase afin de trouver des dérivés avec de meilleures propriétés de conduction <sup>67</sup>. La Figure 2 illustre l'évolution en température des conductivités de Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> et de certains de ses dérivés qui présentent des conductivités allant de 10<sup>-8</sup> S/cm à plus de 10<sup>-3</sup> S/cm pour Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> à température ambiante. A noter que le composé Na<sub>2.9375</sub>PS<sub>3.9375</sub>Cl<sub>0.0625</sub> qui cristallise dans la maille tétragonale présente également une conductivité élevée avec 1,14.10<sup>-3</sup> S/cm à 25°C contre 5.10<sup>-5</sup> S/cm <sup>68</sup>. A l'heure actuelle, l'électrolyte soufré présentant la conductivité la plus élevée est le thio-NASICON Na<sub>11</sub>Sn<sub>2</sub>PS<sub>12</sub> avec une conductivité  $\sigma = 3,7.10^{-3}$  S/cm légèrement supérieure au 3.10<sup>-3</sup> S/cm de Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>.

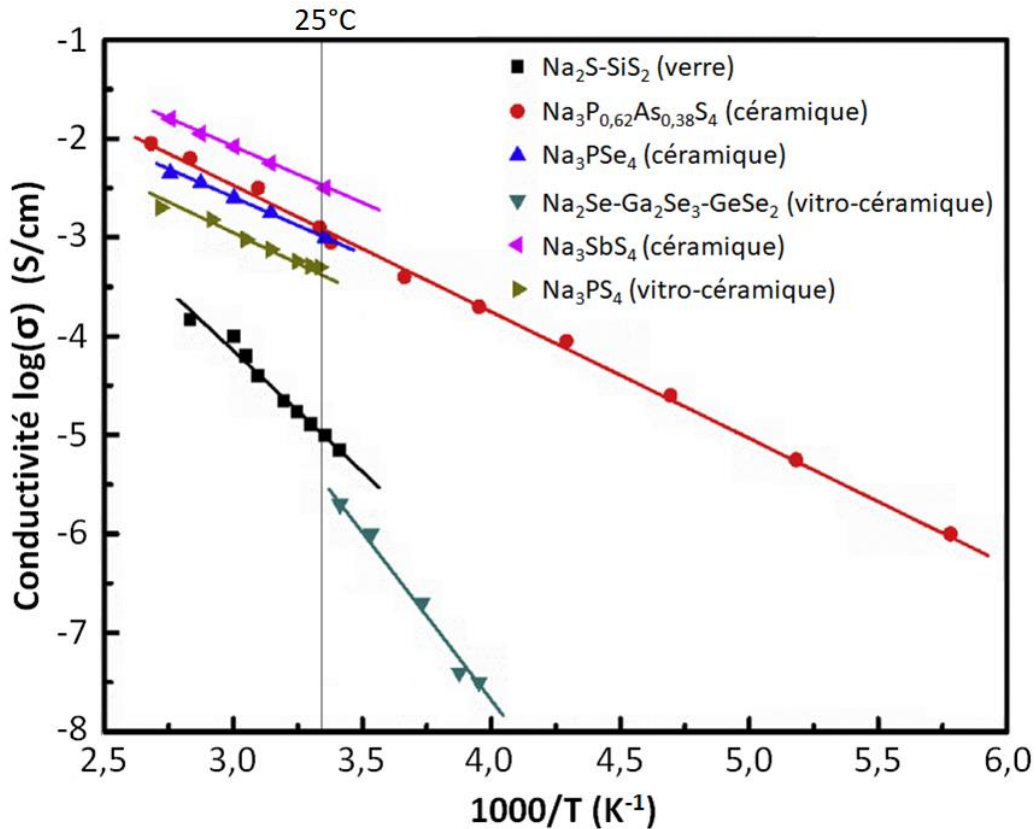


Figure 2: Comparaison des conductivités de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  et de ses dérivés<sup>67</sup> en fonction de l'inverse de la température.

#### 1.4.2. Choix du système

Les recherches sur le lithium ont éclipsé celles sur le sodium, mais du fait d'un contexte géopolitique incertain, des ressources limitées en lithium et une demande accrue en batterie toujours plus performantes (chapitre I.4), un regain pour les électrolytes à base de sodium est apparue depuis 10 ans<sup>69</sup>. Différents électrolytes solides ont déjà été découverts et étudiés dans les batteries au sodium, tels que l'oxyde  $\beta$ -alumine  $\text{Na}_2\text{O-11Al}_2\text{O}_3$  et le type NASICON  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$  avec des conductivités respectives à température ambiante de  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ <sup>70</sup> et  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ <sup>71</sup>. Les oxydes nécessitent un processus de frittage à haute température supérieur à  $1000^\circ\text{C}$  pour éliminer la contribution des joints de grain dans la résistance totale. Cependant, presque tous les matériaux cathodiques se décomposent ou réagissent avec l'électrolyte à cette température. Le frittage à haute température représente donc un défi pour la fabrication de batteries tout-solide.

Par rapport aux électrolytes à base d'oxyde, les électrolytes solides à base de soufre ont des propriétés mécaniques qui facilitent le contact électrolyte-électrode par simple pressage uniaxial à des températures proches de la température ambiante<sup>60,72</sup>. En effet, les électrolytes à base de soufre ont un module d'Young inférieur à celui de leurs homologues à base d'oxyde, ce qui participe au maintien du contact solide-solide aux interfaces lors des variations de volume des électrodes pendant les cycles de charge-décharge<sup>73</sup>. Cependant, les systèmes au soufre, dans lesquels sont ajoutés les alcalins, sont assez instables vis-à-vis de l'humidité de l'air.

Comme il a été énoncé plus haut, de nombreux binaires et ternaires de type  $\text{Na}_2\text{S-X}$  avec  $\text{X} = \text{P}_2\text{S}_5, \text{GeS}_2, \text{ou SiS}_2$  et  $\text{Y} = \text{Ga}_2\text{S}_3, \text{NaCl ou SnS}_2$ , ont été étudiés en tant qu'électrolytes solides. Palazzi et al. sont les seuls à avoir référencés, en 1984, le binaire  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]-x[\text{Na}_2\text{S}]$ , présentant un petit

domaine vitreux allant de  $24 \leq x \leq 41$  obtenu par fusion-trempe<sup>74</sup>. Cependant, ce binaire n'a été étudié que dans le but de former du verre et non pour ses propriétés de conduction ionique. Pourtant, les matériaux vitreux inorganiques présentent plusieurs avantages par rapport aux électrolytes liquides tels que l'inflammabilité et la conduction d'un seul ion. Par conséquent, notre étude se concentrera sur la possibilité d'étendre le domaine vitreux du binaire  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  en augmentant la proportion d'ions  $\text{Na}^+$  via l'utilisation d'un broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse).

## II. Synthèse et étude du précurseur Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

### II.1. Introduction

Le sulfure de gallium (III) (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés attrayantes pour un grand nombre d'applications. Combiné à d'autres composés, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est utilisé comme matériau d'anode<sup>75</sup> ainsi que pour les électrolytes solides dans les batteries Li-ion et Na-ion afin d'améliorer la cyclabilité et la stabilité des électrodes grâce à ses propriétés d'auto-cicatrisation<sup>76-79</sup>. Des propriétés de luminescence peuvent être obtenues soit en utilisant des quantum dots nanocristallins de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>80</sup>, soit en dopant des verres de chalcogénures à base de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec des terres rares telles que Nd<sup>3+</sup><sup>81</sup> ou Er<sup>3+</sup><sup>82</sup> pour des applications d'émission de lumière ou de fluorescence. Associés au lanthane, les verres synthétisés (GaLaS) possèdent d'excellentes propriétés de fabrication pour concevoir des lentilles optiques, des amplificateurs optiques, des éléments optiques de laser utilisés dans les télécommunications et des capteurs<sup>83,84</sup>. Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> peut également être associé au sulfure de germanium et aux halogénures, pour obtenir des verres de chalcogénures et des vitrocéramiques présentant des propriétés optiques non linéaires telles que la génération de deuxième et troisième harmoniques<sup>85-88</sup>. Enfin, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans les domaines des micro-ondes<sup>89,90</sup>, de la photo-détection<sup>91,92</sup>, comme précurseur pour les panneaux solaires<sup>93</sup> et dans la photocatalyse pour générer de l'hydrogène à partir de la séparation de l'eau<sup>94</sup>.

Quatre formes cristallographiques différentes de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ont été rapportées dans la littérature<sup>95-100</sup>. La phase hexagonale β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cristallise dans le groupe spatial *P6<sub>3</sub>mc*, dans une structure de type wurtzite (Figure 3 a). Les atomes de gallium sont statistiquement distribués avec une occupation de 2/3 sur le site 2b du réseau et sont situés dans des sites tétraédriques formés par le soufre, avec des liaisons Ga-S presque équivalentes (trois à 2,254 Å et un à 2,268 Å). La phase hexagonale α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (groupe spatial *P6<sub>3</sub>*) est une surstructure de la phase β de type wurtzite. Ces deux variétés allotropiques se distinguent par une mise en ordre partielle des atomes de gallium. Pardo et al<sup>101</sup> ont montré que dans la structure α, les atomes de gallium peuvent occuper 3 sites différents, mais seulement partiellement car le réseau anionique est le même que la structure de la wurtzite. De plus, ils montrent que si un site est entièrement occupé, alors les deux autres sites sont occupés de manière aléatoire. Cette phase n'ayant pas été identifiée par diffraction des rayons X (DRX) durant notre travail, elle ne sera pas discutée davantage. La phase monoclinique α'-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (groupe spatial *Cc*) est également une surstructure de la wurtzite, mais dans ce cas, un ordre complet entre les sites vacants et les atomes de gallium dans le réseau cationique est observé (Figure 3 b). Le gallium se trouve toujours dans un environnement tétraédrique caractérisé par trois liaisons Ga-S presque équivalentes (environ 2,31 Å) et une plus courte (environ 2,20 Å). Les atomes de soufre présentent deux environnements distincts comme le montre la Figure 3b : alors que S1 et S3 sont entourés par trois atomes de gallium avec une distance Ga-S d'environ 2,31 Å, S2 n'est lié qu'à deux atomes de gallium avec des liaisons Ga-S, plus courtes, à 2,20 Å. Enfin, une structure de type sphalérite cubique est également signalée pour la phase γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (groupe spatial *F-43 m*) avec une distribution aléatoire des lacunes et des atomes de gallium sur les sites cationiques avec une occupation des 2/3 et au centre du tétraèdre formé par le soufre avec des liaisons Ga-S à 2,258 Å (Figure 3 c).



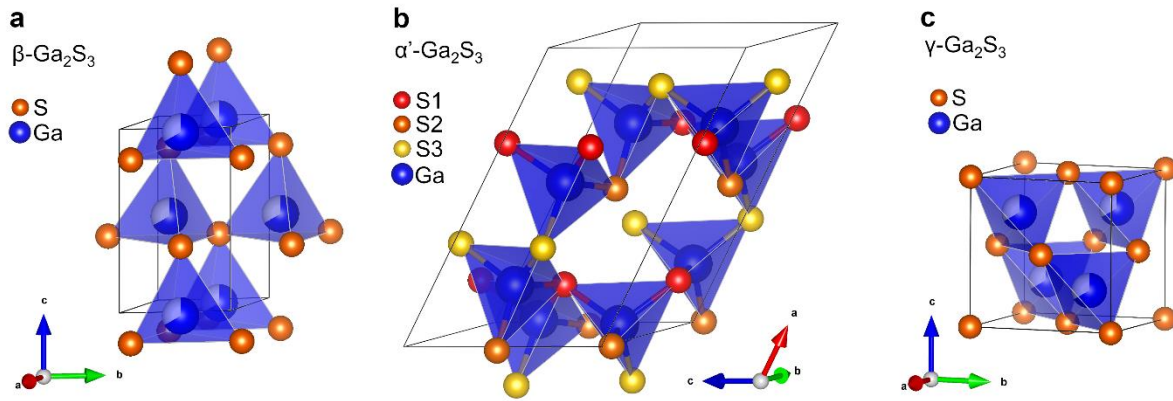


Figure 3 : Structures cristallines des différents polymorphes de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  : (a) la phase  $\beta$  hexagonale (groupe d'espace  $P6_3mc$ )<sup>98</sup>, (b) la phase  $\alpha'$  monoclinique (groupe d'espace  $Cc$ )<sup>99</sup>, et (c) la phase  $\gamma$  cubique (groupe d'espace  $F-43m$ )<sup>95</sup>. Les atomes de gallium sont représentés en bleu, les atomes de soufre sont représentés en jaune, orange et rouge.

La synthèse de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  avec un contrôle du polymorphisme et de la stoechiométrie reste un défi. Alors que la phase  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  monoclinique est stoechiométrique, les autres polymorphes présentent un défaut en soufre<sup>100</sup>. Diverses techniques sont reportées dans la littérature pour synthétiser du  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  cristallin en quantité. Il était initialement obtenu par réaction entre du gallium métallique et du soufre dans un tube de silice scellé sous vide à une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ . La forme monoclinique  $\alpha'$  peut être synthétisée de cette façon et est stable en température jusqu'à sa fusion. En contrôlant le rapport Ga/S introduit et la température à laquelle est réalisée la trempe, les autres polymorphes peuvent également être obtenus<sup>100-103</sup>. Une réaction impliquant des vapeurs de soufre sur du gallium métallique à  $1250^\circ\text{C}$  a été démontrée par Brukl et al<sup>104</sup>. La synthèse la plus courante est le traitement à  $750^\circ\text{C}$  d'(oxo)hydroxydes de gallium,  $\text{GaO}(\text{OH})$  ou  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , sous flux de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>99-101</sup>. Seul le polymorphe  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  est formé par cette technique. Cependant, l'inflammabilité et la forte toxicité du gaz  $\text{H}_2\text{S}$  posent des problèmes de sécurité. Toutes les synthèses mentionnées ci-dessus sont donc dangereuses, en raison du risque d'explosion possible aux températures utilisées, causé par les pressions de vapeur élevées du soufre. Récemment, trois procédés plus sûrs ont été décrits dans la littérature : (i) une synthèse dite « verte » impliquant la réaction de  $\text{GaCl}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en solution aqueuse conduisant à la formation de nanoparticules de  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ <sup>105</sup>, (ii) la décomposition thermique des précurseurs du xanthate de gallium pour obtenir  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ <sup>106</sup> et (iii) une approche par mécanosynthèse à partir de gallium métallique et de soufre<sup>107</sup>.

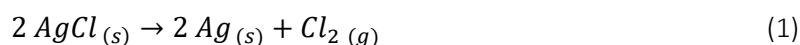
La mécanosynthèse est une technique de plus en plus utilisée pour produire des matériaux uniques. Elle combine plusieurs avantages. Du point de vue du procédé, il s'agit d'une voie simple, rapide, sans déchets et économe en énergie par rapport à d'autres méthodes. Elle offre également la possibilité de synthétiser des matériaux sans solvant ni gaz, et d'obtenir des phases ou des matériaux métastables qui nécessitent généralement des températures de synthèses élevées. Il s'agit également d'une approche pour produire des nanoparticules<sup>108</sup>. Les procédés mécanochimiques trouvent de multiples applications, de la synthèse de matériaux semi-conducteurs<sup>109</sup> au traitement de déchets tels que les résidus métallurgiques<sup>110</sup>, les verres au plomb<sup>111</sup>, en passant par la catalyse, les cosmétiques et le domaine médical<sup>112</sup>. Enfin, un grand nombre de chalcogénures ont déjà été produits par cette méthode de synthèse, allant du binaire au quaternaire<sup>113,114</sup>. La synthèse de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  cristallin par mécanosynthèse, à partir de gallium et de soufre purs comme matières premières, sera donc étudiée. La poudre cristalline synthétisée sera caractérisée par granulométrie laser, microscopie électronique à balayage (MEB) et ses formes cristallines seront déterminées au moyen d'analyses DRX et de raffinements Rietveld.

## II.2. Mécanosynthèse

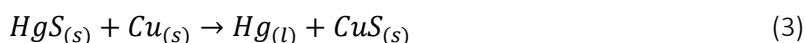
### II.2.1. Histoire et théorie

Les effets de contraintes mécaniques sur le déroulement des réactions chimiques sont l'une des premières expériences de l'humanité. Les effets mécano-chimiques ont été utilisés depuis la préhistoire, lorsque par exemple, l'homme primitif utilisait la friction pour faire du feu. Si l'on garde l'exemple du feu, l'invention du briquet puis de l'allumette se basent sur ces mêmes effets, encore fréquemment utilisés dans de nombreux domaines actuels. Un autre exemple, où ces effets mécano-chimiques sont assez intuitifs, est la dissolution accélérée du sel ou du sucre par un broyage préalable. Le mortier et le pilon sont des outils universels que l'on trouve dans de nombreuses cultures du monde entier ainsi que dans la plupart des laboratoires modernes. Traditionnellement utilisés pour piler et broyer des denrées alimentaires, des médicaments et des matériaux, le mortier et le pilon font partis des outils de bases de la mécanosynthèse.

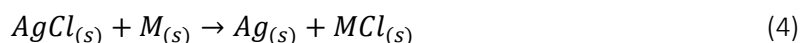
La plupart des ouvrages scientifiques historiques mentionnent les travaux de M. Carey Lea, datant de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle <sup>115,116</sup>, comme étant les premiers documents écrits sur les réactions mécano-chimiques. Il y décrit la décomposition d'halogénures d'argent et de mercure lors de leur attrition dans un mortier, selon les réactions suivantes :



Or cela ne se produit habituellement que lors d'un chauffage. Donc, la seule cause du déclenchement de la réaction de décomposition serait due au chauffage local induit par le broyage. Cependant, selon les découvertes de Takacs <sup>117</sup>, la préparation mécano-chimique du mercure à partir du cinabre (un sulfure de mercure) a été décrite par Théophraste d'Eresus dans son livre De Lapidibus (Sur les pierres) publié à la fin du IV<sup>ème</sup> siècle av. J. C. Le métal est obtenu à partir du cinabre après avoir été broyé dans un mortier en laiton avec un pilon en laiton en présence de vinaigre. La réduction mécano-chimique a probablement suivi la réaction suivante :



D'autres exemples de réactions mécano-chimiques ont été documentées entre 300 av. J. C. et la fin des années 1800 et sont mentionnées dans le rapport d'Agricola De natura Fossilium <sup>117</sup>. De plus en 1820, Faraday détailla, dans une publication, la réduction de chlorure d'argent en le broyant avec du zinc, de l'étain, du fer et du cuivre dans un mortier selon :



Avec M = Zn, Sn, Fe et Cu. Il décrira cela comme étant la « voie sèche » pour induire des réactions <sup>118,119</sup>.

Fridrich Wilhelm Ostwald, qui a contribué de manière significative au développement de la chimie moderne, a émis des théories concernant la relation entre l'énergie chimique et mécanique <sup>120</sup>. Sur la base de ses considérations, il a défini la mécano-chimie comme étant « une branche de la chimie traitant des changements chimiques et physico-chimiques des substances à tous les stades d'agrégation ». Quant à Peters, il déclara, lors du 1er symposium européen sur le broyage au début des années 1960 que toutes sortes de réactions à l'état solide peuvent être observées durant le broyage, allant des réactions de décomposition simples jusqu'à des synthèses complexes à partir de systèmes multi-composants. Enfin, Heinicke formula en 1984 une définition générale de la mécano-chimie : « La mécano-chimie est une discipline de la chimie qui s'intéresse aux transformations

chimiques et physico-chimiques des substances dans tous les états d'agrégation produits par l'effet de l'énergie mécanique »<sup>121</sup>. Enfin, le terme « réaction mécano-chimique » est défini par l'IUPAC en 2004 comme étant : « une réaction chimique induite par l'absorption directe d'une énergie mécanique »<sup>122</sup>.

La mécanosynthèse, ou technique de broyage à billes (ball-milling en anglais), est utilisée depuis longtemps pour la production de matériaux sous forme de poudre, sous l'effet de chocs mécaniques successifs et répétés sur des matériaux confinés dans une enceinte fermée. La mécanosynthèse peut affecter la matière broyée de différentes manières et permettre par exemple la production de dispersions solides, ou encore la transition de phases à l'état solide<sup>123</sup>. Cette technique donne également lieu à l'activation de réactions chimiques avec comme exemple des études menées sur l'excitation à l'explosion des substances explosives sous action mécanique<sup>124,125</sup> qui ont abouti à l'élaboration de la théorie des points chauds expliquant le déclenchement et le développement de l'explosion par l'augmentation locale de la température aux contacts de deux solides sous action mécanique. Enfin, la mécanosynthèse permet la production de phases amorphes. Ces effets ont été observés et étudiés sur les matériaux métalliques et intermétalliques depuis des décennies<sup>126-135</sup>.

En effet, la mécanosynthèse a été véritablement développée dans les années 1960 pour la fabrication de super alliages de nickel<sup>136</sup>, d'alliages renforcés par dispersion d'oxyde, et d'alliages d'aluminium<sup>137</sup>. De nombreux alliages ne peuvent pas ou difficilement être synthétisés par les techniques classiques du fusion-trempe, en raison de l'impossibilité d'atteindre des vitesses de trempe suffisantes. Dans certains cas, la différence très importante entre les températures de fusion des différents constituants d'un alliage rend également sa production difficile<sup>138</sup>. Le broyage mécanique permet une synthèse à température ambiante et s'affranchit de l'étape, souvent contraignante, de trempe du bain fondu. Par conséquent, cette technique a été de plus en plus utilisée pour la fabrication d'alliages comme Fe-Al<sup>130,139</sup>, ZnSe<sup>140</sup>, CoNbSn<sup>141</sup> et PbMgNbTi<sup>142</sup>.

Concernant les chalcogénures, un grand nombre d'entre eux ont déjà été produits par cette méthode de synthèse<sup>113</sup>, allant du binaire comme le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  utilisé pour ses propriétés thermoélectriques<sup>143</sup>, au quaternaire avec l'exemple de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  matériaux pour le photovoltaïque<sup>144</sup>. La mécanosynthèse trouve également un intérêt avec les macromolécules organiques, étudiées pour la première fois dans les années 1920<sup>145</sup>, inspirées par les besoins de l'industrie du papier. Ils expliquent les avantages de l'effet du broyage sur la solubilité de la cellulose. Les études sur les composés macromoléculaires ont été poursuivies des décennies plus tard<sup>146</sup> et sont actuellement menées dans le domaine pharmaceutique pour la production de matériaux moléculaires amorphes. Ces derniers sont mieux assimilés par l'organisme du fait de leur surface spécifique plus grande<sup>147</sup>. Le broyage mécanique permet de diminuer la taille des particules et d'augmenter le ratio surface/volume des grains. De plus, cette technique permet d'éviter la dégradation chimique des produits pharmaceutiques qui se produit habituellement lors de la synthèse à haute température de ces matériaux amorphes par fusion-trempe.

L'amorphisation est, parmi toutes les transformations induites par la mécanosynthèse, la plus étudiée. La production d'alliages, de produits pharmaceutiques ou encore de verres repose sur ce procédé. L'amorphisation de l'alliage  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ , par mécanosynthèse des éléments métalliques purs, a été étudiée pour la première fois en 1983<sup>133</sup>. Il s'en est suivi des études sur l'amorphisation des alliages métalliques comme  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$ <sup>132</sup>, Hf-Al, Zr-Co, Zr-Fe, Cu-Al, Sn-Ni, Al-Ni-Fe-Gd<sup>148</sup> ou encore Zr-Al-Ni-Cu-Co<sup>149</sup>. Concernant les composés moléculaires, on peut prendre comme exemple l'amorphisation du lactose-mannitol<sup>150</sup>. Des investigations sur l'amorphisation des systèmes chalcogènes a également été effectuées comme Ga-Se<sup>151 152</sup>, Ge-Se ou encore Ge-GeSe<sup>153</sup> et pour la synthèse de poudres de verre de chalcogénures étudiées comme électrolytes solides pour le stockage de l'énergie<sup>5,52,154,155</sup>. Des verres de chalcogénures à haute teneur en lithium et sodium ont pu être obtenus. Ce type de verre de

chalcogénures est difficile à obtenir avec des tubes de silice scellés, car les bains fondus sont très corrosifs pour la silice en raison de la diffusion rapide des ions lithium et sodium dans le verre de silice à hautes températures.

L'ensemble de ces études a conduit à l'élaboration de plusieurs théories censées expliquer l'amorphisation des éléments cristallins durant le broyage mécanique. Deux grands axes peuvent être dégagés, l'un suppose une réaction chimique à l'état solide, l'autre, une fusion-trempe localisée.

Selon Fecht<sup>156</sup>, les chocs mécaniques, les fractures, les cisaillements ou encore les dislocations, que subit la matière durant la mécanosynthèse, provoquent la formation de défauts qui déstabilisent la structure cristalline, « s'effondrant » alors dans un état désordonné (amorphe) lorsque ce taux de défauts devient critique. Cette théorie est également partagée par Koch<sup>157</sup> supposant que la création d'une concentration critique de ces défauts était responsable de l'augmentation de l'énergie libre du composé cristallin devenant comparable à celle du composé amorphe. La diffusion des éléments, notamment lorsqu'ils présentent des rayons atomiques très différents, serait également un facteur conduisant à une réaction à l'état solide. La différence de vitesse de diffusion des éléments favoriserait la formation d'un matériau amorphe plutôt que cristallin<sup>158</sup>.

Le modèle prônant la fusion-trempe localisée suppose une fusion partielle des particules sous l'impact des billes, suivie d'une trempe ultra-rapide. Une fraction de l'énergie mécanique engendrée par les collisions entre les billes et la matière broyée, est transformée en énergie thermique et conduit à la fusion locale de la poudre. La collision ne durant qu'une fraction de seconde, la température locale redescend très rapidement (phénomène de trempe). Le mouvement du broyeur et des billes assure la répartition statistique et homogène du phénomène de fusion-trempe localisé dans la totalité de la poudre. Ce modèle se base sur deux théories connues : (i) la théorie des points chaud se basant sur les processus de friction entre deux surfaces qui provoquent des déformations plastiques associées à une forte augmentation des températures locales pendant de courtes périodes<sup>125,159,160</sup>. (ii) Le modèle de magma-plasma qui prend en compte les impacts directs plutôt que les processus de frottements latéraux. Il propose que des températures locales supérieures à  $10^4\text{°C}$ , peuvent être générées aux points d'impact, associées à un état plasmatoire transitoire<sup>160</sup>. Le modèle de la fusion-trempe localisée est confortée par plusieurs modèles basés sur la thermodynamique d'équilibre (Lindman<sup>148,161</sup>, Giggs-Thomson<sup>162</sup> et Fecht<sup>156</sup>), expliquant que l'augmentation du nombre de défauts présents dans la structure permet la diminution de la température de fusion du composé. Cependant, la mesure directe de la température au moment de la collision est impossible. Des simulations théoriques ont montré que l'augmentation de la température ne dépassait pas quelques centaines de kelvins et serait ainsi insuffisante pour provoquer la fusion des particules<sup>163</sup>. L'échauffement global de la jarre et des éléments de broyage durant la mécanosynthèse est à prendre en compte également. De plus, l'énergie cinétique produite au cours de la réaction mécano-chimique peut favoriser l'abrasion, la fracture et l'affinement de la microstructure du système<sup>164</sup>. En particulier, la fracture entraîne une augmentation de la surface, améliore la probabilité de contact entre les réactifs et influence donc directement la vitesse de la réaction mécano-chimique<sup>165</sup>.

Dans le cas des systèmes moléculaires la constatation suivante a été faite : le broyage à basse température (inférieure à la  $T_g$  du composé amorphe final) et/ou avec une forte intensité du broyage conduit à l'amorphisation de la poudre<sup>166</sup> ; le broyage à haute température (supérieure à la  $T_g$  du composé amorphe final) et/ou avec une faible intensité de vitesse de broyage provoque une transformation polymorphique du système cristallin<sup>123,167</sup>.

### II.2.2. Fonctionnement du broyeur

Il existe actuellement différents types de broyeur commercialisés : à mâchoires, à rotor, à couteaux, broyeur-mixeurs à couteaux, à mortier, à disques, à billes, broyeurs planétaires, vibro-broyeurs, cryo-broyeurs et extrusion à deux vis (TSE)<sup>168-170</sup>. Les éléments de broyage (jarre, billes, couteaux, disques) sont proposés en différents matériaux tels que l'acier, l'agate, le carbure de tungstène, l'oxyde de zirconium et le téflon par exemple. Le principe du broyage diffère d'un type de broyeur à l'autre. Durant cette thèse, seul le broyeur planétaire a été utilisé pour effectuer la mécanosynthèse, c'est pourquoi nous nous focaliserons uniquement sur la description de cette technique.

Un broyeur planétaire est constitué d'un plateau circulaire, appelé « roue solaire », sur lequel est placé un ou plusieurs bols appelés « planètes » (d'où le terme planétaire). Lors du broyage, la « roue solaire » tourne dans un sens et chaque « planète », est en rotation autour de son propre axe mais dans le sens opposé. Le ratio entre la vitesse de la « roue solaire » et des « planètes » est de 1 : - 2. Les billes de broyage sont ainsi soumises aux forces centrifuge et de Coriolis (Figure 4).

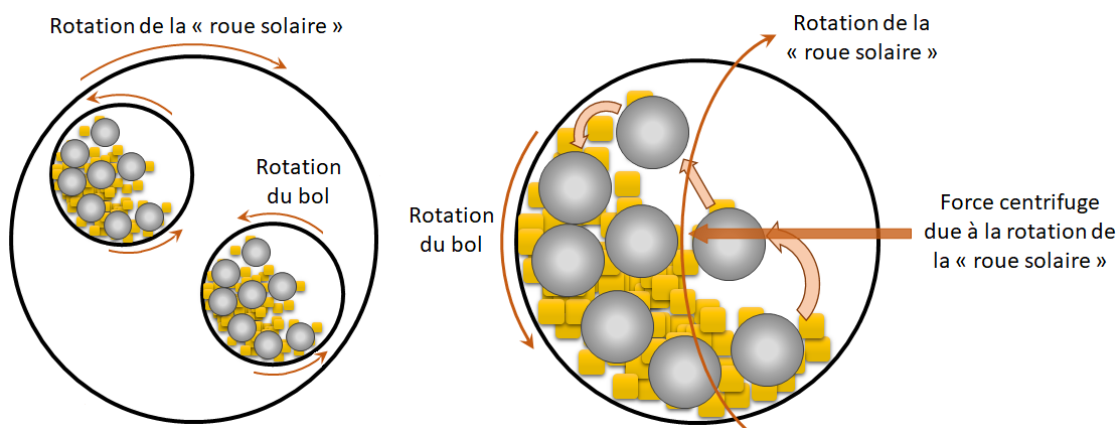


Figure 4 : Schéma de la rotation du bol dans un broyeur planétaire durant un broyage.

Lors d'un broyage, les différences de vitesses entre les billes et les bols engendrent une interaction entre des forces d'impact et de friction libérant des énergies importantes. La combinaison de ces forces accorde un degré de broyage élevé et très efficace aux broyeurs planétaires à billes. Trois régimes de broyage ont été identifiés dans un broyeur à billes en fonction de la vitesse de rotation et du diamètre interne du broyeur<sup>171</sup> comme illustré dans la Figure 5.

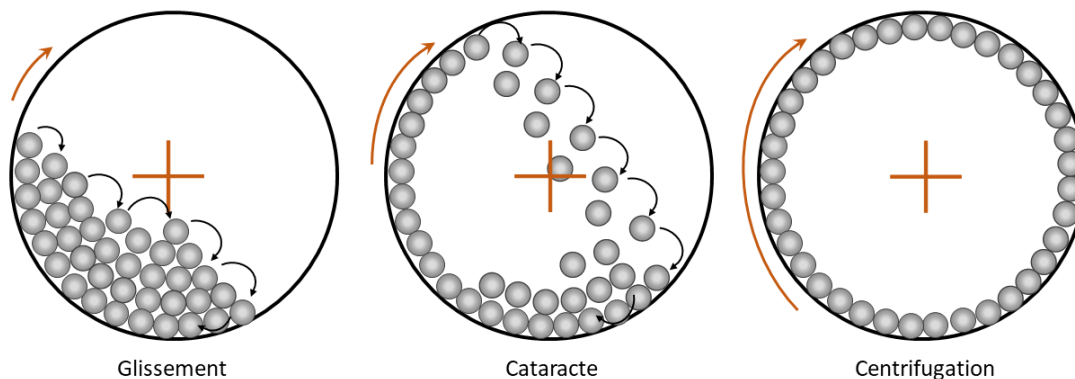


Figure 5 : Schéma des trois types de régime de déplacement des billes en fonction de la vitesse de rotation croissante (représentée par les flèches oranges), vue selon l'axe vertical.

Les variables qui influent sur les performances mécano-chimiques sont multiples :

- Le type de broyeur : il va surtout conditionner la taille finale des particules. Grâce à leur intensité de broyage élevée, les broyeurs planétaires peuvent produire des poudres de taille nanométrique.
- Les caractéristiques des éléments de broyage (matériau, diamètre et nombre de billes) : ils constituent un moyen simple de contrôler l'énergie dans le broyeur et par conséquent la réactivité. La densité et la dureté de ces éléments varient en fonction du matériau utilisé. Par exemple, les billes en carbure de tungstène ( $d = 15,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ont une plus grande énergie cinétique pendant le processus de broyage que celles en téflon ( $d = 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ). A noter que les billes doivent toujours être plus denses et plus dures que les éléments à broyer. Généralement, plus la densité et le diamètre des billes augmentent, meilleur est le résultat de broyage grâce à une force de collision plus importante. De façon analogue, plus le nombre de billes sera élevé plus le nombre de chocs sera important. Suryanarayana et al. ont remarqué qu'une énergie de collision plus grande peut être atteinte en utilisant des billes de différents diamètres. Les billes ayant le même diamètre finissent par suivre une même trajectoire et laissent ainsi des zones intactes. L'utilisation de billes de diamètres différents, rend leurs mouvements aléatoires et assure un broyage homogène <sup>128</sup>.
- La vitesse de broyage : une autre méthode pour contrôler une réaction, consiste à modifier la vitesse de rotation des broyeurs. Cela permet de contrôler l'apport d'énergie dans le système réactionnel, ce qui permet une manipulation et une reproductibilité optimales des conditions de réaction. L'ajustement de la vitesse de broyage affecte directement le mouvement des billes, qui à leur tour influencent la cinétique et les résultats de la réaction. L'augmentation de la vitesse de rotation renforce l'intensité du broyage et élève la température dans la jarre.
- Le temps de broyage : une durée de broyage croissante engendre la diminution de la taille des particules mais augmente le risque de contamination et de formation de phases non désirées.
- La charge du bol : il s'agit également d'un paramètre important puisque les billes et la matière broyée doivent avoir suffisamment d'espace pour bouger. Dans la plupart des broyeurs le remplissage de la jarre est uniquement de 50%. Concernant le broyeur planétaire on préconise un remplissage comme suit : 1/3 de matière, 1/3 de billes et 1/3 de vide.
- Le rapport bille/poudre : ou rapport billes/réactifs (BRR) est une autre variable importante à prendre en compte. Il est défini comme étant la masse totale des billes divisée par la masse totale des réactifs dans la réaction. Ce paramètre influe sur la cinétique de la réaction et peut être modifié pour affiner et optimiser une réaction mécano-chimique <sup>172</sup>.
- La température du broyage : deux températures différentes sont à prendre en compte : les variations locales de température, dues aux collisions des billes et la température globale dans la jarre. En effet, lors du broyage, une partie de la poudre se retrouve collée à la paroi interne de la jarre, une autre collée aux billes et le restant de la poudre peut se mouvoir librement dans le volume du bol. D'après Suryanarayana, ces trois parties ont des températures différentes <sup>128</sup>. La température de la poudre influence la diffusion et la concentration des défauts, se répercutant sur les transformations de phases induites lors de la mécano-synthèse.

Selon certaines études, des températures supérieures à 200°C peuvent être atteintes dans les broyeurs planétaires<sup>173</sup>. Une décroissance de la température est attendue pour des vitesses de rotation élevées, car les billes restent « collées » à la paroi de la jarre trop longtemps provoquant une perte d'efficacité du broyage. Ces résultats suggèrent que les températures plus importantes résultent de collisions obliques et de frottement, tandis que les basses températures et les fortes puissances de broyage sont dues à des collisions frontales.

- L'atmosphère de réaction : elle peut causer une contamination de la poudre broyée. Par exemple, la présence d'air dans la jarre peut conduire à la formation d'oxydes. La mécanosynthèse est donc généralement réalisée sous vide ou encore sous atmosphère inerte. Dans certains cas, l'atmosphère de broyage est choisie pour favoriser une réaction voulue. Ainsi, l'azote et l'ammoniac ont été utilisés pour produire des nitrures et l'hydrogène a été employé pour produire des hydrures<sup>174-176</sup>. Lors de cette thèse, l'azote est utilisé en tant qu'atmosphère inerte et les résultats n'ont pas montré de contamination ou de réaction avec l'azote.
- L'ajout de solvant : souvent, une petite quantité de liquide est ajoutée spécifiquement à un mélange de plusieurs solides, appelé "co-broyage par goutte de solvant". L'eau (ou un autre solvant) n'est généralement pas présentée dans le produit de la synthèse, mais sa présence dans le mélange de départ est nécessaire pour rendre la synthèse possible. Des exemples concernant des systèmes organiques montrent que le résultat ou la possibilité même d'une réaction solide-solide lors du broyage est sensible à la présence de liquides, dans lesquels ni les réactifs ni les produits ne sont solubles<sup>177,178</sup>. Dans de tels cas, la phase liquide peut modifier leurs propriétés de surface ou changer la perméabilité diélectrique et donc la polarisation des composants. D'autres exemples indiquent également que l'ajout de différents solvants entraîne la formation de produits différents<sup>179</sup>.

Enfin, la contamination des produits à broyer est un des points faibles de la mécanosynthèse. L'atmosphère, tout comme les éléments de broyage, peuvent être sources d'impuretés. En effet, les billes en acier peuvent apporter une contamination en fer. Le carbure de tungstène et la zircone sont plus inertes mais une contamination reste possible. C'est pourquoi ces deux derniers matériaux ont été choisis lors de cette thèse pour les synthèses mécano-chimiques. De plus, la petite taille des particules broyées, associée à une surface très importante et la formation de nouvelles surfaces durant le broyage contribuent à la contamination de la poudre<sup>128</sup>. La diminution du temps de broyage est une des solutions les plus concrètes afin de remédier à ce problème. A noter également que l'objectif de la mécanosynthèse est de préparer une poudre de taille spécifique en fonction de l'application visée. Cependant, la diminution de la taille des particules peut être empêchée dans certains cas par la soudure de petites particules conduisant à la formation d'entités de tailles plus importantes (Figure 6).

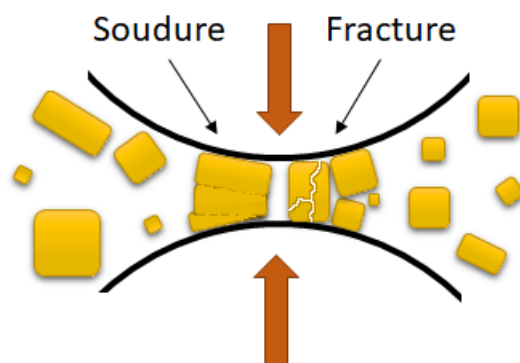


Figure 6 : Phénomènes de fracture et de soudure des éléments broyés lors de l'impact entre deux billes ou entre une bille et la paroi interne du bol.

Retenons que la mécanosynthèse se déroule dans des conditions de non-équilibre, où la réactivité chimique est influencée par des forces mécaniques déséquilibrées qui provoquent localement la déformation mécanique, et donc la transformation mécano-chimique du composé. Cette technique présente les avantages d'éviter l'utilisation du gaz, d'obtenir des phases métastables difficiles à obtenir par synthèses classiques, d'utiliser une « Top-down » approche permettant la synthèse de nanoparticules <sup>113</sup>, d'effectuer des synthèses « green » sans solvant organique ou inorganique <sup>180</sup> et des synthèses à température ambiante qui demandent de hautes températures en synthèse classique <sup>114</sup>, ainsi que de permettre d'activer mécaniquement les matériaux afin de les adapter à l'application visée <sup>181</sup>. Malgré une compréhension encore incomplète des phénomènes qui se produisent lors de la mécanosynthèse, cette technique est utilisée pour bon nombres de domaines <sup>182</sup> comme le montre la Figure 7.

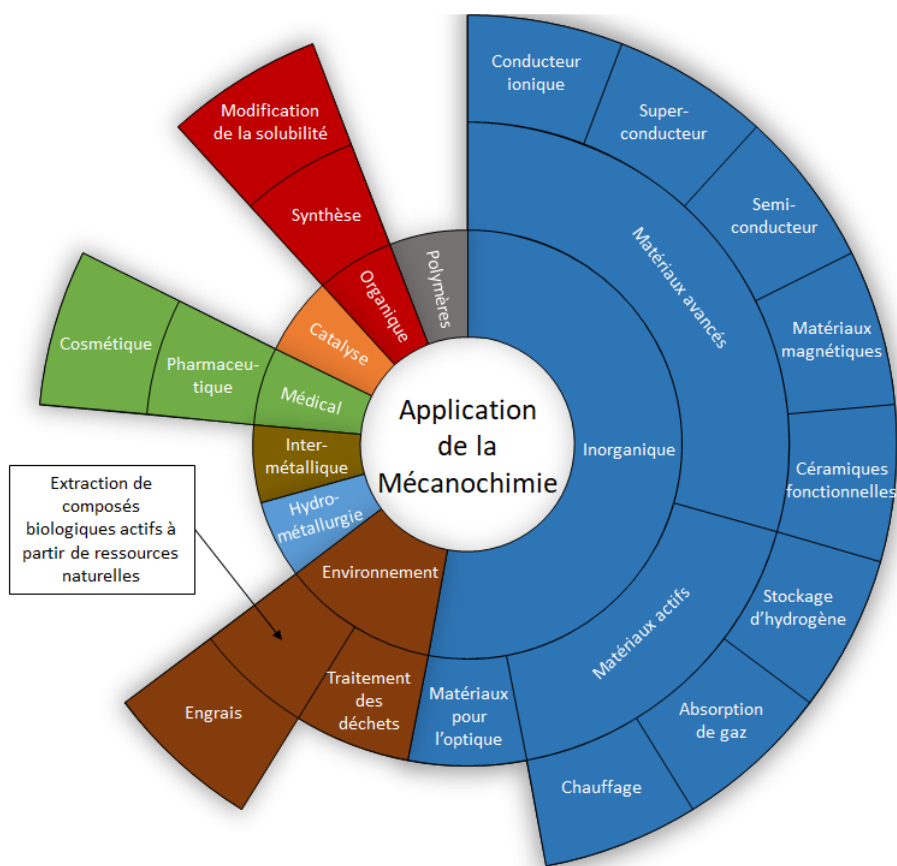


Figure 7 : Résumé des différentes applications possibles de la mécanochimie.



Au cours de cette thèse, seul le broyeur planétaire Pulverisette 7 FRITSCH a été utilisé avec différents bols pour réaliser la mécanosynthèse. Des bols en carbure de tungstène (WC) de 45mL et 80 mL de volume et des billes du même matériau ( $\varnothing = 10$  mm) ont servi pour l'étude du précurseur  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Puis des bols ( $V = 45$  mL) et des billes ( $\varnothing = 4$ mm) en oxyde de zirconium, aussi appelé zircone, ( $\text{ZrO}_2$ ) ont été employés pour les travaux portant sur l'étude du diagramme binaire  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ .

### *II.2.3. Etude d'un cycle de broyage par EASY GTM*

De précédents travaux sur la mécanosynthèse établissent des cycles de broyage, alternant broyage et pause<sup>183,184</sup>. Ces pauses permettraient de faire redescendre la température interne du bol. Pour vérifier cela lors de nos synthèses, une étude a été effectuée avec un capteur de pression et de température intégré au couvercle d'un bol. Il s'agit du bol EASY GTM. Les paramètres suivants de mécanosynthèse sont fixés : bol en carbure de tungstène de 80 mL de volume, 20 billes du même matériau de diamètre 10 mm, 16 g de poudre, pour un ratio massique bille/poudre de 10/1 et une vitesse de rotation de 400 rpm.

La Figure 8 montre les résultats des mesures du bol EASY GTM pour différents cycles de broyage. On constate que l'acquisition de la pression *in situ* est défaillante. Mais les mesures de température *in situ* montrent que les temps de pause entre chaque broyage ne permettent de baisser la température interne du bol que de quelques degrés (3-4°C) et ce peu importe le temps de pause. Chaque essai montre une stabilisation de la température, généralement au bout de la moitié du temps effectif de broyage. On observe également que la température interne du bol se situe entre 30-35°C lors des cycles de broyage avec pause, tandis qu'elle monte à 42°C pour les essais sans pause et ce aussi bien pour une et deux heures de broyage. Ces résultats montrent donc qu'il n'est pas nécessaire de procéder à des cycles de broyage-pause ; un broyage continu d'une heure peut être réalisé sans induire de forte élévation de température.

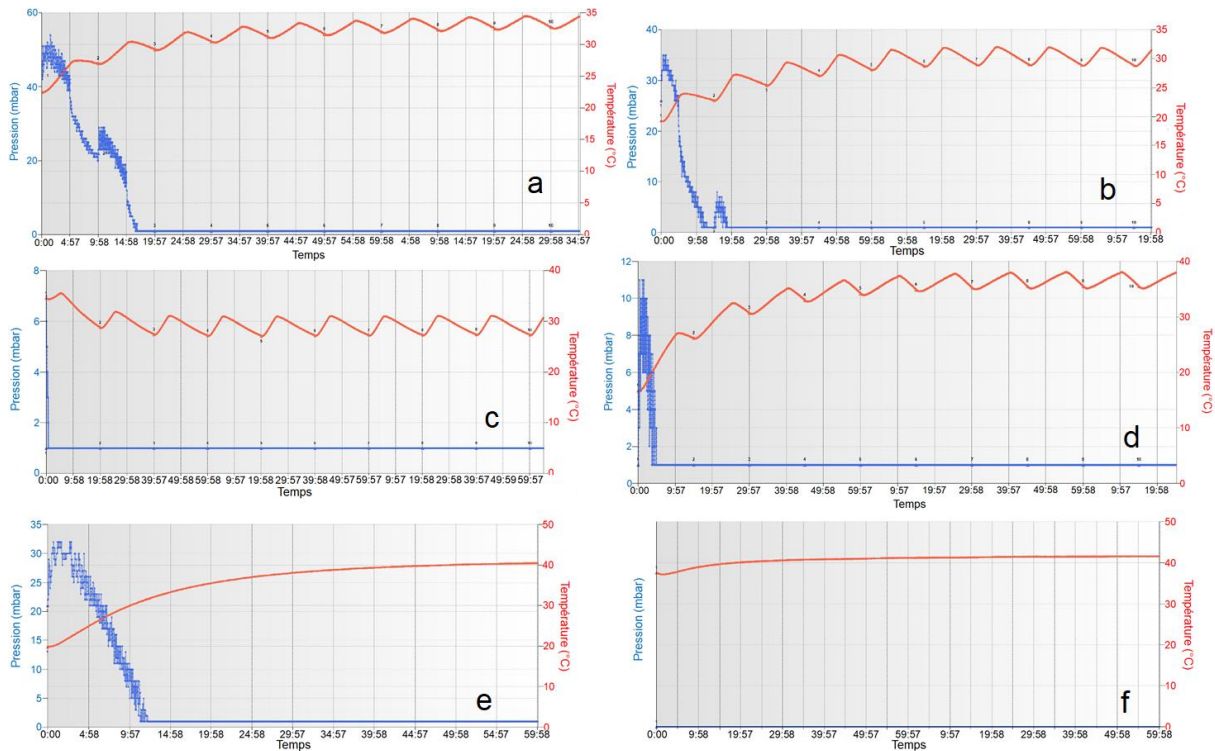


Figure 8 : Mesures *in situ* de la pression et de la température d'un bol EASY GTM en fonction des types de cycles de broyage. Avec des cycles broyage-pause en minute de : a) 5-5 ; b) 5-10 ; c) 5-15 ; d) 10-5 ; e) 60-0 et f) 120-0.

#### II.2.4. Protocole et paramètres de mécanosynthèse

Le composé  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  a été préparé par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire (FRITSCH, Pulverisette 7). 8 g d'un mélange de gallium (Neyco, 99,99%) et de soufre (Strem Chemical Inc., 99,999%) purifié ont été pesés en proportions stœchiométriques et placés dans un récipient en WC (volume interne de 45 ml). Puis 10 billes de WC (10 mm de diamètre) ont été ajoutées au mélange, ce qui donne un rapport de masse billes/poudre de 10/1. La réaction mécano-chimique a été effectuée pour des durées de 1 à 10 heures à une vitesse de rotation fixe de 400 rpm. Le bol a été ouvert toutes les heures pour décoller la poudre collée aux parois afin d'obtenir une poudre uniforme. L'ensemble du processus a été réalisé sous une atmosphère de  $\text{N}_2$ .

Bien que le soufre utilisé pour la synthèse soit de grande pureté (5N), il a été choisi de le purifier afin de supprimer les vapeurs d'eau ou d'anhydride sulfureux (par ébullition sous vide), et d'éliminer les traces de carbone et de métaux de transition (par distillation). La synthèse de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  s'inscrit dans le cadre des études cristallographiques menées à son sujet. Le dispositif utilisé pour la purification du soufre est illustré par la Figure 9. On procède comme suit : un montage en silice est préalablement nettoyé à l'acide fluorhydrique pendant 30 secondes afin d'éliminer les poussières de silice, puis rincé plusieurs fois à l'eau déionisée puis à l'éthanol. Il est ensuite séché sous vide primaire ( $P \approx 10^{-3}$  bars). Un piège cryogénique, plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide est installé entre le montage de silice et la pompe. Il permettra de piéger les résidus aqueux du montage et les éventuelles vapeurs de produits chimiques, dégagées lors de l'ébullition sous vide de produits chimiques, en les condensant en son sein. Une fois le montage de silice sec, le soufre est introduit dans le tube filtre. On passe ensuite sous vide secondaire ( $P \approx 10^{-6}$  bars). Puis le soufre est chauffé jusqu'à une légère ébullition (soit à une température supérieure à  $115^\circ\text{C}$ ). Cette étape élimine les impuretés

les plus volatiles telles que l'eau ou l'anhydride sulfureux et sera répétée à plusieurs reprises à quelques heures d'intervalle.

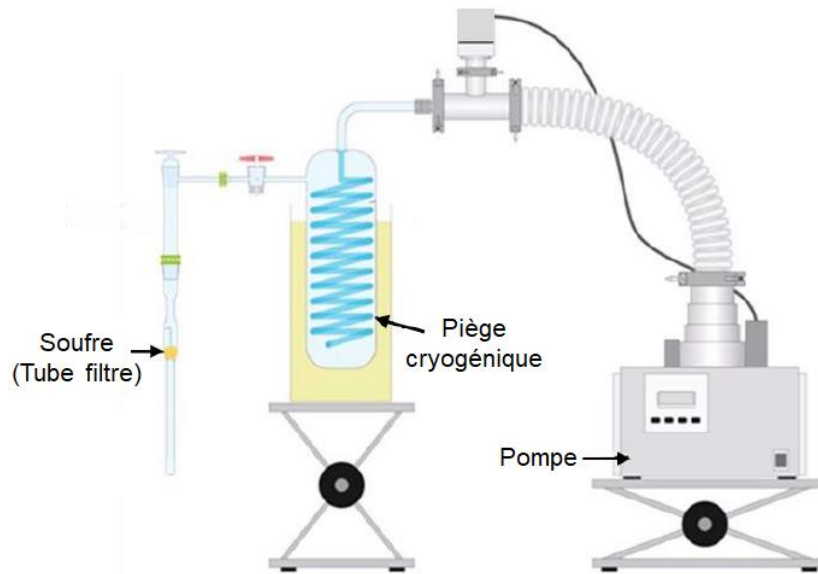


Figure 9 : Dispositif expérimental utilisé pour la purification du soufre <sup>185</sup>.

Le montage est ensuite scellé au-dessus du tube filtre, afin de passer à l'étape de distillation statique. Pour cela, il est introduit dans un four tubulaire, où un gradient de température est imposé entre le tube filtre, dans la zone chaude (chauffée à  $250^\circ\text{C}$ ), et le tube droit, au niveau de la zone froide (à température ambiante) comme indiqué Figure 10. Les vapeurs de soufre formées dans le tube filtre vont se condenser dans le tube droit, laissant dans le tube filtre des impuretés telles que des traces de carbone ou de métaux. Le tube droit est alors scellé. Le soufre purifié est ensuite conservé en boîte à gants afin de le protéger de toute contamination.

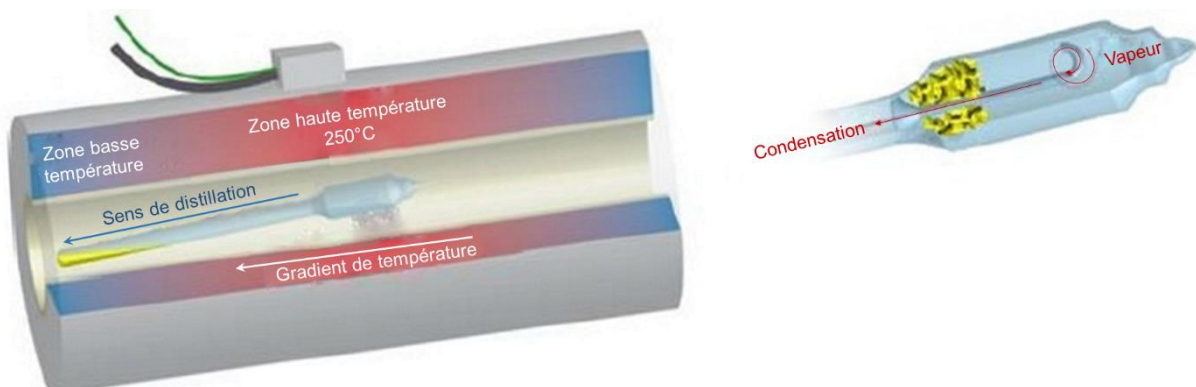


Figure 10 : Etape de la distillation statique du soufre <sup>185</sup>.

### II.3. Analyse structurale

Les mesures de DRX ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons protégés de l'air par un film en Kapton (polyimide) pour éviter leur réaction avec l'humidité et une corrosion des fines particules submicroniques. Elles ont été enregistrées sur la plage de 10-90° (2θ) avec un pas de 0,026° et un temps de comptage effectif total de 40 s/pas en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Cu K<sub>α1</sub>, K<sub>α2</sub> radiations, λ<sub>Kα1</sub> = 1.54056 Å, λ<sub>Kα2</sub> = 1.54439 Å, 40 kV, 40 mA, détecteur PIXcel 1D). Le collecteur de données et le logiciel HighScore Plus ont été utilisés respectivement, pour l'enregistrement et l'analyse des modèles.

#### II.3.1. Résultats

Comme le montre la Figure 11, la couleur des poudres évolue du brun au jaune en fonction du temps de broyage. Ces changements de couleur indiquent la disparition progressive des éléments de départ en raison de leur réaction progressive pour former le Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La Figure 11 montre également les diffractogrammes acquis sur la poudre après différents temps de broyage, entre 1 h et 4 h. La présence d'un halo de diffraction, situé entre 15° et 25°, et la dérive de fond continu sont dues au film Kapton. Après seulement 1 h de broyage (diffractogramme noir Figure 11), la phase monoclinique α'-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Cc, JCPDS no. 01-076-0752) est détectée. Les deux pics de diffraction à 16,65° et 18,61° sont une preuve de la présence de ce polymorphe, car ils ne sont pas présents sous la forme α, β ou γ. Cependant, leur faible intensité relative par rapport au pic caractéristique principal du Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> peut s'expliquer par la présence des polymorphes β (*P6<sub>3</sub>mc*, JCPDS n° 01-084-1441) et γ (*F-43 m*, JCPDS n° 00-043-0916) également, puisque leurs pics de diffraction sont superposés au polymorphe α' (voir les positions de Bragg sur la Figure 11). Le composé GaS (*P6<sub>3</sub>/mmc*, JCPDS no. 01-074-0227) est également détecté comme une phase minoritaire. La présence de GaS, un composé de couleur noire peut justifier la couleur de la poudre après 1 h de broyage. Après 2 h de broyage (diffractogramme rouge Figure 11), l'intensité des pics de diffraction du GaS diminue et disparaissent après 3 h de broyage (diffractogramme bleu Figure 11). En parallèle, un élargissement et une évolution des pics de diffraction du Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont observés. Le premier point indique une réduction de la taille des cristallites lors d'un broyage prolongé. Le second suggère une modification structurale de la phase Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Tout d'abord, les deux pics de faible intensité autour de 20° caractéristiques de α'-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ne sont pas détectés après 3 h et 4 h de broyage. Une acquisition DRX de la poudre après 4 h de broyage sans la fenêtre de Kapton a été faite pour l'étude à haute température et montre également l'absence de ces deux pics (Figure 14). Deuxièmement, l'intensité relative des pics à 29,6°, 49,4° et 58,7° augmente sensiblement par rapport aux autres pics. Ces deux modifications peuvent s'expliquer par une réaction de la phase monoclinique α'-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec le GaS pour former un mélange des phases hexagonale β et cubique γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. L'intensité des pics susmentionnés est le résultat de la contribution des raies de diffraction (002), (110) et (112) indexées dans le groupe spatial *P6<sub>3</sub>mc* de la phase β, ainsi que des raies (111), (220) et (311) indexées dans le groupe *F-43 m* de la phase γ, comme illustré sur la Figure 11 avec la position de Bragg des polymorphes β- et γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. En résumé, la réaction entre le gallium et le soufre a lieu dans l'heure qui suit le début du broyage, conduisant à un mélange de différents polymorphes de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de GaS, qui réagissent ensuite pour former un mélange de phase β et γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> après 4 h de broyage.

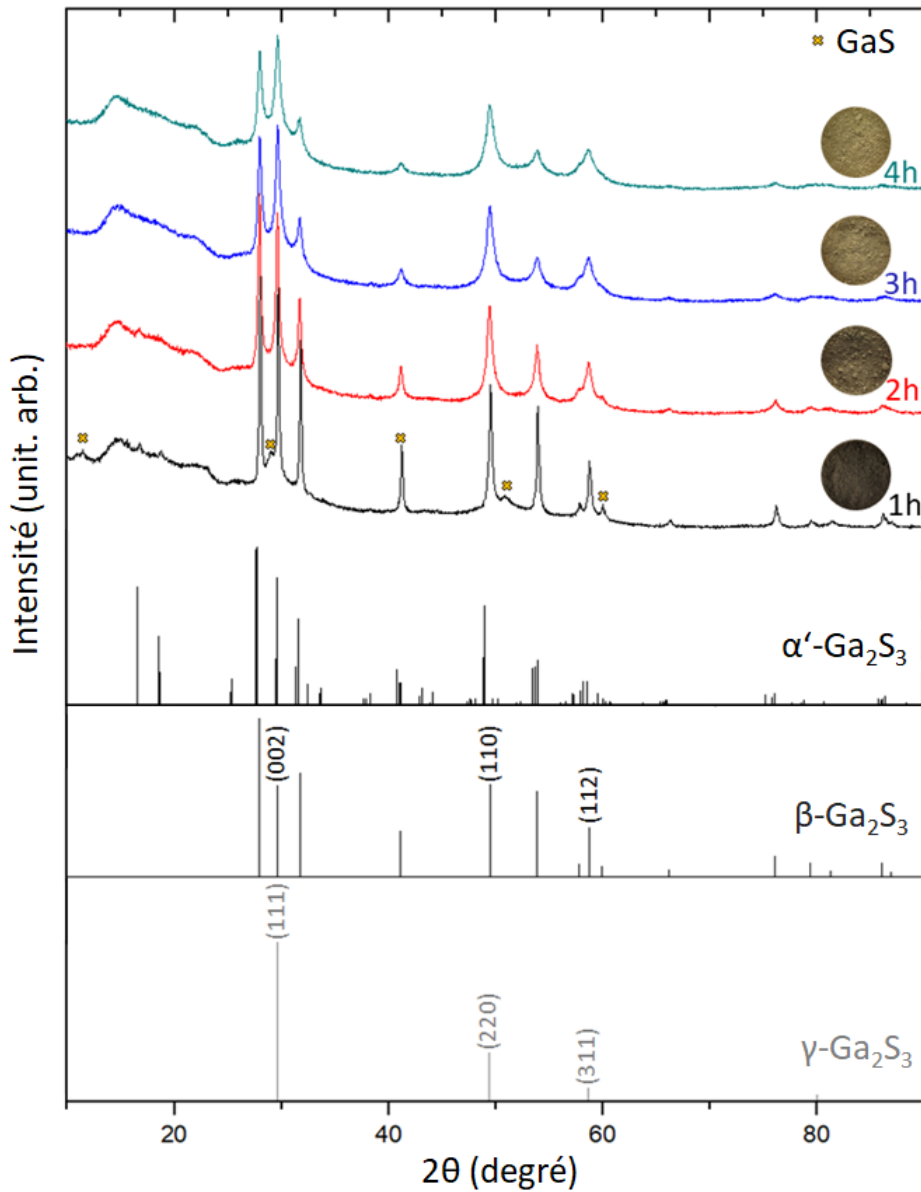


Figure 11 : Diffractogrammes des échantillons de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  préparés par mécanosynthèse pour différents temps de broyage (de bas en haut : 1 h, 2 h, 3 h et 4 h) avec les photographies des poudres associées. Les trois diagrammes de la partie inférieure représentent la position des pics de la phase monoclinique  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 01-076-0752), de l'hexagonale  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 01-084-1441) et de la cubique  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 00-043-0916).

Le temps de broyage a été prolongé jusqu'à 10 h pour étudier une éventuelle évolution des phases. Il n'y a pas de différence évidente entre les diffractogrammes des poudres de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h et 10 h de broyage comme illustré Figure 12. De plus, comme souligné précédemment, l'évolution de la couleur de la poudre est très marquée de 1 h à 4 h, mais elle reste similaire après 10 h. Ces deux observations sont cohérentes avec la formation du mélange final des 2 polymorphes de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h de mécanosynthèse.

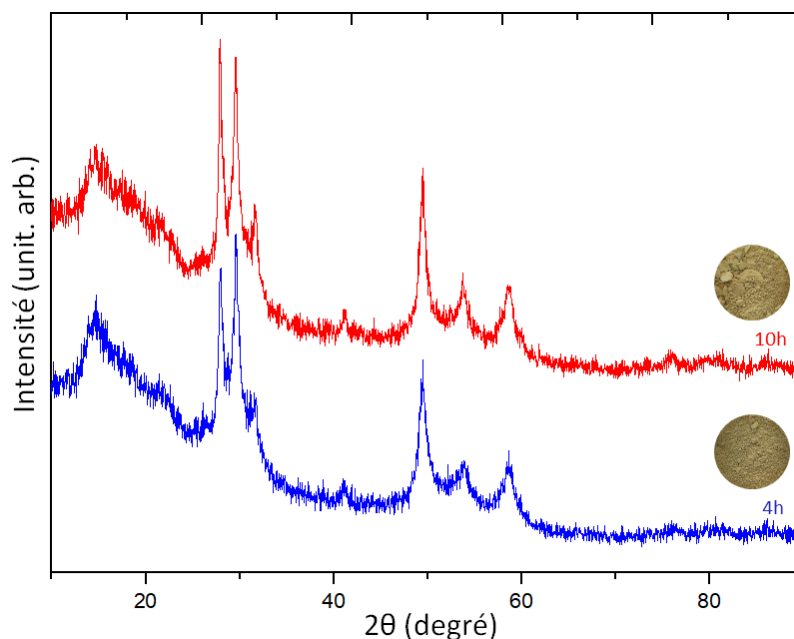


Figure 12 : Diffractogrammes de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  préparé par mécanosynthèse après 4 h et 10 h.

### II.3.2. Affinement Rietveld

Les modèles DRX de poudre pour les affinements Rietveld ont été recueillis dans la gamme 10-120° avec un pas de 0,026 et un temps de comptage total effectif de 400 s/pas. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide des programmes Fullprof et WinPlotr.

Des affinements Rietveld ont été réalisés pour confirmer et quantifier les deux espèces polymorphiques de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obtenues après 4 h de broyage. Comme l'illustre la Figure 13, les pics de diffraction montrent une largeur à mi-hauteur importante qui peut influencer les paramètres d'affinement. Cette observation se fait pour les composés cristallins obtenus par mécanosynthèse puisque leur taille de particule est définitivement plus petite par rapport à la taille des particules des composés obtenus par d'autres techniques<sup>108</sup>. Selon les affinements, une estimation quantitative montre que la phase hexagonale  $\beta$  représente 68 % ( $\pm 5$  %) massique du mélange cristallisé et que les 32 % ( $\pm 5$  %) restants correspondent à la phase cubique  $\gamma$ . La quantité relative des deux phases peut être modifiée par la quantité de précurseurs ajoutés<sup>186</sup>. En effet, des synthèses avec un excès de soufre montrent une augmentation en pourcentage massique de la phase  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  et inversement dans le cas d'un défaut de soufre où la phase  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  est favorisée.

Après 4 h de broyage, il est clairement démontré que les données expérimentales et les affinements sont bien meilleurs lorsque les phases hexagonale et cubique sont incluses (Figure 13 b), comparativement aux affinements avec seulement la phase hexagonale (Figure 13 a). L'orientation préférentielle et l'anisotropie morphologique des nanocristaux peuvent généralement entraîner une modification de l'intensité et de la largeur relatives des pics de diffraction. Cependant, cet effet peut être exclu dans notre cas car la mécanosynthèse entraîne la formation de particules isotropes sans orientation préférentielle comme le montrent les résultats de microscopie électronique à balayage (présenté en II.5.). Kristl et al. ont également utilisé la mécanosynthèse pour synthétiser du  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ <sup>107</sup>. Les conditions de broyage sont différentes de celles de ce travail, puisqu'ils ont utilisé un récipient en acier inoxydable avec un rapport massique billes/poudre de 20/1. Après 2 h de broyage, ils ont obtenu un matériau avec un diagramme DRX similaire à la poudre obtenue dans ce travail après 4 h. Les

conditions utilisées ici sont alors plus douces que celles de Kristl et al. Bien qu'ils identifient leur matériau comme étant la phase  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  monophasé<sup>107</sup>, nos affinements ont prouvé le contraire. Ils obtiennent donc probablement un mélange de polymorphes  $\beta$  et  $\gamma$  comme le montre cette étude.

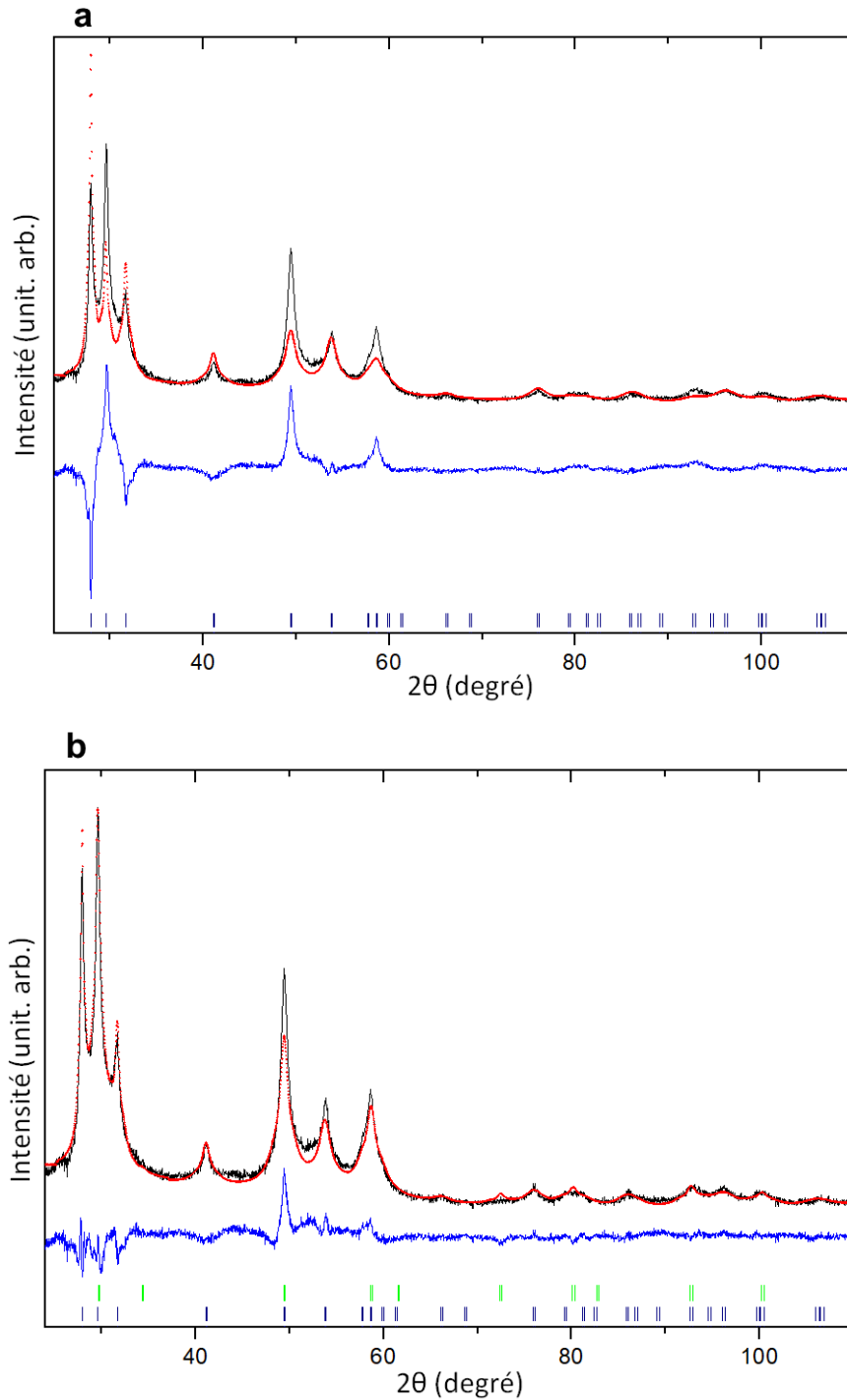


Figure 13 : Affinements Rietveld (points rouges) de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h de mécanosynthèse (ligne noire), en considérant (a) uniquement la phase hexagonale  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 01-084-1441) et (b) la phase hexagonale  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 01-084-1441) et la phase cubique  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 00-043-0916). Les lignes bleues représentent la différence entre les intensités observées et calculées. Les barres vertes et bleues indiquent la position des réflexions de Bragg pour  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  et  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , respectivement.

#### II.4. Analyse structurale en température (TDRX)

Des diffractogrammes en température ont été acquis à partir de la température ambiante jusqu'à 800°C avec un palier de 50°C (vitesse : 5°C/min) sous un flux d'azote. Les acquisitions ont été effectuées dans la gamme 10-90° avec un pas de 0,026 et un temps de comptage total effectif de 40 s/pas en utilisant un Diffractomètre PANalytical Empyréen (Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  radiations,  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.54439 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA, détecteur PIXcel 3D) équipé d'une chambre de température Anton Paar HTK1200.

Ces mesures *in situ* à hautes températures par rayons X ont été effectuées pour étudier la stabilité en température de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obtenu après 4 h de broyage. La Figure 14 montre l'évolution des diagrammes de rayons X acquis à température ambiante, puis tous les 50°C, de 50°C jusqu'à 800°C. Une transition de phase est observée à partir de 450°C, du mélange des deux polymorphes  $\beta$  et  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  vers la phase monoclinique  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (Cc, JCPDS no. 01-076-0752). Ce dernier est stable et cristallise en continu jusqu'à 800°C.

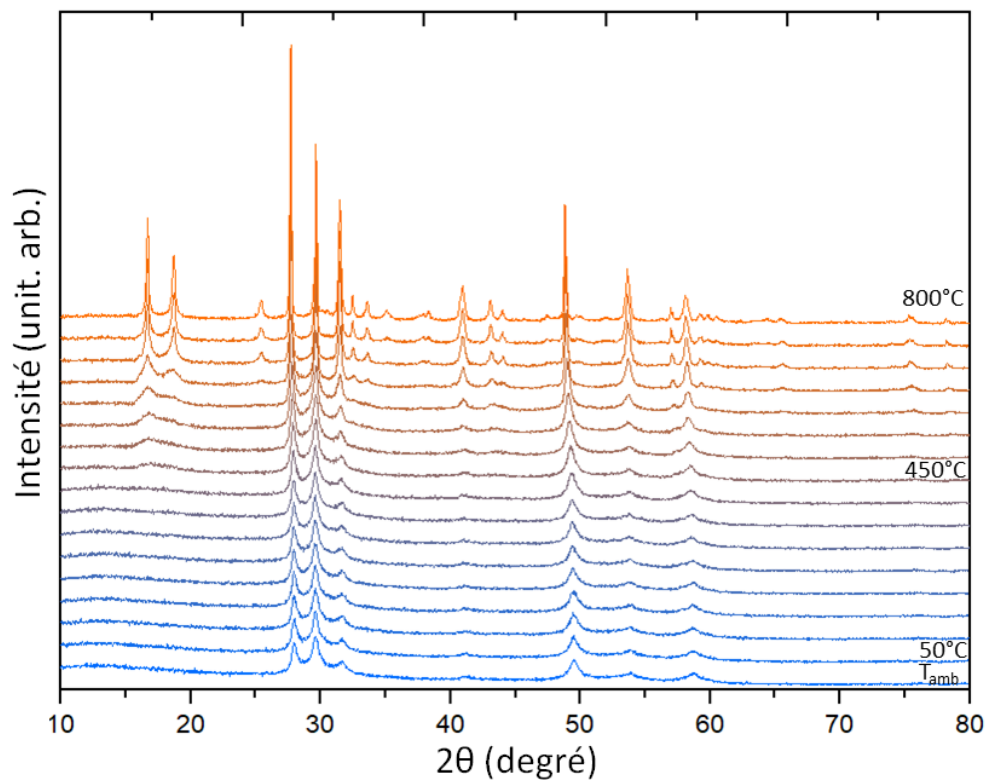


Figure 14 : DRX en température *in situ* d'un échantillon de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obtenu après 4 h de mécanosynthèse, de 50°C à 800°C tous les 50°C.

Une analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec l'appareil Netzsch STA 449 F3 Jupiter a été réalisée, jusqu'à 900°C à 10°C/min sous azote dans un creuset en alumine, sur des poudres de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h de broyage, (Figure 15). Un phénomène exothermique a été détecté autour de 410°C (pic n°1), ce qui coïncide avec la formation de  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  mise en évidence par les données DRX en température. Un second et très léger phénomène exothermique est observé vers 690°C (pic n°2). Il s'agit de l'oxydation partielle de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  en  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .



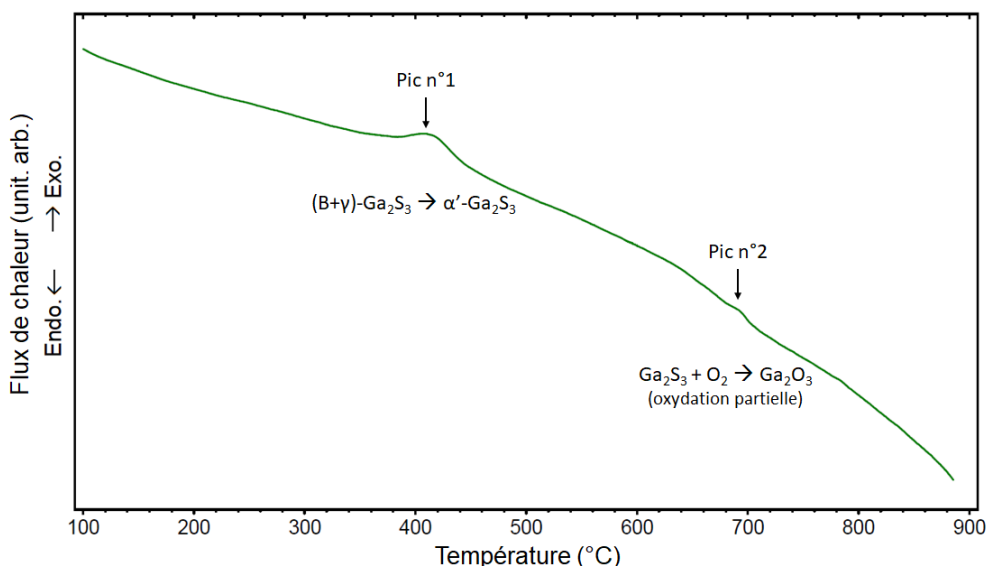


Figure 15 : Analyse thermique (DSC) du  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h de mécanosynthèse.

Aucune prédominance de l'une des deux phases initiales sur l'autre n'est observée avant la transition à la phase  $\alpha'$ . Le diagramme DRX acquis sur la poudre à température ambiante après l'expérience *in situ* montre que seule la phase monoclinique est encore présente (diffractogramme bleu Figure 16), ce qui signifie que la transition de phase observée lors du chauffage est irréversible. Ceci est cohérent avec le fait que  $\beta$  et  $\gamma$  sont des polymorphes métastables de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  est stœchiométrique, ce qui signifie qu'une perte de gallium doit être observée en même temps que la décomposition des phases  $\beta$  et  $\gamma$  sous-stœchiométriques. En effet, la présence de pics supplémentaires attribués à la phase monoclinique de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (JCPDS n° 00-041-1103) montre que l'excès de gallium réagit avec de l'oxygène, provenant probablement d'une contamination à l'air lors de la manipulation de l'échantillon pendant la mise en place de l'expérience ou de l'atmosphère d'azote.

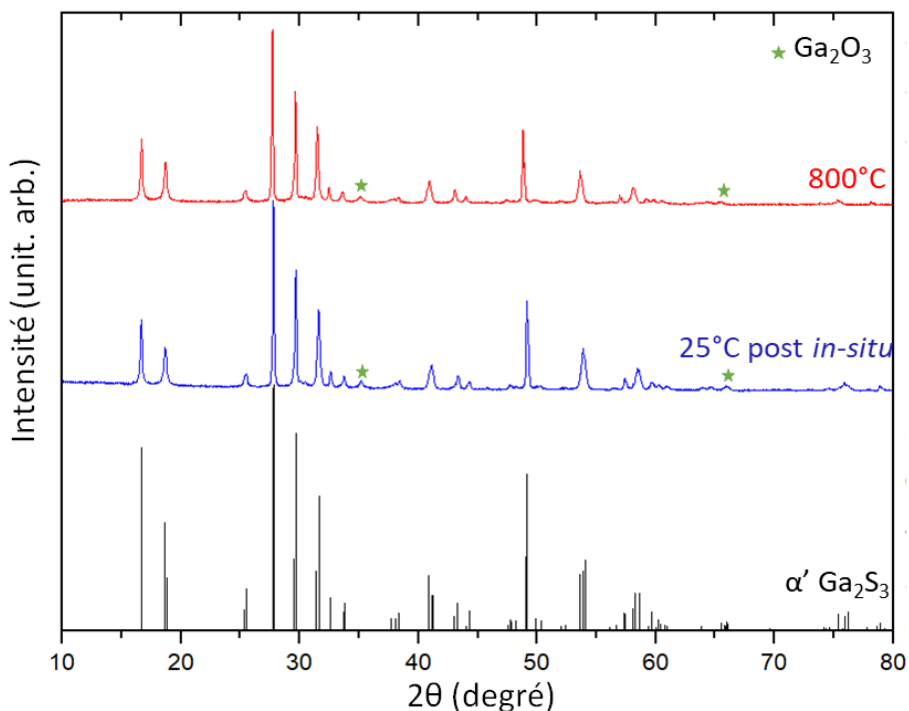


Figure 16 : Comparaison entre les diffractogrammes de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  à  $800^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$  post *in situ* et la phase monoclinique  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (JCPDS no. 01-076-0752).

## II.5. Analyse granulométrique des poudres par diffraction laser et MEB

Des mesures de granulométrie ont été effectuées sur l'analyseur de particules laser FRITSCH, Analysette 22 NanoTec, à l'aide d'une unité de dispersion humide par ultrason et de deux programmes de mesures : « Full range » avec une gamme de 0.01 à 2100  $\mu\text{m}$ , puis « Fine range » avec une gamme de 0.01 à 40  $\mu\text{m}$ . Ces mesures ont été réalisées après chaque différent temps de broyage. Les images MEB ont été obtenues grâce à un microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT 300 en utilisant une tension d'accélération de 15 kV et un grossissement x5000.

Les images MEB montrant la morphologie de la poudre de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h et 10 h de mécanosynthèse sont présentées dans la Figure 17 a. Cette poudre est composée d'agrégats de différentes tailles (échelle micronique), eux-mêmes composés de particules de taille submicronique. Une diminution de la taille moyenne des grains est visible lors de la comparaison des photographies MEB après 4 h et 10 h. Pour quantifier cette observation, la taille médiane des grains (Q50) de la poudre a été mesurée par granulométrie laser après différents temps de broyage. Comme indiqué dans la Figure 17 b, le Q50 diminue de manière non-linéaire en fonction du temps de broyage avec une évolution allant de 420 nm à 42 nm pour 1 h et 10 h, respectivement. Kristl et al.<sup>107</sup> ont également obtenu des agrégats de particules sphériques. Cependant, en utilisant leurs conditions de broyage, 2 h suffisent pour diminuer le diamètre des particules jusqu'à 40 nm. Comme on l'a déjà observé lors de la comparaison des données DRX, les conditions utilisées durant notre étude sont moins énergétiques. Bien qu'aucune nouvelle modification de la structure du  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  soit observée après 4 h de broyage, sur la base des modèles DRX, la granulométrie laser montre clairement qu'il est possible de contrôler et de réduire la taille des particules du composé en prolongeant le temps de broyage. Le contrôle de la taille des grains de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  en tant que précurseur est un paramètre crucial en fonction de la réaction ou de l'application visée.

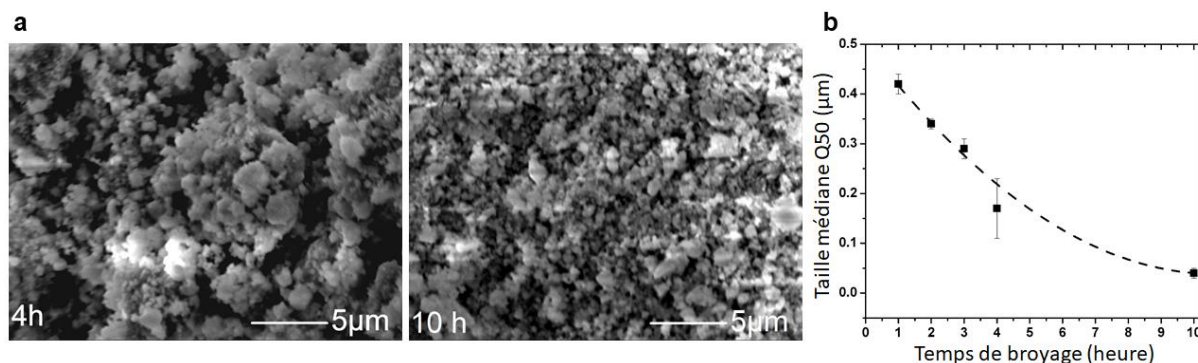


Figure 17 : (a) Image MEB de la poudre de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  après 4 h (gauche) et 10 h (droite) de mécanosynthèse (tension d'accélération : 15 kV, grossissement : x5000). (b) Evolution de la taille médiane Q50 de la poudre de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  en fonction du temps de broyage déterminée par granulométrie laser.

### III. Détermination du domaine vitreux du diagramme pseudo-binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$

L'étude présentée dans cette partie se concentre sur la possibilité d'étendre le domaine vitreux du système  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  en introduisant un maximum possible d'ion  $\text{Na}^+$  par mécanosynthèse. Cette technique est une voie simple et économe en énergie comparée à la technique de fusion-trempe. Elle offre également la possibilité de synthétiser des matériaux sans solvant ni gaz, des phases métastables ou des matériaux qui nécessitent généralement des températures élevées. De plus, des verres de chalcogénures ont déjà été produits à l'aide de cette méthode de synthèse<sup>5,154</sup>. Le principal avantage est une réaction se produisant à température proche de la température ambiante, ce qui est particulièrement intéressant. De plus, la teneur en sodium dans les verres obtenus par la méthode de fusion-trempe est limitée par le problème de la diffusion du sodium dans la silice à haute température. Par conséquent, la mécanosynthèse représente une technique de synthèse adaptée à des compositions à haute teneur en sodium.

#### III.1. Mécanosynthèse couplée à un suivi d'amorphisation par DRX

Les compositions appartenant au pseudo-binaire  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  (avec  $x= 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  et  $90$ ) ont été synthétisées par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire (FRITSCH, Pulverisette 7). 5 g d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{S}$  (Alfa Aesar, pureté 95%) et de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  sont pesés en proportions stœchiométriques. On utilise le  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  précédemment préparé par mécanosynthèse (voir II). Les éléments de départ sont ensuite broyés à la main et le mélange est placé dans un bol en zircone (volume de 45 ml) avec des billes de  $\text{ZrO}_2$  (4 mm de diamètre), en respectant un rapport massique bille/poudre équivalent à 20/1. La mécanosynthèse est effectuée à une vitesse de 600 rpm, jusqu'à l'amorphisation totale. Les bols ont été ouverts toutes les heures pour décoller la poudre de la paroi afin d'obtenir une poudre uniforme.

Des analyses par diffraction de rayons X (DRX) ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons protégés de l'air par une fenêtre de Kapton (polyimide). Elles ont été enregistrées sur la plage  $10\text{-}90^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,0261^\circ$ , avec un temps de comptage total effectif de 40 s/pas et de 400 s/pas pour le produit amorphe, en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  radiations,  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA, détecteur PIXcel 1D). Les logiciels Data collector et HighScore Plus ont été utilisés, respectivement, pour l'enregistrement et l'analyse des modèles.

Le processus d'amorphisation a été étudié en fonction du temps de broyage par des analyses DRX sur poudre toutes les 5 heures de broyage. À titre d'exemple, la Figure 18 présente l'évolution de l'amorphisation de la composition  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ . La présence des précurseurs  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  est détectée jusqu'à 15 h de broyage. Après 20 h de broyage, l'intensité des pics caractéristiques des précurseurs étant très faibles, l'acquisition par DRX a été réalisée avec un temps de comptage plus long afin de détecter d'éventuels résidus cristallins. Ces derniers ne montrant plus de traces de pics résiduels, le composé est alors considéré comme amorphe. Pour les composés  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  avec  $20 \leq x \leq 80$ , l'amorphisation est jugée totale sur la base des DRX au bout, en moyenne, d'une trentaine d'heures de broyage. Le temps de broyage ne montre pas d'évolution particulière en fonction de la quantité de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Cependant, pour les composés avec  $x = 10$  et  $90$ , l'amorphisation par mécanosynthèse n'a pas été possible. En effet, comme le montrent les Figure 19 et 20, le  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et le  $\text{Na}_2\text{S}$  sont toujours détectés comme phases majoritaires, respectivement, pour  $x = 10$  et  $x = 90$ . Plus important encore, aucune évolution du pic résiduel de  $\text{Na}_2\text{S}$  et de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  n'a été observée après avoir

prolongé le temps de broyage, respectivement, de 15h à 20 h et de 25h à 30 h. Ces composés se trouvent donc en dehors de la zone vitreuse accessible par mécanosynthèse.

Dans cette étude, le domaine vitreux du binaire  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  a été étendu à  $20 \leq x \leq 80$ , ce qui signifie que nos conditions expérimentales montrent un réel avantage par rapport au travail de Palazzi, dans lequel un domaine vitreux allant de  $24 \leq x \leq 41$  a été mis en évidence <sup>74</sup>. L'incorporation de deux fois plus de  $\text{Na}^+$  dans la phase amorphe peut s'expliquer par le choix de la technique de synthèse. En effet, Palazzi a utilisé la technique de la fusion-trempe dans une nacelle de carbone vitreux avec  $\text{GaOOH}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme matériaux de départ, sous un flux de  $\text{H}_2\text{S}$  <sup>74</sup>, alors que nous avons utilisé la mécanosynthèse. De plus, par cette voie de synthèse, l'énergie mécanique de l'impact des billes contre la poudre crée une zone locale de fusion-trempe dans laquelle se produisent des vitesses de trempe plus élevées, pouvant être supérieures à  $100 \text{ }^\circ\text{C/s}$  <sup>187</sup>. Ces vitesses sont plus importantes que lorsqu'on utilise un tube scellé de silice, un domaine amorphe étendu peut donc être atteint en utilisant la mécanosynthèse.

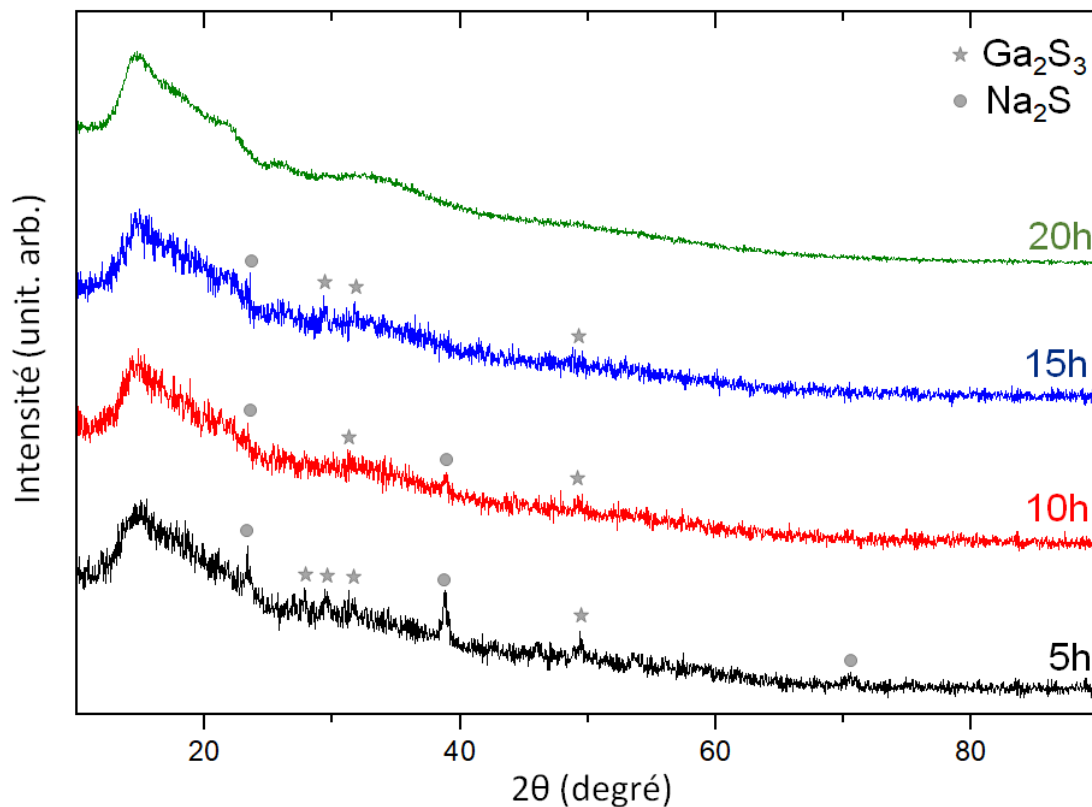


Figure 18 : Diffractogrammes du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  préparé par mécanosynthèse pour différentes durées de broyage.

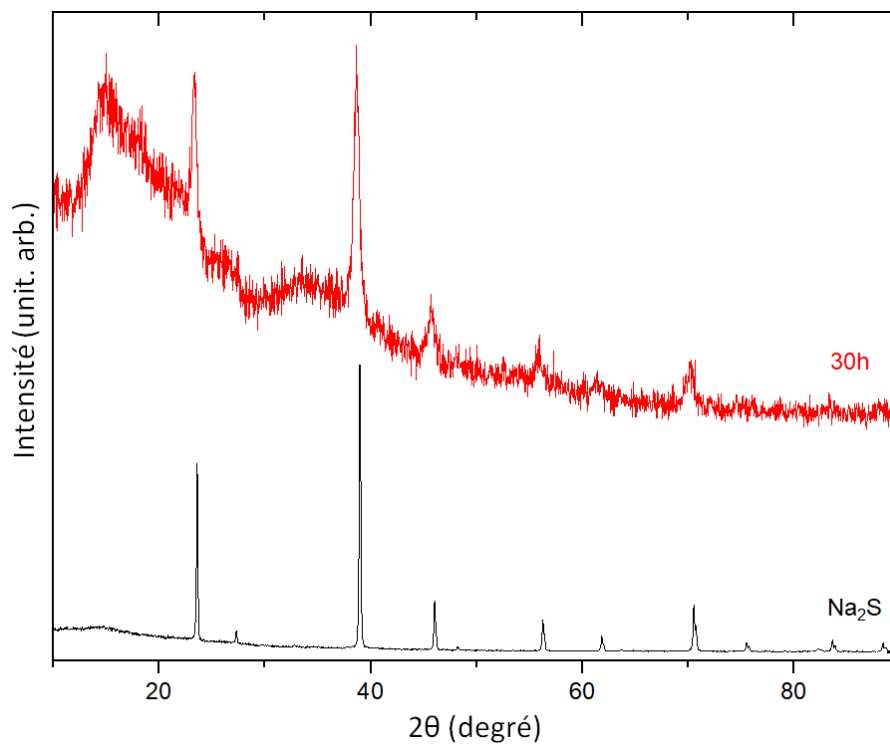


Figure 19 : Diffractogramme du composé  $10[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}90[\text{Na}_2\text{S}]$  préparé par mécanosynthèse après 30 h, comparé au précurseur  $\text{Na}_2\text{S}$ .

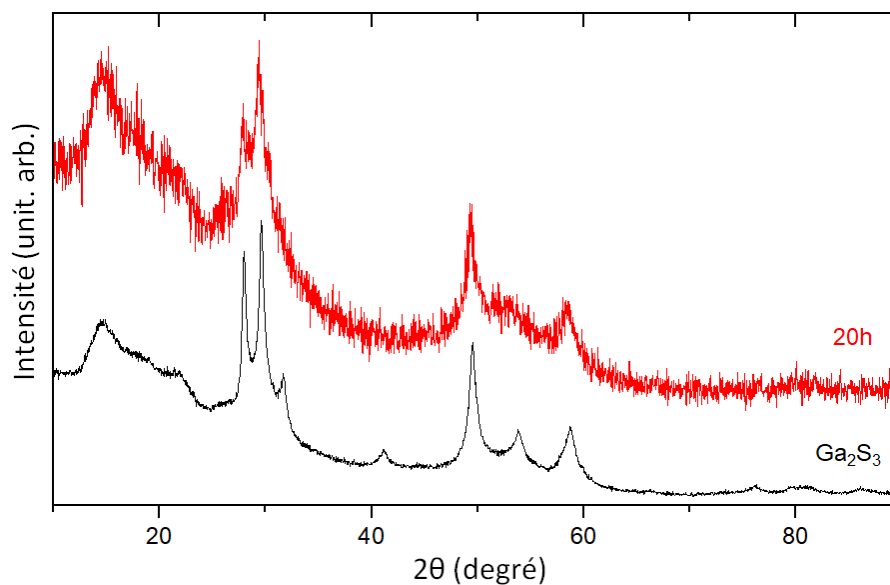


Figure 20 : Diffractogramme du composé  $90[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}10[\text{Na}_2\text{S}]$  préparé par mécanosynthèse après 20 h, comparé au précurseur  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

### III.2. Etude structurale par spectroscopie Raman

L'absence d'ordre à longue distance et de périodicité des matériaux amorphes, rend les mesures structurales ainsi que l'interprétation des résultats complexes. Cependant il demeure un ordre local au sein de ces matériaux. C'est pourquoi des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées pour sonder l'ordre local et l'arrangement des polyèdres entre eux. La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale qui permet l'étude des modes de vibration d'un matériau. Ces derniers correspondent aux transitions d'énergie permises entre différents niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule. L'observation de ces phénomènes se base sur l'interaction entre les photons d'un laser monochromatique et le matériau analysé. Le spectre Raman est ensuite obtenu par la mesure des différences de fréquences entre la radiation incidente et la radiation diffusée par le matériau.

Les mesures ont donc été réalisées sur les compositions du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  dans lequel la matrice vitreuse est majoritairement constituée de gallium et de soufre s'arrangeant principalement en tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ . En considérant un système polyatomique à N atomes, le nombre de degrés de liberté de mouvement est de  $3N$  et de  $3N-6$  (cas d'une molécule non-linéaire) pour le nombre de degrés de liberté de vibration, soit 9 pour le tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ . Sont appelés modes de vibration normaux, les mouvements où tous les atomes de la molécule vibrent à une fréquence identique mais dans des directions ou amplitudes différentes en passant simultanément par leur position d'équilibre. La symétrie des groupes permet de déterminer que dans le cas de tétraèdres  $[\text{XY}_4]$  de symétrie  $T_d$ , seuls 4 modes de vibration normaux, représentés Figure 21, sont actifs en spectroscopie Raman : le mode de vibration fondamentale  $A_1$  ( $\nu_1$ ), qui correspond à l'élongation symétrique du tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ , le mode E ( $\nu_2$ ) qui se réfère à sa déformation symétrique, et les modes  $F_2$  se rapportant à son élongation antisymétrique ( $\nu_3$ ) et à sa déformation antisymétrique ( $\nu_4$ ).

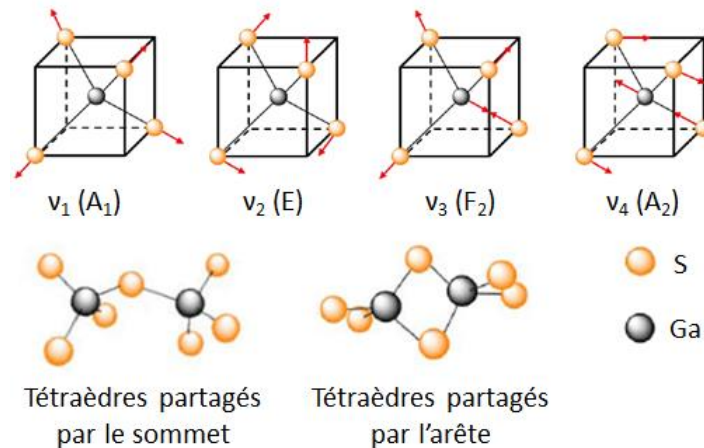


Figure 21 : Modes de vibration actifs en Raman d'un tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$  ainsi que la représentation schématique d'entités structurales <sup>185</sup>.

Le binaire  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  a déjà été étudié en 1990 par Barnier et Palazzi pour des compositions vitreuses  $0,65 \leq n \leq 0,74$ , avec  $n = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Na})$  <sup>188</sup>. Les spectres de diffusion Raman sont reportés Figure 22. Deux types de vibrations apparaissent : les modes de vibrations externes situées à des fréquences inférieures à  $200 \text{ cm}^{-1}$ , avec les bandes aux fréquences inférieures à  $100 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de translation des unités tétraédriques  $[\text{GaS}_4]$ , les bandes situées entre  $100$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  qui se rapportent aux déformations des unités  $[\text{GaS}_4]$  et les modes de vibrations internes situées dans la gamme de fréquence entre  $200$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes situées entre  $264$  et  $273 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration de liaison de deux tétraèdres partageant une arête, c'est-à-dire la vibration des atomes

de soufre entre deux tétraèdres reliés par une arête qui implique un petit déplacement des atomes de gallium (l'entité structurale est représentée Figure 21). Le pic situé à  $320\text{ cm}^{-1}$  se réfère à un mode d'étirement des tétraèdres  $[\text{GaS}_4]$  à arête partagée. Une bande intense est observée à  $340\text{-}344\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au mode d'étirement du tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ . La bande entre  $360$  et  $371\text{ cm}^{-1}$  est reportée comme étant une vibration caractéristique du mode de déformation du tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ . Enfin, la bande entre  $469$  et  $487\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de deux tétraèdres  $[\text{GaS}_4]$  reliés par un atome de soufre commun (l'entité structurale est représentée Figure 21). Barnier et Palazzi concluent qu'au fur et à mesure que la quantité d'atomes de sodium augmente (que le rapport  $n$  diminue), se produit la rupture des ponts soufrés entre deux tétraèdres  $[\text{GaS}_4]$  à arêtes partagées avec l'apparition de tétraèdres  $[\text{GaS}_4]$  à sommets partagés. En conséquence, la structure devient plus ouverte et les ions  $\text{Na}^+$  contribuent à la cohésion du réseau de tétraèdres à sommets partagés.

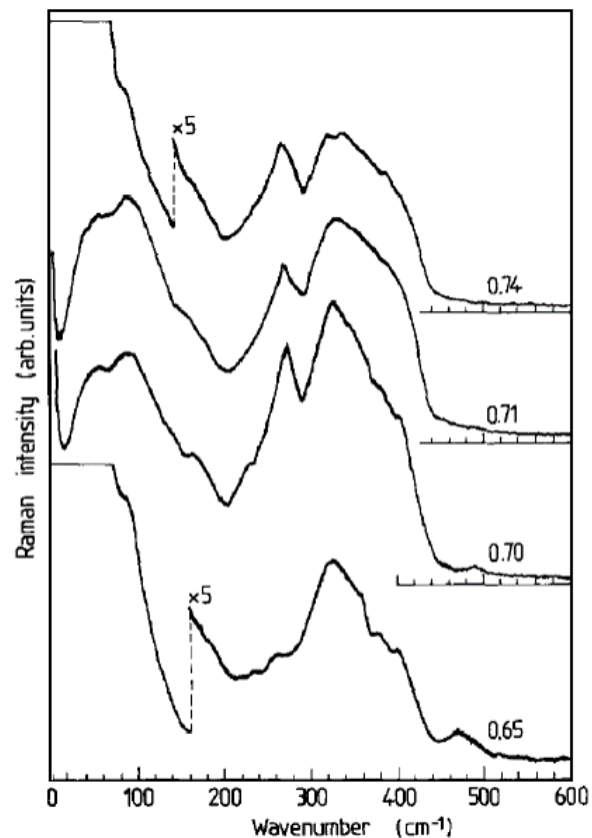


Figure 22 : Spectres de diffusion Raman, enregistrés à température ambiante, des verres de composition  $0.65 \leq n \leq 0.74$  (avec  $n = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Na})$ ) appartenant au binaire  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ . Mesures réalisées par Barnier et al. sur les verres synthétisés par Palazzi <sup>188</sup>.

Connaissant ces résultats, des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur nos composés amorphes de compositions  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  avec  $20 \leq x \leq 80$ , préparés dans des capillaires en boîte à gants et sont reportés Figure 23 et 24. Malheureusement les mesures ont été complexes car les composés cristallisent sous faisceau. En effet, on peut voir deux spectres du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  Figure 23, l'un cristallisé et l'autre amorphe, or les deux mesures ont été réalisées sur le même matériaux qui était amorphe à l'origine. Trois échantillons du composé  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$  ont également été analysés : les deux premiers qui sont amorphes, sont présentés, respectivement, Figure 23 et Figure 24 et le troisième, préalablement cristallisé, est représenté Figure 23. Ces essais ont confirmé que le composé cristallise également sous faisceau. En effet, le spectre du composé

$50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$ , supposé amorphe Figure 24, est identique à celui du composé cristallisé (Figure 23). De plus, on constate que les spectres cristallisés du  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  et du  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$  sont similaires, ce qui laisse penser que ces deux composés cristallisent sous la même phase. La Figure 24 montre bien que la majorité des composés du binaire ont cristallisé sous faisceau et sous la même phase  $\text{GaNaS}_2$  pour les compositions  $30 \leq x \leq 60$ . Les résultats de composés qui n'ont pas cristallisé sous faisceau ont donc été très compliqués à obtenir et d'autres analyses sont en cours.

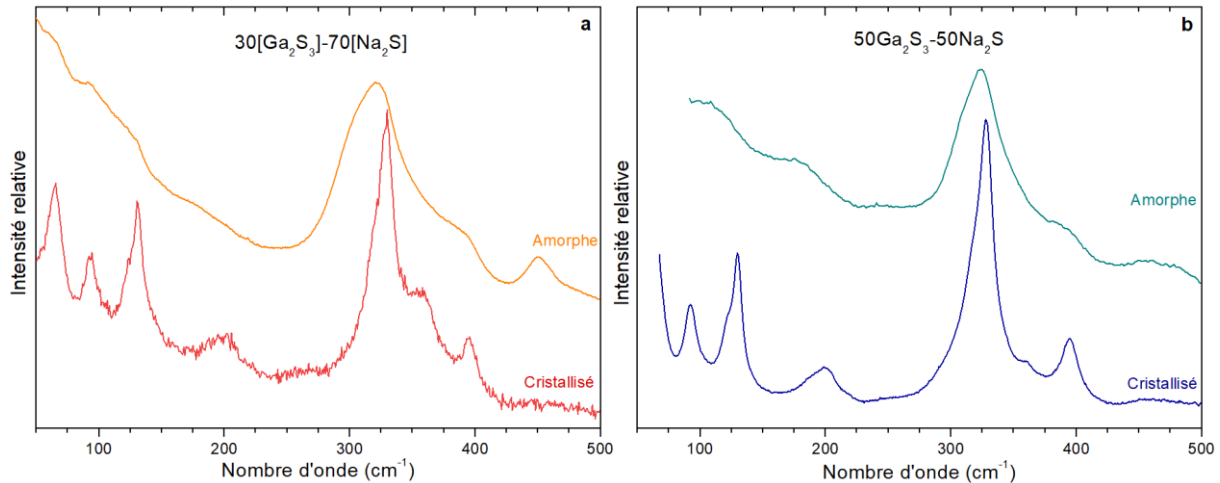


Figure 23 : Spectres de diffusion Raman enregistrés à température ambiante, (a) du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  et (b) du composé  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$ .

Concernant les spectres de diffusion Raman réalisés sur les composés amorphes, on constate que la bande principale à  $320 \text{ cm}^{-1}$  est bien présente, comme pour les travaux de Barnier et Palazzi, traduisant donc un mode d'étirement des tétraèdres  $[\text{GaS}_4]$  partageant une arête. Pour le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  on peut déceler des bandes à basses fréquences dont celle vers  $90 \text{ cm}^{-1}$  assignée au mode de translation  $T'$  de l'unité  $[\text{GaS}_4]$ , celle à  $125 \text{ cm}^{-1}$  est une vibration de déformation du  $[\text{GaS}_4]$  et la bande vers  $171 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation  $\delta$  du tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ . On y observe également la bande située entre  $360$  et  $371 \text{ cm}^{-1}$  affiliée à une vibration caractéristique du mode de déformation du tétraèdre  $[\text{GaS}_4]$ . Les spectres de diffusion Raman des composés amorphes, dont les compositions sont inférieures au  $n = 0,65$ , ne présentent pas la bande entre  $264$  et  $273 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est en adéquation avec la destructuration du réseau due à l'augmentation du taux de sodium dans le composé.



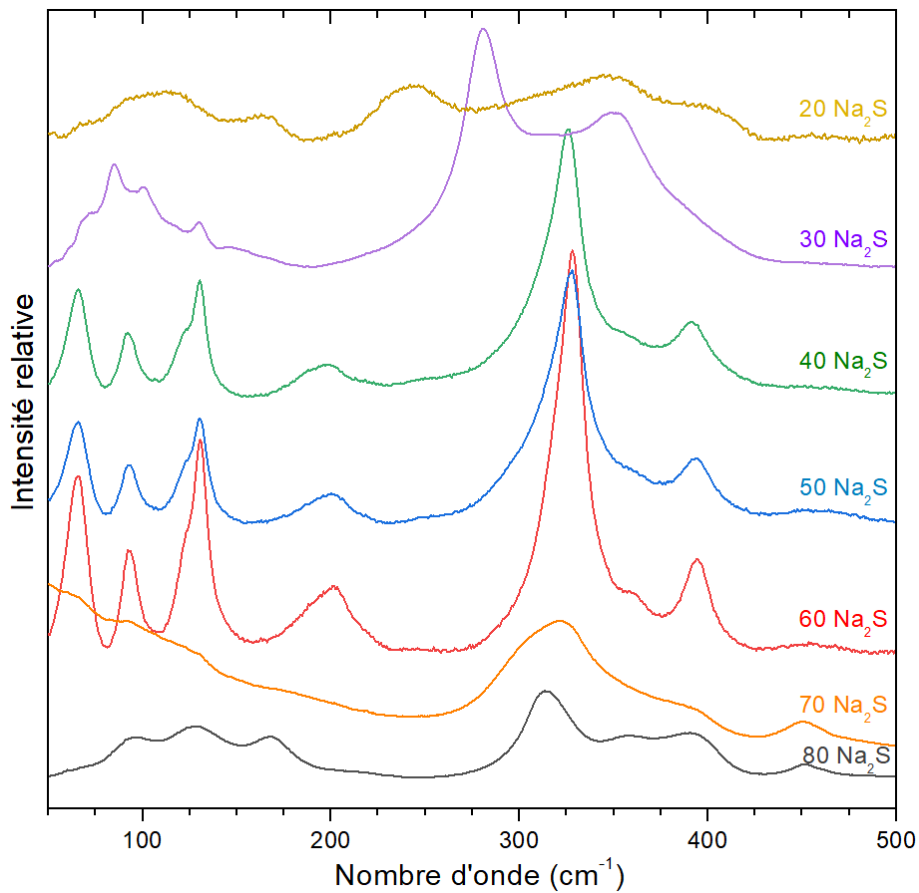


Figure 24 : Spectres de diffusion Raman, enregistrés à température ambiante, des verres de composition  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  avec  $20 \leq x \leq 80$  obtenus par mécanosynthèse.

Des analyses de spectroscopie Raman ont également été réalisées sur le composé  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obtenu par mécanosynthèse. La Figure 25 présente ces résultats avec le spectre  $\beta+\gamma$  représentant le précurseur synthétisé par mécanosynthèse ( $\beta+\gamma$  étant les deux polymorphes présent dans le  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  synthétisé) et le spectre en vert représente la phase  $\alpha'$  obtenu par traitement thermique du mélange  $\beta+\gamma$  (voir II. 2). Si l'on compare avec les Figure 23 et 24, on constate que l'allure des spectres des composés du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  et ceux du  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  sont différentes, ce qui prouve que les deux précurseurs ont bien réagi ensemble pour former une structure locale différente de celle de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . De plus, en comparant le spectre de la phase  $\alpha'$  avec les travaux réalisés sur le  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  par Lacazeau et al. (en insert Figure 25) on constate que les deux spectres montrent une très bonne concordance. Enfin, le spectre du précurseur  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obtenue par mécanosynthèse (mélange des deux polymorphes  $\beta+\gamma$ ), est illustré figure Figure 25. En comparant aux travaux de Lucazeau, on constate que le spectre de notre  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  possède des bandes larges qui regroupent parfois même plusieurs bandes de la phase  $\beta$  étudié par Lucazeau. Ces largeurs de bandes peuvent s'expliquer par une mauvaise cristallisation de notre composé due à la technique de synthèse employée, ainsi qu'à la présence de la phase  $\gamma$ .

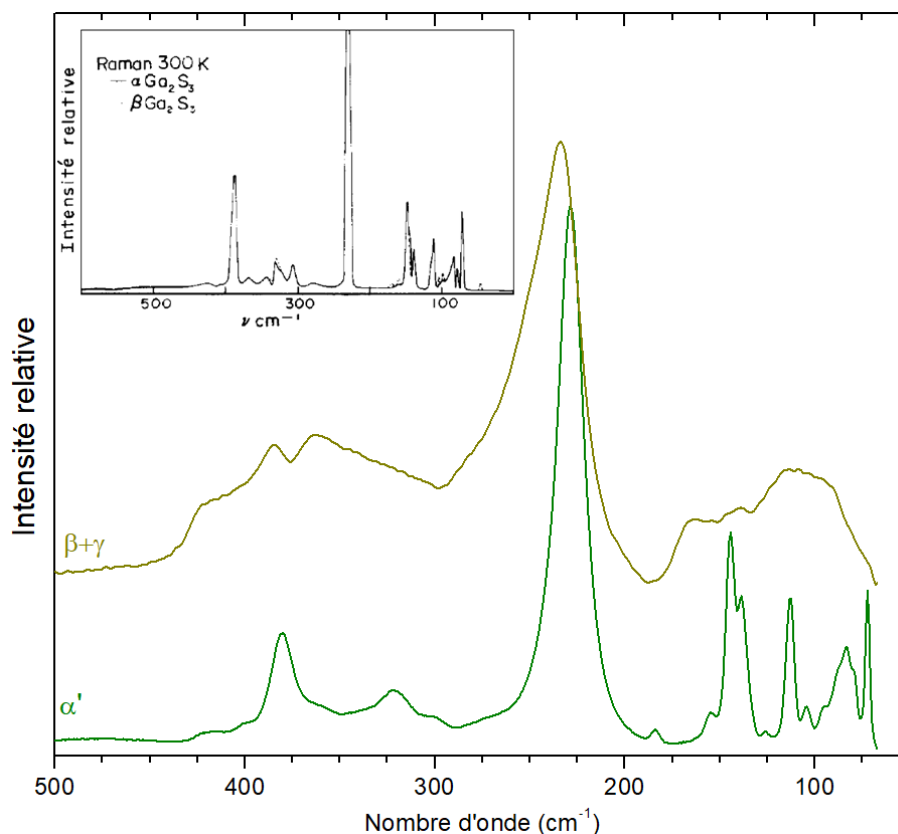


Figure 25 : Spectres de diffusion Raman, enregistrés à température ambiante, du composé  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obtenu par mécanosynthèse (phases  $\beta+\gamma$ ) et de la phase  $\alpha'$  obtenue après recuit du premier composé. En insert, les spectres de diffusion Raman enregistrés par Lucazeau et al. <sup>189</sup>.

### III.3. Analyse thermique (par DSC)

Un calorimètre différentiel à balayage (DSC Q20Thermal Analysis) a été utilisé pour caractériser les propriétés thermiques des matériaux synthétisés. Les mesures ont été effectuées à partir de l'ambiante jusqu'à 550 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère d'azote. Les températures caractéristiques, telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de début de cristallisation ( $T_x$ ), ont été déterminées.

Ces températures caractéristiques des différents composés synthétisés sont résumées dans le Tableau 1. On peut voir que, de manière générale,  $T_g$  diminue avec la quantité de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Cependant, celle-ci chute brusquement pour le composé  $80[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}20[\text{Na}_2\text{S}]$ . Cette tendance n'est pas surprenante, des travaux antérieurs sur les systèmes  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaX}$  (avec  $X = \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ ) <sup>190</sup> ont montré que  $T_g$  diminue avec l'augmentation de la quantité de sodium dans le composé. Ce phénomène s'étend à d'autres alcalins, comme le montrent les études sur le césium <sup>191,192</sup> et le lithium <sup>76</sup>. L'ajout d'alcalin crée une rupture progressive des liaisons Ga-S, ce qui entraîne une diminution de la connectivité du réseau de verre. Nous pouvons noter que le composé  $60[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}40[\text{Na}_2\text{S}]$  présente deux phénomènes de transition vitreuse qui peuvent être dus à une séparation de phase au sein de la matrice vitreuse. En effet, les premières  $T_g$  et  $T_x$  sont proches de celles de la composition  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$ . Aucune tendance claire ne peut être déduite concernant l'évolution de la  $T_x$ , sachant que les différentes durées de broyage peuvent fortement affecter cette température.

Tableau 1 : Caractéristiques des composés amorphes appartenant au système (100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-[Na<sub>2</sub>S] : température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, et température de cristallisation T<sub>x</sub>.

Composé	T <sub>g</sub> (°C) (± 5°C) onset		T <sub>x</sub> (°C) (± 5°C) onset	
20[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-80[Na <sub>2</sub> S]	263		298	
30[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-70[Na <sub>2</sub> S]	290		340	419
40[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-60[Na <sub>2</sub> S]	285		324	
50[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-50[Na <sub>2</sub> S]	304		405	
60[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-40[Na <sub>2</sub> S]	300	356	394	
70[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-30[Na <sub>2</sub> S]	449		533	
80[Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]-20[Na <sub>2</sub> S]	328		437	>500

### III.4. Etat de surface et porosité après pastillage

Les poudres amorphes caractérisées par DRX et DSC, sont mises en forme par pressage uniaxial sous vide (10<sup>-2</sup> Pa) dans une matrice de 10 mm, sous 1,5 T de pression. Les pastilles obtenues sont ensuite polies (en boîte à gants) avec des disques de polissage de carbure de silicium en cylindre d'épaisseur ≈ 1-2 mm et de diamètre 10 mm. Des images MEB ont été réalisées sur des pastilles de compositions suivantes : 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S], 50[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-50[Na<sub>2</sub>S], 80[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-20[Na<sub>2</sub>S], Na<sub>2</sub>S et Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Figure 26). Malgré la même procédure de polissage pour tous les échantillons, les pastilles pressées présentent une augmentation de la rugosité de surface lorsque la teneur en Na<sub>2</sub>S diminue (Figure 26 a, c et e). Les images des sections transversales mettent en évidence que l'échantillon 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] (Figure 26 b) présente une texture uniforme avec des pores et des fissures induites par les contraintes mécaniques exercées pendant la mise en forme, tandis que les échantillons 50[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-50[Na<sub>2</sub>S] (Figure 26 d) et 80[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-20[Na<sub>2</sub>S] (Figure 26 f) présentent des agrégats de particules. Une comparaison entre les micrographies Figure 26 d et f et les micrographies Figure 26 g et h, représentant, respectivement, la section transversale des échantillons Na<sub>2</sub>S et Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, révèle que la forme des agrégats de particules dans les pastilles à haute teneur en Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est similaire à celle du Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Figure 17). Le composé 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] est également différent du Na<sub>2</sub>S pur. Ce dernier ne présente pas de réelle porosité, même si de très fines fissures de contrainte peuvent être observées par endroits lors du pressage uniaxial, mais il présente une rugosité plus élevée que l'échantillon 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S]. De plus, les clichés MEB ont montré que la porosité du composé 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] était hétérogène (Figure 27). Des statistiques, via le logiciel ImageJ, ont été réalisées à partir de plusieurs images MEB pour estimer la porosité de chaque échantillon après mise en forme. Les résultats obtenus montrent une densification moyenne de 90% ± 5%. Cependant des calculs de densités géométriques ont révélés une surévaluation de leur densification par le logiciel ImageJ.

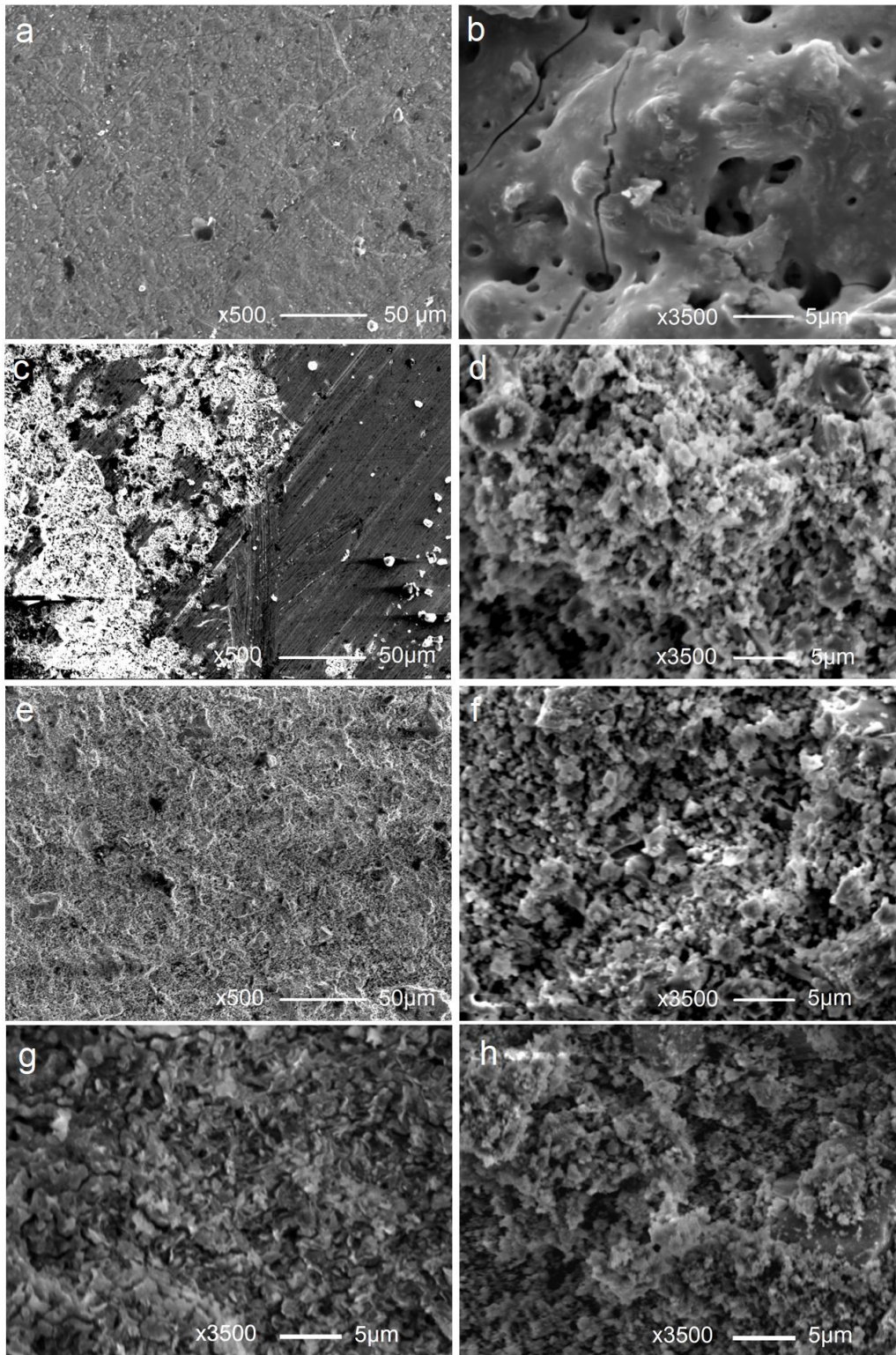


Figure 26 : Photographies MEB du composé  $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}80\text{Na}_2\text{S}$  (a) surface, (b) tranche ;  $50\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}50\text{Na}_2\text{S}$  (c) surface, (d) tranche ;  $80\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{S}$  (e) surface, (f) tranche ; (g) tranche de  $\text{Na}_2\text{S}$  et (h) tranche de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

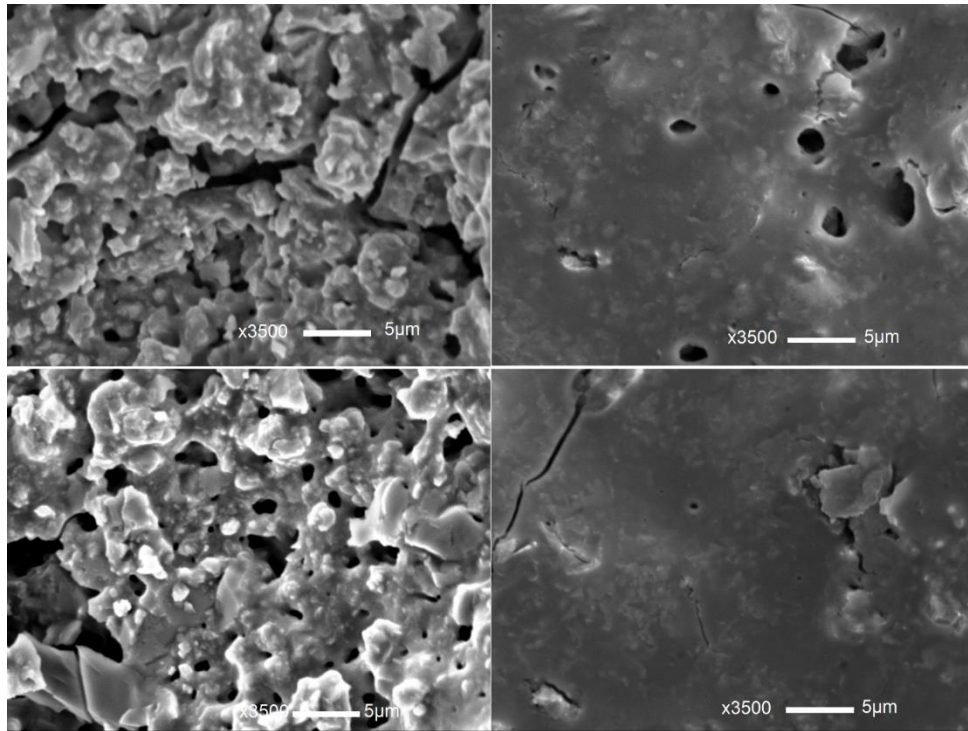


Figure 27 : Photographies MEB de la tranche du composé  $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}80\text{Na}_2\text{S}$  .



## Conclusion

Le précurseur Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a été préparé par mécanosynthèse à partir d'un mélange de gallium et de soufre. Le mécanisme de la réactivité a été étudié et montre qu'après seulement 1 h de broyage, les principales phases identifiées sont les phases monoclinique  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et GaS, qui réagissent ensuite pour former du Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en 4 h (mélange de deux polymorphes  $\beta$  et  $\gamma$ ). Il s'agit donc d'une technique de synthèse rapide, économe en énergie et à basse température comparée au processus de fusion-trempe. Les affinements Rietveld, réalisés à partir des études DRX, montrent que le matériau synthétisé est un mélange de deux phases : une phase  $\beta$  hexagonale (68%  $\pm$  5%) majoritaire et une phase  $\gamma$  cubique (32%  $\pm$  5%). De plus, la quantité relative des deux phases peut être modifiée par la quantité de précurseurs ajoutés<sup>186</sup>. L'analyse DRX en température du composé Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> révèle qu'aucune évolution des deux phases ( $\beta$  et  $\gamma$ ) ne se produit avant une transition de phase vers la phase monoclinique  $\alpha'$  vers 450°C (confirmé par analyse thermique). Ce travail montre que les modifications structurales accessibles par mécanosynthèse peuvent être différentes de celles obtenues par la méthode traditionnelle de fusion-trempe en tube de silice. Enfin, le principal avantage de cette technique de synthèse est la production en peu de temps à faible coût d'une grande quantité de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ce procédé est intéressant pour toutes les applications qui n'ont pas besoin d'un polymorphe spécifique de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> comme précurseur, notamment dans le domaine des batteries.

Dans un second temps, les travaux de recherches se sont portés sur le système pseudo-binaire (100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-x[Na<sub>2</sub>S]. Il a été montré que la région de formation du verre de ce système peut être grandement étendue jusqu'à  $20 \leq x \leq 80$  par mécanosynthèse comparé à la technique de synthèse classique de fusion trempe qui permet d'obtenir un domaine vitreux variant de  $24 \leq x \leq 41$ . En effet, les synthèses par broyage mécanique à haute énergie ont été couplées avec des analyses DRX afin de suivre l'évolution structurale au cours de la mécanosynthèse et ainsi de déterminer quand l'amorphisation totale des composés avait lieu. Une fois ces nouveaux verres synthétisés, des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées afin de mieux connaître l'ordre local des composés. Malheureusement, la majorité de ces derniers cristallisent sous faisceau, rendant impossible l'analyse des composés vitreux. D'autres essais de mesures sont actuellement en cours. Suite à cela, les caractérisations par DSC ont montré une augmentation globale de la T<sub>g</sub> avec le taux de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Enfin, les composés ont été mis en forme par pressage uniaxial sous vide à température ambiante afin d'obtenir des pastilles et des analyses d'état de surface et de porosité ont été menées par imagerie MEB. Ces clichés ont montré que malgré un protocole de polissage similaire pour toutes les pastilles, la rugosité de surface augmentait avec le taux de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

## Bibliographie

1. Livage, J. & Coradin, T. Le verre biologique inspire les chimistes. *Science (80- )*. 30–37 (2008).
2. Douglas, R. W. & Frank, S. *A history of glass smaking*. (1972).
3. Zarzycki, J. *Les verres et l'état vitreux*. (1982).
4. Catauro, M., Bollino, F., Renella, R. A. & Papale, F. Sol-gel synthesis of SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses: Influence of the heat treatment on their bioactivity and biocompatibility. *Ceram. Int.* **41**, 12578–12588 (2015).
5. Sekine, M. *et al.* Appearance of fast ionic conduction in AgI-doped chalcogenide glass powders prepared by mechanical milling. *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 2069–2073 (2007).
6. Piarristeguy, A. A. *et al.* Glass formation in the GeTe<sub>100-x</sub> binary system: Synthesis by twin roller quenching and co-thermal evaporation techniques. *J. Non. Cryst. Solids* **355**, 2088–2091 (2009).
7. Phalippou, J. Verres Aspects théoriques. *Tech. Ing.* (2001).
8. Le Coq, D. *et al.* Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm. *Opt. Mater. (Amst)*. **72**, 809–812 (2017).
9. Zhang, X., Bureau, B., Lucas, P., Boussard-Pledel, C. & Lucas, J. Glasses for Seeing Beyond Visible. *Chem. Eur. J* **14**, 432–442 (2008).
10. Heo, N. G. *Optical characteristics of rare-earth-doped sulphide glasses*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* vol. 14 (1995).
11. Wei, K., Machewirth, D. P., Wenzel, J., Snitzer, E. & Sigel, G. H. Spectroscopy of Dy<sup>3+</sup> in Ge–Ga–S glass and its suitability for 13-μm fiber-optical amplifier applications. *Opt. Lett.* **19**, 904 (1994).
12. Slusher, R. E. *et al.* Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> chalcogenide fibers. *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1146 (2004).
13. Liu, Q. *et al.* Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism. *Opt. Commun.* **198**, 187–192 (2001).
14. Zhang, X. H., Guimond, Y. & Bellec, Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging. in *Journal of Non-Crystalline Solids* vols 326–327 519–523 (North-Holland, 2003).
15. Anne, M.-L. *et al.* Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing. *Sensors* **9**, 7398–7411 (2009).
16. Watts, R. K., de Wit, M. & Holton, W. C. Nonoxide Chalcogenide Glass Films for Integrated Optics. *Appl. Opt.* **13**, 2329 (1974).
17. Keirsse, J. *et al.* IR optical fiber sensor for biomedical applications. in *Vibrational Spectroscopy* vol. 32 23–32 (Elsevier, 2003).
18. Ovshinsky, S. R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450–1453 (1968).
19. Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N. & Takao, M. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J. Appl. Phys.* **69**, 2849–2856 (1991).
20. Lacaíta, A. L. & Wouters, D. J. Phase-change memories. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **205**, 2281–2297 (2008).
21. Kolobov, A. V. & Tominaga, J. Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage. in *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* vol. 14 677–680 (Springer, 2003).
22. Wuttig, M. & Yamada, N. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nat. Mater.* **6**, 824–832 (2007).
23. Godart, C. *Matériaux à effets thermoélectriques*.
24. Pereira Goncalves, A., Branco Lopes, E., Rouleau, O. & Godart, C. Conducting glasses as new potential thermoelectric materials: The Cu-Ge-Te case. *J. Mater. Chem.* **20**, 1516–1521 (2010).
25. Vaney, J. B. *et al.* A comprehensive study of the crystallization of Cu-As-Te glasses: Microstructure and thermoelectric properties. *J. Mater. Chem. A* **1**, 8190–8200 (2013).
26. Vaney, J. B. *et al.* Thermal stability and thermoelectric properties of Cu<sub>x</sub>As<sub>40-x</sub>Te<sub>60-y</sub>Se<sub>y</sub> semiconducting glasses. *J. Solid State Chem.* **203**, 212–217 (2013).
27. Srinivasan, B. *et al.* Thermoelectric Properties of Highly-Crystallized Ge-Te-Se Glasses Doped with Cu/Bi. *Materials (Basel)*. **10**, 328 (2017).

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

28. Schultz, O., Glunz, S. W. & Willeke, G. P. SHORT COMMUNICATION: ACCELERATED PUBLICATION: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12**, 553–558 (2004).
29. Gupta, A., Parikh, V. & Compaan, A. D. High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2263–2271 (2006).
30. Reinhard, P., Buecheler, S. & Tiwari, A. N. Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119**, 287–290 (2013).
31. Kang, S., Sharma, R., Sim, J. K. & Lee, C. R. Band gap engineering of tandem structured CIGS compound absorption layer fabricated by sputtering and selenization. *J. Alloys Compd.* **563**, 207–215 (2013).
32. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 55). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **28**, 3–15 (2020).
33. Jiang, M. & Y, X. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects. in *Solar Cells - Research and Application Perspectives* (InTech, 2013). doi:10.5772/50702.
34. Liu, W. S., Chen, S. Y., Huang, C. S., Lee, M. Y. & Kuo, H. C. Investigation of Zn/Sn ratio for improving the material quality of CZTS thin films with the reduction of Cu<sub>2</sub>-xS secondary phase. *J. Alloys Compd.* **853**, 157237 (2021).
35. Fousereau, E. WARBURG. — Ueber die Elektrolyse des festen Glases (Sur l'électrolyse du verre solide); Berichte über die Verhandlungen der natur forschenden Gesellschaft zu Freiburg, i. B., VIII, 2. *J. Phys. Théorique Appliquée* **3**, 452–454 (1884).
36. Kune, D. Silver ion conducting electrolyte with glass-like structure. in *Fast Ion Transport in Solid-State Batteries and Devices* (ed. Gool, W. Van) 405–408 (1973).
37. B. Barrau, A. Kone, M. Ribes, J.-L. Souquet, M. M. Synthèse et étude de la conductivité électrique des verres appartenant au système monosulfure de sodium-disulfure de germanium. *Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci. Série C, Sci. Chim.* (1978).
38. Mercier, R., Malugani, J. P., Fahys, B. & Robert, G. Superionic conduction in Li<sub>2</sub>S - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> - LiI - glasses. *Solid State Ionics* **5**, 663–666 (1981).
39. Menetrier, M., Levasseur, V., Delmas, C., Audebert, J. F. & Hagenmuller, P. New secondary batteries for room temperature applications using a vitreous electrolyte. *Solid State Ionics* **14**, 257–261 (1984).
40. Ribes, M., Barrau, B. & Souquet, J. L. Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in Na<sub>2</sub>SXS<sub>2</sub> (XS; Ge), Na<sub>2</sub>SP<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and Li<sub>2</sub>SGeS<sub>2</sub> systems. *J. Non. Cryst. Solids* **38–39**, 271–276 (1980).
41. Pradel, A. & Ribes, M. Electrical properties of lithium conductive silicon sulfide glasses prepared by twin roller quenching. *Solid State Ionics* **18–19**, 351–355 (1986).
42. Kennedy, J. H. & Zhang, Z. Improved stability for the SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glass system. *Solid State Ionics* **28–30**, 726–728 (1988).
43. Kennedy, J. H. & Yang, Y. Glass-forming region and structure in SiS<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>SLiX (X = Br, I). *J. Solid State Chem.* **69**, 252–257 (1987).
44. Zhang, Z. & Kennedy, J. H. Synthesis and characterization of the B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>S, the P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>S and the B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>S glass systems. *Solid State Ionics* **38**, 217–224 (1990).
45. Kondo, S., Takada, K. & Yamamura, Y. New lithium ion conductors based on Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> system. *Solid State Ionics* **53–56**, 1183–1186 (1992).
46. Aotani, N., Iwamoto, K., Takada, K. & Kondo, S. Synthesis and electrochemical properties of lithium ion conductive glass, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>SSiS<sub>2</sub>. *Solid State Ionics* **68**, 35–39 (1994).
47. Minami, T. Recent progress in superionic conducting glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **95–96**, 107–118 (1987).
48. Angell, C. A. Fast ion motion in glassy and amorphous materials. *Solid State Ionics* **9–10**, 3–16 (1983).
49. MINAMI, T., NAMBU, H. & TANAKA, M. Formation of Glasses with High Ionic Conductivity in the System AgI-Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 283–284 (1977).
50. Tanaka, K., Miyamoto, Y., Itoh, M. & Bychkov, E. Ionic Conduction in Glasses. *Phys. status solidi* **173**, 317–322 (1999).
51. Pradel, A. & Ribes, M. Ion transport in superionic conducting glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **172–174**, 1315–1323 (1994).
52. Viallet, V., Seznec, V., Hayashi, A., Tatsumisago, M. & Pradel, A. Glasses and Glass-Ceramics for Solid-State Battery Applications. in *Springer Handbooks* 1697–1754 (Springer, 2019). doi:10.1007/978-3-319-93728-1\_50.
53. Tatsumisago, M., Nagao, M. & Hayashi, A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial



## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

- modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Asian Ceram. Soc.* **1**, 17–25 (2013).
54. Robertson, A. D., West, A. R. & Ritchie, A. G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications. *Solid State Ionics* vol. 104 1–11 (1997).
  55. Fu, J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Solid State Ionics* **96**, 195–200 (1997).
  56. Fu, J. Fast Li<sup>+</sup> ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Solid State Ionics* **104**, 191–194 (1997).
  57. Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y. & Irie, M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics* **130**, 97–104 (2000).
  58. Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K. & Tatsumisago, M. High lithium ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. *Solid State Ionics* **177**, 2721–2725 (2006).
  59. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
  60. Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A. & Tatsumisago, M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat. Commun.* **3**, 1–5 (2012).
  61. Souquet, J. L., Robinel, E., Barrau, B. & Ribes, M. Glass formation and ionic conduction in the M<sub>2</sub>SGeS<sub>2</sub> (M = Li, Na, Ag) systems. *Solid State Ionics* **3–4**, 317–321 (1981).
  62. Yao, W., Berg, K. & Martin, S. Structure and properties of glasses in the M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub>S + (0.1Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 0.9GeS<sub>2</sub>), M = Li, Na, K and Cs, system. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 2045–2053 (2008).
  63. Chu, I. H. *et al.* Room-Temperature All-solid-state Rechargeable Sodium-ion Batteries with a Cl-doped Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> Superionic Conductor. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
  64. Zhang, Z. *et al.* Na<sub>11</sub>Sn<sub>2</sub>PS<sub>12</sub>: A new solid state sodium superionic conductor. *Energy Environ. Sci.* **11**, 87–93 (2018).
  65. Hayashi, A., Noi, K., Tanibata, N., Nagao, M. & Tatsumisago, M. High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *J. Power Sources* **258**, 420–423 (2014).
  66. Jansen, M. & Henseler, U. Synthesis, structure determination, and ionic conductivity of sodium tetrathiosphosphate. *J. Solid State Chem.* **99**, 110–119 (1992).
  67. Wang, Y. *et al.* Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery-A short review. *Elements* vol. 1 91–100 (2021).
  68. Chu, I. H. *et al.* Room-Temperature All-solid-state Rechargeable Sodium-ion Batteries with a Cl-doped Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> Superionic Conductor. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
  69. Yang, Q. *et al.* Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries. *Chemical Society Reviews* vol. 47 2020–2064 (2018).
  70. Hooper, A. A study of the electrical properties of single-crystal and polycrystalline β-alumina using complex plane analysis. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **10**, 1487–1496 (1977).
  71. Ma, Q. *et al.* Scandium-substituted Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) prepared by a solution-assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors. *Chem. Mater.* **28**, 4821–4828 (2016).
  72. Fan, B. *et al.* Pressure dependence of interfacial resistance in pellets made from GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glass powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 1122–1127 (2019).
  73. Sakuda, A., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery. *Sci. Rep.* **3**, (2013).
  74. M. Palazzi. Etude du système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S. Mise en évidence d'une zone formatrice de verre. *C.R. Acad. Sc. Paris* **299**, (1984).
  75. Wang, K. *et al.* A novel carbon-coated Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> anode material derived from post-synthesis modified MOF for high performance lithium ion and sodium ion batteries. *Electrochim. Acta* **322**, (2019).
  76. Cozic, S., Bréhault, A., Le Coq, D. & Usuki, T. GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-LiCl Glass System: Electrical Conductivity and Structural Considerations. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **7**, 513–523 (2016).
  77. Paraskiva, A., Bokova, M. & Bychkov, E. Na<sup>+</sup> ion conducting glasses in the NaCl-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> system: A critical percolation regime. *Solid State Ionics* **299**, 2–7 (2017).
  78. Senoh, H. *et al.* Gallium (III) sulfide as an active material in lithium secondary batteries. *J. Power Sources* **196**, 5631–5636 (2011).

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

79. Wang, P. *et al.* Exploring the sodium ion storage mechanism of gallium sulfide (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>): A combined experimental and theoretical approach. *Nanoscale* **11**, 3261–3267 (2019).
80. Hu, Z. M., Fei, G. T. & Zhang, L. De. Synthesis and tunable emission of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots. *Mater. Lett.* **239**, 17–20 (2019).
81. Seznec, V. *et al.* Preparation and luminescence of new Nd<sup>3+</sup> doped chloro-sulphide glass-ceramics. *Opt. Mater. (Amst)*. **29**, 371–376 (2006).
82. Lin, C. *et al.* Enhanced up-conversion luminescence in Er<sup>3+</sup>-doped 25 GeS<sub>2</sub>-35Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-40 CsCl chalcogenide glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 816–819 (2013).
83. De Araujo, M. T., Medeiros Neto, J. A., Sombra, A. S. B., Oliveira, A. S. & Gouveia-Neto, A. S. Multiwavelength frequency-doubling in bulk gallium - Lanthanum - Sulphide glasses for optical fiber amplifiers at 1.3 μm. *Opt. Mater. (Amst)*. **7**, 1–7 (1997).
84. Kityk, I. V. *et al.* NIR and visible luminescence features of erbium doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **498**, 380–385 (2018).
85. Tsisar, O. V. *et al.* Ti<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> glasses for optically operated laser third harmonic generation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 19003–19009 (2017).
86. Ebothe, J., Plucinski, K. J. & Imiolek, W. GeSe<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbI<sub>2</sub> glass alloys like second-order non-linear optical materials. *J. Alloys Compd.* **456**, 27–29 (2008).
87. Masselin, P. *et al.* CsCl effect on the optical properties of the 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> base glass. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **106**, 697–702 (2012).
88. Lin, C. *et al.* Second-order optical nonlinearity and ionic conductivity of nanocrystalline GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-LiI glass-ceramics with improved thermo-mechanical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3780–3787 (2010).
89. Qasrawi, A. F. & Omareya, O. A. Characterization of the Al/Ge/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Al hybrid tunneling barriers designed for Gigahertz/Terahertz applications. *Thin Solid Films* **660**, 276–281 (2018).
90. Al Garni, S. E. & Qasrawi, A. F. TUNABLE Au/Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Yb VARACTOR DIODES DESIGNED FOR HIGH FREQUENCY APPLICATIONS. *Chalcogenide Letters* vol. 14 (2017).
91. Zhou, N. *et al.* Nonlayered Two-Dimensional Defective Semiconductor-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> toward Broadband Photodetection. *ACS Nano* **13**, 6297–6307 (2019).
92. Alsaif, M. M. Y. A. *et al.* Atomically Thin Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> from Skin of Liquid Metals for Electrical, Optical, and Sensing Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 4665–4672 (2019).
93. Wei, Y. *et al.* Fabrication of in-situ Ti-doped CuGa<sub>2</sub>S<sub>2</sub> thin films for intermediate band solar cell applications by sputtering with CuGa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:Ti targets. *Vacuum* **169**, (2019).
94. Hu, L. & Wei, D. Janus Group-III Chalcogenide Monolayers and Derivative Type-II Heterojunctions as Water-Splitting Photocatalysts with Strong Visible-Light Absorbance. *J. Phys. Chem. C* **122**, 27795–27802 (2018).
95. Guymont, M., Tomas, A., Pardo, M. P. & Guittard, M. Electron microscope study of γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Phys. status solidi* **113**, K5–K7 (1989).
96. Tomas, A., Guymont, M., Pardo, M. P., Guittard, M. & Flahaut, J. X-ray diffraction and electron microscopy studies of α- and β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Phys. status solidi* **107**, 775–784 (1988).
97. A. Neuhaus, M. K. Studies on the binary system zinc sulfide-gallium sesquisulfide at pressures up to 150 kbars and temperature T = 800°. *Neues Jahrb. Miner.* **141**, 186–200 (1981).
98. Tomas, A., Pardo, M. P., Guittard, M., Guymont, M. & Famery, R. Determination des structures des formes α et β de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> structural determination of α and β Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.* **22**, 1549–1554 (1987).
99. Collin, G., Flahaut, J., Guittard, M. & Loireau-Lozach, A. M. Preparation et structure de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>α type wurtzite lacunaire. *Mater. Res. Bull.* **11**, 285–292 (1976).
100. Pardo, M. P., Guittard, M., Chilouet, A. & Tomas, A. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides. *J. Solid State Chem.* **102**, 423–433 (1993).
101. Pardo, M. P., Tomas, A. & Guittard, M. Polymorphisme de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et diagramme de phase GaS polymorphism of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and phase diagram of GaS. *Mater. Res. Bull.* **22**, 1677–1684 (1987).
102. Hahn, H. & Frank, G. Zur Struktur des Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* **278**, 333–339 (1955).
103. Hahn, H. & Klingler, W. Über die Kristallstrukturen von Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **259**, 135–142 (1949).

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

104. Brukl, Y. A. & Ortner, G. *Die Sulfide des Galliums*.
105. Ahamad, T. & Alshehri, S. M. Green Synthesis and Characterization of Gallium(III) Sulphide ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Nanoparticles at Room Temperature. *Nano Hybrids* **6**, 37–46 (2014).
106. Alderhami, S. A. *et al.* Accessing  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> by solventless thermolysis of gallium xanthates: A low-temperature limit for crystalline products. *Dalt. Trans.* **48**, 15605–15612 (2019).
107. Kristl, M., Gyergyek, S., Srt, N. & Ban, I. Mechanochemical Route for the Preparation of Nanosized Aluminum and Gallium Sulfide and Selenide. *Mater. Manuf. Process.* **31**, 1608–1612 (2016).
108. Baláž, P. *et al.* Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7571–7637 (2013).
109. Baláž, M., Baláž, P., Sayagués, M. J. & Zorkovská, A. Bio-inspired mechanochemical synthesis of semiconductor nanomaterial using eggshell membrane. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 1899–1903 (2013).
110. Wang, J., Zhang, Q. & Saito, F. Improvement in the floatability of CuO by dry grinding with sulphur. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **302**, 494–497 (2007).
111. Yuan, W., Li, J., Zhang, Q. & Saito, F. Mechanochemical sulfidization of lead oxides by grinding with sulfur. *Powder Technol.* **230**, 63–66 (2012).
112. Boldyreva, E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7719 (2013).
113. Baláž, P., Baláž, M., Achimovičová, M., Bujňáková, Z. & Dutková, E. Chalcogenide mechanochemistry in materials science: insight into synthesis and applications (a review). *J. Mater. Sci.* **52**, 11851–11890 (2017).
114. Baláž, M. *et al.* Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. *RSC Adv.* **6**, 87836–87842 (2016).
115. M Carey Lea. Researches on the latent image. *Br. J. Photogr.* **13**, 84 (1866).
116. Takacs, L. M. Carey Lea, the first mechanochemist. in *Journal of Materials Science* vol. 39 4987–4993 (Springer, 2004).
117. Takacs, L. Quicksilver from cinnabar the first documented mechanochemical reaction? *JOM* **52**, 12–13 (2000).
118. Faraday, M. Extracts, a method of preparing, by evaporation in vacuo, on the decomposition of chloride of silver by hydrogen and by zinc. *QJ Sci. Lit. Arts* **8**, 374 (1820).
119. Takacs, L. The mechanochemical reduction of AgCl with metals : RRRRevisiting an experiment of M. Faraday. *J. Therm. Anal. Calorim.* **90**, 81–84 (2007).
120. Ostwald, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie.* (1891).
121. Heinicke, G. *et al.* *Tribochemistry. Crystal Research and Technology* vol. 19 (Wiley, 1984).
122. Horie, K. *et al.* Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials: (IUPAC Recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry* vol. 76 889–906 (2004).
123. Naini, V., Byron, P. R. & Phillips, E. M. Physicochemical stability of crystalline sugars and their spray-dried forms: Dependence upon relative humidity and suitability for use in powder inhalers. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **24**, 895–909 (1998).
124. MERCHANT, M. E. The Friction and Lubrication of Solids. F. P. Bowden and D. Tabor. New York: Oxford Univ. Press, 1950. 337 pp. \$7.00. *Science (80-. )*. **113**, 443–444 (1951).
125. Jost, W. Fast Reactions in Solids, vonF. P. Bowden undA. D. Yoffe. Butterworths Scientific Publications, London 1958. 1. Aufl., IX, 164 S., 82 Abb., 32 Tab., £ 2.0.0. geb. *Angew. Chemie* **71**, 752–752 (1959).
126. Witkin, D. B. & Lavernia, E. J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. *Progress in Materials Science* vol. 51 1–60 (2006).
127. Ma, E. Alloys created between immiscible elements. *Progress in Materials Science* vol. 50 413–509 (2005).
128. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* vol. 46 1–184 (2001).
129. Janot, R. & Guérard, D. Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. *Progress in Materials Science* vol. 50 1–92 (2005).
130. Wolski, K. *et al.* Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* **207**, 97–104 (1996).
131. De Lima, J. C., Grandi, T. A. & De Biasi, R. S. Influence of aging on the thermal and structural properties of

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

- amorphous selenium prepared by ball milling. *J. Non. Cryst. Solids* **286**, 93–98 (2001).
132. Chen, Y., Bibole, M., Le Hazif, R. & Martin, G. Ball-milling-induced amorphization in NixZry compounds: A parametric study. *Phys. Rev. B* **48**, 14–21 (1993).
  133. Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G. & Scarbrough, J. O. Preparation of]] amorphous" Ni60Nb40 by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017–1019 (1983).
  134. Hannora, A. E. Synthesis of lead-borate glasses using high energy ball milling (attritor). *J. Non. Cryst. Solids* **429**, 1–4 (2015).
  135. Bhatt, J. & Murty, B. S. On the conditions for the synthesis of bulk metallic glasses by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* **459**, 135–141 (2008).
  136. Benjamin, J. S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metall. Trans.* **1**, 2943–2951 (1970).
  137. Benjamin, J. S. & Bomford, M. J. DISPERSION STRENGTHENED ALUMINUM MADE BY MECHANICAL ALLOYING. *Met. Trans A* **8 A**, 1302–1305 (1977).
  138. Shaw, B. A., Davis, G. D., Fritz, T. L., Rees, B. J. & Moshier, W. C. The Influence of Tungsten Alloying Additions on the Passivity of Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3288–3295 (1991).
  139. Pochet, P., Tominez, E., Chaffron, L. & Martin, G. Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling. *Phys. Rev. B* **52**, 4006–4016 (1995).
  140. Campos, C. E. M. *et al.* Pressure-induced phase transition of nanocrystalline ZnSe. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 5187–5200 (2005).
  141. Grandi, T. A., De Lima, J. C., Campos, C. E. M., Machado, K. D. & Fraga, G. L. F. Study of amorphous Co56Nb22Sn22 alloy prepared by mechanical alloying. *J. Non. Cryst. Solids* **347**, 262–267 (2004).
  142. Amorín, H., Ricote, J., Holc, J., Kosec, M. & Alguero, M. Homogeneous templated grain growth of 0.65Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.35PbTiO3 from nanocrystalline powders obtained by mechanochemical activation. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2755–2763 (2008).
  143. Dutková, E. *et al.* Mechanochemically synthesized nanocrystalline Sb2S3 particles. in *Proceedings of the 8th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, INCOME 2014* 943–946 (Polish Academy of Sciences, 2014). doi:10.12693/APhysPolA.126.943.
  144. Siebentritt, S. & Schorr, S. Kesterites-a challenging material for solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **20**, 512–519 (2012).
  145. Wanetig, P. *Textilforschung.* **4**, 1922 (1922).
  146. Baramboim, N. K. *Mechanochemistry of Macromolecular Substances.* (1970).
  147. DESPREZ, S. & DESCAMPS, M. Transformation de phases induites par broyage dans un composé moléculaire : l'indométhacine. (2004).
  148. Papon P., Leblond J., M. P. H. E. *Physique des transitions de phases : Concepts et applications.* (2002).
  149. Sagel, A., Wunderlich, R. K. & Fecht, H. J. Glass formation in a Zr-Al-Ni-Cu-Co alloy by ball milling of an intermetallic phase mixture. *Mater. Lett.* **33**, 123–127 (1997).
  150. Willart, J. F., Dudognon, E., Descamps, N., Larsson, T. & Descamps, M. Lactose-based molecular alloys obtained by solid state vitrification. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 4475–4479 (2006).
  151. Campos, C. E. M., De Lima, J. C., Grandi, T. A., Machado, K. D. & Pizani, P. S. GaSe formation by mechanical alloying Ga50Se50 mixture. *Solid State Commun.* **126**, 611–615 (2003).
  152. Souza, S. M., Campos, C. E. M., de Lima, J. C., Grandi, T. A. & Pizani, P. S. Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed Ga40Se60 mixture. *Solid State Commun.* **139**, 70–75 (2006).
  153. Shirakawa, Y., Matsuda, T., Tani, Y., Shimosaka, A. & Hidaka, J. Amorphization of Ge-GeSe mixtures in mechanical alloying process. in *Journal of Non-Crystalline Solids* vols 293–295 764–768 (North-Holland, 2001).
  154. Tatsumisago, M. & Hayashi, A. Chalcogenide glasses as electrolytes for batteries. in *Chalcogenide Glasses* 632–654 (Elsevier Ltd., 2013). doi:10.1533/9780857093561.2.632.
  155. Kim, Y. & Martin, S. W. Ionic conductivities of various GeS2-based oxy-sulfide amorphous materials prepared by melt-quenching and mechanical milling methods. *Solid State Ionics* **177**, 2881–2887 (2006).
  156. Fecht, H. J. Defect-induced melting and solid-state amorphization. *Nature* **356**, 133–135 (1992).
  157. Koch, C. C. Research on Metastable Structures Using High Energy Ball Milling at North Carolina State University

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

- (&lt;l&gt;Overview&lt;/l&gt;). *Mater. Trans. JIM* **36**, 85–95 (1995).
158. Soni, P. R. *Mechanical alloying: Fundamentals and applications*. (2001).
  159. Bowden, F. P., Yoffe, A. D. & Hudson, G. E. Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids. *Am. J. Phys.* **20**, 250–251 (1952).
  160. Baláž, P. Mechanochemistry and Nanoscience. in *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering* 1–102 (Springer Berlin Heidelberg, 2008). doi:10.1007/978-3-540-74855-7\_1.
  161. Okamoto, P. R., Lam, N. Q. & Rehn, L. E. Physics of Crystal-to-Glass Transformations. *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* **52**, 1–135 (1999).
  162. Keller, A. *et al.* An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule of stages. *J. Mater. Sci.* **29**, 2579–2604 (1994).
  163. Schwarz, R. B. & Koch, C. C. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 146–148 (1986).
  164. *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures. Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures* (Springer Netherlands, 2006). doi:10.1007/1-4020-4972-2.
  165. Meloni, P., Carcangiu, G. & Delogu, F. Specific surface area and chemical reactivity of quartz powders during mechanical processing. *Mater. Res. Bull.* **47**, 146–151 (2012).
  166. Willart, J. F. *et al.* Direct crystal to glass transformation of trehalose induced by ball milling. *Solid State Commun.* **119**, 501–505 (2001).
  167. Caron, V., Willart, J. F., Danède, F. & Descamps, M. The implication of the glass transition in the formation of trehalose/mannitol molecular alloys by ball milling. *Solid State Commun.* **144**, 288–292 (2007).
  168. Un broyeur de laboratoire adapté à chaque application - RETSCH. <https://www.retsch.fr/fr/produits/broyer/>.
  169. Milling – FRITSCHE.de. <https://www.FRITSCHE-international.com/sample-preparation/milling/>.
  170. Tan, D. & García, F. Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. *Chemical Society Reviews* vol. 48 2274–2292 (2019).
  171. [Urakae, F. K. *High-energy ball milling: mechanochemical processing of nanopowders*. (Woodhead publishing in materials, 2010).
  172. Hernández, J. G. & Bolm, C. Altering Product Selectivity by Mechanochemistry. *Journal of Organic Chemistry* vol. 82 4007–4019 (2017).
  173. Takacs, L. & McHenry, J. S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. in *Journal of Materials Science* vol. 41 5246–5249 (Springer, 2006).
  174. Calka, A. Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1568–1569 (1991).
  175. Ogino, Y., Yamasaki, T., Atzumi, N. & Yoshioka, K. Nitriding of Transition Metal Powders by Ball Milling in Nitrogen Gas. *Mater. Trans. JIM* **34**, 1212–1216 (1993).
  176. Chen, Y. & Li, Z. L. *The evolution of hydriding and nitriding reactions during ball milling of titanium in ammonia*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* vol. 14 (1995).
  177. Myz, S. A., Shakhshneider, T. P., Tumanov, N. A. & Boldyreva, E. V. Preparation and studies of the cocrystals of meloxicam with carboxylic acids. *Russ. Chem. Bull.* **61**, 1782–1793 (2012).
  178. Fucke, K., Myz, S. A., Shakhshneider, T. P., Boldyreva, E. V. & Griesser, U. J. How good are the crystallisation methods for co-crystals? A comparative study of piroxicam. *New J. Chem.* **36**, 1969–1977 (2012).
  179. Braga, D. *et al.* Solvent effect in a 'solvent free' reaction. *CrystEngComm* **9**, 879–881 (2007).
  180. James, S. L. *et al.* Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev* **41**, 413–447 (2012).
  181. Ou, Z., Li, J. & Wang, Z. Application of mechanochemistry to metal recovery from second-hand resources: A technical overview. *Environmental Science: Processes and Impacts* vol. 17 1522–1530 (2015).
  182. Boldyreva, E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: What is similar, what is different? *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7719–7738 (2013).
  183. Petracovschi, E. *Vitrocéramiques infrarouges pour application à la vision nocturne*. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127397> (2014).

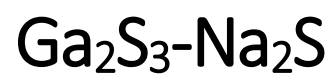
## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$

184. Hubert, M. Verres et vitrocéramiques de chalcogénures pour l'optique infrarouge : nouvelles méthodes de synthèse et dopage par les ions de terres rares. (2012).
185. Cozic, S. Etude des propriétés électriques et structurales de verres de sulfures au lithium pour électrolytes de batteries tout-solide To cite this version : HAL Id : tel-01436057 Solenn Cozic Etude des propriétés électriques et structurales de verres de sulfures a. (2017).
186. Denoue, K. *et al.* Mechanochemical synthesis and structural characterization of gallium sulfide  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *J. Solid State Chem.* 121743 (2020) doi:10.1016/j.jssc.2020.121743.
187. Xue, B. *et al.* Amorphization by Mechanical Milling for Making IR Transparent Glass-Ceramics. (2016) doi:10.1111/jace.14150.
188. Barnier, S., Palazzi, M., Massot, M. & Julien, C. Vibrational spectra of the vitreous  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  system. *Solid State Ionics* **44**, 81–86 (1990).
189. Lucazeau, G. & Leroy, J. Etude vibrationnelle de  $\alpha$   $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **34**, 29–32 (1978).
190. Bréhault, A. *et al.* Influence of NaX (X=I or Cl) additions on  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  based glasses. *J. Solid State Chem.* **220**, 238–244 (2014).
191. Masselin, P. *et al.* CsCl effect on the optical properties of the  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  base glass. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **106**, 697–702 (2012).
192. Lin, C. *et al.* Correlation Between Crystallization Behavior and Network Structure in  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$  Chalcogenide Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1779–1782 (2013).



## CHAPITRE III

Conduction des verres dans le système







## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	- 101 -
I. CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES - ASPECTS THEORIQUES .....	- 102 -
I.1. Généralités .....	- 102 -
I.2. Différents modèles de conduction ionique.....	- 103 -
I.2.1. Modèle de l'électrolyte fort .....	- 103 -
I.2.2. Modèle de l'électrolyte faible.....	- 104 -
I.2.3. Compromis entre les deux modèles statiques.....	- 104 -
I.2.4. Modèle dynamique .....	- 106 -
II. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....	- 107 -
II.1. Principe.....	- 107 -
II.2. Mode opératoire et cellule de mesure .....	- 109 -
II.3. Diagramme de Nyquist.....	- 110 -
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	- 112 -
III.1. Conductivité ionique à l'ambiante et en température .....	- 112 -
III.2. Impact de la densification par Hot Pressing et par Spark Plasma Sintering .....	- 114 -
III.2.1. Hot pressing .....	- 114 -
III.2.2. Spark Plasma Sintering.....	- 117 -
IV. CONDUCTION ELECTRONIQUE.....	- 120 -
IV.1. Chronoampérométrie potentiostatique - Principe.....	- 120 -
IV.2. Résultats expérimentaux .....	- 120 -
V. IMPACT DE LA CRISTALLISATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION .....	- 125 -
V.1. Cristallisation du composé $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ ( $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ ).....	- 125 -
V.2. Composé $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ .....	- 127 -
V.2.1. Etude du composé amorphe.....	- 128 -
V.2.2. Cristallisation du composé $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ .....	- 129 -
VI. EVOLUTION DU PSEUDO-BINAIRE PAR AJOUT DE $\text{NaCl}$ .....	- 132 -
VI.1. Mécanosynthèse couplée DRX et analyse DSC.....	- 132 -

VI.2. Conductivités ionique et électronique.....	- 132 -
VI.3. Densification par SPS .....	- 134 -
VI.4. Cristallisation du pseudo-ternaire .....	- 136 -
CONCLUSION .....	- 141 -
BIBLIOGRAPHIE.....	- 142 -

## Introduction

Les propriétés de conduction sont primordiales pour un électrolyte solide. Deux types de conductivité sont étudiés dans son cas : la conductivité ionique, générée par le mouvement d'espèces ioniques (généralement des cations dissociés de leur anions), ainsi que la conductivité électronique, générée par le mouvement des électrons. Le matériau doit posséder une conductivité électronique la plus faible possible afin de forcer la circulation des électrons uniquement à l'extérieur de la batterie et ainsi éviter l'auto-décharge de celle-ci. A contrario, il doit présenter une conductivité ionique la plus élevée possible, afin de faciliter le mouvement des ions entre les deux électrodes. Si ces deux facteurs sont réunis alors il peut être utilisé en tant qu'électrolyte.

Dans le cas d'un solide cristallin, le mouvement des ions est possible grâce à la présence de sites ou de « trous » pouvant accueillir l'ion provoquant ainsi son déplacement à travers le matériau de site en site, ce qui engendre la conductivité ionique. Donc plus le solide comportera de sites accessibles aux ions, plus ces derniers pourront se mouvoir facilement dans le matériau et plus la conductivité ionique sera élevée. Les verres étant des matériaux solides désordonnés, les mécanismes de conduction ionique mis en jeu diffèrent de ceux des matériaux cristallins.

Ainsi, la première partie de ce chapitre présente, de manière non-exhaustive, quelques modèles dans le but de décrire les phénomènes de transport ionique au sein des verres. La seconde partie décrit le principe de la mesure par spectroscopie d'impédance, par laquelle la conductivité électrique des échantillons a été mesurée. La troisième partie présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que l'impact de la densification sur la conduction des matériaux. Ensuite, afin de savoir si nos composés peuvent jouer le rôle d'électrolyte solide, leur stabilité électronique ainsi que leur conductivité électronique ont été étudiées par chronoampérométrie potentiostatique. L'avant-dernière partie de ce chapitre se focalise sur l'impact de la cristallisation sur les propriétés de conduction des composés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ . Enfin, l'influence de l'ajout d'un halogénure sur les propriétés de conduction est discutée dans la dernière partie.

## I. Conduction ionique dans les verres - Aspects théoriques

### I.1. Généralités

La conductivité d'un matériau cristallin, conducteur ionique, dépend des défauts du réseau cristallin. Ainsi, lorsque la température devient supérieure au zéro absolu, l'agitation thermique engendre le déplacement d'espèces et la modification de l'arrangement cristallin. La structure possède alors des défauts divisés en deux catégories :

- Les défauts intrinsèques : les défauts de Schottky, associant à la fois des lacunes anioniques et cationiques qui se compensent mutuellement dans le réseau ; les défauts de Frenkel, où les lacunes sont créées suite au déplacement d'ions (généralement des cations) de leur position idéale vers une position interstitielle.
- Les défauts extrinsèques : les lacunes sont générées suite à la substitution d'un ion par un autre, modifiant l'arrangement cristallin qui ne correspond plus à celui du cristal parfait.

Donc pour un composé cristallin, la conductivité est donc dépendante de la concentration en défauts, qui assurent le transport des charges par déplacement de matière à l'intérieur de canaux interconnectés.

Dans le cas des verres, le mécanisme de conduction est certes lié à la présence de défauts dans le matériau, mais la conductivité est indépendante de leur concentration. En effet, la structure du verre étant désordonnée<sup>1</sup>, les défauts sont en surnombre par rapport au nombre de porteurs de charge. La conductivité ionique dans les verres sera donc assurée par cet excès de défaut. Deux principaux phénomènes régissent la conductivité : (i) la dissociation du porteur de charge, puis, (ii) sa migration d'un site à l'autre à travers le réseau vitreux. Il est donc difficile d'interpréter la conductivité ionique en se basant uniquement sur les concepts appliqués aux matériaux cristallins.

La conductivité ionique  $\sigma_{\text{ionique}}$  peut être assurée par la migration de différentes espèces ioniques (anions ou cations) au sein du matériau. Leurs contributions sont additives et la conductivité ionique totale correspond à la somme des conductivités partielles  $\sigma_j$  de chaque espèce :

$$\sigma_{\text{ionique}} = \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad \text{Équation 1}$$

Cependant, dans la majorité des verres, la conductivité ionique est assurée seulement par la migration d'espèces cationiques, simplifiant l'équation 1. La conductivité ionique  $\sigma_j$  (en S.cm<sup>-1</sup>) de l'espèce j peut alors être exprimée par le produit de sa charge  $Z_j e$ , de sa mobilité  $\mu_j$  et de sa concentration  $n_j$ , et s'écrit :

$$\sigma_j = Z_j e \times \mu_j \times n_j \quad \text{Équation 2}$$

Néanmoins, il est difficile de mesurer séparément  $\mu_j$  et  $n_j$  et par conséquent, de déterminer quel facteur contribue majoritairement à la conductivité ionique. De nombreux modèles ont été proposés afin d'expliquer les phénomènes de transport ionique dans les verres. Ces concepts ne sont pas spécifiques aux verres de chalcogénures mais sont généralement basés sur les verres d'oxydes. Quelques exemples de modèles peuvent être cités : le modèle de l'électrolyte fort proposé par Anderson et Stuart<sup>2</sup>, le modèle de l'électrolyte faible de Ravaine et Souquet<sup>3,4</sup>, le Dynamic Structure Model, développé par Maass et al.<sup>5</sup>, la loi de Jonscher ou Power Law<sup>6</sup>, le Coupling Model suggéré par Ngai et al.<sup>7,8</sup>, les études Monte-Carlo par Bunde et al.<sup>9</sup>, le Counter-Ion Model proposé par

Dieterich<sup>10,11</sup>, le Random Free-Energy Barrier Model<sup>12,13</sup>, ou encore le Jump Relaxation Model développé par Funke et Reiss<sup>14</sup> et pour finir le MIGRATION concept (Mismatch Generated Relaxation for Accomodation and Transport of IONS)<sup>15,16</sup>. Seuls les modèles statiques de l'électrolyte fort et de l'électrolyte faible qui mettent en évidence l'importance des phénomènes de dissociation et de migration des porteurs de charge, ainsi que le modèle dynamique du Jump Relaxation Model seront développés ici.

## 1.2. Différents modèles de conduction ionique

### 1.2.1. Modèle de l'électrolyte fort

Anderson et Stuart proposent un modèle permettant de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de la conductivité ionique dans les verres de silice<sup>2</sup>. L' $E_a$  représente ici l'énergie nécessaire pour permettre au cation de "sauter" d'un site occupé, dans l'environnement d'un oxygène non pontant NBO (Non-Bridging Oxygen), jusqu'à un site vacant, en passant par des oxygènes pontants BO (Bridging Oxygen), comme illustré Figure 1<sup>17,18</sup> :

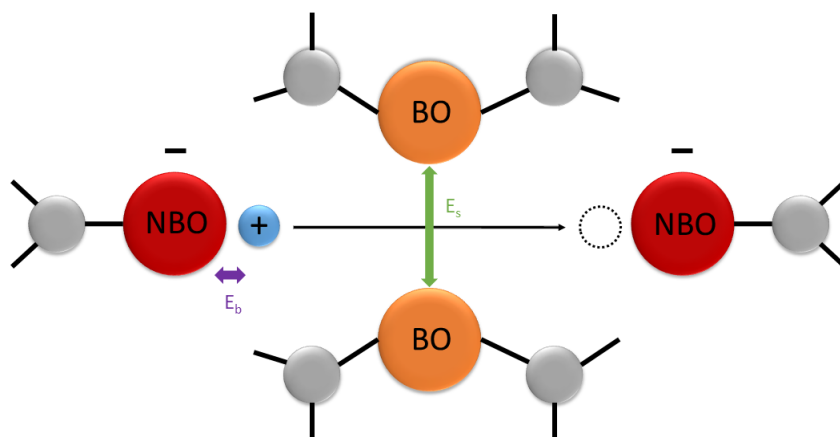


Figure 1 : Schéma du mécanisme de conduction cationique selon le modèle de l'électrolyte fort.

$E_b$  (binding energy) représente l'énergie nécessaire au cation pour quitter sa position d'équilibre en compensant la force électrostatique d'attraction du NBO (en violet Figure 1).  $E_s$  (strain energy) est l'énergie nécessaire pour déformer la structure du réseau et créer un chemin de conduction pour que le cation puisse atteindre le prochain site (en vert Figure 1). L'énergie d'activation  $E_a$  peut alors être définie comme la somme des contributions  $E_b$  et  $E_s$  :

$$E_a = E_b + E_s \quad \text{Équation 3}$$

Dans ce modèle de l'électrolyte fort, l'ensemble des cations sont mobiles,  $n_j$  est donc proportionnelle au taux d'incorporation d'alcalin dans le verre. D'après l'équation 2, seule une variation de la mobilité  $\mu_j$  peut donc expliquer une variation non-linéaire de la conductivité en fonction de la composition. A noter que l'augmentation de la teneur en alcalin provoque la diminution de la distance moyenne séparant deux sites voisins, diminuant ainsi  $E_b$ .

### 1.2.2. Modèle de l'électrolyte faible

Le modèle de l'électrolyte faible, développé par Ravaine et Souquet <sup>3,4</sup>, se base sur l'étude de données thermodynamiques des verres de silicate de sodium (type Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Ce modèle est également validé pour les verres de phosphate d'argent <sup>19</sup> et de borate de lithium <sup>20</sup>. Ravaine et Souquet présentent le réseau vitreux comme un solvant, dans lequel est introduit un soluté comme un sel. Le soluté est partiellement dissocié créant un équilibre où seule une partie des cations disponibles sont mobiles. Ce qui donne la relation suivante :



M<sup>+</sup> est un cation mobile tel que Na<sup>+</sup> qui se déplace de son site d'origine (proche d'un NBO) jusqu'à un autre site déjà occupé par un cation, pour y former une paire cationique (Figure 2). Les cations non-dissociés restent quant à eux immobiles. Une fois dissocié, le cation n'a pas de barrière d'énergie supplémentaire à franchir et se déplace librement jusqu'à ce qu'il soit piégé dans un autre site. Donc, à un instant t, seule une partie des cations est mobile et leur mobilité est considérée comme indépendante de la composition.

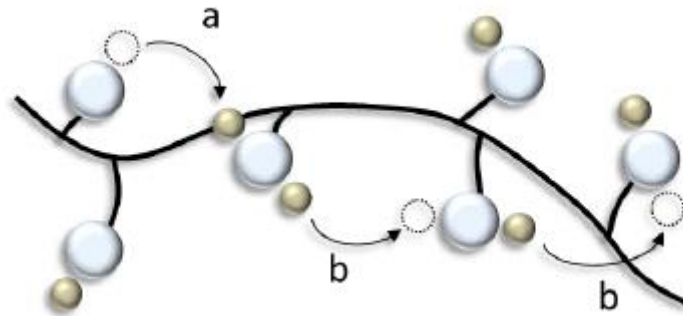


Figure 2 : Schéma de la création d'une paire cationique (a) et de sa migration d'un NBO à un autre (b) <sup>21</sup>.

### 1.2.3. Compromis entre les deux modèles statiques

Les modèles de l'électrolyte fort et de l'électrolyte faible ont permis de prédire la plus haute conductivité des verres de sulfures par rapport à celle des verres d'oxydes. Barrau et al. <sup>22</sup> valideront cette prédiction, puis Martin et Angell proposeront un modèle mettant en évidence les similarités entre ces deux modèles <sup>23</sup>. Ces scientifiques supposent que le modèle de l'électrolyte faible et de l'électrolyte fort représentent les deux cas particuliers extrêmes :

- Si  $E_b > E_s$ , le verre se comporte comme un électrolyte faible.
- Si  $E_s > E_b$ , le verre se comporte comme un électrolyte fort.

Ici,  $E_b$  correspond à la différence d'énergie potentielle coulombienne du cation lorsqu'il est à mi-distance entre deux sites (énergie potentielle maximale), et lorsqu'il est à sa position d'équilibre (énergie potentielle minimale).  $E_s$  est une barrière d'énergie associée à la dilatation du réseau vitreux pour permettre le passage du cation jusqu'au prochain site.

Concernant le modèle de l'électrolyte faible, Martin et Angell introduisent également une barrière d'énergie  $E_s$ , auparavant négligée. En effet, même si cette énergie est minime, le cation a besoin d'espace pour pouvoir migrer. Afin de tenir compte de l'existence d'états dissociés et non-dissociés, ils proposent l'existence d'états de transitions métastables de plus haute énergie que la position

d'équilibre. Ces états permettent alors la mise à disposition de cations dissociés pour la conduction, comme illustré Figure 3b. Dans ce modèle de l'électrolyte faible,  $E_s$  est supposée constante en fonction de la composition (mobilité indépendante), signifiant que cette dernière n'influe que sur la différence d'énergie entre les sites d'ions mobiles (dissociés) et non-mobiles (non-dissociés), soit  $E_b$ .

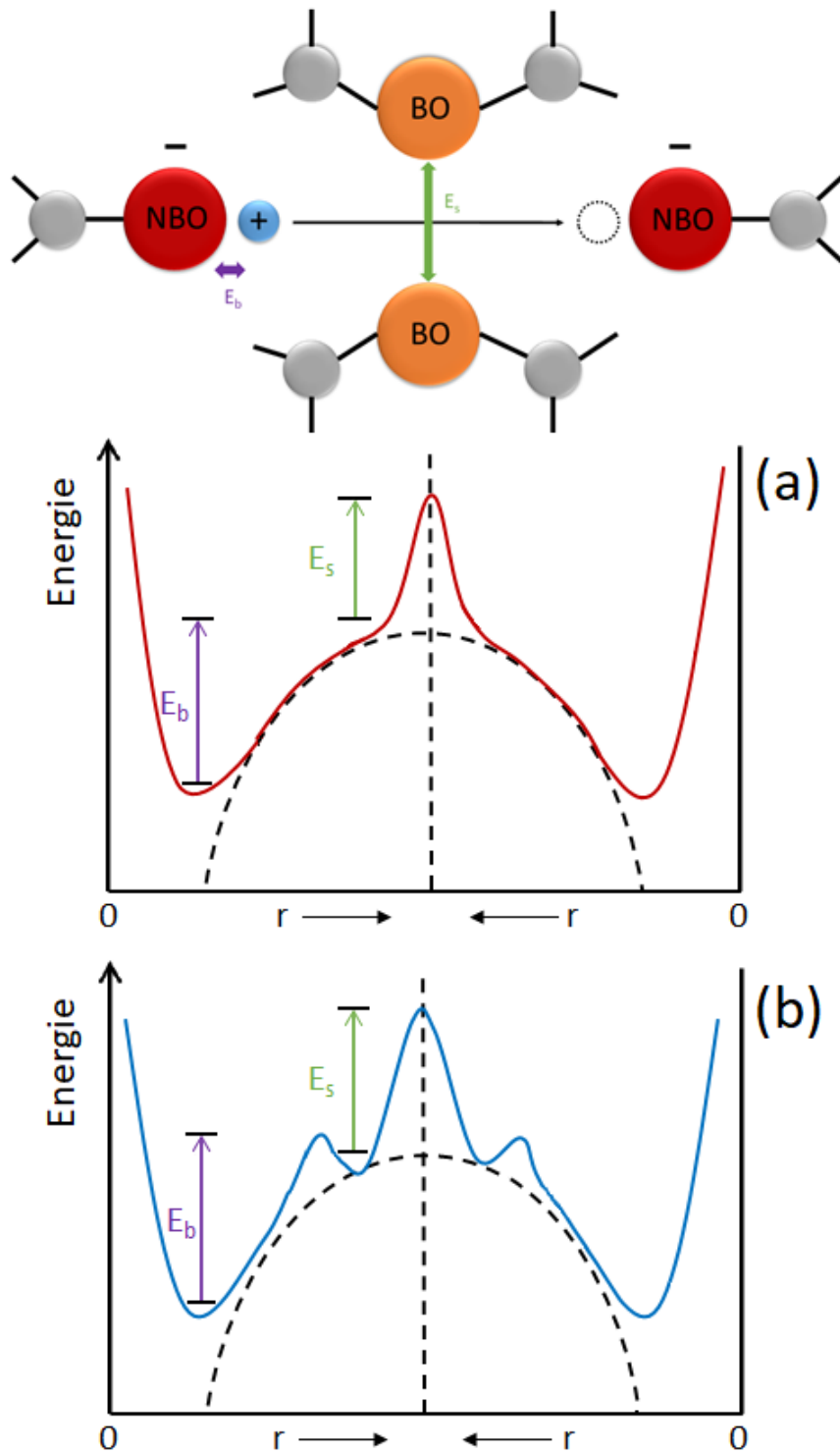


Figure 3 : Représentations énergétiques des modèles de (a) l'électrolyte fort et (b) l'électrolyte faible <sup>23</sup>.



#### 1.2.4. Modèle dynamique

Contrairement aux modèles statiques précédents, le Jump Relaxation Model (JRM), développé par Funke et Riess <sup>14</sup>, utilise l'approche dynamique en étudiant l'influence de la fréquence sur la conductivité. Le JRM attribue ainsi les dispersions de conductivité observées en fonction de la fréquence à la possibilité de saut en avant puis en arrière de l'ion depuis, puis vers sa position d'équilibre initiale au cours de son déplacement. La Figure 4 illustre les différents cas du retour à l'équilibre possibles d'un ion lorsqu'il saute de sa position initiale A à un site B :

- Cas 1: si  $E_2$  est suffisamment importante ( $E_f < E_t$ ) les ions environnants se réarrangent et stabilisent la nouvelle position (site B) :  $E_2 = E_1^{\text{initiale}}$ . En effet, le minimum de potentiel se déplace progressivement du site A au site B. Ainsi, plus l'ion reste dans sa nouvelle position, plus elle devient énergétiquement favorable. La probabilité de saut en arrière diminue et au bout d'un certain temps, le site B devient la nouvelle position d'équilibre.
- Cas 2: si  $E_t \approx E_f$  ou  $E_f > E_t$  l'ion n'arrive pas à se stabiliser dans le site B et peut alors effectuer un saut en arrière pour retrouver sa position initiale.

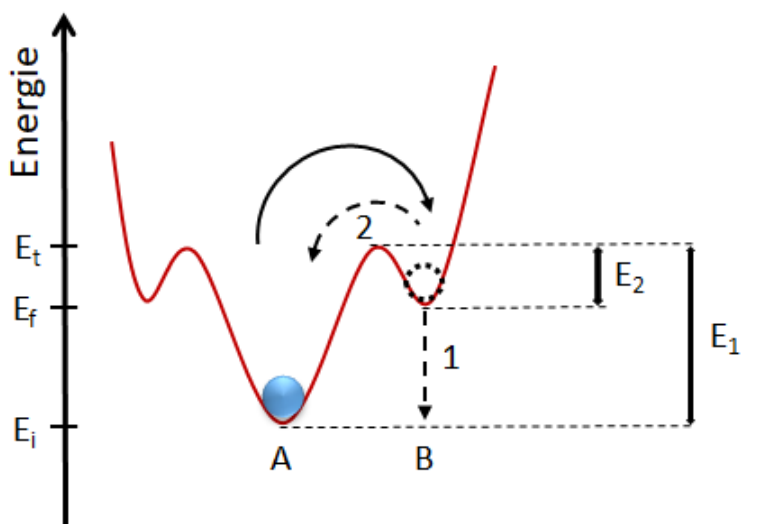


Figure 4 : Représentation énergétique du modèle JRM avec, dans le cas 1 la stabilisation du site B et dans le cas 2 le retour à la position d'équilibre initiale A.  $E_i$ ,  $E_f$  et  $E_t$  correspondent respectivement à l'énergie initiale, finale et de l'état de transition d'un site.

## II. Spectroscopie d'impédance

### II.1. Principe

La conductivité totale  $\sigma_{\text{tot}}$  d'un électrolyte solide peut être déterminée par une relation mathématique simple. En effet, si l'échantillon étudié est homogène, de géométrie simple (cylindre ou parallélépipède par exemple) et les collecteurs de courants sont placés sur des faces parallèles de même surface : le champ électrique est alors homogène. Ainsi, il est possible de calculer la conductivité totale de l'échantillon en la déduisant de la résistance R et en s'affranchissant de sa géométrie :

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{e}{S} \times \frac{1}{R} \quad \text{Équation 4}$$

Avec,  $\sigma_{\text{tot}}$  la conductivité totale (S/cm), e l'épaisseur de l'échantillon (cm), S la surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>) et R la résistance de l'échantillon ( $\Omega$ ).

Expérimentalement, la conductivité peut être déterminée en soumettant l'échantillon à une tension continue, grâce à des méthodes potentiostatiques, ou une tension alternative de fréquence fixe ou variable, comme la spectroscopie d'impédance. Au cours de cette thèse seule la technique de spectroscopie d'impédance a été utilisée.

La spectroscopie d'impédance est une méthode de mesure qui travaille sous tension alternative et fréquence variable. Elle est répandue dans l'électrochimie des liquides et a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par Bauerle<sup>24</sup>. Cette technique permet de déterminer différentes propriétés électriques telles que la conductivité électrique, la capacité et la constante diélectrique du matériau.

Le comportement électrique du matériau est caractérisé par le courant alternatif I, déphasé, créé lorsqu'une tension alternative sinusoïdale U de fréquence variable f est imposée à ses bornes, tel que :

$$U = U_0 \times e^{i\omega t} \quad \text{Équation 5}$$

$$I = I_0 \times e^{i(\omega t + \varphi)} \quad \text{Équation 6}$$

Avec  $U_0$  et  $I_0$  les amplitudes de tension de courant,  $\omega$  la fréquence angulaire ( $\omega=2\pi f$ ), et  $\varphi$ , le déphasage angulaire entre la tension et le courant.

L'impédance complexe électrique  $Z(\omega)$  correspond au rapport entre la tension et l'intensité pour une fréquence donnée, soit :

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \times e^{i\omega t - i(\omega t + \varphi)} \quad \text{Équation 7}$$

Ce qui équivaut, en coordonnées cartésiennes, à écrire :

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \times e^{-i\varphi} = |Z| \times \cos\varphi - i|Z| \times \sin\varphi \quad \text{Équation 8}$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad \text{Équation 9}$$

Où la partie réelle de l'impédance complexe  $\text{Re}(Z) = Z'(\omega)$  représente la résistance, et la partie imaginaire  $\text{Im}(Z) = Z''(\omega)$  correspond à la réactance du système.

Deux types de diagramme peuvent alors être tracés :

- Le diagramme de Nyquist : il s'agit de la représentation de  $Z(\omega)$  dans le plan complexe, avec en abscisse  $Z'(\omega)$  et l'opposé de la partie imaginaire de  $Z$  ( $-Z''(\omega)$ ) en ordonnée, comme illustré Figure 5a. Chaque point correspond à l'impédance à une fréquence donnée. Le diagramme peut être modélisé par un circuit électrique équivalent (Figure 5a) avec une forme très caractéristique des propriétés de l'échantillon.
- Le diagramme de Bode : il représente le tracé du module et de la phase en fonction de la fréquence (Figure 5b). Contrairement au diagramme de Nyquist, il permet de visualiser les données dans le domaine de fréquence. S'il y a dispersion de la conductivité, des effets dynamiques peuvent alors être mis en évidence.

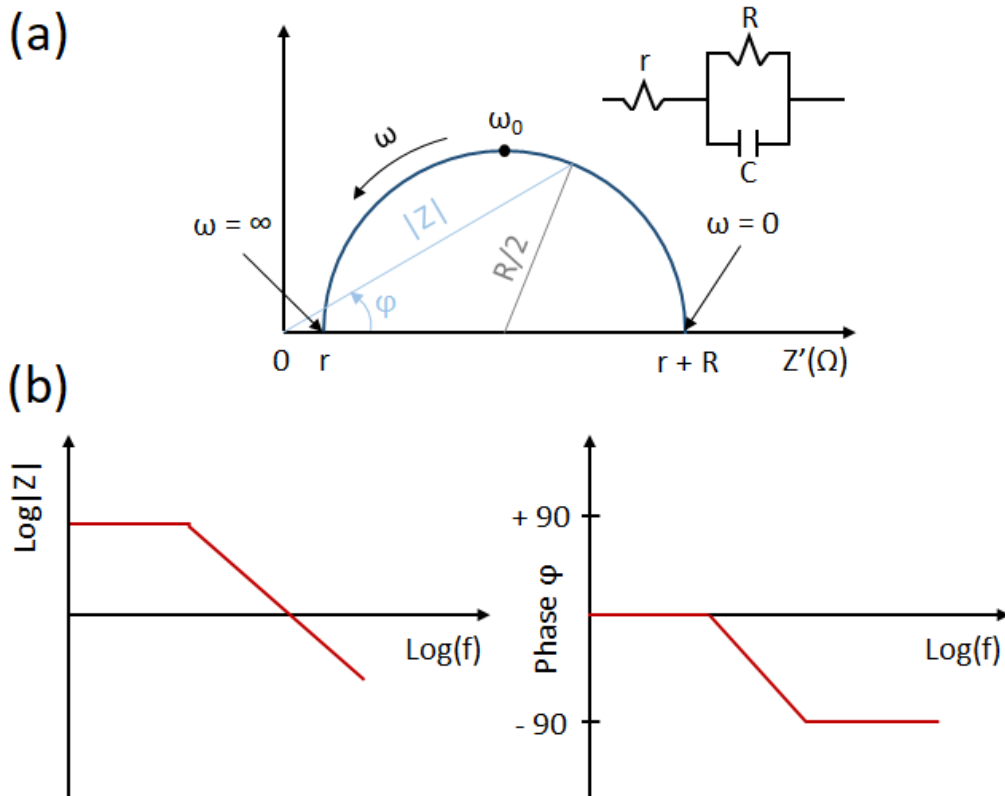


Figure 5 : Représentation de l'impédance complexe d'un circuit avec (a) le plan de Nyquist et (b) le plan de Bode.

Le circuit présenté Figure 5a est un circuit simple et proche du circuit idéal d'un conducteur ionique. Il est composé d'une première résistance  $r$  correspondant à la résistance interne des électrodes en série avec une résistance  $R$  associée en parallèle avec un condensateur  $C$ . A noter que dans le cas d'éléments ajoutés en série, l'impédance du circuit équivalent correspond à la somme de leurs impédances et dans le cas d'éléments associés en parallèle, ce sont les admittances qui sont additives. L'impédance totale du circuit équivalent présenté ici s'écrit donc :

$$Z(\omega) = Z' - iZ'' = \left[ r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} \right] - i \left[ \frac{R\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right] \quad \text{Équation 10}$$

Où  $\tau = RC$  est la constante de temps du circuit parallèle RC.

De plus, quand  $\omega \rightarrow 0$  on a :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = r + R \quad \text{Équation 11}$$

Et quand  $\omega \rightarrow \infty$  on a :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = r \quad \text{Équation 12}$$

Avec  $r$  qui représente la résistance interne des électrodes et  $R$  la résistance de l'échantillon.

Donc dans le cas idéal où  $r = 0$ , l'intersection de  $Z''$  et l'axe  $Z'$  dans la région des basses fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ) permet de déterminer graphiquement la valeur de la résistance  $R$  de l'échantillon. Or en pratique,  $r \neq 0$  et comme le prouve l'équation 11, l'intersection de  $Z''$  et de l'axe  $Z'$  dans la région des basses fréquences donne en réalité une valeur qui correspond à  $r + R$ . Pour connaître  $R$  il faudra donc soustraire la valeur de  $r$  obtenue lorsque que  $Z''$  coupe l'axe  $Z'$  aux hautes fréquences ( $\omega \rightarrow \infty$ ) comme démontré par l'équation 12.

Par conséquent, il est plus naturel de calculer la valeur de la résistance d'un matériau conducteur ionique dans le plan de Nyquist. De plus, les phénomènes de diffusion, pouvant intervenir à l'interface électrolyte/électrode, prennent la forme d'une droite de pente à  $45^\circ$  très caractéristique à plus basses fréquences. C'est pourquoi, nous avons choisi d'analyser les données expérimentales obtenues par mesures de spectroscopie d'impédance dans le plan de Nyquist.

## II.2. Mode opératoire et cellule de mesure

Avant d'effectuer les mesures de spectroscopie d'impédance et pour se placer dans les conditions nécessaires à l'utilisation de l'équation 4, les échantillons sont polis en boîte à gants avec des disques de polissage de carbure de silicium, en cylindre d'épaisseur  $\approx 1\text{-}2$  mm et de diamètre 10 mm. Une fine couche d'or est ensuite déposée par pulvérisation afin d'assurer un bon contact électrique à l'interface échantillon/électrode (de mesure) et former des électrodes bloquantes.

Toutes les mesures sont effectuées via une station de travail Autolab (PGSTAT302N avec un module FRA32M et ECD). Une vue éclatée de la cellule utilisée est illustrée Figure 6. Un socle thermo-contrôlé a permis d'effectuer les mesures sur une gamme de températures de  $10$  à  $90^\circ\text{C}$ . Pour assurer un bon contact électrode/échantillon/électrode, une couche d'or a également été déposée à la surface des électrodes et une pression d'environ  $80$  kPa est appliquée comme le montre la configuration de la cellule vue en coupe (Figure 6). Les mesures ont été réalisées sur une gamme de fréquence de  $1.10^6$  Hz à  $1.10^{-3}$  Hz. La répétition de plusieurs cycles de mesures en montée puis en descente en température a mis en évidence que le phénomène d'hystérésis est négligeable. Enfin, toutes les résistances ont été déterminées à partir des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, tel que présenté Figure 7, grâce au logiciel Nova.

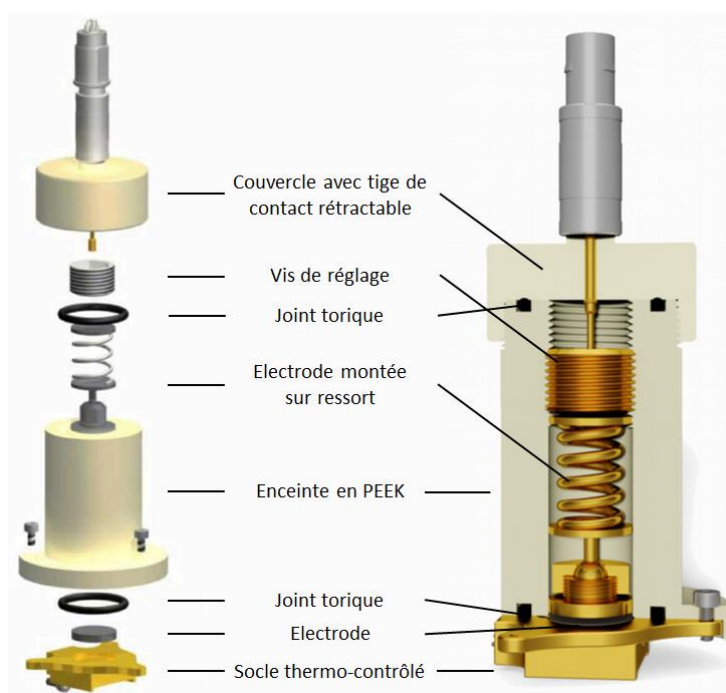


Figure 6 : Vues éclatée et en coupe de l'ensemble des constituants de la cellule de mesure utilisée.

### II.3. Diagramme de Nyquist

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, à température ambiante, d'un échantillon caractéristique du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  est représenté Figure 7. Contrairement à la Figure 5, ici un simple circuit RC n'est pas suffisant pour décrire les matériaux étudiés. En effet, différentes perturbations peuvent apparaître et modifier l'allure du demi-cercle<sup>25,26</sup>. Le spectre d'impédance peut ainsi être séparé en trois zones :

- Zone 1 : l'arc de cercle ne passe pas par l'origine, il faut tenir compte de la résistance de l'électrode qui sera symbolisée par une résistance  $r$ , ajoutée en série (comme énoncé en II.1).
- Zone 2 : l'arc de cercle est décentré comme on peut le constater sur la Figure 7. En effet, sa hauteur est inférieure à  $R_p/2$  car son centre est déplacé en-dessous de l'axe des abscisses. Ce décentrage peut s'expliquer par la rugosité de surface de l'échantillon, la non-uniformité de distribution de courant, ou encore des fuites. Afin de tenir compte de ces phénomènes, le condensateur  $C$  est remplacé par un élément à phase constante (CPE = Constant Phase Element).
- Zone 3 : on observe une droite, couramment appelée « bras de polarisation ». Elle met en évidence le phénomène de diffusion puis d'accumulation des ions à l'interface électrolyte/électrode, typique d'une conductivité majoritairement ionique. En effet, dans le domaine des hautes fréquences, les ions n'ont pas le temps de se déplacer suffisamment et la polarisation n'est pas observée. A contrario, à basse fréquence, les ions se déplacent plus longtemps et atteignent l'interface électrolyte/électrode, où ils restent bloqués. Une augmentation proportionnelle de l'impédance avec la diminution de la fréquence est alors observée.

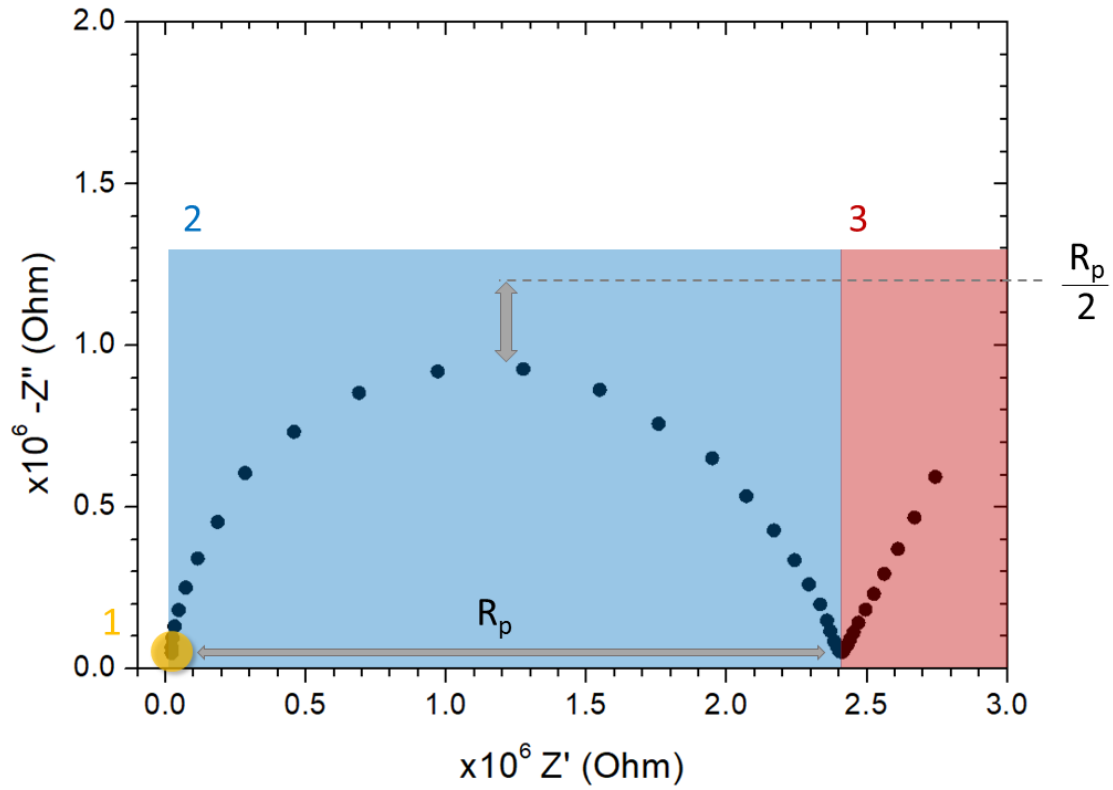


Figure 7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist d'un échantillon caractéristique du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ .

A noter que malgré le décentrage du demi-cercle, sa forme est régulière : il n'est donc pas composé du recouvrement de plusieurs demi-cercles. Ce constat témoigne qu'une seule phase est responsable de la conductivité pour le système étudié.

### III. Résultats expérimentaux

#### III.1. Conductivité ionique à l'ambiante et en température

Les poudres amorphes ont été pressées sous vide (10<sup>-2</sup> Pa) dans une matrice de 10 mm sous 1,5 T (19 MPa) de pression, à température ambiante. Les pastilles obtenues ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. Les encarts de la Figure 8 montrent, à titre d'exemples, les diagrammes dans le plan de Nyquist des composés 70[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-30[Na<sub>2</sub>S], 50[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-50[Na<sub>2</sub>S], et 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S]. On observe que la conductivité ionique, mesurée à 25°C, augmente avec la teneur en Na<sub>2</sub>S, suivant une tendance monotone non linéaire. La composition du verre 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S], correspondant à la teneur en sodium la plus importante, atteint la conductivité la plus élevée avec  $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-6}$  S/cm à 25°C, tandis que l'échantillon à plus faible teneur en sodium, le 80[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-20[Na<sub>2</sub>S] possède une conductivité de seulement 1,6.10<sup>-10</sup> S/cm. La comparaison avec le système pseudo-binaire GeS<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>S montre que les conductivités à température ambiante de 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] et 50[GeS<sub>2</sub>]-50[Na<sub>2</sub>S] ( $\sigma = 1 \cdot 10^{-6}$  S/cm) sont similaires <sup>27</sup>.

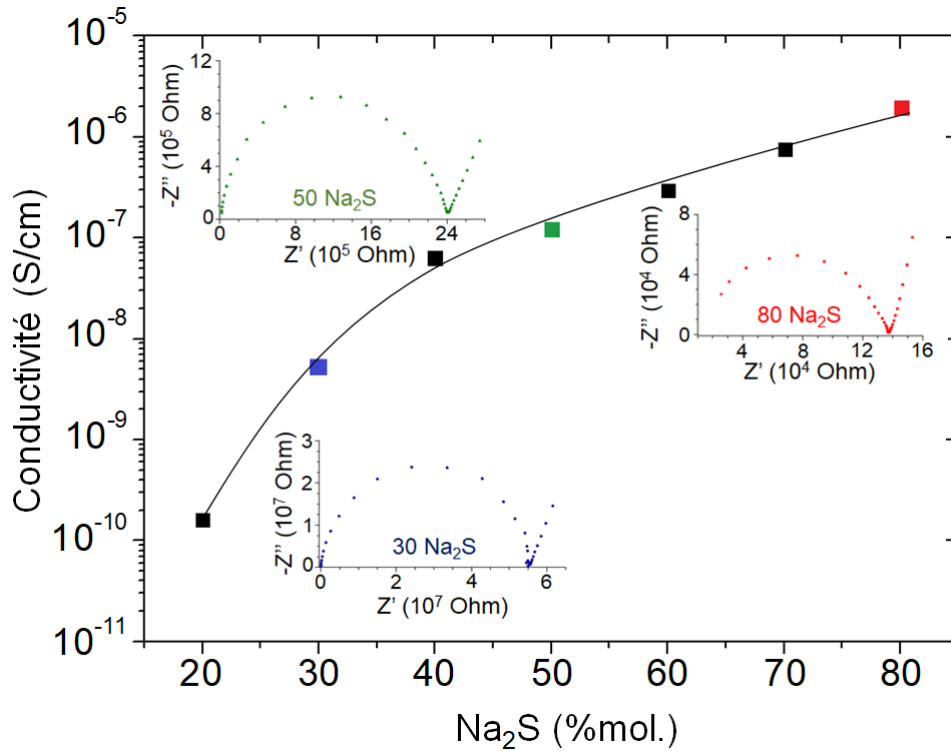


Figure 8 : Evolution de la conductivité en fonction du taux de Na<sub>2</sub>S pour les pastilles pressés sous vide, à température ambiante. La ligne continue est un guide pour l'œil. Les inserts mettent en évidence les diagrammes dans le plan de Nyquist pour les échantillons amorphes (100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-x[Na<sub>2</sub>S], avec x = 30, 50 et 80 à 25°C.

La Figure 9 montre l'évolution de la conductivité ionique de chaque échantillon en fonction de l'inverse de la température (1000/T avec T en Kelvin). Comme pour la Figure 8, la conductivité ionique augmente avec la teneur en Na<sub>2</sub>S, quelle que soit la température. Pour tous les composés, la conductivité est activée thermiquement et suit une loi d'Arrhenius (car T < T<sub>g</sub>) :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad \text{Équation 13}$$

Avec  $\sigma_0$  le facteur pré-exponentiel (S.cm<sup>-1</sup>.K), T la température (K), E<sub>a</sub> l'énergie d'activation (eV), et k<sub>b</sub> la constante de Boltzmann.

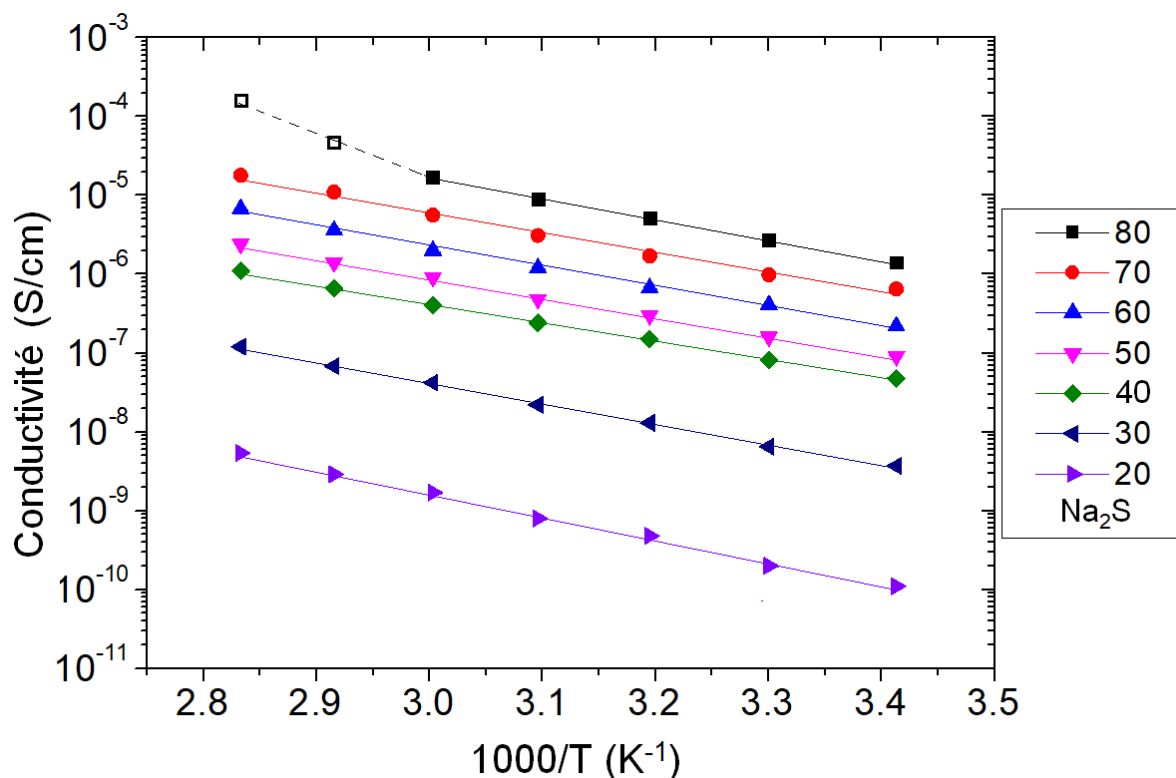


Figure 9 : Evolution de la conductivité des pastilles pressées sous vide en fonction de l'inverse de la température. Les deux carrés noirs ouverts correspondent aux données pour  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius.

Néanmoins, deux points à  $70^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  pour le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius (carrés ouverts Figure 9). Ce comportement laisse supposer une instabilité de cette composition avec la température, qui pourrait être caractérisée par une modification du réseau structural. En effet, la conductivité la plus élevée de tous les échantillons étudiés,  $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ , est obtenue à  $80^\circ\text{C}$  pour cette composition. Les énergies d'activation, calculées à partir de l'équation 13, sont résumées dans le Tableau 1. Leurs valeurs sont de l'ordre de  $0,56 \pm 0,04 \text{ eV}$  ce qui signifie que la teneur en  $\text{Na}_2\text{S}$  n'influe pas sur l' $E_a$  de ce système.

Tableau 1 : Valeurs des conductivité à  $25^\circ\text{C}$  et des énergies d'activation de l'ensembles des composés vitreux du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ .

Composé	Conductivité (S/cm) à $25^\circ\text{C}$	Energie d'activation (eV)
$20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$0,574(18)^*$
$30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$0,592(15)$
$40[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}60[\text{Na}_2\text{S}]$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$0,551(16)$
$50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$0,540(13)$
$60[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}40[\text{Na}_2\text{S}]$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$0,524(13)$
$70[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}30[\text{Na}_2\text{S}]$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$0,576(12)$
$80[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}20[\text{Na}_2\text{S}]$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$0,604(19)$

\*calcul effectué jusqu'à  $1000/T = 3,003$ . L'extrapolation par la loi d'Arrhenius n'est pas possible en considérant les points avec des températures plus élevées.



### III.2. Impact de la densification par Hot Pressing et par Spark Plasma Sintering

Ces essais de Hot Pressing et Spark Plasma Sintering ont pour but d'obtenir une pastille d'avantage densifiée comparé au simple pressage sous vide à température ambiante. Ces deux techniques devraient également permettre de diminuer la résistance aux joints de grain et ainsi augmenter la conductivité du composé.

#### III.2.1. Hot pressing

Les techniques de pressage à chaud, ou hot pressing en anglais, recouvrent un ensemble de procédés faisant intervenir à la fois une température et une pression élevées, généralement sur des poudres métalliques, de céramiques, voire de polymères, pour induire des phénomènes de frittage et de fluage entre les grains afin de compacter le matériau et de lui faire atteindre la densité théorique du matériau massif. Cette technique sert le plus souvent pour mettre en forme des pièces en matériaux durs et fragiles. La poudre pré-compactée est généralement placée dans un moule en graphite, en alumine ou en d'autres matériaux réfractaires, permettant le chauffage par induction dans le moule, par résistances chauffantes extérieures. Un système de hot pressing « fait maison » a été confectionné par le Pôle Conception et Maintenance (PCM) de notre équipe.

Différents protocoles ont été testés afin d'obtenir la meilleure mise en forme possible. Le premier protocole de hot pressing est représenté Figure 10. Il se dissocie en plusieurs étapes : à  $t_0$  une masse de 250 mg de poudre est introduit entre deux entretoises recouvertes d'une feuille de tantale (pour éviter une pollution des entretoises) dans la matrice ( $\varnothing = 10$  mm) elle-même placée dans un four (comme illustré par le schéma à  $t_0$  Figure 10). Puis, à  $t_1$  la poudre est pressée à froid à 1,5 T et l'ensemble du montage est chauffé à une température variant entre  $T_g \leq T \leq T_g + 25$ . Une fois la température atteinte par la matrice, soit à  $t_2$ , le composé est pressé à chaud dans ces conditions durant 2h. A  $t_3$ , la pression est relâchée en même temps que le four est éteint, laissant l'échantillon revenir lentement à température ambiante.

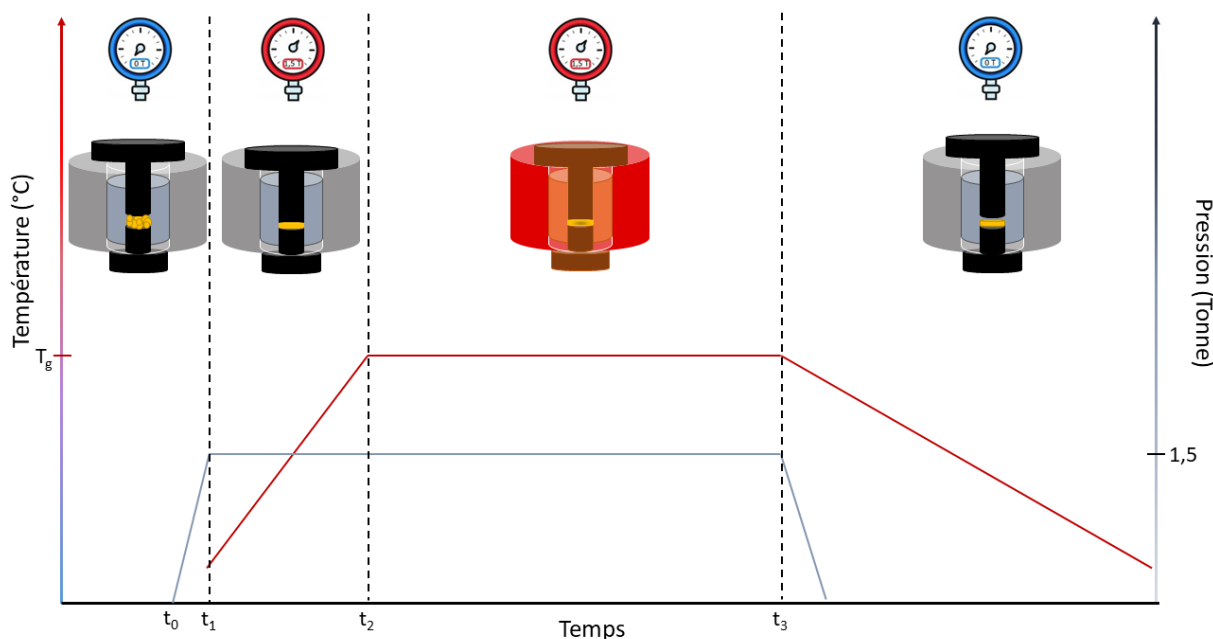


Figure 10 : Schéma du protocole n°1 de hot pressing corrélé aux profils thermique et de pression.

Grâce à ce protocole une pastille densifiée, à  $T_g + 25 = 315^\circ\text{C}$ , du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  a pu être obtenue, dont la photographie est présentée Figure 11. On remarque que la pastille obtenue s'est assombrie par endroit. Cette différence de couleur peut s'expliquer par un départ de soufre durant le hot pressing créant des centres colorés. Cette observation a déjà été constatée par ailleurs et la pastille retrouvera sa couleur initiale par simple passage sous un flux de  $\text{H}_2\text{S}$  <sup>28,29</sup>. La Figure 11 illustre également l'impact positif de la densification par hot pressing sur la conductivité du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ . En effet, la conductivité du composé densifié est plus élevée que celle obtenue par simple pressage uniaxial sous vide avec des conductivités à température ambiante respectives de  $3,5 \cdot 10^{-6}$  S/cm et  $7,5 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Néanmoins, l'évolution en température de la conductivité du composé densifié possède une allure similaire à celle du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  (pressé sous vide) présentée Figure 9, où les deux points à  $70^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  n'obéissent pas à une loi d'Arrhenius (cercles ouverts bordeaux Figure 11). Enfin, ce premier protocole n'est pas adapté à la densification de nos pastilles. En effet, la majorité des essais réalisés se sont soldés par un échec puisque l'on obtenait une « pastille » constituée d'une superposition de feuillets qui s'effritait dès la sortie de la matrice et à la moindre manipulation. Cette déstructuration de la pastille en feuillets peut être due à une mise sous pression trop longue, surtout à chaud, ne laissant pas assez de temps au matériau pour se relaxer.

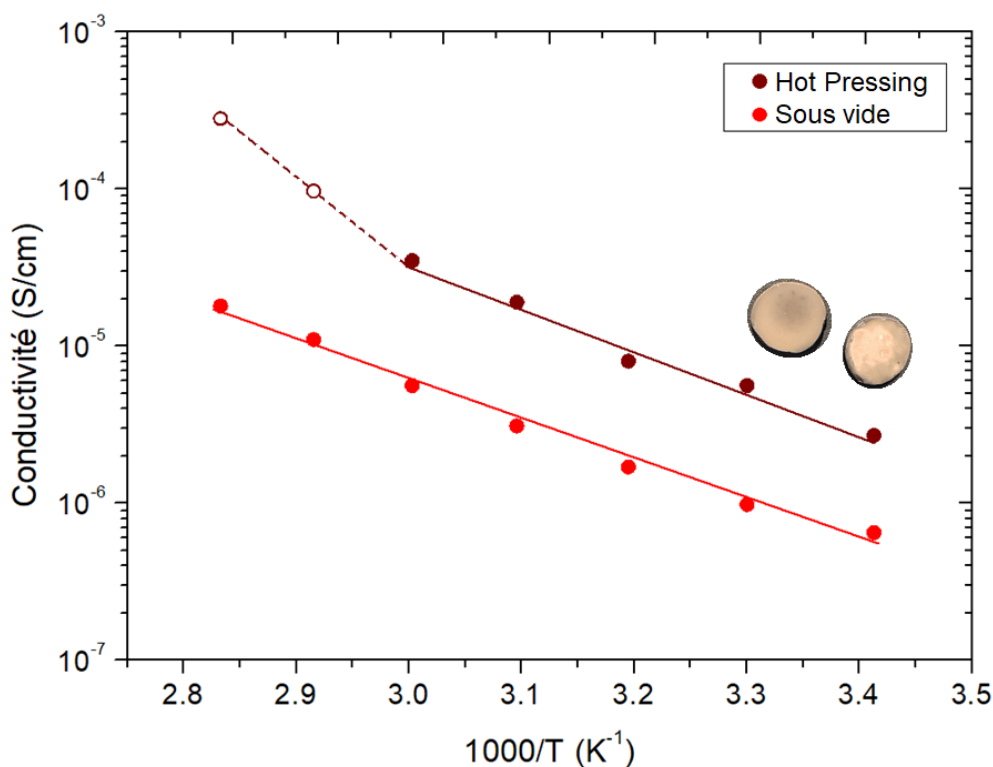


Figure 11 : Comparatif de l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  pressé sous vide en rouge et pressé à chaud en bordeaux (avec la photographie de la pastille obtenue associée). Les deux cercles bordeaux ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius.

Le second protocole de pressage à chaud est illustré Figure 12. A l'inverse du premier protocole, le composé est, dans un premier temps, chauffé à  $T_g \leq T \leq T_g + 25$  sans appliquer de pression. Puis, une fois la température atteinte, à  $t_1$ , le composé est maintenu 30 minutes à température toujours sans appliquer de pression. A  $t_2$ , une pression de 1,5 T est appliquée à chaud pendant 15 minutes, suivi d'une phase de relaxation à chaud de 2-3 heures pour éliminer les contraintes dues au pressage ( $t_3$  à  $t_4$ , Figure 12). Enfin, à  $t_4$  le four est arrêté suivi d'une redescente lente à température ambiante.

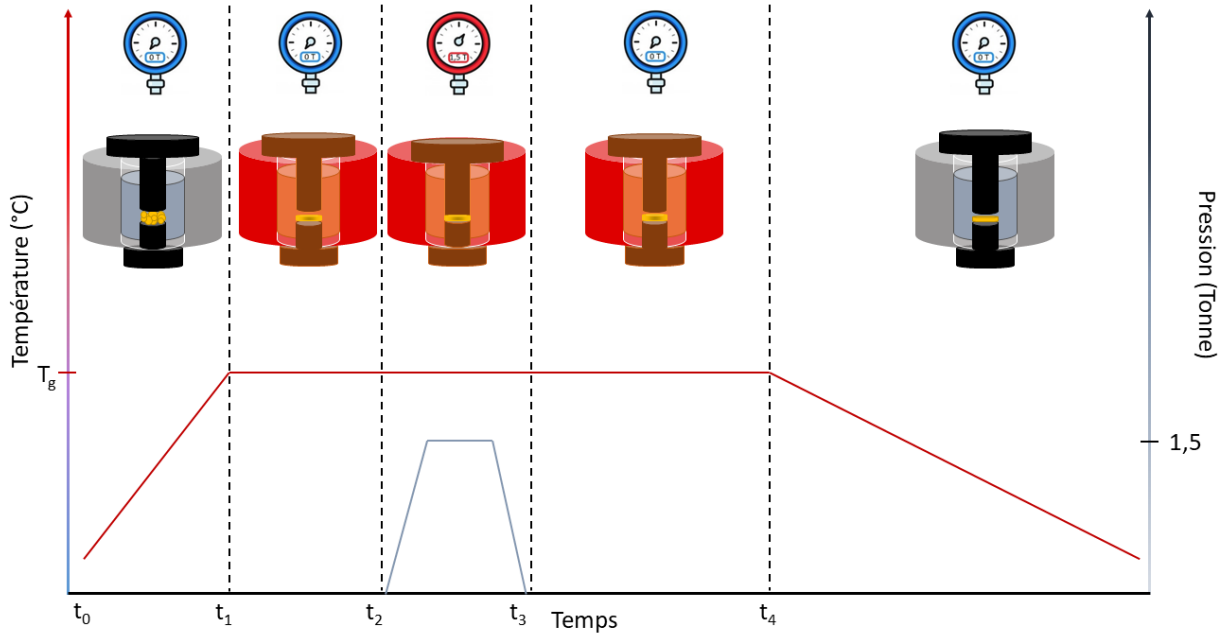


Figure 12 : Schéma du protocole n°2 de hot pressing corrélé aux profils thermique et de pression.

Ce second protocole n'a pas permis la production de pastille exploitable pour des analyses de conductivité (problèmes de feuillets ou mauvaise tenue mécanique durant le polissage). De plus, un pressage à chaud de 0,5 T au lieu de 1,5 T, afin de diminuer les contraintes, n'a permis d'obtenir qu'une seule pastille de  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  par hot pressing à  $275^\circ\text{C}$ . Contrairement au composé pressé à chaud présenté Figure 11, la pastille obtenue dans ce cas présentait une couleur jaune similaire au composé de départ. La Figure 13 montre que le hot pressing a permis d'améliorer légèrement la conductivité du composé augmentant de  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  pour le composé de départ, à  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  pour l'échantillon pressé à  $275^\circ\text{C}$ . Cependant, cette augmentation de conductivité se fait au détriment de la stabilité en température du composé qui montre une dérive par rapport à une loi d'Arrhenius dès  $60^\circ\text{C}$  contre  $70^\circ\text{C}$  pour le composé initial. Enfin, en raison des résultats infructueux et non reproductibles du hot pressing, il a été décidé d'abandonner cette technique au profit de la méthode de frittage par Spark Plasma Sintering.

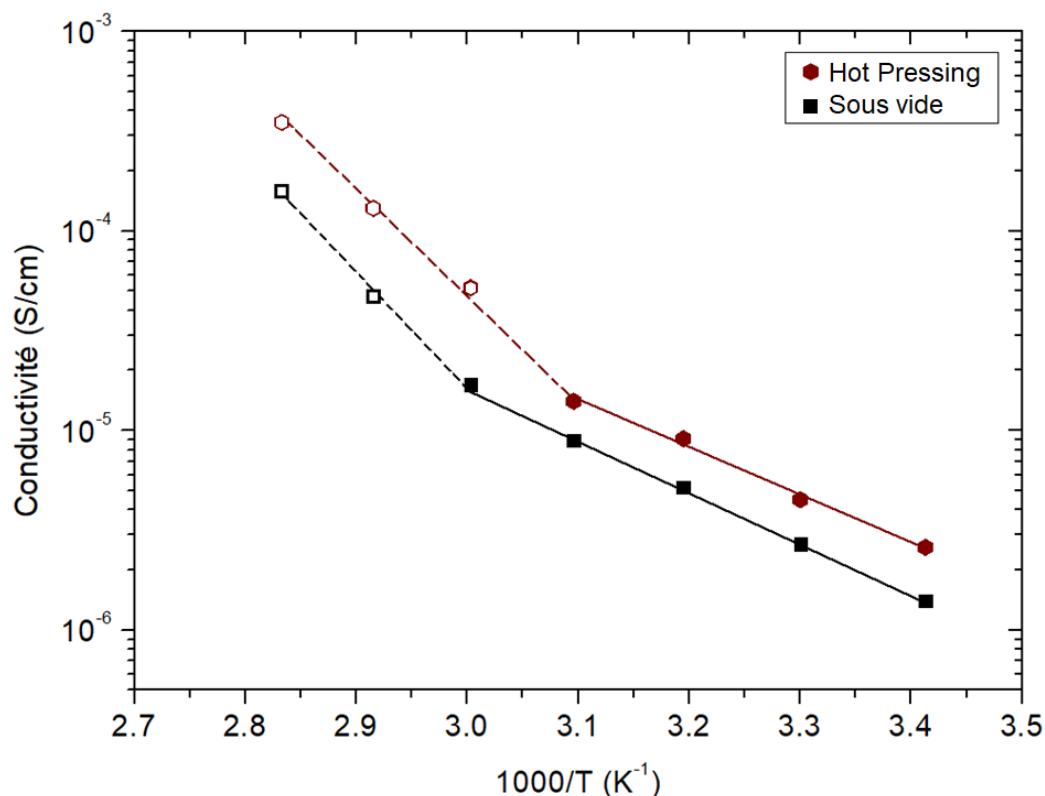


Figure 13 : Comparatif de l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  pressé sous vide en noir et pressé à chaud en bordeaux. Les deux hexagones bordeaux ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius.

### III.2.2. Spark Plasma Sintering

Le procédé par Spark Plasma Sintering (SPS) est une technologie qui fait partie de la famille FAST (Field Assisted Sintering Technique) ou ECAS (Electric Current Assisted Sintering). Le SPS est une technique de frittage non conventionnelle qui a l'avantage d'utiliser des cycles courts (10-60 minutes) pour obtenir des céramiques très denses (taux de densification entre 95% et 99,5%). Contrairement à la technique de hot pressing qui nécessite plusieurs heures de chauffage et de refroidissement. Le moule, ici en graphite, contenant l'échantillon est chauffé par effet Joule via l'application d'un courant pulsé à forte intensité, ce qui permet des montées en température très rapides. Une pression uniaxiale est appliquée sur l'échantillon en simultanée. Ces caractéristiques font du SPS une technique hors norme puisqu'elles accélèrent la cinétique permettant de diminuer la température de frittage, limiter ou bloquer la croissance granulaire et la diffusion des éléments chimiques. Un procédé a d'ailleurs été développé pour fabriquer des optiques en verre de chalcogénures en combinant la technique de mécanosynthèse, pour la synthèse de poudre de verre, avec le frittage par SPS pour la fabrication de composants optiques massifs densifiés<sup>30-32</sup>. L'avantage de cette technique est de pouvoir fritter à plus basse température ( $T \approx T_g$ ) sur des temps courts évitant ainsi la cristallisation des composés vitreux.

Des essais de frittage par SPS ont été réalisés sur différentes compositions du système  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  en focalisant l'étude sur les compositions possédant un taux élevé de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Ces expérimentations ont été effectuées sur l'appareil FCT group (modèle HPD10) en utilisant une matrice de 10 mm de diamètre et des pistons en graphite. Chaque test est effectué avec 500 mg de poudre préalablement obtenue par mécanosynthèse. Une feuille et des disques de papyex (feuille en carbone) recouvrent respectivement l'intérieur de la matrice et la surface des pistons en contact de la poudre,

afin de protéger l'ensemble du montage. Ne possédant pas de SPS relié directement à une boîte à gants la préparation du montage, schématisé Figure 14, est effectuée et scellée dans un sachet plastique en boîte à gants afin d'éviter de possibles réactions du composé avec l'air et/ou l'humidité ambiante lors de son transport jusqu'à l'appareil. Le montage est ensuite installé dans l'enceinte de la machine qui est directement mise sous vide afin de minimiser les risques de réactions parasites. La Figure 14 schématise le protocole de frittage par SPS utilisé lors de ces essais. A  $t_0$  le composé est soumis à une pression de 38 MPa (3kN). Puis, à  $t_1$ , la pression augmente jusqu'à 63 MPa (5kN) et le composé est chauffé à une température  $T$ , avec  $T_g - 20 \leq T \leq T_x - 10$ , en 5 minutes. La température est maintenue 5 minutes supplémentaires afin d'assurer une bonne densification du matériau ( $t_2$  à  $t_3$ ). Ce protocole se termine par une redescente en température accompagnée dans un premier temps d'une diminution de la pression à 38 MPa, puis une fois à l'ambiante d'un retour à pression atmosphérique.

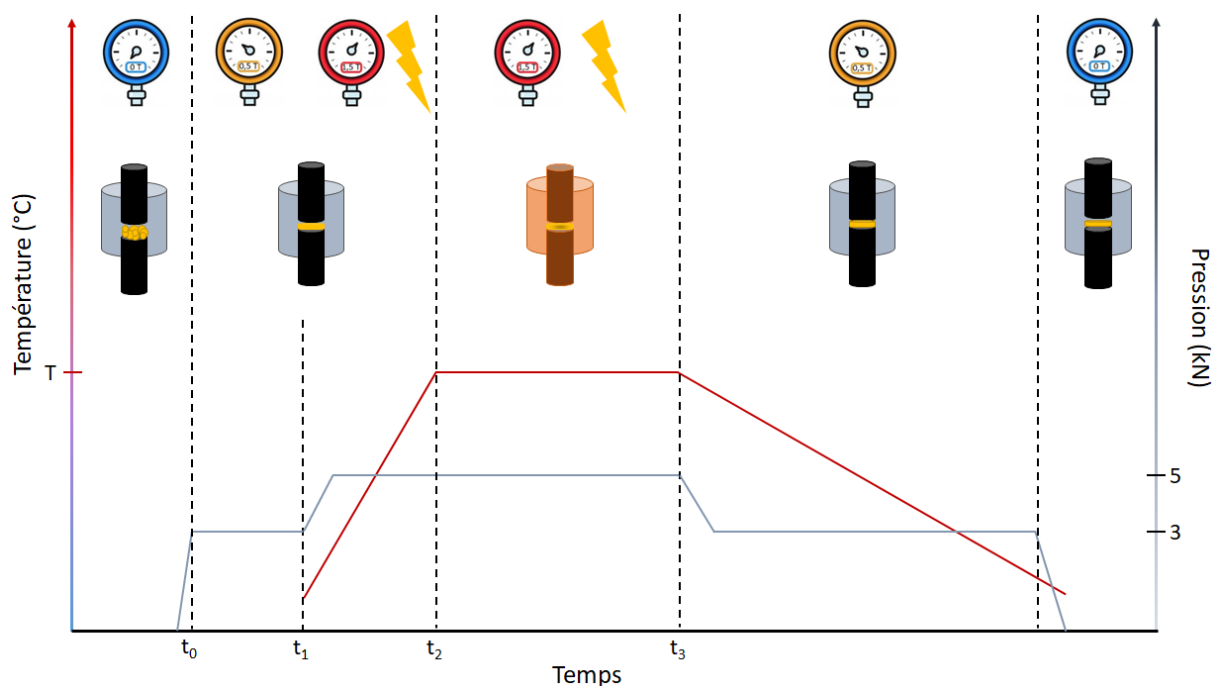


Figure 14 : Schéma du protocole de frittage par SPS.

Lorsque les essais de frittage par SPS étaient concluants des mesures d'impédance ont été effectuées sur les échantillons obtenus afin d'évaluer l'impact de la densification par SPS sur la conductivité des composés. La Figure 15 présente les résultats obtenus pour des essais à différentes températures sur les composés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ . Concernant le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ , on constate que le frittage à  $T = T_g = 263^\circ\text{C}$  a permis d'améliorer la conductivité du matériau qui augmente, par exemple à  $25^\circ\text{C}$ , de  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  (pour l'échantillon pressé sous vide), à  $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ . Ce gain de conductivité d'un facteur 3 est observé jusqu'à une température de  $60^\circ\text{C}$ . La Figure 15a montre également que pour les mesures effectuées à  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  la conductivité du composé fritté à  $263^\circ\text{C}$  ne suit plus une loi d'Arrhenius, à l'instar du composé pressé sous vide, avec cependant une diminution de la pente. Cette diminution de pente à plus haute température laisse à penser que le frittage à  $T_g$  a permis un léger gain de stabilité en température. Deuxièmement, le frittage par SPS réalisé à  $T = T_g + 20 = 283^\circ\text{C}$  semble responsable d'une chute de la conductivité qui n'atteint que  $10^{-8} \text{ S/cm}$  à température ambiante, soit un facteur 100 entre le composé de départ et celui fritté à  $283^\circ\text{C}$ .

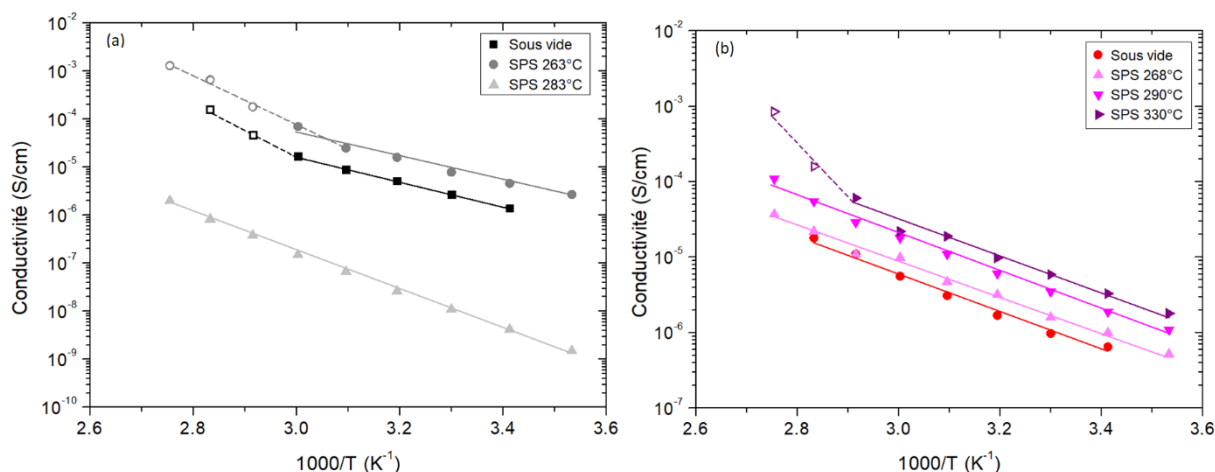


Figure 15 : Comparatif des évolutions en température des conductivités : (a) du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  densifié par SPS et pressé sous vide, (b) du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  densifié par SPS et pressé sous vide. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius.

La Figure 15b présente l'impact du frittage sur le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ . On observe que la conductivité augmente avec la température de frittage. En effet, la conductivité à température ambiante est de  $7,5 \cdot 10^{-7}$  S/cm pour le composé initial (droite rouge) et augmente en fonction de la température de frittage avec des valeurs de  $1,3 \cdot 10^{-6}$  S/cm,  $2,7 \cdot 10^{-6}$  S/cm et  $4 \cdot 10^{-6}$  S/cm, respectivement pour le composé fritté à 268°C, à  $T_g = 290^\circ\text{C}$  et à 330°C. On constate également que l'évolution de la conductivité en fonction de la température du composé fritté par SPS à 330°C ne suit une loi d'Arrhenius que jusqu'à 70°C, au-delà (80°C et 90°C) on observe le même phénomène que pour le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  traduisant une possible instabilité du matériau à ces températures. Donc parmi tous les tests de frittage par SPS du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ , l'échantillon fritté à 290°C semble être le meilleur compromis puisqu'il présente une conductivité intéressante de  $2,7 \cdot 10^{-6}$  S/cm à température ambiante et révèle une stabilité dans la gamme de température utilisée (10°C à 90°C) pour les mesures d'impédance complexe.

## IV. Conduction électronique

### IV.1. Chronoampérométrie potentiostatique - Principe

Un bon électrolyte solide se doit d'avoir à la fois une conductivité ionique élevée et une conductivité électronique la plus faible possible afin de favoriser, non pas la propagation des électrons à travers du matériau, provoquant l'auto-décharge de la batterie, mais la circulation des électrons à l'extérieur du circuit afin d'alimenter un appareil. C'est pourquoi la conductivité électronique de nos composés a été étudiée par la technique de chronoampérométrie potentiostatique. Cette technique consiste à appliquer une différence de potentiel constante (100 mV dans notre cas) à une cellule acier/électrolyte/sodium et d'en mesurer le courant résultant. Les mesures ont été effectuées sur le même appareil que pour les mesures de conductivité. Pour ces mesures, du sodium métallique a été déposé sur l'électrode inférieure, recouvert de l'échantillon poli (non métallisé), puis l'on vient placer une électrode bloquante en acier. Suite à quoi l'électrode montée sur ressort est placée sur l'ensemble et le reste de la cellule est montée comme présenté Figure 6.

À  $t_0$ , les charges (électrons et cations) sont réparties uniformément dans le composé. Lorsque la tension est appliquée, une différence de potentiel est créée, induisant la migration des charges aux électrodes. Les cations s'accumulent à l'électrode négative, leur flux diminue jusqu'à tendre vers 0. On atteint alors un état stationnaire (quand  $t \rightarrow \infty$ ) où l'intensité mesurée est constante et uniquement reliée à la conductivité électronique  $\sigma_e$  sous la forme suivante :

$$\sigma_e = \frac{I_{\infty} \times e}{U \times S} \quad \text{Équation 14}$$

Avec  $I_{\infty}$  le courant résiduel (A),  $e$  l'épaisseur de l'échantillon (cm),  $U$  la tension (V) et  $S$  la surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

### IV.2. Résultats expérimentaux

Les mesures de chronoampérométrie potentiostatique montrent que le composé 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] n'est pas stable électroniquement. En effet, on peut observer, sur la Figure 16a, une augmentation continue du courant, au lieu d'une chute suivie d'un plateau<sup>33</sup>. La Figure 16b montre qu'une dégradation qui s'accroît avec le temps, s'ajoute à l'augmentation continue de courant. De plus, des « zones métalliques » sont apparues post analyses, comme illustrées Figure 17a et sur le cliché MEB Figure 17b. Une cartographie MEB-EDS réalisée après la mesure a donc été réalisée afin d'identifier ces zones. La cartographie, présentée Figure 17c, révèle la formation d'une zone riche en Na sur la surface de la pastille 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] en contact avec l'électrode bloquante en acier. Cela montre clairement la formation de dendrites métalliques de sodium pendant la mesure. Ce phénomène peut être corrélé à la forte teneur en sodium de l'échantillon analysé. La mesure de chronoampérométrie potentiostatique du composé 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] fritté par SPS à 263°C, présentée Figure 18, révèle également une instabilité électronique du matériaux, puisqu'il présente une évolution du courant identique au composé initial. Malgré une augmentation de la conductivité ionique par SPS, le frittage et la diminution du nombre de joints de grain n'aura pas permis de stabiliser électroniquement le composé ainsi que la formation de dendrites de sodium.



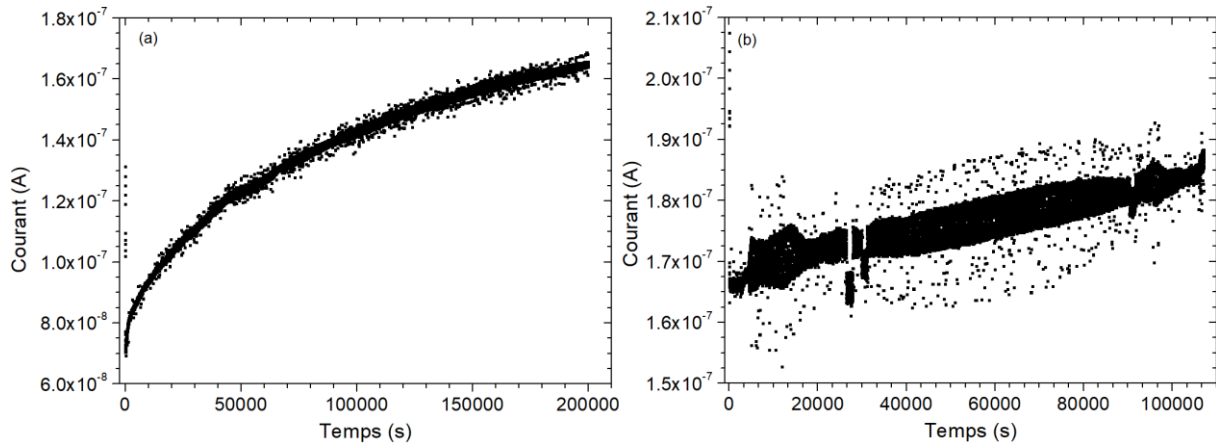


Figure 16 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques du composé amorphe  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ .

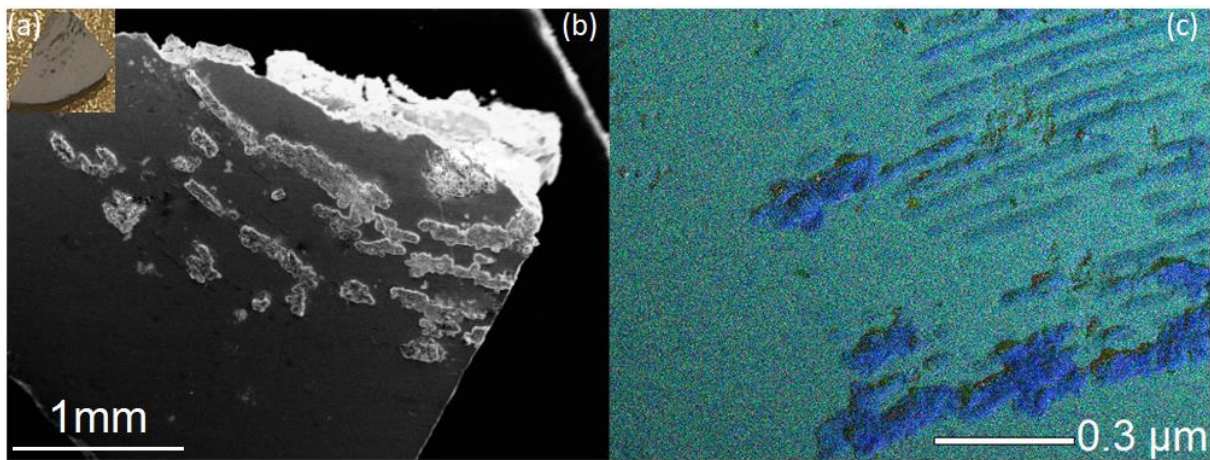


Figure 17 : Photographie du composé amorphe  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  post mesure chronoampérométrique potentiostatique (a) et son cliché MEB (b). Cartographie EDS du fragment (c), avec Ga en rouge, S en vert et Na en bleu.

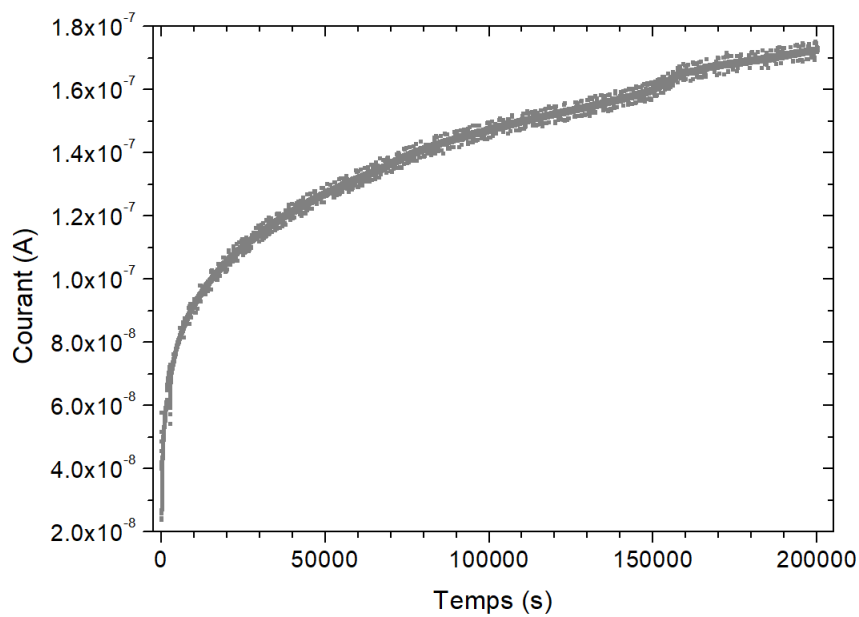


Figure 18 : Mesure chronoampérométrique potentiostatique du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté par SPS à  $263^\circ\text{C}$ .



Concernant le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ , les résultats des mesures de chronoampérométrie potentiostatique, illustrés Figure 19, présentent une évolution du courant très particulière. En effet, on constate sur la Figure 19a que le courant augmente rapidement lors des 20000 premières secondes ( $\approx 5\text{h}30$ ), suivi d'un segment légèrement descendant. Cette première partie décrit un matériau instable où débiterait une faible phase de stabilisation du courant résiduel. Puis vers 75000 secondes ( $\approx 21\text{h}$ ), un saut de courant apparait et culmine à  $1,1 \cdot 10^{-7}$  A, suivi, immédiatement, d'une diminution du courant jusqu'à rencontrer une évolution similaire avec un second pic au bout de 170000 secondes ( $\approx 47\text{h}$ ) de mesure. On peut émettre l'hypothèse suivante : les pics de courant pourraient être dus à la formation de segments de dendrites accélérant temporairement le mouvement des électrons. Ces premières mesures montrent, certes un comportement différent du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ , mais révèle également une instabilité du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ . Au vu des premiers résultats, une seconde mesure a été effectuée, sur le même échantillon et est présentée Figure 19b. Ces seconds résultats montrent quelques micro-fluctuations de courant synonyme, potentiellement, de la formation de micro-dendrites dues à une stabilisation électronique globale du matériau. En calculant la conductivité électronique à partir de l'équation 14 on obtient  $\sigma_e = 1 \cdot 10^{-7}$  S/cm qui est inférieure à la conductivité ionique  $\sigma_i = 7,5 \cdot 10^{-7}$  S/cm, mais elle reste trop élevée pour une application en batteries. De plus, cette valeur n'est pas représentative puisqu'elle tient compte de la formation des dendrites qui sont des canaux de conduction électronique, au cours de la mesure. En effet, du sodium métallique est venu se déposer sur l'électrode bloquante en acier inoxydable et des « zones métalliques » similaires à la Figure 17 ont été observées, post-mesure. Malgré la seconde mesure qui présente un matériau à peu près stable, le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  est électriquement instable.

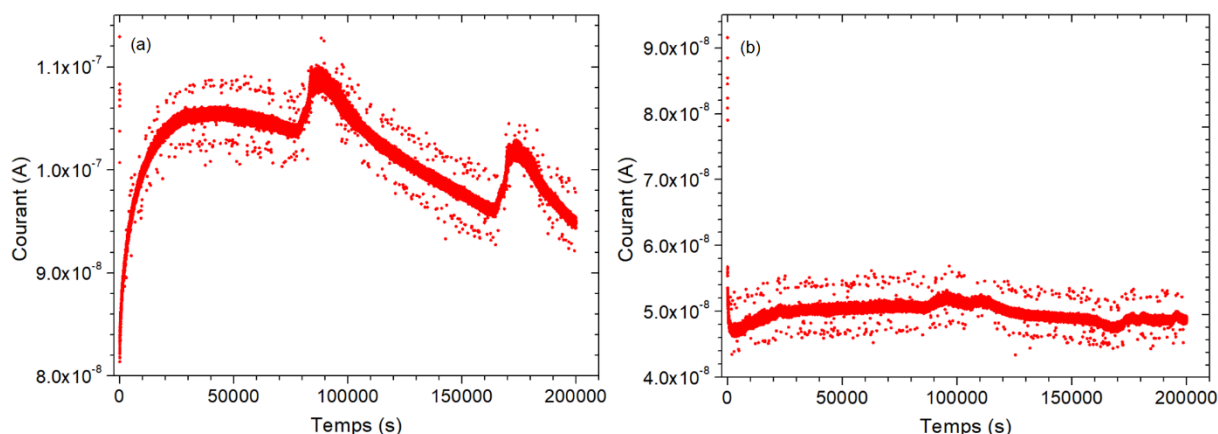


Figure 19 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques du composé amorphe  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ .

La Figure 20 présente les résultats des mesures des différentes densifications du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ . On remarque que l'évolution du courant est similaire pour le composé pressé à  $315^\circ\text{C}$  (Figure 20a) et celui fritté à  $290^\circ\text{C}$  (Figure 20b). Durant les 30000 premières secondes de mesure ( $\approx 8\text{h}$ ), elles présentent une évolution similaire aux autres mesures de chronoampérométrie potentiostatique (Figure 16a, Figure 18 et Figure 19a). Puis, un saut de courant, plus important pour le composé pressé à chaud (Figure 20a), suivi cette fois-ci d'une augmentation en continue du courant, plus marqué pour le composé fritté à  $290^\circ\text{C}$  (Figure 20b). Concernant le composé fritté par SPS à  $330^\circ\text{C}$  (Figure 20c), l'évolution du courant est similaire à celles du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté par SPS à  $263^\circ\text{C}$  (Figure 18). Les composés  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  densifiés ont donc montré des résultats de chronoampérométrie potentiostatique différents du composé initial. Etant tous instables électriquement, ils ne peuvent donc pas être utilisés en tant qu'électrolyte solide.

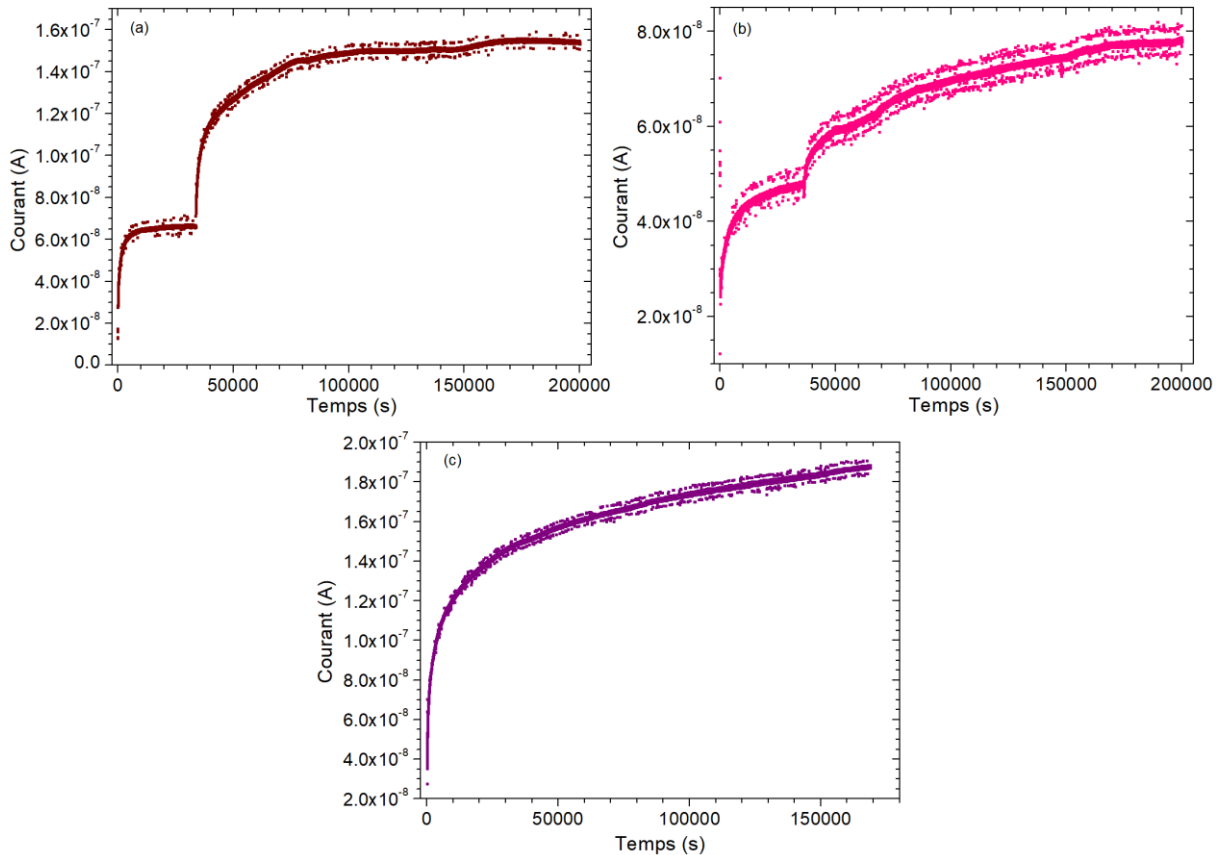


Figure 20 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques du composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  : (a) après densification par hot pressing à 315C, (b) après frittage par SPS à 290C et (c) après frittage par SPS à 330°C.

Des mesures de chronoampérométrie potentiostatique ont été réalisées sur des composés comportant un taux de sodium plus faible afin de vérifier l'impact de ce dernier sur la stabilité électronique de nos matériaux. Les résultats pour les composés  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $70[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}30[\text{Na}_2\text{S}]$  sont présentés Figure 21. Concernant le composé  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$  (Figure 21a), on observe un pic de courant dans les premières secondes de mesures, suivi d'une chute de courant accompagné d'un plateau présentant un léger phénomène similaire à celui observé sur le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ , (vers 70000 secondes, soit 19h30). Cependant, aucun dépôt de sodium métallique n'a été constaté sur la pastille. Au vu de ces résultats on peut considérer que le composé est électriquement stable et calculer sa conductivité électronique  $\sigma_e = 9,1 \cdot 10^{-8}$  S/cm. Cette valeur est proche mais reste inférieure à sa conductivité ionique  $\sigma_i = 1,2 \cdot 10^{-7}$  S/cm, ce qui l'écarte de son utilité en tant qu'électrolyte solide. Enfin les résultats des mesures sur le composé  $70[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}30[\text{Na}_2\text{S}]$  (Figure 21b), couplés à l'absence de dendrite, révèlent une allure du courant représentative d'une stabilité électronique. En effet, le courant atteint un plateau au bout de seulement quelques secondes de mesures avec un  $I_\infty = 3 \cdot 10^{-9}$  A. D'après l'équation 14, on obtient une conductivité électronique  $\sigma_e = 5,5 \cdot 10^{-9}$  S/cm, similaire à sa conductivité ionique  $\sigma_i = 5,3 \cdot 10^{-9}$  S/cm, rendant son application en tant qu'électrolyte solide impossible.

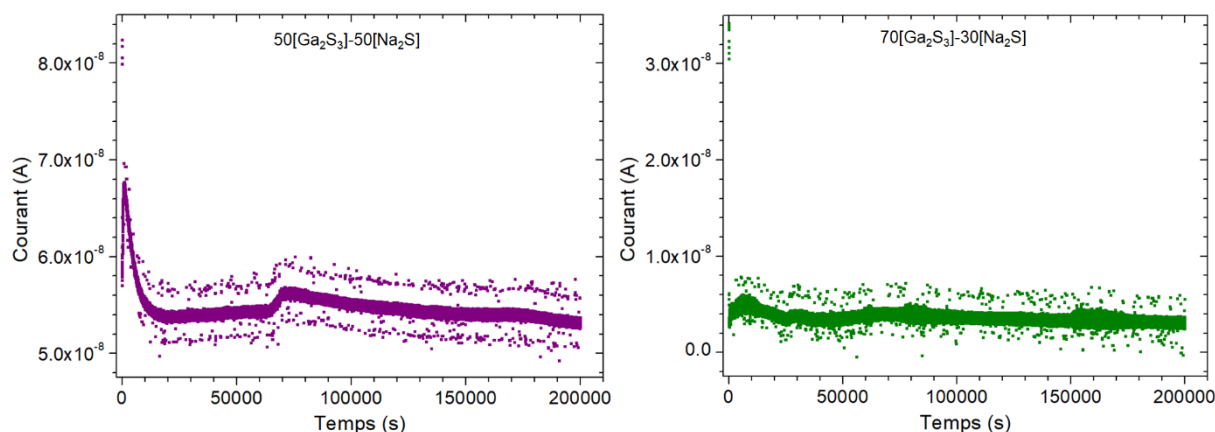


Figure 21 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques des composés amorphes  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $70[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}30[\text{Na}_2\text{S}]$ .

Par conséquent, même si les conductivités ioniques des composés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  (initial et densifié) et  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  densifiés sont prometteuses, la croissance de dendrites de sodium lors des mesures de chronoampérométrie potentiostatique nécessite une stratégie nouvelle ou adaptée afin d'obtenir un matériau viable en tant qu'électrolyte solide. De plus, malgré des profils de courant qui démontrent une certaine stabilité électronique pour les composés  $50[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}50[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $70[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}30[\text{Na}_2\text{S}]$ , la valeur de leurs conductivités électroniques sont trop élevées pour pouvoir jouer le rôle d'un électrolyte solide dans une batterie, puisqu'ils provoqueraient l'auto-décharge de cette dernière.

## V. Impact de la cristallisation sur les propriétés de conduction

### V.1. Cristallisation du composé $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ ( $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ )

La littérature révèle l'existence de phases superconductrices par cristallisation de composés amorphes, comme le  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  qui cristallise à partir du verre de composition  $75[\text{Na}_2\text{S}]\text{-}25[\text{P}_2\text{S}_5]$  <sup>34</sup>. Des expériences de cristallisation ont donc été réalisées sur le composé amorphe  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  afin de savoir si la phase cristallisée est conductrice ionique et le cas échéant, si elle est meilleure conductrice que le composé amorphe. Pour espérer obtenir un composé cristallisé (ou du moins en partie) il faut se placer à  $T \geq T_x$  afin de former des nucléis qui croîtront dans la matrice vitreuse, le résultat final donnant lieu à une vitrocéramique. Des pastilles du composé amorphe  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  ont été placées dans un tube en silice scellé sous vide puis mis dans un four de recuit à  $310^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Cette température se base sur le profil DSC du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  illustré Figure 22, correspondant à  $T = T_x + 10 = 310^\circ\text{C}$ .

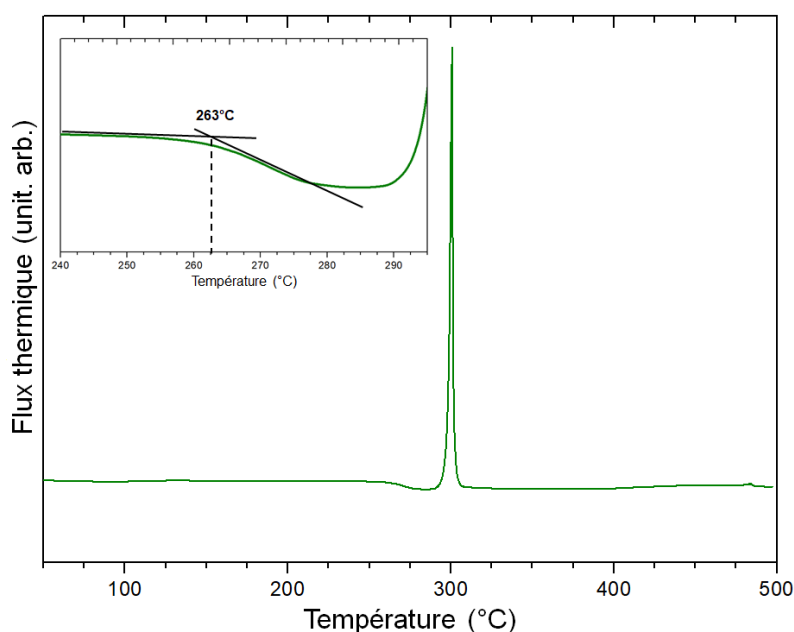


Figure 22 : Tracé DSC du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  après 20h de broyage. En insert, l'élargissement de la zone de transition vitreuse du composé.

Suite au recuit, une analyse DRX a été effectuée sur les échantillons recuits 24h. Le diffractogramme obtenu, présenté Figure 23, révèle la présence de deux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  : I- $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  (JCPDS n° 01-084-2770) et II- $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  (JCPDS n° 01-084-2771). Deux pics entre  $16^\circ$  et  $17^\circ$  ( $2\theta$ ) ne sont pas indexés par ces phases.  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  correspond à une stœchiométrie de composé de départ de  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ . Il y a donc un excès de  $\text{Na}_2\text{S}$  qui pourrait réagir avec le tube de silice et former du  $\text{NaSi}$  (JCPDS n° 00-019-1231) et du  $\text{S}$  (JCPDS n° 01-078-0793). Néanmoins, les analyses EDS ne révèlent pas la présence de silicium dans le matériau, les pics non indexés par les polymorphes  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  sont par conséquent attribués au soufre. Enfin, on peut également souligner que la synthèse de I- $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  et II- $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  a déjà été rapportée dans la littérature en chauffant des quantités stœchiométriques de Ga, Na, et S dans un tube de silice recouvert de graphite et scellé sous vide à respectivement, environ,  $650^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  <sup>35,36</sup>. Nous prouvons donc ici que  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  peut être synthétisé à une température inférieure ( $310^\circ\text{C}$ ) par cristallisation d'un précurseur amorphe.

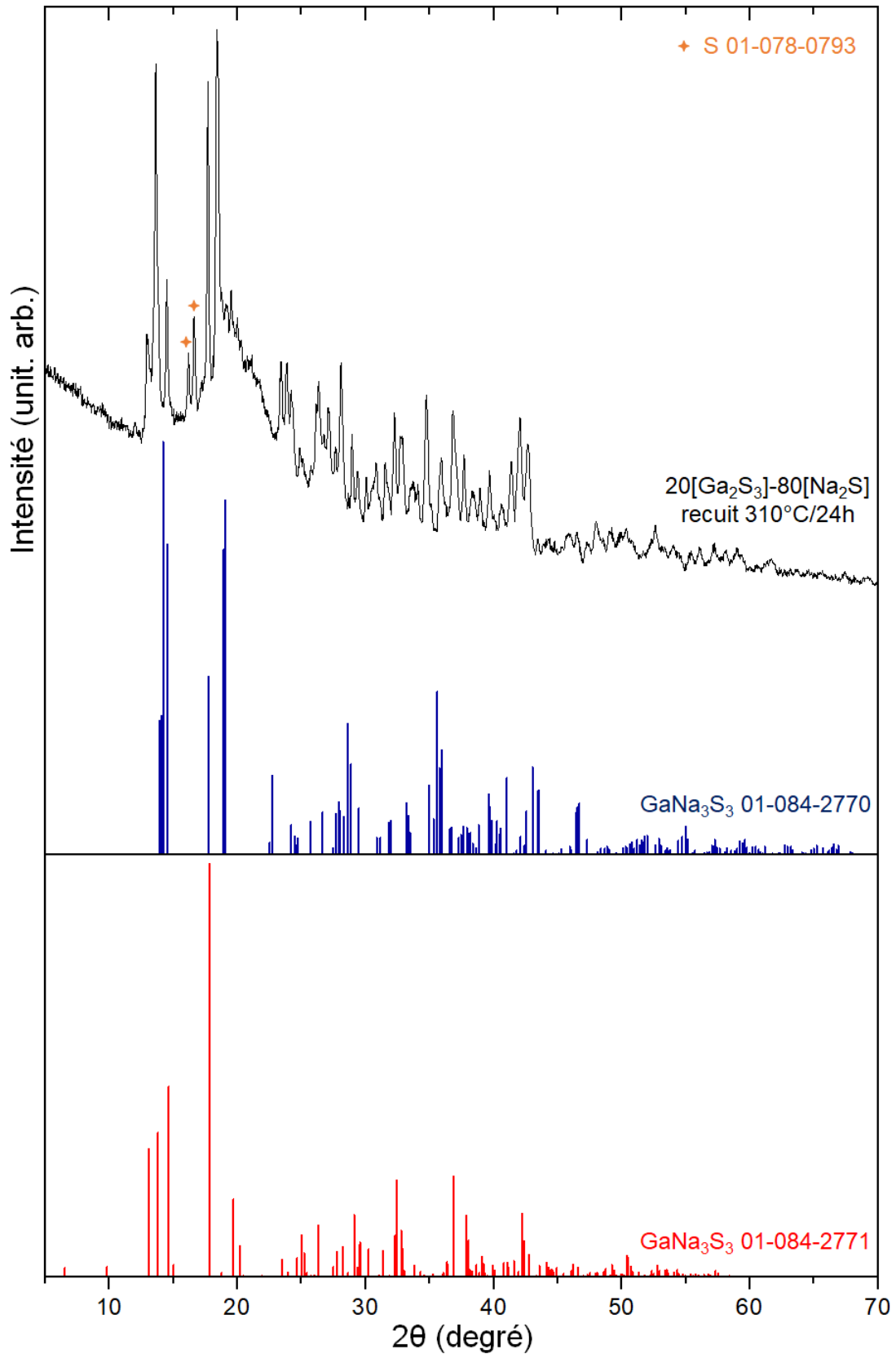


Figure 23 : Diagramme DRX de l'échantillon 20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S] recuit à 310°C pendant 24h. Les deux diagrammes inférieurs représentent la position des pics des deux polymorphes monocliniques GaNa<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (JCPDS n° 01-084-2770 et JCPDS n° 01-084-2771).

Des mesures d'impédance complexe et de chronoampérométrie potentiostatique ont été réalisées afin d'évaluer la contribution ionique et électronique dans la conductivité du composé vitrocéramique (Figure 24). Les mesures de la conductivité ionique à 25°C du composé vitrocéramique révèle qu'elle est légèrement inférieure à celle de l'échantillon amorphe ( $\sigma_{\text{vitrocéramique}} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  et  $\sigma_{\text{verre}} = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ /cm}$ ). Par rapport aux autres composés de verre du système binaire, la valeur de  $\sigma_{\text{vitrocéramique}}$  est similaire à la conductivité du verre 30[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-70[ $\text{Na}_2\text{S}$ ] ( $\sigma = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ ). Nous avons également remarqué que la déviation de la loi d'Arrhenius observée à 70°C et 80°C dans l'échantillon de verre est grandement réduite dans la vitrocéramique. Ces données soutiennent clairement la stabilisation de la structure de la composition par la céramisation.

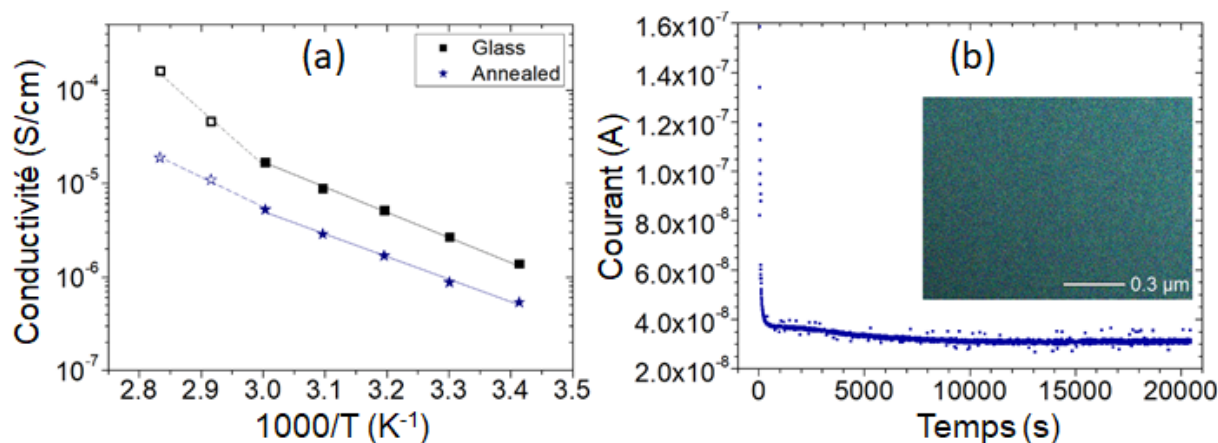


Figure 24 : (a) Comparaison de la conductivité ionique entre le composé amorphe 20[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-80[ $\text{Na}_2\text{S}$ ] et le composé 20[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-80[ $\text{Na}_2\text{S}$ ] recuit à 310°C pendant 24h en fonction de l'inverse de la température. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius. (b) Mesure chronoampérométrie potentiostatique de l'échantillon 20[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]- 80[ $\text{Na}_2\text{S}$ ] recuit à 310°C pendant 24h. L'insert représente la cartographie EDS d'un fragment d'une pastille post-mesure, avec Ga en rouge, S en vert et Na en bleu.

Deuxièmement, la mesure par chronoampérométrie potentiostatique montre que le composé est électriquement stable (Figure 24b). En effet, une chute de courant suivie d'un plateau est observée, ce dernier correspondant au courant résiduel au sein du matériau. Selon l'équation 14, une conductivité électronique  $\sigma_e = 5 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  est calculée, soit environ 14 fois inférieure à la conductivité ionique. De plus, la cartographie EDS de ce composé, en insert de la Figure 24b, révèle une distribution homogène des éléments (Ga, S, et Na) après mesure par chronoampérométrie potentiostatique et ne présente pas de dendrites. Ces résultats sont cohérents avec la mesure de chronoampérométrie potentiostatique et confirment sa stabilité électronique.

## V.2. Composé 25[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-75[ $\text{Na}_2\text{S}$ ]

Suite aux résultats prometteurs de la cristallisation du composé 20[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-80[ $\text{Na}_2\text{S}$ ], une étude a été réalisée sur le composé 25[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-75[ $\text{Na}_2\text{S}$ ], dont la composition est stœchiométrique aux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ . Cette partie a pour but d'isoler un polymorphe ou à minima uniquement les deux polymorphes lors de la cristallisation du composé 25[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-75[ $\text{Na}_2\text{S}$ ] et ainsi étudier les propriétés de conduction de ces polymorphes.

### V.2.1. Etude du composé amorphe

Le composé amorphe  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  a été synthétisé par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch, Pulverisette 7), de la même manière que les autres composés du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  (voir chapitre II). 5 g d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{S}$  (Alfa Aesar, pureté 95%) et de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , précédemment préparé par mécanosynthèse, sont pesés en proportions stoechiométriques. Le mélange est placé dans un bol en zircone (volume de 45 ml) avec des billes de  $\text{ZrO}_2$  (4 mm de diamètre), en respectant un rapport massique bille/poudre équivalent à 20/1. La mécanosynthèse est effectuée à une vitesse de 600 rpm, jusqu'à l'amorphisation totale du mélange. Le bol a été ouvert toutes les heures, en boîte à gants, pour décoller la poudre de la paroi afin d'obtenir une poudre uniforme. Le processus d'amorphisation a été suivi par des analyses DRX sur des échantillons protégés de l'air par une fenêtre de Kapton (polyimide), toutes les 5 heures de broyage, à température ambiante. Suite à cela, une analyse DSC, illustrée Figure 25, a été effectuée afin de déterminer les températures caractéristiques du composé ainsi que d'établir la température de recuit. On constate que la  $T_g(25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]) = 262^\circ\text{C} \approx T_g(20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}])$ , contrairement à la  $T_x(25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]) = 318^\circ\text{C}$  qui est supérieure de  $18^\circ\text{C}$  à  $T_x(20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}])$ .

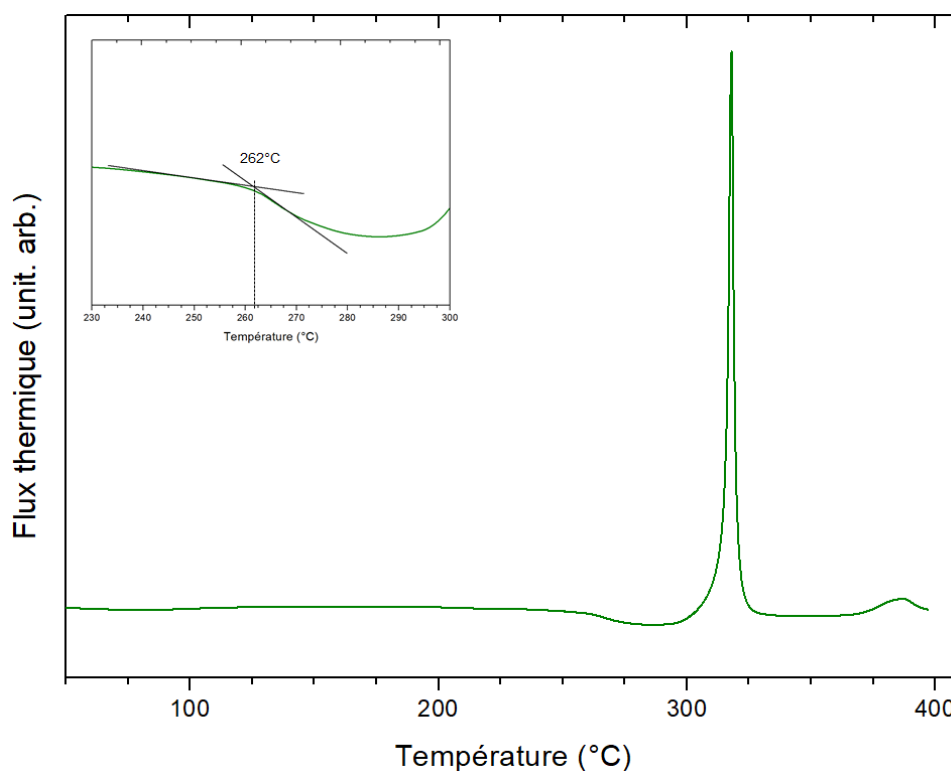


Figure 25 : Tracé DSC du composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  après 20h de broyage. En insert, l'élargissement de la zone de transition vitreuse du composé.

Des mesures d'impédance complexe et de chronoampérométrie potentiostatique ont également été réalisées afin d'évaluer la contribution ionique et électronique de la conductivité du composé amorphe  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  et de la comparer à ses homologues. Tout d'abord, les résultats de conductivité ionique montrent (Figure 26a), comme attendu que le composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  possède une conductivité ionique intermédiaire entre celle du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$ . Ils révèlent également une déviation de la loi d'Arrhenius à  $80^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ . Concernant la mesure par chronoampérométrie potentiostatique, la Figure 26b montre, dans un premier temps, une évolution du courant similaire au composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ , puis au lieu d'augmenter continuellement, le courant se stabilise à un courant résiduel  $I_\infty = 3,1 \cdot 10^{-8}$  A. La

conductivité électronique est alors de  $5,7 \cdot 10^{-8}$  S/cm soit approximativement 23 fois plus faible que la conductivité ionique ( $1,3 \cdot 10^{-6}$  S/cm) et deux fois supérieure à celui du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  cristallisé. Cependant, des dépôts de sodium métallique sont apparus à la surface de la pastille post-mesure, traduisant la formation de dendrites.

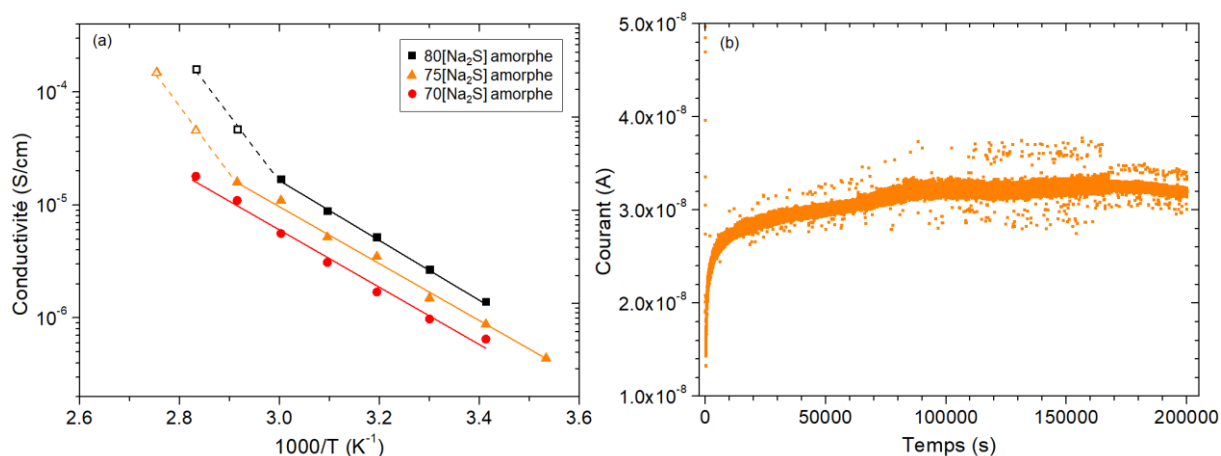


Figure 26 : (a) Comparaison de la conductivité ionique entre les composés amorphes  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ ,  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  en fonction de l'inverse de la température. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius. (b) Mesure chronoampérométrique potentiostatique de l'échantillon  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ .

### V.2.2. Cristallisation du composé $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$

Dans le but d'isoler les polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ , un recuit en tube scellé à  $340^\circ\text{C}$  durant 24h a été conduit sur des pastilles du composé amorphe  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ . Le diffractogramme d'un échantillon représentatif est illustré Figure 27. On constate que le composé cristallisé ne présente pas seulement les deux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  puisqu'une troisième phase est indexée comme étant la phase  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$  (JCPDS n°01-083-1030). Or, il s'agit de phase stœchiométrique de la composition  $33[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}67[\text{Na}_2\text{S}]$ , sa formation n'était pourtant pas favoriser contrairement aux deux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ . De plus, trois pics, respectivement à  $12,8^\circ$ ,  $15,7^\circ$  et  $21,6^\circ$  ( $2\theta$ ), ne sont pas indexés par ces phases ni par le soufre comme on a pu le constater sur deux pics du diffractogramme Figure 23. La vitrocéramique obtenue par recuit à  $340^\circ\text{C}$  pendant 24h du composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  est donc formée de trois phases cristallines connues additionnées a minima d'une quatrième phase non indexée. Enfin la synthèse du composé  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$  a déjà été rapportée dans la littérature en chauffant à  $630^\circ\text{C}$  pendant deux jours, des quantités stœchiométriques de Ga, S et  $\text{Na}_2\text{S}$  dans un creuset placé dans une ampoule en verre de silice scellée sous vide<sup>37</sup>. Nous prouvons ici que  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$  peut être synthétisé à une température inférieure ( $340^\circ\text{C}$ ) et sur un temps plus court, par cristallisation d'un précurseur amorphe.



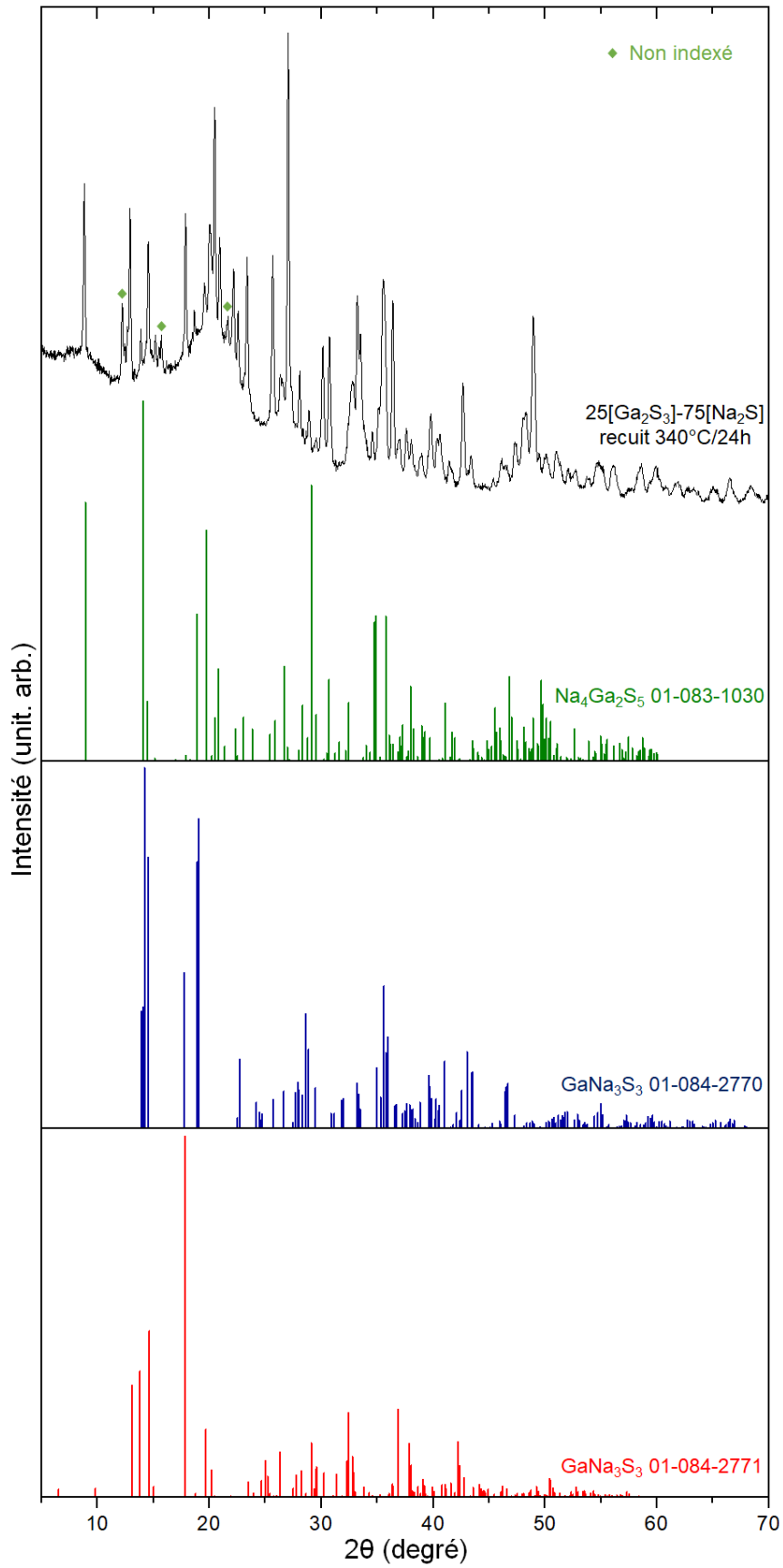


Figure 27 : Diagramme DRX de l'échantillon 25[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-75[Na<sub>2</sub>S] recuit à 340°C pendant 24h. Les trois diagrammes inférieurs représentent respectivement la position des pics de la phase Na<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (JCPDS n° 01-083-1030) et des deux polymorphes GaNa<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (JCPDS n° 01-084-2770 et JCPDS n° 01-084-2771).

Des mesures d'impédance complexe et de chronoampérométrie potentiostatique ont également été effectuées afin d'évaluer les propriétés de conduction du composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  cristallisé. La Figure 28a présente un comparatif des résultats de conductivité ionique du composé ainsi que ceux de ses homologues avec une composition chimique proche. Ces résultats révèlent que le composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  cristallisé possède une conductivité inférieure au composé amorphe ( $\sigma_{\text{vitrocéramique}} = 2.10^{-7}$  S/cm et  $\sigma_{\text{verre}} = 1,3.10^{-6}$  S/cm), ce qui est similaire à ce qui a été observé pour la composition  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ . Elle est également inférieure au composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  cristallisé ( $7,1.10^{-7}$  S/cm), la phase  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$  serait donc moins bonne conductrice ionique que les polymorphes de  $\text{NaGa}_2\text{S}_3$ . Cependant, le composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  cristallisé est stable en température puisque les valeurs suivent une loi d'Arrhenius sur l'ensemble de la gamme de température de mesure. La Figure 28b, révèle que le composé  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  cristallisé est électriquement stable. En effet, une chute de courant suivie d'un plateau est observée, correspondant au courant résiduel. Le matériau montre une conductivité électronique  $\sigma_e = 2,7.10^{-8}$  S/cm soit 7,5 fois inférieure à sa conductivité ionique. A noter qu'aucune dendrite n'a été observée post-mesure, confirmant sa stabilité électronique. Des investigations complémentaires seront menées par un doctorant au sein de notre équipe afin d'évaluer plus spécifiquement l'impact du broyage sur le polymorphe obtenu.

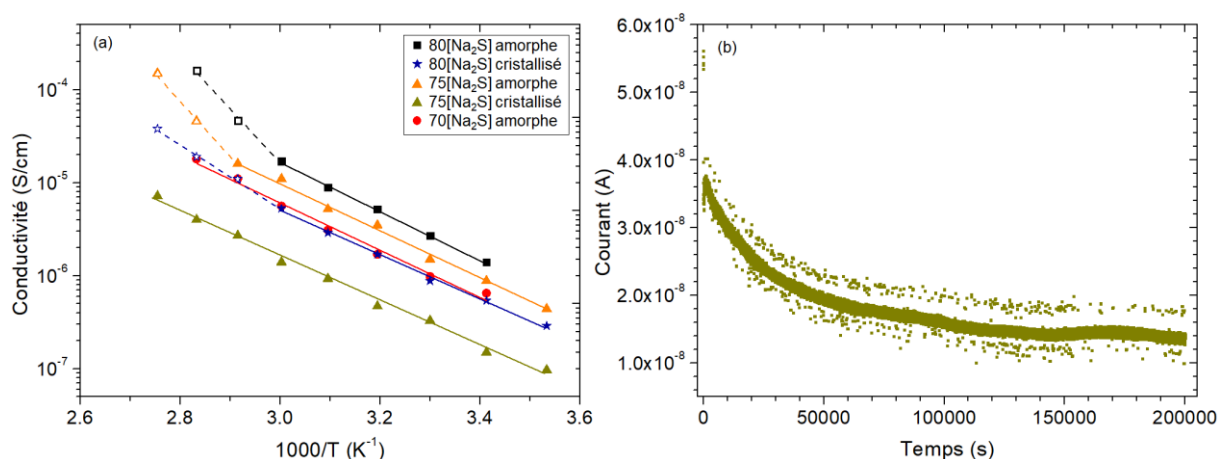


Figure 28 : (a) Comparaison de la conductivité ionique entre les composés amorphes  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ ,  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  ainsi que des composés cristallisés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$ , en fonction de l'inverse de la température. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius. (b) Mesure chronoampérométrique potentiostatique de l'échantillon  $25[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}75[\text{Na}_2\text{S}]$  recuit 24h à  $340^\circ\text{C}$ .

En résumé, la stratégie mise en œuvre pour stabiliser les composés du système binaire choisi par un traitement vitrocéramique s'est avérée prometteuse, notamment pour la composition  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ , comme électrolyte solide pour les batteries au sodium. Néanmoins, du point de vue de l'électrolyte solide, comme la différence entre  $\sigma_i$  et  $\sigma_e$  est encore faible, certaines optimisations dans la composition doivent être réalisées pour l'augmenter. Par conséquent, les recherches futures doivent être consacrées à la réduction de la conductivité électronique. Un moyen judicieux pourrait consister à ajouter un élément électronégatif dans la composition, tel que le chlore, pour réduire le déplacement des électrons dans les composés. Ainsi, une substitution d'une partie du  $\text{Na}_2\text{S}$  par du  $\text{NaCl}$ , ou un ajout de ce dernier au système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  sont envisagées.

## VI. Evolution du pseudo-binaire par ajout de NaCl

### VI.1. Mécanosynthèse couplée DRX et analyse DSC

Les compositions appartenant au système 90{(100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-x[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl] (avec x = 30, 70 et 80) ont été synthétisées par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch, Pulverisette 7). 5 g d'un mélange de Na<sub>2</sub>S (Alfa Aesar, pureté 95%), de NaCl (Alfa Aesar, pureté 5N) et de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, précédemment préparé par mécanosynthèse, sont pesés en proportions stœchiométriques. Le mélange est placé dans un bol en zircone (volume de 45 ml) avec des billes de ZrO<sub>2</sub> (4 mm de diamètre), en respectant un rapport massique bille/poudre équivalent à 20/1. La mécanosynthèse est effectuée à une vitesse de 600 rpm, jusqu'à l'amorphisation totale des composés. Les bols ont été ouverts, en boîte à gants, toutes les heures pour décoller la poudre de la paroi afin d'obtenir une poudre uniforme. L'ensemble des composés ont pu être amorphisés par mécanosynthèse.

Les composés ont ensuite été analysés par DSC. Les températures caractéristiques des différents composés synthétisés sont résumées dans le Tableau 2. Comme attendu, les composés chlorés ont des températures de transition vitreuse et de cristallisation inférieures à celles de leurs homologues non chlorés. En effet, l'ajout de NaCl dans le composé va déréticuler le réseau avec pour conséquence l'abaissement des températures caractéristiques des composés<sup>38</sup>.

Tableau 2 : Caractéristiques thermiques des composés amorphes appartenant au système 90{(100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl] : température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, et température de cristallisation T<sub>x</sub>.

Composé	T <sub>g</sub> °(C) (± 5°C) onset	T <sub>x</sub> °(C) (± 5°C) onset	
<b>20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S]</b>	263	298	
<b>90{20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl]</b>	223	278	
<b>30Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-70Na<sub>2</sub>S</b>	290	340	419
<b>90{30[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-70[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl]</b>	268	318	
<b>70Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-30Na<sub>2</sub>S</b>	449	533	
<b>90{70[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-30[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl]</b>	421	> 550	

### VI.2. Conductivités ionique et électronique

Afin d'observer l'impact de l'ajout de NaCl sur les propriétés de conduction des matériaux, des mesures d'impédance complexe et de chronoampérométrie potentiostatique ont été réalisées sur les matériaux synthétisés. Les résultats des mesures d'impédance complexe, rapportés Figure 29, révèlent que l'ajout de NaCl n'améliore pas la conductivité des composés présentant déjà un taux élevé de sodium ((100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-x[Na<sub>2</sub>S] avec x = 70 et 80). A contrario, on constate une augmentation significative de la conductivité du composé 70[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-30[Na<sub>2</sub>S] lors de l'ajout de NaCl. En effet, le composé 90{70[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-30[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl] présente une conductivité à température ambiante de 1,7.10<sup>-8</sup> S/cm contre 5,3.10<sup>-9</sup> S/cm pour le composé non chloré.

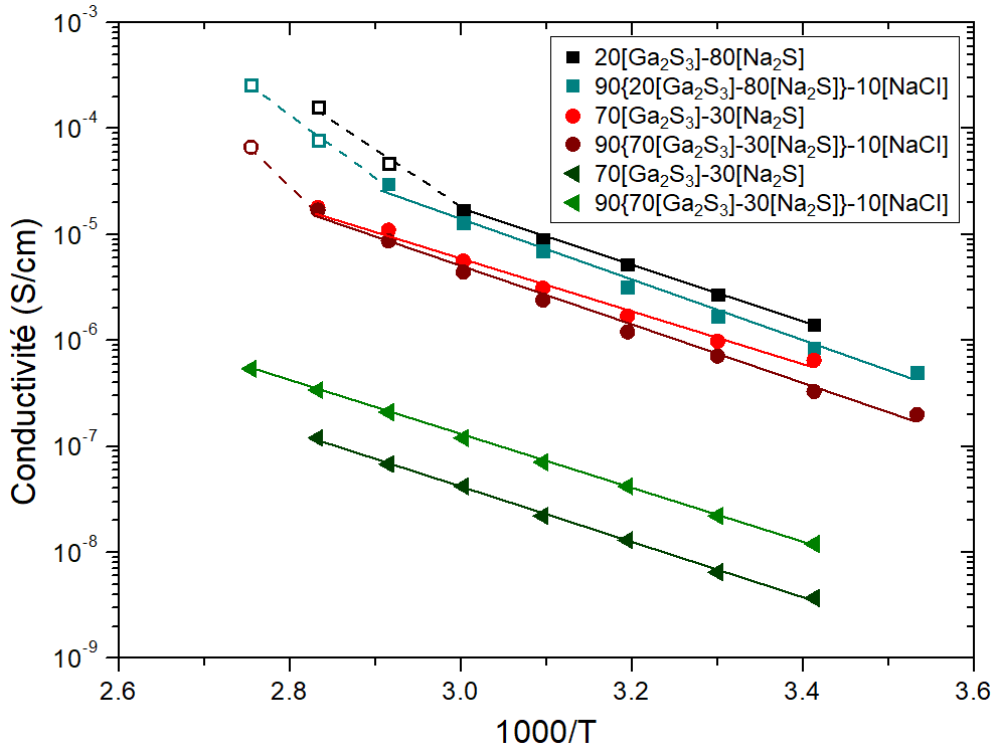


Figure 29 : Comparatif des évolutions en température des conductivités des composés (100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-x[Na<sub>2</sub>S] et 90{(100-x)[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-x[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl] (avec x = 30, 70 et 80) pressés sous vide. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius.

Les Figures 30 a, b et c présentent respectivement les résultats des mesures de chronoampérométrie potentiostatique des composés 90{20[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-80[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl], 90{30[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-70[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl] et 90{70[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-30[Na<sub>2</sub>S]}-10[NaCl]. La Figure 29a révèle que le composé chloré est électriquement instable, ceci est confirmé par l'apparition de dendrites post-mesure. Par contre, l'allure des courants, Figures 30 b et c, montrent que ces composés chlorés sont électriquement stables. Les conductivités électroniques ont ensuite été calculées et comparées aux conductivités ioniques respectives des composés :  $\sigma_e(90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]) = 7,5 \cdot 10^{-8}$  S/cm contre  $\sigma_i(90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]) = 4,6 \cdot 10^{-7}$  S/cm soit un rapport de 6 entre les deux conductivités et  $\sigma_e(90\{70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]) = 5,5 \cdot 10^{-9}$  S/cm qui est 3 fois inférieure à  $\sigma_i(90\{70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]) = 1,7 \cdot 10^{-8}$  S/cm. D'après ces résultats on constate que l'ajout de chlore a permis de stabiliser le composé 30[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-70[Na<sub>2</sub>S] et même s'il n'a pas permis de diminuer  $\sigma_e$  du composé 70[Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-30[Na<sub>2</sub>S] (identique pour les deux composés) il a significativement augmenté  $\sigma_i$ .

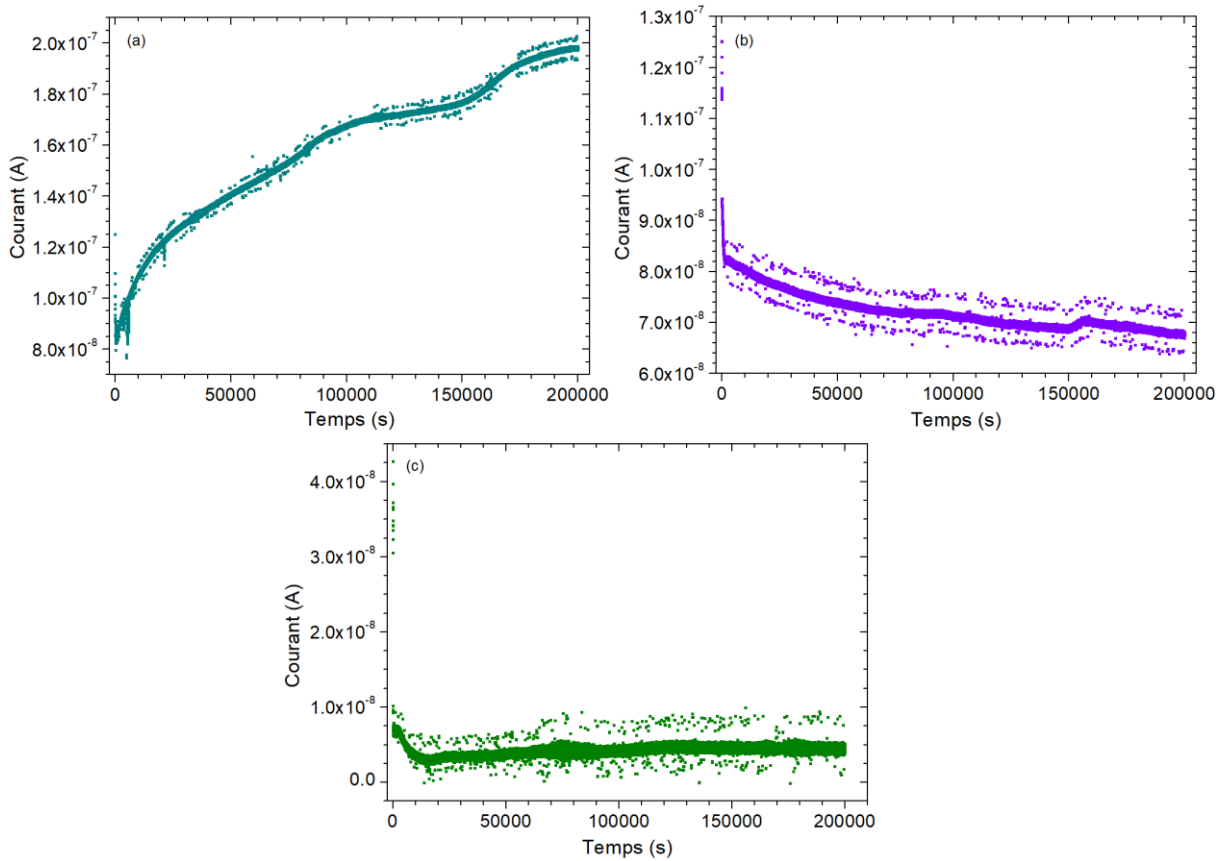


Figure 30 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques des composés amorphes : (a)  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$ , (b)  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  et (c)  $90\{70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$ .

### VI.3. Densification par SPS

Des essais de frittage par SPS à  $T_g$  ont été réalisés sur ces différentes compositions en suivant un protocole identique à celui décrit Figure 14, dans un but constant d'améliorer les propriétés de conduction de ces matériaux. Les mesures d'impédance complexe présentées Figure 31, montrent que le frittage par SPS a permis d'améliorer les conductivités de l'ensemble des matériaux chlorés comparativement au pressage sous vide uniaxial. Les résultats obtenus pour le composé  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  (Figure 31a) révèlent que le frittage a permis à la fois une augmentation de la conductivité ionique, avec un écart qui se réduit tout de même avec la température (abaissement de l'énergie d'activation), ainsi qu'une stabilisation en température de cette conductivité. Concernant le composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$ , (Figure 31b), l'amélioration de la conductivité entre le composé non-fritté et fritté est plus importante que pour le composé  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  et a permis de stabiliser le matériaux sur l'ensemble de la gamme de température de mesure. Enfin, le frittage du composé  $90\{70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  a permis d'obtenir une conductivité 6 fois plus élevée que le composé  $70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]$  initial. Mais ces valeurs restent faibles comparées aux composés  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  et  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$ .

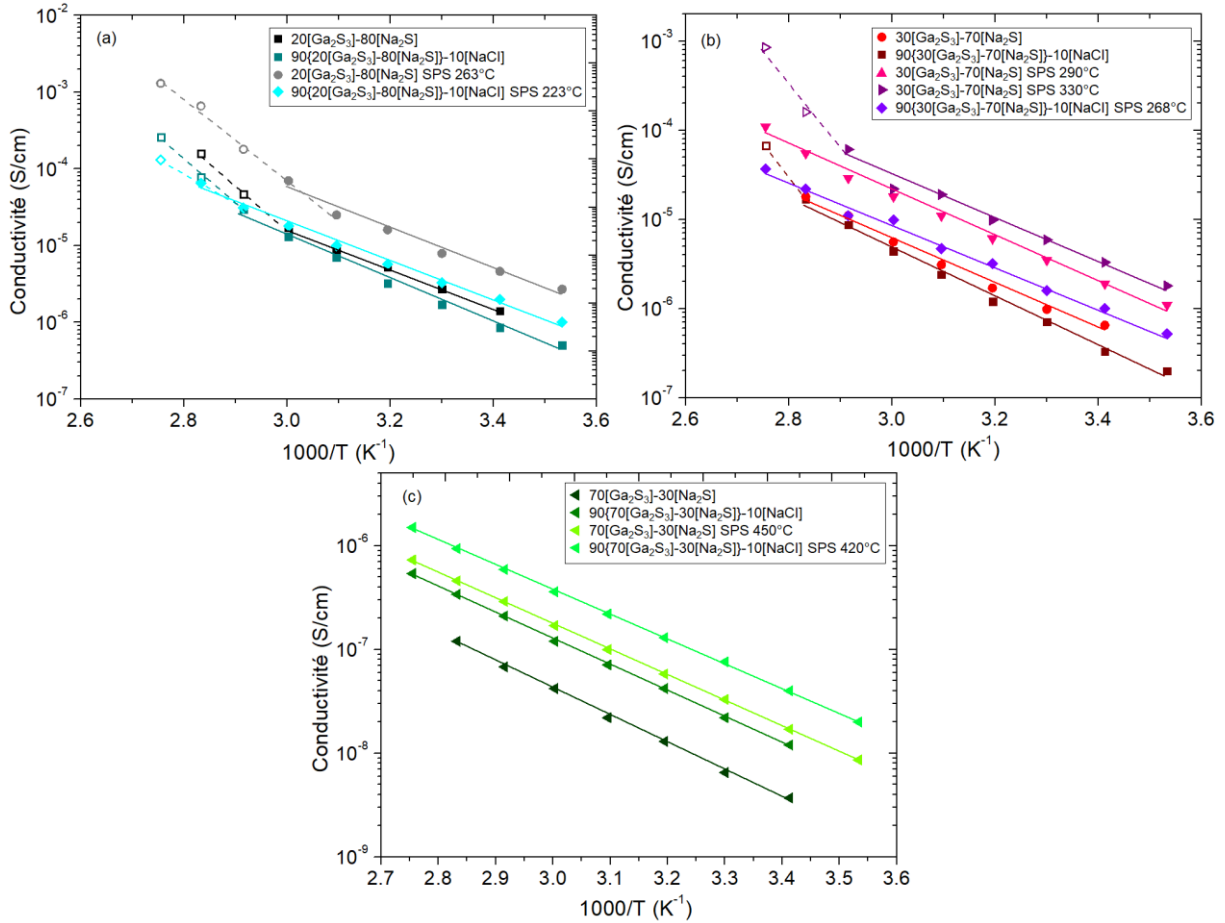


Figure 31 : Comparatif des évolutions en température des conductivités : (a) du composé  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  densifié par SPS et pressé sous vide, ainsi que le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]$  densifié par SPS et pressé sous vide, (b) du composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  densifié par SPS et pressé sous vide, ainsi que le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]$  densifié par SPS et pressé sous vide et (c)  $90\{70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  densifié par SPS et pressé sous vide, ainsi que le composé  $70[\text{Ga}_2\text{S}_3]-30[\text{Na}_2\text{S}]$  densifié par SPS et pressé sous vide. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius.

Dans un second temps, des mesures de chronoampérométrie potentiostatique ont été effectuées sur les composés  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  et  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$ . Les résultats présentés Figure 32, révèlent que le premier composé possède une évolution du courant similaire au composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]$  (Figure 32a) et est donc électriquement instable. Concernant le second composé, la Figure 32b présente un matériau très stable électriquement qui possède cependant une conductivité électronique de  $3,1 \cdot 10^{-6}$  S/cm supérieure à sa conductivité ionique ( $1,3 \cdot 10^{-6}$  S/cm).

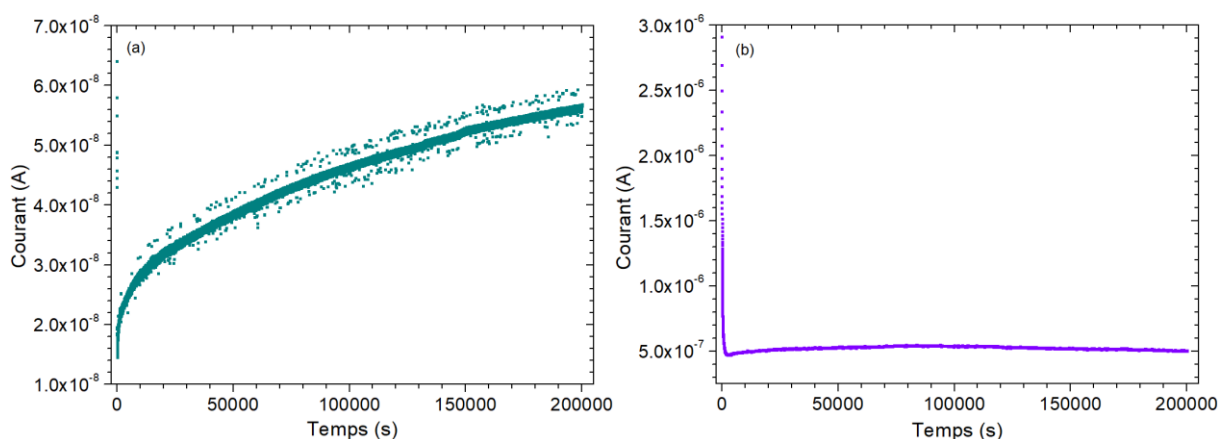


Figure 32 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques des composés : (a)  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  fritté par SPS à  $223^\circ\text{C}$  et (b)  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  fritté par SPS à  $268^\circ\text{C}$ .

#### VI.4. Cristallisation du pseudo-ternaire

Toujours dans le but d'améliorer la conductivité ionique et d'augmenter l'écart entre les conductivités ionique et électronique des composés, la cristallisation des composés amorphes  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  et  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  ont été réalisés respectivement, à  $300^\circ\text{C}$  et  $340^\circ\text{C}$ , pendant 24h en suivant un protocole identique aux autres composés cristallisés. Premièrement, le diffractogramme DRX du composé  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  obtenu après recuit, présenté Figure 33, révèle la formation d'un matériau polyphasé. On constate, comme précédemment, la présence des deux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ , mais également celle de la phase  $\text{Na}_2\text{S}_3$ . Cependant, la présence de cette dernière est à prendre avec beaucoup de précaution car sa structure est tirée d'une publication qui mentionne que le  $\text{Na}_2\text{S}_3$  n'a pas pu être isolé et que des traces de  $\text{Na}_2\text{S}_4$  y sont présentes<sup>39</sup>. Il se pourrait donc que certains pics correspondent à la phase  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Certains pics de diffraction n'ont pas été indexés par ces trois phases. La majorité de ces pics correspondent au  $\text{NaCl}$ , un des précurseurs, le pic aux bas angles déjà observé Figure 23 concorde avec une phase au soufre. Enfin, le pic vers  $30,7^\circ$  ( $2\theta$ ) n'a pas pu être indexé, ce qui laisse à penser qu'une phase supplémentaire est présente. Deuxièmement, le diffractogramme du composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  recuit, présenté Figure 34, est plus complexe à analyser. On constate que seulement l'un des deux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  est présent (JCPDS n° 01-084-2771), contrairement aux autres vitrocéramiques obtenues précédemment. Ensuite, l'indexation des pics a révélé la présence de la phase  $\text{Na}_2\text{S}_5$ , du précurseur  $\text{Na}_2\text{S}$  et du soufre. Enfin, de nombreux pics n'ont pas pu être indexés laissant supposé la présence d'une cinquième phase.

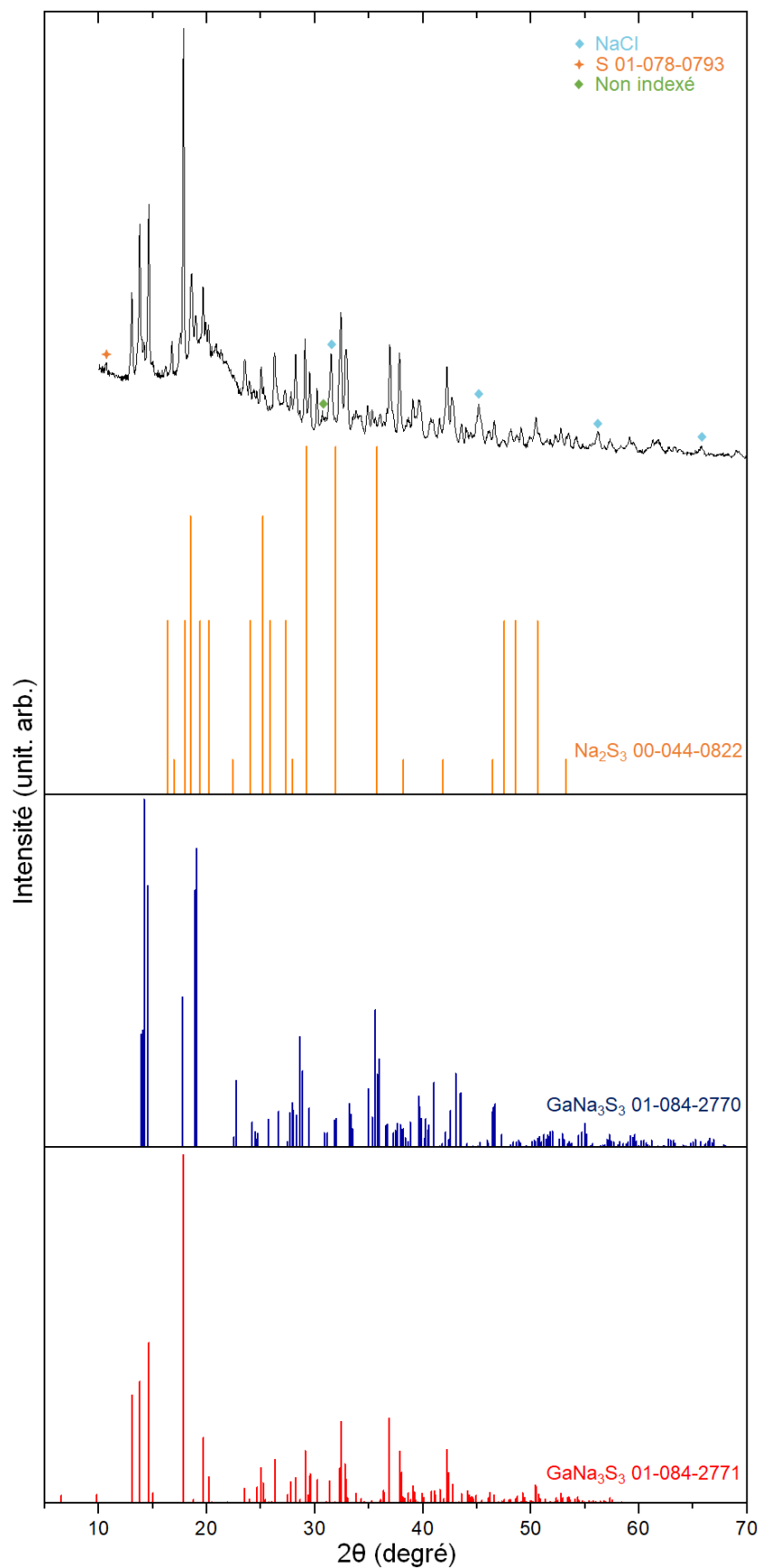


Figure 33 : Diagramme DRX de l'échantillon 90{20[ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ]-80[ $\text{Na}_2\text{S}$ ]}-10[ $\text{NaCl}$ ] recuit à 300°C pendant 24h. Les trois diagrammes inférieurs représentent respectivement la position des pics de la phase  $\text{Na}_2\text{S}_3$  (JCPDS n° 00-044-0822) et des deux polymorphes  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  (JCPDS n° 01-084-2770 et JCPDS n° 01-084-2771).



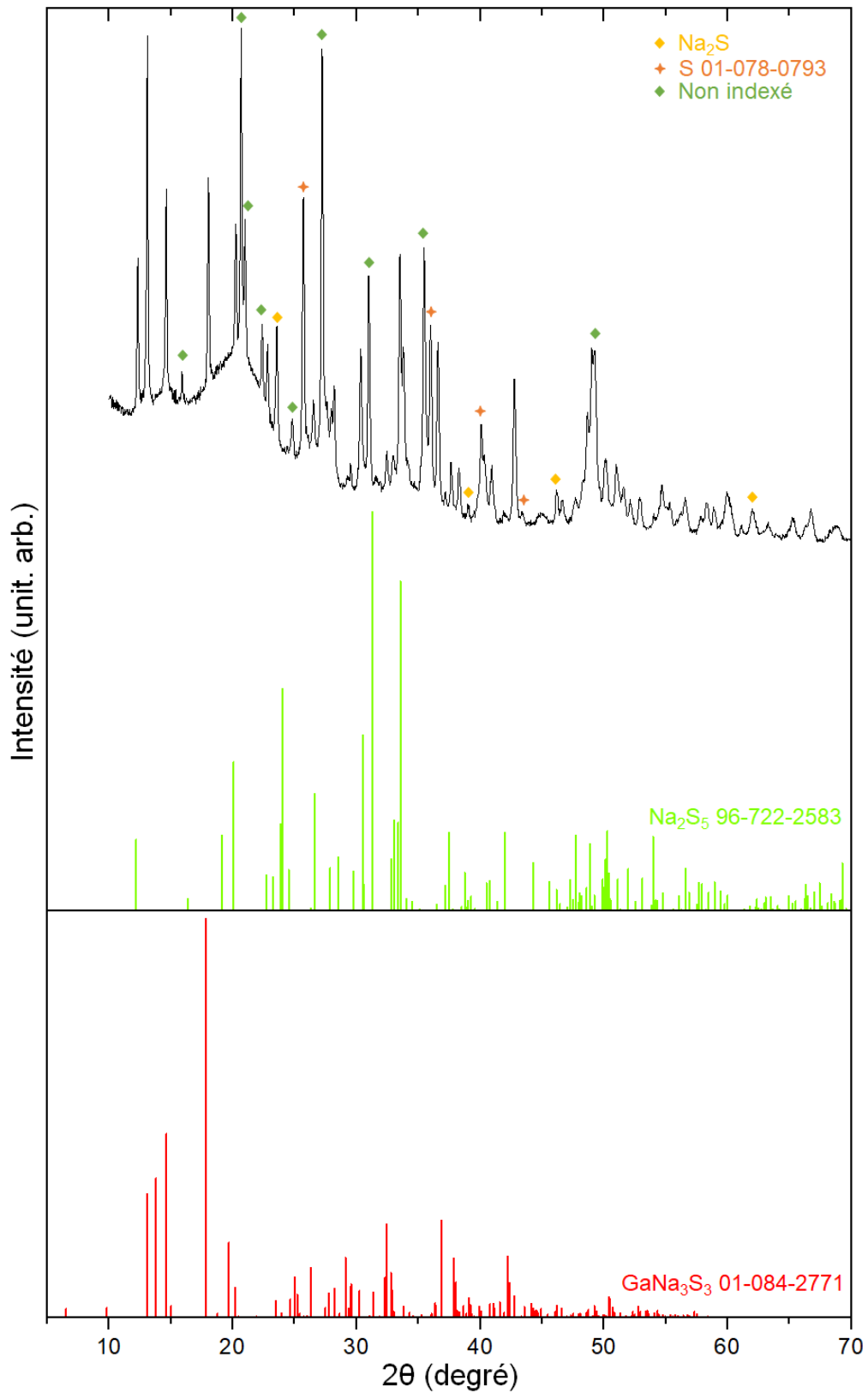


Figure 34 : Diagramme DRX de l'échantillon  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$  recuit à 340°C pendant 24h. Les deux diagrammes inférieurs représentent respectivement la position des pics de la phase  $\text{Na}_2\text{S}_5$  (JCPDS n° 96-722-2583) et d'un des deux polymorphes  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$  (JCPDS n° 01-084-2771).

Les évolutions en température des conductivités des composés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  et  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  chlorés et non-chlorés sont reportées Figure 35. La vitrocéramique obtenue à partir du composé  $90\{20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]\}\text{-}10[\text{NaCl}]$  présente une conductivité bien plus faible que son homologue amorphe, comme illustré Figure 35a. Sachant que l'on retrouve les deux polymorphes de  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ , également présents dans la vitrocéramique obtenue à partir du composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  recuit à  $310^\circ\text{C}$  durant 24h, les responsables de cette chute de conductivité seraient les phases  $\text{Na}_2\text{S}_3$  et  $\text{NaCl}$ . Ces résultats écartent donc l'utilisation de ce matériau en tant qu'électrolyte solide. Concernant la vitrocéramique obtenue à partir du composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]\}\text{-}10[\text{NaCl}]$ , la Figure 35b montre que sa conductivité est similaire au composé non recuit avec tout de fois une légère diminution de la pente de la droite d'Arrhenius. Ceci traduit donc une énergie d'activation plus faible, facilitant la mise en œuvre du mouvement des ions  $\text{Na}^+$ . La cristallisation n'a donc pas eu de réel impact sur la conductivité ionique du composé. Les résultats de chronoampérométrie potentiostatique montrent une légère augmentation du courant tout au long de la mesure, suggérant une faible instabilité électronique qui est vérifiée par l'apparition de quelques dendrites à la surface de la pastille. La conductivité électronique a tout de même été calculée ( $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ ) et est 14 fois plus faible que la conductivité ionique ( $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Ce facteur a donc plus que doublé par rapport à celui du composé non recuit mais la légère instabilité électronique éloigne le composé de son utilité en tant qu'électrolyte solide. Enfin, il serait intéressant de réaliser une étude approfondie sur la cristallisation de ces phases afin de pouvoir séparer ces différentes phases et ainsi étudier et comparer leurs propriétés de conduction.

### Chapitre III : Conduction des verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$

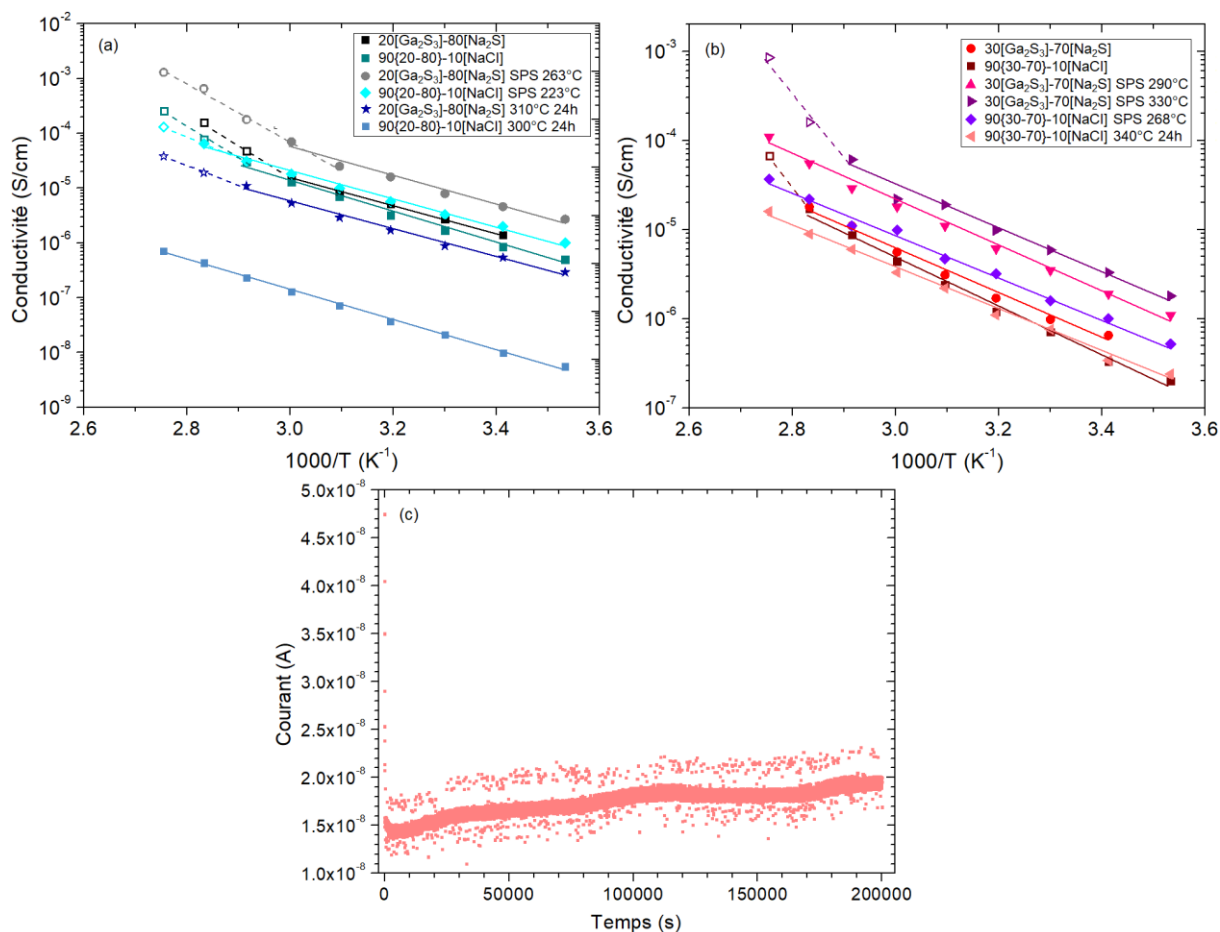


Figure 35 : Comparatif des évolutions en température des conductivités : (a) des composés  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  chlorés et non chlorés pressés sous vide, densifiés par SPS et recuits et (b) des composés  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  chlorés et non-chlorés pressés sous vide, densifiés par SPS et recuits. Les symboles ouverts correspondent aux données qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius. (c) Mesure chronoampérométrique potentiostatique du composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]\text{-}10[\text{NaCl}]\}$  recuit à  $340^\circ\text{C}$  durant 24h.

## Conclusion

Ce travail a permis de mesurer, pour la première fois, la conductivité sur des pastilles des poudres amorphes du système pseudo-binaire  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}x[\text{Na}_2\text{S}]$  étendue à  $20 \leq x \leq 80$  par mécanosynthèse. Cette étude montre que la conductivité de ces composés augmente avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{S}$ . La meilleure conductivité ionique est obtenue pour la composition vitreuse  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  avec  $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-6}$  S/cm à  $25^\circ\text{C}$  et  $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4}$  S/cm à  $80^\circ\text{C}$ . Ces valeurs ont également pu être améliorées grâce, notamment au frittage par SPS qui a permis d'obtenir une conductivité de  $6,2 \cdot 10^{-6}$  S/cm pour le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté à  $263^\circ\text{C}$  et de  $4 \cdot 10^{-6}$  S/cm pour le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté à  $330^\circ\text{C}$ . Cependant ces composés ont tendance à s'écarter de leur droite d'Arrhenius lorsque que la température augmente ( $T > 70^\circ\text{C}$ ), ils sont donc probablement instables à ces températures. Le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté à  $290^\circ\text{C}$  semble être un bon compromis d'un point de vue de la conductivité ionique puisqu'il présente une stabilité dans la gamme de température utilisée ( $10^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ ) et possède une conductivité à température ambiante de  $2,7 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Malheureusement, les mesures de chronoampérométrie potentiostatique de ces composés révèlent une instabilité électronique, puisque la formation de dendrites de sodium est observée dès qu'ils sont placés sous courant.

Afin de contrecarrer la croissance dendritique, un traitement vitrocéramique a été opéré sur le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}80[\text{Na}_2\text{S}]$ . Sa cristallisation révèle principalement la formation de deux polymorphes  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ . La conductivité de la vitrocéramique est légèrement inférieure à celle de son homologue vitreux, mais l'échantillon cristallisé présente l'avantage d'être électriquement stable. Même si le rapport entre  $\sigma_i$  et  $\sigma_e$  est encore trop faible pour envisager positivement l'application comme électrolyte solide dans les batteries au sodium à l'état solide, les résultats présentés d'un point de vue méthodologique sont très prometteurs. Ces recherches ont d'ailleurs abouti à la publication d'un article <sup>40</sup>.

La suite des recherches a été consacrée à la réduction de la conductivité électronique par l'ajout d'un élément électronégatif, le chlore, dans la composition, afin d'empêcher le déplacement des électrons dans les composés. Ainsi, une substitution d'une partie du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  par du  $\text{NaCl}$  a été réalisé. Les résultats ont révélé que  $\text{NaCl}$  avait un faible impact sur la conductivité ionique pour les compositions présentant déjà un taux élevé de sodium, mais qu'elle augmentait significativement pour les compositions à faible teneur en sodium. Les mesures de chronoampérométrie potentiostatique ont montré l'impact positif du chlore sur la stabilité électronique des composés. En effet, ces résultats révèlent la stabilisation électronique du composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}70[\text{Na}_2\text{S}]\}\text{-}10[\text{NaCl}]$  comparé à son homologue non chloré. Il serait donc intéressant, pour les futures recherches, de se concentrer sur la substitution, seule, du  $\text{Na}_2\text{S}$  par du  $\text{NaCl}$  afin de maintenir constant le taux de sodium et d'entraver davantage le déplacement des électrons. Une autre solution pourrait être l'ajout d'une faible quantité d'un formateur de réseau comme par exemple (Si, Sn, In, Ge, etc...) dans la composition. De plus, des premières modélisations du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  sont en cours de réalisation avec la collaboration de l'équipe de recherche de Chimie Théorique Inorganique (CTI). Enfin, la conductivité n'est pas le seul paramètre clé pour un bon électrolyte solide et des recherches supplémentaires doivent être menées pour déterminer sa stabilité chimique par rapport aux électrodes et pour déterminer son comportement électrochimique durant les tests de cyclage, en particulier aux interfaces électrolyte-électrode.

## Bibliographie

1. Martin, S. W. Ionic Conduction in Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1767–1784 (1991).
2. Anderson, O. L. & Stuart, D. A. Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 573–580 (1954).
3. Ravaine, D. and Souquet, J. L. Thermodynamic approach to ionic conductivity in oxyde glasses. Part 1. Correlation of ionic conductivity with chemical potential of alkali oxide in oxyde glasses. *Phys. Chem. Glas.* **18**, 27–31 (1977).
4. Ravaine, D. and Souquet, J. L. Thermodynamic approach to ionic-conductivity in oxyde glasses. Part 2. Statistical-model for variations of chemical potential of constituents in binary alkali oxide glasses. *Phys. Chem. Glas.* **19**, 115–120 (1978).
5. Maass, P., Bunde, A. & Ingram, M. D. Ion transport anomalies in glasses. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3064–3067 (1992).
6. Jonscher, A. K. The ‘universal’ dielectric response. *Nature* vol. 267 673–679 (1977).
7. Ngai, K. L., Rendell, R. W. & Jain, H. Anomalous isotope-mass effect in lithium borate glasses: Comparison with a unified relaxation model. *Phys. Rev. B* **30**, 2133–2139 (1984).
8. Ngai, K. L. & Rendell, R. W. Basic Physics of the Coupling Model: Direct Experimental Evidences. *ACS Symp. Ser.* **676**, 45–66 (1997).
9. Bunde, A., Ingram, M. D. & Maass, P. The dynamic structure model for ion transport in glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **172–174**, 1222–1236 (1994).
10. Knödler, D., Pendzig, P. & Dieterich, W. Ion dynamics in structurally disordered materials: Effects of random Coulombic traps. *Solid State Ionics* **86–88**, 29–39 (1996).
11. Pendzig, P. & Dieterich, W. Dispersive transport and dipolar effects in ionic glasses. *Solid State Ionics* **105**, 209–216 (1998).
12. Dyre, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *J. Appl. Phys.* **64**, 2456–2468 (1988).
13. Dyre, J. C. & Schrøder, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873–892 (2000).
14. Funke, K. & Riess, I. Debye-hückel-type relaxation processes in solid ionic conductors. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **140**, 217–232 (1984).
15. Funke, K. & Banhatti, R. D. Modelling frequency-dependent conductivities and permittivities in the framework of the MIGRATION concept. *Solid State Ionics* **169**, 1–8 (2004).
16. Funke, K. *et al.* First and second universalities: Expeditions towards and beyond. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **224**, 1891–1950 (2010).
17. McElfresh, D. & Howitt, D. G. Activation Enthalpy for Diffusion in Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, C-237-C-238 (1986).
18. Julien, C. & Nazri, G.-A. Materials for electrolyte: Fast-ion-conducting glasses. in *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* 183–283 (Springer, Boston, MA, 1994). doi:10.1007/978-1-4615-2704-6\_3.
19. Reggiani, J.-C., Malugani, J.-P. & Bernard, J. Étude des systèmes vitreux AgPO<sub>3</sub> — Ag X (X = I, Br, Cl) par calorimétrie de dissolution. Corrélation entre l’activité thermodynamique de Ag X et la conductivité ionique du verre. *J. Chim. Phys.* **75**, 849–854 (1978).
20. Levasseur, A., Brethous, J. C., Kbala, M. & Hagenmuller, P. Synthesis and characterization of new amorphous solid electrolytes. *Solid State Ionics* **5**, 651–654 (1981).
21. SOUQUET, J. L. & COPPO, D. Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique. *Le J. Phys. IV* **02**, C2-75-C2-86 (1992).
22. Barrau, B., Kone, A., Ribes, M., Souquet, J.-L. & Maurin, M. Synthesis and study of electrical-conductivity of glasses belonging to sodium monosulfide germanium disulfide system. *Comptes Rendus Hebd. Des Seances L Acad. Des Sci. Ser. C* **287**, 43–46 (1978).
23. Martin, S. W. & Angell, C. A. Dc and ac conductivity in wide composition range Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **83**, 185–207 (1986).
24. Bauerle, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657–2670 (1969).

### Chapitre III : Conduction des verres dans le système Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S

25. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*. (Wiley, 2005). doi:10.1002/0471716243.
26. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed.* (Wiley, 2001). doi:10.1023/A:1021637209564.
27. Souquet, J. L., Robinel, E., Barrau, B. & Ribes, M. Glass formation and ionic conduction in the M<sub>2</sub>SGeS<sub>2</sub> (M = Li, Na, Ag) systems. *Solid State Ionics* **3–4**, 317–321 (1981).
28. Li, P., Jie, W. & Li, H. Influences of Hot-Pressing Conditions on the Optical Properties of Lanthanum Sulfide Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1162–1166 (2011).
29. Merdrignac-Conanec, O., Durand, G., Walfort, S., Hakmeh, N. & Zhang, X. Elaboration of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> transparent ceramics from novel precursor powders route. *Ceram. Int.* **43**, 5984–5989 (2017).
30. Hubert, M. *et al.* An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range. *Opt. Express* **19**, 23513 (2011).
31. Xue, B., Calvez, L., Allix, M., Delaizir, G. & Zhang, X.-H. Amorphization by Mechanical Milling for Making IR Transparent Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 1573–1578 (2016).
32. Delaizir, G., Dollé, M., Rozier, P. & Zhang, X. H. Spark Plasma Sintering: An Easy Way to Make Infrared Transparent Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 2495–2498 (2010).
33. Boulineau, S. *Synthèses et caractérisations de matériaux céramiques, vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, utilisables comme électrolytes dans les Batteries " Tout-Solide " Thèse de Doctorat Spécialité Sciences des Matériaux*. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01356443>.
34. Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A. & Tatsumisago, M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat. Commun.* **3**, 1–5 (2012).
35. Eisenmann, B. & Hofmann, A. Crystal structure of hexasodium di-*i*-thiobis( dithiogallate) — I, Na<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. *Zeitschrift für Krist.* **197**, 143–144 (1991).
36. Eisenmann, B. & Hofmann, A. Crystal structure of hexasodium di- μ -thio-bis(dithiogallate) - II, Na<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **197**, 147–148 (1991).
37. Klepp, K. O. Darstellung und Kristallstruktur von Na<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Ein Thiogallat mit 1∞-[Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]<sub>4</sub>--Zweier-Doppelketten. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **47**, 937–941 (1992).
38. Bréhault, A. *et al.* Influence of NaX (X=I or Cl) additions on GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>based glasses. *J. Solid State Chem.* **220**, 238–244 (2014).
39. Janz, G. J. *et al.* Raman Studies of Sulfur-Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Sodium Polysulfides. *Inorg. Chem.* **15**, 1759–1763 (1976).
40. DENOUE, K. *et al.* New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>S binary system. *Mater. Res. Bull.* **142**, 111423 (2021).



## Chapitre IV

### Nitruration du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$





## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	- 145 -
I. LE SYSTEME $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ET SA PHASE SUPER-CONDUCTRICE IONIQUE $\text{Na}_3\text{PS}_4$ .....	- 146 -
I.1. Intérêt de cet électrolyte solide .....	- 146 -
I.2. Mécanosynthèse couplée DRX de deux composés du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ .....	- 147 -
I.2.1. $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$ .....	- 147 -
I.2.2. $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$ .....	- 149 -
I.3. Synthèse de la phase $\text{Na}_3\text{PS}_4$ .....	- 151 -
I.3.1. Obtention de la phase $\text{Na}_3\text{PS}_4$ par mécanosynthèse .....	- 151 -
I.3.2. Obtention de la phase par cristallisation .....	- 152 -
II. NITRURATION SOUS FLUX D'AMMONIAC .....	- 153 -
II.1. Etat de l'art - Intérêt de la nitruration.....	- 153 -
II.2. Protocole – Mode opératoire.....	- 154 -
II.3. Analyses des composés nitrurés .....	- 154 -
II.3.1. Diffraction des rayons X .....	- 154 -
II.3.2. Analyse thermique (DSC) .....	- 157 -
II.3.3. Dosage de l'azote et de l'oxygène.....	- 158 -
II.3.4. Analyse élémentaire par Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS) .....	- 160 -
III. IMPACT DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION DES COMPOSES .....	- 161 -
III.1. Conductivité ionique .....	- 161 -
III.2. Conductivité électronique .....	- 162 -
III.3. Densification par recuit .....	- 163 -
CONCLUSION .....	- 166 -
BIBLIOGRAPHIE.....	- 168 -

## Introduction

Les batteries tout-solide présentent un fort potentiel pour répondre aux besoins toujours plus énergivores de notre société. Même si elles présentent l'avantage d'une sécurité renforcée grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide, elles possèdent un inconvénient : leur masse. En effet, les batteries tout-solide (et surtout celles au sodium) possèdent une masse supérieure aux batteries Li-ion, ce qui limite leur utilité dans les applications mobiles comme dans le secteur de l'automobile avec les véhicules électriques et hybrides. C'est pourquoi les recherches se concentrent à la fois sur la constante amélioration des performances des batteries, en passant par des propriétés de conduction toujours plus élevées des électrolytes solides et sur la réduction de la masse totale de la batterie. Concernant les batteries tout-solide au sodium et plus précisément les électrolytes solides, il existe un composé très étudié : la vitrocéramique  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . Elle est obtenue à partir du système  $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  et possède une conductivité ionique ainsi que des performances en batteries intéressantes.

La nitruration est une technique connue pour permettre de substituer, notamment, l'oxygène d'un matériau par de l'azote, lui conférant de nouvelles propriétés. Aussi, dans notre cas l'azote qui est un élément léger, pourrait substituer le soufre de nos composés afin de diminuer la masse du matériau. La nitruration représenterait donc une voie intéressante pour diminuer la masse d'électrolytes et par conséquent celle des batteries. Enfin, cette substitution pourrait créer, potentiellement, des défauts au sein de ce dernier amenant à une augmentation de la conductivité ionique.

Ce quatrième chapitre va donc porter sur des travaux préliminaires concernant la nitruration de compositions appartenant au diagramme  $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  et de la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  ainsi qu'à l'étude de son impact sur les propriétés de conduction des composés obtenus. A noter que ces travaux s'inscrivent dans une étude exploratoire et seuls des résultats préliminaires ont pu être obtenus pour le moment. La première partie se consacrera à la synthèse de différentes compositions du système  $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ . La seconde partie traitera de la nitruration de ces composés et les analyses effectuées sur ces derniers afin de vérifier le bon fonctionnement de la nitruration et connaître le taux d'azote inséré dans nos matériaux. Enfin, la troisième partie portera sur l'impact de la nitruration sur les propriétés de conduction des composés.

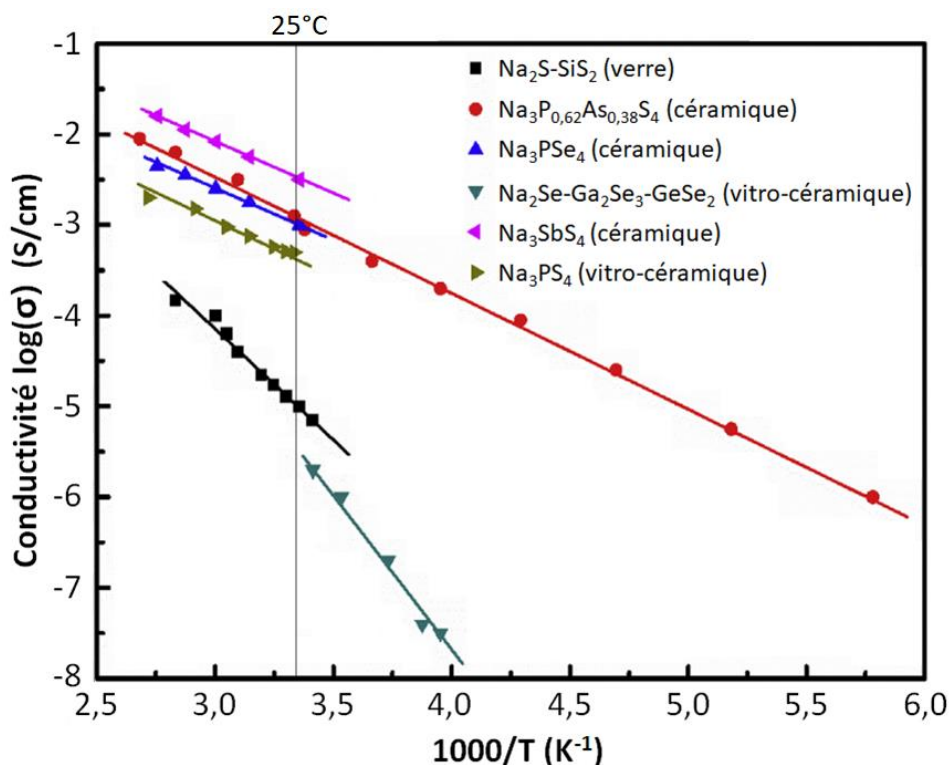
# I. Le système $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ et sa phase super-conductrice ionique $\text{Na}_3\text{PS}_4$

## I.1. Intérêt de cet électrolyte solide

Les électrolytes solides à base de soufre présentent un fort intérêt puisque leur polarisabilité, supérieure à celle des oxydes, leur confère des conductivités ioniques généralement plus élevées que celles des verres d'oxydes pour une composition analogue <sup>1,2</sup>. De plus, leurs bonnes propriétés mécaniques, notamment leur déformabilité, leur permettent d'avoir de meilleurs contacts avec les électrodes par simple pressage uni-axial proche de la température ambiante <sup>3,4</sup>. En effet, les électrolytes à base de soufre possèdent un module d'Young inférieur à celui de leurs homologues à base d'oxygène, leur conférant un meilleur maintien du contact solide-solide aux interfaces lors des variations de volume des électrodes pendant les cycles de charge-décharge <sup>5</sup>.

Sur les nombreuses recherches effectuées sur cette famille d'électrolytes, un intérêt particulier est porté sur le système  $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  et plus particulièrement sur la phase cubique super-conductrice  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  obtenue à partir de ce système. En effet, de nombreuses publications témoignent de son importance dans cette famille d'électrolyte solide <sup>3,6-10</sup>. Les verres du système possèdent une conductivité de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  S/cm <sup>7</sup> contre 2 à  $4 \cdot 10^{-4}$  S/cm pour la phase cubique  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  <sup>3,8</sup>. Il existe également une phase tétragonale  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  qui présente une conductivité intéressante ( $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm à 25°C) mais inférieure à celle de la variété cubique <sup>9</sup>.

Des dopages ou des substitutions de plusieurs espèces chimiques ont déjà été réalisés sur le système  $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  et la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  comme on peut le voir avec les quelques exemples présentés sur la Figure 1 <sup>10</sup>. On peut également citer le composé  $\text{Na}_{2.9375}\text{PS}_{3.9375}\text{Cl}_{0.0625}$ , résultant du dopage au NaCl de la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , qui cristallise dans la maille tétragonale et présente une conductivité élevée de  $1,14 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 25°C contre  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm pour la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  tétragonale non-dopée <sup>9</sup>. A l'heure actuelle, le dérivé présentant la conductivité la plus élevée est le  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  tétragonal avec une conductivité de  $3 \cdot 10^{-3}$  S/cm à température ambiante <sup>11</sup>. Cependant, la phase  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  n'a pas été retenue pour des raisons de poids, sachant que l'antimoine est un élément possédant une masse molaire élevée (121,76 g/mol), comparée à celle du phosphore (30,97 g/mol). Enfin, la substitution du soufre par de l'azote n'a encore jamais été réalisée sur ces composés. C'est pourquoi ce chapitre va se concentrer sur la synthèse de composés amorphes et cristallins appartenant au système  $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  et ainsi tenter de substituer du soufre par de l'azote afin d'en étudier l'impact sur les propriétés de conduction de ces composés.

Figure 1 : Comparaison des conductivités ioniques de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  et de ses dérivés <sup>10</sup>.

## I.2. Mécanosynthèse couplée DRX de deux composés du système $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$

### I.2.1. $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$

Le composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  est synthétisé par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch, Pulverisette 7). 5 g d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{S}$  (Alfa Aesar, pureté 95%) et de  $\text{P}_2\text{S}_5$  (Sigma Aldrich, pureté 99%) sont pesés en proportions stœchiométriques. Le mélange est placé dans un bol en zircon (volume de 45 ml) avec des billes de  $\text{ZrO}_2$  (4 mm de diamètre), en respectant un rapport massique bille/poudre équivalent à 20/1. La mécanosynthèse est effectuée à une vitesse de 510 et 600 rpm, jusqu'à l'amorphisation totale du composé. Les bols ont été ouverts toutes les heures, en boîte à gants, pour décoller la poudre de la paroi afin d'obtenir une poudre uniforme.

Des analyses par diffraction de rayons X (DRX) ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons protégés de l'air par une fenêtre de Kapton (polyimide). Elles ont été enregistrées sur la plage  $10-90^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,026^\circ$ , avec un temps de comptage total effectif de 40 s/pas, en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  radiations,  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA, détecteur PIXcel 1D). Les logiciels Data collector et HighScore Plus ont été utilisés, respectivement, pour l'enregistrement et l'analyse des modèles. Les diffractogrammes du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  obtenu par mécanosynthèse, respectivement à 510<sup>7</sup> et 600 rpm, sont représentés Figure 2a. On constate que les deux vitesses de broyage conduisent à un état amorphe de la matière.

Un calorimètre différentiel à balayage (DSC Q20Thermal Analysis) a été utilisé pour caractériser les propriétés thermiques des matériaux synthétisés. Les mesures ont été effectuées à partir de l'ambiante jusqu'à  $T_g + 150^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote. Les températures caractéristiques, telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la

température de cristallisation ( $T_x$ ), ont été déterminées. Les tracés DSC sont présentés Figure 2b et 2c, correspondant respectivement au composé broyé à 510 et 600 rpm, montrant des valeurs de  $T_g$  différentes. En effet, le composé broyé à 510 rpm présente une  $T_g^{510} = 166^\circ\text{C} < T_g^{600} = 178^\circ\text{C}$  soit  $12^\circ\text{C}$  de différence. De plus, si l'on compare les pics de cristallisation, on constate que la valeur du premier pic est similaire aux deux composés, contrairement au second qui se déplace vers les plus hautes températures pour le composé broyé à 600 rpm. On peut également noter que le second pic de cristallisation du composé broyé à 510 rpm (Figure 2b) présente un épaulement qui pourrait correspondre à un troisième pic de cristallisation. En comparant à la DSC du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  obtenu par mécanosynthèse à 510 rpm, tirée des travaux de Noi et al. <sup>7</sup>, présentée Figure 2d, on constate la présence de trois pics de cristallisation respectivement à  $220^\circ\text{C}$ ,  $230^\circ\text{C}$  et  $240^\circ\text{C}$ . L'épaulement observé Figure 2b pourrait donc correspondre à ce troisième pic de cristallisation présent Figure 2b. Ces résultats montrent donc l'impact de la vitesse de broyage sur les températures caractéristiques du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$ .

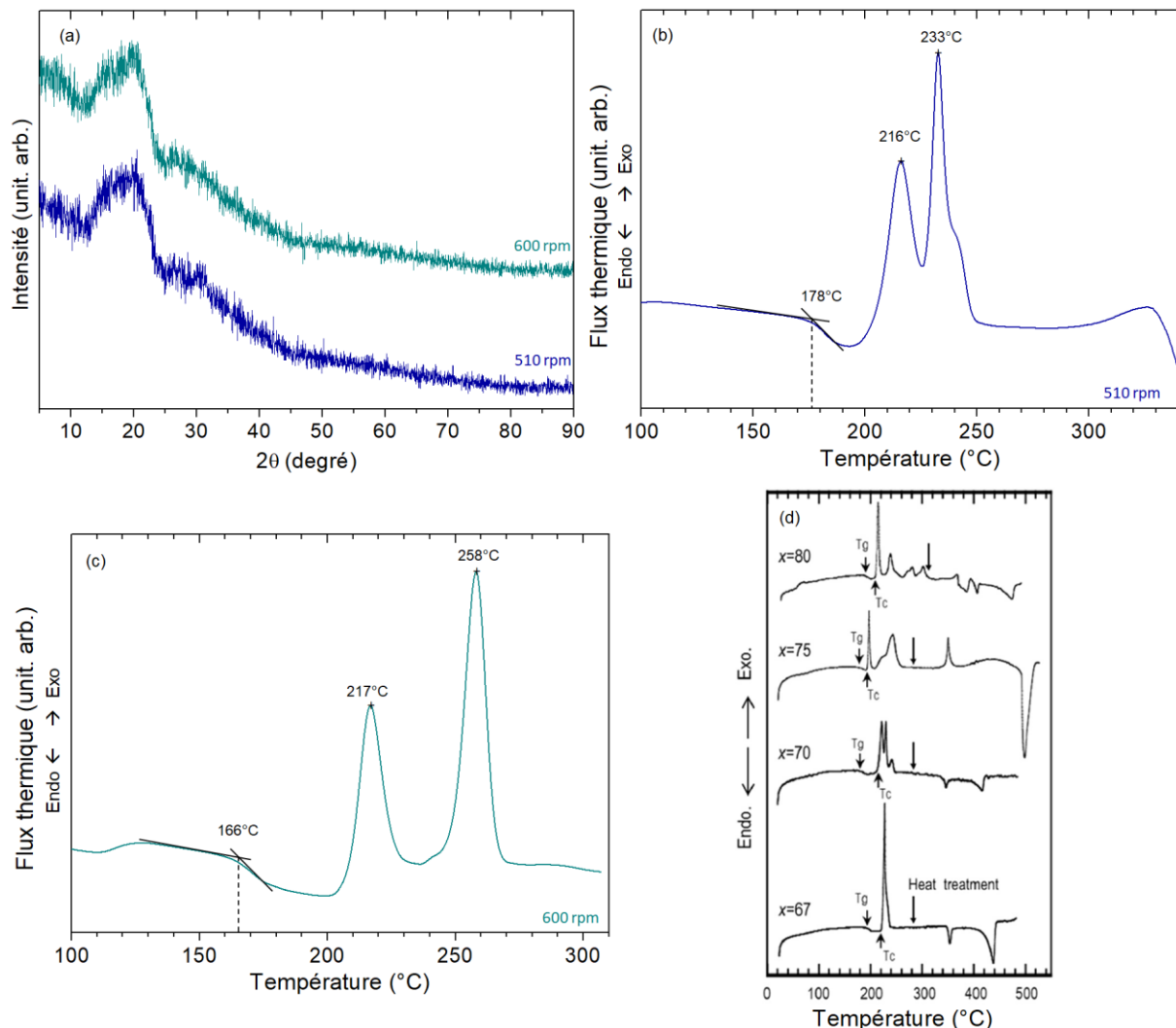


Figure 2 : (a) Diffractogrammes du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  amorphisé par mécanosynthèse à 510 et 600 rpm. Tracés DSC correspondant : (b) 510 rpm et (c) 600 rpm. (d) Tracé DSC de différents composés du système  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  tiré de la publication de Noi et al <sup>7</sup>.

### 1.2.2. 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]

Le composé 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] a été synthétisé par mécanosynthèse dans les mêmes conditions que le composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] (voir 1.2.1) en se basant sur les travaux de Hayashi et Noi<sup>3,7</sup>. Les diffractogrammes du composé broyé à 510 rpm sont présentés Figure 3a. On constate que la phase tétragonale Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> se forme dès la première heure de broyage accompagné du précurseur Na<sub>2</sub>S qui n'a pas encore totalement réagi. Les pics de diffraction de ce dernier ne sont plus présents au bout de 5h de broyage, signe d'une réaction totale des précurseurs. Le matériau est alors composé d'une phase cristalline Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> au sein d'une matrice vitreuse, on est donc en présence d'une vitrocéramique. Le but étant d'obtenir un verre, le matériau est broyé jusqu'à amorphisation totale. A titre de comparaison, la Figure 3c présente les diffractogrammes du composé 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] après 5h de broyage, respectivement, à 510 et 600 rpm. On constate que le composé broyé à 600 rpm est totalement amorphe tandis que celui à 510 rpm montre des pics de diffraction correspondant à la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> (JCPDS n°00-048-1271). Ces résultats montrent donc également l'impact de la vitesse de broyage sur la réaction entre nos précurseurs.

Des analyses thermiques effectuées par DSC, dans les conditions similaires au composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>], ont été menées sur le composé 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]. Les résultats, illustrés Figure 3b et 3c, présentent une T<sub>g</sub> = 200°C similaire au composé broyé à 510 et 600 rpm et montrent que la vitesse de broyage n'impacte pas la T<sub>g</sub>. Cependant, elles sont supérieures à celle du composé synthétisé par Hayashi et al. à 510 rpm (Figure 3d) qui est égale à 180°C<sup>3</sup>. Concernant les pics de cristallisation, le composé broyé à 510 rpm montre un premier pic à 210°C supérieur à celui d'Hayashi et al. Le profil et la valeur du second pic sont similaires à celui du composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] broyé à 510 rpm (Figure 2b), alors que l'on aurait dû observer une évolution du profil DSC comme le montre les travaux de Noi et al. (Figure 2d)<sup>7</sup>. Deuxièmement, le tracé DSC du composé 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] broyé à 600 rpm est également différent des travaux de Hayashi et de Noi et est davantage similaire au tracé DSC du composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] broyé à 600 rpm (Figure 2c).

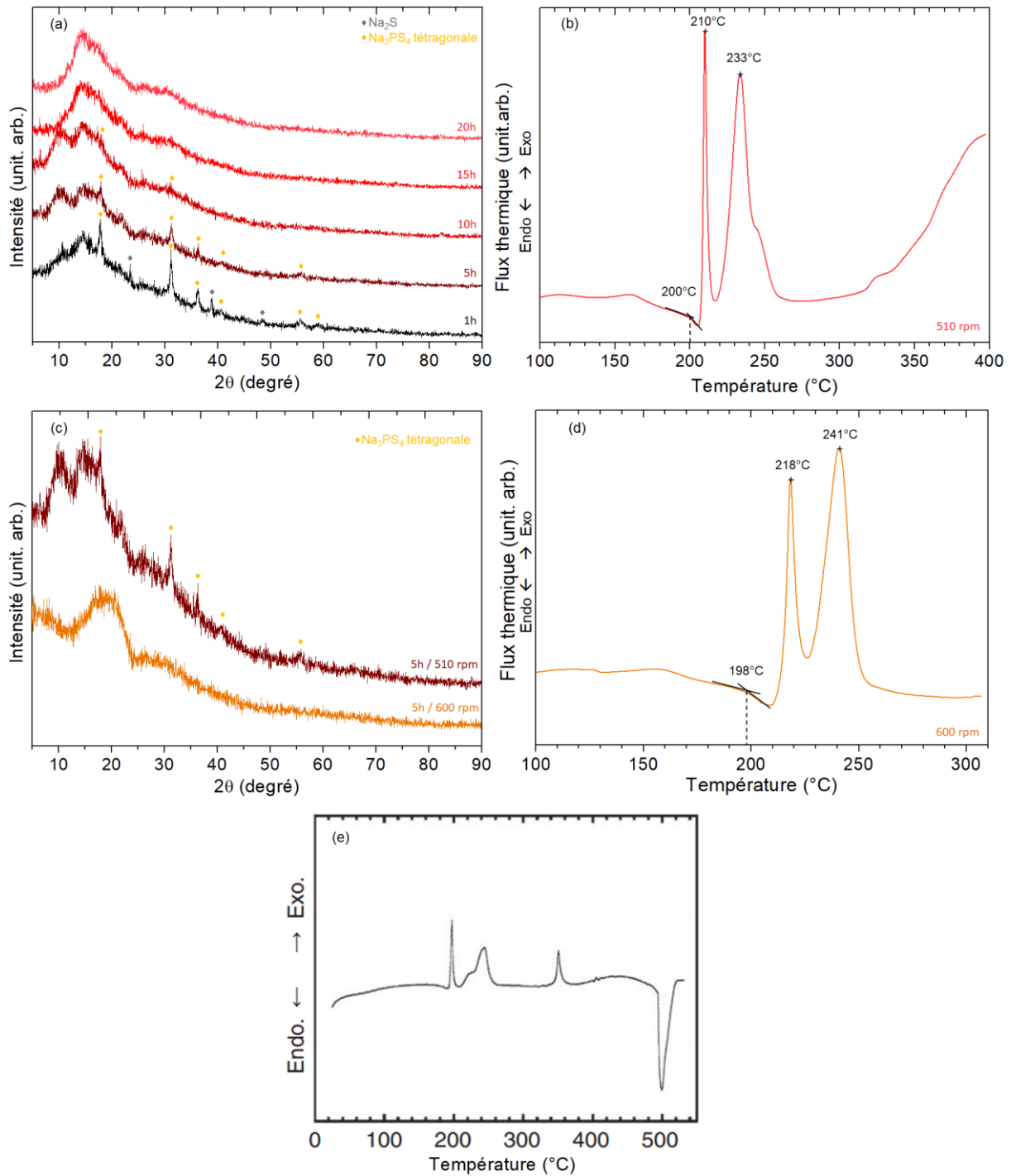


Figure 3: (a) Diffractogrammes du composé  $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$  amorphisé par mécanosynthèse à 510 rpm et (b) tracé DSC correspondant. (c) Comparatif des diffractogrammes du composé  $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$  après 5h de broyage respectivement à 510 et 600 rpm. (d) Tracé DSC du composé  $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$  après 5h de broyage à 600 rpm. (e) tracé DSC du composé  $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$  tiré de la publication de Hayashi et al <sup>3</sup>.



### I.3. Synthèse de la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>

#### I.3.1. Obtention de la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> par mécanosynthèse

En se basant sur les publications de Hayashi et al.<sup>3,8</sup>, la synthèse de Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> a été réalisée par mécanosynthèse à partir de la composition 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] et à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch, Pulverisette 7). 5 g d'un mélange de Na<sub>2</sub>S (Alfa Aesar, pureté 95%) et de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Sigma Aldrich, pureté 99%) sont pesés en proportions stœchiométriques. Le mélange est placé dans un bol en zircon (volume de 45 ml) avec des billes de ZrO<sub>2</sub> (4 mm de diamètre), en respectant un rapport massique bille/poudre équivalent à 20/1. A noter ici que nous nous sommes dotés du matériel identique à celui utilisé dans les travaux de Hayashi et al. mais qu'il est impossible de placer 500 billes de ZrO<sub>2</sub> de 4mm de diamètre dans un bol de 45 mL. La mécanosynthèse est effectuée à une vitesse de 510 rpm, jusqu'à l'obtention de Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> monophasé. Les bols ont été ouverts toutes les heures, sous atmosphère inerte, pour décoller la poudre de la paroi afin d'obtenir une poudre uniforme.

Les analyses DRX, présentées Figure 4, montrent la présence de la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> tétragonale et non cubique après seulement 1h de broyage accompagnée du précurseur Na<sub>2</sub>S significatif d'une réaction incomplète. On constate que la proportion du précurseur diminue au cours de la mécanosynthèse et disparaît au bout de 10h de broyage laissant place à la vitrocéramique monophasée Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> tétragonale, contrairement aux 1,5h nécessaires à l'obtention de la phase cubique dans les travaux de Hayashi et al.<sup>8</sup>.

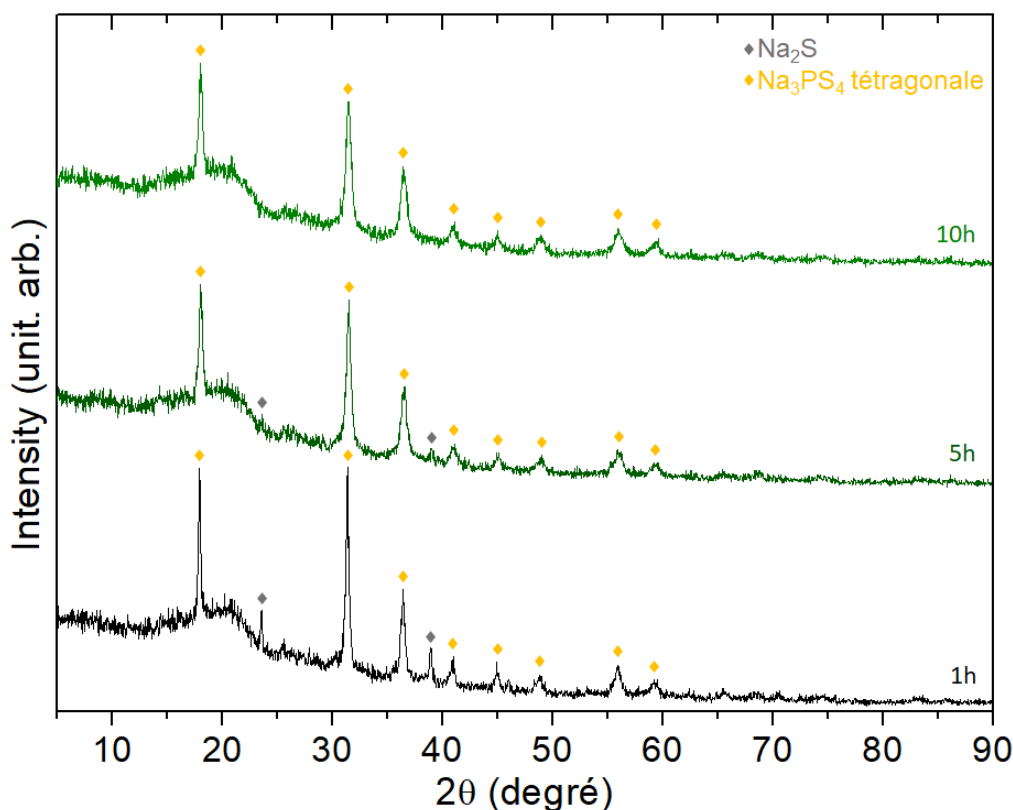


Figure 4 : Diffractogrammes de la vitrocéramique Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> obtenue par mécanosynthèse à 510 rpm.

### 1.3.2. Obtention de la phase par cristallisation

Une seconde méthode a été utilisée afin d'obtenir la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . Elle est cette fois-ci obtenue par cristallisation du composé  $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$  amorphisé par mécanosynthèse à 600 rpm. La poudre obtenue est mise en forme par pressage uni-axial sous vide, puis les pastilles obtenues sont placées dans un tube en silice scellé sous vide. Ce tube est ensuite placé dans un four à  $270^\circ\text{C}$ . La température de  $270^\circ\text{C}$  est déterminée à partir des travaux d'Hayashi et al.<sup>3</sup>. Suite à ce recuit, une analyse DRX, présentée Figure 5, a été effectuée afin de vérifier quelle phase du  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  a cristallisé. La phase obtenue n'est pas cubique mais tétragonale, contrairement aux travaux d'Hayashi et al.<sup>3</sup>. L'objectif premier de cette partie était de synthétiser la phase cubique de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . Pourtant, seule la phase tétragonale a pu être synthétisée, quelle que soit la technique de synthèse utilisée. Cependant, cette phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  tétragonale reste intéressante puisque certains des dérivés de  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , comme  $\text{Na}_{2.9375}\text{PS}_{3.9375}\text{Cl}_{0.0625}$  et  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  cristallisent également dans une maille tétragonale et possèdent de très bonnes conductivités.

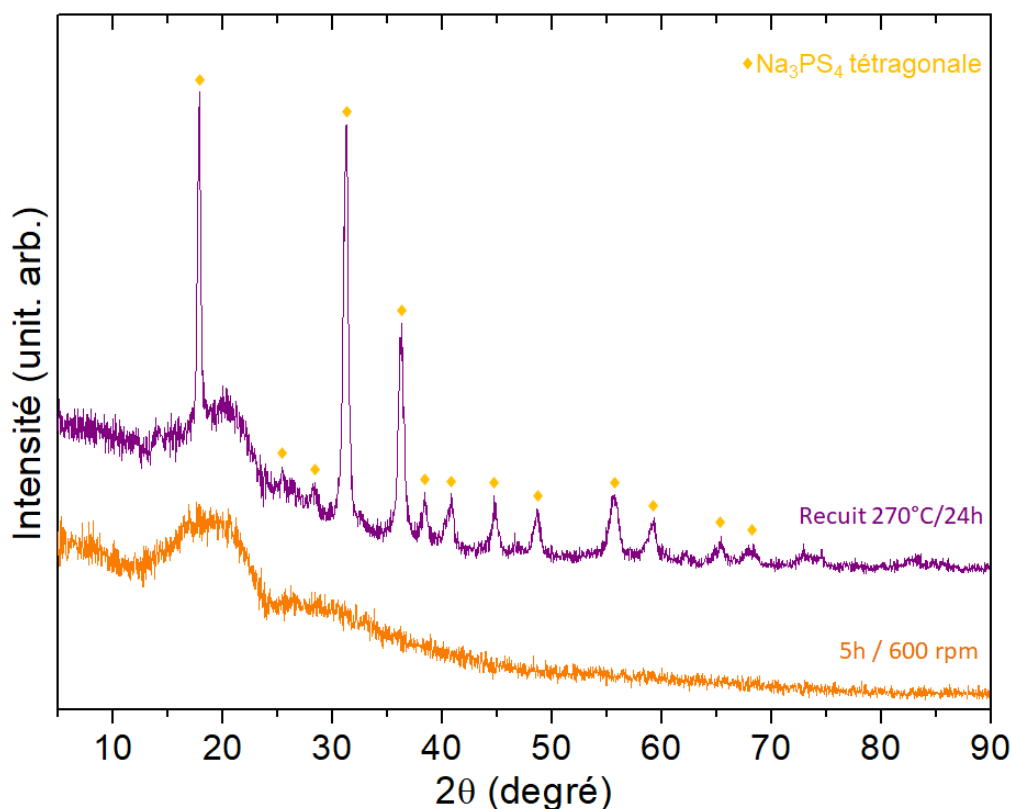


Figure 5 : Diffractogrammes de la vitrocéramique  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  obtenue après recuit de 24h à  $270^\circ\text{C}$ .

## II. Nitruration sous flux d'ammoniac

### II.1. Etat de l'art - Intérêt de la nitruration

La nitruration est une méthode qui est à l'origine d'une réaction d'insertion ou plus généralement de substitution d'un élément par de l'azote. Cette méthode est très utilisée sur les métaux et les alliages en industrie. En effet, elle permet de former une couche de nitrure à la surface de pièces métalliques telles que l'acier, le titane, l'aluminium et leurs alliages<sup>12-14</sup> qui leur confèrent, par exemple, de meilleures propriétés mécaniques telles que la résistance à l'usure, à l'abrasion et la corrosion. Plusieurs techniques de nitruration ont été proposées au cours des dernières années et se sont avérées efficaces pour modifier la surface des métaux et des alliages, par exemple on peut citer la nitruration gazeuse<sup>15</sup>, la nitruration liquide<sup>16</sup>, la nitruration par implantation ionique<sup>17</sup>, la nitruration au plasma<sup>18</sup>, ou encore la nitruration au laser<sup>19</sup>. La technique de nitruration gazeuse est utilisée au sein de l'équipe Verres & Céramiques pour nitrurer des oxydes et sulfures métalliques afin d'obtenir des nitrures et des oxynitrures.

Dues à la grande stabilité de diazote (N<sub>2</sub>) qui possède une enthalpie de dissociation deux fois plus élevée que le dioxygène (O<sub>2</sub>), les réactions solide-gaz de nitruration impliquent généralement une autre espèce contenant de l'azote: l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Il s'agit d'une des méthodes de nitruration les plus répandues, notamment pour la nitruration d'oxydes métalliques<sup>20</sup>. Cette technique permet de conférer un large éventail de nouvelles propriétés en fonctions des matériaux nitrurés comme par exemple pour les nitrures de métaux de transition qui ont des propriétés physiques uniques leur conférant des applications variées comme dans le domaine des matériaux magnétiques<sup>21,22</sup>, supraconducteurs<sup>23</sup> ou encore des catalyseurs<sup>24,25</sup>. C'est au sein de l'équipe Verres & Céramiques que la nitruration, par l'ammoniac, d'un précurseur soufré a été réalisée pour la première fois<sup>26</sup>. La réaction générale de l'ammoniac avec un sulfure peut alors s'écrire comme suit, avec formation de gaz H<sub>2</sub>S :



Ces résultats prouvent donc qu'il est possible d'obtenir des matériaux azotés en utilisant la technique de nitruration sous flux d'ammoniac. De plus, la nitruration sous flux d'ammoniac de verres a également été réalisée, notamment par Roger marchand<sup>27</sup> qui révèle l'obtention d'oxynitrures après passage sous flux d'ammoniac de verres MPO<sub>3</sub> avec M = Li et Na, à des températures inférieures à 750°C. Ces nouveaux matériaux seront ensuite nommés pour le lithium et le sodium sous les noms respectifs de LiPON et NaPON et sont présents, notamment pour le LiPON, dans le domaine des batteries et utilisés en tant qu'électrolytes solides pour les batteries en couches minces<sup>28-31</sup>.

Enfin, l'azote étant un élément plus léger que les autres éléments qui compose le système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, sa substitution au soufre, permettrait une réduction de la masse de l'électrolyte, réduisant ainsi celle de la batterie ce qui améliorerait ses performances d'un point de vue densité énergétique massique. De plus, si un solide cristallin est obtenu, la substitution de l'azote pourrait amener à la création potentielle de défauts permettant la formation de nouveaux canaux de conduction pour les ions Na<sup>+</sup>, ce qui aurait pour effet d'augmenter potentiellement la conductivité ionique du composé.

La technique de nitruration montre donc un potentiel intéressant dans l'obtention d'électrolytes solides soufrés tant par la possibilité de nitrurer de phases à base de soufre et des verres de phosphates que par la présence d'oxynitrures, comme les LiPON, dans le domaine des batteries. Cela montre également que la nitruration du système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> semble être possible et qu'il serait intéressant d'étudier son impact sur ses propriétés de conduction.

## II.2. Protocole – Mode opératoire

En boîte à gants, une masse  $m$  (en général 500 mg) du composé à nitrurer sous forme de poudre est pesée et déposée dans une nacelle en carbone vitreux avant d'être insérée dans un tube en verre de silice fermé aux extrémités par des robinets. De la fibre de silice (Kaowool) est placée dans l'un des robinets afin de piéger les dépôts de soufre et les possibles impuretés, limitant ainsi la pollution de la sortie de gaz. Ensuite, les robinets sont fermés, le tube est sorti de boîte à gants et disposé dans un four à gaufre (Figure 6a). Il faut alors connecter le tube via le premier robinet à l'entrée des gaz et le robinet avec le Kaowool à la sortie. Une fois le montage installé, il est placé sous flux d'azote et la chauffe est débutée suivant le profil thermique présenté Figure 6b. Lorsque le montage atteint  $100^\circ\text{C}$ , le flux d'azote est remplacé par un flux d'ammoniac. Une fois la température cible atteinte, un palier de 16h est maintenu à cette température afin de nitrurer l'ensemble du composé. Suite à cela le montage subit une redescente en température lente sous ammoniac jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  avant de repasser sous azote jusqu'à température ambiante.

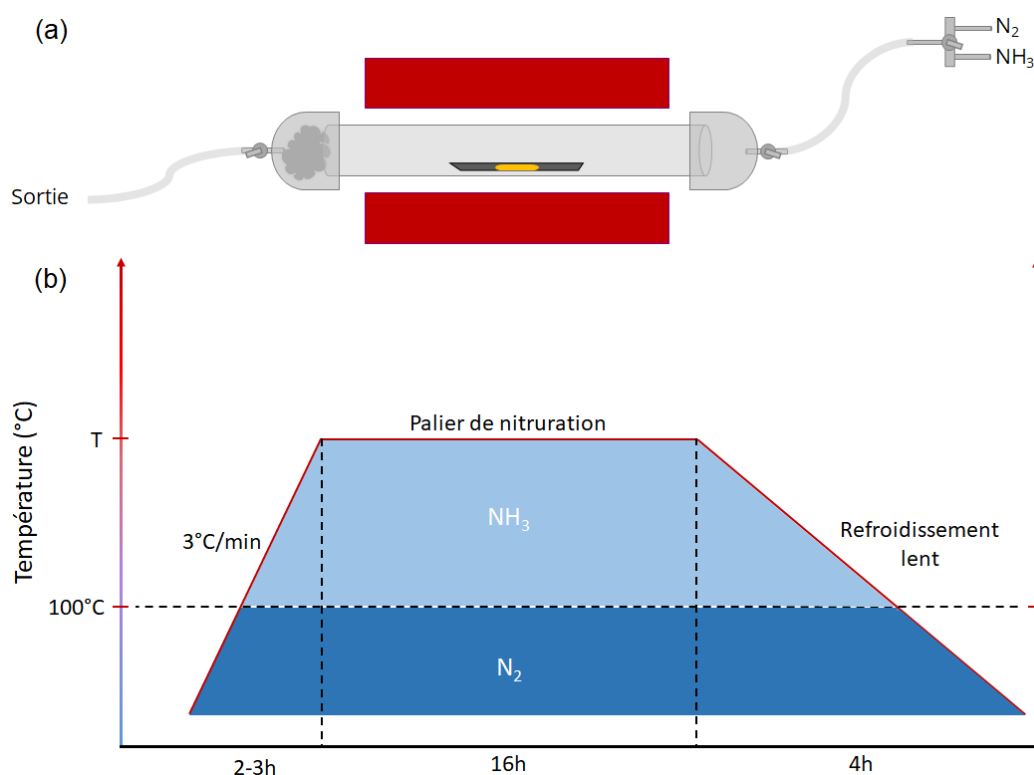


Figure 6 : (a) Schéma du montage de nitruration et (b) profil thermique utilisé lors de la nitruration.

## II.3. Analyses des composés nitrurés

### II.3.1. Diffraction des rayons X

Des premiers essais de nitruration à  $400^\circ\text{C}$  ont été réalisés sur le composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  broyé à 600 rpm. Les photographies après une première nitruration, présentées Figure 7, montrent un composé hétérogène qui semble avoir davantage réagi en surface (couleur jaune-orange) qu'à cœur (couleur identique à celle du précurseur). Les diffractogrammes (a) et (b) associés sont similaires et révèlent la présence de la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  tétragonale (JCPDS n°00-048-1271). A noter que cette dernière est mieux cristallisée à cœur qu'en surface du composé.

Le composé n'ayant pas totalement réagi lors de cette première nitruration, il a été broyé manuellement en boîte à gant, avant d'être soumis à une seconde nitruration à  $400^\circ\text{C}$ . Les résultats présentés Figure 7, montrent un changement de couleur du composé en surface qui évolue d'une couleur jaune-orange à orange-brun, synonyme d'une réaction avec l'ammoniac et/ou d'un départ de soufre. On constate que le cœur présente toujours une couleur différente de la surface de l'échantillon ce qui laisse penser à une réaction moindre du composé à cœur. En ce qui concerne cette partie, le diffractogramme (c) (Figure 7) présente un composé amorphe similaire au composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  de départ, tandis que la partie en surface cristallise la phase  $\text{Na}_3\text{POS}_3$  (JCPDS n°00-027-0800). Cette phase oxysulfure est révélatrice d'une pollution à l'oxygène durant l'étape de nitruration. En effet, la pollution à l'oxygène a pu se produire lors de la nitruration car l'ammoniac utilisé n'est pur qu'à 99,6 % et comporte quelques centaines de ppm d'eau ( $< 400$  ppm). Enfin, comme ces résultats montrent une réaction hétérogène du composé et la formation de la phase oxysulfure lors de la nitruration à  $400^\circ\text{C}$ , il a été décidé d'entreprendre des essais de nitruration à  $500^\circ\text{C}$  (légèrement supérieure à la température de fusion du composé).

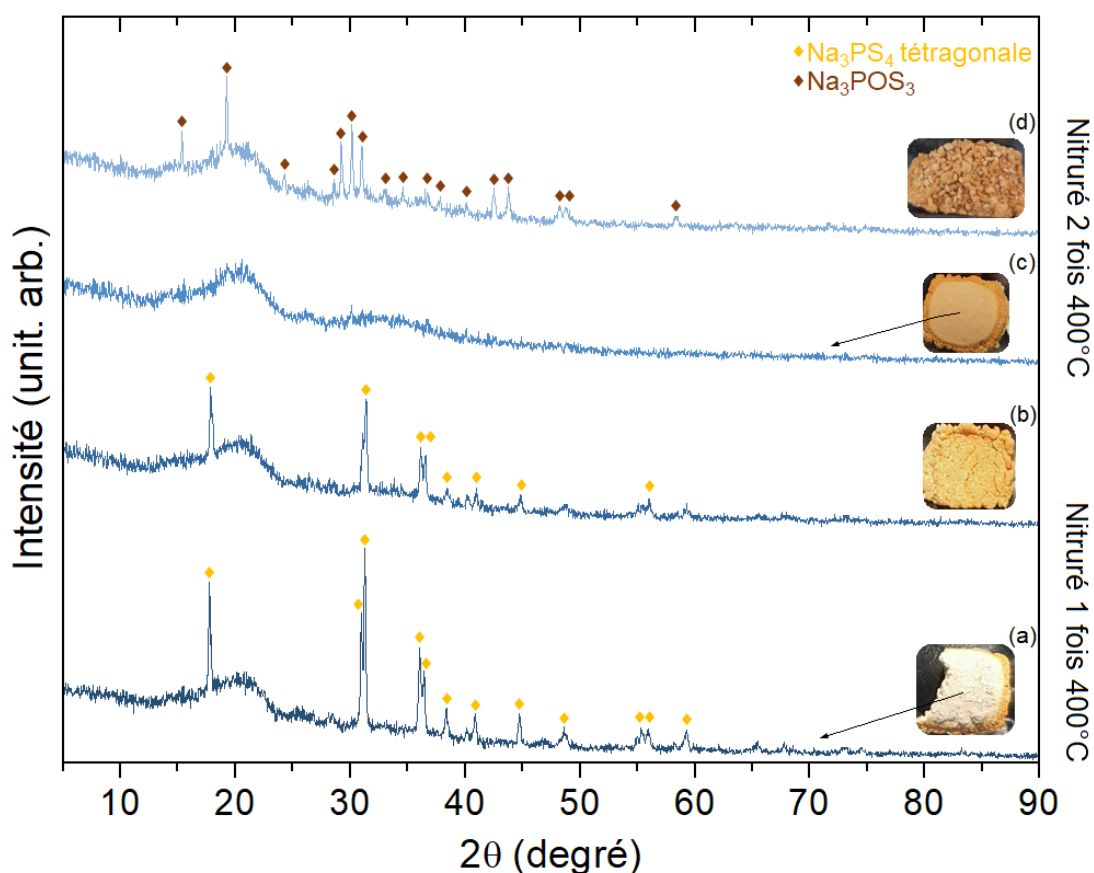


Figure 7 : Comparatif des diffractogrammes, (et des photographies associées), du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  : première nitruration à  $400^\circ\text{C}$  (a) à cœur, (b) en surface, seconde nitruration à  $400^\circ\text{C}$  (c) à cœur et (d) en surface.

Des essais de nitruration à  $500^\circ\text{C}$  ont donc été réalisés sur le composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  et sont présentés Figure 8. On constate que le composé nitruré présente un aspect visuel totalement différent de celui nitruré à  $400^\circ\text{C}$  : il est de couleur rouge et semble être vitreux. Les diffractogrammes (a), (b) et (c) (Figure 8) sont des exemples représentatifs de l'ensemble des nitrurations à  $500^\circ\text{C}$  effectuées sur des échantillons de 500mg à partir du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$ . Ils montrent une reproductibilité de l'expérience et l'obtention d'un composé amorphe après nitruration. Par conséquent, il a été décidé de nitrurer des masses plus élevées (1g) dans le but d'augmenter le rendement de cette étape de synthèse. Cependant, comme on peut le constater sur la photographie

(d) (Figure 8), l'ensemble du composé n'a pas totalement réagi de manière homogène et présente un mélange d'une phase amorphe et de la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  tétragonale (diffractogramme (d)). Après un broyage manuel en boîte à gants et une seconde nitruration le composé est similaire aux autres échantillons de 500mg, aussi bien visuellement que de par son diffractogramme (diffractogramme (e) Figure 8). C'est pourquoi, par la suite les nitrurations se feront uniquement sur une masse d'échantillons de 500 mg.

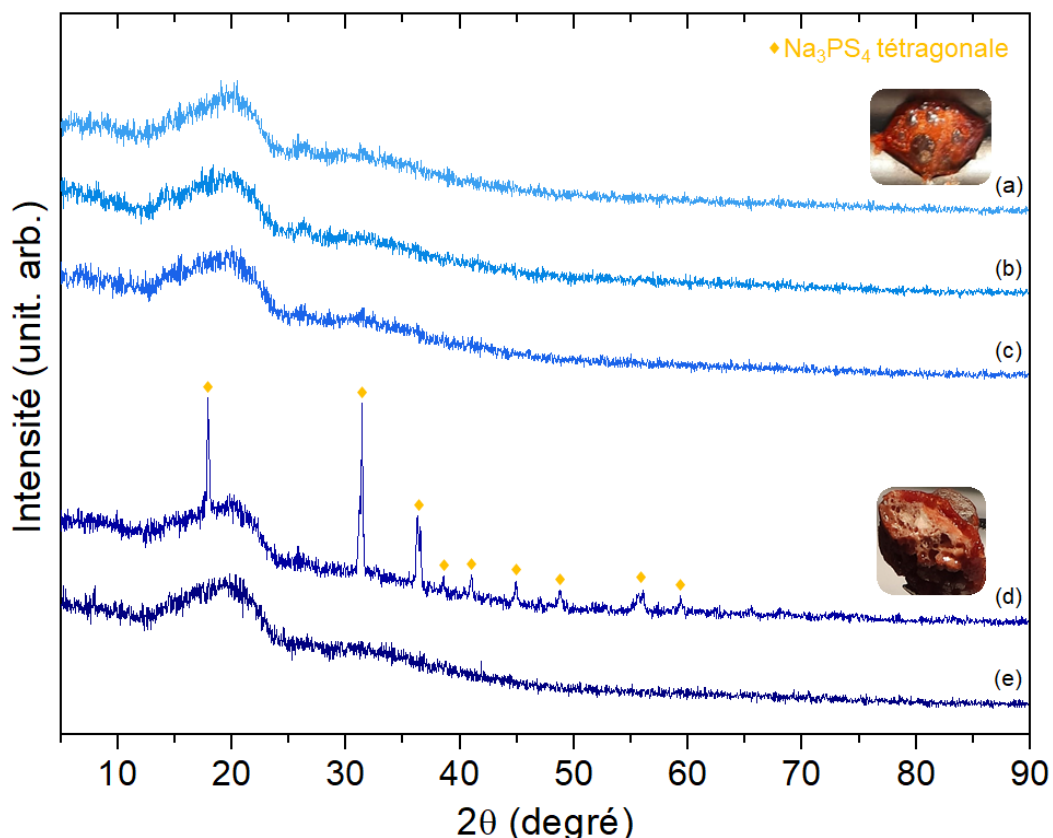


Figure 8 : Comparatif des diffractogrammes du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  nitruré à  $500^\circ\text{C}$  (a), (b) et (c) pour des échantillons de 500 mg (avec une photographie d'un échantillon représentatif associée), (d) première nitruration d'un échantillon de 1g (avec une photographie de l'échantillon associée) et (e) seconde nitruration de l'échantillon de 1g.

Le composé amorphe  $75[\text{Na}_2\text{S}]-25[\text{P}_2\text{S}_5]$  a également été nitruré à  $500^\circ\text{C}$ , cependant il n'a pas du tout réagi comme le composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$ . En effet, comme l'on peut le voir sur la Figure 9a, l'analyse DRX montre que le composé est devenu une vitrocéramique polyphasique comportant a minima trois phases. Parmi elles, deux ont pu être identifiées et correspondent aux phases  $\text{NaNO}_3$  (JCPDS n° 01-071-1918) et  $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$  (JCPDS n° 00-045-0541). Le composé a donc réagi à la fois avec l'azote présent dans l'ammoniac mais également avec de l'oxygène. La pollution à l'oxygène lors de la nitruration est une nouvelle fois observée ici. Enfin, plusieurs pics de diffraction n'ont pas été identifiés et pourraient donc correspondre à une, voire plusieurs phases cristallines supplémentaires.

Des essais de nitruration à  $500^\circ\text{C}$  ont également été réalisés à partir de la vitrocéramique  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (tétragonale) obtenues par mécanosynthèse et par recuit. Les résultats sont identiques et révèlent la présence d'une partie amorphe et la cristallisation du précurseur  $\text{Na}_2\text{S}$ , comme le montre la Figure 9b. Au vu de ces résultats, la suite de l'étude s'est focalisée sur les matériaux obtenus à partir du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  nitruré à  $500^\circ\text{C}$ .

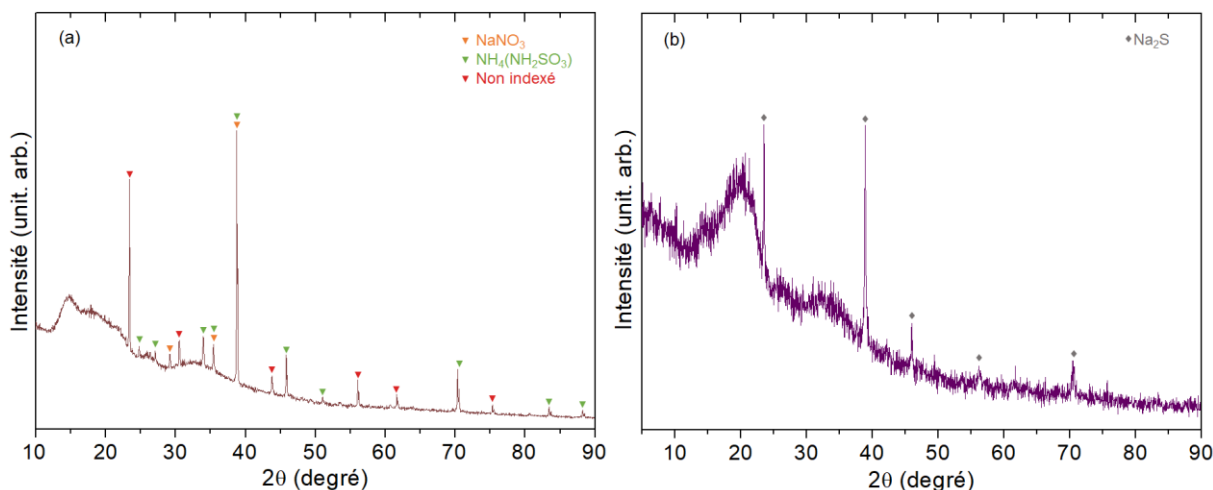


Figure 9 : Diffractogrammes du composés : (a) 75[ $\text{Na}_2\text{S}$ ]-25[ $\text{P}_2\text{S}_5$ ] nitruré à 500°C, avec les deux phases indexées :  $\text{NaNO}_3$  (JCPDS n° 01-071-1918) et  $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$  (JCPDS n° 00-045-0541) et (b)  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  nitruré à 500°C

### II.3.2. Analyse thermique (DSC)

Les mesures ont été effectuées sur un calorimètre différentiel à balayage (DSC Q20 Thermal Analysis) de la température ambiante jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère d'azote. Les températures de transition vitreuse des différents composés ont été déterminées et répertoriées dans le Tableau 1. Le composé 70[ $\text{Na}_2\text{S}$ ]-30[ $\text{P}_2\text{S}_5$ ] nitruré à 400°C possède une  $T_g$  plus faible que ceux nitruré à 500°C. On constate même que la  $T_g$  diminue entre les deux nitrurations à 400°C. Concernant les échantillons nitrurés à 500°C, le Tableau 1 montre que la  $T_g$  se situe aux alentours de  $266 \pm 5^\circ\text{C}$  signe d'une bonne reproductibilité. Enfin, le composé de 1g présente deux  $T_g$ , l'une étant dans la gamme des autres composés nitrurés à 500°C (261°C) et la seconde à plus haute température (330°C). Or, à la lecture de son analyse DRX, une valeur de  $T_g$  plus faible (200°C) correspondant à la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  était attendue<sup>3,7</sup>. Lors de sa seconde nitruration, le composé, entièrement amorphe, ne présente plus qu'une seule  $T_g$  qui est légèrement supérieure aux autres composés. A noter qu'aucun pic de cristallisation au moins jusqu'à 500°C n'a été détecté lors des mesures DSC, traduisant une forte stabilité thermique du verre.

Tableau 1 : Tableau comparatif des températures de transition vitreuse des différents composés nitrurés.

Composé		T <sub>g</sub> (± 2°C)	
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] 600 Rpm	1 <sup>ère</sup> Nitruration à 400°C	249	
	2 <sup>ème</sup> Nitruration à 400°C	220	
	Nitruration à 500°C		271
			270
			261
			267
			264
			265
			267
		263	
1 <sup>ère</sup> Nitruration à 500°C (1 g)	261 / 330		
2 <sup>ème</sup> Nitruration à 500°C (1 g)	275		
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] 510 Rpm nitruré à 500°C	265		

### II.3.3. Dosage de l'azote et de l'oxygène

Les dosages de l'oxygène et de l'azote sont réalisés à l'aide d'un analyseur LECO® TC-600 permettant d'atteindre la température de 3000°C en creuset de graphite sous atmosphère inerte (hélium). L'appareil est calibré grâce à des standards fournis par LECO® pour la mesure du pourcentage massique d'oxygène. Cependant, par manque de standard pour la calibration des mesures en azote (non commercialisé par LECO®), des feuilles de nitrure de niobium (NbN<sub>0,52</sub> – TU Wien) sont utilisées pour effectuer cette calibration.

Un échantillon, d'une masse entre 3 et 5 mg, est pesée et déposée dans une capsule en étain, elle-même insérée dans un panier en nickel. Ces deux matériaux sont destinés à abaisser les températures de fusion et de décomposition des produits analysés. L'ensemble est ensuite placé dans un creuset en graphite et chauffé jusqu'à 3000°C, sous courant d'hélium, par l'application d'un courant électrique. L'élément en graphite joue à la fois le rôle de résistance et de source de carbone. Enfin, les cellules de mesures enregistrent un signal proportionnel aux quantités d'oxygène et d'azote détectées qui est ensuite intégré et normalisé par rapport aux calibrages.

Le principe de la mesure repose sur la fusion réductrice sous gaz inerte (hélium) d'un composé MO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. L'azote est détecté, sous forme de N<sub>2</sub>, par sa conductivité thermique et le taux d'oxygène, sous forme de dioxyde de carbone, est mesuré par mesure infrarouge <sup>32</sup>. En effet, l'oxygène libéré par l'échantillon réagit avec le carbone du creuset en graphite pour former du monoxyde de carbone et de petites quantités de dioxyde de carbone, suivant la réaction :



Puis, le monoxyde de carbone CO est totalement converti en CO<sub>2</sub> par réaction catalytique avec un oxyde de cuivre chauffé. Le mélange gazeux (CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) traverse ensuite un détecteur infrarouge et une cellule de conductivité thermique différentielle qui mesurent les concentrations respectives en oxygène et azote.



## Chapitre IV : Nitruration du système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

Dans un premier temps les précurseurs Na<sub>2</sub>S et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ont été analysés afin de vérifier la présence éventuelle d'oxygène ou d'azote. Les résultats présentés Tableau 2 révèlent la présence d'environ 2 % massique d'oxygène dans ces précurseurs alors qu'ils ne sont pas censés en contenir du fait du conditionnement sous argon du fournisseur et de notre stockage en boîte à gants (sous azote). Du point de vue de l'azote, les précurseurs n'en contiennent pas. Dans un second temps, des dosages sur le composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] pré-nitruré ont été réalisés. On constate que les pourcentages en oxygène et en azote sont similaire à ceux des précurseurs.

Des dosages des composés nitrurés ont ensuite été réalisés afin de savoir si de l'azote s'est bien substitué au soufre et a intégré le réseau du composé. Premièrement, concernant les composés obtenus après nitruration à 400°C, les résultats montrent (Tableau 2) une forte augmentation du pourcentage d'oxygène avec 8 et 10 % massique respectivement pour la première et la seconde nitruration à 400°C. Ce sont d'ailleurs les taux les plus élevés de tous les composés analysés. Le même constat peut être fait sur le pourcentage d'azote qui atteint 8 % massique. Deuxièmement, les dosages concernant les composés nitrurés à 500°C révèlent des résultats similaires présentant des pourcentages massiques autour de 4,5 % en oxygène et 5,5 % en azote (Tableau 2). Les dosages du composé nitruré 2 fois à 500°C se trouvent dans la gamme des valeurs des composés nitrurés qu'une seule fois ce qui laisse penser que l'insertion d'azote est maximale dès la première nitruration. Ces résultats montrent bien une réelle insertion de l'azote dans le composé qui viendrait se substituer au soufre. Cependant, ils révèlent également une pollution à l'oxygène. Cette dernière, comme mentionné précédemment, proviendrait des quelques centaines de ppm d'impureté en H<sub>2</sub>O de la bouteille d'ammoniac (pureté : 99,96 %).

Tableau 2 : Comparatif des pourcentages massiques en oxygène et azote des différents précurseurs et composés nitrurés obtenus par dosage.

Composé		%massique Oxygène	%massique Azote	
Na <sub>2</sub> S		2,3 ± 0,2	0,015 ± 0,005	
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>		1,4 ± 0,3	0,025 ± 0,005	
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ]				
600 Rpm	Avant nitruration	3,0 ± 0,1	0,04 ± 0,005	
	1 <sup>ère</sup> Nitruration à 400°C	8,0 ± 0,2	7,9 ± 1,5	
	2 <sup>ème</sup> Nitruration à 400°C	10,3 ± 0,4	8,2 ± 0,2	
	Nitruration à 500°C		4,6 ± 0,3	5,8 ± 0,2
			4,2 ± 0,3	5,2 ± 0,3
			4,3 ± 0,2	4,8 ± 0,1
			4,9 ± 0,8	6,0 ± 0,1
			4,8 ± 0,5	5,2 ± 0,1
			4,4 ± 0,1	5,6 ± 0,2
			4,3 ± 0,4	5,5 ± 0,3
		4,4 ± 0,3	5,8 ± 0,1	
	1 <sup>ère</sup> Nitruration à 500g (1g)	4,5 ± 0,6	5,4 ± 0,3	
2 <sup>ème</sup> Nitruration à 500g (1g)	4,4 ± 0,2	5,5 ± 0,1		
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ]				
510 Rpm	Avant nitruration	En cours	En cours	
	Nitruration à 500°C	3,0 ± 0,1	5,9 ± 0,1	

### II.3.4. Analyse élémentaire par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS)

Des analyses par EDS ont été effectuées, avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT 300, afin de connaître, de manière qualitative, la proportion de soufre restant dans nos composés après nitruration. Tout d'abord, le composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] a été analysé afin de vérifier la composition de départ. Théoriquement le composé doit présenter 33 %at de sodium, 15 %at de phosphore et 52 %at de soufre et les résultats, présentés Tableau 3, révèlent une composition proche de celle-ci puisqu'il contient respectivement 31 %at, 17 %at et 53 %at. Concernant les composés nitrurés, on remarque que le pourcentage atomique de soufre varie mais reste toujours inférieur à celui du composé pré-nitruré. Cette forte variation peut être expliquée par la partie du matériau analysé. En effet, on peut supposer que les parties en surfaces réagissent davantage avec l'ammoniac et par conséquent l'azote va davantage se substituer au soufre. De plus, cette substitution peut être couplée à un départ du soufre du composé puisque la réaction s'effectue à 500°C, soit une température supérieure à la température d'ébullition du soufre (445°C). Les analyses du composé nitruré 2 fois à 500°C se trouve dans la gamme des valeurs des composés nitrurés une seule fois, ce qui confirme que l'insertion d'azote est maximale dès la première nitruration. Enfin, le composé nitruré à 400°C présente les valeurs les plus éloignées de celles du composé initial avec, notamment, le plus faible pourcentage atomique de soufre. Si l'on combine ces résultats avec ceux des dosages en oxygène et en azote, on peut supposer que la température joue un rôle dans le taux de substitution du soufre par l'azote (au moins en surface).

Tableau 3 : Pourcentages atomiques en sodium, phosphore et soufre du précurseurs et des différents composés nitrurés obtenus par EDS.

Composition	%at Sodium (± 1%)	%at Phosphore (± 1%)	%at Soufre (± 1%)
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] 600 Rpm	31	17	53
	33	22	44
	42	19	39
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] 600 Rpm nitruré à 500°C	41	26	33
	44	28	28
	31	23	46
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] 600 Rpm nitruré à 500 °C 2 fois (1g)	32	24	42
70[Na <sub>2</sub> S]-30[P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] 600 Rpm nitruré à 400°C 1 fois (surface)	48	29	21

### III. Impact de la nitruration sur les propriétés de conduction

#### III.1. Conductivité ionique

Afin de connaître l'impact de la nitruration sur les propriétés de conduction des composés du système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, des mesures par impédance complexe ont été réalisées. Tout d'abord, les composés sont mis en forme par pressage uni-axial sous vide ( $10^{-2}$  Pa) dans une matrice de 10 mm sous 1,5 T (19 MPa) de pression, à température ambiante. Puis les échantillons sont polis en boîte à gants avec des disques de polissage de carbure de silicium, en cylindre d'épaisseur  $\approx$  1-2 mm et de diamètre 10 mm. Une fine couche d'or est ensuite déposée par pulvérisation afin d'assurer un bon contact électrique à l'interface échantillon/électrode (de mesure) et former des électrodes bloquantes.

Toutes les mesures sont effectuées via une station de travail Autolab (PGSTAT302N avec un module FRA32M et ECD). Un socle thermo-contrôlé a permis d'effectuer les mesures sur une gamme de températures de 10 à 90°C. Pour assurer un bon contact électrode/échantillon/électrode, une pression d'environ 80 kPa est appliquée. Les mesures ont été réalisées sur une gamme de fréquence de  $1.10^6$  Hz à  $1.10^{-3}$  Hz. Enfin, toutes les résistances ont été déterminées à partir des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, grâce au logiciel Nova.

Les résultats des mesures en température sont présentés Figure 10. Tous les composés 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] 600 rpm nitrurés à 500°C présentant les mêmes valeurs de conductivité, synonyme d'une bonne reproductibilité de la synthèse, une seule droite représentative a donc été tracée. On constate que les composés nitrurés possèdent une conductivité supérieure au composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] initial, avec une conductivité à température ambiante respective de  $1,3.10^{-6}$  S/cm et  $2,8.10^{-7}$  S/cm. A noter que le composé initial possède une conductivité inférieure à celle trouvée dans la littérature <sup>7</sup>. De plus, la nitruration a également conduit à la stabilisation en température du composé. Concernant le composé broyé à 510 rpm, un seul échantillon nitruré a été synthétisé pour le moment et les résultats révèlent une conductivité légèrement inférieure mais stable en température comparé au composé initial qui présente une conductivité similaire à la littérature<sup>7</sup>. D'autres synthèses et mesures sont à effectuer sur ce composé afin de vérifier la reproductibilité de la synthèse et de l'impact de la nitruration sur les propriétés de conduction. Enfin, des mesures de la conductivité des composés Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ont été effectuées, à titre de comparaison. On constate que malgré la stabilisation en température et l'augmentation de la conductivité pour le composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] 600 rpm nitruré à 500°C, sa conductivité reste inférieure à celle de la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> tétragonale. A noter que la fréquence maximale de notre appareil est de  $1.10^6$  Hz, fréquence insuffisante pour observer l'ensemble de Nyquist des composés Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. La valeur de la résistance a donc été déterminée par l'intersection de la droite de polarisation et l'axe des abscisses ce qui donne sans doute une valeur sous-estimée de la conductivité des composés. En effet, on obtient une valeur de  $3,6.10^{-5}$  S/cm à température ambiante contre  $5.10^{-5}$  S/cm d'après la littérature <sup>9</sup>.

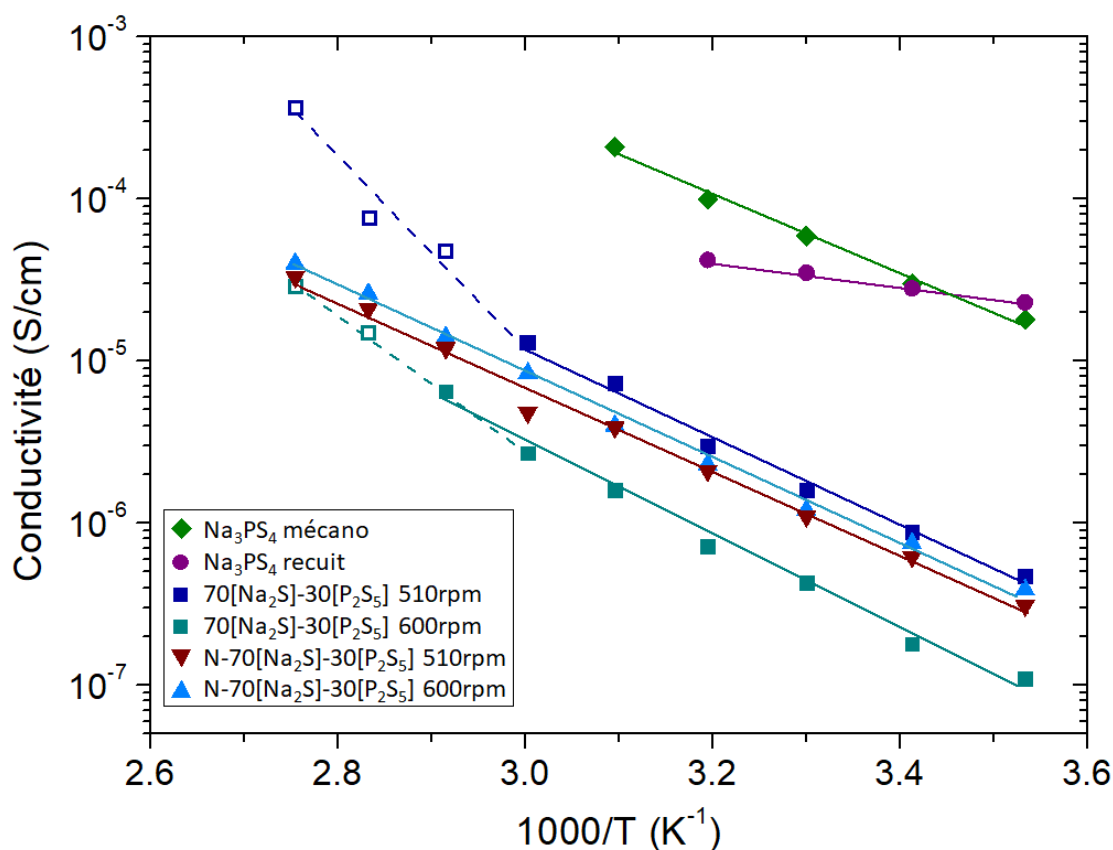


Figure 10 : Evolutions de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température des matériaux initiaux et nitrurés.

### III.2. Conductivité électronique

Toujours dans le but de connaître l'impact de la nitruration sur les propriétés de conduction, notamment la conductivité électronique, des mesures par chronoampérométrie potentiostatique ont été réalisées. Les résultats des mesures sont rassemblés Figure 11. Premièrement, pour le composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm les résultats présentent une chute de courant suivi d'un plateau typique d'un composé électriquement stable (Figure 11a). De plus, ce composé ne présente pas de dendrites de sodium suite à la mesure, sa conductivité électronique a donc pu être calculée et vaut  $7,4 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ , soit un rapport entre sa conductivité ionique et sa conductivité électronique  $\sigma_i/\sigma_e = 30$ . A titre de comparaison, des mesures ont également été effectuées sur le composé  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  obtenu par recuit. On peut constater Figure 11b que le courant subit une forte augmentation lors des premières secondes de mesure suivi d'une stabilisation globale du courant. Cette forte augmentation du courant en début de mesure est certes une évolution opposée à la théorie mais le composé ne montre pas de formation de dendrites suite à la mesure. La conductivité électronique de la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  a donc été calculée et est égale à  $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ , soit un  $\sigma_i/\sigma_e = 20$  qui est plutôt faible pour un électrolyte solide. Enfin, les résultats de la mesure par chronoampérométrie potentiostatique du composé  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm nitruré à  $500^\circ\text{C}$  présentent, (Figure 11c), un courant qui met plus de temps à se stabiliser que le composé initial mais fini par atteindre un plateau en fin de mesure, signe d'un composé stable. L'absence de dendrite post-mesure confirme la stabilité électronique du composé qui possède donc une conductivité électronique  $\sigma_e = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  soit un  $\sigma_i/\sigma_e = 19$  similaire au rapport  $\sigma_i/\sigma_e$  du composé  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  tétragonal.

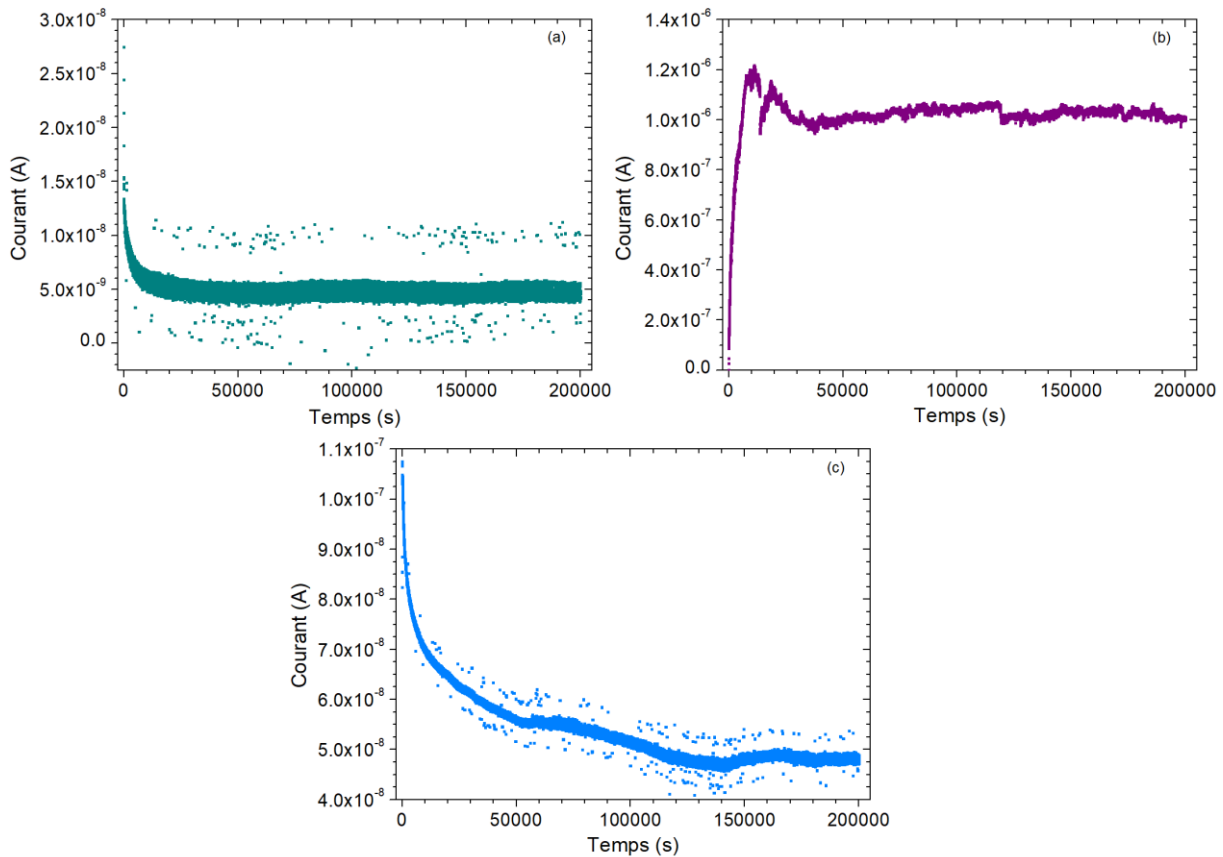


Figure 11 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques des composés : (a)  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm, (b)  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  obtenu par recuit et (c)  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm nitruré à  $500^\circ\text{C}$ .

### III.3. Densification par recuit

Dans un souci d'amélioration de la conductivité, des composés  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm nitrurés à  $500^\circ\text{C}$  ont été recuits à  $T = T_g + 30$  soit  $295^\circ\text{C}$  pendant 24h, afin de diminuer les joints de grain. Des mesures d'impédance complexe et de chronoampérométrie potentiostatique ont ensuite été effectuées afin d'étudier l'impact de ce recuit sur les propriétés de conduction des composés. Les résultats des mesures d'impédance complexe, présentés Figure 12, révèlent que le recuit a permis d'augmenter la conductivité (courbe orange) de  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  à  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  à température ambiante pour le premier composé recuit nommé ici  $\text{N-}70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]-\text{R}$ . Cependant, cette évolution s'est opérée au détriment de la stabilité en température du composé qui présente une déviation à une loi d'Arrhenius à partir de  $60^\circ\text{C}$ . De plus, un second composé qui a subi un protocole identique, nommé composé  $\text{N-}70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]-\text{R-bis}$ , montre une évolution de sa conductivité différente de celle de son homologue (droite rose). On peut constater que dans son cas le recuit n'a que très peu impacté la conductivité qui se trouve être similaire au composé non recuit et également stable sur l'ensemble de la plage de température de mesure. Enfin, ces résultats sont à prendre avec précaution puisque la conductivité ionique des composés recuits varie entre les deux tests. D'autres recuits sont donc nécessaires afin de valider l'une des deux tendances et constater si l'étape de recuit impacte ou non l'évolution de la conductivité ionique.

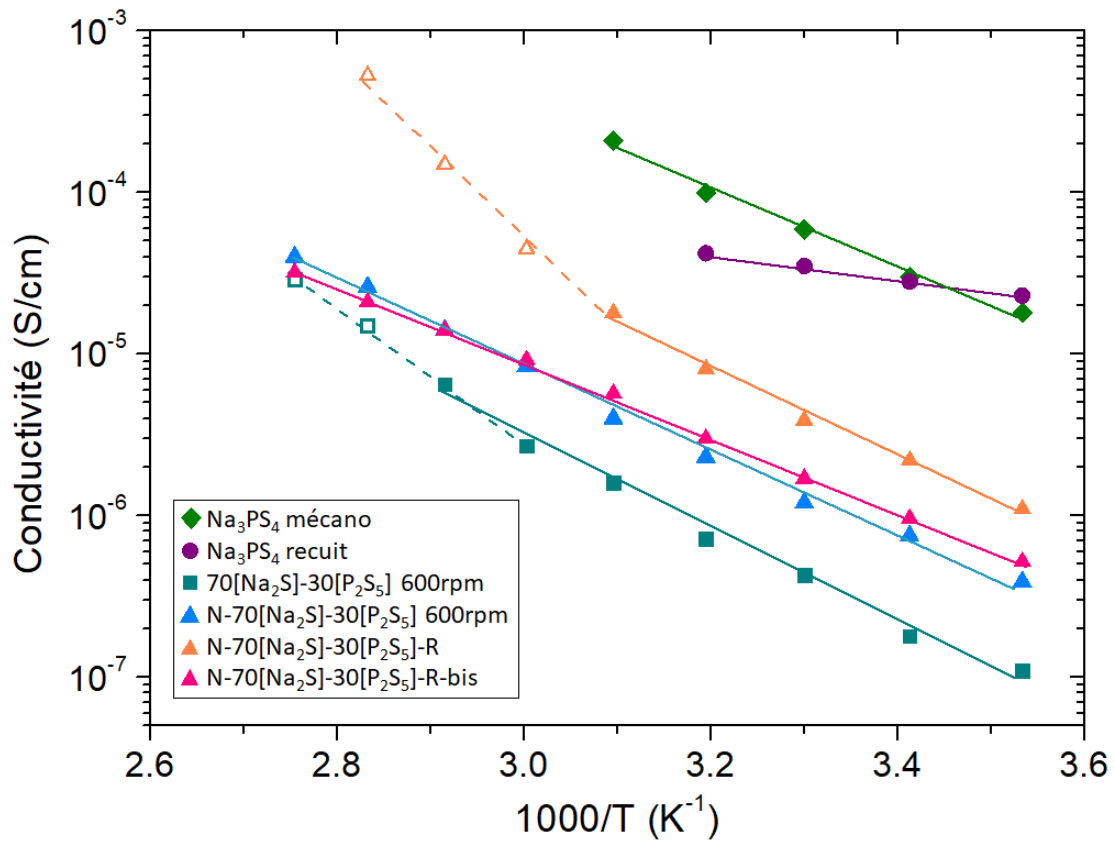


Figure 12 : Comparatif des évolutions de la conductivité ionique en température du précurseur  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm, des composés nitrurés à  $500^\circ\text{C}$  et ceux nitrurés puis recuits à  $295^\circ\text{C}$ , ainsi que la phase tétragonale  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  obtenue par mécanosynthèse et par recuit.

Les mesures de chronoampérométrie potentiostatique des deux composés recuits sont présentées Figure 13. Bien qu'aucune dendrite n'ait été observée post-mesure, les résultats du composé  $\text{N-}70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]-\text{R}$  montrent une rapide chute du courant suivi d'une augmentation du courant traduisant une certaine instabilité électronique du composé. Sa conductivité électronique a toutefois été calculée et est égale à  $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ , similaire au composé non recuit et présente donc un rapport  $\sigma_i/\sigma_e = 49$ , soit le ratio le plus élevé obtenu jusqu'à maintenant. Concernant le composé  $\text{N-}70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]-\text{R-bis}$ , les résultats de chronoampérométrie potentiostatique révèlent une très légère augmentation du courant au cours de la mesure associés à l'absence de dendrites, le composé est plus électroniquement stable que son homologue et possède une conductivité électronique de  $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  légèrement supérieure à ce dernier. Comme ses valeurs de conductivités sont similaires à celles du composé non recuit, son rapport  $\sigma_i/\sigma_e = 19$  est identique à celui du composé non recuit et également à la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  tétragonale.

## Chapitre IV : Nitruration du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

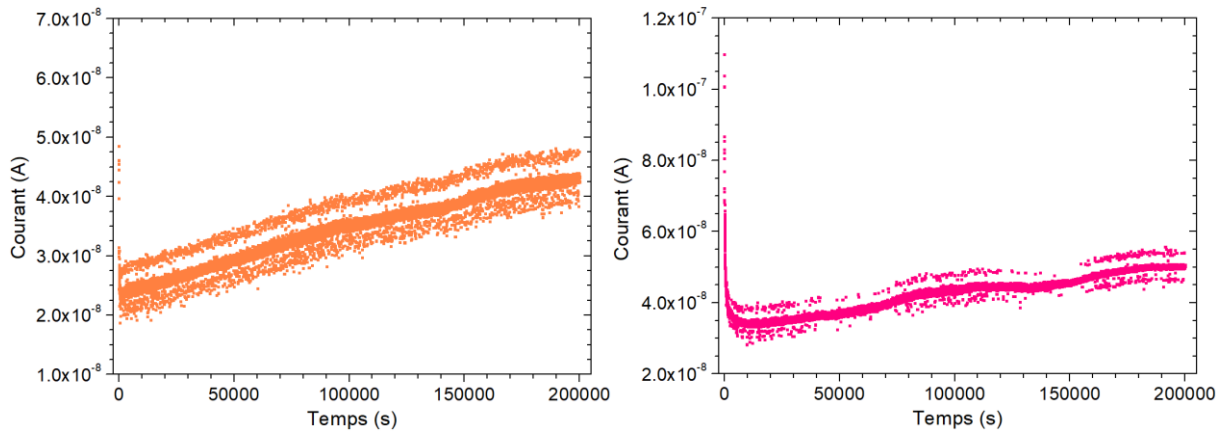


Figure 13 : Mesures chronoampérométriques potentiostatiques des deux composés  $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]$  600 rpm nitrurés à  $500^\circ\text{C}$  puis recuit à  $295^\circ\text{C}$  : (a) N- $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]-\text{R}$  et (b) N- $70[\text{Na}_2\text{S}]-30[\text{P}_2\text{S}_5]-\text{R-bis}$ .

## Conclusion

Plusieurs composés appartenant au système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ont été synthétisés par mécanosynthèse dont deux amorphes 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] et 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] ainsi que la vitrocéramique Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. Cette dernière a également été obtenue par recuit du composé amorphe 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]. Malgré un matériel et un protocole similaires, (excepté pour le nombre de billes puisque pour rappel, il est tout simplement impossible de placer 500 billes de 4 mm de diamètre dans un bol de 45mL de volume), aux publications traitant de la synthèse de la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> cubique, seule la phase tétragonale a été obtenue.

La nitruration sous flux d'ammoniac a ensuite été réalisée pour la première fois sur ces phases, dans le but de substituer le soufre par de l'azote. Les résultats concernant le composé vitreux 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] se sont révélés positifs pour une nitruration effectuée à 500°C et les dosages en azote montre que le composé nitruré contient une quantité non négligeable d'azote de l'ordre de 5,5 % massique. Les résultats de l'analyse élémentaire effectuée par EDS révèlent également une diminution du taux de soufre au sein de notre matériau après nitruration. Ces deux analyses confirment donc bien qu'il y a eu une substitution du soufre par de l'azote lors de la nitruration. Cependant, les autres composés du système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> n'ont pas montré d'aussi bons résultats. En effet, la nitruration du composé vitreux 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] conduit à la formation d'une vitrocéramique poly-cristalline avec au moins deux phases comportant de l'oxygène. On a pu également constater la présence d'oxygène lors de la seconde nitruration du composé vitreux 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] à 400°C. La présence d'oxygène a ensuite été confirmée lors des dosages d'azote et d'oxygène et serait due à la présence de quelques centaines de ppm d'H<sub>2</sub>O (< 400 ppm) dans l'ammoniac. Concernant la nitruration de la vitrocéramique Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> tétragonale, les résultats n'ont pas été concluant puisque l'on a obtenu la cristallisation du précurseur Na<sub>2</sub>S.

Des mesures d'impédance complexe et de chronoampérométrie potentiostatique ont été réalisées sur les composés vitreux 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] nitruré à 500°C, afin de déterminer l'impact de la nitruration sur leurs propriétés de conduction. On constate que la nitruration améliore à la fois la conductivité ionique et électronique du composé (broyé à 600 rpm) mais conserve toutefois sa stabilité électronique. Le rapport  $\sigma_i/\sigma_e$  est alors similaire entre le composé 70[Na<sub>2</sub>S]-30[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] initial, nitruré et la vitrocéramique Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> tétragonale. Enfin, la densification par recuit des composés nitrurés présente des résultats disparates qui montrent tout de même un potentiel intéressant si l'on s'intéresse aux premiers résultats qui révèlent une augmentation de la conductivité ionique. Cependant, des densifications et analyses supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer ou non l'augmentation de la conductivité ionique par recuit ainsi que le véritable impact sur la stabilité électronique.

Ces premiers résultats uniques, de la nitruration du système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sont prometteurs puisqu'ils montrent qu'une substitution de soufre par de l'azote est possible à hauteur de 5,5 % massique. Cette substitution améliore la conductivité ionique du composé tout en diminuant sa masse de 20 % ce qui permettrait d'améliorer les performances de la batterie en terme de densité massique d'énergie. Même si la valeur de la conductivité n'égale pas celle de la phase Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, le rapport  $\sigma_i/\sigma_e$  est quant à lui similaire, révélant un fort intérêt de nos composés nitrurés. Suite à ce premier travail exploratoire, de futures recherches doivent être entreprises, tels que des essais de nitruration à différentes températures pour les composés 75[Na<sub>2</sub>S]-25[P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] et Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, sous ammoniac de plus haute pureté. Des analyses structurales de types Raman et RMN seront à réaliser afin de mieux comprendre la modification du réseau suite à la substitution du soufre par l'azote. Enfin, des recherches supplémentaires doivent être menées pour déterminer la stabilité chimique de nos



#### Chapitre IV : Nitruration du système $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$

composés nitrurés par rapport aux électrodes et également déterminer leur comportement électrochimique durant les tests de cyclage, en particulier aux interfaces électrolyte-électrode.

## Bibliographie

1. Tanaka, K., Miyamoto, Y., Itoh, M. & Bychkov, E. Ionic Conduction in Glasses. *Phys. status solidi* **173**, 317–322 (1999).
2. Pradel, A. & Ribes, M. Ion transport in superionic conducting glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **172–174**, 1315–1323 (1994).
3. Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A. & Tatsumisago, M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat. Commun.* **3**, 1–5 (2012).
4. Fan, B. *et al.* Pressure dependence of interfacial resistance in pellets made from GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glass powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 1122–1127 (2019).
5. Sakuda, A., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery. *Sci. Rep.* **3**, (2013).
6. Jansen, M. & Henseler, U. Synthesis, structure determination, and ionic conductivity of sodium tetrathiosphosphate. *J. Solid State Chem.* **99**, 110–119 (1992).
7. Noi, K., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Structure and properties of the Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses and glass-ceramics prepared by mechanical milling. *J. Power Sources* **269**, 260–265 (2014).
8. Hayashi, A., Noi, K., Tanibata, N., Nagao, M. & Tatsumisago, M. High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *J. Power Sources* **258**, 420–423 (2014).
9. Chu, I. H. *et al.* Room-Temperature All-solid-state Rechargeable Sodium-ion Batteries with a Cl-doped Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> Superionic Conductor. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
10. Wang, Y. *et al.* Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery-A short review. *Elements* vol. 1 91–100 (2021).
11. Zhang, L. *et al.* Vacancy-Contained Tetragonal Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> Superionic Conductor. *Adv. Sci.* **3**, 1600089 (2016).
12. Gicquel, A., Laidani, N., Saillard, P. & Amouroux, J. Plasma and nitrides: Application to the nitriding of titanium. *Pure Appl. Chem.* **62**, 1743–1750 (1990).
13. Selvaduray, G. & Sheet, L. Aluminium nitride: Review of synthesis methods. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **9**, 463–473 (1993).
14. Menthe, E., Rie, K. T., Schultze, J. W. & Simson, S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. *Surf. Coatings Technol.* **74–75**, 412–416 (1995).
15. Jack, K. H. The synthesis, structure, and characterization of α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (invited). *J. Appl. Phys.* **76**, 6620–6625 (1994).
16. Wang, Q. J. & Chung, Y.-W. Liquid nitriding. in *Encyclopedia of Tribology* (Springer, 2013).
17. Jiang, Y. *et al.* Synthesis of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> compound Free-Standing Foils with 20 MGOe Magnetic Energy Product by Nitrogen Ion-Implantation. *Sci. Rep.* **6**, 1–7 (2016).
18. Korhonen, A. S. & Sirvio, E. H. A new low pressure plasma nitriding method. *Thin Solid Films* **96**, 103–108 (1982).
19. Katayama, S., Matsunawa, A., Morimoto, A., Ishimoto, S. & Arata, Y. SURFACE HARDENING OF TITANIUM BY LASER NITRIDING. in *LIA (Laser Institute of America)* vol. 38 127–134 (Laser Inst of America, 1984).
20. Marchand, R., Laurent, Y., Guyader, J., L'Haridon, P. & Verdier, P. Nitrides and oxynitrides: Preparation, crystal chemistry and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **8**, 197–213 (1991).
21. Huang, M. Q. *et al.* Synthesis and characterization of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> in bulk form. *J. Appl. Phys.* **75**, 6574–6576 (1994).
22. Liu, J. *et al.* Synthesis of α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ribbons with a porous structure. *Nanoscale Adv.* **1**, 1337–1342 (2019).
23. Marchand, R., Tessier, F. & DiSalvo, F. J. New routes to transition metal nitrides: Preparation and characterization of new phases. in *Journal of Materials Chemistry* vol. 9 297–304 (Royal Society of Chemistry, 1999).
24. Guy, K. *et al.* Original Synthesis of Molybdenum Nitrides Using Metal Cluster Compounds as Precursors: Applications in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Mater.* **32**, 6026–6034 (2020).
25. Chen, P., Ye, J., Wang, H., Ouyang, L. & Zhu, M. Recent progress of transition metal carbides/nitrides for electrocatalytic water splitting. *J. Alloys Compd.* **883**, 160833 (2021).
26. Tessier, F., Marchand, R. & Laurent, Y. Preparation of transition metal nitrides using unusual routes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 1825–1829 (1997).

## Chapitre IV : Nitruration du système Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

27. Marchand, R. Nitrogen-containing phosphate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **56**, 173–178 (1983).
28. Su, Y. *et al.* LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **282**, 63–69 (2015).
29. Kanazawa, S., Baba, T., Yoneda, K., Mizuhata, M. & Kanno, I. Deposition and performance of all solid-state thin-film lithium-ion batteries composed of amorphous Si/LiPON/VO-LiPO multilayers. *Thin Solid Films* **697**, 137840 (2020).
30. Xiao, D. L. *et al.* Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target. *Solid State Ionics* **324**, 202–206 (2018).
31. Wei, K. *et al.* Lithium phosphorous oxynitride (LiPON) coated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode material with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* **769**, 110–119 (2018).
32. Tessier, F. Determining the Nitrogen Content in (Oxy)Nitride Materials. *Materials (Basel)*. **11**, 1331 (2018).





## Conclusion générale



## Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont porté, tout d'abord, sur l'étude du mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la préparation par mécanosynthèse du précurseur  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , à partir d'un mélange de gallium et de soufre. Cette étude révèle la formation des phases  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et GaS après 1 heure de broyage qui évoluent ensuite pour former un mélange de deux autres variétés allotropiques  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  au bout de 4 heures. De plus, les affinements Rietveld, réalisés à partir des études DRX, montrent que la phase  $\beta$  hexagonale est majoritaire ( $68\% \pm 5\%$ ) par rapport à la  $\gamma$  cubique ( $32\% \pm 5\%$ ). Ces quantités relatives peuvent cependant être modifiées en ajustant les proportions stœchiométriques de départ. Les résultats de la DRX en température révèlent une unique transition de phase vers la phase monoclinique  $\alpha'$  autour de  $450^\circ\text{C}$ , confirmée par analyse thermique. Enfin, la mécanosynthèse présente l'avantage d'être rapide, économe en énergie, de fonctionner à des températures bien plus basses que la technique traditionnelle de fusion-trempe et permet la production d'une grande quantité de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  à faible coût.

Les travaux de recherche sur le système  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]-x[\text{Na}_2\text{S}]$  ont permis d'étendre son domaine vitreux de  $24 \leq x \leq 41$  (fusion-trempe) à  $20 \leq x \leq 80$  grâce à l'utilisation de la mécanosynthèse. Les analyses thermiques ont révélé une diminution globale de la température de transition vitreuse pour un taux croissant en  $\text{Na}_2\text{S}$ . Les composés ont ensuite été mis en forme par pressage uniaxial sous vide à température ambiante afin de pouvoir mesurer leur conductivité électrique. Des analyses d'état de surface et de porosité des pastilles ont d'abord été menées par imagerie MEB et ont montré que malgré un protocole de polissage similaire, la rugosité de surface augmentait avec le taux de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

La conductivité des composés vitreux du système  $(100-x)[\text{Ga}_2\text{S}_3]-x[\text{Na}_2\text{S}]$  a été mesurée pour la première fois lors de cette thèse. Les résultats de mesure par impédance complexe révèlent l'augmentation de la conductivité des composés avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{S}$ . La meilleure conductivité ionique est obtenue pour la composition vitreuse  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]$  avec  $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  à  $80^\circ\text{C}$ . La mise en forme par frittage SPS aura permis d'augmenter la conductivité jusqu'à  $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  pour le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté à  $263^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  pour le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté à  $330^\circ\text{C}$ . Cependant, une instabilité probable de ces composés à des températures supérieures à  $70^\circ\text{C}$  a aussi été mise en évidence. En effet l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température a montré un écart à la traditionnelle droite d'Arrhenius observée pour ce type de matériaux. Par ailleurs, le composé  $30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]$  fritté à  $290^\circ\text{C}$  possède une conductivité ionique intéressante de  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$  et présente une stabilité sur l'ensemble de la gamme de température utilisée ( $10^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ ). Malheureusement, les mesures par chronoampérométrie potentiostatique de ces composés révèlent une instabilité électronique, confirmée par la formation de dendrites de sodium, observée post-mesure.

Dans le but d'entraver la croissance dendritique, un traitement vitrocéramique a été opéré sur le composé  $20[\text{Ga}_2\text{S}_3]-80[\text{Na}_2\text{S}]$ , révélant la formation de deux polymorphes  $\text{GaNa}_3\text{S}_3$ . La vitrocéramique possède une conductivité légèrement inférieure à celle de son homologue vitreux, mais présente l'avantage d'être électroniquement stable. De plus, malgré un rapport entre les conductivités ionique et électronique ( $\sigma_i/\sigma_e$ ) encore trop faible pour envisager positivement son application comme électrolyte solide dans les batteries tout-solide au sodium, les résultats présentés sont très prometteurs d'un point de vue méthodologique.

L'une des solutions pour améliorer ce rapport  $\sigma_i/\sigma_e$  est de réduire la valeur de la conductivité électronique par l'ajout d'un élément électronégatif, tel que le chlore, dans la composition, afin d'entraver le déplacement des électrons dans les composés. C'est pourquoi, une substitution d'une partie du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}$  par du NaCl a été réalisée. L'étude des propriétés de conduction de ces nouveaux matériaux a révélé que l'ajout de NaCl impacte très peu la conductivité ionique des compositions déjà riches en sodium, tandis qu'elle augmente sensiblement celle des compositions à



## Conclusion générale

faible teneur en sodium. Concernant, la conductivité électronique, les résultats ont montré l'impact positif du chlore sur la stabilité électronique des composés, comme par exemple avec le composé  $90\{30[\text{Ga}_2\text{S}_3]-70[\text{Na}_2\text{S}]\}-10[\text{NaCl}]$ . La substitution, seule, du  $\text{Na}_2\text{S}$  par du  $\text{NaCl}$  ou l'ajout d'une faible quantité d'un formateur de réseau dans la composition seraient intéressants à entreprendre lors de futures recherches. En parallèle, des premières modélisations du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  sont en cours de réalisation dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de recherche Chimie Théorique Inorganique (CTI) de l'ISCR.

Dans une dernière partie, les premiers résultats, de la nitruration du système  $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  se sont révélés prometteurs, montrant la possibilité de substituer du soufre par de l'azote à hauteur de 5,5 % massique. En plus de diminuer de 20 % la masse de l'électrolyte, cette substitution améliore la conductivité ionique du composé, donnant lieu à une possible amélioration des performances de la batterie. Même si la valeur de la conductivité n'est pas celle de la phase  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , le rapport  $\sigma_i/\sigma_e$  est quant à lui similaire, révélant un fort intérêt de nos composés nitrurés. Suite à ce premier travail exploratoire, des analyses structurales de types Raman et RMN seront à réaliser afin de mieux comprendre la modification du réseau suite à la substitution du soufre par l'azote et l'amélioration de la conductivité ionique.

Enfin, la conductivité n'est pas le seul paramètre clé pour un bon électrolyte solide et des recherches supplémentaires doivent être menées sur les meilleurs candidats retenus lors de ces travaux, afin de déterminer leur stabilité chimique par rapport aux électrodes et déterminer leur comportement électrochimique durant les tests de cyclage, en particulier aux interfaces électrolyte-électrode.



---

**Titre :** Synthèse de nouveaux électrolytes solides à base de soufre pour le stockage de l'énergie

**Mots clés :** électrolytes solides au sodium, mécanosynthèse, conductivités ionique et électronique

**Résumé :** Entraîné par l'électrification des transports et la part grandissante des énergies renouvelables dans la production d'énergie, le marché du stockage de l'énergie ne cesse de croître. Actuellement, la technologie lithium-ion est la plus performante du marché, mais semble atteindre ses limites depuis quelques années. En effet, les batteries lithium-ion peinent à répondre aux nouvelles exigences de puissance, de légèreté et posent surtout des problèmes en terme de sécurité et d'approvisionnement en lithium. La conception de nouveaux systèmes de stockage électrochimique tel que des batteries tout-solide au sodium ouvre alors une possibilité pour confectionner des batteries plus performantes et plus sûres tout en s'affranchissant du lithium. L'un des matériaux clé dans ce batteries nouvelles génération solide est l'électrolyte solide séparant les deux l'électrodes.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, en étudiant des matériaux vitreux et vitrocéramiques pouvant être utilisés en tant qu'électrolyte solide. La formulation de nouveaux verres de sulfures au sodium a été réalisée afin d'étudier leurs propriétés de conduction ioniques et électroniques et de déterminer leur potentielle application en batterie tout-solide. Dans un soucis d'amélioration de ces caractéristiques, des recherches ont été menées sur l'impact de la cristallisation et l'ajout de chlore sur les propriétés de conduction. Enfin, des travaux inédits sur la nitruration de verres à base de soufre ont été entrepris dans le but d'alléger la batterie et de potentiellement améliorer les propriétés de conduction de ces électrolytes.

---

**Title :** Synthesis of new sulfur-based solid electrolytes for energy storage

**Keywords :** sodium solid electrolytes, mechanosynthesis, ionic and electronic conductivities

**Abstract :** Led by the electrification of transport and the growing share of renewable energies in energy production, the energy storage market is constantly growing. Currently, lithium-ion technology is the most efficient on the market, but it seems to have reached its limits in the last few years. Indeed, lithium-ion batteries are struggling to meet the new requirements of power, lightness and especially present some problems in terms of security and lithium supply. The design of new electrochemical storage systems such as all-solid-state sodium batteries paves the way to more efficient and safer batteries without lithium. One of the key materials in this new generation all-solid-state battery is the solid electrolyte separating the two electrodes.

The research work presented in this manuscript takes place in this context, by studying glass and glass-ceramic materials that can be used as solid electrolyte. The formulation of new sodium sulfide glasses has been carried out in order to study their ionic and electronic conduction properties and to determine their potential application in all-solid-state batteries. In order to improve these characteristics, additional research was carried out on the impact of crystallization and the addition of chlorine on the conduction properties. Finally, original works on the nitriding of sulfur-based glasses has been undertaken with the aim of lowering the weight of the battery and potentially improving the conduction properties of these electrolytes.