



HAL
open science

Électrolytes solides pour (micro)batteries Li-(ion) : Élaboration et étude des mécanismes de conduction ionique

Annie-Kim Landry

► **To cite this version:**

Annie-Kim Landry. Électrolytes solides pour (micro)batteries Li-(ion) : Élaboration et étude des mécanismes de conduction ionique. Matériaux. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0084 . tel-04043803

HAL Id: tel-04043803

<https://theses.hal.science/tel-04043803v1>

Submitted on 24 Mar 2023

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Annie-Kim LANDRY

Électrolytes solides pour (micro)-batteries Li-(ion) :
Élaboration et étude des mécanismes
de conduction ionique

Sous la direction de : Pr. Brigitte PECQUENARD
(co-directeur : Dr. Frédéric LE CRAS)

Soutenue le 24 mars 2022

Membres du jury :

M. AYMONIER, Cyril	Directeur de recherche, ICMCB	Président
Mme PRALONG, Valérie	Directeur de recherche, CRISMAT	Rapporteuse
M. DUPRE, Nicolas	Chargé de recherche, IMN	Rapporteur
M. LAFON, Olivier	Professeur des Universités, UCCS	Examineur
Mme PECQUENARD, Brigitte	Professeur des Universités, Bordeaux INP	Directrice de thèse
M. LE CRAS, Frédéric	Directeur de recherche, CEA-Liten	Co-directeur

Membres invités :

Mme GOWARD, Gillian	Professeur, McMaster University	Invitée
Mme CARLIER-LARREGARAY, Dany	Professeur des Universités, Université de Bordeaux	Invitée

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du groupe 2 « Énergie : Matériaux et Batteries » de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). La thèse, financée par le CEA Grenoble, a été dirigée par Mme Brigitte Pecquenard et M. Frédéric Le Cras, que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie au laboratoire.

Je souhaite remercier M. Raphaël Salot, chef de laboratoire au CEA-Leti pour m'avoir permis de réaliser ma thèse et également M. Didier Bloch, ancien chef de laboratoire du CEA-Liten et Mme Caroline Celle, chef actuelle du laboratoire pour m'avoir accueillie à l'issue de la nouvelle affectation au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier M. Mario Maglione en sa qualité de directeur du laboratoire de l'ICMCB et pour son soutien au cours de ma thèse. Je souhaite également remercier M. Cyril Aymonier, en sa qualité de nouveau directeur du laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers tous les membres de mon jury, Mme Valérie Pralong et M. Nicolas Dupré pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs ainsi que M. Olivier Lafon en tant qu'examineur et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leurs remarques très intéressantes.

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec plusieurs personnes à qui j'exprime ma plus grande gratitude. Je tiens tout spécialement à remercier Mme Dany Carlier-Larregaray, nouvelle responsable du groupe 2 ainsi que Mme Paula Sanz Camacho et M. Mathieu Duttine pour leur soutien incontestable ainsi que leur aide précieuse lors de la caractérisation par RMN des composés anti-pérovskite. Je suis également très reconnaissante envers Mme Gillian Goward et Mengyang Cui de l'Université McMaster, avec qui j'ai eu l'honneur et le plaisir de collaborer dans le cadre des analyses par RMN des composés anti-pérovskite. Je tiens à les remercier pour leur grande contribution et nos échanges très intéressants. Dans le cadre du financement ANR sur le projet thinglass, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec M. Olivier Lafon, Mme Frédérique Pourpoint et Racha Bayzou que je souhaite remercier. Je remercie particulièrement Rafael Bianchini Nuernberg pour m'avoir partagé sa passion et ses connaissances sur la spectroscopie d'impédance et de m'avoir aidé à réaliser l'analyse des résultats d'impédance. Je remercie Éric Lebraud pour son aide lors des analyses par DRX et surtout pour nos interminables et tant appréciées discussions. Je remercie également

Philippe Legros pour les analyses MEB et nos discussions très divertissantes. Je souhaite remercier Matthew Suchomel et François Fauth pour les analyses de diffraction synchrotron ainsi que Michel Lahaie et Nithavong Cam pour les analyses par microsonde électronique et finalement Cathy Denage et Emmanuel Petit pour les analyses ICP.

Je suis très reconnaissante d'avoir fait partie du groupe 2 de l'ICMCB pour lequel l'ensemble des membres ont permis de créer une belle cohésion et travaille de façon collaborative. Je tiens donc à remercier chaque personne du groupe 2, tout particulièrement Mme Laurence Croguennec, responsable du groupe, pour sa générosité, sa bonne humeur et surtout pour son énorme soutien tout au long de ma thèse. Laurence, tu es une femme inspirante et je suis choyée d'avoir pu te côtoyer pendant toutes ces années. Je remercie affectueusement Cathy Denage et Marie Guignard pour nos belles discussions et pour leur soutien moral. Je remercie aussi les autres membres permanents du groupe 2, pour avoir partagé votre passion de la science et pour votre bonne humeur au quotidien : M. Claude Delmas, Liliane Guerlou-Demourgues, Philippe Vinatier, François Weill, Jacob Olchowka, Emmanuel Petit et Jérôme Kalisky. La grande famille du groupe 2 comprend aussi les membres non-permanents, des personnes incroyables que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces quatre dernières années et grâce à qui je garderai de merveilleux souvenirs de Bordeaux et de la France, dont nos folles soirées mémorables, les randonnées dans les Pyrénées, les journées à la plage, le footing le midi, les randonnées de vélo, le badminton, etc. Je tiens donc à remercier mes collègues et amis : Rafael « o gatinho brasileiro », Yohan « canadab », Vola « ma meilleure », Eva « ma Hinata », Maxoudidlidou « Eééééé », JB « mon Ken », Leah « l'inoubliable », Mélanie « l'adorable », Fatima, Paula, Ronan, Adrien, Gwen « mon poupou », la bande à Picsou : Valou, Gilou et Loulou, Jon « jambon », Romain « mon breton préf », Gozde, Chloé, Quentin Denoyelle, Quentin Deville, Sunkyu, Edgar, Gaël, Vadim, William, Tiphaine, Marie, Damien, Long, Lukasz, Jazer, Neil, Anastasia, Ilia, Alexandra et Valentine.

Je remercie tous les autres membres de l'ICMCB et de PLACAMAT que j'ai eu la chance de côtoyer et plus spécifiquement Guigui, Seb, Florian, Frédérique, Laetitia, Angéline, Thierry, Alain, Etienne, Alexandre, Manuel et Sylvain.

Finalement, je remercie tous mes amis à l'extérieur du laboratoire et ma famille qui m'ont soutenue jusqu'à la fin : la superwoman dans ma vie, ma mère ; mes sœurs : Laurence, Evelyne, Amélie et Josiane ; mon père et mes deux grands-mères et également ma famille recomposée Magonty : Julie, Manu, Marine, Mélanie, Clément et Marion ainsi que Sophie, Geneviève, Audrey et Charlène.

Sommaire

Introduction générale	7
Chapitre 1 : Les électrolytes solides pour batteries au lithium	13
1.1 INTRODUCTION	15
1.2 LES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION.....	16
1.2.1 LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	16
1.2.2 LES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION ACTUELS	17
1.2.3 L'INTERET DES BATTERIES TOUT-SOLIDE.....	18
1.2.4 LES DIFFERENTS SYSTEMES TOUT-SOLIDE.....	20
1.2.4.1 Les microbatteries.....	20
1.2.4.2 Les batteries tout-solide massives	22
1.3 PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE DANS LES ELECTROLYTES SOLIDES.....	25
1.3.1 COMPARAISON DE LA CONDUCTION IONIQUE DANS LES ELECTROLYTES LIQUIDES ET SOLIDES.....	25
1.3.2 MECANISMES DE TRANSPORT IONIQUE DANS LES SOLIDES CRISTALLINS.....	27
1.3.3 MECANISMES DE TRANSPORT IONIQUE DANS LES MATERIAUX VITREUX OU AMORPHES.....	30
1.3.4 AMELIORATION DES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE	33
1.4 ÉTAT DE L'ART DES ELECTROLYTES SOLIDES CONDUCTEURS D'IONS LITHIUM	33
1.4.1 LES PRINCIPALES PROPRIETES RECHERCHEES POUR UN ELECTROLYTE SOLIDE	33
1.4.2 LES DIFFERENTES FAMILLES D'ELECTROLYTES SOLIDES	35
1.4.2.1 Les électrolytes organiques.....	36
1.4.2.2 Les électrolytes inorganiques.....	37
1.5 CONCLUSION ET JUSTIFICATION DU CHOIX DES MATERIAUX ETUDIES	50
BIBLIOGRAPHIE	53
Chapitre 2 : Étude des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite	61
2.1 INTRODUCTION	63
2.2 ÉTAT DE L'ART SUR LES COMPOSES HYDROXY- ET OXYHALOGENURES ALCALINS	64
2.2.1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ANTI-PEROVSKITE	64

2.2.2 CALCULS PREDICTIFS POUR IDENTIFIER LES MATERIAUX SUSCEPTIBLES D'ETRE SYNTHETISES	65
2.2.3 PRINCIPAUX MATERIAUX HYDROXY- ET OXYHALOGENURES ALCALINS ETUDIES DANS LA LITTERATURE ...	67
2.2.3.1 Différences structurales entre les hydroxy- et oxyhalogénures	67
2.2.3.2 Voies de synthèse utilisées pour les hydroxyhalogénures de lithium et valeurs de conductivité ionique	68
2.2.3.3 Voies de synthèse utilisées pour les oxyhalogénures de lithium et valeurs de conductivité ionique	72
2.2.3.4 Stratégies envisagées pour augmenter la conductivité ionique	77
2.2.3.5 Synthèse des données de conductivité ionique	82
2.2.3.6 Stabilité (électro)chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode	87
2.3 ELABORATION DES COMPOSES $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ET ANALYSE STRUCTURALE PAR DRX.....	87
2.3.1 ANALYSE DU DIAGRAMME DE PHASE BINAIRE LiCl-LiOH	87
2.3.2 PROTOCOLE DE SYNTHÈSE	89
2.3.3 SYNTHÈSE DES COMPOSES $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ PAR RÉACTION À L'ÉTAT SOLIDE.....	90
2.3.4 SYNTHÈSE DES COMPOSES $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ PAR FUSION	93
2.3.5 ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES MATERIAUX PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	95
2.4 ÉVOLUTION STRUCTURALE DES MATERIAUX AVEC LA TEMPÉRATURE	97
2.4.1 ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE.....	97
2.4.2 ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X SYNCHROTRON	98
2.5 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE.....	99
2.5.1 PRÉPARATION DES PASTILLES ET ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE PAR MEB	99
2.5.2 CONDITIONS OPÉRATOIRES	102
2.5.3 ANALYSE DES COURBES D'IMPÉDANCE COMPLEXE	103
2.5.4 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES À « HAUTE TEMPÉRATURE »	106
2.5.5 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES À BASSE TEMPÉRATURE	109
2.6 ÉTUDE PAR RMN DE LA STRUCTURE LOCALE ET DES MÉCANISMES DE CONDUCTION IONIQUE AU SEIN DES COMPOSES $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$	112
2.6.1 LA RMN : UN OUTIL POUR APPRÉHENDER LES MÉCANISMES DE CONDUCTION IONIQUE AU SEIN DES ÉLECTROLYTES SOLIDES	113
2.6.1.1 Le principe de RMN et le phénomène de relaxation	113
2.6.1.2 L'échange chimique	114
2.6.2 PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....	117
2.6.3 ÉTUDE DE LA MOBILITÉ IONIQUE DES IONS LITHIUM PAR RMN EN STATIQUE	118
2.6.3.1 Évolution du signal central en température	118

2.6.3.2 Analyse de l'interaction quadripolaire en température	121
2.6.4 ÉTUDE DE LA MOBILITE PAR RMN EN ROTATION A L'ANGLE MAGIQUE	128
2.6.4.1 Analyse des spectres de RMN MAS du ^7Li	129
2.6.4.2 Analyse des spectres de RMN MAS du ^1H	136
2.6.5 ANALYSE DE RELAXOMETRIE DES PROTONS ET DES IONS LITHIUM	144
2.6.5.1 Conditions expérimentales	145
2.6.5.2 Détermination de T_1 du ^7Li en température	145
2.6.5.3 Détermination du R_1 du ^7Li en température et énergie d'activation associée	149
2.6.5.4 Détermination de T_1 du noyau ^1H en température.....	151
2.6.6 CORRELATION ENTRE LES NOYAUX ^7Li ET ^1H	153
2.6.7 ÉTUDE DE LA DIFFUSION PAR RMN A GRADIENT DE CHAMP PULSE	155
2.6.7.1 Conditions expérimentales	155
2.6.7.2 Analyse des temps de relaxation T_2	155
2.6.7.3 Détermination du coefficient de diffusion.....	156
2.7 CONCLUSION	158
BIBLIOGRAPHIE	161

Chapitre 3 : Étude des électrolytes solides en couche mince de type LiPON et LiSiPON

3.1 INTRODUCTION	169
3.2 ÉTAT DE L'ART SUR LE LIPON ET INTERET D'AJOUTER UN SECOND FORMATEUR	172
3.2.1 INFLUENCE DE L'AMORPHISATION ET DE LA NITRURATION.....	173
3.2.2 L'INTERET DES SYSTEMES MIXTES.....	175
3.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES	178
3.3.1 DIFFRACTION DES RAYONS X	178
3.3.2 MICROSONDE ELECTRONIQUE.....	178
3.3.3 SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE A PLASMA	179
3.3.4 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	179
3.3.5 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	180
3.4 ÉTUDE DU SYSTEME EN COUCHE MINCE LiPON	182
3.4.1 PREPARATION DES COUCHES MINCES	182

3.4.2 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	182
3.4.3 INFLUENCE DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE	183
3.4.3.1 Détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation par SIE	183
3.4.4 ÉTUDE APPROFONDIE DES DONNEES D'IMPEDANCE	186
3.4.4.1 Détermination du nombre de porteurs de charge et du coefficient de diffusion	186
3.4.4.2 Détermination des enthalpies de formation de défauts et de migration	189
3.4.5 ÉTUDE DE LA STRUCTURE LOCALE PAR RMN DU ³¹ P	191
3.4.5.1 Identification des espèces azotées	191
3.4.5.2 Attribution des pics de RMN du ³¹ P	193
3.4.5.3 Influence de la nitruration sur l'évolution des spectres de RMN du ³¹ P	196
3.4.6 ÉTUDE DE LA MOBILITE IONIQUE DU LITHIUM PAR RMN MAS DU ⁷ Li	198
3.4.7 ORIGINE DE L'AMELIORATION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE.....	200
3.5 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN LITHIUM SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE DES COUCHES MINCES DE LiSiPON	202
3.5.1 PREPARATION DES CIBLES.....	202
3.5.2 ANALYSE STRUCTURALE DES CIBLES	203
3.5.3 ÉVOLUTION DES CIBLES LORS DES DEPOTS PAR PVD.....	205
3.5.4 PREPARATION DES COUCHES MINCES	207
3.5.5 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COUCHES MINCES	208
3.5.6 PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE DES COUCHES MINCES DE LISIPO(N)	209
3.5.6.1 Couches minces de LiSiPO(N)-3,5.....	209
3.5.6.2 Couches minces de LiSiPON-2,5	211
3.5.7 COMPARAISON DES SYSTEMES LISIPO-2,5 ET LISIPO-3,5	213
3.6 CONCLUSION	214
BIBLIOGRAPHIE	216
Conclusion générale et perspectives	223
Annexes	231

Introduction générale

Les matériaux conducteurs ioniques solides du lithium – ou électrolytes solides – ont permis d’initier, ces dernières années, le développement de technologies de microbatteries au lithium, destinées à des microsystèmes embarqués. Les matériaux intégrés dans ce type de dispositifs sont principalement des matériaux inorganiques amorphes qui présentent l’avantage i) de pouvoir être déposés sous forme de couche mince par des procédés classiques de la microélectronique, comme la pulvérisation cathodique, ii) de pouvoir être intégrés facilement dans le processus de fabrication du système complet, et iii) de par leur nature et grâce à leur stabilité thermique, de constituer l’élément clé dans la réalisation d’un micro-dispositif tout solide monolithique qui sera, en définitive, utilisable comme un composant électronique traditionnel. Depuis sa découverte en 1992, le LiPON, un phosphate de lithium nitruré amorphe, est le matériau d’électrolyte le plus communément utilisé dans ces microbatteries commerciales. Il combine deux propriétés que sont : i) une conductivité ionique ($\sim 3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) adaptée à la plupart des applications visées et ii) une stabilité chimique/électrochimique vis-à-vis du lithium métal utilisé comme électrode négative. Les systèmes Li/LiPON/LiCoO₂ en couches minces sont ainsi les premiers accumulateurs tout-solide au lithium métal commerciaux fonctionnant de manière stable sur plusieurs milliers de cycles. Malgré ces très bonnes performances, les microbatteries actuelles se heurtent à certaines limites lorsqu’il s’agit de devoir alimenter de nouveaux dispositifs autonomes communicants. Les protocoles de communication radiofréquence font en effet appel à des pics de puissance importants mais de courte durée (quelques ms) qui imposent désormais des contraintes plus fortes sur la conductivité de l’électrolyte. Pour répondre à cette problématique, des alternatives au LiPON s’avèrent nécessaires.

Dans un contexte différent, l’introduction des électrolytes solides dans les nouvelles générations d’accumulateurs au lithium constitue, depuis quelques années, un des principaux axes de développement des technologies d’accumulateurs au lithium destinées aux véhicules électriques. La réalisation de systèmes dits « tout-solide » doit en effet permettre, en théorie, d’améliorer sensiblement les performances des accumulateurs en termes de sécurité et de densité d’énergie. D’une part, l’absence de solvants organiques volatils et inflammables présents dans les électrolytes liquides doit fortement réduire la possibilité d’un emballement thermique et ses conséquences. D’autre part, l’introduction d’un électrolyte solide, résistant à la pénétration des dendrites, laisse entrevoir la possibilité de réintroduire le lithium métal comme électrode négative, ce qui est déjà le cas dans les microbatteries. Pour être viables dans

des systèmes tout-solide commerciaux, ces électrolytes solides doivent d'abord répondre à certains critères qui sont notamment : i) de présenter une **conductivité ionique suffisamment élevée**, *a minima* de $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et idéalement voisine de celle des électrolytes liquides ($\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), ii) d'avoir une **conductivité électronique négligeable**, typiquement inférieure à 10^{-14} - $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, pour limiter l'autodécharge de la batterie, iii) d'avoir également une **bonne stabilité (électro)chimique** vis-à-vis des matériaux d'électrodes positive et négative afin d'éviter la formation d'une interface résistive qui limiterait la diffusion des ions lithium, iv) de pouvoir être synthétisés et mis en forme de manière simple, aisée et peu onéreuse, ce qui peut être facilité par une **bonne stabilité chimique** et une **bonne ductilité**, v) d'avoir des propriétés mécaniques appropriées et, vi) d'avoir une **faible masse volumique** afin de limiter la contribution de l'électrolyte à la masse du système et maximiser ainsi sa densité d'énergie. Les matériaux d'électrolytes solides peuvent être classés en trois catégories : i) les matériaux organiques, incluant les polymères, ii) les matériaux inorganiques tels que les céramiques cristallines et les matériaux amorphes ou vitreux et iii) les matériaux composites hybrides céramique/polymère. Les matériaux étudiés sont en principe des matériaux massifs intégrés sous forme de poudres ou de membranes. Il est cependant de plus en plus courant qu'on y associe des conducteurs ioniques sous forme de couches minces afin de moduler les propriétés de l'interface électrode/électrolyte, notamment dans le cas de l'électrode de Li métal.

Cette thèse, financée par le CEA, a été menée en collaboration entre le CEA Grenoble et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Elle a été initiée dans le contexte des activités microbatteries menées par Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti) et l'ICMCB en appui du développement d'une filière industrielle mené par STMicroelectronics. Dans ce contexte, l'objectif a consisté à étudier des compositions de conducteurs ioniques amorphes en couche mince susceptibles de présenter de meilleures performances que le LiPON. Au début de la deuxième année de thèse, STMicroelectronics a décidé de mettre un terme à ses activités portant sur les microbatteries, ce qui a eu pour conséquence de devoir réorienter quelque peu le sujet, dans le contexte d'une nouvelle affectation au sein du Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (LITEN) sur les accumulateurs électrochimiques au lithium; les activités du LITEN étant plus spécifiquement dédiées au développement de batteries massives tout-solide intégrant des procédés d'élaboration d'électrodes sans solvant, des électrolytes hybrides et solides, associés à des électrodes négatives de lithium métal.

Les principaux objectifs de cette thèse, qui s'inscrivent dans les deux contextes, sont donc l'élaboration de nouveaux électrolytes solides pour les (micro)batteries Li-(ion) et l'étude des mécanismes de conduction ionique mis en jeu. Dans cette perspective, deux familles de matériaux ont été étudiées : les couches minces amorphes de LiPON et de LiSiPON et les matériaux cristallins lithiés de structure anti-pérovskite.

Le manuscrit de thèse est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les électrolytes solides. Les mécanismes de conduction ionique dans les électrolytes solides seront ensuite décrits puis finalement un état de l'art regroupant les principaux matériaux d'électrolyte solide étudiés dans la littérature sera présenté. Cette revue de la littérature nous a permis de préciser l'intérêt des matériaux de structure anti-pérovskite et des Li(Si)PON et de justifier ces choix.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude des composés cristallins $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ à structure anti-pérovskite. Dans un premier temps, un état de l'art sur les composés à structure anti-pérovskite lithiés est dressé, il décrit les méthodes de synthèse employées dans la littérature et regroupe de manière exhaustive l'ensemble des résultats de conductivité ionique. Dans le cadre de cette étude, différents composés hydroxyhalogénés ont été synthétisés (en particulier Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$) par deux voies de synthèse différentes (réaction à l'état solide et fusion). Une analyse structurale en température a été menée par diffraction des rayons X synchrotron et par calorimétrie différentielle à balayage afin de confirmer l'existence d'une transition structurale orthorhombique/cubique vers 37°C pour le composé Li_2HOCl . Il a été suggéré dans la littérature que la modification du rapport Li^+/H^+ permet de stabiliser une phase de structure cubique plus conductrice à température ambiante, c'est pourquoi nous avons également étudié le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. Les propriétés électriques de ces matériaux ont été étudiés par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) en température dans le but de comparer leurs performances électriques (conduction ionique, énergie d'activation) et les mécanismes de conduction ionique. Dans un second temps, une étude a été menée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide afin de mieux comprendre l'origine de la mobilité ionique au sein de ces matériaux de structure anti-pérovskite et en particulier de comprendre le rôle des protons sur la mobilité ionique des ions lithium. Cette étude est menée en collaboration avec le Pr Dany Carlier-Larregaray, Dr. Paula Sanz Camacho et Dr. Mathieu Duttine de l'ICMCB et le Pr Gillian R. Goward et Mengyang Cui de l'Université McMaster à Hamilton au Canada. Pour répondre à cette problématique, différentes techniques de RMN ont

été utilisées, dont la RMN du ^7Li en conditions statiques et la RMN des noyaux ^1H et ^7Li en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS), menées dans le but de mieux comprendre l'évolution de la mobilité des ions Li^+ et des H^+ avec la température, en particulier par l'analyse de la largeur à mi-hauteur des signaux RMN et par la détermination potentielle de plusieurs sites structuraux. Une étude de relaxométrie des noyaux ^1H et ^7Li a également été menée dans le but de déterminer les valeurs d'énergie d'activation associées à la mobilité ionique. Finalement, une étude par RMN à gradient de champ pulsé a été menée afin de déterminer le coefficient de diffusion de ces matériaux et l'énergie d'activation associée.

Le troisième et dernier chapitre porte sur l'étude des matériaux en couche mince amorphe de LiPON et de LiSiPON, synthétisés par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron. Ce projet s'inscrit dans le cadre du projet ANR Thinglass mené en collaboration entre l'ICMCB, le CEA Leti et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille (UCCS). L'objectif de cette étude est, dans un premier temps, de comprendre l'origine de l'amélioration des propriétés électriques dans les matériaux LiPO(N) avec l'augmentation du taux d'azote. Dans cette perspective, une série d'échantillons a été préparée en faisant varier le taux d'azote et en maintenant la concentration en lithium et en phosphore relativement constante. Une analyse exhaustive des propriétés électriques de ces matériaux a été menée par spectroscopie d'impédance afin de déterminer leur conductivité ionique, leur énergie d'activation mais aussi le nombre de porteurs et de distinguer les contributions enthalpiques liées à la formation de défauts et de la migration des porteurs. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec Dr. Rafael Bianchini Nuernberg, un post-doctorant financé par le projet ANR. Des analyses complémentaires par RMN MAS des noyaux ^7Li et ^{31}P ont été menées par l'UCCS (Pr Olivier Lafon, Dr. Frédérique Pourpoint et Racha Bayzou) afin de mieux comprendre l'influence de la composition chimique sur la mobilité ionique et la structure locale des couches minces de LiPO(N) et de corrélérer ces résultats avec l'analyse par spectroscopie d'impédance. Dans un second temps, afin d'améliorer les propriétés électriques des électrolytes en couche mince, un second formateur de réseau (silicium) est incorporé. Les matériaux LiSiPON-2,5 et LiSiPON-3,5 ont été préparés en faisant varier le taux de lithium ($\text{Li}/(\text{Si}+\text{P}) = 2,5$ et $3,5$) tout en maintenant le ratio de formateurs constant ($\text{Si}/\text{P} = 1$) dans le but d'étudier l'influence de la concentration en lithium sur les propriétés électriques des couches minces amorphes à double formateur.

Chapitre 1 : Les électrolytes solides pour batteries au lithium

1.1 Introduction

Le développement des batteries tout-solide est essentiel pour répondre aux besoins des technologies émergentes dans le domaine de l'électronique et de l'industrie automobile. Ces nouveaux systèmes présentent potentiellement deux avantages par rapport aux batteries Li-ion actuelles : un gain en termes de sécurité grâce au remplacement de l'électrolyte liquide volatil et inflammable par un électrolyte solide, mais également la possibilité d'augmenter la densité d'énergie en utilisant une électrode négative de lithium métal. Pour mener à bien le développement des batteries tout-solide, il est nécessaire de lever certains verrous, en particulier de développer de nouveaux électrolytes solides à forte conductivité ionique et présentant une large fenêtre de stabilité électrochimique. La première section de ce chapitre rappelle le principe de fonctionnement des accumulateurs lithium-ion ainsi que les principaux matériaux utilisés dans les accumulateurs lithium-ion actuels. Deux systèmes tout-solide ont fait l'objet d'études au cours des dernières décennies : le système en films minces, la microbatterie, étant le premier dispositif tout-solide commercialisé ainsi que le système massif, aujourd'hui toujours au stade de développement. Ces deux dispositifs seront brièvement décrits. La deuxième section de ce chapitre permet mettre en avant les mécanismes de conduction ionique dans les électrolytes solides et les facteurs permettant d'améliorer la conductivité ionique. Les matériaux d'électrolytes solides inorganiques les plus connus seront également présentés et leurs propriétés physico-chimiques seront comparées. Pour finir, les deux familles de matériaux étudiés dans le cadre de ce projet seront présentées en justifiant les raisons de notre choix.

1.2 Les accumulateurs lithium-ion

1.2.1 Le principe de fonctionnement

Un accumulateur électrochimique est un dispositif permettant de stocker l'énergie et de la redistribuer ultérieurement. Celui-ci est formé de trois matériaux principaux, l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte. Son fonctionnement est basé sur des réactions d'oxydo-réduction aux deux électrodes, engendrées par la différence de potentiel entre celles-ci. Le matériau d'électrode positive est un matériau qui permet l'insertion du lithium au sein de sa structure généralement à des potentiels supérieurs à 3 V vs. Li/Li⁺. L'électrode négative possède un potentiel électrochimique le plus près de zéro, le lithium métal étant le matériau ayant le plus faible potentiel est utilisé comme référence à 0 V. La tension de la cellule électrochimique est définie par la différence de potentiel entre le matériau d'électrode positive et le matériau d'électrode négative. Les réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu entraînent le transfert d'électrons d'une électrode à une autre, en passant par un circuit extérieur, simultanément au déplacement des ions lithium par l'intermédiaire de l'électrolyte. Ainsi, lors de la décharge de la batterie, les électrons circuleront de l'électrode négative vers l'électrode positive (Figure 1).

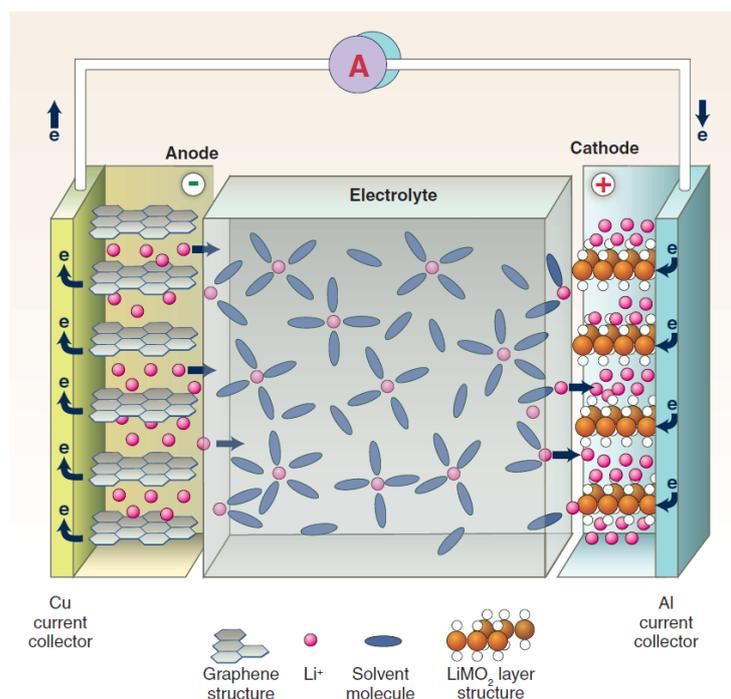
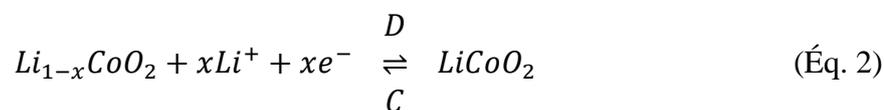
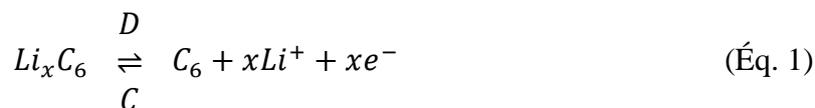


Figure 1 : Schéma d'une batterie Li-ion lors de la décharge illustrant le sens de déplacement des électrons et des ions lithium¹.

En considérant une électrode négative de graphite de formule chimique LiC_6 et une électrode positive de LiCoO_2 , on observe les réactions d'oxydo-réduction suivantes :



Lors de la décharge, l'électrode négative subit une oxydation (réaction directe de l'équation 1) et l'électrode positive une réduction (réaction directe de l'équation 2). Lors de la charge, l'électrode positive subit une réaction d'oxydation (réaction inverse de l'équation 2) et l'électrode négative la réduction (réaction inverse de l'équation 1), le sens de déplacement des porteurs de charge est inversé. Afin d'empêcher tout contact direct entre les deux électrodes et d'éviter tout court-circuit, celles-ci sont séparées par une membrane isolante et poreuse imbibée d'électrolyte liquide constitué d'un sel de lithium en solution dans un solvant organique qui permet de laisser passer les ions lithium à travers l'électrolyte, mais ne permet pas le passage des électrons. Finalement, un accumulateur lithium-ion est aussi constitué de collecteurs de courant qui permettent d'assurer un bon contact électrique vers le circuit extérieur. Le collecteur de courant négatif est généralement une fine feuille de cuivre et le collecteur de courant positif est constitué d'aluminium.

1.2.2 Les accumulateurs lithium-ion actuels

Les batteries lithium-ion présentent des caractéristiques de stockage d'énergie très intéressantes : une durée de vie importante, une forte capacité, une densité d'énergie élevée, une faible autodécharge et l'absence d'effet mémoire. C'est pourquoi elles sont utilisées dans d'innombrables technologies. Le premier accumulateur lithium-ion a été développé par Sony en 1991 et est constitué d'une électrode positive de LiCoO_2 , d'une électrode négative de graphite et d'un électrolyte liquide organique. Les électrodes sont des matériaux dont la structure et la composition permet d'échanger réversiblement du lithium à des potentiels plus ou moins élevés. Les principaux matériaux d'électrode positive sont des composés de structure lamellaire (LiMO_2 où $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ et/ou Ti), de structure spinelle (LiM_2O_4 où $M = \text{Mn}$ et/ou Ni) ou de structure olivine (LiMPO_4 où $M = \text{Fe}, \text{Mn}$, etc.)^{2,3}. Dans ces matériaux, l'insertion du lithium se produit généralement selon un mécanisme d'intercalation, pour lequel les ions

lithium remplissent les sites interstitiels, tout en préservant la structure du matériau hôte. Les matériaux d'électrode négative fonctionnent généralement selon un mécanisme d'intercalation, de conversion ou d'alliage. Le graphite est le matériau le plus utilisé dans les batteries Li-ion actuelles.

Finalement, les électrolytes liquides sont composés d'un mélange de solvants organiques des carbonates d'alkyles (carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diéthyle (DEC), carbonate de diméthyle (DMC) ou carbonate d'éthyle méthyle (EMC)) et d'un sel de lithium, généralement l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6)⁴. Ils présentent une forte conductivité ionique, supérieure à $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et permettent le passage des ions lithium en évitant le passage des électrons (faible conductivité électronique). Ces électrolytes liquides organiques ont une fenêtre de stabilité électrochimique limitée (entre 1,1 et 4,3 V vs. Li/Li^+)⁴ ce qui restreint le choix des matériaux d'électrodes et limite la densité d'énergie des batteries Li-ion. De plus, les solvants organiques sont des liquides volatils et inflammables, susceptibles de poser un problème de sécurité en cas de surchauffe de la batterie ou de fuite de l'électrolyte.

Afin de résoudre le problème de sécurité des batteries Li-ion engendré par l'utilisation d'un électrolyte liquide inflammable, mais également pour intégrer de nouveaux matériaux d'électrodes de haute performance, de nombreuses études se sont focalisées sur les électrolytes solides au cours des dernières années. Un bref historique des études menées sur les batteries tout-solide est présenté dans la section suivante, permettant de mieux comprendre le passage vers le tout-solide.

1.2.3 L'intérêt des batteries tout-solide

Un engouement croissant s'est développé au cours des 10 dernières années pour les électrolytes solides utilisés dans les batteries tout-solide. Cet intérêt a été motivé notamment par le développement des voitures électriques pour lesquelles la sécurité est un point crucial qui nécessite une fiabilité accrue. Le constructeur automobile Toyota est le premier à avoir commercialisé des voitures électriques hybrides en 1997 (modèle Prius)⁵. D'autres grands fabricants automobiles se sont ensuite lancés dans la course au développement des voitures hybrides et électriques comme le constructeur automobile Tesla⁶, fondé en 2003, ainsi que Renault, qui en 2012, a développé le modèle Zoé⁷, une voiture totalement électrique. À l'heure actuelle, la plupart des constructeurs automobiles commercialisent des véhicules tout-électrique ou hybrides pour s'engager dans la transition énergétique. En effet, le développement des

batteries tout-solide est impératif pour respecter les normes européennes et internationales concernant la réduction des gaz à effet de serre. En juillet 2021, la Commission européenne a annoncé le devancement de la norme zéro émission de 2040 à 2035 en interdisant la fabrication et la vente de véhicules à moteur à essence et diesel⁸.

Un bref historique statistique des articles et des brevets publiés depuis 2000 est présenté sur la figure 2. Sur le graphique de gauche est présenté le nombre de documents (brevets et articles) associés aux électrolytes solides pour les batteries en utilisant les termes « solid electrolyte » et « batteries ». Le graphique de droite présente le nombre de documents publiés sur les batteries tout-solide en recherchant le terme « all-solid-state batteries ». Cette analyse statistique permet de constater un vif intérêt à partir de 2009-2010 pour les batteries tout-solide et les électrolytes solides. Le nombre de brevets sur les électrolytes solides a pratiquement triplé entre 2010 et 2020, passant de 1095 à 2934 brevets et le nombre d'articles à presque quadruplé, passant de 731 articles en 2010 à 2752 articles en 2020. Pour les batteries tout-solide, ces nombres sont 5 à 7 fois plus importants en 2020 qu'en 2010.

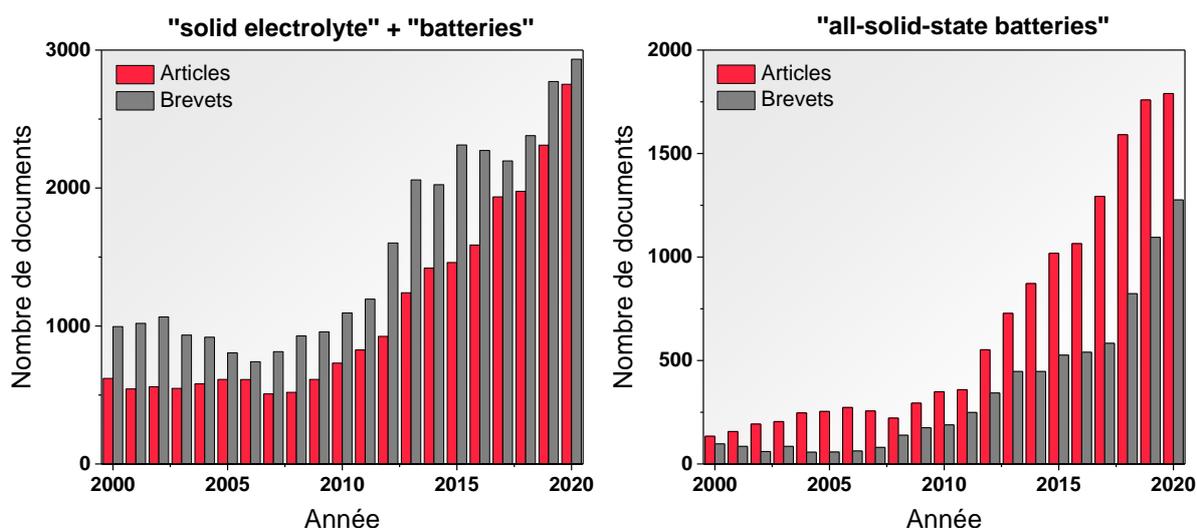


Figure 2 : Nombre de documents publiés entre 2000 et 2020 incluant les termes (a) « solid electrolyte » + « batteries » et (b) « all-solid-state batteries » (Données recueillies à partir de la base de données SciFinder®).

En plus de répondre à un besoin de sécurité, l'utilisation d'un électrolyte solide est susceptible d'augmenter la durée de vie des batteries grâce à une réactivité plus faible avec les matériaux d'électrode, ce qui limiterait l'autodécharge. Dans la prochaine section, les accumulateurs au lithium tout-solide seront présentés et plus précisément les différents types

de batteries tout-solide, à savoir les microbatteries et les batteries tout-solide massives et leur architecture respective. Ensuite, les propriétés recherchées pour les électrolytes solides seront définies et les avantages et les inconvénients des différentes familles d'électrolytes solides seront présentés.

1.2.4 Les différents systèmes tout-solide

Le premier accumulateur tout-solide fonctionnel et commercialisé est la microbatterie au lithium⁹. Dans cet accumulateur, les matériaux d'électrodes et l'électrolyte vitreux sont préparés par des techniques de PVD (*Physical Vapor Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) sous forme de couches minces. Ce système a fait l'objet de nombreuses études au sein de notre laboratoire et plus précisément sur les matériaux en film mince déposés par PVD (électrode positive, électrode négative et électrolyte solide), mais également sur les systèmes complets¹⁰⁻³⁷. Depuis plus de 10 ans, un nouveau système fait l'objet d'intenses recherches, la batterie tout-solide massive. Cependant, aucun dispositif n'est commercialisé à l'heure actuelle. Une brève description de ces systèmes et de leur architecture respective est présentée dans cette section.

1.2.4.1 Les microbatteries

Une microbatterie est un système électrochimique formé par l'empilement de différentes couches minces déposées par PVD ou CVD (figure 3). Les différentes couches qui composent la microbatterie sont déposées sur un substrat en silicium, préalablement recouvert d'une couche isolante de SiO₂ et d'une couche barrière sur laquelle est déposé le collecteur de courant. Les différentes couches actives du système électrochimique sont déposées de façon successive, d'abord l'électrode positive, ensuite l'électrolyte solide puis l'électrode négative. Afin de protéger le système électrochimique de l'air et de l'humidité, ce dernier est protégé par une couche isolante électronique et par une couche d'encapsulation métallique.

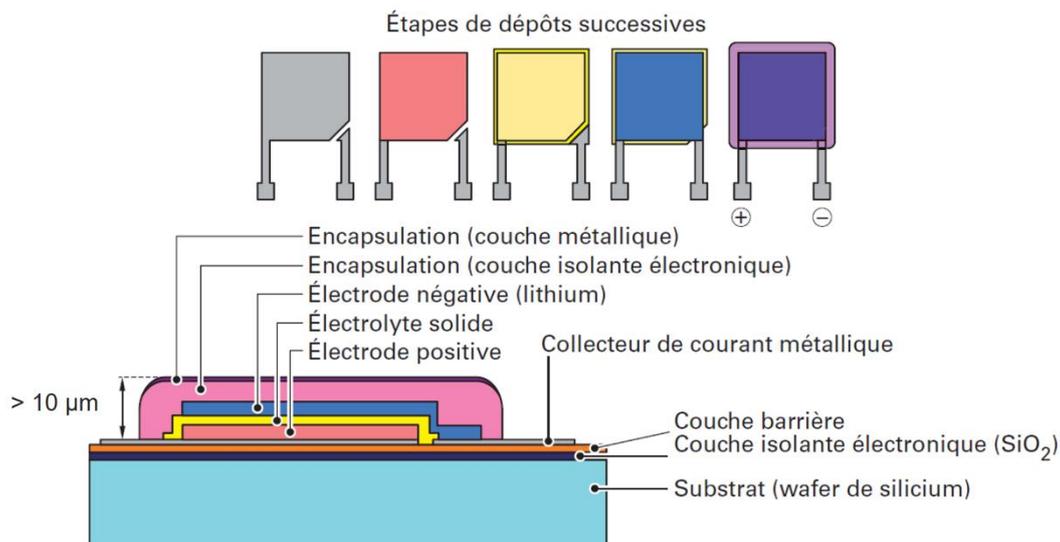


Figure 3 : Schéma d'une microbatterie dérivant l'empilement successif des différentes couches³⁸.

La miniaturisation des technologies mobiles nécessite le développement de systèmes électrochimiques adaptés à leur taille et à leurs besoins plus faibles en énergie. Ces technologies, pour lesquelles l'utilisation d'une microbatterie est requise, sont les sources d'énergie de secours pour les horloges en temps réel RTC (*Real Time Clock*), les mémoires SRAM (*Static Random Access Memory*) et les systèmes d'alimentation pour les étiquettes d'identification radiofréquence RFID (*Radio Frequency Identification*). L'électrolyte utilisé dans les microbatteries commerciales actuelles est le LiPON, un phosphate de lithium nitruré amorphe qui présente une conductivité ionique de $3 \times 10^{-6}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.³⁹ La conductivité ionique modérée induit une résistance importante à l'interface entre l'électrolyte solide et les matériaux d'électrode et mène à une chute de tension, la chute ohmique, lors du passage du courant. Néanmoins, la résistance est compensée par la faible épaisseur de l'échantillon et est suffisante pour les applications mentionnées ci-haut. Quelques applications requièrent l'application de pics de courant importants dans le but de transmettre des informations, dont les microcapteurs autonomes, et nécessitent de limiter la chute ohmique. Ainsi, il est important de développer des électrolytes en couche mince qui présentent une meilleure conductivité ionique.

Les électrolytes en couche mince ont d'abord été développés pour leur utilisation dans les microbatteries, mais depuis peu, ils sont aussi étudiés comme matériaux d'interface entre les matériaux d'électrodes et l'électrolyte solide dans les batteries tout-solide massives. Les

électrolytes solides en couche mince ont été étudiés dans le cadre de cette thèse et seront présentés plus en détail dans le chapitre 3.

Dans le but de répondre au besoin des systèmes de plus forte énergie, il est nécessaire de développer des accumulateurs électrochimiques de plus hautes performances : les batteries tout-solide massives.

1.2.4.2 Les batteries tout-solide massives

Les batteries massives présentent une configuration différente des microbatteries et leur mise en forme représente un défi de taille. La figure 4 présente l'architecture d'une batterie lithium-ion conventionnelle (LIB) ainsi que celle d'une batterie lithium-ion tout-solide (LI-SSB) et d'une batterie lithium métal tout-solide (LiM-SSB).

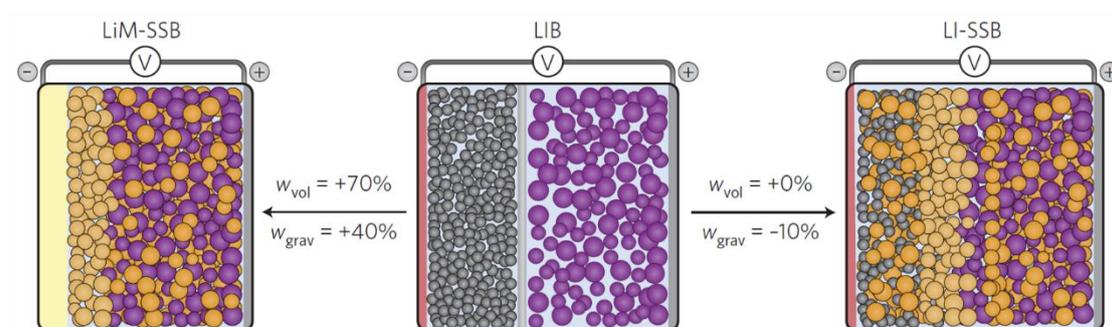


Figure 4 : Architecture d'une batterie lithium métal tout-solide, d'une batterie lithium-ion et d'une batterie lithium-ion tout-solide⁴⁰.

La densité d'énergie volumique et massique sont représentées respectivement par W_{vol} et W_{grav} . Tel que décrit précédemment, une batterie lithium-ion conventionnelle est formée d'une électrode positive et d'une électrode négative séparées par un séparateur imbibé de l'électrolyte liquide ainsi que de collecteurs de courant. Les matériaux d'électrodes positive et négative, représentés respectivement en violet et gris foncé, sont des matériaux poreux qui permettent à l'électrolyte liquide, en bleu clair, de s'infiltrer entre les particules d'électrodes. Les électrolytes liquides permettent de contribuer au transfert rapide des ions lithium entre les particules de matériaux d'électrode en assurant un bon contact entre elles et en créant un chemin de conduction ionique à travers tout le système électrochimique. Dans une batterie lithium-ion tout-solide, l'électrolyte liquide est entièrement remplacé par un électrolyte solide, représenté en orange. Contrairement aux électrolytes liquides, l'électrolyte solide est formé de petits grains ce qui restreint le contact optimal entre les particules d'électrodes. Une architecture de type monolithique, constituée d'un électrolyte dense et de matériaux d'électrodes composites,

formés du matériau actif, d'un électrolyte et d'additifs conducteurs électroniques, est la stratégie la plus adaptée pour assurer un bon contact. Généralement, un électrolyte solide spécifique est utilisé comme séparateur (orange clair) et un autre matériau est utilisé en mélange pour former les électrodes composites (orange foncé) pour des raisons de stabilité (électro)-chimique et de mise en forme.

L'électrolyte solide possède une densité spécifique plus importante que celle des électrolytes liquides et implique une perte de densité d'énergie du système complet. L'utilisation de lithium métal pourrait permettre de gagner en densité d'énergie volumique et massique, mais son potentiel électrique très bas favorise une réaction d'oxydo-réduction à l'interface avec l'électrolyte et la formation de dendrites, susceptibles de conduire à un court-circuit. Les matériaux actifs (électrodes et électrolyte) du système électrochimique ne sont pas les seuls à influencer la densité d'énergie de la batterie. Une batterie est un système formé de plusieurs cellules électrochimiques, connectées en série ou en parallèle, dont l'assemblage permet d'atteindre une densité de puissance et une densité d'énergie nécessaires à son utilisation pour des applications dédiées. L'architecture la plus fréquemment utilisée dans les batteries lithium-ion commerciales actuelles utilisant un électrolyte liquide est de type monopolaire. Celle-ci consiste en l'assemblage en série de plusieurs cellules électrochimiques emballées individuellement pour éviter les courts-circuits (figure 5). Un deuxième type d'architecture est l'architecture bipolaire, également formée de plusieurs cellules connectées ensemble en série, mais sans câble électrique extérieur, ce qui permet d'améliorer les performances de la batterie en diminuant sa résistance électrique, son volume, son poids et aussi son coût.

Ce second type d'architecture n'est pas adapté aux batteries Li-ion avec un électrolyte liquide puisqu'elle provoquerait un court-circuit, mais convient aux systèmes tout-solide et leur permettrait de gagner en densité d'énergie. Les batteries utilisées dans les voitures électriques nécessitent des capacités très élevées qui peuvent atteindre une valeur d'environ 100 kWh fournie par l'assemblage en série de milliers de cellules (8000 cellules lithium-ion sont utilisées dans la Tesla Model X et Model S)⁴¹. Pour répondre à ce besoin, l'architecture bipolaire serait la mieux adaptée.

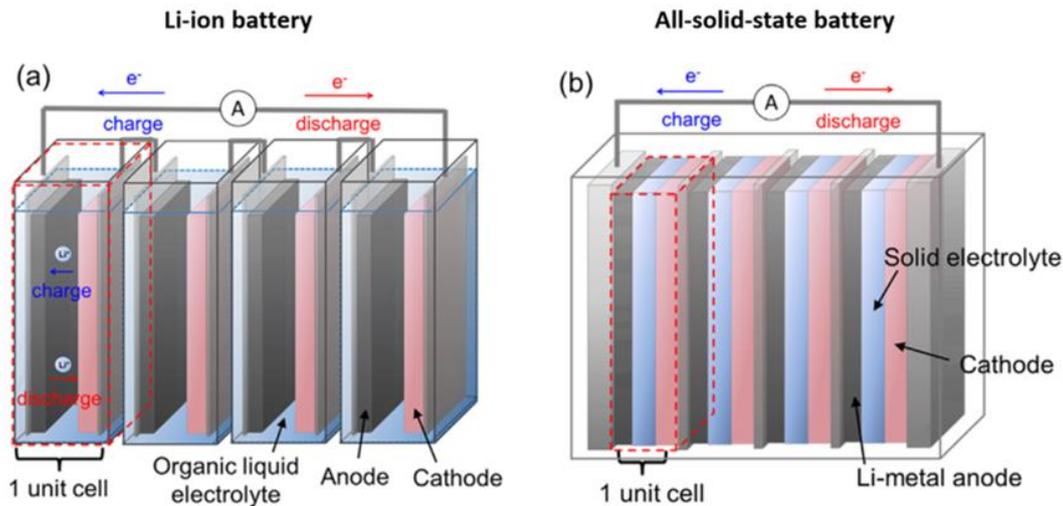


Figure 5 : Schéma d'une batterie lithium-ion conventionnelle de configuration monopolaire et d'une batterie tout-solide de configuration bipolaire⁴².

Un autre défi à relever est lié à la stabilité mécanique de la batterie tout-solide. En effet, les matériaux d'intercalation subissent d'importantes variations volumiques lors du cyclage, ce qui pourrait menacer l'intégrité mécanique du composite solide. Ainsi, des pores peuvent être créés, entraînant la formation de fissures et la perte de contact entre les particules, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance interfaciale et de fait, à une chute de capacité. L'utilisation d'un conducteur ionique avec un comportement élastique peut aider à limiter ces contraintes mécaniques. En effet, un matériau ductile, présentant une forte capacité à se déformer plastiquement pourrait subir ces variations volumiques sans se rompre. Le module de Young, ou module d'élasticité, permet de quantifier la déformation d'un matériau soumis à une contrainte de traction ou de compression. Les polymères sont des matériaux très étudiés comme électrolyte solide, avec un module de Young relativement faible, généralement inférieur à 10 GPa, ce qui fait que ces matériaux sont généralement très ductiles^{43,44}. Les céramiques sont des matériaux beaucoup plus fragiles que les polymères. Les oxydes cristallins possèdent un module de Young compris entre 130 et 200 GPa⁴⁵ tandis que les sulfures, plus ductiles, possèdent un module de Young compris entre 15 et 40 GPa⁴⁵.

À ce jour, de nombreux électrolytes à forte conductivité ionique ont été développés, cependant, il reste encore beaucoup de progrès à faire avant que des batteries tout-solide massives soient commercialisées. Ainsi, de nombreuses études sont réalisées afin d'améliorer l'architecture et l'assemblage des cellules électrochimiques, mais également les propriétés physico-chimiques des électrolytes solides. Les électrolytes solides seront présentés dans les

prochaines sections, de même que leurs propriétés de conduction ionique et les mécanismes de transport ionique se produisant au sein de ces matériaux.

1.3 Propriétés de conduction ionique dans les électrolytes solides

La principale propriété d'un électrolyte est sa conductivité ionique, qui reflète la vitesse à laquelle les ions migrent d'une électrode à une autre. Dans un électrolyte, la migration des ions est régie par les mécanismes de transport ionique qui dépendent de l'état physique du matériau (liquide ou solide), de sa composition chimique et de sa structure. Dans cette section, une comparaison des propriétés de conduction ionique dans les électrolytes liquides et les électrolytes solides sera d'abord présentée. Par la suite, les mécanismes de transport ionique dans les électrolytes solides cristallins et les électrolytes solides amorphes ou vitreux seront décrits. Finalement, les différents facteurs permettant d'améliorer la conductivité ionique dans les électrolytes solides seront présentés.

1.3.1 Comparaison de la conduction ionique dans les électrolytes liquides et solides

Dans un électrolyte liquide tout comme dans un électrolyte solide, la conductivité ionique (σ) est gouvernée par la concentration en porteurs de charge mobiles (n_+), la charge de l'espèce mobile (*e.g.* Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}) et la mobilité de ces derniers. Elle est décrite par une équation dérivée de la relation de Nernst-Einstein (Eq. 3)⁴⁶.

$$\sigma = n_+ q \mu \quad (\text{Eq. 3})$$

Dans un électrolyte liquide, la mobilité d'un ion reflète sa capacité à se dissocier et à se solvater, tandis que dans un solide, elle reflète la capacité d'un ion à migrer à travers la structure en sautant d'un site à un autre. Les mécanismes de transport ionique dans les électrolytes solides sont significativement différents de ceux en jeu dans les électrolytes liquides et mènent à une différence notable de la conductivité ionique. La conductivité ionique des électrolytes liquides est supérieure à $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et est généralement plus élevée que celle des électrolytes solides, qui est comprise entre 10^{-8} et $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Une représentation schématique de l'énergie potentielle relative à la migration dans un électrolyte liquide et un électrolyte solide est illustrée sur la figure 6.

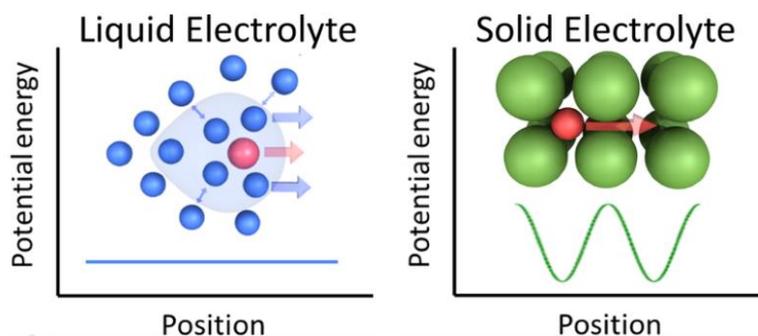


Figure 6 : Énergie potentielle associée à la diffusion des ions selon leur position dans les électrolytes solides et les électrolytes liquides⁴⁷.

Le transport ionique dans un liquide aprotique implique le mouvement d'ions, représenté par la sphère rouge, dans un solvant, en bleu. Les ions sont répartis uniformément dans le liquide et un échange rapide entre les espèces solvatées et les molécules de solvant conduit à un profil d'énergie potentielle qui est plat. Il est possible d'augmenter la conductivité ionique des électrolytes liquides en utilisant un sel avec une constante de dissociation plus importante, mais aussi en utilisant un solvant avec une constante diélectrique élevée, cette dernière étant inversement proportionnelle à la force électrostatique. La mobilité ionique peut aussi être améliorée par l'utilisation d'un solvant avec une viscosité plus faible⁴⁸.

Dans le cas des électrolytes solides, l'espèce mobile, représentée par la sphère rouge, passe à travers des canaux de diffusion, définis par la structure à longue distance dans laquelle deux sites séparés par une barrière d'énergie définissent deux minima locaux. Cette barrière d'énergie, définie comme l'énergie de migration (E_m), influence directement la mobilité ionique et dicte le chemin de diffusion préférentiel. L'énergie de migration varie en fonction de l'environnement local du site, typiquement la coordinence des ions et de la force de liaison. Une barrière d'énergie plus faible conduit généralement à une meilleure conductivité ionique. Dans un électrolyte solide, la conductivité ionique est aussi gouvernée par la concentration en porteurs de charge et par la présence de défauts ponctuels (lacunes et interstiels), le déplacement des ions faisant intervenir ces défauts.

La conductivité ionique est un processus thermiquement activé et sa dépendance en température suit généralement un comportement de type Arrhenius, décrite par l'équation 4.

$$\sigma T = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (\text{Eq. 4})$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, T est la température absolue et k_B est la constante de Boltzmann. Dans un électrolyte solide, l'énergie d'activation est caractérisée par la somme des contributions de l'énergie de migration et l'énergie de formation des défauts.

1.3.2 Mécanismes de transport ionique dans les solides cristallins

Dans les solides cristallins conducteurs ioniques, deux principaux mécanismes de transport ionique sont proposés pour décrire la migration des porteurs de charge à travers la structure cristalline : le mécanisme de saut direct et le mécanisme de saut corrélé (figure 7a).

Dans un composé où tous les sites cristallographiques sont occupés, la concentration en défauts est faible et il est suggéré que le transport ionique s'effectue généralement via un mécanisme de saut direct. Dans ce mécanisme, la migration peut se produire (1) par la diffusion des lacunes, pour laquelle un cation migre d'un site cristallographique (jaune) vers une lacune voisine (jaune clair) ou (2) par la diffusion des interstiels, pour laquelle un cation migre d'un site interstitiel (vert) vers un site voisin libre (vert clair). Le terme « saut direct » est utilisé puisque ces mécanismes n'impliquent pas le déplacement de plusieurs ions, mais seulement d'une espèce individuelle. Dans ce mécanisme, l'énergie de migration est relativement élevée et constante tout au long du chemin de diffusion (figure 7b). Si elle est trop élevée, la migration n'a pas lieu. Les composés qui présentent une faible concentration en lacunes ou en interstiels sont généralement de mauvais conducteurs ioniques à température ambiante, comme le NaCl qui présente une conductivité ionique aux alentours de $10^{-17} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁴⁹

Le mécanisme de saut corrélé se produit lorsqu'un cation en site interstitiel (vert) migre et force le déplacement simultané d'un cation d'un site voisin (jaune) vers un site adjacent libre (vert clair). Ce mécanisme se produit généralement lorsqu'une concentration importante de défauts ponctuels est formée au sein de la structure du matériau. Les défauts vont mener à la formation de sites métastables correspondant, dans un cas idéal, à des états d'énergie plus élevée, ce qui permet d'abaisser la barrière d'énergie de migration (figure 7c).

Ces deux mécanismes de migration ont été étudié par He *et al.* ont par une technique de simulation de dynamique moléculaire *ab initio* (*Ab Initio Molecular Dynamic*, AIMD) dans trois électrolytes solides conducteurs d'ions lithium de structure différente, le LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$), le LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) et le LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) (figure 8). Ils obtiennent les profils d'énergie de migration de ces trois composés pour un mécanisme corrélé (a, b et c) et un mécanisme de saut direct (d, e et f).

Pour le LGPS, la migration corrélée implique la diffusion simultanée de quatre ions lithium de deux sites différents (Li1 et Li3) vers leur plus proche voisin (Li3 et Li1) le long de l'axe c. Dans le composé LLZO, de structure grenat, les ions lithium occupent partiellement des sites tétraédriques (T) et octaédriques (O). Lors de la migration corrélée, les ions lithium présents dans les sites tétraédriques migrent vers les sites octaédriques et simultanément les ions lithium présents dans les sites octaédriques migrent vers les sites tétraédriques. Pour le LATP, de structure NASICON, deux ions lithium migrent par paire : simultanément à la migration de l'ion lithium du site M1 vers un site M2 inoccupé, un ion d'un site M2 migre vers un site M1 inoccupé.

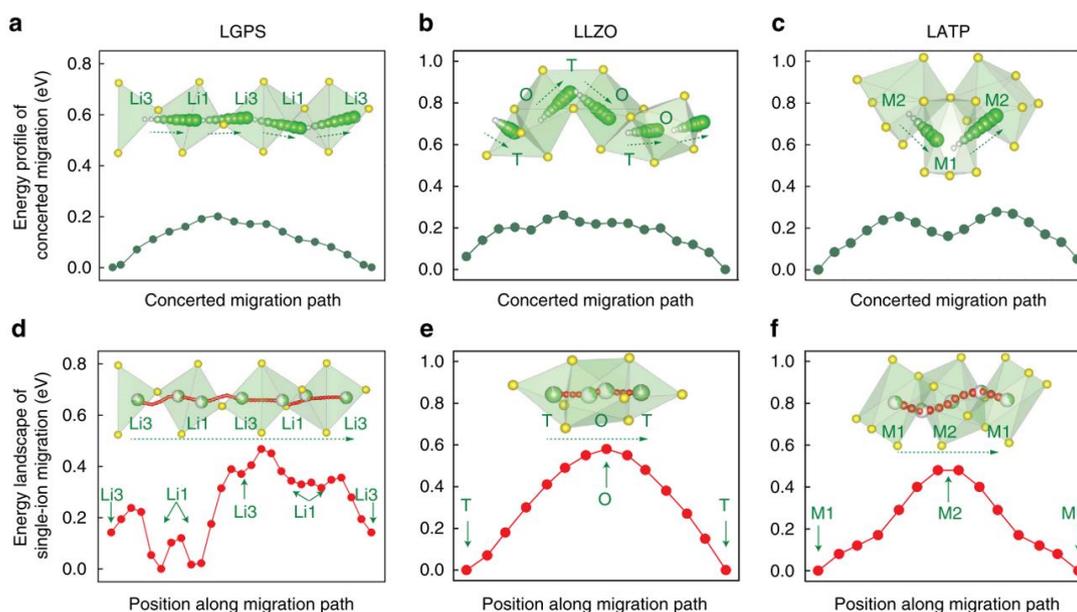


Figure 8 : Profil d'énergie de migration des ions lithium selon un mécanisme corrélé pour le (a) LGPS, (b) LLZO et (c) LATP et selon un mécanisme de saut direct pour le (d) LGPS, (e) LLZO et (f) LATP⁵¹.

Finalement, le mécanisme de saut corrélé est le mécanisme de diffusion le plus probable dans les électrolytes solides puisqu'il requiert une énergie de migration (E_m) plus faible que celle correspondant au mécanisme de saut direct.

1.3.3 Mécanismes de transport ionique dans les matériaux vitreux ou amorphes

Les matériaux vitreux ou amorphes présentent une structure locale ordonnée et une structure désordonnée à longue distance. Les matériaux vitreux, contrairement aux matériaux amorphes, sont caractérisés par le phénomène de transition vitreuse (T_g), température en-dessous de laquelle le liquide surfondu, lorsque refroidi, voit sa viscosité augmenter drastiquement et sa variation de volume subir une discontinuité⁵².

Les matériaux vitreux sont composés de différentes espèces chimiques ayant chacune un rôle spécifique dans la structure. Le formateur de réseau, comme son nom l'indique, forme le squelette structural, par l'organisation désordonnée de chaînes de polyèdres. L'atome central présente une valence comprise entre 3 et 5 tel que le phosphore, le bore, le silicium ou le germanium. Les atomes aux sommets des polyèdres sont des anions, principalement O^{2-} ou S^{2-} . Les modificateurs de réseau, de valence entre 1 et 2, sont généralement des métaux alcalins et des alcalino-terreux, mais aussi des métaux de transition et des terres rares. Ils influencent fortement les propriétés physico-chimiques des verres (optique, électrique, thermique, mécanique, etc.). L'incorporation de modificateurs dans le réseau vitreux, par exemple dans un verre de SiO_2 , aura pour effet de briser les liaisons covalentes (Si-O-Si) entre deux polyèdres SiO_4 et mène à la formation de liaisons ioniques (Si-O...M⁺) pour lesquels les atomes d'oxygène sont dits « non-pontants ». Selon la concentration en modificateurs, la structure du matériau varie fortement. Par exemple, dans les verres de phosphate de lithium, une faible teneur en lithium ($LiPO_3$) favorise la formation de longues « chaînes polymériques » tandis qu'une teneur très élevée en lithium (Li_3PO_4) favorise généralement la cristallisation du liquide surfondu. Néanmoins, il est possible de former des matériaux amorphes avec une concentration élevée en lithium, par exemple par un procédé de dépôt en phase vapeur. Dans ce cas, des unités de phosphate plus courtes sont possiblement formées, voire des dimères et des monomères.

Finalement, certaines espèces cationiques ont une fonction intermédiaire entre les formateurs et les modificateurs. Ils peuvent à la fois contribuer à la formation du réseau

structural, sans toutefois former un verre à eux seuls, mais ils permettent aussi de modifier les propriétés physico-chimiques du verre.

Deux modèles structuraux sont suggérés dans la littérature pour décrire la structure générale d'un matériaux vitreux ou amorphe. Ces matériaux présentent une structure désordonnée, mais dont le désordre peut être arrangé de façon continue (*Continuous Random Network*, CRN) ou de façon variée (*Modified Random Network*, MRN). Le modèle CRN implique une répartition continue et homogène des différentes espèces dans le réseau structural, tandis que le modèle MRN⁵³, proposé par G. N. Greaves en 1985, implique une répartition inhomogène des espèces dans la structure, menant à la formation de certaines zones plus concentrées en modificateurs de réseau et d'autres plus concentrées en formateurs de réseau (figure 9). Cette répartition inhomogène favorise certains chemins de diffusion, la distance entre les sites étant plus courte à certains endroits et la concentration en porteurs de charge plus importante.

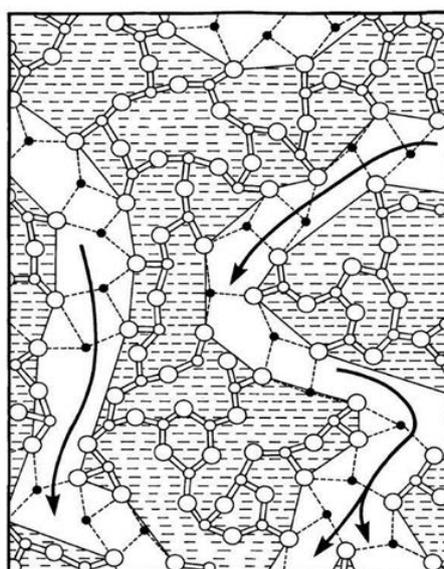


Figure 9 : Modèle structural de type « Modified Random Network » où les cercles noirs représentent les porteurs de charge (modificateurs de réseau) et les cercles blancs sont les formateurs de réseau⁵³.

Les mécanismes de transport ionique ne sont toujours pas bien compris dans les matériaux amorphes et vitreux, mais différents modèles sont suggérés dans la littérature pour les décrire. Les modèles les plus connus sont le « cluster bypass »⁵⁴ proposé par M. D. Ingram en 1988 et le modèle de relaxation de saut⁵⁵, proposé par K. Funke en 1993. Le modèle de « cluster bypass », illustré sur la figure 10, permet d'expliquer la diffusion des ions dans un verre de structure type « Modified Random Network » pour lequel une concentration plus élevée en modificateurs

de réseau est présente dans certaines régions du réseau structural et mène à la formation de « clusters » qui forment des chemins de percolation.

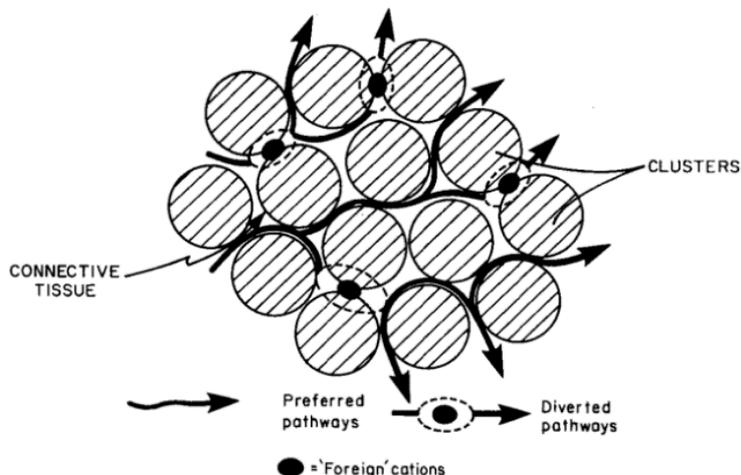


Figure 10 : Modèle de diffusion ionique de type « cluster bypass »⁵⁴.

Le modèle de relaxation de saut proposé par Funke *et al.* décrit plutôt la diffusion ionique comme un mécanisme de sauts corrélés, similaire à celui décrit pour les solides cristallins (figure 11). Lorsqu'un ion saute d'un site vers un autre, il favorise le déplacement simultané de l'ion se trouvant sur le site voisin. Dans un matériau vitreux ou amorphe, la concentration de défauts est importante, ce qui favorise la formation d'états métastables de niveau d'énergie plus ou moins élevée (minimas et des maxima locaux d'énergie potentielle) tout au long de la structure. Dans certains cas, l'énergie potentielle associée au saut d'un ion est trop importante et ce dernier tend à revenir vers son site initial.

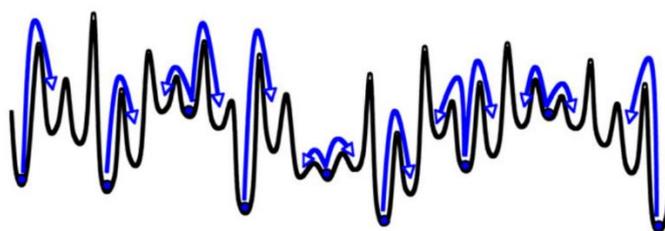


Figure 11 : Schéma des puits de potentiel du transport ionique dans les matériaux vitreux illustrant le modèle de relaxation de saut⁵⁶.

Finalement, tout comme pour les solides cristallins, de nombreux facteurs structuraux influencent la mobilité ionique dans les matériaux amorphes ou vitreux : le nombre de porteurs de charge, leur valence, leur rayon ionique et leur polarisabilité ainsi que le nombre de formateurs du réseau vitreux.

1.3.4 Amélioration des propriétés de conduction ionique

La conductivité ionique dans les électrolytes solides étant définie par la concentration en porteurs de charge et la mobilité de ces derniers, il est nécessaire de diminuer l'énergie de formation de défauts et/ou l'énergie de migration par des substitutions chimiques.

Une concentration en porteurs de charge plus élevée permet généralement d'augmenter la conductivité ionique. La substitution aliovalente cationique ou anionique permet de modifier la concentration en porteurs de charge par exemple, en remplaçant un cation M^{5+} par M^{4+} , un cation M^{2+} par M^{3+} ou en remplaçant un anion S^{2-} par Cl^- . La substitution isovalente peut aussi favoriser la formation de défauts ponctuels, si l'espèce de substitution s'insère dans un site différent de l'espèce remplacée. En revanche, une concentration trop importante en porteurs de charge limite la mobilité ionique.

Il est également possible de diminuer l'énergie de migration par une substitution anionique par exemple, par l'introduction d'espèces avec un rayon ionique et une polarisabilité différents de ceux de l'espèce d'origine. La variabilité du rayon ionique a pour effet de modifier les longueurs de liaison et peut mener à la formation d'une structure de symétrie différente, plus ou moins favorable à la mobilité ionique. De plus, une plus forte polarisabilité des espèces anioniques permet d'améliorer la mobilité des porteurs de charge. En effet, plusieurs composés de type sulfures ou thiophosphates ainsi que des matériaux à base d'iodure sont caractérisés par une conductivité ionique plus importante que celle des composés d'oxydes pour cette raison. Le rôle de la polarisabilité a été étudié dans les conducteurs ioniques de lithium de structure argyrodite⁵⁷ et de sodium de type Na_3PS_4 . Lors du processus de migration, le nuage électronique des ions sulfures se déforme au passage des ions lithium ou sodium, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie de migration et de ce fait, augmenter la conductivité ionique.

1.4 État de l'art des électrolytes solides conducteurs d'ions lithium

1.4.1 Les principales propriétés recherchées pour un électrolyte solide

Certaines propriétés sont fondamentales pour le développement des batteries tout-solide et pour répondre aux besoins des technologies de forte énergie :

- Forte conductivité ionique ($> 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ;
- Conductivité électronique négligeable ($< 10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ;
- Faible densité spécifique ;
- Large fenêtre de stabilité électrochimique (entre 0 et 4,5 V vs. Li/Li⁺) ;
- Bonne stabilité chimique ;
- Bonne ductilité.

Les matériaux d'électrolyte solide doivent avoir une forte conductivité ionique, supérieure à $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cependant, la conductivité ionique des électrolytes solides est généralement plus faible que celle des électrolytes liquides ($10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), elle varie de 10^{-8} à $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Comme nous le verrons dans la section suivante, elle dépend de la structure et de la composition chimique du matériau. Pour éviter le passage des électrons qui favoriseraient un court-circuit, la conductivité électronique des électrolytes solides doit être faible, soit inférieure à $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide implique une diminution de la densité d'énergie induit par une densité spécifique plus élevée de l'électrolyte solide. Ainsi, afin de minimiser cette perte de densité d'énergie, il est préférable de choisir des matériaux d'électrolyte solides composés d'éléments chimiques légers. Les électrolytes solides doivent présenter une bonne stabilité (électro)-chimique vis-à-vis des matériaux d'électrodes afin d'éviter la formation d'une couche d'interface résistive. Toutefois, la formation de cette interphase est rarement inévitable et est due à la différence de potentiel électrique entre les matériaux. À l'électrode négative on observe une réaction de réduction de l'électrolyte et à l'électrode positive une réaction d'oxydation. L'interphase formée peut agir comme une couche de passivation en limitant la réactivité ultérieure de l'électrolyte solide. Pour protéger l'électrolyte solide, il est possible de le revêtir par une couche mince, par exemple de phosphate de lithium, qui agira comme couche de passivation artificielle. Une large fenêtre de stabilité électrochimique est essentielle pour permettre l'utilisation des électrolytes solides dans des systèmes de haute densité d'énergie. Finalement, afin de rendre viable l'utilisation des électrolytes solides, il est essentiel que ces matériaux puissent être synthétisés et mis en forme aisément à grande échelle, ce qui implique qu'ils doivent être inertes chimiquement vis-à-vis de l'atmosphère (humidité, O₂, CO₂) pour être compatibles avec les procédés de fabrication industriels. Afin de faciliter l'assemblage des systèmes complets, mais également dans le but de résister aux variations de volume lors des cycles de charge/décharge et éviter la formation de fissures et de courts-circuits, il est essentiel que ces matériaux possèdent une bonne ductilité.

Une bonne ductilité permet également d'améliorer le contact entre les matériaux d'électrodes et l'électrolyte ce qui a pour effet de diminuer la résistance à l'interface. Pour faciliter leur commercialisation, il est aussi préférable de choisir des matériaux peu chers et dont les ressources sont importantes.

1.4.2 Les différentes familles d'électrolytes solides

Les conducteurs ioniques sont étudiés depuis plusieurs décennies, mais l'intérêt des électrolytes solides pour les batteries tout-solide s'est accru au cours des dix dernières années afin de répondre à un besoin en termes de sécurité. Il existe trois principales familles de matériaux d'électrolytes solides : les matériaux organiques (les polymères), les matériaux inorganiques cristallisés, vitreux ou amorphes, mais également les matériaux hybrides, qui sont constitués d'une céramique et d'un polymère^{47,58,59}. Un historique du développement des principaux électrolytes solides conducteurs d'ions lithium est présenté sur la figure 12.

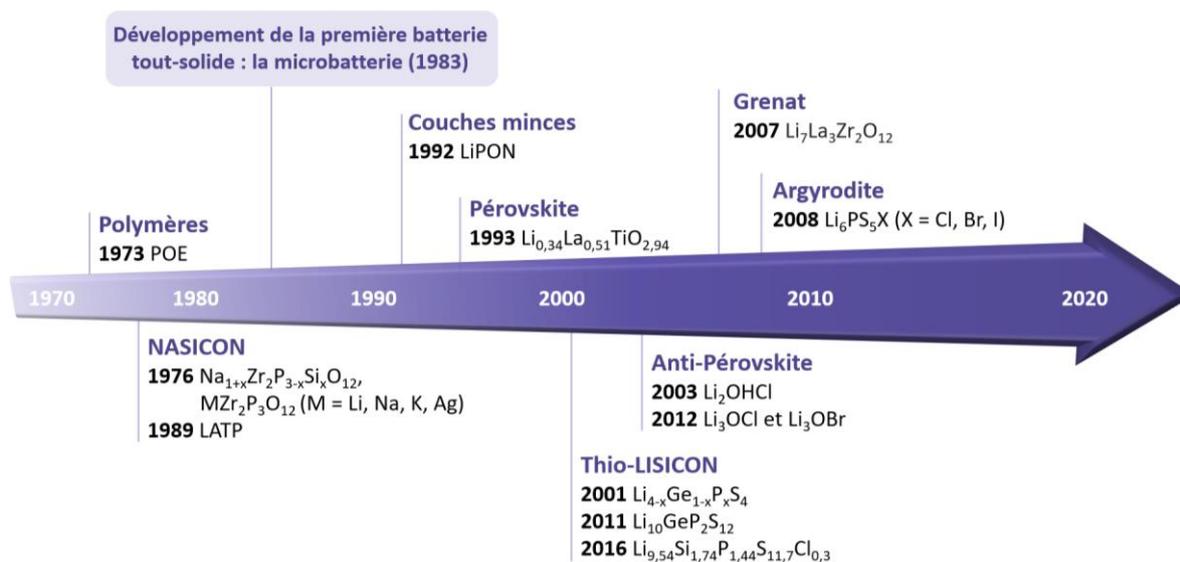


Figure 12 : Historique du développement des électrolytes solides conducteurs d'ions lithium.

Les polymères sont les premiers matériaux solides à avoir été étudiés comme conducteurs ioniques du lithium, avec l'étude du poly(oxyéthylène) (POE) complexé à un métal alcalin, en 1973 par Wright *et al.*⁶⁰ Dans les années qui ont suivies, des matériaux céramiques ont aussi été étudiés, dont les matériaux de la famille des NASICON^{61,62} tel que le LATP, qui est toujours très étudié aujourd'hui. La première batterie tout-solide a été développée en 1983 par Kanehori *et al.* (la microbatterie)⁶³ et a encouragé l'étude de nouveaux électrolytes solide

en couche mince, dont le LiPON, développé en 1992.³⁹ Finalement, une très grande diversité de matériaux d'électrolyte sont étudiés dont les oxydes de structure pérovskite⁶⁴, anti-pérovskite^{65,66} et grenat⁶⁷ ainsi que les sulfures de structure argyrodite⁶⁸ et thio-LISICON⁶⁹⁻⁷¹. Cette thèse se concentre principalement sur les électrolytes solides inorganiques. Par conséquent, les électrolytes polymères ne seront décrits que très brièvement au début de cette section.

1.4.2.1 Les électrolytes organiques

Les électrolytes polymères⁷² sont des matériaux préparés en dissolvant un sel métallique dans une matrice polymère telle que le poly(oxyéthylène) (POE), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), le poly(fluorure de vinylidène) hexafluoropropène (PVDF-HFP), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polyacrylonitrile (PAN), l'alcool polyvinylique (PVA), etc. Ils font l'objet de nombreuses études comme électrolyte solide pour les batteries tout-solide puisque ce sont des matériaux flexibles, faciles à produire et à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Ces matériaux présentent l'avantage d'être très élastiques et peuvent facilement s'adapter aux variations volumiques des électrodes lors du cyclage et permettent de créer un bon contact entre les matériaux d'électrodes et l'électrolyte. Le POE demeure toujours le polymère le plus étudié aujourd'hui puisqu'il possède une faible température de transition vitreuse (≈ -60 °C) et possède une forte capacité à se complexer avec l'ion lithium⁷³. Cependant, l'introduction d'un sel de lithium au sein de sa structure augmente son taux de cristallinité et augmente sa T_g ce qui conduit à une faible conductivité ionique à température ambiante (de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-4} S·cm⁻¹). Typiquement, une conductivité ionique de $1,2 \times 10^{-6}$ S·cm⁻¹ est atteinte à 25 °C pour un mélange de 5% massique de LiPF₆ dans POE. La plupart des polymères sont caractérisés par une faible conductivité ionique à température ambiante et nécessitent d'être chauffés à une température supérieure à leur transition vitreuse pour atteindre une conductivité ionique intéressante, généralement entre 60 et 80 °C. Ils ont également une stabilité thermique limitée et sont instables à des potentiels supérieurs à 3,7 V.

Les matériaux céramiques présentent une conductivité ionique supérieure aux polymères à température ambiante, mais possèdent des propriétés mécaniques plus limitées. Ainsi, des travaux sont menés sur des électrolytes hybrides tout-solide, formés d'un matériau céramique mélangé à un polymère selon des proportions qui varient entre 1 et 99 % massique de céramique⁷⁴. L'objectif est de combiner les avantages des matériaux inorganiques et des matériaux organiques en favorisant la forte conductivité ionique et la grande stabilité thermique

des matériaux céramiques ainsi que la grande souplesse et les bonnes propriétés mécaniques des matériaux polymères. Les études menées sur les électrolytes hybrides sont très récentes et peu de matériaux présentant une bonne conductivité ionique ont été obtenus. L'électrolyte hybride ayant obtenu la plus forte conductivité ionique est le mélange $(\text{POE})_8\text{LiTFSI} : \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (7,5 % massique de LLZO)⁷⁵ de conductivité ionique de $5,5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 30 °C. Actuellement, aucun des matériaux d'électrolyte solide ne semble remplir tous les critères et il faut faire des compromis sur les propriétés.

1.4.2.2 Les électrolytes inorganiques

Les oxydes

Les matériaux d'électrolyte solide de type oxydes présentent différentes structures cristallines incluant la structure NASICON, grenat, pérovskite, anti-pérovskite et LISICON. Des matériaux amorphes ou vitreux sont aussi étudiés, de même que les vitrocéramiques dont une ou plusieurs phases cristallines sont dispersées dans une matrice vitreuse ou amorphe.

Les matériaux de structure **NASICON** sont à l'origine des conducteurs ioniques au sodium, d'où leur nom « NA SuperIonic CONductor », de formule chimique générale $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Zr, etc.). Ils présentent généralement une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$. Ces matériaux sont formés de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres MO_6 qui partagent leurs sommets, créant une unité structurale appelée « lanterne » dont l'ensemble permet de former des chemins de diffusion tridimensionnels (figure 13). Hong et Goodenough⁶² ont été les pionniers du développement des NASICON en 1976 avec les composés $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) atteignant une conductivité ionique supérieure à $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La substitution des ions sodium par des ions lithium permet de conserver la structure NASICON pour former des conducteurs ioniques du lithium. Ainsi, les composés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) et $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (LGP) ont pu être obtenus.

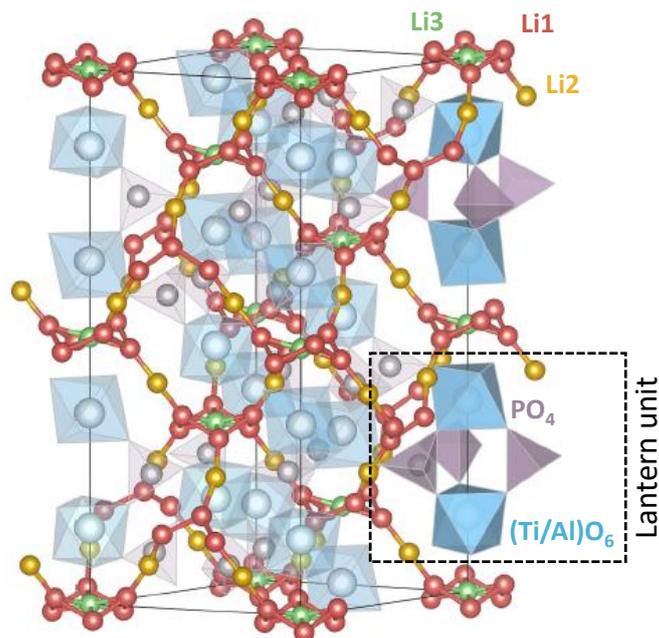


Figure 13 : Structure NASICON de maille hexagonale du composé LATP (figure adaptée⁷⁶).

La conductivité ionique de ces matériaux est grandement influencée par la taille des canaux de diffusion qui dépend directement du rayon ionique de l'espèce M^{4+} (figure 14). L'énergie d'activation diminue lorsque la taille des canaux de diffusion augmente. La substitution partielle de Ti^{4+} par des cations trivalents tels que Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} et Cr^{3+} permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique de ces matériaux, jusqu'à $7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le composé $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP)⁷⁷, comparativement à une valeur d'environ $7 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le LTP⁴⁷. Le degré d'oxydation plus faible de l'aluminium comparé à celui du titane permet d'augmenter la concentration en ions lithium pour compenser la différence de charge, ce qui favorise une meilleure conductivité ionique.

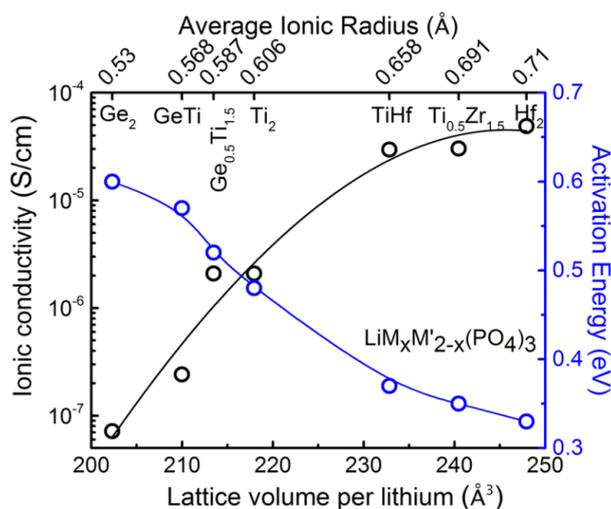


Figure 14 : Conductivité ionique et énergie d'activation en fonction du rayon ionique de M^{4+} dans les composés de type NASICON⁴⁷.

Une autre famille d'oxydes conducteurs ioniques du lithium regroupe les composés de structure **grenat** qui dérivent du composé idéal de structure cubique ayant comme formule chimique $A_3B_2(XO_4)_3$ comme le composé $Ca_3Al_2(PO_4)_3$. Des matériaux de structure grenat ont été élaborés en ajustant la valence des espèces A et B dans le but d'obtenir une teneur élevée en lithium. En particulier, des matériaux de composition $Li_5La_3M_2O_{12}$ ($M = Nb, Ta, Sb$), $Li_6Ala_2M_2O_{12}$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba; M = Nb, Ta$), et $Li_7La_3M_2O_{12}$ ($M = Zr, Sn$) ont été obtenus⁷⁸. Le conducteur ionique du lithium de structure grenat le plus connu est le $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), dont la structure est illustrée sur la figure 15.

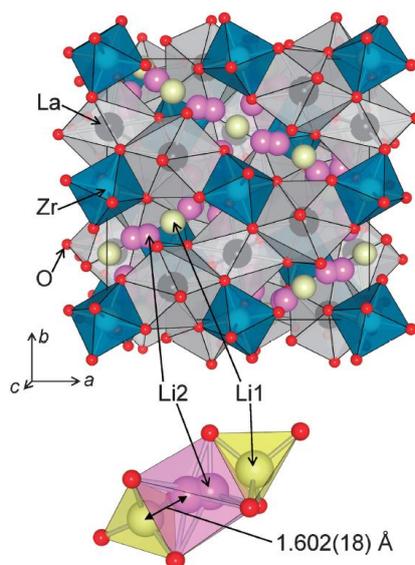


Figure 15 : Structure grenat du composé $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ cubique⁷⁹.

Ce matériau existe sous deux polymorphes, soit une phase de structure quadratique de groupe d'espace $I4_1/acd$ et une phase de structure cubique de groupe d'espace $Ia\bar{3}d$. Le composé de structure quadratique est stable jusqu'à 100-150 °C et présente une très faible conductivité ionique à température ambiante, soit de l'ordre de $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De nombreuses études ont été menées dans le but de stabiliser la phase de structure cubique par des substitutions aliovalentes ($\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ ou Ga^{3+} et $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} , Sb^{5+} ou Sc^{3+}) et montrent qu'il est possible d'augmenter la conductivité ionique d'environ deux à trois ordres de grandeur, soit jusqu'à 10^{-4} à $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Finalement, le composé cubique $\text{Li}_{6,55+y}\text{Ga}_{0,15}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Sc}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0,1$) a permis d'atteindre une conductivité ionique de $1,8 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante⁸⁰.

Les matériaux de structure **pérovskite** de formule chimique ABO_3 ($A = \text{Ca}$, Sr ou La et $B = \text{Al}$ ou Ti) présentent une structure idéale cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les ions A se retrouvent aux sommets du cube, les ions B au centre et les atomes d'oxygène sont en position face centrée. Les sites A sont en coordinence 12 et les sites B sont en coordinence 6 et forment des octaèdres BO_6 partageant leurs sommets (figure 16). La substitution partielle des atomes A par des ions lithium dans la structure pérovskite permet de former des défauts ponctuels en introduisant des lacunes (\square) ce qui favorise la diffusion des ions lithium. Les composés de structure pérovskite conducteurs d'ions lithium les plus connus ont pour formule chimique $\text{Li}_{3x}\text{La}_{\frac{3}{2}-x}\square_{\frac{1}{2}-2x}\text{TiO}_3$ (LLTO) avec $0 < x > 0,167$ et existent sous différentes formes allotropiques (cubique, quadratique, orthorhombique, rhomboédrique ou monoclinique)⁸¹. Le composé pérovskite possédant la meilleure conductivité ionique est le $\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ avec une conductivité de bulk de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁶⁴ Toutefois, sa conductivité ionique totale est beaucoup plus faible, soit de $7 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

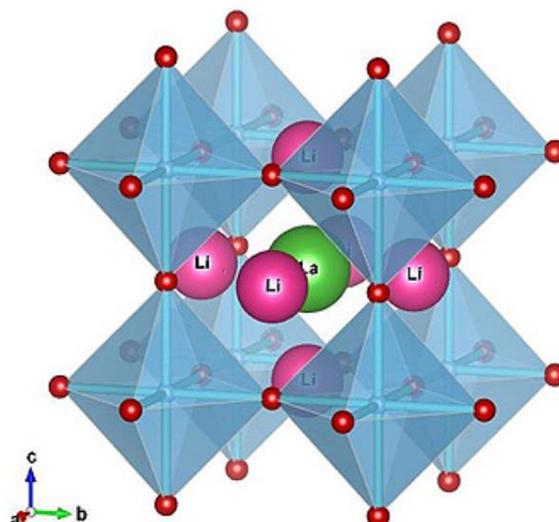


Figure 16 : Structure pérovskite cubique idéale du composé $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$.⁸¹

Finalement, une dernière famille d'oxydes conducteurs ioniques de lithium sont les composés **anti-pérovskite**, de formule chimique Li_3OX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- et I^-) de structure analogue aux composés pérovskite où les sites anioniques et cationiques sont inversés. Ces matériaux ont d'abord été étudiés pour leurs propriétés de conductivité ionique en 2003 par Schwering *et al.*⁶⁵ Le composé Li_2HOCl présente une structure orthorhombique à température ambiante et subit une transition de phase à 37 °C, caractérisée par une forte augmentation de la conductivité ionique, passant de 10^{-6} à $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il est possible de stabiliser la phase cubique à température ambiante en modifiant la composition chimique. En 2012, Zhao *et al.*⁶⁶ s'intéressent de nouveau à ces matériaux et obtiennent une conductivité ionique de $0,85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le composé Li_3OCl . Ils étudient également les halogénures mixtes et préparent notamment un composé équimolaire en chlorure et bromure ($\text{Li}_3\text{OBr}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$) pour lequel ils obtiennent une conductivité ionique de $1,94 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les matériaux type **LISICON** (*Lithium SuperIonic CONductor*) sont des composés qui cristallisent selon une structure similaire à $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, de structure orthorhombique et de groupe d'espace *Pnma* (figure 17a). La substitution partielle des espèces P^{5+} par des espèces aliovalentes M^{4+} (Si^{4+} ou Ge^{4+}) dans le composé $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ permet de former des composés de formule chimique $\text{Li}_{3+x}(\text{P}_{1-x}\text{M}'_x)\text{O}_4$ de type-LISICON qui présentent une conductivité ionique beaucoup plus importante. Les composés $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 présentent une faible conductivité ionique à température ambiante, respectivement de l'ordre de 10^{-20} - $10^{-18} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁸² Lorsqu'ils sont mélangés ensemble pour former une solution solide, la

conductivité ionique augmente de plusieurs ordres de grandeur, jusqu'à $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁸² Les chemins de diffusion des ions Li^+ dans $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, Li_4SiO_4 et la solution solide sont présentés sur la figure 17b et permet d'illustrer l'amélioration de la mobilité ionique par la formation de la solution solide.

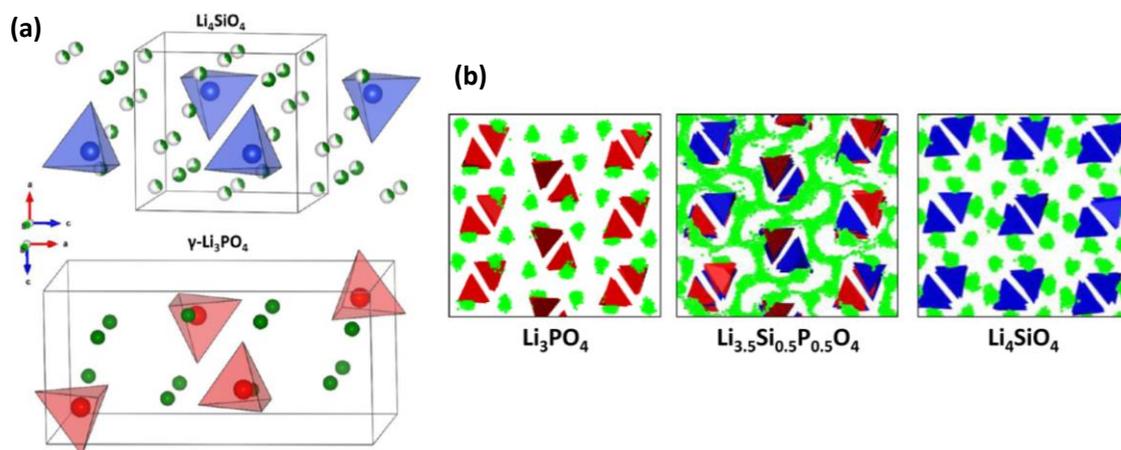


Figure 17 : (a) Structure de type LISICON des composés Li_4SiO_4 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formés de tétraèdres SiO_4 et PO_4 et (b) chemins de diffusion des composés Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 et d'une solution solide $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ où la diffusion des ions lithium est favorisée⁸².

Un problème majeur avec les oxydes est leur forte résistance aux joints de grains. Les sulfures sont des matériaux très ductiles qui possèdent une plus faible résistance électrique aux joints de grains que les oxydes. Par ailleurs, ils sont plus faciles à mettre en forme et le contact avec les matériaux d'électrode est beaucoup plus aisé. Les sulfures cristallins sont des matériaux très prometteurs puisqu'ils présentent une très forte conductivité ionique. Les matériaux les plus connus sont les thio-LISICON, les argyrodites et les vitrocéramiques de type $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ dont la phase cristalline est de composition chimique $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$.

Les sulfures

Les **thio-LISICON** ont été développés par Kanno *et al.*⁷¹ en remplaçant les atomes d'oxygène des composés de type-LISICON de formule chimique $\text{Li}_{3+x}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4$ par des anions S^{2-} plus gros et plus polarisables pour former le composé $\text{Li}_{3+x}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_4$. La forte polarisabilité des ions sulfures diminue l'énergie de liaison avec le lithium ce qui conduit à une plus forte conductivité ionique des ions lithium au sein de la structure comparativement à leurs analogues oxydes. Les thio-LISICON forment une large gamme de solutions solides de formule générale $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Si}$ ou Ge ; $\text{M}' = \text{P}$, Al , Zn , Ga ou Sb), présentant une conductivité ionique entre 10^{-7} et $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, dont le composé $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ qui possède une conductivité

ionique de $2,2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En 2011, le groupe de Kanno a découvert un nouveau matériau sulfure, le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)⁶⁹, présentant une conductivité ionique extrêmement élevée de $1,2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, comparable ou même plus élevée que celle des électrolytes liquides organiques utilisés dans les batteries Li-ion commerciales. La structure quadratique du LGPS, de groupe d'espace $P4_2/nmc$ est formée de tétraèdres GeS_4 et PS_4 , de tétraèdres LiS_4 et d'octaèdres LiS_6 dont l'organisation à longue distance permet de former des chemins de diffusion préférentiels monodimensionnels le long de l'axe c (figure 18). L'énergie de migration des ions Li^+ à travers le chemin 1D est très faible (0,17 eV) tandis qu'une énergie de migration selon le plan ab de 0,28 eV a été déterminée, rendant ce chemin de diffusion moins accessible.

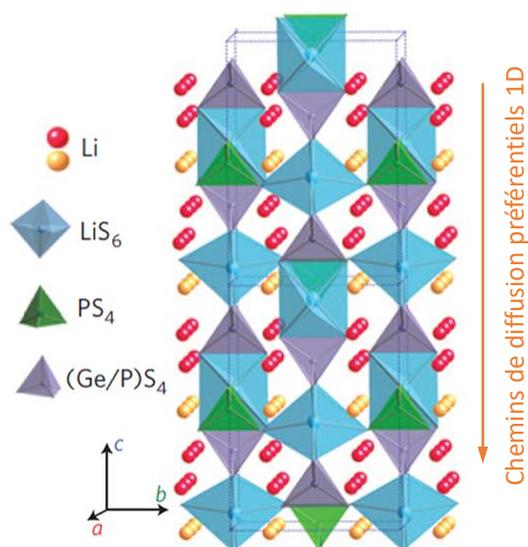


Figure 18 : Structure thio-LISICON du composé LGPS (figure adaptée⁶⁹).

L'ajout d'halogénures dans les composés thiophosphates permet d'augmenter la conductivité ionique de ces matériaux. Plus récemment, un nouveau matériau de formule chimique $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ de structure similaire au LGPS a été obtenu par Kato *et al*⁷⁰. Il présente une conductivité ionique de $2,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Il s'agit du composé présentant la plus forte conductivité ionique à ce jour. Une autre famille importante regroupe les matériaux de structure **argyrodite**, des thiophosphates halogénés de formule chimique $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I). La substitution des sulfures S^{2-} par des halogénures X^- permet de former des lacunes de lithium ce qui favorise la mobilité ionique et permet d'atteindre une conductivité ionique entre 10^{-2} et $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante⁸³ pour les composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Les matériaux de structure argyrodite cristallisent selon un arrangement

compact cubique de groupe d'espace $F4\bar{3}m$, formé de tétraèdres PS_4 (violet) entre lesquels les ions lithium (blanc) forment des cages octaédriques (figure 19). Les ions lithium formant les cages sont distribués aléatoirement dans les sites interstitiels et vont migrer d'un site à un autre selon trois modes de saut (intra-cage, inter-cage et doublet). Le saut inter-cage permet de former des chemins de diffusion tridimensionnels favorisant une diffusion rapide des ions Li^+ de par leur faible énergie d'activation entre 0,2 et 0,3 V.⁸³

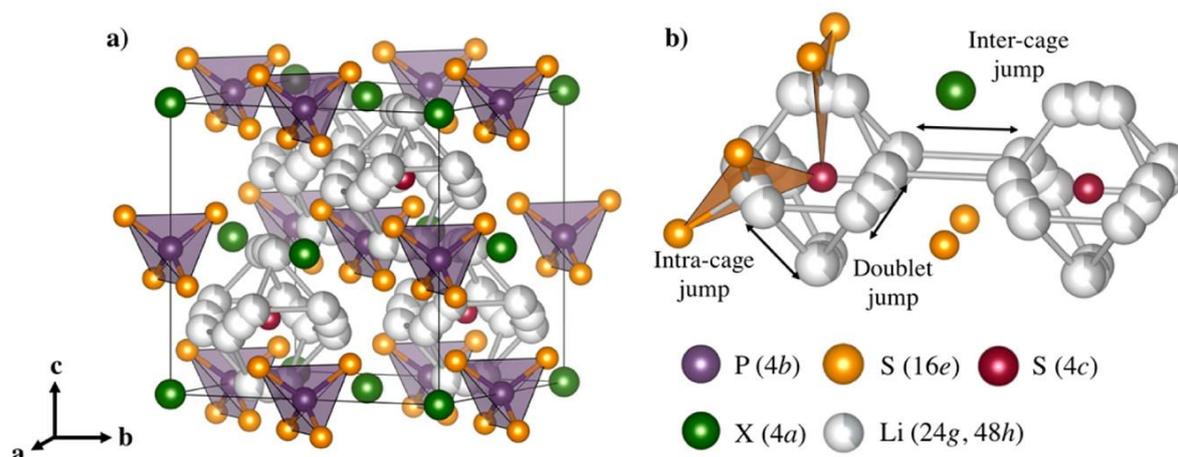


Figure 19 : Structure argyrodite et chemins de diffusion associés⁵⁷.

Plus récemment, des vitrocéramiques à base de sulfures ont été développées à partir de verres de type $Li_2S-P_2S_5$, obtenus par une méthode de fusion-trempe ou par mécanosynthèse. Un recuit du matériau vitreux entre 200 et 300 °C permet d'obtenir une phase cristalline de composition $Li_7P_3S_{11}$. La vitrocéramique, compactée par pressage à froid permet d'obtenir une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ à température ambiante. Un second traitement thermique à 280 °C pendant deux heures, après le pastillage à froid, permet de limiter la contribution résistive des joints de grains et ainsi d'obtenir une conductivité ionique de $1,7 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ à température ambiante⁸⁴. Tout comme les autres sulfures, ces vitrocéramiques sont instables électrochimiquement et forment une couche d'interface résistive (Li_2S , Li_3P) entre l'électrolyte et les matériaux d'électrode.

Les nitrures

D'autres matériaux, de type **nitrure**, sont également étudiés dans la littérature puisqu'ils présentent une forte conductivité ionique, pouvant atteindre $2 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ à 25 °C pour le composé Li_3N lorsqu'il est recuit à 750 °C sous atmosphère d'azote pur⁸⁵. La structure du Li_3N est formée de couches hexagonales de Li_2N , connectées ensemble par les ions lithium formant

des liaisons N-Li-N permettant la diffusion des ions lithium à travers des chemins de diffusion bidimensionnels. Le Li_3N est stable vis-à-vis le lithium métal mais possède un faible potentiel de décomposition de 0,44 V⁸⁶. Le Li_3N est aussi très instable vis-à-vis de l'humidité ce qui limite son utilisation comme électrolyte solide. En revanche, les couches minces amorphes d'oxynitrures de phosphate de lithium (LiPON) et leurs dérivés sont très étudiés pour les microbatteries au lithium. Le LiPON, qui présente une conductivité ionique de $3 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, est le matériau d'électrolyte solide le plus utilisé dans les microbatteries commerciales.

Comparatif des propriétés des principaux électrolytes solides inorganiques

Les matériaux d'électrolyte solide sont généralement des matériaux polycristallins dont la conductivité ionique totale dépend de la conductivité ionique intrinsèque du matériau, soit celle des grains, mais également de la conductivité à l'interface entre ces grains, les joints de grains. De façon générale, la résistance aux joints de grains est supérieure à celle des grains et limite la conductivité ionique totale de l'électrolyte. La figure 20 présentent les valeurs de conductivité ionique déterminées pour les principaux électrolytes solides, qui varie entre 10^{-10} et $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

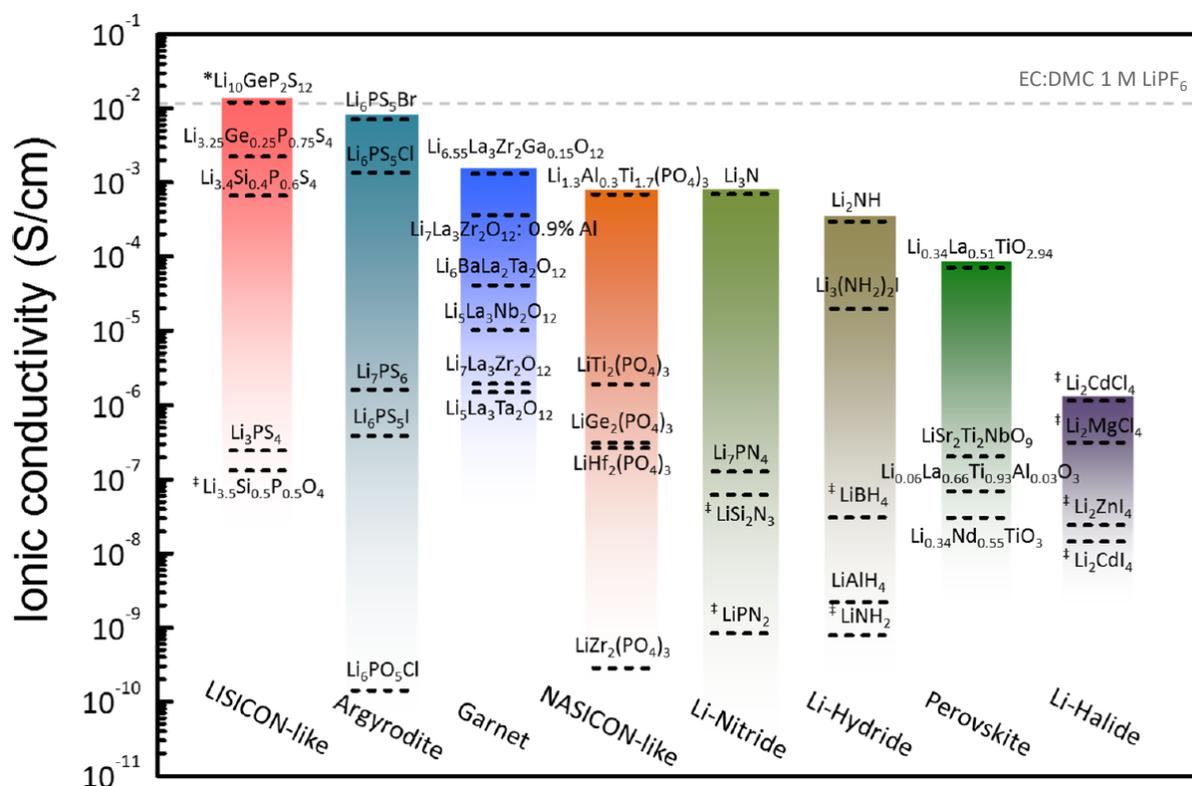


Figure 20 : Conductivité ionique à température ambiante des différentes familles d'électrolytes solides inorganiques⁴⁷.

Tout d'abord, les matériaux sulfures présentent une conductivité ionique généralement supérieure à celle des oxydes. Cette dernière peut atteindre une valeur de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} S·cm⁻¹. Les matériaux de structure thio-LISICON possèdent les valeurs de conductivité ionique les plus élevées, équivalente à celle des électrolytes liquides. Les atomes de soufre, plus polarisables que les atomes d'oxygène, facilite la migration des ions lithium. Les matériaux de structure argyrodite présentent aussi une excellente conductivité ionique. Pour les oxydes, les composés de structure grenat et NASICON sont les meilleurs conducteurs ioniques.

Dans une même famille structurale, la conductivité ionique peut varier fortement. La concentration en porteurs de charge et la nature chimique des espèces présentent au sein d'un matériau permettent de faire varier l'énergie de migration et l'énergie de formation de défauts, favorisant ou non une meilleure conductivité ionique. La conductivité ionique est généralement favorisée par une concentration importante en défauts ponctuels et à une symétrie élevée. Pour un même matériau, il est possible d'augmenter jusqu'à 5-6 ordres de grandeur la conductivité ionique par des substitutions cationiques et anioniques, ce qui a pour effet de former des lacunes ou des interstitiels, de modifier les chemins de diffusion et les interactions électrostatiques.

Malgré les nombreuses études menées sur les matériaux d'électrolytes solides inorganiques au cours des dernières années, certaines difficultés subsistent quant à leur intégration dans des systèmes électrochimiques complets. Ceci est principalement dû à des problèmes de stabilité chimique et électrochimique induisant des réactions aux interfaces. Céder *et al.* ont étudié par DFT la stabilité électrochimique à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte pour différentes familles d'électrolyte solide inorganique⁸⁷. La fenêtre de stabilité électrochimique théorique des différents matériaux d'électrolyte solide est présentée sur la figure 21. On peut d'abord observer une fenêtre de stabilité électrochimique extrêmement réduite pour les sulfures, comprise entre 1,9 et 2,5 V. De façon générale, les oxydes présentent une fenêtre de stabilité plus large que les sulfures, mais ne sont généralement pas stables thermodynamiquement vis-à-vis du lithium métal. Cependant, selon cette étude, le Li₃OCl, un composé de structure anti-pérovskite, apparaît stable jusqu'à 3 V vs. Li/Li⁺ et également vis-à-vis du lithium métal.

L'instabilité (électro)-chimique conduit à la formation d'une interphase résistive au contact du lithium métal et de certains matériaux d'électrode positive ou lors du cyclage électrochimique. Comme il a été mentionné au début de cette section, la formation de cette interphase est rarement inévitable. Toutefois, certains matériaux d'électrolyte qui sont

thermodynamiquement instables vis-à-vis des matériaux d'électrodes sont possiblement stables cinétiquement. Ainsi, l'interphase formée agit comme une couche de passivation et freine la décomposition ultérieure de l'électrolyte solide. Les produits de décomposition formés au contact du lithium métal sont Li_2O , Li_2S , Li_3P , LiCl , LiBr , LiI , LiF , LiH , Li_3N , Li_3BN_2 et Li_4NCl . Ces derniers sont des isolants électroniques mais ils permettent la conduction des ions lithium.

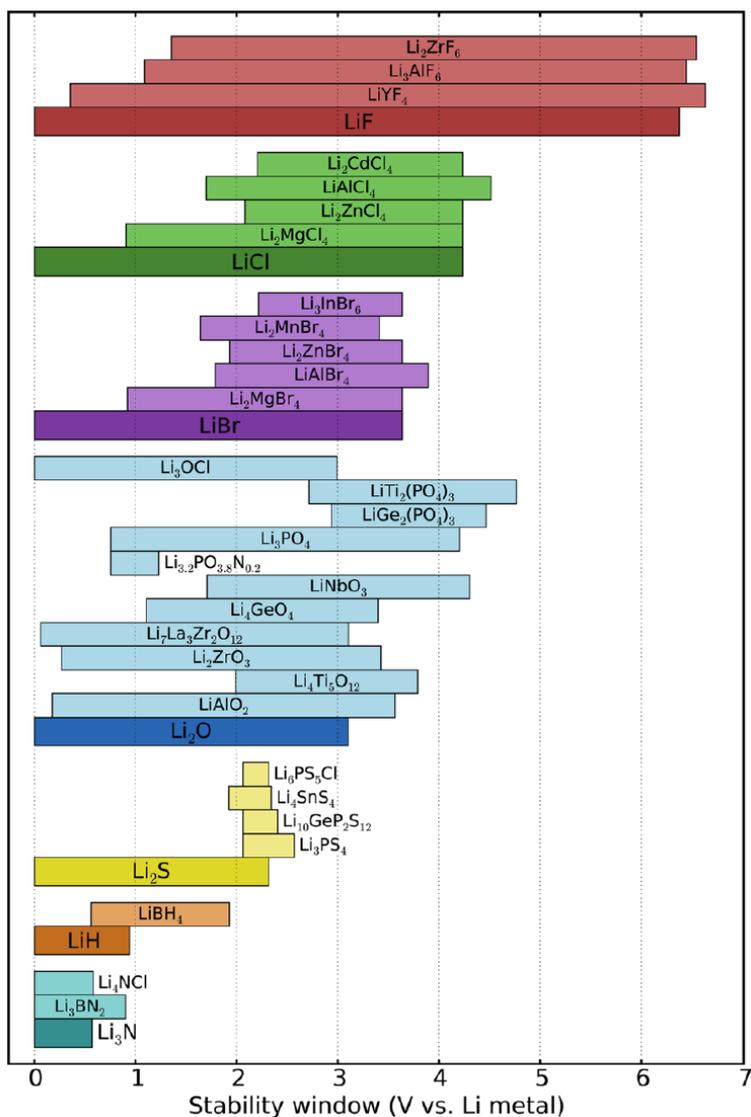


Figure 21 : Fenêtre de stabilité électrochimique théorique de divers électrolytes solides⁸⁷.

Les matériaux à base de soufre sont les matériaux les plus prometteurs en termes de conductivité ionique, mais possèdent une faible stabilité (électro)-chimique et forment du H_2S lors de leur manipulation à l'air ou de la fabrication du système tout solide, ce qui pose un problème en termes de sécurité. Le H_2S est un gaz toxique et qui en plus, favorise

l'augmentation de pression dans le système électrochimique complet ce qui risque de créer des fuites.

Des études expérimentales ont démontré que les composés $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ et $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ présentent une large fenêtre de stabilité électrochimique^{69,71}, sans réaction électrochimique, entre 0 et 4 V *vs.* Li/Li⁺ ce qui est en contradiction avec l'étude théorique menée par Céder *et al.* Le composé $\text{Li}_{9,6}\text{P}_3\text{S}_{12}$, un composé de structure similaire au LGPS, présente une conductivité ionique légèrement inférieure, soit de $1,2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25 °C, mais présenterait une fenêtre de stabilité électrochimique entre 0 et 5 V.⁷⁰

L'un des oxydes le plus prometteur est le composé cubique de structure grenat de type LLZO. Il possède une forte conductivité ionique de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante et une large fenêtre de stabilité électrochimique. Des études ont montré qu'au contact du Li métal, une couche de passivation de type LLZO quadratique serait formée⁸⁸. Cette couche présente une résistance plus importante que celle de la phase cubique, mais empêcherait une dégradation ultérieure de l'électrolyte solide. Néanmoins, les matériaux de structure grenat favoriseraient la formation de dendrites induite par le faible contact avec le Li métal⁸⁹. Un autre oxyde qui semble prometteur est le composé Li_3OCl de structure anti-pérovskite puisqu'il possède une large fenêtre de stabilité électrochimique théorique, jusqu'à 3 V et est thermodynamiquement stable vis-à-vis du lithium métal. Il possède également une très forte conductivité ionique, soit $0,85 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le LATP, de structure NASICON, est relativement stable à l'air et stable à haut potentiel. Cependant, il est instable à bas potentiel, comme les composés de structure pérovskite et les autres composés à base de titane⁹⁰.

Un comparatif des propriétés des principaux matériaux d'électrolyte solide est présenté dans le tableau 1 en mettant en exergue leurs principaux avantages et inconvénients. Jusqu'à présent, aucun matériau inorganique solide ne possède toutes les propriétés recherchées pour une utilisation dans les systèmes électrochimiques complets, c'est pourquoi d'innombrables recherches sont menées dans le but de développer un nouveau matériau qui pourrait répondre à tous les critères.

Tableau 1 : Propriétés des différents électrolytes solides

Matériau	σ à 25 °C (S·cm ⁻¹)	Avantages	Inconvénients
Polymères (POE) ⁷³	10 ⁻⁴ (65-78 °C)	<ul style="list-style-type: none"> • Flexible • Stable vs. Li métal • Facilité à produire sur une grande surface • Faible module de cisaillement 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible σ ionique à T ambiante • Stabilité thermique limitée • Faible potentiel d'oxydation (<3,7 V vs. Li/Li⁺)
NASICON (Li _{1,3} Al _{0,3} Ti _{1,7} (PO ₄) ₃) ⁷⁷	7 x 10 ⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Forte σ ionique • Bonne stabilité chimique • Large fenêtre électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Précurseurs de Ge chers • Production à grande échelle chère • Instable vs. Li métal
Grenat (Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂) ⁹¹	2,1 x 10 ⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Forte σ ionique • Large fenêtre de stabilité électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Instable vs. CO₂ et H₂O • Production à grande échelle chère • Masse volumique élevée
Pérovskite (Li _{0,34} La _{0,51} TiO _{2,94}) ⁶⁴	7 x 10 ⁻⁵	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité chimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Synthèse difficile • Production à grande échelle chère • σ ionique modérée
Anti-pérovskite (Li ₃ OCl) ⁶⁶	0,85 x 10 ⁻³	<ul style="list-style-type: none"> • Forte σ ionique • Faible densité spécifique • Stable vs. Li métal 	<ul style="list-style-type: none"> • Fortement hygroscopique
LISICON (Li _{3,5} Si _{0,5} P _{0,5} O ₄) ⁸²	10 ⁻⁷	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité chimique • Bonne stabilité électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> • σ ionique modérée
Thio-LISICON (Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂) ⁶⁹	1,2 x 10 ⁻²	<ul style="list-style-type: none"> • Très forte σ ionique • Ductile 	<ul style="list-style-type: none"> • Instable vs. O₂ et humidité • Faible stabilité électrochimique
Argyrodite (Li ₆ PS ₅ Br) ⁶⁸	7 x 10 ⁻³	<ul style="list-style-type: none"> • Très forte σ ionique • Ductile 	<ul style="list-style-type: none"> • Hygroscopique • Faible stabilité électrochimique
Vitrocéramique (70Li ₂ S-30P ₂ S ₅) ⁸⁴	1,7 x 10 ⁻²	<ul style="list-style-type: none"> • Très forte σ ionique • Pas de joints de grains • Bonne stabilité thermique 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible à l'H₂O et O₂
Nitrure (Li ₃ N) ⁹²	6,6 x 10 ⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Forte σ ionique 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible stabilité électrochimique
Couches minces (LiPON) ³⁹	3 x 10 ⁻⁶	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité chimique et électrochimique • σ ionique modérée 	<ul style="list-style-type: none"> • Production à grande échelle chère

1.5 Conclusion et justification du choix des matériaux étudiés

Les batteries Li-ion actuelles utilisent un électrolyte liquide, formé d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique. Ce dernier est volatil et inflammable et son utilisation dans les batteries induit des problèmes de sécurité. Dans le but de répondre à ce problème de sécurité, le développement des batteries tout-solide massives a créé un vif intérêt, principalement dans les dix dernières années avec le développement de technologies de haute énergie comme les voitures électriques, qui nécessitent une fiabilité accrue. Le développement des batteries tout-solide massives et leur commercialisation nécessitent de résoudre de nombreux défis :

- Développement de nouveaux électrolytes solides à forte conductivité ionique ;
- Développement de nouveaux matériaux d'électrodes de plus forte densité d'énergie et de puissance ;
- Stabilisation des interfaces entre l'électrolyte solide et les matériaux d'électrodes ;
- Assemblage des systèmes complets (compatibilité mécanique et thermique).

Actuellement, la seule batterie-tout solide commercialisée est la batterie en films minces (la microbatterie). Elle est aujourd'hui utilisée dans de nombreuses applications nomades et miniaturisées comme les capteurs autonomes, les mémoires SRAM, les horloges en temps réels RTC, les étiquettes d'identification radiofréquence RFID, etc. L'électrolyte solide utilisé dans les microbatteries est le LiPON, un phosphate de lithium nitruré amorphe, dont la conductivité ionique est de $3 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Afin d'envisager le développement de batteries tout-solide massives, de nombreuses études se sont orientées vers le développement de nouveaux matériaux d'électrolyte solide à forte conductivité ionique, présentant une bonne stabilité (électro)-chimique et de bonnes propriétés mécaniques. Les électrolytes polymères sont des matériaux très flexibles et ductiles, mais possèdent une conductivité ionique modérée à température ambiante. Parmi les électrolytes solides inorganiques, les matériaux à base de sulfures présentent généralement une meilleure conductivité ionique que les oxydes. Les ions sulfures sont plus polarisables et favorisent la migration des ions lithium à travers les chemins de diffusion en se déformant lors de leur passage. Ainsi, l'énergie de migration est généralement plus faible pour les matériaux sulfures que les oxydes. La stabilité électrochimique est une autre propriété fondamentale des électrolytes solides. Des études théoriques montrent que les électrolytes sulfures possèdent une faible fenêtre de stabilité électrochimique, entre 1,9 et 2,5 V. Les oxydes présentent une fenêtre

de stabilité électrochimique relativement large, mais la plupart des électrolytes sont thermodynamiquement instables vis-à-vis du lithium métal. Toutefois, certains matériaux mènent à la formation d'une couche de passivation qui permet d'éviter la décomposition ultérieure de l'électrolyte, ce qui permet de stabiliser le système électrochimique, mais augmente la résistance du système. Les mécanismes de transport ionique font également l'objet de nombreuses études car ils influencent directement la conductivité ionique des électrolytes et leur compréhension est cruciale pour améliorer les performances des électrolytes solides. Les mécanismes de transport sont gouvernés par la structure, les chemins de diffusion, la nature chimique, la concentration en porteurs de charge et la présence de défauts structuraux.

Dans le cadre de cette thèse, deux familles de matériaux ont été étudiées comme électrolyte solide. Les oxydes cristallins de structure anti-pérovskite ont été choisis car ils semblent présenter une forte conductivité ionique. En effet, selon l'étude réalisée par Song *et al.* en 2012, ces derniers présentent une conductivité ionique de $0,85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Les composés de structure anti-pérovskite sont formés d'éléments légers (Li, O, Cl, etc.) et non-critiques (pour la santé et l'environnement). De plus, ces matériaux présentent une faible densité spécifique. Selon les études théoriques menées par Céder *et al.*, ces matériaux présenteraient une large fenêtre de stabilité électrochimique et permettraient l'utilisation du lithium métal à l'électrode négative. Finalement, certaines études montrent qu'il est possible d'amorphiser ces matériaux et ils seraient ainsi possible de les préparer sous forme de couche mince et de les intégrer dans les microbatteries au lithium. Le chapitre 2 est dédié à la synthèse et à la caractérisation de matériaux à structure anti-pérovskite.

Des matériaux amorphes en couche mince LiPON et LiSiPON ont également été étudiés comme électrolyte solide dans le but de mieux comprendre la structure et le transport ionique dans le LiPON, mais également d'améliorer la conductivité ionique de ce dernier en introduisant un deuxième formateur de réseau vitreux dans la structure, le silicium. Il a été montré que l'utilisation de plusieurs formateurs de réseau vitreux permet d'augmenter le désordre structural ce qui permet de diminuer l'énergie d'activation associée à la diffusion des ions lithium et ainsi d'augmenter la conductivité ionique de ces matériaux. L'utilisation de couches minces de plus forte conductivité ionique permettrait d'améliorer les performances des microbatteries et limitant la chute ohmique. Il serait également très intéressant d'utiliser ces matériaux comme couche d'interface (protection) entre l'électrolyte solide et les matériaux d'électrodes. Les couches minces de LiPON et de LiSiPON ont été préparées par une technique

Chapitre 1

de dépôt en phase vapeur, la pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron (PVD) et l'étude de ces systèmes est présentée au chapitre 3.

Bibliographie

- (1) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* (80-.). **2011**, 334 (6058), 928–935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>.
- (2) Lee, W.; Muhammad, S.; Sergey, C.; Lee, H.; Yoon, J.; Kang, Y. M.; Yoon, W. S. Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, 59 (7), 2578–2605. <https://doi.org/10.1002/anie.201902359>.
- (3) Sharma, L.; Adiga, S. P.; Alshareef, H. N.; Barpanda, P. Fluorophosphates: Next Generation Cathode Materials for Rechargeable Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (43), 1–27. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001449>.
- (4) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- (5) Toyota STA 45 Orléans. Comment fonctionne l'hybride TOYOTA ? <https://www.toyota-orleans.fr/fonctionnement-hybride-toyota-fr-fr.htm> (accessed Aug 30, 2021).
- (6) Tesla Mag. L'histoire du constructeur Tesla <https://www.tesla-mag.com/tesla-motors/> (accessed Aug 30, 2021).
- (7) Challenges. Renault Zoé, l'électrique grand public https://www.challenges.fr/automobile/nouveautes/renault-zoe-l-electrique-grand-public_12188 (accessed Aug 30, 2021).
- (8) Européenne, C. Mettre en œuvre le pacte vert pour l'Europe https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_fr (accessed Aug 30, 2021).
- (9) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Weatherspoon, Kim, A. Packaging Material for Thin Film Lithium Batteries. 5561004, 1996.
- (10) Meunier, G.; Dormoy, R.; Levasseur, A. New Positive-Electrode Materials for Lithium Thin Film Secondary Batteries. *Mater. Sci. Eng. B* **1989**, 3, 19–23. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(89\)90173-6](https://doi.org/10.1016/0921-5107(89)90173-6).
- (11) Benoist, L.; Gonbeau, D.; Pfister-Guillouzo, G.; Schmidt, E.; Meunier, G.; Levasseur, A. XPS Analysis of Lithium Intercalation in Thin Films of Molybdenum Oxysulphides. *Surf. Interface Anal.* **1994**, 22 (1–12), 206–210. <https://doi.org/10.1002/sia.740220146>.
- (12) Reddy, M. V.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Wannek, C.; Levasseur, A.; Moretto, P. RBS and NRA Analyses of Lithium Inserted Amorphous $\text{Li}_{1+x}\text{NiVO}_4$ Films. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2006**, 246 (2), 397–401. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.12.055>.
- (13) Benayad, A.; Martinez, H.; Gies, A.; Pecquenard, B.; Levasseur, A.; Gonbeau, D. Vanadium Pentoxide Thin Films Used as Positive Electrode in Lithium Microbatteries: An XPS Study during Cycling. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67 (5–6), 1320–1324. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.089>.
- (14) Benayad, A.; Martinez, H.; Gies, A.; Pecquenard, B.; Levasseur, A.; Gonbeau, D. XPS

- Investigations Achieved on the First Cycle of V₂O₅ Thin Films Used in Lithium Microbatteries. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2006**, *150* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.09.001>.
- (15) Vinatier, P.; Lvasseur, A.; Pecquenard, B.; Joo, K.-H. Lithium Ion Conducting Lithium Sulphur Oxynitride Thin Film, and a Process for the Preparation Thereof. US 2007/0172738 A1, 2007.
- (16) Gies, A.; Pecquenard, B.; Benayad, A.; Martinez, H.; Gonbeau, D.; Fuess, H.; Lvasseur, A. Effect of Silver Co-Sputtering on V₂O₅ Thin Films for Lithium Microbatteries. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (21), 7271–7281. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.165>.
- (17) Fleutot, B.; Martinez, H.; Pecquenard, B.; Ledeuil, J. B.; Lvasseur, A.; Gonbeau, D. Surface Film Morphology (AFM) and Chemical Features (XPS) of Cycled V₂O₅ Thin Films in Lithium Microbatteries. *J. Power Sources* **2008**, *180* (2), 836–844. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.080>.
- (18) Pecquenard, B.; Lvasseur, A.; Gies, A. Iron-Dope Vanadium(V) Oxides. WO 2009/074353 A1, 2009.
- (19) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Le Cras, F.; Delis, B.; Martinez, H.; Dupont, L.; Guy-Bouyssou, D. Characterization of All-Solid-State Li/LiPONB/TiOS Microbatteries Produced at the Pilot Scale. *J. Power Sources* **2011**, *196* (23), 10289–10296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.018>.
- (20) Kyeremateng, N. A.; Dumur, F.; Knauth, P.; Pecquenard, B.; Djenizian, T. Electropolymerization of Copolymer Electrolyte into Titania Nanotube Electrodes for High-Performance 3D Microbatteries. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (8), 894–897. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.026>.
- (21) Phan, V. P.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. High-Performance All-Solid-State Cells Fabricated with Silicon Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (12), 2580–2584. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200104>.
- (22) Hess, M.; Lebraud, E.; Lvasseur, A. Graphite Multilayer Thin Films: A New Anode Material for Li-Ion Microbatteries Synthesis and Characterization. *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 204–207. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02553-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02553-0).
- (23) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Lvasseur, A. Thorough Study of the Local Structure of LiPON Thin Films to Better Understand the Influence of a Solder-Reflow Type Thermal Treatment on Their Performances. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.009>.
- (24) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Lvasseur, A. Lithium Borophosphate Thin Film Electrolyte as an Alternative to LiPON for Solder-Reflow Processed Lithium-Ion Microbatteries. *Solid State Ionics* **2013**, *249–250*, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.07.009>.
- (25) Le Cras, F.; Pecquenard, B.; Dubois, V.; Phan, V. P.; Guy-Bouyssou, D. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries Using Silicon Nanofilm Anodes: High Performance and Memory Effect. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (19), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501061>.
- (26) Grissa, R.; Martinez, H.; Pelé, V.; Cotte, S.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. An X-Ray

- Photoelectron Spectroscopy Study of the Electrochemical Behaviour of Iron Molybdate Thin Films in Lithium and Sodium Cells. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 796–807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.117>.
- (27) Dubois, V.; Pecquenard, B.; Soule, S.; Martinez, H.; Le Cras, F. Dual Cation-and Anion-Based Redox Process in Lithium Titanium Oxysulfide Thin Film Cathodes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (3), 2375–2384. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11987>.
- (28) Uhart, A.; Ledeuil, J. B.; Pecquenard, B.; Le Cras, F.; Proust, M.; Martinez, H. Nanoscale Chemical Characterization of Solid-State Microbattery Stacks by Means of Auger Spectroscopy and Ion-Milling Cross Section Preparation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (38), 33238–33249. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07270>.
- (29) Cotte, S.; Pelé, V.; Pecquenard, B.; Le Cras, F.; Grissa, R.; Bourgeois, L.; Sougrati, M. T.; Martinez, H. Iron Molybdate Thin Films Prepared by Sputtering and Their Electrochemical Behavior in Li Batteries. *J. Alloys Compd.* **2018**, *735*, 1454–1462. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.231>.
- (30) Famprakis, T.; Galipaud, J.; Clemens, O.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. Composition Dependence of Ionic Conductivity in LiSiPO(N) Thin-Film Electrolytes for Solid-State Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (7), 4782–4791. <https://doi.org/10.1021/acsam.9b00415>.
- (31) Martin-litas, I.; Vinatier, P.; Levasseur, A.; Dupin, J. C.; Gonbeau, D. Promising Thin Films (WO_{1.05}S₂ and WO_{1.35}S_{2.2}) as Positive Electrode Materials in Microbatteries. *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 545–547.
- (32) Dupin, J. C.; Gonbeau, D.; Benqlilou-Moudden, H.; Vinatier, P.; Levasseur, A. XPS Analysis of New Lithium Cobalt Oxide Thin-Films before and after Lithium Deintercalation. *Thin Solid Films* **2001**, *384* (1), 23–32. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01802-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01802-2).
- (33) Martin-Litas, I.; Vinatier, P.; Levasseur, A.; Dupin, J. C.; Gonbeau, D. Electrochemical Properties of Tungsten Oxysulphide Thin Films as Positive Electrodes for Lithium Microbatteries. *Bull. Mater. Sci.* **2003**, *26* (7), 673–681. <https://doi.org/10.1007/BF02706762>.
- (34) Joo, K.-H.; Vinatier, P.; Pecquenard, B.; Levasseur, A.; Sohn, H.-J. Thin Film Lithium Ion Conducting LiBSO Solid Electrolyte. *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00163-2).
- (35) Lindic, M. H.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Levasseur, A.; Martinez, H.; Gonbeau, D.; Petit, P. E.; Ouvrard, G. Electrochemical Mechanisms during Lithium Insertion into TiO_{0.6}S_{2.8} Thin Film Positive Electrode in Lithium Microbatteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (1), A141. <https://doi.org/10.1149/1.1834893>.
- (36) Lindic, M. H.; Martinez, H.; Benayad, A.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Levasseur, A.; Gonbeau, D. XPS Investigations of TiO_yS_z Amorphous Thin Films Used as Positive Electrode in Lithium Microbatteries. *Solid State Ionics* **2005**, *176* (17–18), 1529–1537. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.007>.
- (37) Reddy, M. V.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Levasseur, A. Effect of Substrate

- Temperature on Morphology and Electrochemical Performance of Radio Frequency Magnetron Sputtered Lithium Nickel Vanadate Films Used as Negative Electrodes for Lithium Microbatteries. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (9), 4301–4306. <https://doi.org/10.1021/jp0565554>.
- (38) Levasseur, A.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Salot, R.; Le Cras, F.; Martin, M. Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces Microsources d'énergie <https://www.techniques-ingenieur.fr/>.
- (39) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films. *Solid State Ionics* **1992**, *53–56* (PART 1), 647–654. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R).
- (40) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 1–4. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- (41) Jung, K. N.; Shin, H. S.; Park, M. S.; Lee, J. W. Solid-State Lithium Batteries: Bipolar Design, Fabrication, and Electrochemistry. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (15), 3842–3859. <https://doi.org/10.1002/celec.201900736>.
- (42) Gambe, Y.; Sun, Y.; Honma, I. Development of Bipolar All-Solid-State Lithium Battery Based on Quasi-Solid-State Electrolyte Containing Tetraglyme-LiTFSA Equimolar Complex. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10–13. <https://doi.org/10.1038/srep08869>.
- (43) Schulze, M. W.; McIntosh, L. D.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. High-Modulus, High-Conductivity Nanostructured Polymer Electrolyte Membranes via Polymerization-Induced Phase Separation. *Nano Lett.* **2014**, *14* (1), 122–126. <https://doi.org/10.1021/nl4034818>.
- (44) Barai, P.; Higa, K.; Srinivasan, V. Lithium Dendrite Growth Mechanisms in Polymer Electrolytes and Prevention Strategies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (31), 20493–20505. <https://doi.org/10.1039/c7cp03304d>.
- (45) Bucci, G.; Swamy, T.; Chiang, Y. M.; Carter, W. C. Modeling of Internal Mechanical Failure of All-Solid-State Batteries during Electrochemical Cycling, and Implications for Battery Design. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (36), 19422–19430. <https://doi.org/10.1039/c7ta03199h>.
- (46) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Second.; Macdonald, J. R., Barsoukov, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2005.
- (47) Bachman, J. C.; Muy, S.; Grimaud, A.; Chang, H. H.; Pour, N.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P.; Giordano, L.; Shao-Horn, Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (1), 140–162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>.
- (48) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4417. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- (49) Sokolov, P. S.; Baranov, A. N.; Pinus, I. Y.; Yaroslavtsev, A. B. Ion Conductivity in ZnO-NaCl Composites. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52* (7), 1105–1108.

- <https://doi.org/10.1134/S0036023607070194>.
- (50) Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Islam, M. S.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (12), 1278–1291. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>.
- (51) He, X.; Zhu, Y.; Mo, Y. Origin of Fast Ion Diffusion in Super-Ionic Conductors. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms15893>.
- (52) Zarzycki, J. *Les Verres et l'état Vitreux*, Masson.; Paris, 1982.
- (53) Greaves, G. N. EXAFS and the Structure of Glass. *J. Non. Cryst. Solids* **1985**, *71*, 203–217. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90289-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90289-3).
- (54) Ingram, M. D.; Mackenzie, M. M.; Muller, W.; Torge, M. Cluster and Pathways: A New Approach to Ion Migration in Glass. *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*, 677–680.
- (55) Funke, K. Jump Relaxation in Solid Electrolytes. *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 111–195. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80015-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80015-8).
- (56) Dyre, J. C.; Maass, P.; Roling, B.; Sidebottom, D. L. Fundamental Questions Relating to Ion Conduction in Disordered Solids. *Reports Prog. Phys.* **2009**, *72*, 046501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/4/046501>.
- (57) Kraft, M. A.; Culver, S. P.; Calderon, M.; Böcher, F.; Krauskopf, T.; Senyshyn, A.; Dietrich, C.; Zevalkink, A.; Janek, J.; Zeier, W. G. Influence of Lattice Polarizability on the Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites Li₆PS₅X (X = Cl, Br, I). *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (31), 10909–10918. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06327>.
- (58) Zhang, B.; Tan, R.; Yang, L.; Zheng, J.; Zhang, K.; Mo, S.; Lin, Z.; Pan, F. Mechanisms and Properties of Ion-Transport in Inorganic Solid Electrolytes. *Energy Storage Mater.* **2018**, *10* (September 2017), 139–159. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.08.015>.
- (59) Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L. Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *389* (April), 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>.
- (60) Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide). *Polymer (Guildf)*. **1973**, *14* (11), 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).
- (61) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. Ionic Conductivity of Lithium Titanium Phosphate (Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃, M = Al, Sc, Y, and La) Systems. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136* (2), 590–591.
- (62) Goodenough, J. B.; Hong, H. Y.; Kafalas, J. A. Fast Na⁺ Ion Transport in Skeleton Structures. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203–220. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
- (63) Kanehori, K.; Matsumoto, K.; Miyauchi, K.; Kudo, T. Thin Film Solid Electrolyte and Its Application to Secondary Lithium Cell. *Solid State Ionics* **1983**, *9–10*, 1445–1448. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90192-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90192-3).
- (64) Inaguma, Y.; Chen, L.; Itoh, M.; Nakamura, T. High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate. *Solid State Commun.* **1993**, *86* (10), 689–693.

- (65) Schwering, G.; Hönnerscheid, A.; Van Wüllen, L.; Jansen, M. High Lithium Ionic Conductivity in the Lithium Halide Hydrates $\text{Li}_{3-n}(\text{OH})_n\text{Cl}$ ($0.83 \leq n \leq 2$) and $\text{Li}_{3-n}(\text{OH})_n\text{Br}$ ($1 \leq n \leq 2$) at Ambient Temperatures. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (4), 343–348. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390060>.
- (66) Zhao, Y.; Daemen, L. L. Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15042–15047. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja305709z>.
- (67) Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>.
- (68) Deiseroth, H. J.; Kong, S. T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A Class of Crystalline Li-Rich Solids with an Unusually High Li^+ Mobility. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (4), 755–758. <https://doi.org/10.1002/anie.200703900>.
- (69) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (9), 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- (70) Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors. *Nat. Energy* **2016**, *1* (4), 1–7. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>.
- (71) Kanno, R.; Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 System. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (7), A742. <https://doi.org/10.1149/1.1379028>.
- (72) Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y. Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (26), 10038–10039. <https://doi.org/10.1039/c6ta02621d>.
- (73) Jiang, Y.; Yan, X.; Ma, Z.; Mei, P.; Xiao, W.; You, Q.; Zhang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (11), 1–13. <https://doi.org/10.3390/polym10111237>.
- (74) Keller, M.; Varzi, A.; Passerini, S. Hybrid Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *392* (February), 206–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.099>.
- (75) Chen, F.; Yang, D.; Zha, W.; Zhu, B.; Zhang, Y.; Li, J.; Gu, Y.; Shen, Q.; Zhang, L.; Sadoway, D. R. Solid Polymer Electrolytes Incorporating Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 1106–1114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.164>.
- (76) Pfalzgraf, D.; Mutter, D.; Urban, D. F. Atomistic Analysis of Li Migration in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) Solid Electrolytes. *Solid State Ionics* **2021**, *359* (November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115521>.
- (77) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (4), 1023–1027. <https://doi.org/10.1149/1.2086597>.

- (78) Thangadurai, V.; Kaack, H.; Weppner, W. J. F. Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86* (3), 437–440. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x>.
- (79) Awaka, J.; Takashima, A.; Kataoka, K.; Kijima, N.; Idemoto, Y.; Akimoto, J. Crystal Structure of Fast Lithium-Ion-Conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 60–62. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.60>.
- (80) Buannic, L.; Orayech, B.; López Del Amo, J. M.; Carrasco, J.; Katcho, N. A.; Aguesse, F.; Manalastas, W.; Zhang, W.; Kilner, J.; Llordés, A. Dual Substitution Strategy to Enhance Li^+ Ionic Conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (4), 1769–1778. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05369>.
- (81) Wu, J.; Chen, L.; Song, T.; Zou, Z.; Gao, J.; Zhang, W.; Shi, S. A Review on Structural Characteristics, Lithium Ion Diffusion Behavior and Temperature Dependence of Conductivity in Perovskite-Type Solid Electrolyte $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$. *Funct. Mater. Lett.* **2017**, *10* (3), 1–11. <https://doi.org/10.1142/S179360471730002X>.
- (82) Deng, Y.; Eames, C.; Chotard, J. N.; Laleire, F.; Seznec, V.; Emge, S.; Pecher, O.; Grey, C. P.; Masquelier, C.; Islam, M. S. Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium-Ion Conduction in Li_4SiO_4 - Li_3PO_4 Solid Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (28), 9136–9145. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04444>.
- (83) Hanghofer, I.; Brinek, M.; Eisbacher, S. L.; Bitschnau, B.; Volck, M.; Hennige, V.; Hanzu, I.; Rettenwander, D.; Wilkening, H. M. R. Substitutional Disorder: Structure and Ion Dynamics of the Argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (16), 8489–8507. <https://doi.org/10.1039/c9cp00664h>.
- (84) 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.* **2014**, *7* (2), 627–631. <https://doi.org/10.1039/c3ee41655k>.
- (85) Huggins, R. A. Recent Results on Lithium Ion Conductors. *Electrochim. Acta* **1977**, *22* (7), 773–781. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80034-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80034-0).
- (86) Rea, J. R.; Foster, D. L.; Mallory, P. R.; Co. Inc. High Ionic Conductivity in Densified Polycrystalline Lithium Nitride. *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14* (6), 841–846. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90146-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90146-6).
- (87) Richards, W. D.; Miara, L. J.; Wang, Y.; Kim, J. C.; Ceder, G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 266–273. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>.
- (88) Ma, C.; Cheng, Y.; Yin, K.; Luo, J.; Sharafi, A.; Sakamoto, J.; Li, J.; More, K. L.; Dudney, N. J.; Chi, M. Interfacial Stability of Li Metal-Solid Electrolyte Elucidated via in Situ Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2016**, *16* (11), 7030–7036. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03223>.
- (89) Ren, Y.; Shen, Y.; Lin, Y.; Nan, C. W. Direct Observation of Lithium Dendrites inside Garnet-Type Lithium-Ion Solid Electrolyte. *Electrochem. commun.* **2015**, *57*, 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.001>.
- (90) Hartmann, P.; Leichtweiss, T.; Busche, M. R.; Schneider, M.; Reich, M.; Sann, J.; Adelhelm, P.; Janek, J. Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with

- Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (41), 21064–21074. <https://doi.org/10.1021/jp4051275>.
- (91) Dumon, A.; Huang, M.; Shen, Y.; Nan, C. W. High Li Ion Conductivity in Strontium Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet. *Solid State Ionics* **2013**, *243*, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.04.016>.
- (92) Boukamp, B. A.; Huggins, R. A. Fast Ionic Conductivity in Lithium Nitride. *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13* (1), 23–32. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90023-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90023-5).

Chapitre 2 : Étude des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite

2.1 Introduction

L'étude de nouveaux matériaux d'électrolyte solide à forte conductivité ionique est motivée par le développement des batteries tout-solide. Parmi les matériaux prometteurs figurent notamment les matériaux lithiés de structure anti-pérovskite. Ces matériaux, qui existent sous forme d'oxyde ou de sulfure, sont connus depuis les années 1980. Ils connaissent un vif regain d'intérêt depuis une étude menée par Zhao et Daemen en 2012 qui ont obtenu une conductivité ionique élevée de $0,85 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé Li_3OCl . Un intérêt particulier est porté aux matériaux de formule chimique générale $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ car ils sont caractérisés par une forte conductivité ionique, une faible masse volumique, une bonne stabilité vis-à-vis du lithium métal. Par ailleurs il est possible d'amorphiser ces matériaux et de les préparer sous forme de couches minces.

Ce chapitre de thèse est axé sur l'étude des matériaux de structure anti-pérovskite, et plus précisément les matériaux de composition chimique $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ pour lesquels un état de l'art sera d'abord présenté. Ainsi, la structure des composés anti-pérovskite sera décrite puis les différentes voies de synthèses utilisées pour préparer les oxyhalogénures ou hydroxyhalogénures de lithium seront présentées. Les principales valeurs de conductivité ionique de ces matériaux seront listées en fonction de la voie de synthèse utilisée et de la composition chimique. Les différentes stratégies développées pour augmenter la conductivité ionique de ces matériaux seront également présentées dans cet état de l'art. Finalement, une analyse critique des différentes voies de synthèse utilisées et des valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation obtenues sera menée.

Dans le cadre de cette étude, des composés hydroxyhalogénés, de composition chimique $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ont été préparés selon deux voies de synthèse (par réaction à l'état solide et par fusion). La structure de ces matériaux a été analysée par Diffraction des Rayons X (DRX) et la morphologie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Une étude par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et par diffraction des rayons X au synchrotron a été menée pour suivre l'évolution structurale en température de ces matériaux. L'étude des propriétés de conduction a été menée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Finalement, une étude approfondie de la structure locale de ces matériaux a été menée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H et du ^7Li en collaboration avec le groupe du Pr. G. R. Goward de l'Université McMaster au Canada pour appréhender les mécanismes de

conduction ionique et mieux comprendre la relation entre la mobilité ionique des protons et des ions lithium.

2.2 État de l'art sur les composés hydroxy- et oxyhalogénures alcalins

2.2.1 Description de la structure anti-pérovskite

Les matériaux de structure anti-pérovskite sont des composés analogues aux matériaux de structure pérovskite de formule chimique générale ABX_3 (A, B =cation et X=anion), mais où les sites anioniques et les sites cationiques sont inversés. À l'origine, le nom pérovskite est donné au titanate de calcium ($CaTiO_3$) qui cristallise dans un système cristallin orthorhombique, de groupe d'espace $Pbnm$.¹ Le titane occupe un site octaédrique alors que le calcium se retrouve en coordinence douze. Les atomes d'oxygène occupent deux sites cristallins différents, O_1 et O_2 , tous deux entourés de deux ions Ti^{4+} et de quatre ions Ca^{2+} , formant un environnement octaédrique distordu.

De nombreux matériaux de structure pérovskite ont été développés et sont utilisés dans diverses applications, comme les matériaux de composition $CH_3NH_3PbX_3$ (X=halogénure), pour leurs propriétés optoélectroniques dans les cellules photovoltaïques² et le composé $BaTiO_3$ et ses dérivés, pour leurs propriétés piézoélectriques dans des applications en microélectronique³. Plus récemment, des études se sont intéressées aux matériaux de structure anti-pérovskite pour leurs propriétés de conduction ionique, comme matériaux d'électrolyte solide pour les batteries tout-solide. Ces matériaux, de formule chimique générale ABX_3 , sont des conducteurs ioniques du lithium, du sodium ou du potassium (X=Li, Na ou K ; B= Cl, Br ou I et A= O, S ou Se)⁴. La structure anti-pérovskite permet d'insérer jusqu'à trois ions alcalins, ce qui permet d'avoir potentiellement un grand nombre de porteurs de charge. Les composés de structure anti-pérovskite n'adoptent pas seulement une structure orthorhombique, comme $CaTiO_3$, mais peuvent également présenter une structure hexagonale, quadratique ou cubique⁵⁻⁷. La stabilité de la structure obtenue dépend du rayon ionique (r) de chaque espèce et peut être évaluée à partir du facteur de tolérance de Goldschmidt⁸ (t), calculé à partir de l'équation suivante :

$$t = \frac{(r_B + r_X)}{\sqrt{2}(r_A + r_X)} \quad (t_{max} = 1) \quad (\text{Éq. 1})$$

L'espèce A se trouve en coordinence 6, l'espèce B en 12 et l'espèce X, l'alcalin, se trouve en coordinence 6, entouré de deux ions d'espèce A et 4 ions d'espèce B. La figure 1 illustre la

structure anti-pérovskite de trois composés avec un facteur de tolérance différent, soit Li_3OBr ($t=0,89$), Li_3SI ($t=0,81$) et Li_3SeCl ($t=0,66$). De façon générale, lorsque $t \geq 0,83$, le composé obtenu présente une structure de plus haute symétrie, soit une structure cubique. Lorsque le facteur $t \leq 0,81$, une forte distorsion de la maille est observée, engendrée par une variation des longueurs de liaison et par l'inclinaison des sites octaédriques, ce qui résulte en la formation de composés de plus basse symétrie.

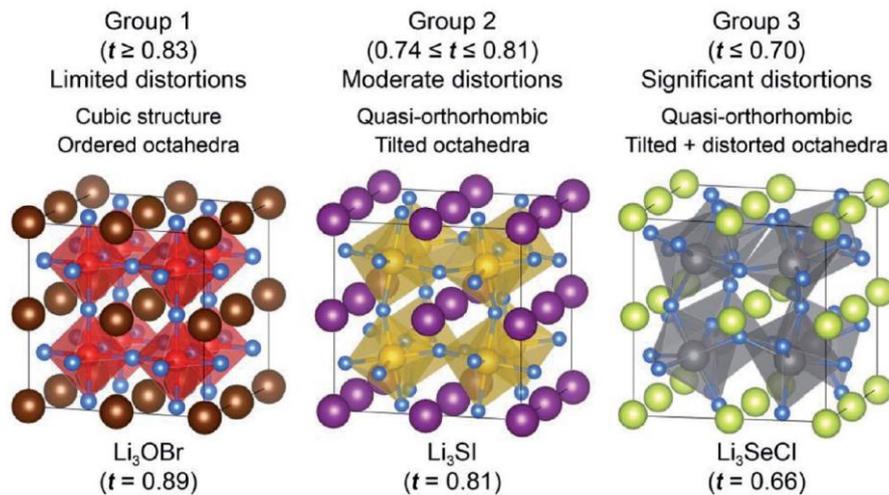


Figure 1 : Structure cristalline anti-pérovskite en fonction du facteur de Goldschmidt⁹.

2.2.2 Calculs prédictifs pour identifier les matériaux susceptibles d'être synthétisés

Comme nous venons de l'illustrer, le facteur de tolérance de Goldschmidt permet de prédire si un composé est susceptible d'adopter une structure stable. Kim et Siegel ont étudié la stabilité thermodynamique théorique de plusieurs composés de structure anti-pérovskite par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*)⁹. Ils ont établi une corrélation entre l'énergie relative à la courbe convexe, équivalente à l'énergie de décomposition, et le facteur de tolérance de Goldschmidt (figure 2). L'énergie relative à la courbe convexe est déterminée en comparant la stabilité d'une phase de composition chimique « complexe » par rapport à celle d'un mélange de phases plus simples¹⁰. Par exemple, la stabilité du composé Li_3OCl est comparée à celle du mélange de composés Li_2O et LiCl . Un composé est considéré stable si son énergie est inférieure à celle de la combinaison linéaire du mélange de phases. Ainsi, une valeur négative d'énergie relative à la courbe convexe indique que le composé est stable et une valeur positive indique que le composé est métastable ou instable.

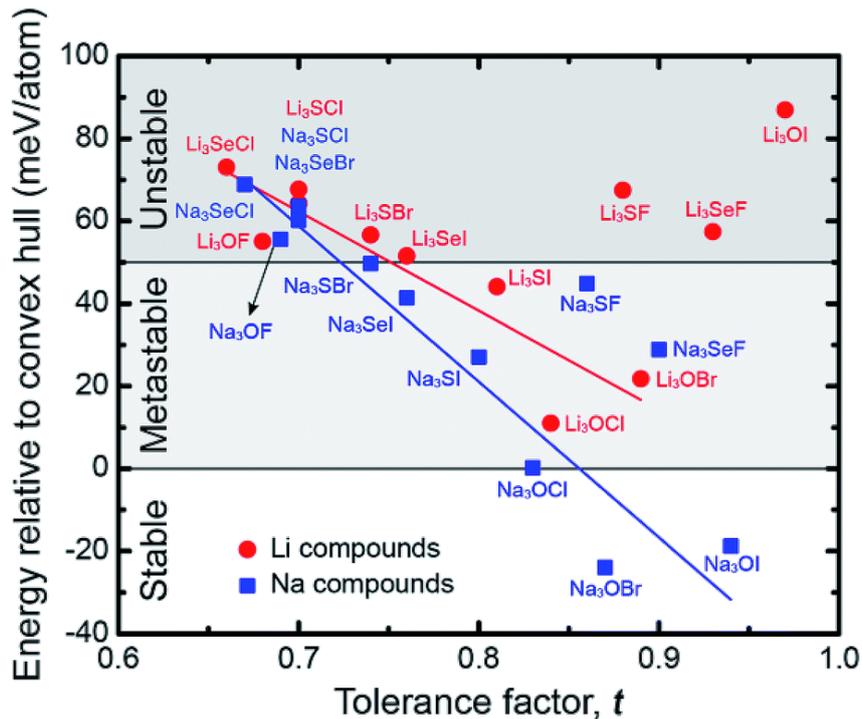


Figure 2 : Corrélation entre le facteur de tolérance de Goldschmidt et l'énergie relative à la courbe convexe (équivalente à l'énergie de décomposition) de matériaux de structure anti-pérovskite⁹.

Leurs calculs tendent à démontrer que très peu de composés oxyhalogénés de structure anti-pérovskite sont stables à une température de 0 K. Seuls les composés Na₃OCl, Na₃OBr et Na₃OI possèdent une énergie de décomposition négative, ou proche de zéro, et forment des matériaux stables. Les composés Na₃OCl et Na₃OBr a pu être synthétisés à partir du mélange de NaX (X = Cl ou Br) et de Na₂O chauffé respectivement à une température entre 300 °C et 400 °C et à 400 °C sous atmosphère d'argon. Ces composés adoptent une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ ^{7,11,12}. La synthèse du composé iodé, à partir du mélange de NaI et Na₂O, mène à la formation d'une phase de composition chimique Na₄OI₂ de structure quadratique et de groupe d'espace $I4/mmm$ ^{7,11,12}. Les autres composés, à base de lithium ou de sodium, possèdent une énergie de décomposition positive et sont métastables ou instables. Selon cette étude, aucun des composés à base de lithium n'est vraiment stable, ce qui est en accord avec d'autres études théoriques menées sur la stabilité des composés Li₃OCl et Li₃OBr pour lesquelles l'énergie de décomposition calculée est respectivement de 11,1 meV/atome et 21,9 meV/atome à 0 K. Ces composés sont ainsi susceptibles de se décomposer en LiCl (ou LiBr) et Li₂O.^{13,14} Néanmoins, contrairement à ces études théoriques, plusieurs études expérimentales montrent qu'il est possible de synthétiser les composés Li₃OCl et Li₃OBr.¹⁵⁻¹⁷ Les différentes voies de synthèse utilisées pour préparer ces matériaux sont présentées dans la section suivante.

2.2.3 Principaux matériaux hydroxy- et oxyhalogénures alcalins étudiés dans la littérature

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés aux oxydes et hydroxydes de lithium, nommés respectivement oxyhalogénures et hydroxyhalogénures présentant une structure anti-pérovskite. Une analyse bibliographique a permis d'identifier les différentes voies de synthèse utilisées pour préparer deux types de matériaux comportant du lithium. En plus des composés de formule chimique ABX_3 , il existe une grande variété de composition chimique qui permet d'obtenir des composés de structure anti-pérovskite, soit par substitution isovalente ou aliovalente en site anionique ou cationique.

2.2.3.1 Différences structurales entre les hydroxy- et oxyhalogénures

Les composés oxyhalogénés comme Li_3OCl et Li_3OBr , sont des composés où tous les sites cristallins sont occupés et où aucun défaut ponctuel n'est volontairement introduit. Selon les études expérimentales et théoriques menées, ces composés présentent une structure cubique à température ambiante avec un paramètre de maille proche de 4 Å, soit 3,91 Å pour Li_3OCl et 4,02 Å pour Li_3OBr (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$)^{14,15,18,19}.

Les composés hydroxyhalogénés, de formule chimique $Li_{3-x}H_xOHal$ (Hal=halogénure), sont des matériaux où les ions lithium sont partiellement substitués par des ions hydrogène. Les atomes d'hydrogène n'occupent pas les sites cristallins du lithium, mais vont plutôt se lier aux atomes d'oxygène pour former des groupements OH^- , ce qui induit la formation de lacunes de lithium au sein de la structure (figure 3).

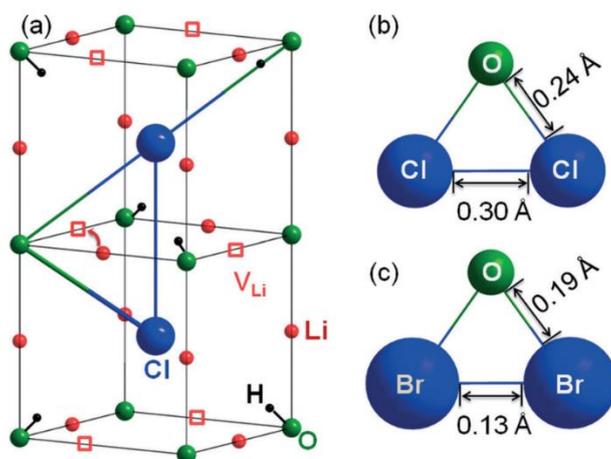


Figure 3 : (a) Structure cristalline du composé $Li_{3-x}H_xOCl$ ($x = 1$), (b) distances interatomiques $Cl-O$ et $Cl-Cl$ et (c) distances interatomiques $Br-O$ et $Br-Br$ ²⁰.

Si on considère le composé Li_2HOCl , les deux tiers des sites du lithium sont occupés, tandis que le tiers restant est inoccupé (lacunes). Le composé Li_2HOCl présente une structure orthorhombique à température ambiante et subit une transition de phase vers 35-40 °C qui conduit à une structure cubique²¹. Le composé cubique Li_2HOCl , de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, possède un paramètre de maille de 3,91 Å²¹, identique à celui du composé Li_3OCl . Il est très difficile de les distinguer par DRX, même au synchrotron, et une analyse par diffraction des neutrons est nécessaire.

2.2.3.2 Voies de synthèse utilisées pour les hydroxyhalogénures de lithium et valeurs de conductivité ionique

Différentes voies de synthèse ont été utilisées pour préparer les composés hydroxyhalogénés, par fusion, avec un refroidissement lent ou rapide ou par réaction à l'état solide à une température inférieure à la température de fusion. Toutes les synthèses présentées dans cette section ont été réalisées dans un environnement sec sous atmosphère d'argon. En effet, ces matériaux sont très hygroscopiques et de nombreuses précautions doivent être prises pour obtenir le matériau de composition souhaitée.

Synthèse par fusion

Hartwig *et al.* sont les premiers à avoir étudié les propriétés du composé Li_2HOCl en 1981. Ils l'ont préparé en chauffant les précurseurs (LiCl-LiOH) au-delà de la température de fusion et en effectuant un refroidissement rapide afin de stabiliser la phase désirée²². A partir de la pastille formée après la trempe puis polie, ils ont effectué des mesures d'impédance et ont ainsi obtenu une conductivité ionique de $3 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 200 °C avec une énergie d'activation élevée de 0,97 eV. Par extrapolation, en considérant que l'évolution de la conductivité ionique est linéaire sur toute la gamme de température, on peut en déduire la valeur de conductivité ionique à 25 °C, qui est très faible et vaut $2,5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$.

Pendant plus de vingt ans, aucune étude n'a été menée sur les propriétés de conduction ionique des composés d'hydroxychlorure de lithium jusqu'à ce que Schwering *et al.*²¹ étudient, en 2003, une série de matériaux de composition chimique $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ($0,83 < x < 2$). Ils ont en particulier synthétisé le composé Li_2HOCl en effectuant un traitement thermique à 350 °C pendant 24 heures, dans un tube en argent scellé, puis en refroidissant lentement (2°C/h) jusqu'à 250 °C et en maintenant cette température pendant 48 heures. Le refroidissement jusqu'à 25 °C a été effectué à 5 °C/h. Ainsi, un composé de structure orthorhombique est obtenu, ce dernier

adopte une structure cubique au-delà de 37 °C. La conductivité ionique du composé de structure orthorhombique mesurée sur une pastille pressée à 350 MPa est de $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25 °C. La conductivité ionique augmente d'environ trois ordres de grandeur pour le composé de structure cubique et vaut $3,2 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 50 °C avec une énergie d'activation de 0,54 eV (pour des températures supérieures à 50 °C).

Entre 2003 et 2016, aucun article n'a été publié sur les composés hydroxyhalogénures de lithium. En 2016, Hood *et al.* se sont également intéressés au composé Li_2HOCl qu'ils ont préparé à partir d'un mélange stœchiométrique de LiCl et LiOH en chauffant à 350 °C pendant 30 minutes, puis en refroidissant rapidement jusqu'à 25 °C avec une rampe d'environ $16 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{23}$. La synthèse a été réalisée sous argon, dans un creuset en nickel scellé avec un joint en cuivre. Le composé Li_2HOCl obtenu présente une structure orthorhombique à température ambiante, avec une conductivité ionique de $4 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et subit une transition de phase entre 30 et 50 °C conduisant à une phase de structure cubique. Le matériau de structure cubique présente une conductivité ionique de $1,3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 100 °C avec une énergie d'activation de 0,56 eV. Les mesures d'impédance ont été réalisées sur une pastille pressée à froid à 300 MPa. Ils ont également préparé le composé Li_2HOCl par fusion (350 °C/24 h) suivi d'un refroidissement lent (1- Rampe de $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 250 °C, 2- Palier à 250 °C/24 h, 3- Rampe de $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 25 °C). Le composé obtenu par cette voie de synthèse présente une conductivité ionique plus faible, soit $8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ à 25 °C (structure orthorhombique) et $2,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 100 °C (structure cubique) avec une énergie d'activation de 0,65 eV pour le composé de structure cubique.

En 2020, Wang *et al.* ont aussi utilisé une méthode de fusion-trempe pour préparer le composé Li_2HOCl à 320 °C pendant 2h, à partir d'un rapport équimolaire LiOH-LiCl , et ont obtenu un composé de structure orthorhombique à température ambiante qui présente une transition de phase orthorhombique/cubique entre 35 et 40 °C²⁴. Ils ont mesuré la conductivité ionique par SIE sur une pastille préparée par un pressage uniaxial en température à 120 °C avec une pression de 500 MPa. Des électrodes bloquantes d'or ont été déposées sur chaque face de la pastille. Ils ont obtenu une conductivité ionique de $1,2 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 37 °C et une conductivité ionique de $1,4 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 39 °C.

En 2020, Yang *et al.* ont préparé le composé Li_2HOCl à partir d'un mélange équimolaire LiOH-LiCl , préparé en boîte à gants, puis amené à fusion à 350 °C pendant 6 heures suivi d'une trempe²⁵. Il est à noter que la trempe a été effectuée sous air, jusqu'au refroidissement complet

du matériau, à l'issue duquel il a été entreposé en boîte à gants. Le matériau est ensuite broyé pendant 30 minutes dans une jarre en zircone puis analysé par DRX (avant et après le broyage planétaire) tel qu'illustré sur la figure 4 (vert). Le matériau brut présente une structure orthorhombique alors qu'après le broyage, les réflexions observées sont plutôt associées à une structure cubique. Une mesure d'impédance a été réalisée sur une pastille obtenue par pressage uniaxial à partir de la poudre broyée et recouverte sur ses deux faces d'une pâte d'argent. La conductivité ionique obtenue est de $3,21 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante avec une énergie d'activation de 0,52 eV. Malheureusement, aucune condition expérimentale supplémentaire concernant le broyage planétaire n'est décrite qui permettrait de mieux comprendre ce changement structural. **Néanmoins, nous suspectons que la trempe à l'air ait favorisée l'hydratation du matériau et ainsi permis la stabilisation de la structure cubique et l'obtention d'une bonne conductivité ionique.**

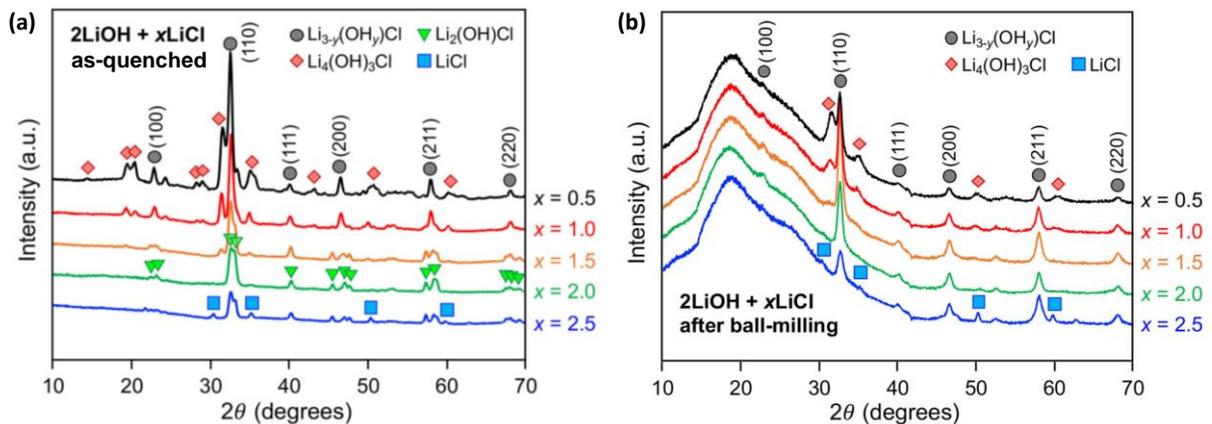


Figure 4 : Diffractogrammes des échantillons $2\text{LiOH} + x\text{LiCl}$ obtenus (a) à l'issue de la trempe et (b) après le broyage planétaire (figure adaptée²⁵).

En 2020, Deng *et al.* ont préparé des composés $\text{Li}_2\text{HOCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50$ et $0,75$) par fusion à partir d'un mélange équimolaire de LiOH et LiX ($X = \text{Cl}$ ou Br) porté à fusion à 360°C pendant 2 heures²⁶, aucun détail n'est fourni à propos du mode de refroidissement. De façon surprenante, tous les composés présentent une structure cubique, même le composé Li_2HOCl , connu pour présenter une structure orthorhombique à température ambiante. La structure a été déterminée à partir du diffractogramme obtenu avec un porte-échantillon recouvert d'un film adhésif de polyimide. On peut suspecter une mauvaise étanchéité du porte-échantillon. Une valeur de conductivité ionique à température ambiante de $9 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (avec une $E_a = 0,7 \text{ eV}$) a été mesurée pour le composé Li_2HOCl par SIE sur une pastille en utilisant des électrodes de lithium métal. Les valeurs de conductivité sont inférieures pour le Li_2HOBr

et les composés d'halogénures mixtes. Les courbes d'impédance complexe du composé Li_2HOCl à différentes températures ($303 \text{ K} < T < 395 \text{ K}$) et la droite de la dépendance de la conductivité ionique en fonction de la température sont présentées sur la figure 5. Sur les courbes d'impédance (figure 5a), on distingue bien la contribution de l'électrolyte (bulk+gb) et celle de l'interface entre le lithium et l'électrolyte (Li-SE). L'évolution de la droite de la conductivité ionique (figure 5b) suit bien un comportement de type Arrhenius et semble indiquer que la résistance associée à l'interface n'augmente pas ou que très peu avec la température.

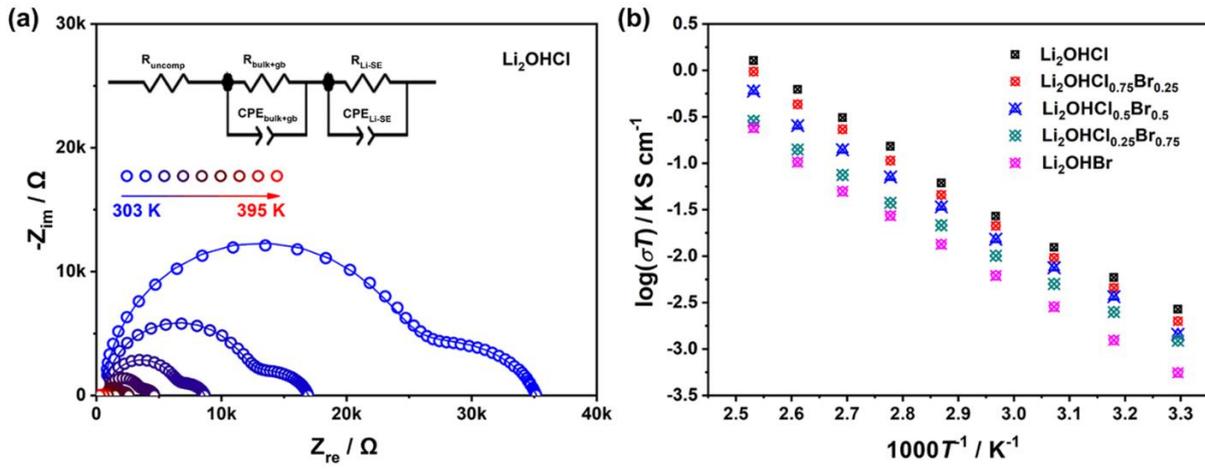


Figure 5 : Courbes d'impédance complexe du composé Li_2HOCl en température et droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des composés $\text{Li}_2\text{HOCl}_{1-x}\text{Br}_x$ (Figure adaptée²⁶).

A partir des résultats de la littérature présentés pour des composés préparés par une méthode de fusion-trempe, il apparaît que la conductivité ionique peut considérablement varier en particulier en fonction de la vitesse de refroidissement utilisée. Finalement, Deng *et al.* ainsi que Yang *et al.* sont les seuls à avoir obtenu un composé Li_2HOCl de structure cubique à température ambiante, contrairement aux autres résultats de la littérature. Dans les deux cas, il est probable que le matériau se soit hydraté.

Synthèse par réaction à l'état solide

Une seconde voie de synthèse proposée pour les composés de structure anti-pérovskite hydroxyhalogénés est la synthèse par réaction à l'état solide, à une température inférieure à la température de fusion. Cette méthode de synthèse a été utilisée par Koedtrud *et al.*²⁷ pour préparer le composé Li_2HOCl dans un tube scellé à 265 °C pendant 24 heures. Le composé formé est mis sous forme de pastille pour l'analyse par SIE, mais aucun détail n'est donné concernant la préparation de la pastille. À température ambiante, le composé présente une structure orthorhombique et une conductivité ionique de $6,83 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et à 60 °C, il présente une structure cubique et sa conductivité ionique est de $1,01 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.2.3.3 Voies de synthèse utilisées pour les oxyhalogénures de lithium et valeurs de conductivité ionique

Les méthodes de synthèse utilisées pour préparer les oxyhalogénures sont légèrement différentes de celles utilisées pour synthétiser les hydroxyhalogénures, l'objectif étant d'éliminer totalement les protons. Elles sont généralement effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Synthèse par fusion

Zhao et Daemen ont été les premiers, en 2012, à avoir étudié des composés anti-pérovskite oxyhalogénés. Ils ont en particulier synthétisé le composé Li_3OCl ¹⁵ pour lequel ils ont obtenu une conductivité ionique exceptionnelle de $0,85 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette étude a entraîné un regain d'intérêt pour les composés lithiés de structure anti-pérovskite. Pour synthétiser leurs composés oxyhalogénés, Zhao et Daemen ont effectué une synthèse par fusion sous vide. Ils ont mélangé les précurseurs LiOH et LiX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) dans des proportions molaires 2 : 1 puis ont maintenu le mélange entre 330 et 360 °C pendant environ 100 heures sous vide et ont finalement refroidi le composé par une trempe ou par un refroidissement lent. La synthèse par fusion sous vide a pour objectif d'éliminer l'excès d'eau et de former un composé entièrement déprotoné. Les deux composés obtenus, Li_3OCl et Li_3OBr , présentent une structure cubique à température ambiante. Leur analyse par SIE montre que la méthode de refroidissement influence fortement les valeurs de conductivité ionique. Le composé Li_3OCl obtenu par refroidissement lent présente une conductivité ionique modérée de l'ordre de $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante, mais lorsque le composé subit un recuit à 250 °C pendant 24 heures sous vide, la conductivité ionique augmente de deux ordres de grandeur. Le composé obtenu par trempe présente une

conductivité ionique bien plus élevée de $0,85 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La pastille a été préparée par coulage du liquide fondu sur un feuillard d'aluminium et les deux faces ont été recouvertes d'une couche d'or. Selon les auteurs, la synthèse par fusion sous vide pendant 100 heures a probablement favorisé la formation d'un matériau avec une déplétion en lithium et en chlore de type $\text{Li}_{3-\delta}\text{OCl}_{1-\delta}$, ce qui favoriserait une plus grande mobilité ionique. Cette hypothèse est étayée par une étude théorique menée par Dawson *et al.* sur l'influence de la présence de défauts de Schottky, (lacune de lithium + lacune de chlore) sur la conductivité ionique de ces matériaux. Ils démontrent que la présence de ce type de défauts dans la structure induit une faible énergie d'activation, de l'ordre de 0,29 eV entre 500 et 1000 K et une bonne conductivité ionique de $5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 500 K¹⁹. Zhao et Daemen mentionnent également que le composé aurait possiblement réagi avec la couche d'oxyde à la surface du feuillard d'aluminium lors de la trempe ce qui aurait favorisé un dopage en Al^{3+} , conduisant à la formation de lacunes de lithium. Toutefois, si cette réaction a bien eu lieu, ce qui est peu probable, elle aurait lieu en surface de l'échantillon seulement. **Plusieurs paramètres ne sont pas contrôlés lors de leurs synthèses et il est très difficile de comprendre l'origine exacte de la forte conductivité ionique du composé Li_3OCl .**

Reckeweg *et al.* ont également préparé le composé Li_3OCl , en 2012, en chauffant le mélange de précurseurs (LiCl et Li_2O) à 350 °C pendant 40 heures, dans un creuset en niobium inséré dans un tube en verre scellé²⁸. Ils ont étudié la structure du composé par DRX et observent les réflexions associées à une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ dont le paramètre de maille vaut 3,91 Å. Néanmoins, ce composé n'est pas pur et des réflexions associées à une phase $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont aussi observées. **La présence d'une phase supplémentaire hydratée suggère que le composé Li_3OCl obtenu est en réalité aussi une phase hydratée.**

En 2016, Li *et al.* s'intéressent aussi aux composés Li_3OCl et Li_3OBr ²⁹. Pour préparer ces matériaux, ils utilisent les précurseurs LiX ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) et LiOH auxquels ils ajoutent du lithium métal ou un hydruure de lithium (LiH) qui agit comme un agent réducteur dans le but d'éliminer l'hydrogène sous forme de H_2 gazeux. La synthèse avec le lithium métal est réalisée par fusion, à 600 °C pendant 10 heures, sous vide. La synthèse avec LiH est obtenue à partir du mélange équimolaire LiH , LiOH et LiX à 480 °C pendant 1 heure, sous vide. Les composés obtenus présentent une structure cubique à température ambiante. Ils ont réalisé des mesures d'impédance sur l'échantillon Li_3OBr , sous forme de pastille qu'ils ont préparée en coulant le liquide fondu entre deux feuilles d'or. Ils obtiennent une conductivité ionique des grains de

$1,02 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et une conductivité ionique des joints de grains de $1,09 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Aucune analyse par SIE n'est présentée pour le composé Li_3OCl . Li *et al.* ont également utilisé une méthode de synthèse par fusion pour obtenir Li_3OCl , à partir de précurseurs LiCl et Li_2O finement broyés au broyeur planétaire pendant 2 heures pour favoriser la réactivité de surface de réaction entre les grains²⁹. Ils réalisent la synthèse à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et obtiennent un composé pur de structure cubique, mais le diffractogramme de ce composé n'est pas présenté. **La plupart des études expérimentales et théoriques indiquent que la réaction entre LiCl et Li_2O n'est pas favorable et que le composé Li_3OCl est métastable. Néanmoins, l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage, menée par Li *et al.* sur le mélange des précurseurs, met en évidence un événement thermique aux alentours de $320 \text{ }^\circ\text{C}$ qui correspondrait à la température de fusion du composé Li_3OCl (figure 6).**

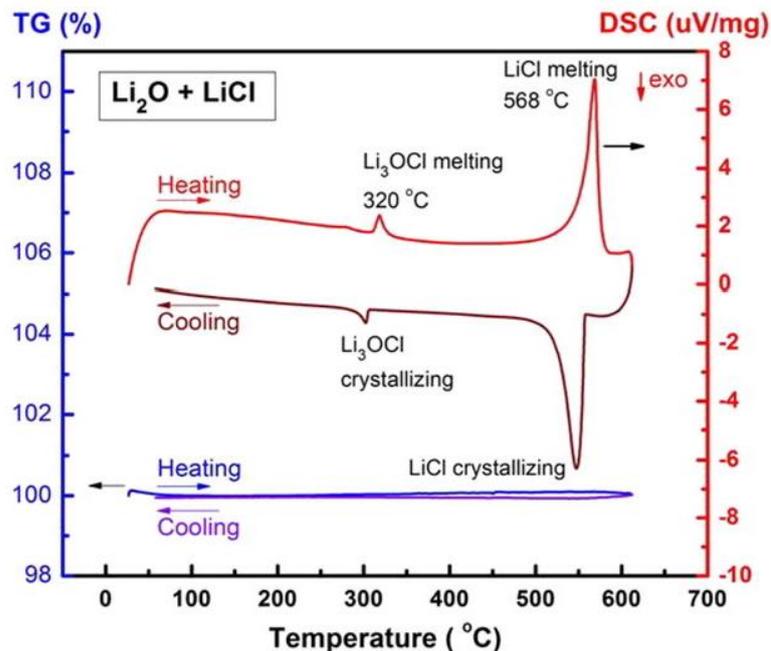


Figure 6 : Courbes de l'analyse thermogravimétrique et de calorimétrie différentielle à balayage du mélange de précurseurs $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.²⁹

En 2019, Dondelinger *et al.* ont préparé le composé Li_3OCl à partir de LiOH et LiCl qu'ils ont chauffés à $350 \text{ }^\circ\text{C}$, sur une feuille de nickel, sur une plaque chauffante en boîte à gants. Ils obtiennent une conductivité ionique de $1,26 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante avec une énergie d'activation de $0,31 \text{ eV}$. **Le diffractogramme obtenu présente un mélange de plusieurs phases ce qui est peu surprenant de par la méthode de synthèse utilisée.**

Synthèse sous haute pression et haute température

Une méthode de synthèse sous haute pression et à haute température a été mise en oeuvre par Zhang *et al.* dans le but de préparer le composé Li_3OCl ¹⁷ à partir des précurseurs LiCl et Li_2O , en proportions variées, qu'ils ont mélangés par broyage planétaire pendant 2 heures. La réaction a été suivie in-situ par diffraction synchrotron dans une cellule à enclume cubique sous pression. La cellule est préparée en boîte à gants sous atmosphère d'argon, mais cette dernière est au contact de l'air pendant 15 à 20 minutes lors de son montage dans la presse hydraulique. Les diffractogrammes obtenus à température ambiante sous une pression de 0,5 GPa correspondent respectivement, pour un rapport $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ de 2/1, au composé $\text{Li}_4(\text{OH})_3\text{Cl}$ (structure monoclinique) et pour un rapport 1/1 au composé $\text{Li}_3(\text{OH})_2\text{Cl}$ (structure monoclinique). Cette observation indique que les précurseurs se sont hydratés, à priori lors de l'installation de la cellule dans la presse. Lorsque la température est augmentée jusqu'à 425 K, un composé de structure cubique est obtenu (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), mais également des impuretés non-identifiées. Zhang *et al.* suggèrent que le composé s'est entièrement déshydraté lors de la synthèse en température et qu'ils obtiennent le composé Li_3OCl non protoné. **Toutefois, comme la cellule utilisée lors de la synthèse n'est de toute évidence pas étanche, il est difficile de croire que le composé obtenu soit totalement anhydre.** Les propriétés électriques de ces composés n'ont pas été étudiées.

Synthèse par voie hydrothermale

Des matériaux de composition chimique « proche » de celle du Li_3OCl ont également été préparés sous forme amorphe par Braga *et al.*, en 2014, par une méthode de synthèse hydrothermale¹⁶ à partir des précurseurs suivants : LiCl , LiOH et des hydroxydes de baryum, de calcium ou de magnésium. Une fois les précurseurs mélangés, quelques gouttes d'eau déionisée sont ajoutées pour former une pâte. Cette pâte est ensuite introduite dans un récipient en téflon puis est chauffée dans un autoclave entre 220 et 240 °C pendant 4 jours. L'autoclave est ensuite ouvert pendant une heure pour laisser la vapeur d'eau s'échapper et la pâte est transférée dans un récipient en verre dans lequel le vide est effectué pendant plusieurs heures, pour évaporer l'eau résiduelle. Le composé amorphe Li_3OCl et ses analogues dopés par un alcalino-terreux ont ainsi été synthétisés. **Braga *et al.* mentionnent que l'obtention d'une phase amorphe n'est possible que si le matériau est hydraté. De plus, il est manipulé à l'air avant la mesure d'impédance pour favoriser son hydratation. La conductivité ionique mesurée pour le matériau dopé au baryum présente une valeur exceptionnelle de**

$25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante avec une énergie d'activation de $0,06 \text{ eV}$. Ces matériaux étant très hygroscopiques, on peut penser que leur forte hydratation est à l'origine de la valeur de conductivité ionique anormalement élevée et d'une énergie d'activation extrêmement faible.

En 2016, le groupe de Braga s'associe avec J. B. Goodenough pour publier un nouvel article sur des composés de structure anti-pérovskite dans lequel la composition chimique est du type $\text{Li}_{2,99}\text{M}_{0,005}\text{OCl}_{1-x}(\text{OH})_x$ ($\text{M} = \text{Ba}$ ou Ca). Ces matériaux, maintenant définis comme des composés hydroxyhalogénés, sont également préparés par voie hydrothermale, entre $230 \text{ }^\circ\text{C}$ et $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant deux à trois heures, à partir de LiCl , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La conductivité ionique de ces matériaux a été mesurée par SIE sur un film de quelques millimètres d'épaisseur, préparé par enduction à partir du mélange (matériau solvaté + éthanol) sur une électrode bloquante de cuivre. La cellule est ensuite fermée avec une résine époxy qui permet l'évaporation de l'éthanol à une température entre 130 et $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau amorphe obtenu, de composition chimique $\text{Li}_{2,99}\text{Ba}_{0,005}\text{OCl}_{1-x}(\text{OH})_x$, présente encore une fois une conductivité exceptionnelle de $25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, légèrement inférieure à celle du composé $\alpha\text{-AgI}$, avec une énergie d'activation de $0,06 \text{ eV}$ (figure 7).

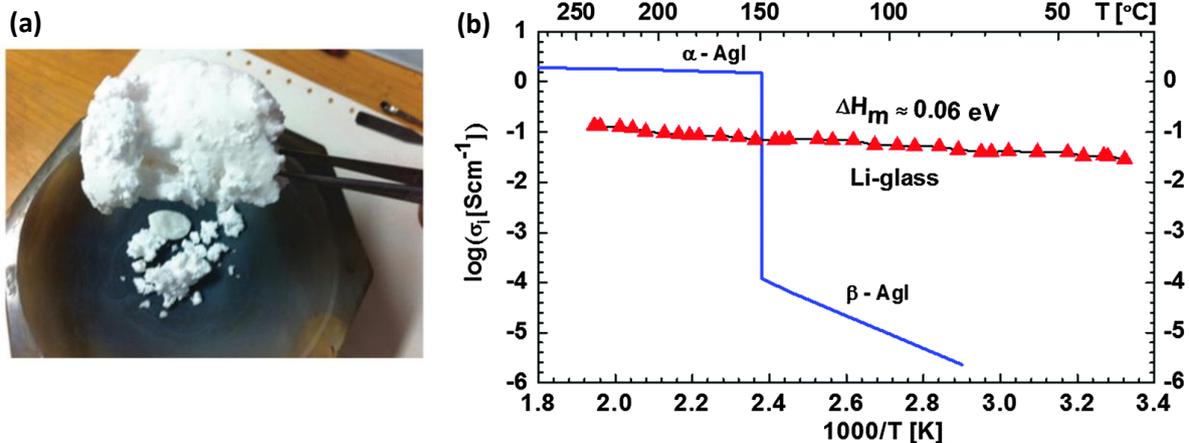


Figure 7 : (a) Photographie du composé Li_3OCl obtenu par Braga *et al.* et (b) droite d'Arrhenius de la conductivité ionique du composé vitreux $\text{Li}_{2,99}\text{Ba}_{0,005}\text{OCl}_{1-x}(\text{OH})_x$ versus AgI (Figure adaptée³⁰).

Synthèse par réaction à l'état solide

Une autre méthode de synthèse par réaction à l'état solide a été utilisée par Xu *et al.* Le composé Li_3OCl de structure cubique ($Pm\bar{3}m$) a été obtenu à partir de précurseurs Li_2O et LiCl broyés au broyeur planétaire à 550 rpm pendant 8 heures³¹. La pastille, pressée à 500 MPa, a été traitée thermiquement à 250 °C pendant 10 heures suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante. Une conductivité ionique de $3,66 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a été obtenue à 75 °C avec une énergie d'activation de 0,874 eV. Cette valeur de conductivité ionique est relativement faible et l'énergie d'activation est plutôt élevée comparativement aux autres composés de structure cubique présentés dans la littérature.

En 2021, Fabian *et al.* ont préparé des composés Li_3OCl dopés par Mg^{2+} , Ba^{2+} ou Ca^{2+} ($\text{Li}_{2,99}\text{Mg}_{0,005}\text{OCl}$, $\text{Li}_{2,99}\text{Ba}_{0,005}\text{OCl}$ et $\text{Li}_{2,99}\text{Ca}_{0,005}\text{OCl}$) en s'inspirant des travaux de Braga *et al.*, mais en effectuant une synthèse par réaction à l'état solide avec un traitement thermique à 250 °C à partir des précurseurs suivants : LiCl , LiOH et $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Ba ou Ca)³². **L'analyse DRX permet d'identifier un composé de structure cubique, mais aussi de nombreuses impuretés LiCl , $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 et $\text{Li}_4(\text{OH})_3\text{Cl}$, ce qui indique que le composé cubique obtenu est probablement hydraté.** La conductivité ionique de ces matériaux, à température ambiante, est comprise entre $1,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $6,05 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, la meilleure conductivité étant obtenue pour le composé dopé au Mg^{2+} .

Synthèse par ablation laser pulsé

Finalement, une synthèse par ablation laser pulsé a été mise en œuvre par Lu *et al.*, pour préparer un film mince cristallin de Li_3OCl à partir d'une cible composite $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ ^{33,34}. Le composé Li_3OCl , de structure cubique, présente une conductivité ionique de $2,0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante avec une énergie d'activation de 0,35 eV. **Cette étude montre qu'il est possible de former la phase métastable Li_3OCl de structure cubique sous forme de couche mince.**

2.2.3.4 Stratégies envisagées pour augmenter la conductivité ionique

Comme il a été indiqué au début de cette section, le composé Li_2HOCl présente une structure orthorhombique à température ambiante et une structure cubique pour une température supérieure à environ 37 °C. Cette transition de phase est marquée par une forte augmentation de la conductivité ionique, jusqu'à plusieurs ordres de grandeur. Plusieurs stratégies ont été proposées dans littérature pour augmenter la conductivité ionique des matériaux anti-

pérovskite, la principale consistant à stabiliser la structure cubique à température ambiante, ce qui est le cas pour le composé Li_3OCl .

Les méthodes les plus connues pour augmenter la conductivité ionique d'un électrolyte solide consistent à introduire un désordre structural ou à créer des lacunes. Le désordre structural peut être obtenu par une substitution isovalente anionique (la substitution partielle ou totale d'un halogénure par un autre mène à la formation de chemins de diffusion de plus faible énergie). Il est également possible de créer des lacunes pour favoriser la mobilité ionique, par des substitutions cationiques isovalentes ou aliovalentes en substituant partiellement des ions lithium par H^+ ou par M^{n+} ($\text{M}^{n+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} ou Al^{3+}).

Stœchiométrie Li^+/H^+

La première méthode suggérée dans la littérature pour augmenter la conductivité ionique des matériaux de structure anti-pérovskite est de faire varier la concentration en ions lithium et en protons. La substitution d'ions lithium par des protons permet de créer des lacunes de lithium. Pour certaines compositions, la modification structurale importante favorise la formation d'un composé de structure cubique à température ambiante. Schwering *et al.* ont préparé un composé de structure anti-pérovskite de composition chimique $\text{Li}_{1,16}\text{H}_{1,84}\text{OCl}$, analogue au composé Li_3OCl , par une méthode de synthèse solvothermale, à partir d'une suspension de $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et de butyllithium dans de l'hexane²¹. Ce composé, présente une structure cubique quelle que soit la température et une conductivité ionique de $1,6 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C avec une énergie d'activation de $0,59 \text{ eV}$. Cette conductivité ionique est supérieure à celle obtenue pour le composé Li_2HOCl ($10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C). La droite d'Arrhenius de la conductivité ionique de ces deux composés et celle de $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont présentées sur la figure 8. Ils ont également préparé le composé $\text{Li}_{2,17}\text{H}_{0,83}\text{OCl}$ par une méthode de synthèse par fusion, à 300°C pendant 24 heures, à partir de LiCl , LiOH et de lithium métal. Ils obtiennent un composé de structure cubique à température ambiante, mais ils ne présentent pas les mesures de conductivité ionique pour ce matériau.

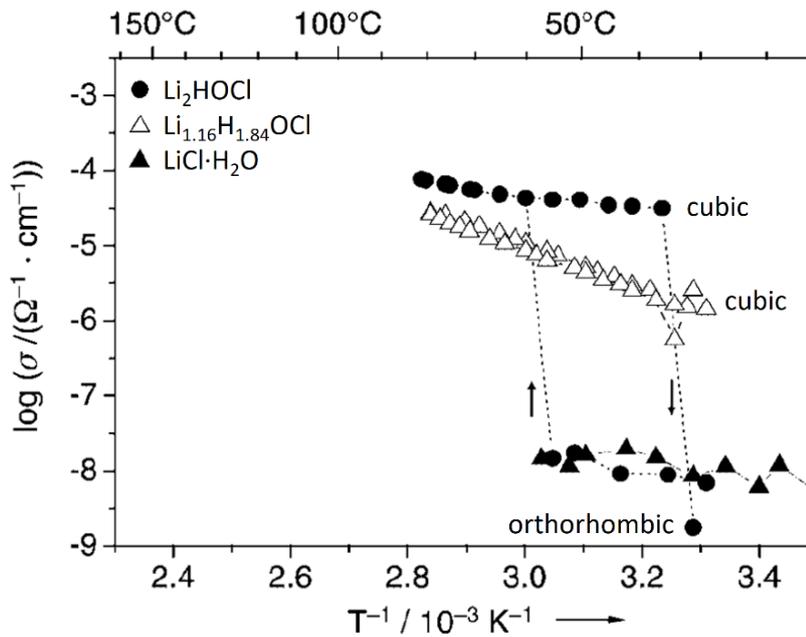


Figure 8 : Droites d'Arrhenius de la conductivité ionique des composés Li_2HOCl , $\text{Li}_{1,16}\text{H}_{1,84}\text{OCl}$ et $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (figure adaptée²¹).

En 2018, Song *et al.* ont étudié l'influence de la protonation sur la structure de composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ($0 < x < 0,7$) et sur leur conductivité ionique³⁵. Cependant, ils n'ont pas réussi à stabiliser un composé de structure cubique à température ambiante. Dawson *et al.* ont aussi préparé des composés de composition $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5$ et $0,75$), par chauffage à $350\text{ }^\circ\text{C}$ et refroidissement lent sans réussir à obtenir un composé de structure cubique³⁶. Les différents composés préparés par Song *et al.* et Dawson *et al.* présentent tous une structure orthorhombique, avec une concentration d'impuretés variable. **La formation d'un composé de structure cubique en substituant partiellement Li^+ par H^+ n'est pas simple, mais elle pourrait induire un accroissement de la conductivité ionique.**

Mélange d'halogénures

Une deuxième stratégie pour augmenter la conductivité ionique des matériaux de structure anti-pérovskite consiste à utiliser un mélange d'halogénures. En plus des composés oxyhalogénés Li_3OCl et Li_3OBr , Zhao et Daemen ont également préparé un halogénure mixte, de composition $\text{Li}_3\text{OBr}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$ pour lequel ils obtiennent une conductivité ionique de $1,94 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante, ce qui est pratiquement le double de la valeur obtenue pour Li_3OCl (figure 9). Zhao et Daemen sont les seuls à avoir réalisé une étude expérimentale sur des halogénures mixtes lithiés. Néanmoins, une étude similaire a été réalisée sur des composés sodiés et la même tendance est observée¹¹. Des analyses théoriques de

dynamique moléculaire, menées par Dawson *et al.*, confirment l'effet d'halogénures mixtes sur la conductivité ionique des matériaux de structure anti-pérovskite lithiés¹⁹. Parallèlement, Emly *et al.* ont montré à partir de calculs de type Monte Carlo que le désordre structural engendré par le mélange Cl-Br dans le composé $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ induit une forte variabilité en ce qui concerne la hauteur de la barrière d'énergie pour le saut des ions Li^+ , ce qui crée des chemins de diffusion préférentiels à l'origine d'une plus forte conductivité ionique¹³.

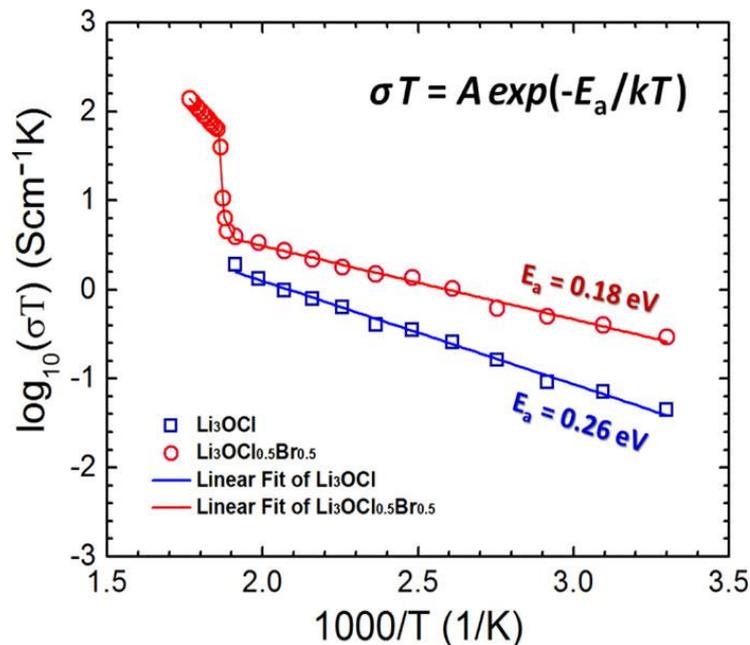


Figure 9 : Droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des composés Li_3OCl et $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ en fonction de l'inverse de la température¹⁵.

En 2019, Yin *et al.* ont étudié l'effet de la concentration en fluorure sur la conductivité ionique des composés $\text{Li}_2\text{HOBr}_{1-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Le composé Li_2HOBr et ses analogues fluorés présentent tous une structure cubique à température ambiante. Le composé $\text{Li}_2\text{HOBr}_{0,98}\text{F}_{0,02}$ présente une conductivité ionique de $1,1 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante, légèrement supérieure à celle obtenue pour le composé exempt de fluor qui vaut $0,7 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Substitution anionique des groupements OH⁻ par F⁻

Le groupe de recherche de J. B. Goodenough a démontré qu'il est possible de stabiliser la phase de structure cubique à température ambiante par la substitution partielle de groupements OH⁻ par F⁻ dont le rayon ionique (133 ppm) est très proche de celui de l'oxygène²⁰. Les composés Li₂(OH)_{1-x}F_xCl ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2$ et $0,3$) ont été synthétisés à partir des trois précurseurs suivants : LiOH, LiCl et LiF. Le composé Li₂(OH)_{0,9}F_{0,1}Cl a été obtenu pur. Il présente une bonne conductivité ionique à 25 °C de $3,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ avec une énergie d'activation de 0,52 eV.

Substitution cationique aliovalente

Une autre stratégie utilisée pour augmenter la conductivité ionique des matériaux de structure anti-pérovskite consiste à substituer un ion monovalent, le lithium, par un ion divalent ou trivalent. La substitution aliovalente induit la création de lacunes de lithium (pour assurer la compensation de charges) qui favorisent la migration des ions à travers le réseau cristallin. Braga *et al.* ont étudié l'influence de la substitution de Li⁺ par Mg²⁺ sur la conductivité ionique du composé Li₃OCl. Cette substitution aliovalente (Li_{3-0,01}Mg_{0,005}ClO) a permis d'augmenter la conductivité ionique d'un ordre de grandeur et de diminuer l'énergie d'activation de 0,9 eV à 0,6 eV¹⁶.

Substitution de l'halogénure par un superhalogénure

Finalement, plusieurs études démontrent l'intérêt de superhalogénures à base de bore, d'aluminium ou d'azote de type [BH₄]⁻, [BF₄]⁻, [AlH₄]⁻, [AlH₆]³⁻ ou [NH₂]⁻. En effet, leur conductivité ionique théorique peut atteindre $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante³⁷. Fang *et al.* ont mené une étude théorique sur des composés anti-pérovskite superhalogénés à base de lithium ou de sodium dans lesquels le superhalogénure, de structure tétraédrique, se trouve au centre de la maille cubique (figure 10). Ces matériaux présentent un facteur de tolérance de Goldschmidt compris entre 0,8 et 0,96 ce qui indique que leur synthèse pourrait être possible.

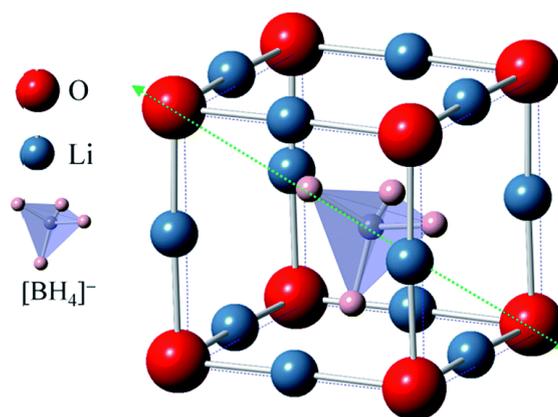


Figure 10 : Structure anti-pérovskite cubique du composé Li_3OBH_4 ³⁸.

Fang *et al.* ont étudié les propriétés électriques du composé Li_3OBH_4 et du composé mixte $\text{Li}_3\text{O}(\text{BH}_4)_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$ par des calculs théoriques de dynamique moléculaire ab initio (AIMD). Ils prédisent une conductivité ionique de $0,1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le composé Li_3OBH_4 et une conductivité ionique optimisée de $0,21 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ pour le composé $\text{Li}_3\text{O}(\text{BH}_4)_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$ avec une énergie d'activation de 0,3 eV pour les deux composés³⁸. Fang et Jena ont également étudié des composés à base de sulfures comme Li_3SBF_4 pour lequel ils prédisent une conductivité ionique plus élevée de $0,14 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et une énergie d'activation de 0,21 eV³⁹. À ce jour, le seul composé superhalogéné de structure anti-pérovskite préparé expérimentalement est Na_3OBH_4 . Il présente une structure cubique et une conductivité ionique de $4,4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante⁴⁰.

2.2.3.5 Synthèse des données de conductivité ionique

Au cours des 20 dernières années, de nombreuses études ont porté sur les matériaux de structure anti-pérovskite pour une utilisation comme électrolyte solide dans des batteries tout-solide. L'ensemble des résultats de conductivité ionique et d'énergie d'activation obtenus pour les composés hydroxyhalogénés et oxyhalogénés sont présentés sur la figure 11. Une forte hétérogénéité est observée avec des valeurs de conductivité ionique variant entre $2,5 \times 10^{-11} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $2,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

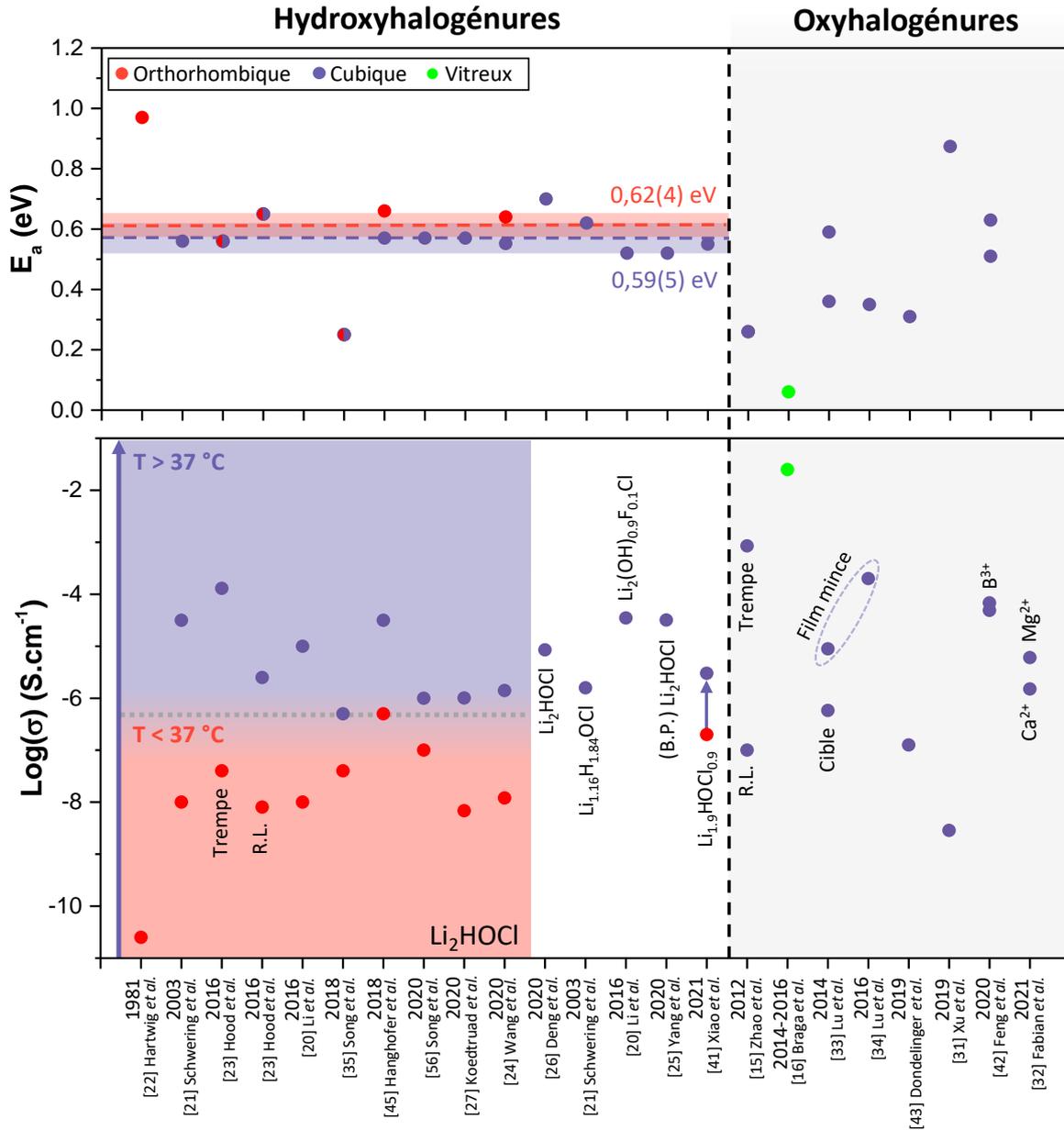


Figure 11 : Conductivité ionique et énergie d'activation des différents composés de structure anti-pérovskite lithiés à base de chlorure reportées dans la littérature (R.L. = Refroidissement Lent, B.P. = Broyage Planétaire).

Influence de la structure des composés hydroxyhalogénés

Le composé hydroxyhalogéné le plus étudié est Li₂HOCl. Il présente une structure orthorhombique à température ambiante et adopte une structure cubique au-delà de 37 °C. Cette transition de phase s'accompagne d'une forte augmentation de la conductivité ionique. Pour le composé de structure orthorhombique, la conductivité ionique à température ambiante varie entre $2,5 \times 10^{-11} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $2 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ tandis qu'elle varie entre $5 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $1,3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le composé de structure cubique à une température avoisinant 40-50 °C.

L'énergie d'activation obtenue pour les composés hydroxyhalogénés est plutôt stable et varie entre 0,56 et 0,66 eV pour les composés de structure orthorhombique et entre 0,52 et 0,7 eV pour les composés de structure cubique (excluant [Song *et al.* 2018]³⁵ et [Hartwig *et al.* 1981]²²). Quelques auteurs mentionnent la formation d'un composé de structure cubique à température ambiante. Cependant, ces derniers effectuent la trempe à l'air, ce qui favorise l'hydratation du matériau et la stabilisation de la phase cubique.

Il a également été démontré qu'il est possible de stabiliser un composé de structure cubique à température ambiante en faisant varier légèrement la composition chimique par substitution anionique ($\text{Li}_2(\text{OH})_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{Cl}$) ou cationique ($\text{Li}_{1,16}\text{H}_{1,84}\text{OCl}$ et $\text{Li}_{3-0,01}\text{Mg}_{0,005}\text{ClO}$). La stabilisation de la phase de structure cubique permet d'augmenter la conductivité ionique de ces matériaux comparativement au composé Li_2HOCl de structure orthorhombique. La conductivité ionique des matériaux hydroxyhalogénés de structure cubique à température ambiante varie entre $1,6 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $3,5 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Influence du mode de refroidissement et du mode de préparation de la pastille

Différentes méthodes ont été utilisées pour préparer des composés hydroxyhalogénés ou oxyhalogénés : synthèse par fusion, par réaction à l'état solide, par haute pression et haute température, par voie hydrothermale et par ablation laser pulsé. La conductivité ionique de ces matériaux varie fortement en fonction de la méthode de synthèse utilisée, et en particulier du mode de refroidissement. Dans le cas d'une synthèse par fusion, les matériaux présentent une meilleure conductivité ionique lorsqu'une trempe est effectuée. Cette tendance est confirmée par l'utilisation de l'ablation laser pulsé pour le composé Li_3OCl qui permet d'obtenir une forte conductivité ionique de $2,0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante avec une faible énergie d'activation de 0,35 eV. En fonction des conditions de préparation des pastilles (pression appliquée, recuit, utilisation du liquide fondu), les mesures d'impédance peuvent également varier.

Controverses concernant la synthèse des composés Li_3OCl

La disparité des valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation des composés Li_3OCl suscite plusieurs questionnements quant à la véracité de certains résultats publiés dans la littérature. La conductivité ionique varie fortement, avec des valeurs comprises entre $2,9 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $2,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De même, les valeurs d'énergie d'activation sont très disparates et varient entre 0,06 eV et 0,87 eV.

De manière générale, il semble que de nombreux composés oxyhalogénés présentés dans la littérature sont en fait hydratés même si aucune analyse structurale ou chimique n'indique la présence de protons. Par expérience, il est très clair que ces composés sont extrêmement hygroscopiques et il faut prendre de nombreuses précautions pour éviter la présence d'eau. Plusieurs études ont montré que la réactivité entre Li_2O et LiCl est très limitée même à des températures allant jusqu'à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, pour synthétiser Li_3OCl et faciliter la réactivité entre les précurseurs, LiCl et LiOH peuvent être utilisés¹⁵. Par conséquent, il n'est pas surprenant que des protons soient présents à la fin de la synthèse. De nombreuses analyses par DRX montrent la présence de pics additionnels caractéristiques de LiCl , Li_2CO_3 , Li_2O et LiOH ,⁴³ ou $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$,²⁸ ou encore Li_2CO_3 , $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_4(\text{OH})_3\text{Cl}$,³² ce qui suggère que le composé Li_3OCl est probablement hydraté.

Dans le but d'éliminer entièrement les protons, *Li et al.* ont utilisé une méthode de synthèse à l'aide d'un agent réducteur (LiH ou lithium métal) pour rompre les liaisons O-H. À partir des précurseurs Li métal, LiOH et LiCl , ils obtiennent un composé de structure cubique, mais ils observent la présence d'une bande de vibration O-H par spectroscopie infrarouge. Ils réalisent une nouvelle synthèse, similaire à la première, mais pour laquelle ils ajoutent un morceau de lithium métal dans le creuset, à côté du mélange de précurseurs, dans le but de capter les protons restants. Pour cette synthèse, ils n'observent aucune bande O-H par spectroscopie infrarouge, mais ne discutent pas de la structure du composé obtenu. La synthèse préparée à partir de l'agent réducteur LiH permet aussi d'obtenir un composé de structure cubique, mais l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge n'est pas présentée et la présence ou l'absence de proton ne peut pas être confirmée.

Parmi tous les travaux menés dans la littérature sur les composés lithiés de structure anti-pérovskite, deux résultats sont particulièrement surprenants. En particulier, on peut s'interroger sur la conductivité ionique très élevée obtenue pour les composés « vitreux » synthétisés par Braga *et al.* par voie hydrothermale, qui atteint une valeur remarquable de $25\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, équivalente à celle des électrolytes liquides⁴⁴, avec une énergie d'activation de $0,06\text{ eV}$ extrêmement faible pour un conducteur ionique. Hanghofer *et al.* ont reproduit la synthèse hydrothermale utilisée par Braga *et al.*⁴⁵ A l'issue de la synthèse, ils ont ajouté une étape de séchage de la poudre à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures sous vide. Leur matériau analysé par diffraction des neutrons est hydraté et contient, en pourcentage molaire, 26 % de $\text{Li}_4(\text{OH})_3\text{Cl}$, 7 % de LiCl et 67 % d'une phase cubique de composition chimique $\text{Li}_{1,84}\text{H}_{1,16}\text{OCl}$. Pour ce matériau, ils obtiennent une conductivité ionique d'environ $5 \times 10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température

ambiante et une énergie d'action de 0,66 eV. Ils ont ensuite étudié l'évolution de la composition et de la structure par DRX lorsque le matériau est mis à l'air afin de reproduire le protocole utilisé par Braga *et al.* Des diffractogrammes sont enregistrés toutes les 30 minutes (figure 12a). Dès la deuxième analyse, une forte dégradation est observée. Un graphique des différentes phases formées est également présenté (figure 12b). Il est à noter que les proportions données ne représentent pas la composition réelle puisque les composés $\text{LiCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont observés seulement sous la forme d'un signal large dont l'intensité augmente avec le temps d'analyse (figure 12c). Ce signal ressemble fortement à un signal typique d'un matériau vitreux observé pour des valeurs de x comprises entre 4 et 7. La conductivité ionique de ces hydrates se situe aux alentours de 10 à 190 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.^{46,47} Des valeurs d'énergie d'activation très faibles ont été reportées, en particulier pour $\text{LiCl}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, comprises entre 0,08 et 0,14 eV.⁴⁸ Par conséquent, Hanghofer *et al.* suggèrent que le « composé vitreux Li_3OCl » étudié par Braga *et al.* serait probablement un composé de type $\text{LiCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$.

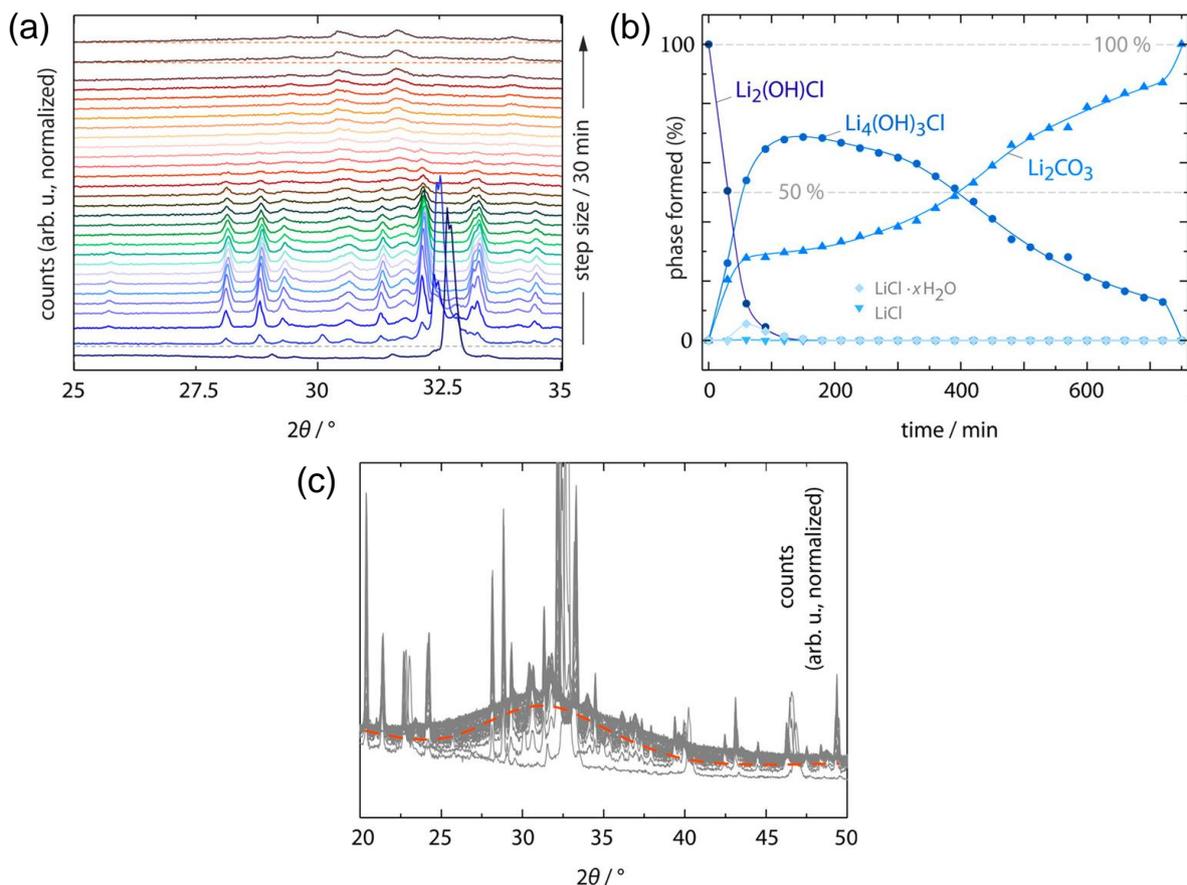


Figure 12 : (a) Diffractogrammes du matériau $\text{Li}_{1,84}\text{H}_{1,16}\text{OCl}$ enregistrés toutes les 30 minutes à l'air et (b) composition chimique correspondante en fonction du temps d'analyse. (c) Superposition des diffractogrammes pour illustrer l'évolution de la ligne de base, associée à la formation des composés $\text{LiCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Finalement, la conductivité ionique très élevée obtenue par Zhao et Daemen pour les composés de type Li_3OCl n'est appuyée par aucune évidence expérimentale et leurs résultats étonnants n'ont pas pu être reproduits par d'autres auteurs.

2.2.3.6 Stabilité (électro)chimique des matériaux d'électrode

Certaines études suggèrent que les matériaux de structure anti-pérovskite ne sont pas thermodynamiquement stables vis-à-vis du lithium métal et mèneraient plutôt à la formation de Li_2O et LiX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br)^{13,14}. Hood *et al.* ont analysé la stabilité électrochimique du composé Li_2HOCl dans une cellule symétrique $\text{Li}/\text{Li}_2\text{HOCl}/\text{Li}$ cyclée à 195 °C pendant 160 cycles²³. Ils observent la formation d'une interphase uniforme, formée de LiCl et Li_2O , dont l'épaisseur (50 μm) n'évolue plus au-delà du 40^e cycle. Lors du cyclage, du H_2 gazeux est également formé. L'étude par SIE menée par Deng *et al.* sur le composé Li_2HOCl à différentes températures (303 K < T < 395 K) montre qu'il n'y a pas d'évolution marquée de la couche d'interphase sur cette gamme de température²⁶. Une étude théorique menée par Emly *et al.* montre que le composé Li_3OCl seraient potentiellement stable jusqu'à 2,55 V (vs. Li/Li^+)¹³. Au-delà de ce potentiel, le matériau est susceptible de se décomposer en LiCl et Li_2O . Une étude menée par Richards *et al.* présente un résultat similaire avec un potentiel de décomposition jusqu'à 3 V (vs. Li/Li^+) menant à la formation d'une interphase constituée de LiCl et LiClO_3 .⁴⁹ Finalement, les composés de structure anti-pérovskite lithiés pourraient potentiellement être utilisés dans des batteries tout-solide utilisant une électrode de lithium métal à la négative et une électrode positive fonctionnant à bas potentiel.

2.3 Elaboration des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ et analyse structurale par DRX

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse de matériaux de structure anti-pérovskite de composition chimique $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ a été réalisée selon deux voies de synthèse : par réaction à l'état solide ou par fusion et refroidissement (lent ou rapide). Les protocoles de synthèse détaillés ainsi que l'étude de la morphologie (par MEB) et de la structure des différents matériaux (par DRX) sont présentés dans cette section.

2.3.1 Analyse du diagramme de phase binaire LiCl-LiOH

Avant de présenter les protocoles de synthèse, il est important d'analyser le diagramme de phase binaire du système LiCl-LiOH . Ce diagramme a été étudié en 1958 par Reshetnivok et Unzhakov et une adaptation est présentée sur la figure 13.

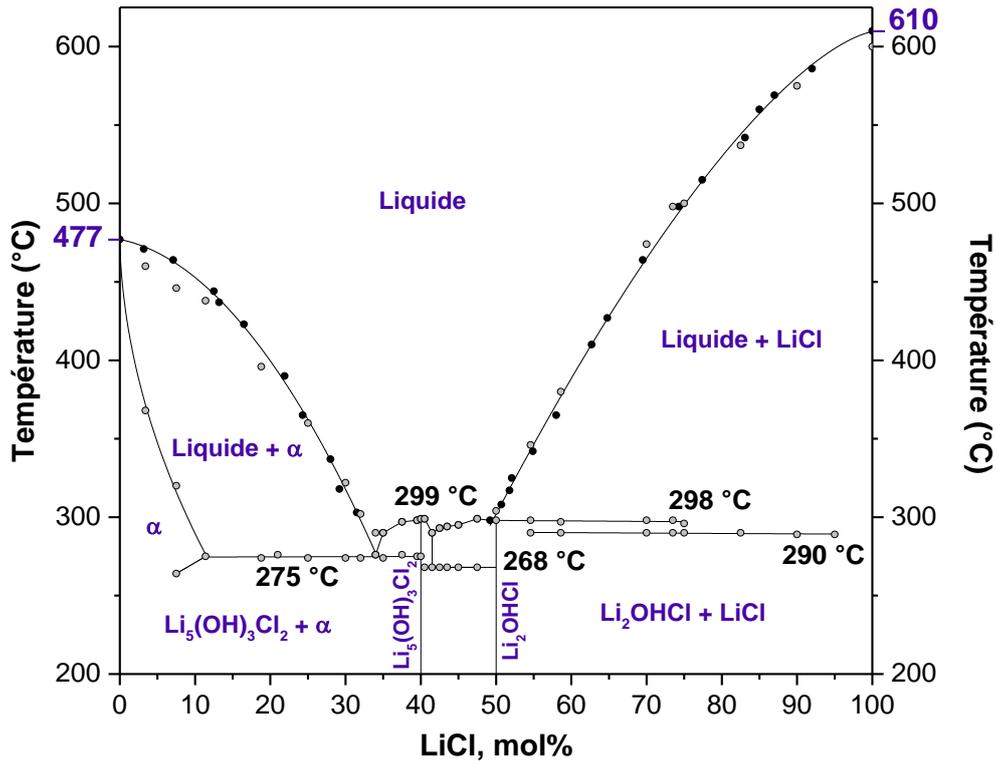


Figure 13 : Diagramme de phase binaire LiOH-LiCl adapté des résultats de Reshetnikov et Unzhakov (1958)⁵⁰.

La température de fusion de LiCl est $T_f = 610 \text{ °C}$ et celle de LiOH est $T_f = 477 \text{ °C}$. Selon Reshetnikov et Unzhakov, le mélange équimolaire LiOH-LiCl forme un composé monophasé qui présente un point de fusion non-congruente à 297 °C . Il s'agit du Li_2HOCl . Lorsque la proportion de LiCl dépasse 50% molaire, on obtient systématiquement un mélange constitué de Li_2HOCl et LiCl. Pour un taux de 40 % molaire en LiCl, les auteurs suggèrent la formation d'un composé $5\text{LiOH}\cdot 2\text{LiCl}$ qui, selon certains auteurs,^{22,23} serait associé à un composé $\text{Li}_5(\text{OH})_3\text{Cl}_2$, mais pour lequel aucune analyse structurale n'a été menée. Pour une proportion en LiCl inférieure à 40% molaire, on forme toujours le composé « $5\text{LiOH}\cdot 2\text{LiCl}$ », mélangé à une solution solide appelée phase α , dont la proportion augmente lorsque la quantité de LiOH augmente. Néanmoins, aucune étude structurale ne permet d'identifier cette phase. Reshetnikov et Unzhakov suggèrent également la possibilité de former un troisième composé thermodynamiquement stable, nommé $\text{LiOH}\cdot 2\text{LiCl}$, pouvant être associé à la phase $\text{Li}_3(\text{OH})\text{Cl}_2$, dont l'existence a aussi été suggérée par Zhang *et al.* (groupe d'espace $P2_1/m$)¹⁷. Un nouvel hydroxyhalogénure de lithium, formé à partir d'un mélange LiCl-3LiOH, a été étudié par Barlage et Jacobs en 1994, de composition chimique $\text{Li}_4(\text{OH})_3\text{Cl}$ ⁵¹. La formation de ce composé est appuyée par l'analyse de diffraction de neutrons menée par Hanghofer *et al.*, pour

laquelle ils déterminent une symétrie monoclinique de groupe d'espace $P121/m1$.⁴⁵ Ces derniers suggèrent également qu'aucun composé thermodynamiquement stable de composition $\text{Li}_5(\text{OH})_3\text{Cl}_2$ ne peut être formé.

2.3.2 Protocole de synthèse et conditions d'analyse

Les composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ sont des matériaux très hygroscopiques et de nombreuses précautions doivent être prises lors de la synthèse et des caractérisations pour éviter toute dégradation. Les précurseurs et les matériaux synthétisés sont conservés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le mélange des précurseurs est effectué en boîte à gants de même que la préparation des échantillons en vue d'une analyse particulière. Tout le matériel utilisé pour les synthèses est séché à l'étuve avant d'être rentré en boîte à gants et des dispositifs étanches sont systématiquement utilisés pour tout transfert afin que les matériaux ne soient pas en contact avec l'air.

Les matériaux de structure anti-pérovskite sont préparés à partir d'un mélange des précurseurs suivants : LiCl (Alfa Aesar, >99%), LiOH (Sigma Aldrich, >98%) et Li_2O (Alfa Aesar, 99,5%), dans des proportions qui dépendent de la composition chimique souhaitée. Les précurseurs sont préalablement séchés sous vide dans un four Büchi à 100 °C et analysés par diffraction des rayons X avant toute synthèse. Pour les deux voies de synthèse utilisées, les précurseurs sont mélangés par broyage planétaire dans une jarre en zircone de 45 ml avec des billes en zircone de 10 mm de diamètre à 350 rpm pendant 1 h. Le broyage planétaire est répété entre chaque traitement thermique. Du ruban adhésif électrique est utilisé pour étanchéifier la jarre avant sa sortie de la boîte à gants.

Pour les synthèses réalisées par réaction à l'état solide, à l'issue du broyage, des pastilles sont préparées en utilisant 500 mg de poudre, par pressage uniaxial avec une pression de 100 MPa dans un moule de 10 mm de diamètre. Les pastilles sont ensuite disposées dans une nacelle en or, insérée dans un tube en quartz fermé à l'aide d'un bouchon en acier inoxydable et d'un collier de serrage. L'utilisation d'un joint torique en Viton® assure l'étanchéité du tube. La synthèse est réalisée dans un four tubulaire à 250 °C pendant 12 heures avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une vitesse de refroidissement de 5 °C/min. Selon la composition désirée, 2 à 5 traitements thermiques sont nécessaires pour favoriser la réaction (le temps total est indiqué sur les diffractogrammes, figure 14).

Pour les synthèses réalisées par fusion, une fois la poudre broyée, une quantité d'environ 500 mg de poudre est pressée sous forme de pastille de 8 mm de diamètre par pressage uniaxial à 100 MPa. La pastille est disposée dans un creuset cylindrique en or, fermé avec un couvercle en or et inséré dans un tube en quartz fermé à l'aide d'une bride étanche. Après avoir fait le vide dans le tube, de l'hélium est introduit avec une pression de 500 mbar puis ce dernier est scellé à la flamme. La synthèse est réalisée dans un four tubulaire vertical à une température entre 350 et 400 °C pendant 2 à 5 heures avec une rampe de chauffe de 5 °C/min. Le composé est ensuite refroidi rapidement par une trempe dans un bain d'eau froide, à environ 5 °C ou lentement avec une rampe de refroidissement de 2 °C/min.

La structure des matériaux sous forme de poudre a été analysée par diffraction des rayons X dans des capillaires en verre de 0,3 mm de diamètre afin de protéger les échantillons de l'atmosphère. Avant l'analyse, les poudres sont broyées et les capillaires sont remplis et scellés en boîte à gants à l'aide d'une pâte à modeler. Un diffractomètre PANalytical X'Pert³ Powder équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,541 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,544 \text{ \AA}$) et un détecteur X'Celerator a été utilisé. Les diffractogrammes sont enregistrés sur une gamme de 2θ comprise entre 15 et 80°.

à l'aide d'un microscope Jeol JSM-6700F. Les échantillons sont recouverts d'une couche d'or pour éviter les effets de charge. Les échantillons ont été transférés de la boîte à gants vers le microscope à l'aide d'une canne cryogénique, dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques en caoutchouc.

2.3.3 Synthèse des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ par réaction à l'état solide

Des premières synthèses ont été réalisées par réaction à l'état solide afin de préparer des matériaux de composition $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ($x = 0,6 ; 0,8 ; 0,9$ et $0,95$) dans le but de former le matériau de structure orthorhombique Li_2HOCl ($x = 1$) et un composé de structure cubique. Le diffractogramme pour le mélange équimolaire LiOH-LiCl présente des pics triplets caractérisés par des paramètres de mailles différents selon les axes a , b et c , typique d'une structure orthorhombique. Pour toutes les autres compositions étudiées, on voit apparaître des pics de diffraction singulets caractérisant une phase de structure cubique avec des paramètres de maille identiques selon les axes a , b et c . Selon la valeur de x , une proportion d'impuretés plus ou moins importante est observée (assignées à partir de la base de données ICDD). Lorsque $x = 0,95$, on observe majoritairement l'impureté LiCl , mais également des impuretés de $\text{Li}_4(\text{OH})_3\text{Cl}$ et Li_2O . Pour $x = 0,8$ et $x = 0,6$, on observe également des impuretés de LiCl et

Li_2O . Lorsque $x = 1$, on observe seulement une impureté de LiCl en très faible proportion. En revanche, pour $x = 0,9$, un composé de structure cubique quasiment pur peut être obtenu à température ambiante ($\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$).

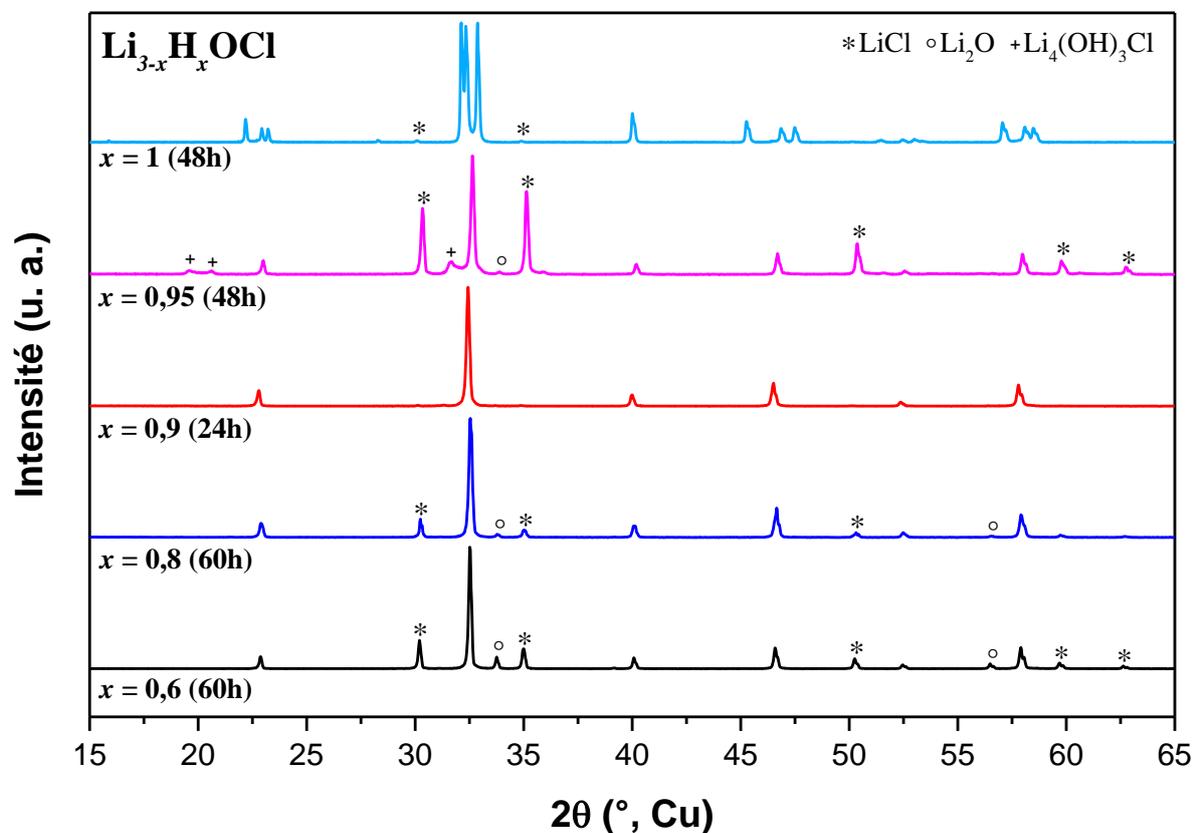


Figure 14 : Diffractogrammes des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ($x = 0,6 ; 0,8 ; 0,9 ; 0,95$ et 1) obtenus par réaction à l'état solide à $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Le groupe d'espace et les paramètres de maille des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ont été déterminés par un affinement Le Bail réalisé à partir du programme WinPLOTTR de la suite FullProf (figures 15 et 16). Pour le composé Li_2HOCl , un composé de structure orthorhombique est bien formé, de groupe d'espace $Pmmm$ et de paramètres de maille $a = 7,75\text{ \AA}$, $b = 8,00\text{ \AA}$ et $c = 3,83\text{ \AA}$. On observe aussi des pics de très faible intensité caractéristiques de LiCl .

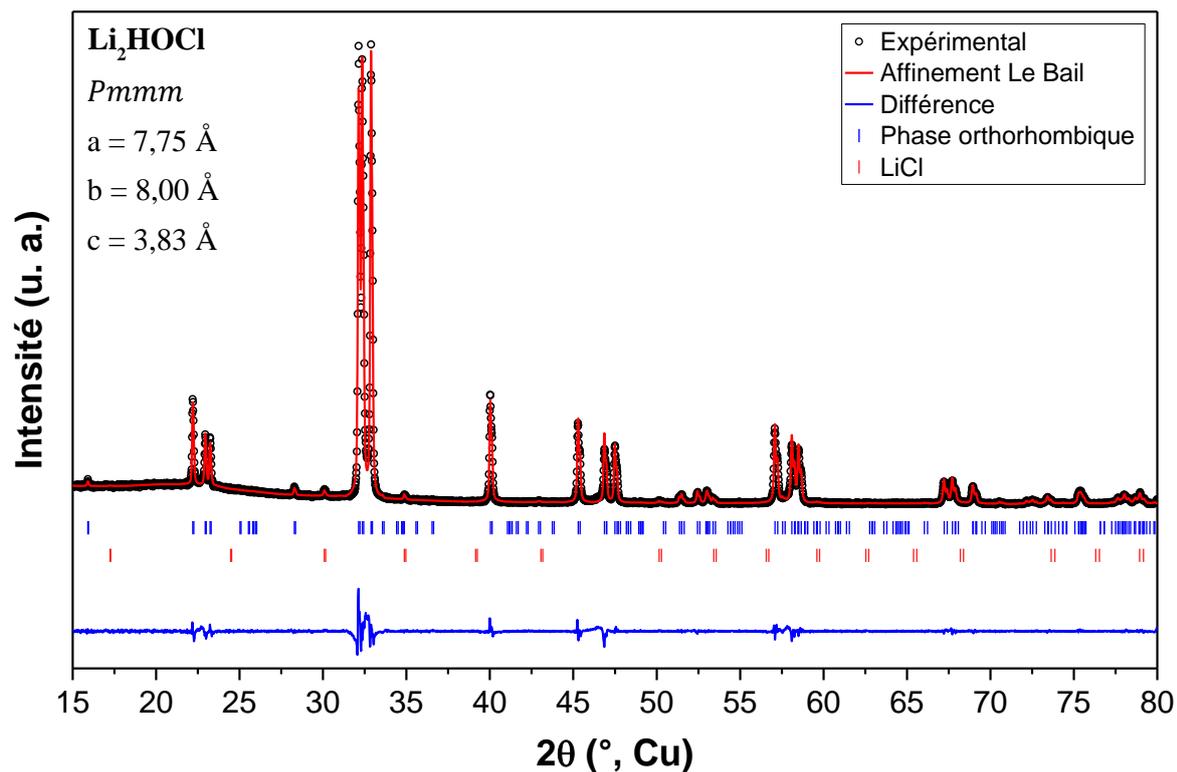


Figure 15 : Affinement Le Bail du diffractogramme X du composé Li_2HOCl de groupe d'espace $Pmmm$.

Pour la composition $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, un composé de structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et de paramètre de maille $a = 3,90 \text{ \AA}$ est formé. On observe également des pics de très faible intensité caractéristiques de LiCl et Li_2O .

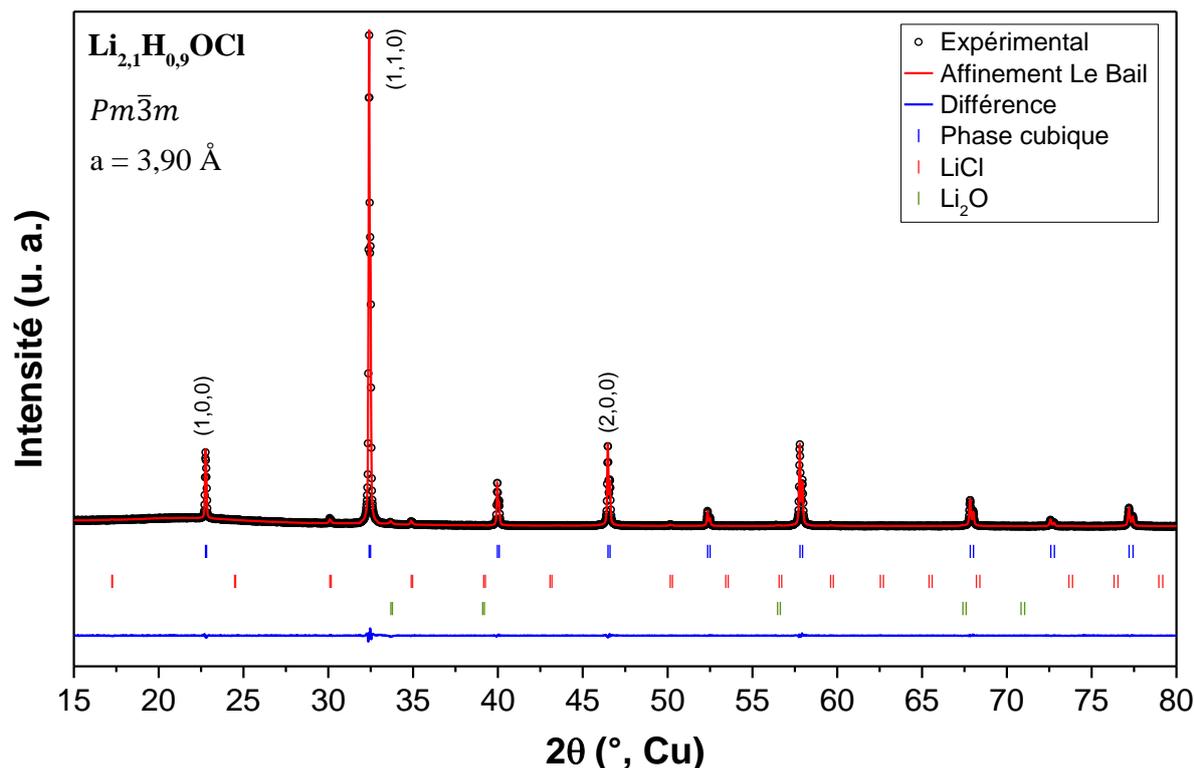


Figure 16 : Affinement Le Bail du diffractogramme X du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

2.3.4 Synthèse des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ par fusion

Afin d'optimiser la synthèse et d'en réduire la durée, des synthèses par fusion ont été réalisées. Les diffractogrammes du composé Li_2HOCl préparé par fusion sont présentés sur la figure 17. Pour la première synthèse, une température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ est maintenue pendant 5 heures puis l'échantillon est refroidi lentement, à une vitesse de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Les pics du composé Li_2HOCl de structure orthorhombique sont observés, mais le composé n'est pas obtenu pur. En effet, des pics de LiCl relativement intenses sont présents de même que quelques rares pics caractéristiques d'une phase cubique. Le refroidissement lent mène à la formation du composé Li_2HOCl , mais favorise également la formation de LiCl et LiOH . La trempe permet également de stabiliser le composé de structure orthorhombique. Si le traitement thermique a lieu à $350 \text{ }^\circ\text{C}$, les pics caractéristiques de la phase cubique ne sont plus présents, mais il subsiste des pics de LiCl qui sont moins intenses. Après un traitement thermique à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ces pics sont très peu intenses. Ainsi, il est possible d'obtenir le composé Li_2HOCl quasi-pur beaucoup plus rapidement que la première voie de synthèse par réaction à l'état solide à $250 \text{ }^\circ\text{C}$. **La méthode de synthèse par fusion-trempe a été retenue pour préparer le composé Li_2HOCl .**

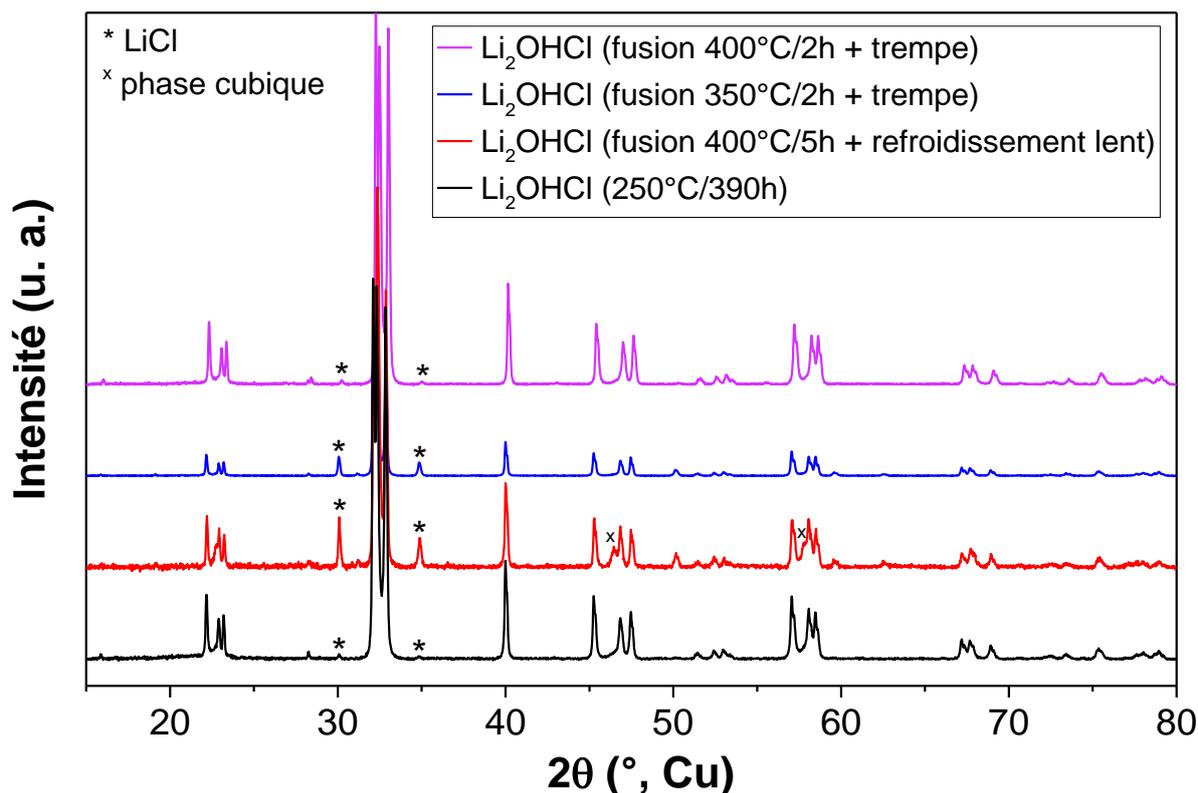


Figure 17 : Diffractogrammes du composé Li_2HOCl obtenu par différentes synthèses par fusion. Comparaison avec le diffractogramme obtenu par réaction à l'état solide à 250 °C.

Finally, a synthesis method by fusion has also been implemented to prepare the compound $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ whose XRD patterns are presented in Figure 18. The mixture of precursors was heated at 350 or 400 °C for 2 hours, then the molten liquid was rapidly cooled in an ice-water bath. For both synthesis temperatures, an orthorhombic structure compound is obtained, identical to Li_2HOCl , but the presence of a LiCl impurity is also observed, with a lower proportion for the synthesis at 400 °C than at 350 °C. To stabilize the cubic phase, the sample prepared at 400 °C is annealed for 16 hours at 250 °C. One clearly observes the presence of cubic phase peaks, but characteristic peaks of the orthorhombic phase and impurities LiCl and Li_2O still persist. The fusion-quench synthesis method does not allow stabilizing the cubic phase for the compound $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, unlike the solid-state reaction method. Thus, it is the compound synthesized by solid-state reaction that has been the subject of deeper physico-chemical characterizations.

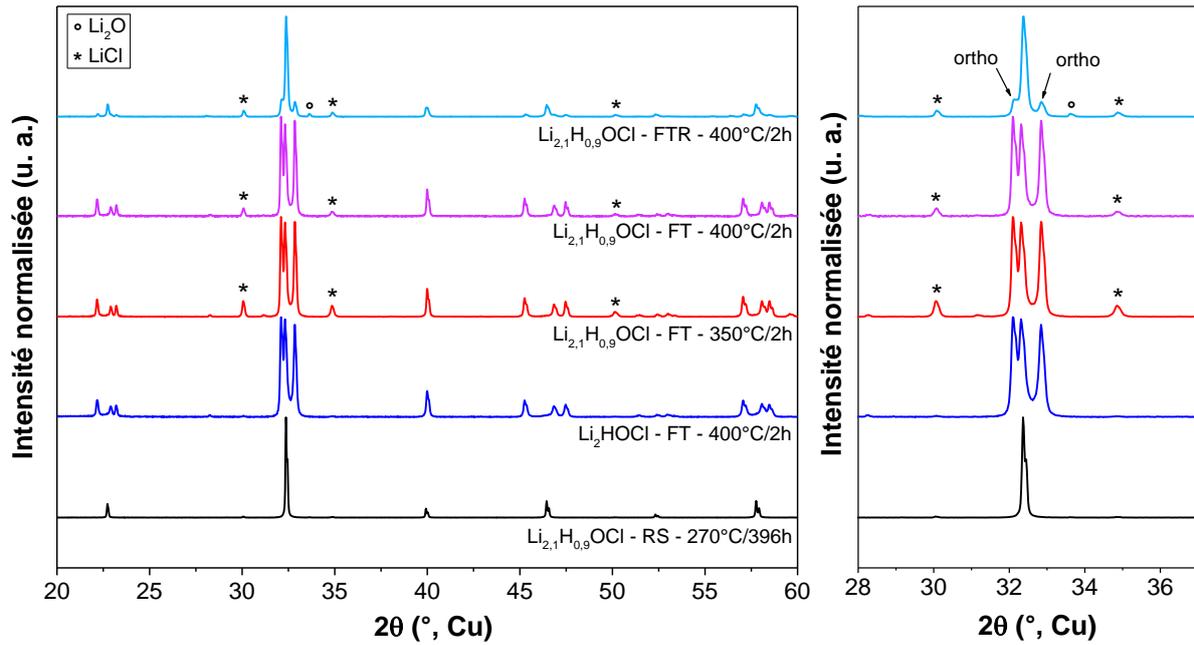


Figure 18 : Diffractogrammes du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ obtenu par réaction à l'état solide (RS) et par fusion-trempe (FT) et suivi d'un recuit (FTR). Comparaison avec le composé Li_2HOCl obtenu par fusion-trempe.

2.3.5 Etude de la morphologie des matériaux par microscopie électronique à balayage

La morphologie des matériaux préparés par fusion ou par réaction à l'état solide, a été analysée par microscopie électronique à balayage. Les images MEB du composé Li_2HOCl sont présentés sur la figure 19. Le matériau préparé par réaction à l'état solide ne semble pas présenter de forme bien définie et est très dense. A fort grossissement, quelques microporosités et des stries parallèles sont visibles, particulièrement le long de la fracture (figure 19a et b). Lorsqu'on agrandit l'image, on observe des fractures nettes dans une direction avec un empilement de plans le long de la fracture. Le matériau préparé par fusion semble également dense, des aiguilles d'environ $10\ \mu\text{m}$ de long sont réparties sur la surface.

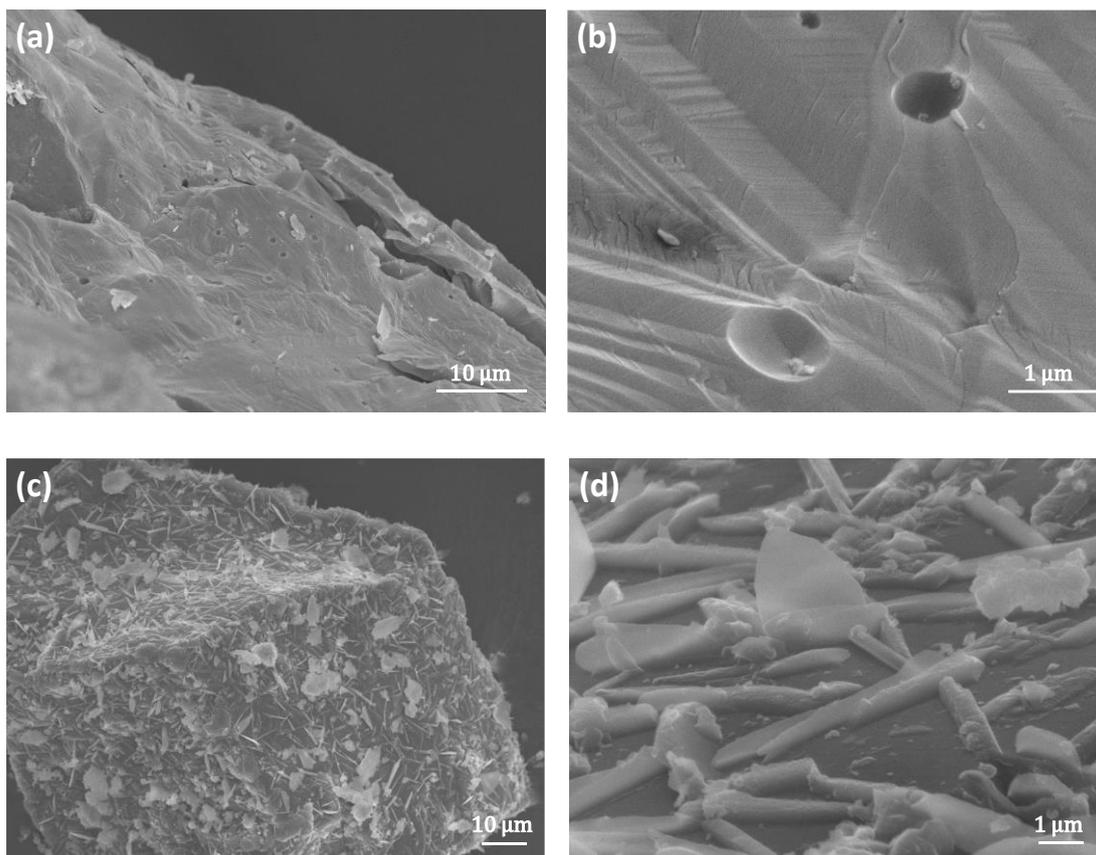


Figure 19 : Images MEB d'une poudre de Li_2HOCl broyée manuellement pendant 1 minute dans un mortier en agate (a) et (b) après la synthèse à $250\text{ °C} / 96\text{ h}$ et (c) et (d) après la synthèse par fusion-trempe à 400 °C .

L'échantillon $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ a aussi été analysé par microscopie électronique à balayage sous forme de poudre (figure 20). Le matériau obtenu après la synthèse par réaction à l'état solide présente une surface hétérogène avec des aiguilles de quelques micromètres de longueur, réparties aléatoirement (comme pour Li_2HOCl préparé par fusion-trempe).

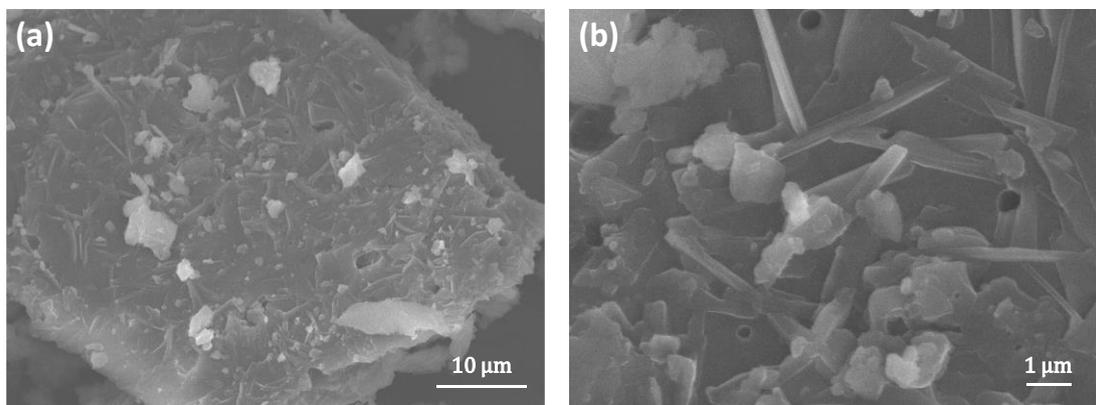


Figure 20 : Image MEB du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ après la synthèse à $250\text{ °C} / 96\text{ heures}$ après un broyage manuel dans un mortier en agate.

2.4 Évolution structurale des matériaux avec la température

2.4.1 Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les composés Li_2HOCl (préparé par fusion-trempe) et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ (préparés par réaction à l'état solide) ont été analysés par calorimétrie différentielle (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) à balayage à l'aide de l'appareil de mesure DSC Q100 de TA Instruments. Les mesures sont réalisées à des températures entre -100 et 60 °C avec une rampe de 2 °C/min. La chambre est refroidie avec de l'azote liquide pour les mesures à basse température. Les échantillons sont préparés en boîte à gants dans un creuset haute pression à filetage en acier plaqué or et une rondelle de sécurité en or est utilisée pour assurer l'étanchéité. La masse d'échantillons utilisée pour les mesures est d'environ 28 mg. Les analyses DSC des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ sont présentées respectivement sur les figures 21 et 22. Pour le composé Li_2HOCl , on observe deux événements thermiques réversibles entre 20 et 45 °C. Le pic endothermique à environ 39 °C correspond à la transition de phase orthorhombique/cubique. L'événement thermique qui se produit vers 28 °C pourrait être attribuable à une autre transition de phase, mais la phase formée est probablement métastable et n'a pas pu être mise en évidence.

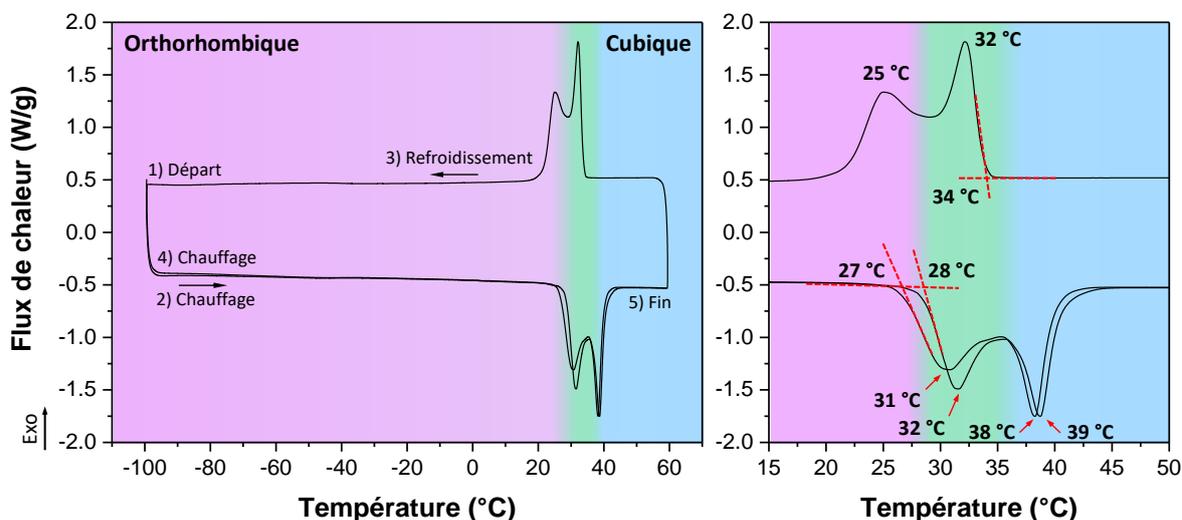


Figure 21 : Courbes de DSC pour le composé Li_2HOCl enregistrées sur un domaine de température compris entre -100 et 60 °C.

Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, on n'observe pas de transition de phase entre -50 et 60 °C ce qui indique que la phase cubique est stable dans cette gamme de température. Cependant, un événement thermique endothermique est observé aux alentours de -50 °C qui pourrait correspondre à une transition de phase.

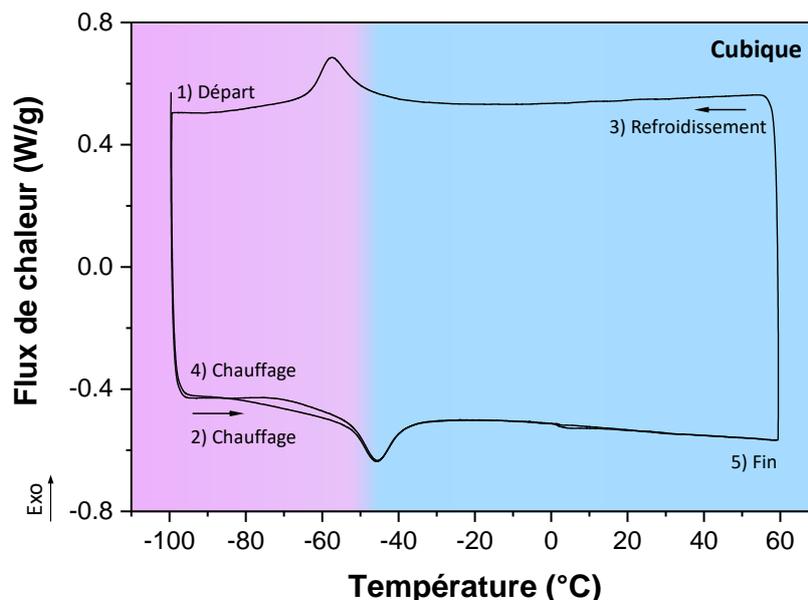


Figure 22 : Courbe de DSC pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ enregistrée sur un domaine de température compris entre -100 et 60 °C.

2.4.2 Analyse structurale par diffraction X synchrotron

Une analyse par diffraction des rayons X à rayonnement synchrotron a été menée dans le but de confirmer la transition de phase observée pour le composé Li_2HOCl par DSC. Les matériaux sont analysés sous forme de poudre dans des capillaires en quartz de 0,5 mm de diamètre, scellés avec une résine époxy en boîte à gants. Les analyses ont été réalisées sur la ligne BL04-MSPD au Synchrotron ALBA (Cerdanyola del Vallès, Espagne), en collaboration avec François Fauth. Les diffractogrammes sont enregistrés entre 1 et 50 °C selon une rampe de chauffe de 1 °C/min et entre 50 et -40 °C selon une rampe de refroidissement de 1 °C/min. Les données sont enregistrées à l'aide d'un détecteur Mythen de haute résolution, sur un domaine de 2θ compris entre 15° et 50°, avec une longueur d'onde de $\lambda = 0,95357$ Å. Un diagramme de couleur d'intensité normalisée des diffractogrammes X synchrotron du composé Li_2HOCl , enregistrés en chauffant et en refroidissant, est présenté sur la figure 23. Les pics triplets typiques d'une symétrie orthorhombique sont observés jusqu'à 30 °C et les pics singulets de la phase de structure cubique apparaissent à partir de 18 °C. La symétrie cubique est observée en chauffant jusqu'à 50 °C. Lors du refroidissement, la phase orthorhombique réapparaît à partir de 18 °C, mais des pics résiduels de la phase cubique de faible intensité sont toujours observés jusqu'à -40 °C. La transition de phase apparaît partiellement réversible. Le déplacement en angle des pics est induit par la dilatation thermique. On observe également un écart de température entre la formation d'une des phases et l'extinction de l'autre. Cela serait

dû à un gradient de température dans le capillaire. Un écart de la température de transition de phase de ± 20 °C est observé par rapport aux résultats de DSC et correspond à l'incertitude sur la température qui serait principalement associé à un gradient de température dans le capillaire.

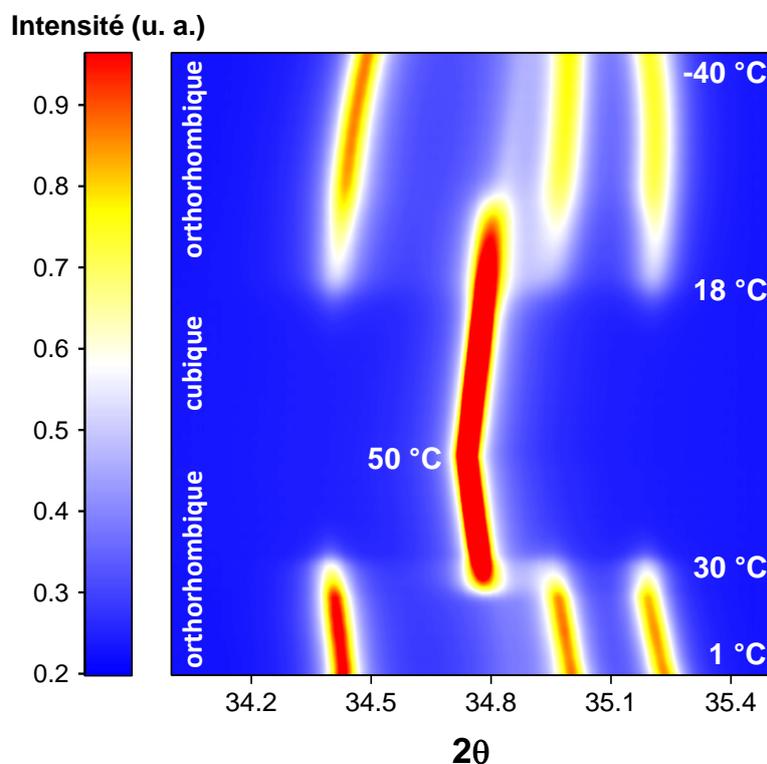


Figure 23 : Diagramme de couleur d'intensité normalisée des diffractogrammes X synchrotron du composé Li_2HOCl enregistré en chauffant et en refroidissant.

2.5 Etude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse qui permet de caractériser les phénomènes électriques observés dans un matériau. Cette technique, essentielle à l'analyse de matériaux conducteurs ioniques, permet en particulier de déterminer la conductivité ionique à différentes températures et l'énergie d'activation associée ainsi que la capacitance et la constante diélectrique d'un matériau.

2.5.1 Préparation des pastilles et analyse de la morphologie par MEB

Des pastilles de 10 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur ont été préparées par pressage uniaxial à 100 MPa à partir de 100-150 mg de poudre de Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. Les pastilles ont été traitées thermiquement à 250 °C pendant 96 h et recouvertes sur les deux faces

circulaires d'une fine couche d'or (métalliseur en boîte à gants). Lors du pressage uniaxial, si une pression supérieure à 100 MPa est appliquée, la pastille se clive presque systématiquement. Les pastilles obtenues sont extrêmement fragiles et il est très difficile d'en préparer une qui conserve son intégrité. Par ailleurs, la poudre a tendance à coller aux parois du moule ce qui rend difficile le démoulage. Néanmoins, quelques pastilles, ayant une compacité d'environ 80%, ont pu être obtenues pour les deux composés. La manipulation de la pastille, même une fois frittée, est très délicate puisqu'elle demeure très fragile. Ainsi, avant d'obtenir une pastille frittée recouverte d'or et intacte, de nombreuses tentatives ont été réalisées. Des analyses par SIE ont également été réalisées sur des pastilles non frittées, préparées en appliquant une pression de 500 MPa, à l'aide d'une cellule qui joue le double rôle de pastilleuse et de cellule d'impédance. Néanmoins, les valeurs de conductivité ionique obtenues sont systématiquement plus faibles pour les pastilles non frittées. Ces analyses sont présentées à l'annexe I.

La morphologie de la surface et de la tranche des pastilles de Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ a été étudiée par microscopie électronique à balayage (figures 24 et 25). La surface de la pastille de Li_2HOCl présente une rugosité importante (figure 24a), avec des zones de porosité et des zones où la poudre est plus ou moins frittée. Sur la tranche (figures 24b et c), on observe que les grains sont frittés, mais des porosités sont également présentes, indiquant que la pastille n'est pas très bien densifiée.

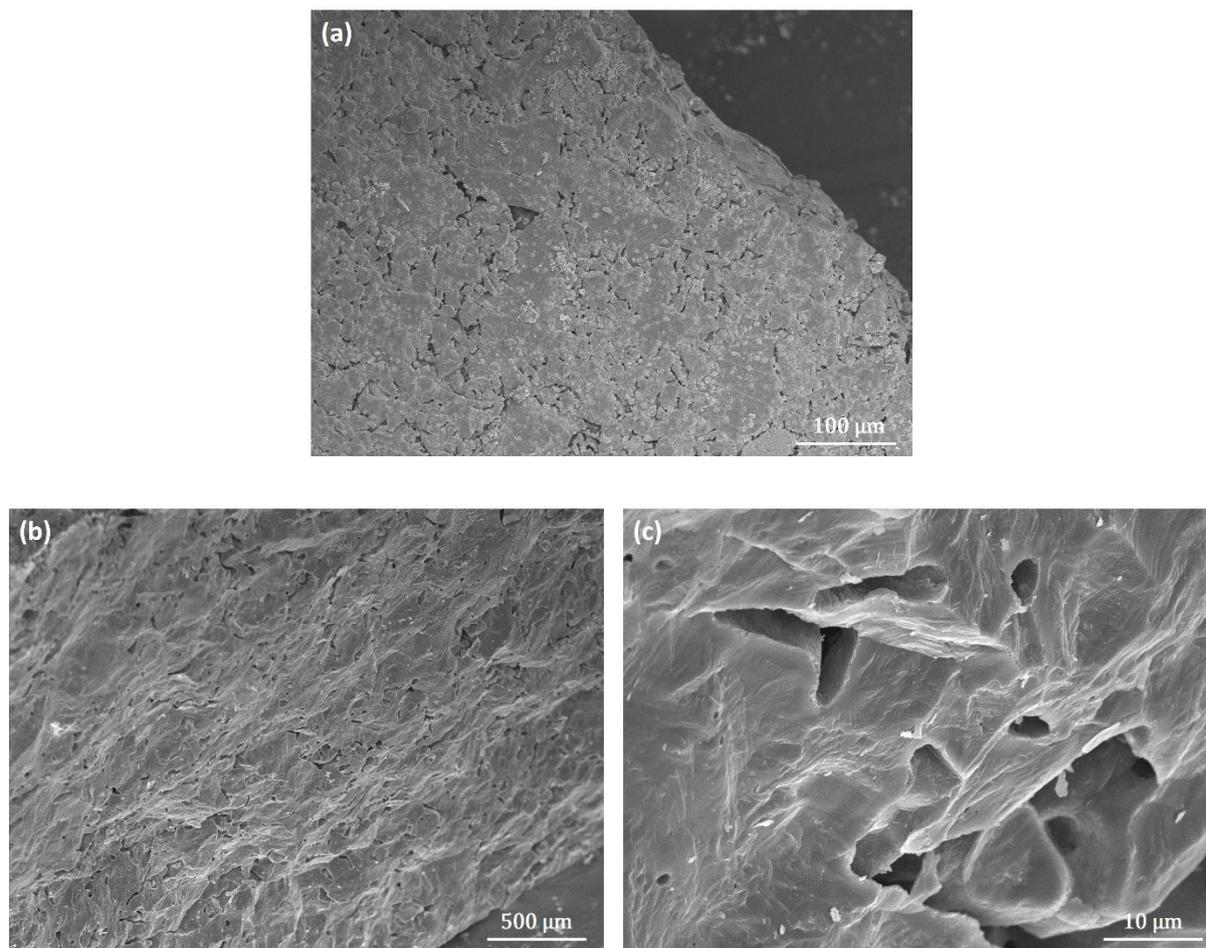


Figure 24 : Images MEB d'une pastille de Li_2HOCl préparée par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa et recuite à 250 °C / 96 heures : (a) surface et (b) et (c) tranche.

La surface de la pastille $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ présente aussi une rugosité importante (figures 25a et b). Les grains et les joints de grains sont clairement visibles sur la tranche (figures 25c et d), de même que de nombreuses porosités à côté des zones majoritairement très denses.

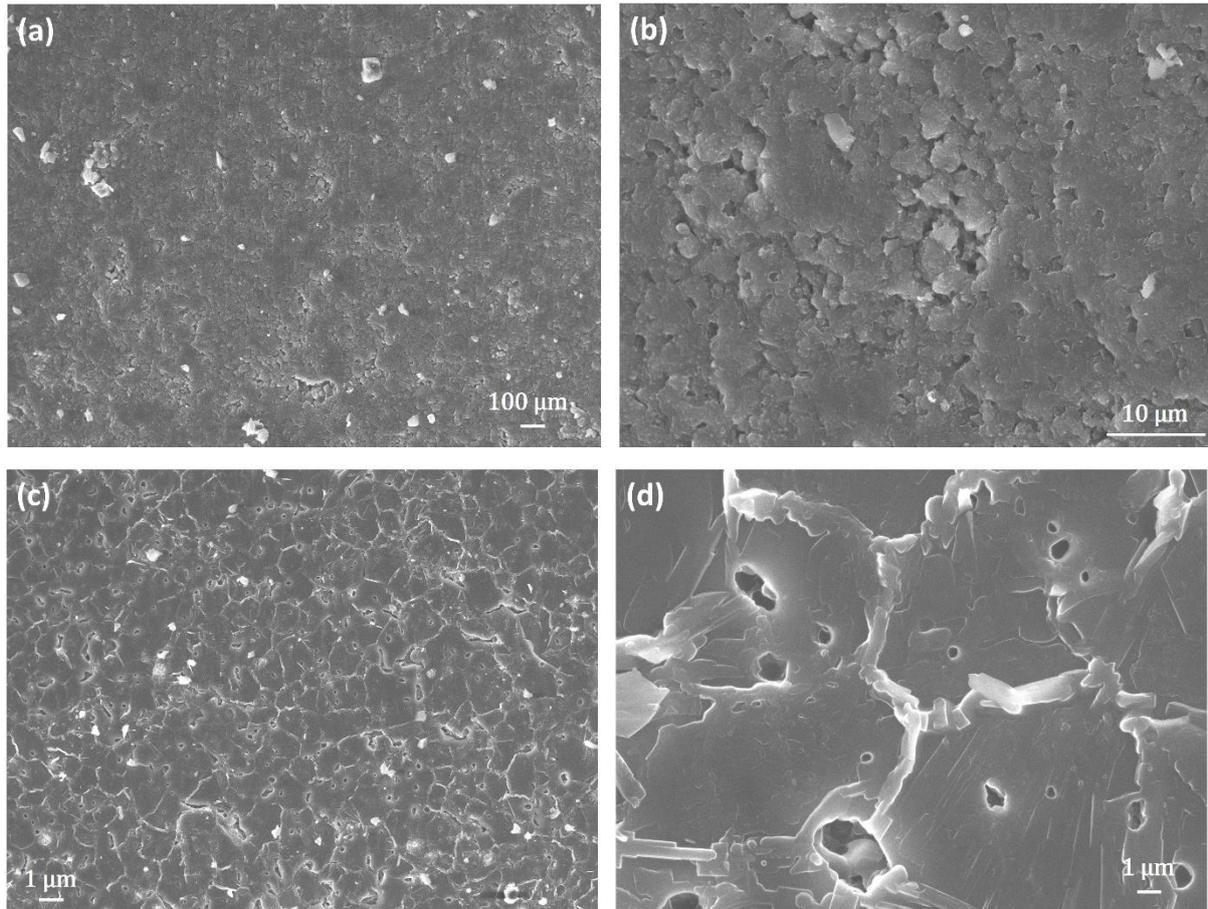


Figure 25 : Images MEB d'une pastille de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ préparée par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa et recuite à 250 °C / 96 heures : (a) et (b) surface et (c) et (d) tranche.

2.5.2 Conditions opératoires

Les analyses par SIE ont été réalisées sur un impédancemètre Solartron SI 1260 sur une gamme de température comprise entre -30 et 62 °C. L'analyse de l'impédance est réalisée en courant alternatif (AC), en appliquant une tension de 50 mV, sur un domaine de fréquence compris entre 800 kHz et 1 Hz. Les mesures enregistrées à « haute température » ($T \geq 25$ °C) sont réalisées en mode automatisé grâce au logiciel LabView. Le four utilisé est conçu pour accueillir une cellule en aluminium, dont l'étanchéité est assurée par un joint torique et un collier de serrage (figure 26a) comportant huit câbles coaxiaux et un thermocouple. Pour les analyses réalisées à basse température ($T < 25$ °C), la cellule a été immergée dans un cryostat (Fisher Scientific) rempli d'une huile de silicone (SilOil Huber) permettant d'atteindre des températures jusqu'à -40 °C. Avant de préparer la cellule en boîte à gants, les pièces sont séchées à l'étuve à 70 °C pour évaporer l'eau adsorbée. La pastille est disposée dans une pile-bouton afin de préserver l'intégrité de l'électrolyte solide (figure 26b).

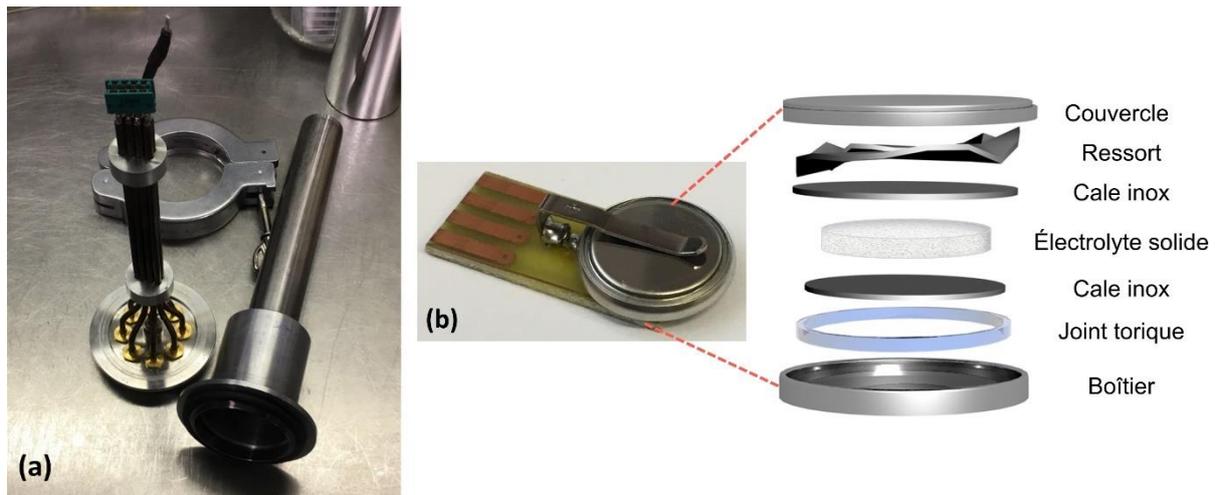


Figure 26 : (a) Cellule d'impédance en aluminium et (b) pile-bouton.

Finalement, toutes les données d'impédance complexe ont été analysées à l'aide du logiciel ZView qui permet de modéliser les courbes à partir d'un circuit électrique équivalent.

2.5.3 Analyse des courbes d'impédance complexe

Sur un large domaine de fréquence, généralement compris entre 1 MHz et 1 Hz, la mesure de l'impédance permet de tracer une courbe d'impédance complexe, représentant l'impédance imaginaire (Z'') en fonction de l'impédance réelle (Z'). Lors de l'analyse d'un matériau diélectrique idéal, on observe un ou plusieurs demi-cercles à plus haute fréquence, caractérisant la résistance et la capacitance du matériau, ainsi qu'une droite capacitive à plus basse fréquence, caractérisant la polarisation aux électrodes. La modélisation des courbes d'impédance complexe à partir d'un circuit électrique équivalent permet d'analyser les phénomènes électriques observés à différentes échelles de temps. Pour un système idéal, les demi-cercles sont modélisés à partir de deux composantes électriques en parallèle, la résistance (R) et la capacitance (C). La résistance est définie comme la mesure de l'opposition du système au passage du courant et est déterminée par la largeur du demi-cercle. La capacitance est l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges lorsqu'il est soumis à un champ électrique, en polarisant les atomes, les ions ou les molécules. Sur un domaine de fréquence, la relation entre la résistance (R) et la capacitance (C) est décrite par l'équation suivante :

$$\omega_{max} = \frac{1}{RC} \quad (\text{Éq. 2})$$

où ω_{max} est la fréquence maximale, soit la fréquence au sommet du demi-cercle. La valeur de capacitance est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{l} \quad (\text{Éq. 3})$$

où ε_0 est la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), ε_r est la permittivité diélectrique relative du matériau, A est l'aire de la surface de l'échantillon en contact avec les électrodes et l est l'épaisseur de l'échantillon. Pour un matériau polycristallin, formé de grains et de joints de grains, le comportement capacitif du matériau est rarement idéal. La forme et la taille des grains et des joints de grains ne sont généralement pas uniformes, impliquant une réponse diélectrique hétérogène. La réponse capacitive des électrodes varie aussi selon la rugosité de surface. Ainsi, la capacitance est souvent remplacée par une pseudo-capacitance, l'élément de déphasage constant (*Constant Phase Element*, CPE) qui décrit le comportement d'un condensateur imparfait^{52,53}. Graphiquement, l'utilisation d'un paramètre CPE plutôt qu'une capacitance se traduit par un écrasement du demi-cercle. La forme de la courbe d'impédance complexe varie fortement en fonction de la microstructure du matériau, mais également en fonction de la différence de conductivité ionique entre les grains et les joints de grains. Dans un cas idéal, on observe deux demi-cercles, dont le diamètre correspond à la résistance des grains et des joints de grains. Une représentation de la courbe d'impédance complexe et le circuit électrique équivalent correspondant à ce système sont illustrés sur la figure 27.

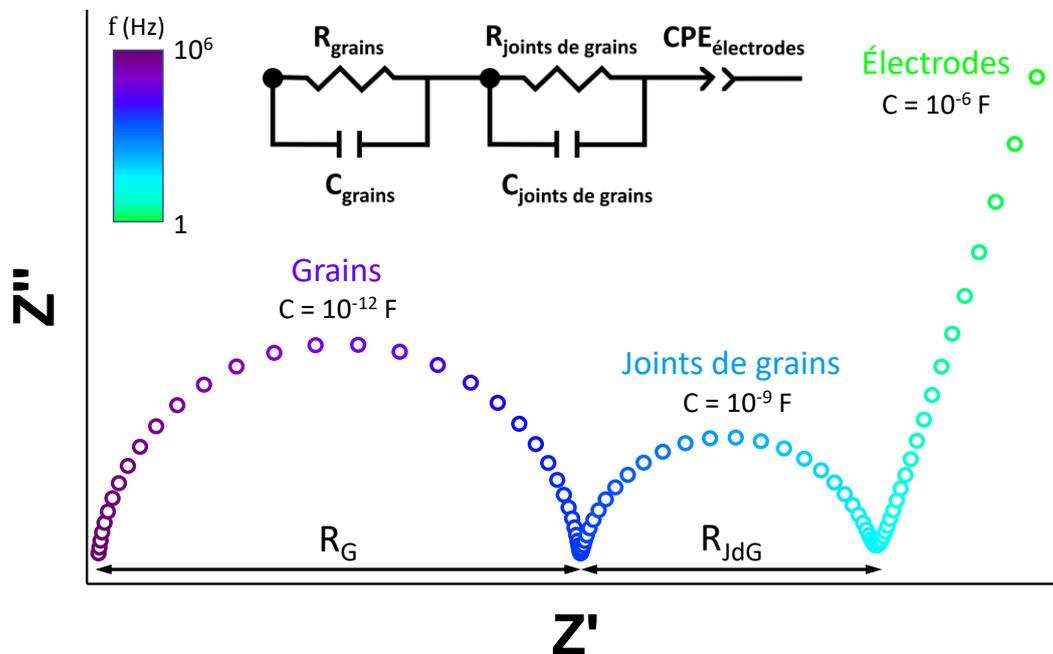


Figure 27 : Représentation schématique de la courbe d'impédance complexe et du circuit électrique équivalent d'un matériau conducteur ionique polycristallin idéal illustrant la contribution des grains et des joints de grains et la remontée capacitive.

La contribution des grains apparaît à plus haute fréquence tandis que celle des joints de grains apparaît à une basse fréquence. La courbe d'impédance complexe présentée sur la figure 27 illustre un cas idéal, mais tous les systèmes polycristallins ne permettent pas d'observer deux demi-cercles. Dans certains cas, on observe le chevauchement de deux demi-cercles et dans d'autres cas, un seul demi-cercle est visible. Dans le cas où les deux contributions sont séparées, il est possible d'accéder à la capacitance de chaque contribution qui varie de plusieurs ordres de grandeur entre les grains et les joints de grains. En effet, la capacitance des grains est aux alentours de 10^{-12} F tandis que la capacitance des joints de grains est de l'ordre de 10^{-9} F. La capacitance des électrodes est plutôt de l'ordre de 10^{-6} F. Le comportement diélectrique d'un matériau polycristallin peut être décrit à l'aide du modèle de brique, qui permet d'expliquer la différence de capacitance entre les grains et les joints de grains⁵². Ce modèle, illustré sur la figure 28, décrit les grains (gris) comme des cubes avec des arêtes de longueur D avec une surface d'aire A , séparés par les joints de grains plat (jaune) d'épaisseur d . L'épaisseur des joints de grains est beaucoup plus faible que celle des grains ($d \ll D$) et la fraction volumique des joints de grains équivaut à environ $3d/D$.

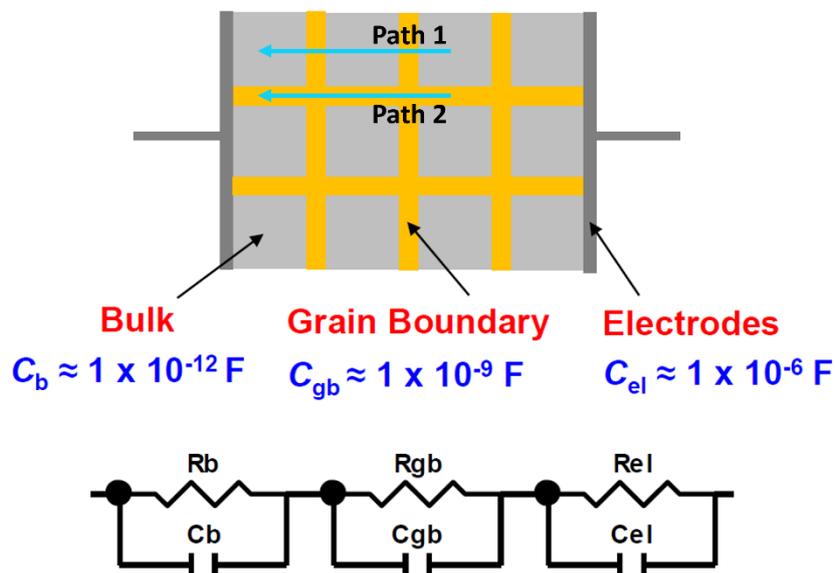


Figure 28 : Modèle de brique décrivant l'influence de la géométrie d'un matériau polycristallin sur les valeurs de capacitance moyennes observées pour les grains (C_b), les joints de grains (C_{gb}) et les électrodes (C_{el}) (Figure adaptée⁵⁴).

En assumant que le flux de courant est unidirectionnel, deux chemins de diffusion macroscopiques sont possibles, soit à travers les grains en traversant les joints de grains (Path 1), ou le long des joints de grains (Path 2). Le chemin de diffusion préférentiel dépend de la

conductivité ionique des grains et des joints de grains. Dans le cas où la conductivité ionique des grains (σ_G) est supérieure à celle des joints de grains (σ_{GB}), la conduction le long des joints de grains est négligeable. Dans ce cas, les propriétés électriques peuvent être décrites par un modèle simplifié de couches (figure 29)⁵².



Figure 29 : Schématisation du chemin de conduction par le modèle de couches pour un électrolyte dont $\sigma_G \gg \sigma_{GB}$.

En tenant compte des propriétés diélectriques des grains et des joints de grains et de leurs dimensions respectives, on peut réécrire l'équation 3, en isolant la constante de permittivité du vide, par l'équation suivante :

$$\frac{C_G D}{\epsilon_G A} = \frac{C_{GB} d}{\epsilon_{GB} A} \quad (\text{Éq. 4})$$

Dans le modèle de briques et le modèle de couches, la surface (A) est identique pour les grains et les joints de grains. On peut réécrire l'équation 4 et déterminer la relation entre le facteur de forme et les propriétés diélectrique du matériau⁵² :

$$\frac{d}{D} = \frac{C_G \epsilon_{GB}}{C_{GB} \epsilon_G} \quad (\text{Éq. 5})$$

En assumant que la permittivité diélectrique spécifique des grains et des joints de grains est similaire, et que l'épaisseur des joints de grains (d) est beaucoup plus faible que celle des grains (D), on peut estimer que la capacitance des grains est largement inférieure à celle des joints de grains. Dans le cas d'un système imparfait où un paramètre CPE est utilisé, il est préférable d'utiliser la valeur de capacitance effective (C_{eff}), déterminée à partir de l'équation suivante :

$$C_{eff} = \frac{(RC)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (\text{Éq. 6})$$

où n est le paramètre de déviation déterminé par la modélisation avec le circuit électrique équivalent.

2.5.4 Détermination des propriétés électriques à « haute température »

Les propriétés électriques des matériaux polycristallins Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ont d'abord été déterminées par SIE, sur une gamme de température comprise entre 25 et 62 °C. Les courbes d'impédance complexe des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ sont présentées sur

la figure 30. Les données d'impédance complexe (Z^*) ont été normalisées par le facteur de forme (l/A), ce qui permet d'obtenir les valeurs d'impédance spécifique Z_s^* ($Z_s^* = Z^* \cdot A/l$) et de comparer directement la réponse de l'impédance des deux échantillons aux différentes températures. Ces deux matériaux présentent un comportement typique de conducteurs ioniques solides caractérisé par la présence d'un demi-cercle à plus haute fréquence conjointement à une droite capacitive à plus basse fréquence. Sur cette gamme de température, il est néanmoins impossible de distinguer la contribution des grains et des joints de grains ce qui signifie que la résistance d'une des deux contributions est beaucoup plus faible que l'autre et que le signal est dominé par la forte résistance de l'autre.

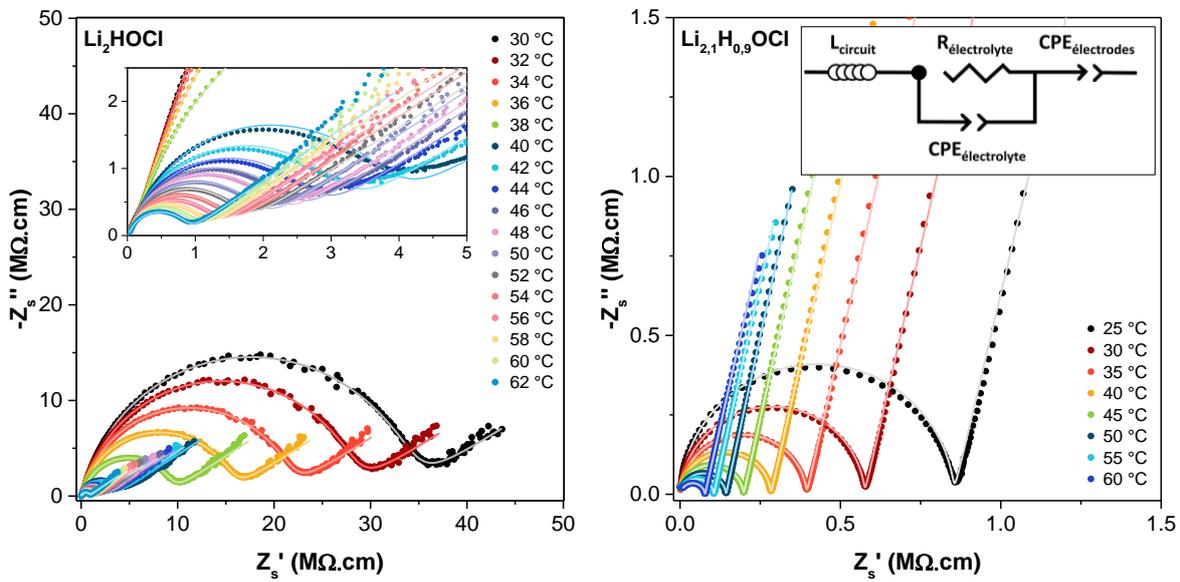


Figure 30 : Courbes d'impédance complexe pour des pastilles frittées Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ enregistrées à différentes températures comprises entre 25 et 62 °C et circuit électrique équivalent utilisé pour la simulation des courbes.

La résistance électrique des matériaux est déterminée à partir de la simulation des courbes d'impédance complexe à partir du circuit électrique équivalent illustré sur la figure 30. La conductivité ionique aux différentes températures est calculée à partir de la valeur de résistance et du facteur de forme et est décrite par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{Éq. 7})$$

La relation entre la conductivité ionique et la température est décrite par la loi d'Arrhenius⁵⁵, exprimée par l'équation suivante :

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (\text{Éq. 8})$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, T est la température absolue et k_B est la constante de Boltzmann ($8,6173303 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$). En linéarisant l'équation 8 par l'application d'un logarithme, on peut déterminer l'énergie d'activation à partir de la pente de la droite. Le graphique de la droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ est présenté sur la figure 31. Pour Li_2HOCl , une rupture de pente est observée entre 36 et 40 °C, marquée par une nette augmentation de la conductivité ionique correspondant au passage de la structure orthorhombique à la structure cubique qui se produit aux alentours de 39 °C. La conductivité ionique de la phase orthorhombique à 30 °C est de $3,1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et l'énergie d'activation déterminée vaut 1,10 eV. La phase cubique présente une conductivité ionique de $5,8 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 50 °C et une diminution drastique de l'énergie d'activation est observée après la transition de phase avec une valeur de 0,60(1) eV. La conductivité ionique du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, de structure cubique sur tout le domaine de température, est nettement supérieure à celle du composé Li_2HOCl même lorsque ce dernier présente une structure cubique et vaut $1,7 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 30 °C. Néanmoins, l'énergie d'activation des deux composés de structure cubique est équivalente, ce qui suggère que le transport ionique se produit selon un mécanisme similaire. Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur d'énergie d'activation liée à la mobilité des ions lithium dans les composés de structure anti-pérovskite.

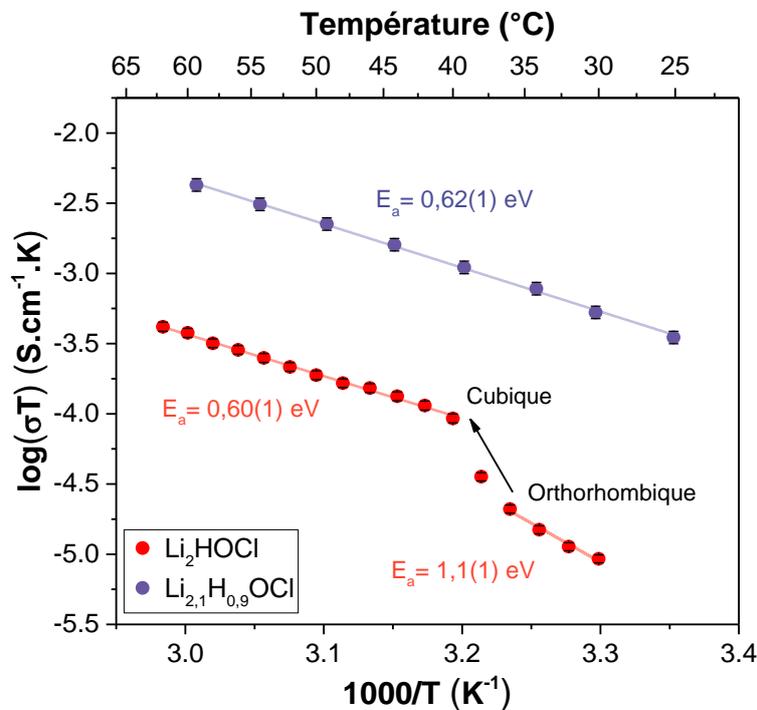


Figure 31 : Droites d'Arrhenius de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température pour les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

Les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation des deux matériaux, déterminées à 30 et 50 °C, sont regroupées dans le tableau 1. Bien que l'énergie d'activation soit en accord avec les données de la littérature, les valeurs de conductivité ionique apparaissent un peu faibles. Cependant, les mesures d'impédance, sur cette gamme de température, ne permettent pas de déterminer si la conductivité ionique calculée est intrinsèque au matériau, associée à une forte résistance des grains, ou plutôt associée à la résistance des joints de grains.

Tableau 1 : Conductivité ionique et énergie d'activation des composés $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et Li_2HOCl mesurées sur les pastilles frittées.

Composé	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
$\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$	$1,7(2) \times 10^{-6}$ (30 °C)	0,62(1)
	$7,0(7) \times 10^{-6}$ (50 °C)	
Li_2HOCl	$3,1(2) \times 10^{-8}$ (30 °C / orthorhombique)	1,10(9)
	$5,8(4) \times 10^{-7}$ (50 °C / cubique)	0,60(1)

2.5.5 Détermination des propriétés électriques à basse température

Des mesures d'impédance ont également été effectuées à basse température sur une pastille de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ entre 10 et -30 °C pour essayer de mettre en évidence la contribution des grains et des joints de grains. Pour des raisons de temps, ces mesures n'ont pas pu être reproduites pour le composé Li_2HOCl . Les courbes d'impédance complexe du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ sont présentées sur la figure 32a. La simulation des courbes d'impédance à partir du circuit électrique équivalent (figure 32b) permet de confirmer la présence de deux contributions, celles des grains, à plus haute fréquence et des joints de grains (GB), à plus basse fréquence, dont l'attribution est définie à partir des valeurs de capacitance. La figure 32b permet d'illustrer les contributions individuelles à 0 °C à partir de la déconvolution de la courbe.

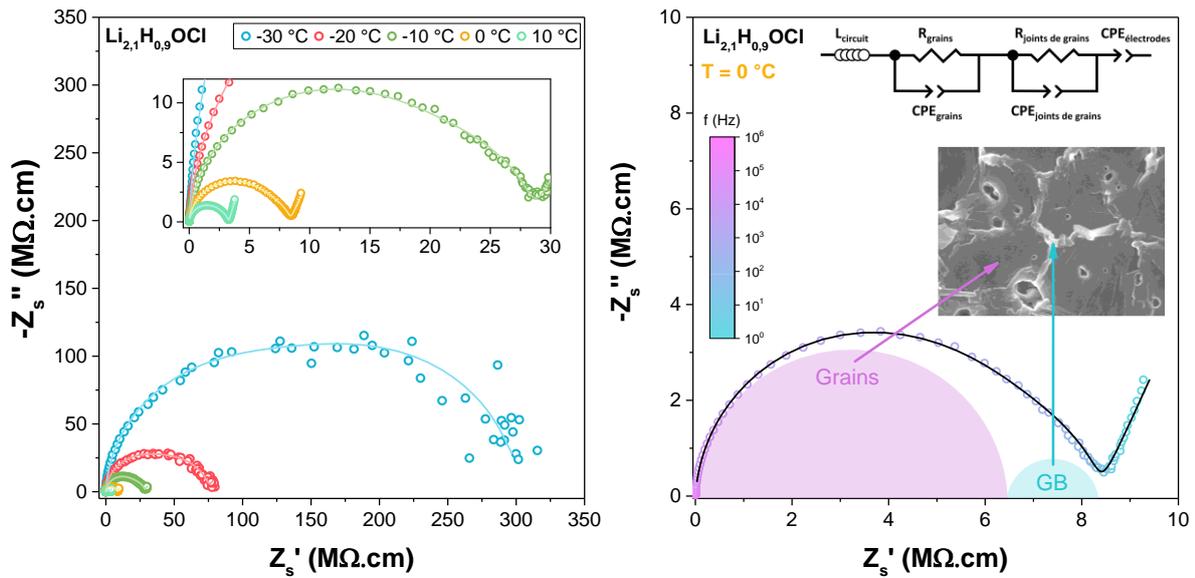


Figure 32 : (a) Courbes d'impédance complexe de la pastille $\text{Li}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{OCl}$ enregistrées à différentes températures comprises entre -30 et 10 °C et (b) déconvolution de la courbe à 0 °C illustrant la contribution des grains et des joints de grains (GB). Une image MEB de la tranche de la pastille est également présentée et le circuit électrique équivalent utilisé pour la simulation des courbes.

Tout comme pour les mesures à « haute température », la conductivité ionique des grains et des joints de grains a été déterminée à partir de l'équation 7 sur le domaine de température comprise entre -30 et 10 °C. La conductivité ionique globale a également été déterminée à partir de la simulation avec une seule contribution de l'électrolyte dans le but de comparer cette valeur à celles des contributions individuelles (grains et joints de grains).

Les droites d'Arrhenius associées ont été tracées à partir de la linéarisation de l'équation 8 et sont présentées sur la figure 33. La conductivité ionique calculée pour les grains est similaire à la conductivité ionique globale à basse température (BT) avec une valeur d'énergie d'activation équivalente à celle déterminée précédemment (0,60(3) eV). La conductivité ionique des joints de grains est la conductivité apparente puisqu'elle est calculée à partir du facteur de forme de la pastille, d'épaisseur beaucoup plus élevée que celle des joints de grains. Néanmoins, la conductivité ionique spécifique peut être estimée à partir de l'équation 5. En considérant que la permittivité diélectrique spécifique est similaire pour les grains et les joints de grains, le rapport des capacitances effectives, C_G/C_{GB} , qui vaut à environ 1/20 à 0 °C, est équivalent dans ce cas-ci au rapport d/D . De ce fait, l'épaisseur des joints de grains est aussi environ 20 fois inférieure à celle des grains. Le facteur de forme déterminé pour les joints de grains nous permet de calculer la conductivité ionique spécifique de ces derniers, qui serait 20

fois plus faible que celle estimée, soit d'environ $2,7 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. La conductivité ionique des joints de grains, calculée à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, est en réalité plus faible que celle des grains, qui vaut $1,5 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'énergie d'activation associée aux joints de grains est beaucoup plus élevée que celle des grains, avec une valeur de $0,85(4) \text{ eV}$. En considérant que la capacitance évolue de façon similaire pour les deux contributions sur toute la gamme de température, on peut estimer la conductivité ionique spécifique des joints de grains sur toute la gamme en traçant une droite de pente identique à celle des joints de grains, mais avec des valeurs de conductivité ionique 20 fois plus faibles. Cette droite extrapolée est représentée par la ligne turquoise en pointillés sur la figure 33.

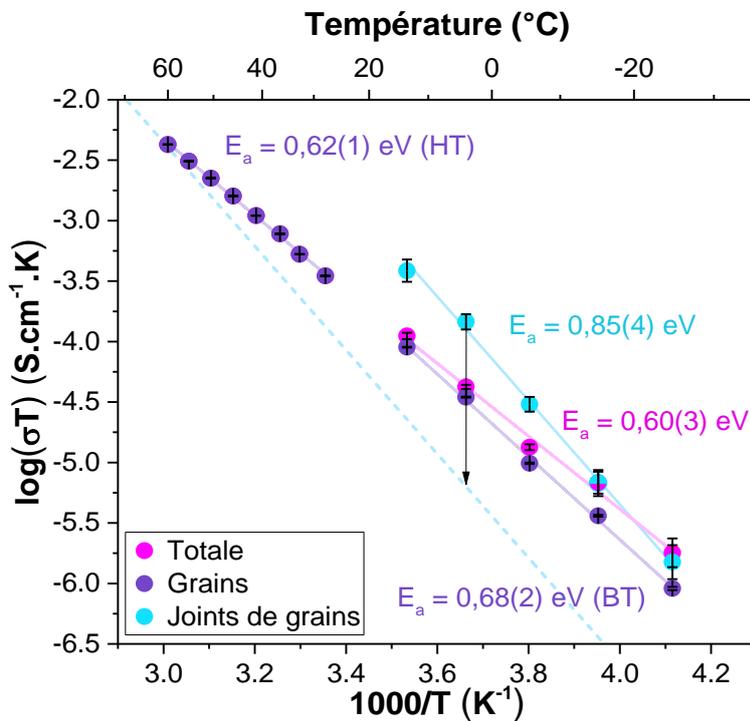


Figure 33 : Droites d'Arrhenius de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température pour une pastille frittée de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

L'analyse des courbes d'impédance à plus basse température suggère que la conductivité ionique des joints de grains est plus faible que celle des grains. La conductivité ionique calculée entre 25 et $60 \text{ }^\circ\text{C}$ provient principalement de la résistance des grains, qui est beaucoup plus élevée que celle des joints de grains, ce qui explique pourquoi on n'observe qu'un seul demi-cercle. Les propriétés électriques du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ à $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résistance, conductivité ionique, énergie d'activation et capacitance effective déterminées par l'analyse SIE pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ à 0 °C.

Contribution	R	σ	E_a	C_{eff}
	T = 0 °C (Ω)	T = 0 °C ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	(eV)	T = 0 °C (F)
Grains	$1,36 \times 10^6$	$1,5(2) \times 10^{-7}$	0,62(1)	$6,4(2) \times 10^{-11}$
Joint de grains	$0,39(6) \times 10^6$	$\approx 2,7 \times 10^{-8}$	0,85(4)	$1,3(2) \times 10^{-9}$
Globale	$1,66(6) \times 10^6$	$1,3(1) \times 10^{-7}$	0,63(1)	$6,27(5) \times 10^{-11}$
Électrodes	-	-	-	$4,7(1) \times 10^{-7}$

2.6 Étude par RMN de la structure locale et des mécanismes de conduction ionique au sein des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation structurale qui permet de sonder l'environnement local d'un noyau. La structure locale du composé Li_2HOCl a été peu étudiée dans la littérature, seules trois études ont été menées par RMN sur ce composé^{36,45,56} et aucune étude n'a été menée sur le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ de structure cubique.

L'objectif de notre étude est d'identifier les mécanismes de conduction ionique dans les matériaux Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et de relever des différences d'origine structurale et de dynamique d'échange afin de mieux comprendre les différences de conductivité ionique entre ces deux composés. Dans cette section, une première partie théorique sera abordée afin de mieux comprendre l'importance de la RMN sur l'étude de la mobilité ionique dans les électrolytes solides. Une description théorique de la RMN en statique et plus particulièrement sur les interactions anisotrope ainsi que de la RMN en rotation à l'angle magique sont présentées à l'annexe II. Le protocole de préparation des échantillons sera ensuite décrit (incluant la vérification de l'étanchéité du rotor). Finalement, les résultats obtenus par les différentes techniques de RMN seront analysés.

Dans le cadre de ce projet, les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ont d'abord été étudiés par RMN du ^7Li en statique et par RMN du ^7Li et du ^1H en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS). Ces analyses ont permis de mieux comprendre la mobilité des ions Li^+ et des protons à l'échelle locale, en particulier par l'analyse de la largeur de raie avec la température et par la désomation des spectres afin de mettre en évidence les différents

environnements structuraux. Une analyse des temps de relaxation longitudinale (T_1) a été menée afin de mieux comprendre le rôle des protons dans la mobilité des ions lithium. L'analyse de la vitesse de relaxation ($R_1 = 1/T_1$) et plus particulièrement de l'énergie d'activation déterminée à partir de la dépendance en température de la vitesse de relaxation R_1 permet de comparer les mécanismes de transport ionique des deux matériaux de structure anti-pérovskite. Enfin, la mobilité ionique à longue distance a été étudiée grâce à une technique de RMN avancée à gradient de champ pulsé (*Pulsed Field Gradient*, PFG), à partir de laquelle le coefficient de diffusion des ions lithium a pu être déterminé. Les séquences d'impulsion utilisées pour chaque technique ainsi que les détails de l'expérience réalisée pour déterminer les temps de relaxation T_1 et T_2 et de l'analyse par RMN PFG sont présentées à l'annexe III.

Le spin nucléaire, l'abondance naturelle, le rapport gyromagnétique et la fréquence de Larmor ($B_0 = 7,05$ T) des noyaux ^1H et ^7Li sont présentés dans le tableau 3. Ces noyaux présentent une abondance naturelle élevée et aucune substitution isotopique n'est nécessaire à l'analyse. Dans le cadre de cette étude, toutes les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de 7,05 T, dont la fréquence de précession associée des noyaux ^1H et ^7Li est respectivement de 300,130 et 116,642 MHz. En plus du moment magnétique dipolaire, caractéristique des noyaux de spin nucléaire $I > 1/2$ comme le noyau ^1H , le noyau ^7Li , de spin $I = 3/2$, présente un moment électrique quadripolaire.

Tableau 3 : Spin nucléaire, abondance naturelle, rapport gyromagnétique et fréquence de Larmor ($B_0 = 7,05$ T) des noyaux ^1H et ^7Li

Noyau	Spin nucléaire	Abondance naturelle	Rapport gyromagnétique (MHz/T)	Fréquence de Larmor à $B_0 = 7,05$ T (MHz)
^1H	1/2	99,9	42,57	300,130
^7Li	3/2	92,4	16,52	116,642

2.6.1 La RMN : Un outil pour appréhender les mécanismes de conduction ionique au sein des électrolytes solides

2.6.1.1 Le principe de RMN et le phénomène de relaxation

Lors de l'analyse par RMN, le moment magnétique de spin, lorsque qu'il est soumis à un champ magnétique externe (\vec{B}_0), est orienté le long de l'axe z , avec une population de spins alignés de façon parallèle au champ magnétique et une population de spins alignés de façon antiparallèle. Cette répartition de population induit une levée de dégénérescence des niveaux

d'énergie, appelé l'effet Zeeman. Pour un noyau de spin $I = 1/2$, on observe deux niveaux d'énergie, $m = +1/2$ et $m = -1/2$. Pour un noyau de spin $I = 3/2$, on observe en plus les niveaux d'énergie $m = +3/2$ et $m = -3/2$. La différence d'énergie entre les niveaux (ΔE) dépend du noyau analysé et plus précisément de son rapport gyromagnétique (γ). Elle varie linéairement avec la force du champ magnétique externe (B_0) tel que décrit par l'équation 9.

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = g_n \beta_n B_0 \quad (\text{Éq. 9})$$

où \hbar est la constante de Planck, g_n est le facteur de Landé et β_n est le magnéton nucléaire. Le principe de la RMN est basé sur l'analyse des phénomènes de relaxation observés lors du passage de l'aimantation d'un état excité à l'état d'équilibre. Pour permettre la transition énergétique des spins vers un niveau excité, un champ magnétique additionnel (\vec{B}_1) est appliqué de façon perpendiculaire à \vec{B}_0 . Le champ magnétique \vec{B}_1 , également appelé impulsion radiofréquence (RF), présente une fréquence d'oscillation ω_0 caractéristique du noyau analysé, qui dépend de son rapport gyromagnétique (γ) et de la force du champ magnétique utilisée tel que décrit par l'équation 10.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{Éq. 10})$$

Lorsque \vec{B}_1 est coupé, l'aimantation des spins retourne à son état d'équilibre (M_0) en suivant un mouvement hélicoïdal (ou mouvement de précession) dont la fréquence est appelée fréquence de Larmor, équivalente à ω_0 . La population de spins est plus importante dans le sens parallèle au champ magnétique que dans le sens antiparallèle et induit une aimantation nucléaire macroscopique (\vec{M}). L'aimantation se décompose en deux vecteurs, l'aimantation longitudinale, dans l'axe z et l'aimantation transversale, dans le plan xy . Ainsi, le retour à l'état d'équilibre de l'aimantation se produit selon deux mécanismes : le couplage longitudinal et le couplage transversal. Le couplage longitudinal est caractérisé par une constante de temps T_1 , décrivant le retour à l'état initial de l'aimantation dans l'axe z . Le couplage transversal se caractérise par une constante de temps T_2 qui traduit la perte de l'aimantation dans le plan xy due aux interactions dipolaires entre les spins. Pour les composés solides, le temps de relaxation T_1 est généralement bien supérieur au temps de relaxation T_2 .

2.6.1.2 L'échange chimique

L'échange chimique est un processus dynamique qui met en jeu au moins deux environnements structuraux différents. Ce phénomène peut correspondre à différents processus

dynamiques, comme l'échange entre deux états, la réaction de protonation-déprotonation, un changement structural d'une conformation A vers une conformation B, le saut d'un ion mobile d'un site structural vers un autre, etc. Lorsqu'il y a un échange rapide entre deux sites cristallographiques, on peut observer le phénomène de coalescence, c'est-à-dire la superposition de deux signaux de RMN.

En RMN, deux noyaux situés dans deux sites différents possèdent une fréquence de résonance différente, ν_A et ν_B dont la différence de déplacement chimique correspond à $\Delta\nu = |\nu_A - \nu_B|$. L'apparence du spectre de RMN dépend de plusieurs facteurs : la population de noyaux occupant chaque site, P_A et P_B , la vitesse d'échange $k_{ex} = k_A + k_B$ et la différence de déplacement chimique $\Delta\nu$. La figure 34 permet d'illustrer l'influence de ces paramètres sur la forme du spectre.

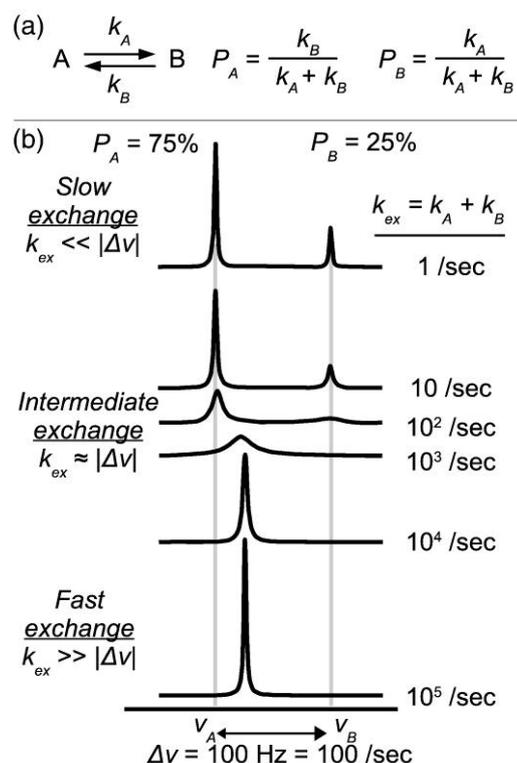


Figure 34 : Exemple de l'influence de la dynamique d'échange ionique sur l'allure des signaux RMN. Lors d'un échange lent, la vitesse d'échange K_{ex} est largement inférieure à la distance entre les deux signaux RMN $|\Delta\nu|$ et on observe deux pics distincts. Lors d'un échange de vitesse intermédiaire, $K_{ex} \approx |\Delta\nu|$ et les signaux coalescent. Lorsque $K_{ex} \gg |\Delta\nu|$, un seul signal est observé⁵⁷.

Le régime d'échange est divisé en trois parties, l'échange lent ($k_{ex} \ll |\Delta\nu|$), l'échange intermédiaire ($k_{ex} \approx |\Delta\nu|$) et l'échange rapide ($k_{ex} \gg |\Delta\nu|$). La classification de la vitesse d'échange est dépendante du champ magnétique externe, un champ magnétique plus élevé

mène à un régime d'échange plus faible. Pour le régime d'échange lent, le signal des deux sites cristallographiques sont totalement séparés, permettant d'observer distinctement leur déplacement chimique, leur intensité et leur largeur à mi-hauteur. La fréquence de saut du site A vers le site B et du site B vers le site A est beaucoup plus faible que la différence en fréquence des signaux des deux sites.

Lorsque la vitesse d'échange augmente, les signaux se rapprochent et la largeur à mi-hauteur diminue, jusqu'à ce que la vitesse d'échange devienne environ équivalente à la différence de fréquences entre les deux signaux. On se trouve alors dans un régime d'échange intermédiaire. Le signal des deux sites se superposent et ne forment plus qu'un seul signal dont le déplacement chimique est intermédiaire entre le déplacement chimique de chacun des deux sites. Pour un régime d'échange intermédiaire, la vitesse de relaxation transversale observée correspond à la somme de la vitesse de relaxation transversale en l'absence d'échange et de la vitesse d'échange ($R_{2,obs} = R_{2,0} + k_{ex}$). L'élargissement du pic est appelé « élargissement d'échange » et est dû à l'interférence observée lors de l'échange entre les sites A et B pendant la période de détection, de temps très court. L'élargissement d'échange est dénoté R_{ex} de sorte que

$R_{2, obs} = R_{2,0} + R_{ex}$. Ce phénomène est différent de celui observé en régime plus lent ($R_{2,obs} = R_{2,0} + k_{ex}$) puisque la vitesse d'échange permet d'augmenter la vitesse de relaxation transversale seulement par une diminution de la population, tandis qu'à régime plus rapide, l'élargissement d'échange fait intervenir l'effet d'interférence durant la période d'acquisition.

Pour une vitesse d'échange rapide, l'intensité du signal augmente lorsque la vitesse augmente. À la limite de l'échange rapide, on n'observe plus qu'un seul signal dont le déplacement chimique observé correspond au déplacement chimique moyen des deux sites selon leur proportion ($\delta_{obs} = P_A\delta_A + P_B\delta_B$). Pour le régime rapide, la vitesse de relaxation transversale observée est équivalente à la somme de la vitesse de relaxation du noyau en site A et du noyau en site B selon leur proportion ($R_{2,obs} = P_AR_{2,A} + P_BR_{2,B}$).

Un phénomène de rétrécissement par le mouvement est observé lorsque la forte mobilité ionique permet de moyenniser les interactions anisotropes et induit un rétrécissement de la largeur de raie des spectres de RMN. Généralement, la mobilité ionique dans un conducteur ionique augmente avec la température. Ce phénomène est d'autant plus visible lors du passage d'un régime d'échange lent vers un régime d'échange rapide. Également, pour des matériaux qui présentent une transition de phase marquée par une augmentation drastique de la

conductivité ionique, on observe une diminution importante de la largeur à mi-hauteur du signal autour de la température de transition.

2.6.2 Protocole de préparation des échantillons

Les matériaux de structure anti-pérovskite sont des composés très hygroscopiques et il est nécessaire de prendre des précautions particulières afin de s'assurer que le matériau ne subit pas de détérioration pendant l'analyse. Ainsi, les échantillons sont préparés en boîte à gants afin de les préserver de l'humidité. Le matériel utilisé pour la préparation des échantillons est également séché à l'étuve avant son utilisation en boîte à gants. Lors de la préparation des échantillons, les poudres sont broyées finement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate puis sont compactées dans un rotor en zircone de 2,5 mm de diamètre. Le broyage fin permet avant tout de réduire la taille des cristallites et permet d'orienter ces derniers dans toutes les directions et ainsi d'éviter une orientation préférentielle qui compromettrait l'analyse par RMN. Le broyage et la compaction de la poudre permet également d'avoir une répartition homogène dans tout le rotor et d'y insérer le plus de matériau possible. L'intensité du signal de RMN est dépendante de la concentration du noyau analysé. Plus la concentration est élevée, meilleur est le rapport signal/bruit. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III de 300 MHz ($B_0 = 7,05$ T) dans les deux laboratoires. Afin de s'assurer de l'étanchéité du rotor, les échantillons ont été analysés par DRX avant et après l'analyse par RMN, qui a duré jusqu'à 5 jours avec une température atteignant jusqu'à 89 ± 8 °C. Les diffractogrammes des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ avant et après l'expérience RMN sont présentés sur la figure 35. La structure orthorhombique du composé Li_2HOCl est préservée et il est en de même pour la structure cubique de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. Ainsi, il est possible de confirmer que les rotors en zircone sont étanches pendant une période de 5 jours.

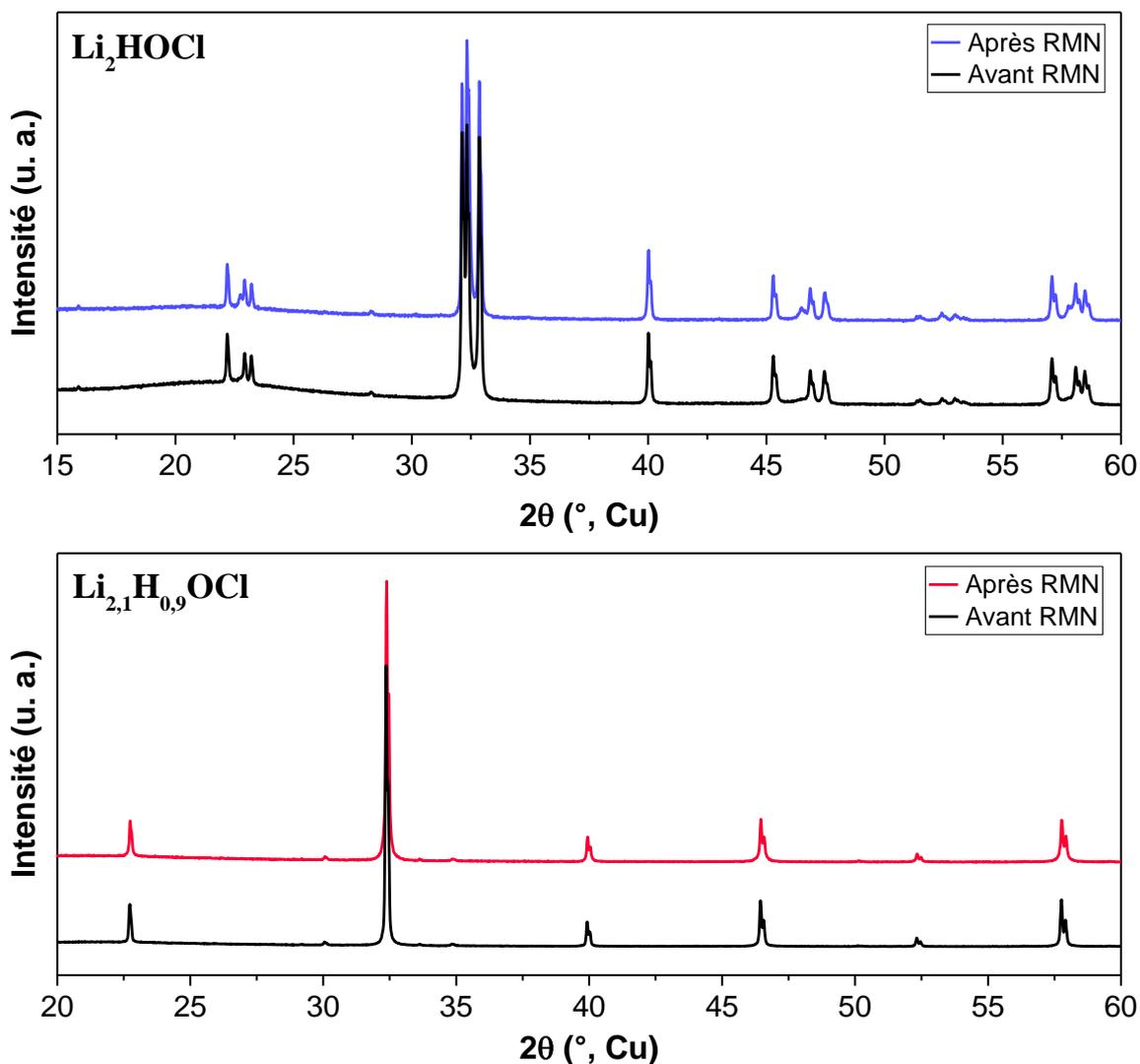


Figure 35 : Diffractogramme RX du matériau avant et après l'analyse RMN des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

2.6.3 Étude de la mobilité ionique des ions lithium par RMN en statique

L'analyse des spectres de RMN du noyau ^7Li en statique, sur une large gamme de température, a permis de recueillir des informations sur la mobilité ionique dans les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ en analysant l'évolution de la largeur à mi-hauteur du signal central et l'intensité des interactions quadripolaires avec la température.

2.6.3.1 Evolution du signal central en température

Une première analyse a été réalisée par l'application d'une impulsion RF simple dont les spectres de RMN sont enregistrés sur une gamme de température comprise entre -30 et 50 $^\circ\text{C}$ (figure 36a et c). L'impulsion simple ne permet pas de bien refocaliser les interactions

quadripolaires et seule l'évolution de la largeur à mi-hauteur du signal central est analysée dans ce cas-ci. Les courbes de la largeur à mi-hauteur du signal central en fonction de la température (figure 36b et d) présentent une forme typique avec un plateau à basse et à haute température, associée au phénomène de rétrécissement par le mouvement observé dans les matériaux conducteurs ioniques, marqué par différents régimes d'échange⁵⁸⁻⁶⁰. Pour les deux composés, on observe un élargissement dipolaire vers les basses températures avec une forme de raie de type Gaussien à -30 °C dont la largeur à mi-hauteur atteint une valeur maximale de 11,2 kHz pour le composé Li_2HOCl et 10,8 kHz pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. A cette température, à l'échelle de temps de la RMN, une structure rigide est formée et mène à un régime d'échange lent où la mobilité ionique est très faible, voire nulle. Lorsque la température augmente, les interactions dipolaires sont moyennées par la plus grande mobilité des ions lithium, menant à une diminution de la largeur à mi-hauteur. En plus de l'effet de la température, la plus grande mobilité dans le composé Li_2HOCl est marquée par la transition de phase menant à une structure cubique. Dans le composé de structure orthorhombique, différents environnements du lithium semblent présents, ce qui se traduit par la présence de deux signaux superposés, visibles en particulier sur le spectre enregistré à 20 °C. Pour les deux composés, la largeur de raie évolue très peu à partir de 40 °C ce qui suggère qu'un régime d'échange rapide a été atteint. La largeur déterminée à 50 °C vaut 0,7 kHz pour le composé Li_2HOCl et 0,6 kHz pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés dans la littérature qui s'accordent pour attribuer l'évolution abrupte de la largeur de raie au changement structural menant à la formation de la phase de structure cubique^{21,36,56}.

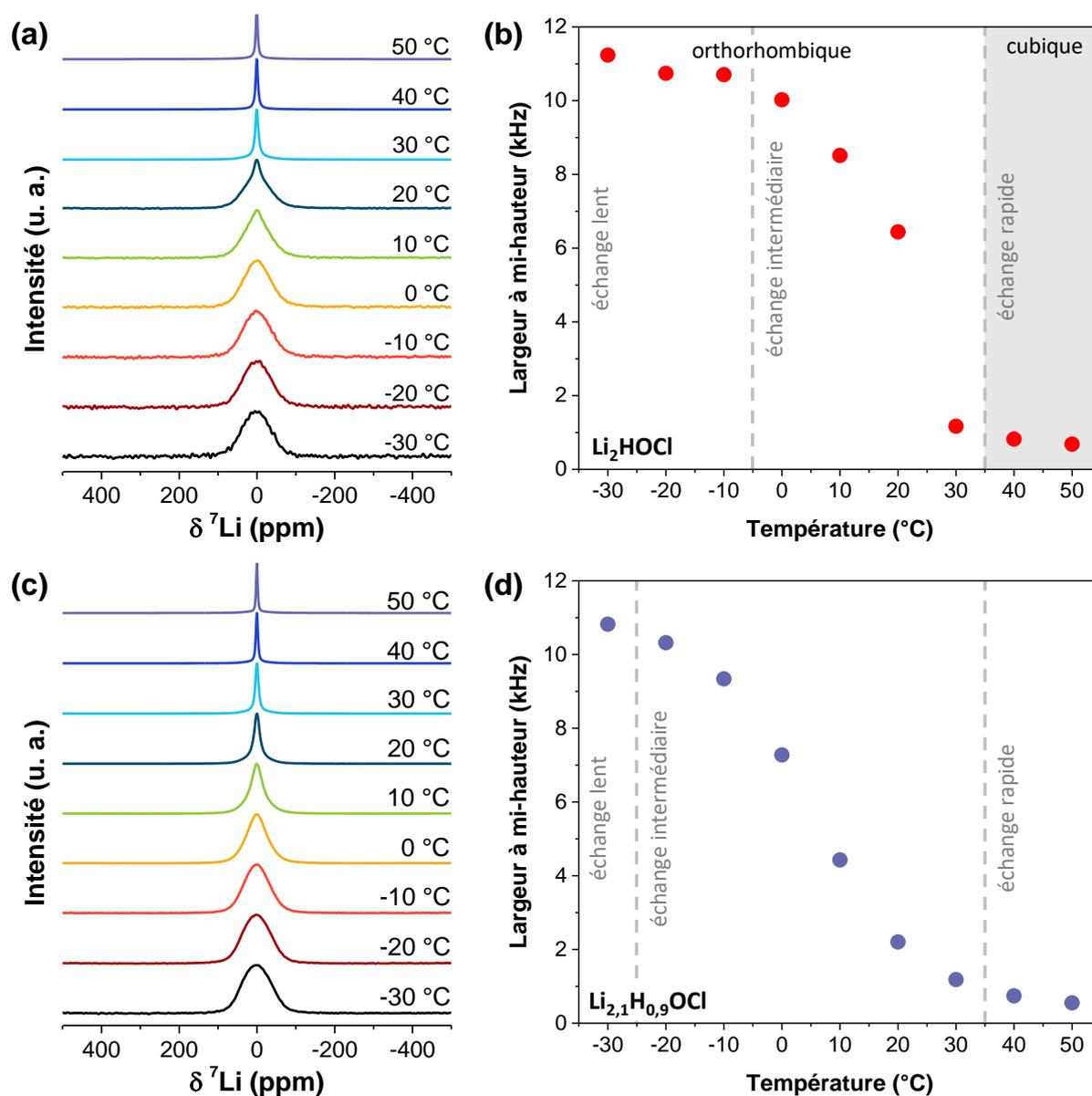


Figure 36 : Spectres de RMN du ^7Li enregistrés en statique en appliquant une impulsion RF simple sur une gamme de température comprise entre -30 et 50 °C pour (a) le composé Li_2HOCl avec (b) l'évolution de la largeur à mi-hauteur avec la température et (c) le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ avec (d) l'évolution de la largeur à mi-hauteur avec la température.

2.6.3.2 Analyse de l'interaction quadripolaire en température

Une seconde analyse a été réalisée en utilisant une séquence d'impulsion d'écho solide qui permet de bien refocaliser les interactions dipolaires et quadripolaires. Les spectres obtenus sur une gamme de température comprise entre -30 et 50 °C sont présentés sur la figure 37. A basse température, on observe une forme de spectre typique d'un noyau quadripolaire de spin $I = 3/2$, avec un signal « fin » centré vers 0 ppm associé à la transition centrale $[1/2 \leftrightarrow -1/2]$ et des signaux « larges » de forme symétrique, de part et d'autre du signal central, associés aux deux transitions satellites $[3/2 \leftrightarrow 1/2]$ et $[-3/2 \leftrightarrow -1/2]$. Quelques auteurs ont également observé la présence de signaux quadripolaires, sans plus de détail^{36,45}. La désommission des spectres de RMN, réalisée partir du logiciel DMFit, nous a permis d'étudier ces signaux de manière approfondie.

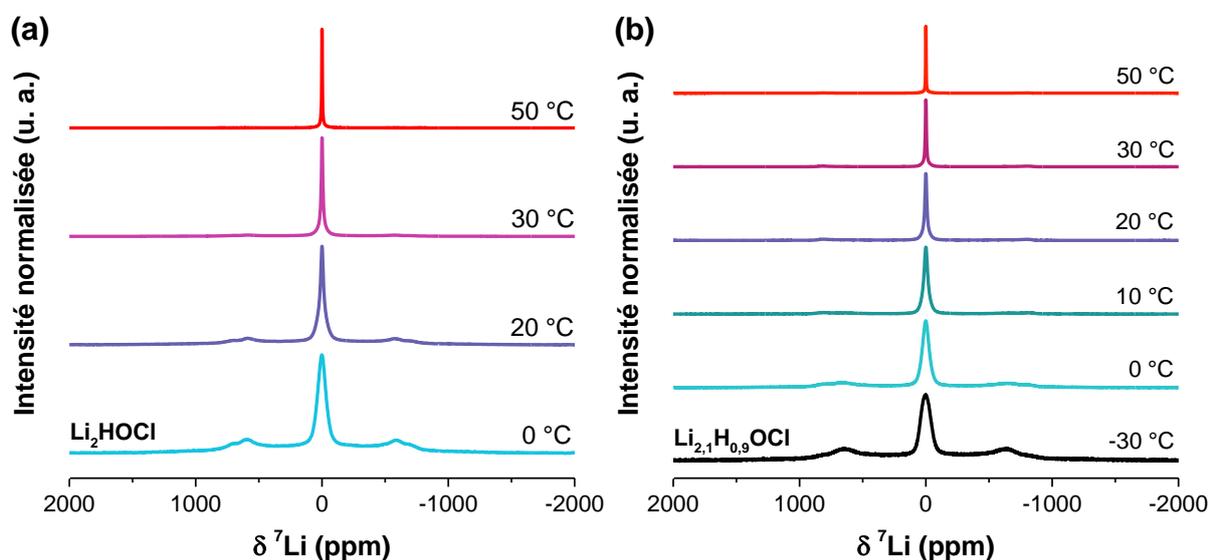


Figure 37 : Spectres de RMN du ^7Li enregistés en statique avec une séquence d'impulsion écho solide ($B_0 = 7,05$ T) pour les composés (a) Li_2HOCl enregistrés entre 0 et 50 °C et (b) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ enregistrés entre -30 et 50 °C. L'intensité des spectres est normalisée par rapport au pic central.

Analyse du composé Li_2HOCl

La désomation des spectres de RMN pour le composé Li_2HOCl a permis d'identifier jusqu'à trois signaux, dont deux signaux quadripolaires et un signal centré vers 0 ppm tel qu'illustré sur la figure 38. Chaque signal quadripolaire, appelé Q_n , correspond à un environnement du lithium différent et comprend les signaux satellites (ST_n) et la transition centrale (CT_n). Les signaux quadripolaires sont associés à des ions lithium non mobiles tandis que le signal de type pseudo-Voigt caractérise la présence d'ions lithium mobiles.

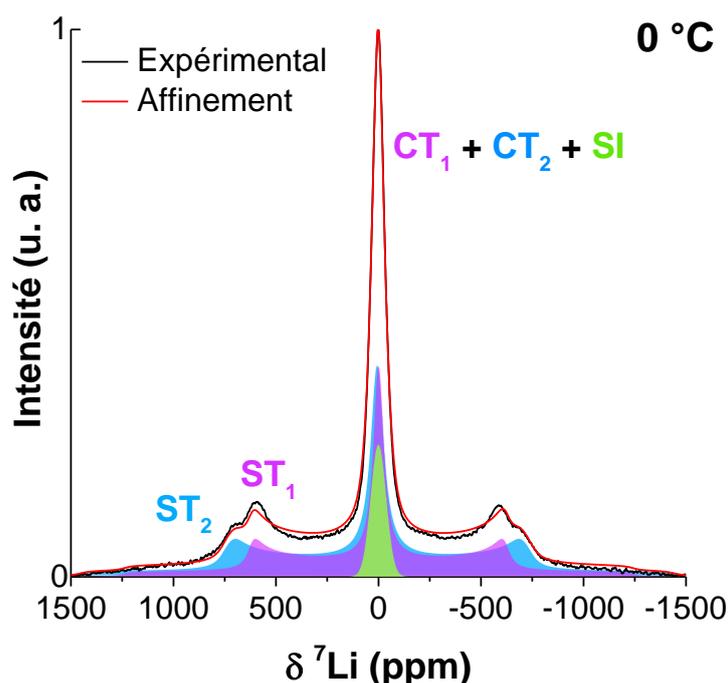


Figure 38 : Désomation du spectre de RMN du ${}^7\text{Li}$ du composé Li_2HOCl , enregistré en statique à $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($B_0 = 7,05\text{ T}$).

La proportion des différents signaux a été calculée à partir de leur intégrale. La contribution des signaux quadripolaires est majoritaire et vaut $91\% \pm 10\%$ pour le spectre enregistré à $0\text{ }^\circ\text{C}$. Une acquisition à plus basse température ($T < 0\text{ }^\circ\text{C}$) aurait pu permettre d'observer uniquement ces deux signaux en supprimant tout effet d'échange ionique. Avec l'augmentation de la température, l'intensité des signaux quadripolaires diminue, jusqu'à disparaître totalement à partir de $50\text{ }^\circ\text{C}$ et on n'observe plus que le signal isotrope (figure 39) ce qui suggère une forte augmentation de la mobilité ionique.

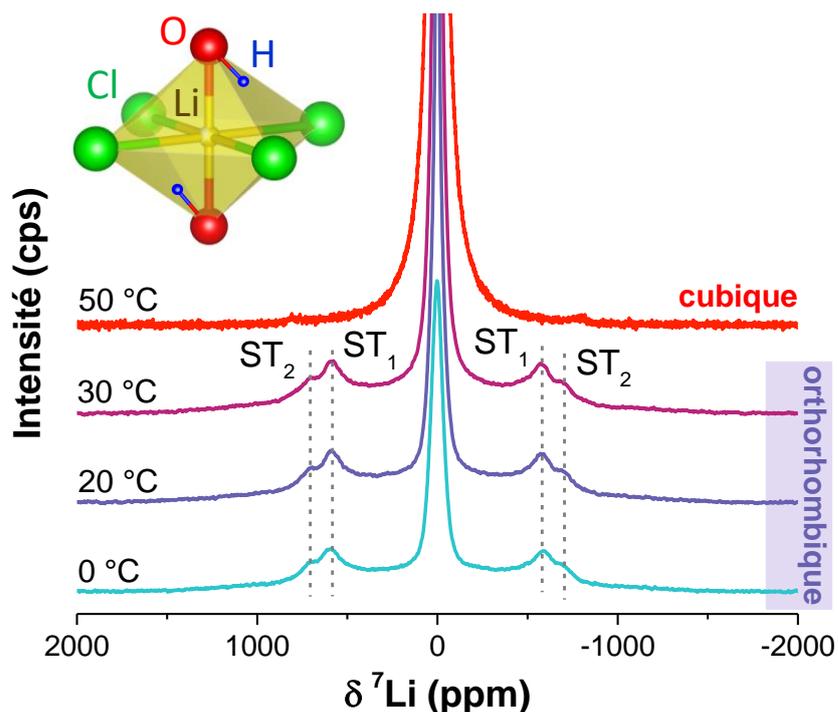


Figure 39 : Agrandissement des spectres de RMN du ${}^7\text{Li}$ en statique ($B_0 = 7,05 \text{ T}$) du composé Li_2HOCl , enregistrés entre 0 et 50 °C, permettant de mieux observer les transitions satellites (ST_1 et ST_2) ainsi que l'environnement local du lithium (site octaédrique).

La présence des deux signaux quadripolaires indique que différents environnements du Li existent dans le composé de structure orthorhombique. Des analyses de diffraction de neutrons menées sur ce matériau mettent en évidence l'existence de plusieurs sites du Li. Les échanges entre les différents sites sont restreints par le positionnement des atomes d'hydrogène^{24,45}. En effet, selon Wang *et al.*, dans le composé orthorhombique, les atomes d'hydrogène occupent quatre sites cristallographiques, positionnés autour des atomes d'oxygène et organisés selon deux configurations différentes qui dépendent de la coordination du lithium (Figure 40a). Ils suggèrent que les atomes H sont orientés préférentiellement dans la direction des lacunes de Li, où les répulsions électrostatiques sont minimisées. Pour le composé cubique, les atomes d'hydrogène sont situés au voisinage des atomes d'oxygène et présentent huit orientations coplanaires, les plans occupés étant parallèles aux faces du cube (Figure 40b).

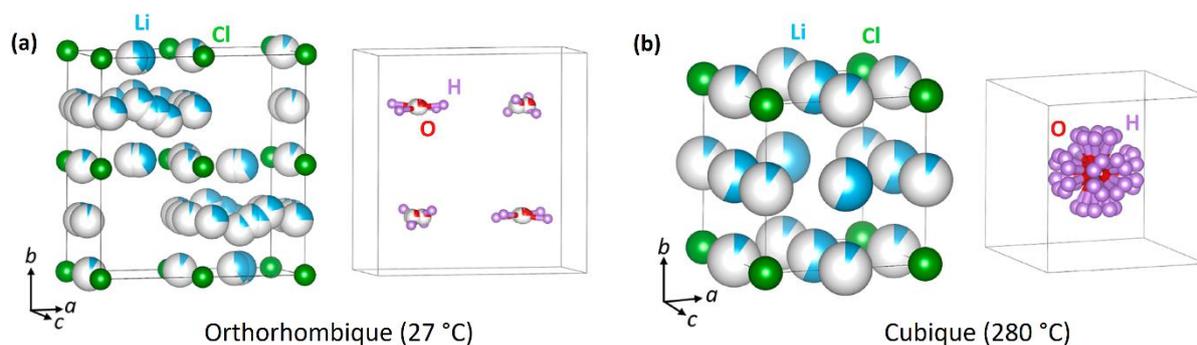


Figure 40 : Structures du composé Li_2DOCl déterminées par une analyse de diffraction des neutrons : a) à $27\text{ }^\circ\text{C}$ lorsque le composé présente une structure orthorhombique et b) à $280\text{ }^\circ\text{C}$ lorsque le composé présente une structure cubique (Figure adaptée²⁴).

L'extinction des signaux quadripolaires à $50\text{ }^\circ\text{C}$, également observée par Dawson *et al.*³⁶, coïncide avec la formation de la phase cubique aux alentours de $39\text{ }^\circ\text{C}$ et pour laquelle une forte augmentation de la conductivité ionique a aussi été observée. Les quelques études menées par diffraction des neutrons ne s'accordent pas sur le nombre de sites du Li existant dans le composé de structure cubique. Certains auteurs suggèrent la présence de plusieurs sites du Li ²⁴ tandis que d'autres ont plutôt déterminé la présence d'un seul site⁴⁵. De ce fait, il est possible que différents sites du Li existent dans la phase cubique, l'échange étant rapide entre les différents sites, cela conduit à l'observation, d'un signal isotrope.

Le tableau 4 regroupe les valeurs de constante de couplage quadripolaire, de paramètre d'asymétrie et l'intensité de chaque contribution déterminées pour le composé Li_2HOCl . Les constantes de couplage quadripolaire, déterminées à partir de la désomation des spectres, sont plutôt faibles et valent 286 et 340 kHz. Les valeurs de paramètre d'asymétrie sont proches de zéro et valent 0,03 et 0,04. Les valeurs C_Q et η_Q suggèrent un environnement du lithium à symétrie axiale. Dans un cas idéal, les atomes de lithium sont situés dans des sites octaédriques et sont entourés de quatre atomes de chlore en position équatoriale et de deux atomes d'oxygène en position axiale, ces derniers étant tous liés à un atome d'hydrogène (figure 40). La position réelle du Li peut dévier de la position idéale en fonction de l'orientation des protons et mener à différents environnements structuraux. Hanghofer *et al.* suggèrent la formation d'un site tétraédrique du Li , coordonné à deux atomes de chlore et deux atomes d'oxygène, en plus des sites octaédriques⁴⁵.

Tableau 4 : Paramètre de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q) et intensité (%I) déterminés à partir de la désomation des spectres de RMN du ^7Li en statique ($B_0 = 7,05 \text{ T}$) du composé Li_2HOCl , enregistrés entre $0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

T ($^\circ\text{C}$)	C_Q (kHz)		η_Q		%I ($\Delta = \pm 10 \%$)		
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2	SI	Q_1	Q_2
0	286	340	0,04	0,03	9	40	51
20	286	340	0,04	0,03	13	47	40
30	286	340	0,04	0,03	45	30	25
50	-	-	-	-	100	0	0

Analyse du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$

L'analyse par RMN du composé de structure cubique $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ révèle la présence de signaux quadripolaires sur toute la gamme de température, entre -30 et $50 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que le composé de structure cubique Li_2HOCl ne présentait qu'un signal isotrope à $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ résultant d'un échange rapide entre tous les sites du Li. La désomation des spectres de RMN du ^7Li enregistrés à -30 , 0 et $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sont présentés sur la figure 41. La désomation du spectre enregistré à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ indique la présence de deux signaux quadripolaires uniquement. L'absence de signal isotrope suggère que tous les ions lithium sont non mobiles. A partir de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, une proportion d'ions lithium d'environ 18 % devient mobile et on voit apparaître un signal isotrope en plus des signaux quadripolaires. Sur le spectre enregistré à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, on n'observe plus qu'un seul signal quadripolaire (Q_2) en plus du signal isotrope de forte intensité.

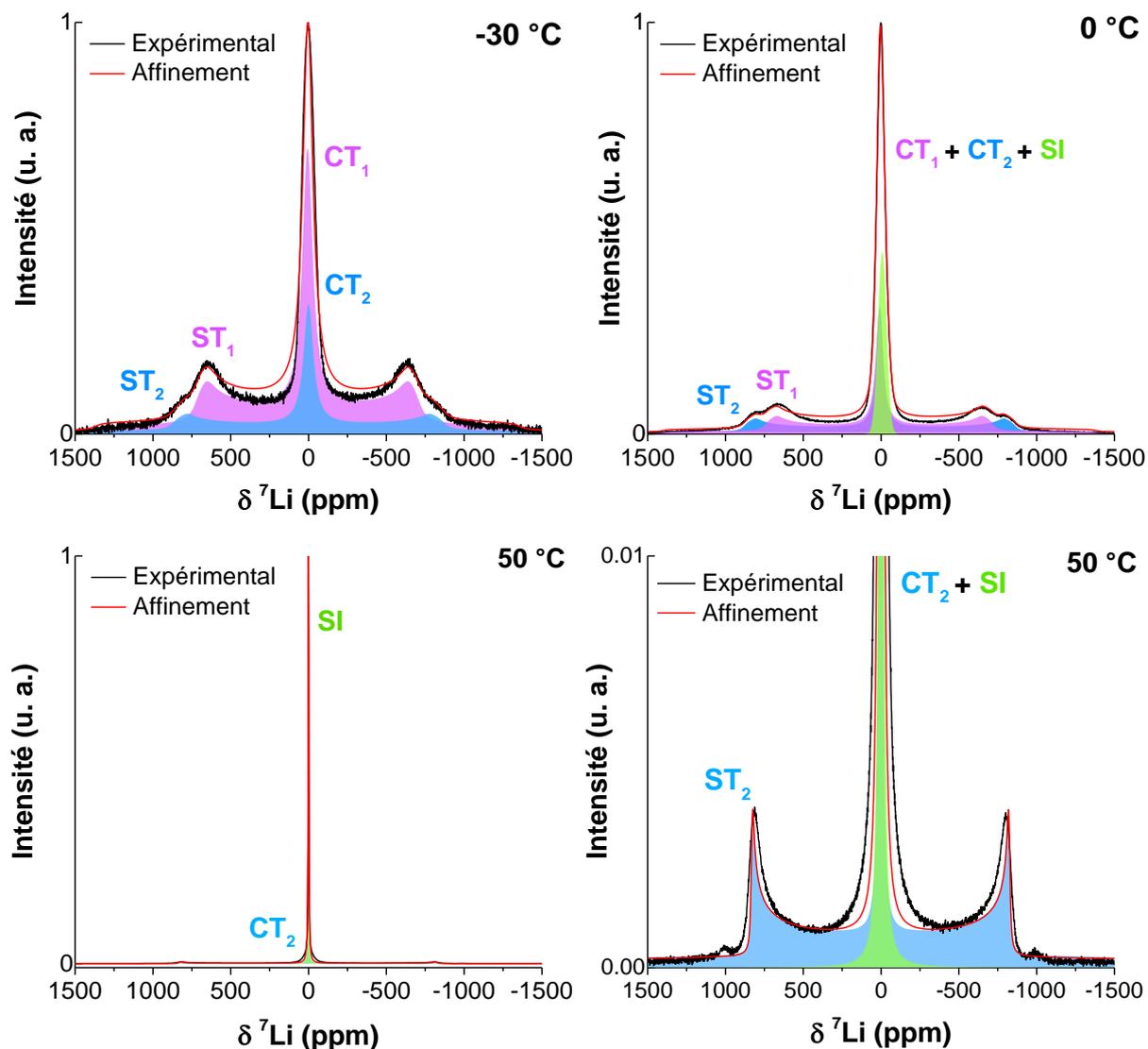


Figure 41 : Désommission des spectres de RMN du ${}^7\text{Li}$ en statique ($B_0 = 7,05\text{ T}$) du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, enregistrés à -30 , 0 et $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Un agrandissement au niveau des transitions satellites des spectres enregistrés entre -30 et $50\text{ }^\circ\text{C}$ est présenté sur la figure 42. L'intensité du signal quadripolaire Q_1 , prédominant à $-30\text{ }^\circ\text{C}$, diminue avec l'augmentation de la température et une extinction complète de ce dernier est observée à partir de $30\text{ }^\circ\text{C}$. Le signal Q_2 est présent sur toute la gamme de température et son intensité semble relativement constante entre 0 et $50\text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à une intensité moyenne de $38 \pm 10\%$ de l'intensité totale. La forme du signal Q_2 , au niveau des transitions satellites, évolue avec la température et devient plus « pointue », indiquant une évolution du paramètre d'asymétrie vers des valeurs plus faibles, passant de $0,05$ à $0,01$.

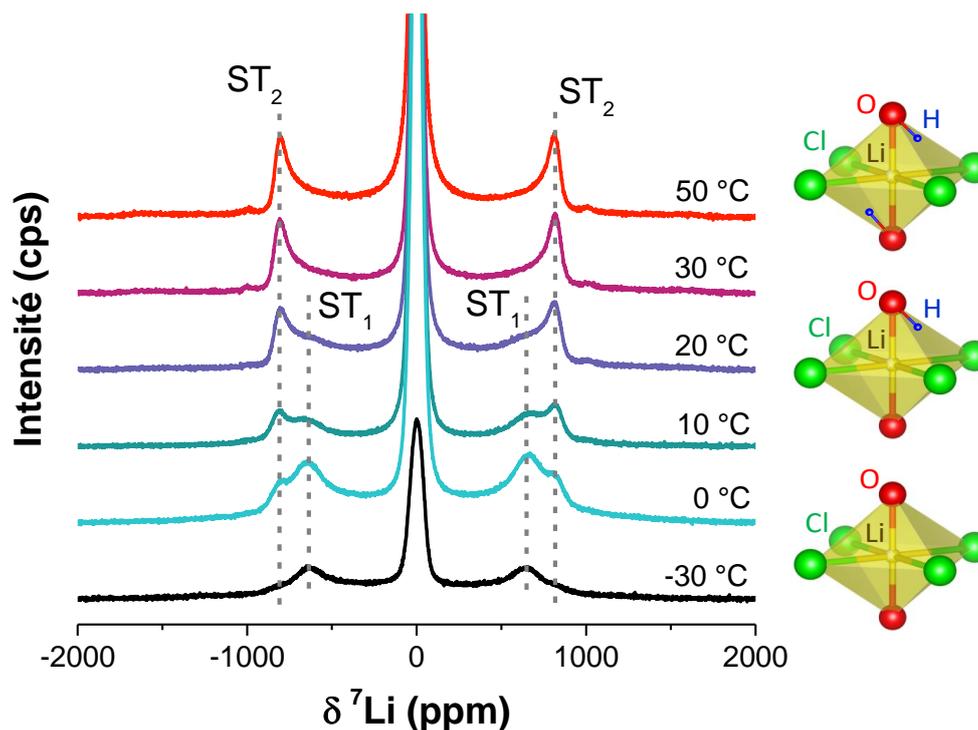


Figure 42 : Agrandissement des spectres de RMN du ${}^7\text{Li}$ en statique ($B_0 = 7,05$ T) du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, enregistrés entre -30 et 50 °C, permettant de mieux observer les transitions satellites (ST_1 et ST_2) et une représentation des différents environnements locaux possibles du lithium en site octaédrique.

Le tableau 5 regroupe les valeurs de constante de couplage quadripolaire, de paramètre d'asymétrie et l'intensité de chaque contribution déterminées pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. Les constantes de couplage quadripolaire des signaux Q_1 et Q_2 sont aussi relativement faibles et très différentes de celles déterminées pour le composé Li_2HOCl avec des valeurs entre 326 et 390 kHz. Le paramètre d'asymétrie des signaux Q_1 et Q_2 est aussi très proche de zéro et varie entre 0,01 et 0,05 et permet de confirmer que les sites du Li sont en symétrie axiale. Dans le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, la substitution du dixième des protons par des ions lithium peut mener à la formation de nouveaux sites du Li, à savoir des sites où les deux atomes d'oxygène ne forment pas de liaison avec des atomes d'hydrogène et des sites où un seul atome d'oxygène est lié à un atome d'hydrogène.

Tableau 5 : Paramètre de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q) et intensité (%I) déterminés à partir de la désomation des spectres de RMN du ^7Li en statique ($B_0 = 7,05 \text{ T}$) du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, enregistrés entre -30 et $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

T ($^\circ\text{C}$)	C_Q (MHz)		η_Q		% I ($\Delta = \pm 10 \%$)		
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2	SI	Q_1	Q_2
-30	326	390	0,05	0,05	0	70	30
0	326	390	0,05	0,04	18	42	40
10	326	390	0,05	0,04	54	9	37
20	326	388	0,05	0,03	55	6	39
30	-	387	-	0,01	58	0	42
50	-	386	-	0,01	63	0	37

Comparaison des deux matériaux

Les analyses par RMN réalisées en statique sur le noyau ^7Li mettent en évidence la présence de différents environnements du Li à symétrie axiale, identifiés par la présence de signaux quadripolaires et d'un signal isotrope. La différence de ratio Li^+/H^+ entre les composés $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et Li_2HOCl mène à la formation de différents environnements structuraux caractérisés par des constantes de couplage quadripolaires différentes. Pour le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique, la présence de deux signaux quadripolaires indique que certains ions lithium sont non mobiles. Dans la structure cubique conduit, la plus grande mobilité ionique permet d'éliminer les interactions quadripolaires. Dans le cas présent, il est possible que plusieurs sites du Li coexistent, mais la vitesse d'échange entre ces derniers sites est suffisamment élevée à l'échelle de la RMN pour ne laisser apparaître que le signal isotrope. Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ de structure cubique, la présence de signaux quadripolaires sur tout le domaine de température indique que certains ions lithium sont non mobiles à l'échelle de temps de la RMN.

2.6.4 Étude de la mobilité par RMN en rotation à l'angle magique

La mobilité des protons et des ions lithium dans les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ a également été étudiée lors d'une analyse par RMN en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS). Les spectres de RMN du ^7Li et du ^1H ont été enregistrés à une fréquence de rotation de 30 kHz sur le spectromètre Bruker de 7,05 T dans un rotor de 2,5 mm de diamètre. Cette analyse nous a permis, en particulier, d'analyser l'évolution de la largeur de raie sur un domaine de température compris entre 36 et $89 \text{ }^\circ\text{C} \pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$ et ainsi de comparer qualitativement

les mécanismes de transport au sein des deux matériaux. Lors des mesures en rotation, le rotor subit un échauffement par friction du flux d'air avec les pales du rotor. Par conséquent, la température de consigne appliquée est différente de la température réelle dans le rotor. La température interne du rotor a été calibrée à partir d'une méthode proposée par Thurber *et al.*⁶¹ à partir de la dépendance en température du temps de relaxation T_1 et du déplacement chimique du noyau ^{79}Br du composé polycristallin KBr. Les détails de la méthode sont présentés à l'annexe IV. Comme la température de transition de phase du composé Li_2HOCl se situe autour de $39\text{ }^\circ\text{C}$, il est difficile de déterminer avec certitude la phase présente pour des températures entre $36\text{ et }44\text{ }^\circ\text{C} \pm 8\text{ }^\circ\text{C}$. Sur cette gamme de température, il peut possiblement y avoir un mélange de phases cubique et orthorhombique. A partir de $49\text{ }^\circ\text{C} \pm 8\text{ }^\circ\text{C}$, le composé Li_2HOCl présente une structure cubique.

2.6.4.1 Analyse des spectres de RMN MAS du ^7Li

Lors de l'acquisition des spectres de RMN MAS, un délai de recyclage optimal de 5 s a été fixé pour les analyses entre $39\text{ et }89\text{ }^\circ\text{C}$. Un délai plus élevé de 150 s a été utilisé lors de l'analyse à $36\text{ }^\circ\text{C}$ pour s'assurer de la relaxation complète du moment magnétique des spins et optimiser la résolution des signaux. L'évolution globale des spectres en température sera d'abord présentée ainsi que l'analyse des bandes de rotation puis finalement une analyse détaillée pour chacun des matériaux basée sur par la désomation des spectres.

Evolution de la largeur de raie en température

Pour les deux matériaux, l'analyse en température a permis d'observer une diminution de la largeur à mi-hauteur du signal, ce qui caractérise une amélioration de la mobilité ionique des ions lithium, un comportement attendu pour un conducteur ionique (figure 43).

Pour le composé Li_2HOCl , une diminution drastique de la largeur de raie est observée entre $36\text{ et }44\text{ }^\circ\text{C}$ et serait attribuée à une forte augmentation de la mobilité ionique lors du passage de la structure orthorhombique vers la structure cubique. Ce résultat est cohérent avec les analyses obtenues par RMN en statique et a également été observé par Dawson *et al.* lors d'une analyse par RMN MAS du ^7Li ($\nu_r = 10\text{ kHz}$ et $B_0 = 11,7\text{ T}$)³⁶. Sur une gamme de température plus élevée, comprise entre $49\text{ et }89\text{ }^\circ\text{C}$, le composé présente une structure cubique et la largeur de raie évolue très graduellement.

Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, la largeur à mi-hauteur évolue faiblement entre $39\text{ et }49\text{ }^\circ\text{C}$, et un peu plus rapidement sur le domaine de température compris entre $49\text{ et }89\text{ }^\circ\text{C}$, suivant une

évolution similaire à celle observée pour le composé Li_2HOCl dans cette gamme de température. Ainsi, les deux matériaux ayant une structure très proche au-delà de 49°C , il n'est pas surprenant que le mécanisme de conduction soit similaire.

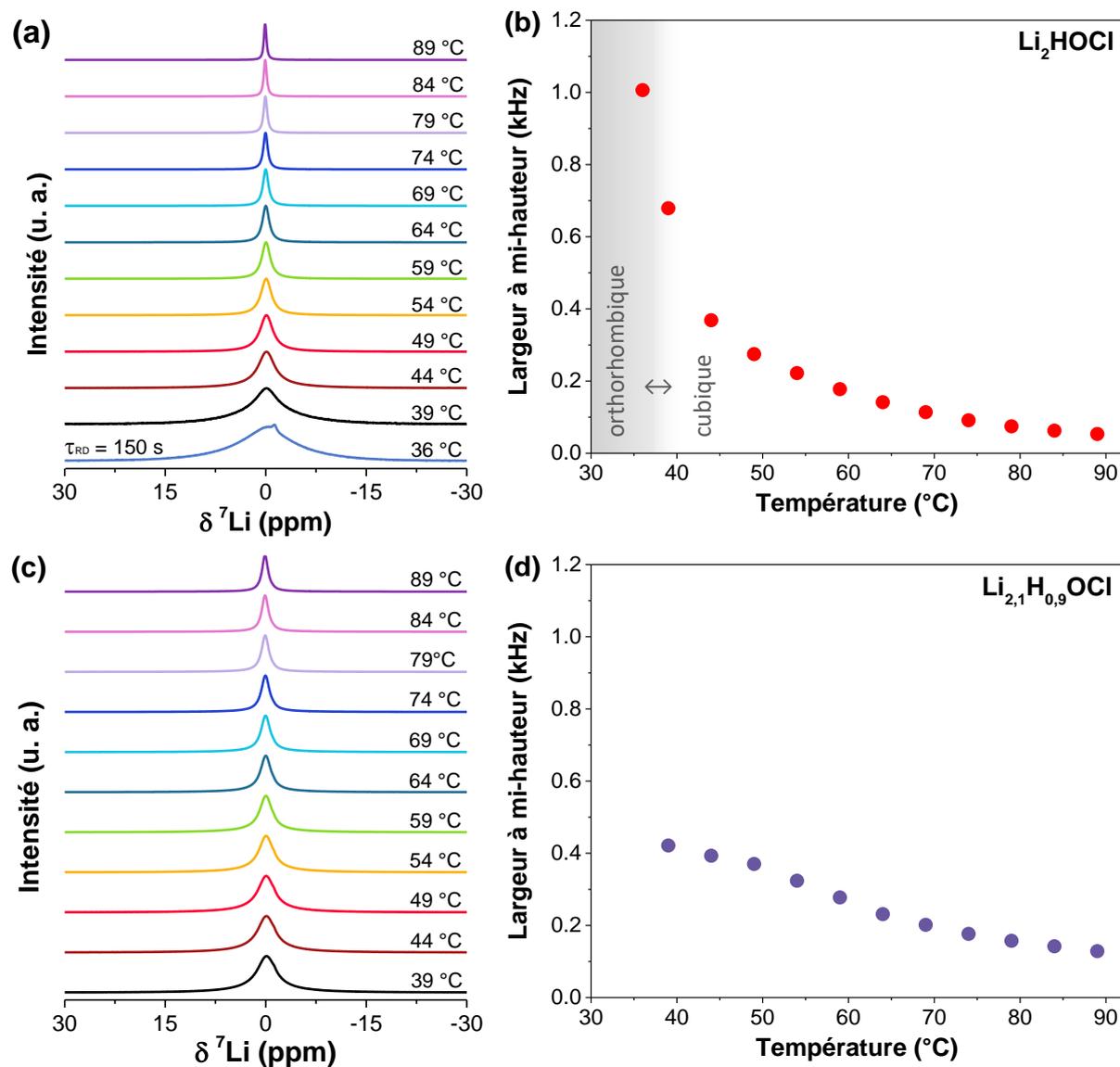


Figure 43 : Spectres de RMN MAS du ^7Li ($B_0 = 7,05$ T et $\nu_r = 30$ kHz) du composé (a) Li_2HOCl enregistrés entre 36 et $89^\circ\text{C} \pm 8^\circ\text{C}$ et (c) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ enregistrés entre 39 et $89^\circ\text{C} \pm 8^\circ\text{C}$ avec (b) et (d) l'évolution respective de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température.

Un agrandissement des bandes de rotation (*) des spectres de RMN des deux composés est présenté sur la figure 44. L'enveloppe de l'ensemble des bandes de rotation représente la forme de spectre observée en statique dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la température. Pour le composé Li_2HOCl , la mobilité ionique élevée permet de moyennner les interactions anisotropes menant à la disparition des bandes de rotation à partir de 49°C . Pour le composé

$\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, les bandes de rotation subsistent jusqu'à 89 °C ce qui suggère que certains ions lithium sont non mobiles.

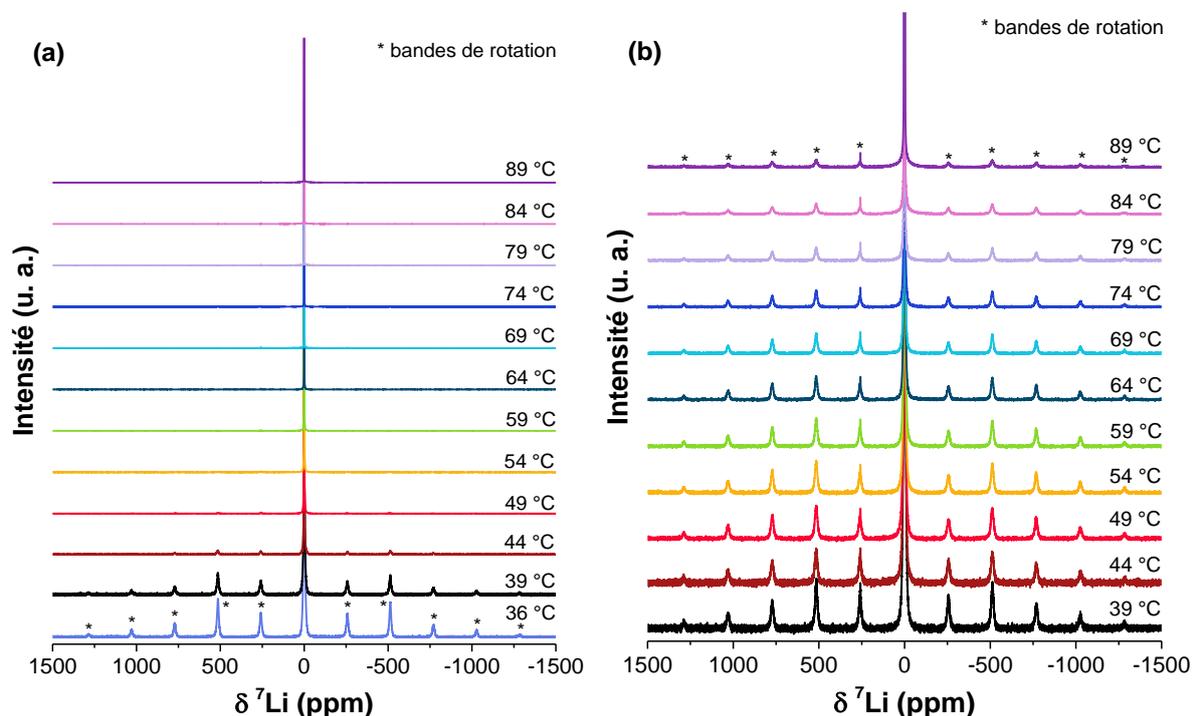


Figure 44 : Bandes de rotation des spectres de RMN MAS du ^7Li enregistrés entre 36 et 89 °C \pm 8 °C des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

Désommission des spectres du composé Li_2HOCl

Une analyse détaillée a été réalisée à partir de la désommission des spectres de RMN. Pour le composé Li_2HOCl , un premier spectre a été enregistré à plus basse température, soit à 36 °C, la température la plus basse qu'il a été possible d'atteindre avec une fréquence de rotation de 30 kHz. A cette température, pour laquelle on observe clairement la superposition d'au moins deux signaux, le composé présente a priori une structure orthorhombique. Afin d'affiner au mieux le signal, des désommissions à partir de deux à trois contributions (Li_1 , Li_2 et Li_3) ont été réalisées et sont présentées sur la figure 45.

Sur la figure 45a, deux contributions sont utilisées pour la désommission du signal : une contribution Li_1 dont l'intensité permet d'intégrer 99% du signal et une deuxième contribution Li_2 très fine et d'intensité beaucoup plus faible dont le déplacement chimique est fixé à -1,3 ppm. Une fonction pseudo-Voigt, dont les proportions respectives des fonctions Gaussienne et Lorentzienne sont de 18% et 82%, est utilisée pour affiner la forme de la contribution Li_1 .

Comme il est illustré sur la figure 45b, la désomation du spectre avec deux contributions, où tous les paramètres sont libres, converge toujours vers la combinaison d'une contribution purement Lorentzienne (Li_1) et d'une contribution purement Gaussienne (Li_3). Ces premiers résultats indiquent qu'une désomation avec deux contributions ne permet pas d'affiner de façon optimale le spectre de RMN enregistré à 36 °C.

Afin d'optimiser l'affinement, trois contributions sont plutôt utilisées pour la désomation du signal (figure 45c) dont une contribution très peu intense et de faible largeur centrée à -1,3 ppm (Li_2), une contribution purement Lorentzienne centrée à -0,2 ppm (Li_1) et une contribution purement Gaussienne centrée à -0,4 ppm (Li_3). Une distribution de type Lorentzienne est typique des noyaux très mobiles tandis qu'un signal de type Gaussien est généralement associé à une plus forte répartition des environnements structuraux et est plutôt typique des ions non mobiles. Les contributions Li_1 et Li_2 seraient probablement associées à des environnements du Li mobile tandis que la contribution Li_3 serait plutôt associée à des environnements du Li non mobile. Plusieurs signaux de RMN avaient aussi été observés lors de l'analyse en statique pour le composé de structure orthorhombique, dont des signaux quadripolaires produits par des Li non mobiles. Par ailleurs, il est possible que la contribution Li_3 soit simplement attribuée aux interactions quadripolaires, qui ne pas entièrement moyennées à cette fréquence de rotation et dont l'intensité est plus significative à basse température. Dans tous les cas, un signal quadripolaire indique aussi la présence d'espèces non mobiles.

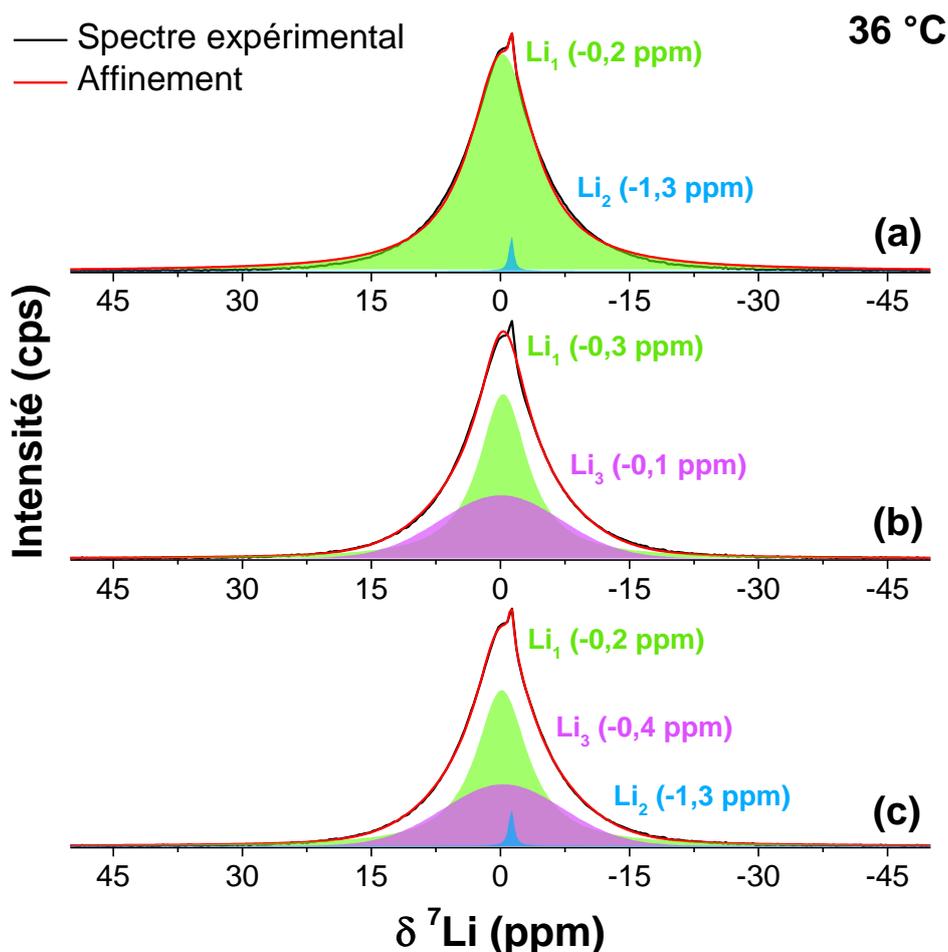


Figure 45 : Désomation du spectre de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ ($B_0 = 7,05 \text{ T}$ et $\nu_r = 30 \text{ kHz}$) du composé Li_2HOCl , enregistré à $36 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir de deux (a et b) à trois contributions (c).

Sur le domaine de température compris entre 39 et $89 \text{ }^\circ\text{C}$, la désomation a mis en évidence une ou deux contributions (Li_1 et Li_3). L'intensité de la contribution Li_3 diminue lorsque la température augmente et se dissipe complètement à partir de $49 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui coïncide avec l'extinction des bandes de rotation. L'ajout du second signal (Li_3), plus large et d'intensité plus faible permet d'affiner adéquatement la base du pic (figure 46a et b). À partir de $49 \text{ }^\circ\text{C}$, un régime d'échange rapide est atteint et une seule contribution est nécessaire pour affiner le signal de RMN. La formation de la phase de structure cubique induit une forte augmentation de la mobilité, qui se traduit par une diminution importante de la largeur à mi-hauteur.

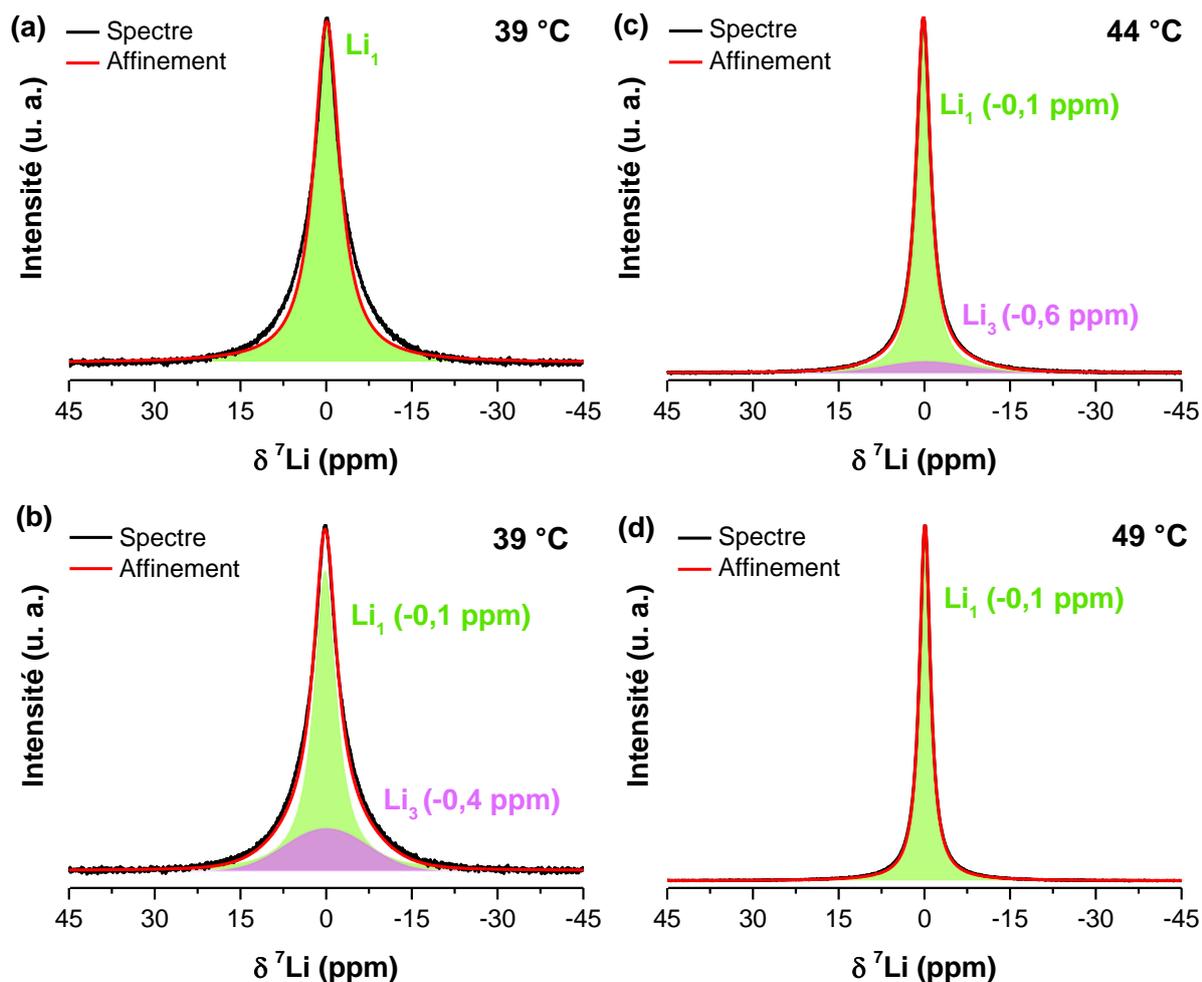


Figure 46 : Désommission des spectres de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ ($B_0 = 7,05 \text{ T}$ et $\nu_r = 30 \text{ kHz}$) du composé Li_2HOCl (a) à $39 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir d'une seule contribution et (b) à $39 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir de deux contributions, (c) à $44 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir de deux contributions et (d) à $49 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir d'une seule contribution.

Désommission des spectres du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$

Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, de structure cubique sur tout le domaine de température, la désommission du signal de RMN a mis en évidence deux contributions (Li_1 et Li_2) dont une proportion associée à des Li non mobiles (figure 47). L'apparition du signal Li_2 coïncide avec la présence des bandes de rotation sur toute la gamme de température. Lorsque la température augmente, la proportion du signal Li_2 diminue fortement. Une faible contribution supplémentaire provient d'une impureté de LiCl , observée par DRX, dont le déplacement chimique varie entre $-1,03$ et $-1,26 \text{ ppm}$. Le pourcentage relatif de LiCl déterminé à $39 \text{ }^\circ\text{C}$ est de 1% et cette valeur est fixée pour la désommission des spectres enregistrés sur toute la gamme de température.

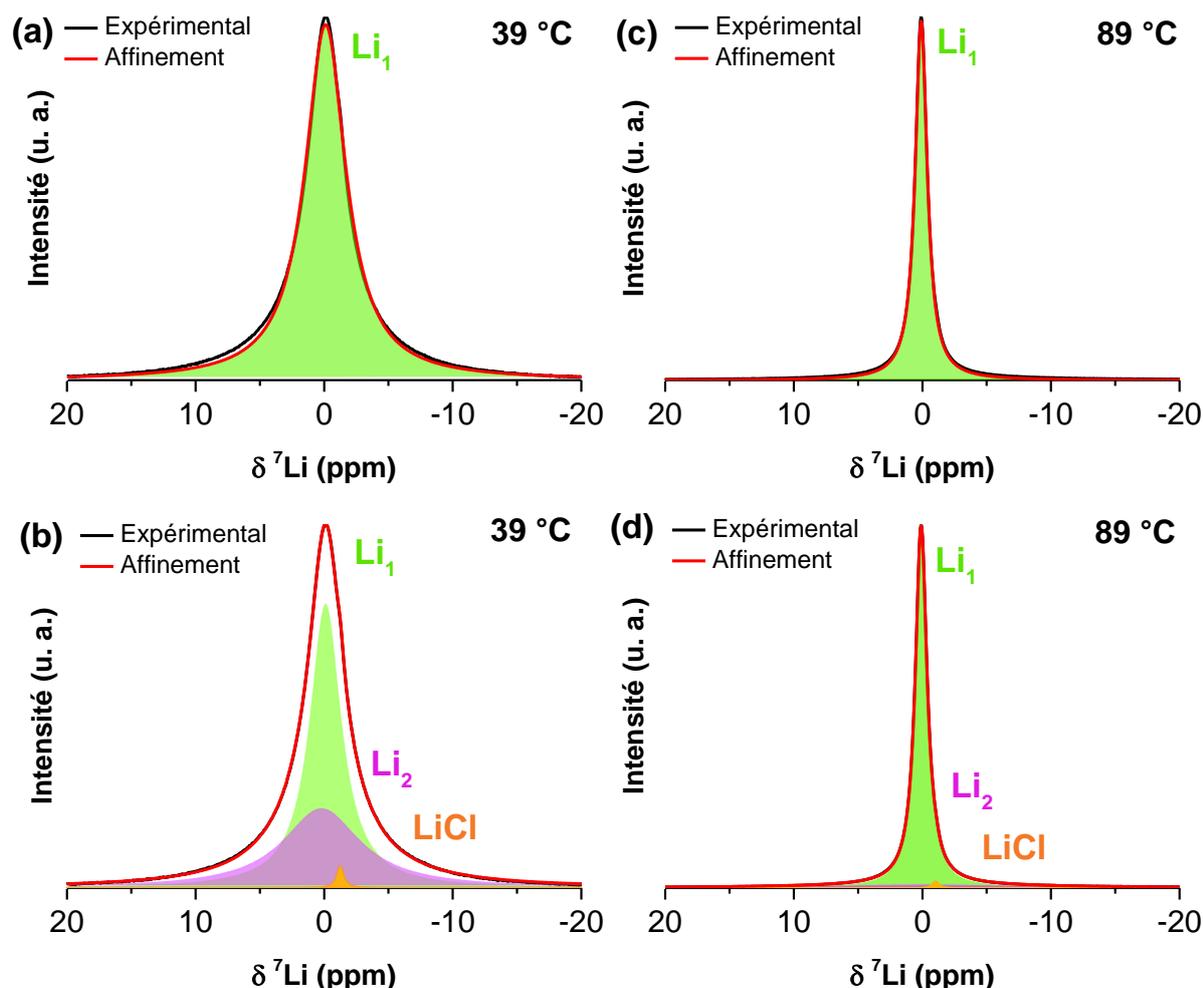


Figure 47 : Désommission des spectres de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ ($B_0 = 7,05$ T et $\nu_r = 30$ kHz) du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ (a) avec une contribution à 39 °C, (b) avec trois contributions à 39 °C, (c) avec une contribution à 89 °C et (d) avec trois contributions à 89 °C.

Comparaison des deux matériaux

L'analyse par RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ met également en évidence la présence de différents sites du Li dont certains sont non mobiles. Pour le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique ($T \leq 44 \pm 8$ °C), on observe deux ou trois sites du Li mobile (Li_1 et Li_2) et un site où le Li est non mobile (Li_3). A partir de 39 ± 8 °C, le site Li_2 disparaît. Lorsque la température augmente, la mobilité ionique augmente et on observe la diminution du signal Li_3 jusqu'à son extinction à partir de 49 °C, température pour laquelle un régime d'échange rapide serait atteint. Une analyse par RMN MAS à une fréquence de rotation plus faible (< 30 kHz) aurait pu permettre d'atteindre des températures plus basses et d'observer l'évolution des signaux pour le composé de structure orthorhombique sur une plus large gamme de température, mais aurait conduit, en contrepartie, à une diminution de la résolution.

Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, deux sites du Li sont mis en évidence pour lesquels une certaine proportion de Li qui est non mobile et ce jusqu'à une température d'au moins 89 °C. La présence de ces sites du Li non mobile dans cette phase de structure cubique, contrairement au Li_2HOCl , pourrait être expliquée par la différence de composition chimique entre les deux matériaux. Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ la concentration en lacunes est plus faible que celle du composé Li_2HOCl et celle des porteurs de charge plus élevée.

2.6.4.2 Analyse des spectres de RMN MAS du ^1H

Une analyse des spectres de RMN MAS du ^1H a également été réalisée sur les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ sur un domaine de température compris entre 39 et 89 °C. L'optimisation du délai de recyclage sera présentée dans un premier temps et a permis d'identifier plusieurs signaux avec des temps de relaxation différents. L'évolution de la largeur de raie avec la température a permis d'étudier la mobilité du proton dans les deux matériaux et une analyse détaillée à partir de la désomation des spectres a également été menée.

Optimisation du délai de recyclage (τ_{RD})

L'optimisation du délai de recyclage est essentielle à l'obtention d'un signal bien résolu. Ainsi, une première analyse de RMN du ^1H a été réalisée pour le composé Li_2HOCl en variant le délai de recyclage entre 0,5 et 240 secondes et permet de constater que la relaxation quasi-complète de l'aimantation est atteinte à partir de 120 secondes (figure 48). On suppose que la vitesse de relaxation est similaire pour les deux matériaux et un délai de 120 s a été fixé pour toutes les analyses.

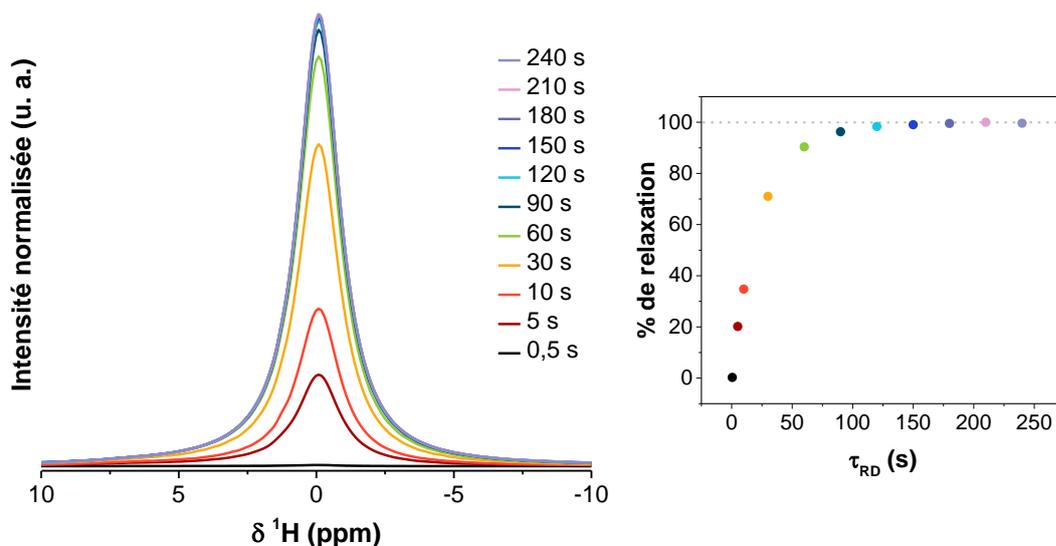


Figure 48 : Spectres de RMN MAS du ^1H ($B_0 = 7,05 \text{ T}$ et $\nu_r = 30 \text{ kHz}$) du composé Li_2HOCl , enregistré à 39°C , obtenus avec différents τ_{RD} et comparaison du pourcentage de relaxation selon le τ_{RD} . L'intensité des spectres est normalisée par rapport au nombre de scans.

Cette première analyse a également permis de constater qu'un délai de recyclage plus court mène à l'apparition de plusieurs signaux associés à des environnements différents dont les temps de relaxation varient fortement. L'acquisition des spectres pour le composé Li_2HOCl , sur une gamme de température comprise entre 39 et 89°C , en utilisant un délai $\tau_{\text{RD}} = 120 \text{ s}$ ou $\tau_{\text{RD}} = 0,5 \text{ s}$, a permis de voir l'influence de la température sur l'évolution de ces différents signaux (figure 49). Les spectres de RMN pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ont été enregistrés dans les mêmes conditions et montrent un comportement similaire et sont présentés à l'annexe V. Lorsqu'un délai de $0,5$ seconde est utilisé, le signal centré vers 0 ppm est peu intense à 39°C , mais domine le spectre lorsqu'on augmente la température. Il s'agit du signal prédominant observé lorsqu'un délai de 120 secondes est utilisé et correspondrait aux protons des groupements OH^- dans le composé Li_2HOCl , qui possèdent un temps de relaxation élevé. Pour déterminer l'origine des autres signaux ($\delta \approx 1,2 \text{ ppm}$ et 5 ppm), en particulier s'il s'agit d'eau libre, d'eau absorbée ou d'un proton dans un site différent, une analyse a été réalisée en comparant les spectres des deux électrolytes avec celui du KBr (en théorie, aucun n'est supposé être observé).

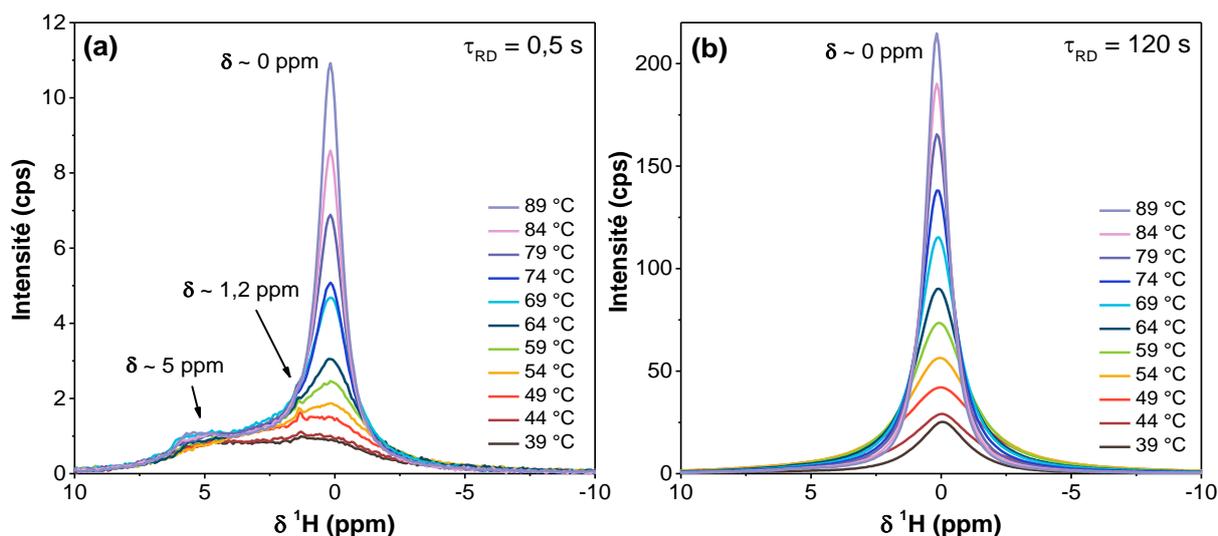


Figure 49 : Comparaison des spectres de RMN du ^1H ($B_0 = 7,05 \text{ T}$ et $\nu_r = 30 \text{ kHz}$) du composé Li_2HOCl enregistrés en température, entre 39 et $89 \text{ }^\circ\text{C}$, avec un délai ; (a) $\tau_{\text{RD}} = 0,5 \text{ s}$ et (b) $\tau_{\text{RD}} = 120 \text{ s}$.

Le spectre de RMN du ^1H du KBr comporte de trois contributions, similaires à celles observées pour les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ (figure 50). Ces derniers présentent en plus un signal H_4 qui correspondrait au signal observé lorsque $\tau_{\text{RD}} = 120 \text{ s}$. Cette analyse met clairement en évidence la présence d'eau, probablement localisée au niveau de la sonde. L'ensemble des études suggèrent qu'au sein du matériau Li_2HOCl , les atomes d'hydrogène sont présents au niveau de groupements OH^- , mais quelques auteurs suggèrent également la présence de molécules d'eau^{21,45}. Cette analyse seule ne permet pas d'attribuer précisément les différentes contributions de l'eau aux signaux H_1 , H_2 et H_3 , mais suggère que seul le signal H_4 est caractéristique des composés anti-pérovskite. L'intensité des signaux H_1 , H_2 et H_3 ($\delta = 1,2\text{-}5 \text{ ppm}$) est très faible lorsqu'on utilise un délai de 120 s et modifie de façon négligeable la largeur de raie du signal centré vers 0 ppm (figure 50b). Les valeurs de déplacement chimique et l'intensité de chaque contribution sont présentées dans le tableau 6.

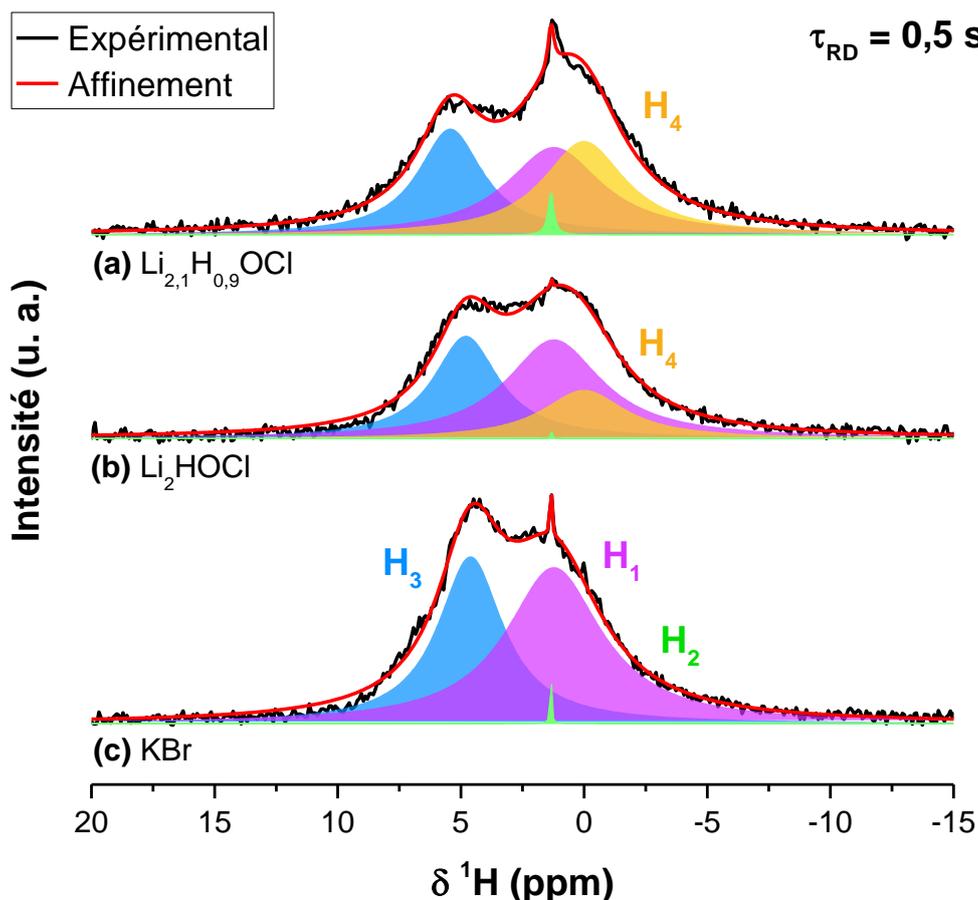


Figure 50 : Spectres de RMN MAS du ^1H ($B_0 = 7,05 \text{ T}$, $\nu_r = 30 \text{ kHz}$) enregistrés avec un délai $\tau_{\text{RD}} = 0,5 \text{ s}$ pour le composé (a) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ($T = 39 \text{ }^\circ\text{C}$), (b) Li_2HOCl ($T = 39 \text{ }^\circ\text{C}$) et (c) KBr ($T = 59 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tableau 6 : Déplacement chimique du signal ^1H et intégrale du pic.

Échantillon	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)				Intégrale (%)			
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
$\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$	1,22	1,34	5,42	0	35,8	1,0	29,7	33,5
Li_2HOCl	1,22	1,34	4,80	0	46,7	0,1	33,2	20,0
KBr	1,22	1,35	4,61	-	57,5	0,5	42,0	-

Evolution de la largeur de raie avec la température

L'analyse de la largeur de raie en fonction de la température des spectres de RMN MAS du ^1H a permis d'étudier la mobilité des protons. Pour les deux composés, un seul signal fin est visible, centré vers 0 ppm, ainsi que les bandes de rotation (*) de très faible intensité, de part et d'autre du signal central (figure 51 a et b).

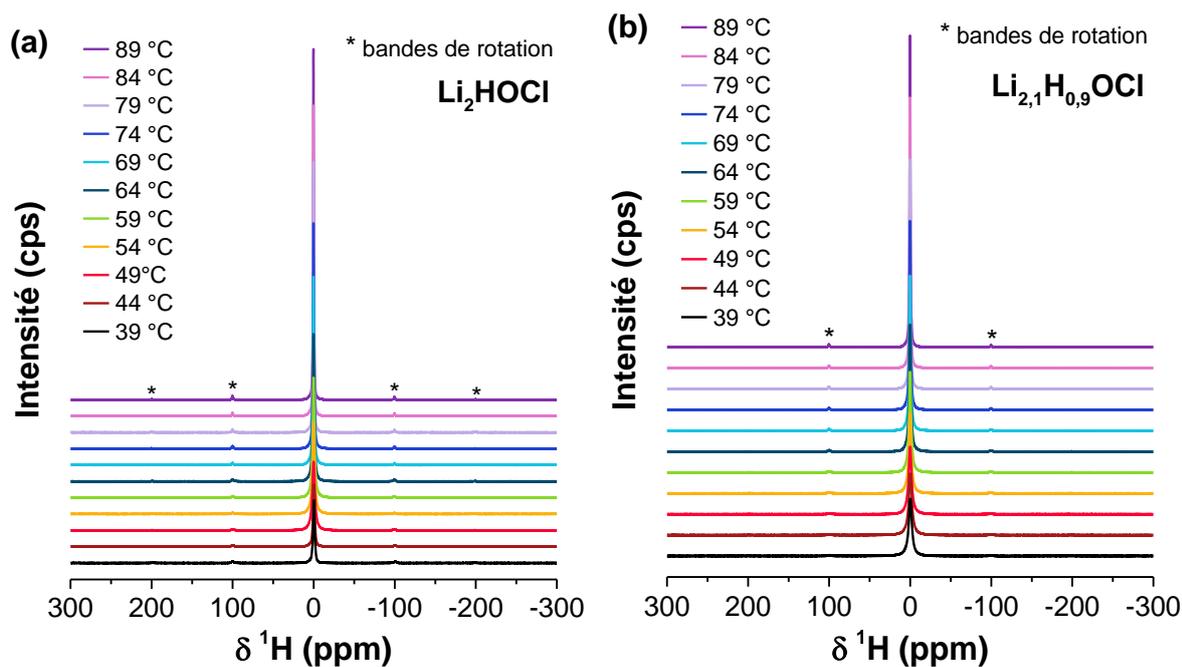


Figure 51 : Spectres de RMN MAS du ^1H enregistrés entre 39 et 89 °C des composés (a) Li_2HOCl et (b) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

L'analyse de la largeur à mi-hauteur du signal avec la température a permis d'observer deux tendances : sur la gamme de température comprise entre 49 et 89 °C, la largeur de raie s'accompagne d'un rétrécissement par le mouvement, indiquant une forte mobilité ionique dans les deux composés tandis qu'à plus basse température, entre 39 et 44 °C, l'évolution de la largeur de raie suit un comportement atypique pour les deux composés. De ce fait, une analyse avec un délai plus long ($\tau_{\text{RD}} = 200$ s) a également été réalisée sur cette gamme de température. Les spectres de RMN MAS du ^7Li et l'évolution de la largeur de raie avec la température pour les deux composés sont présentés sur la figure 52.

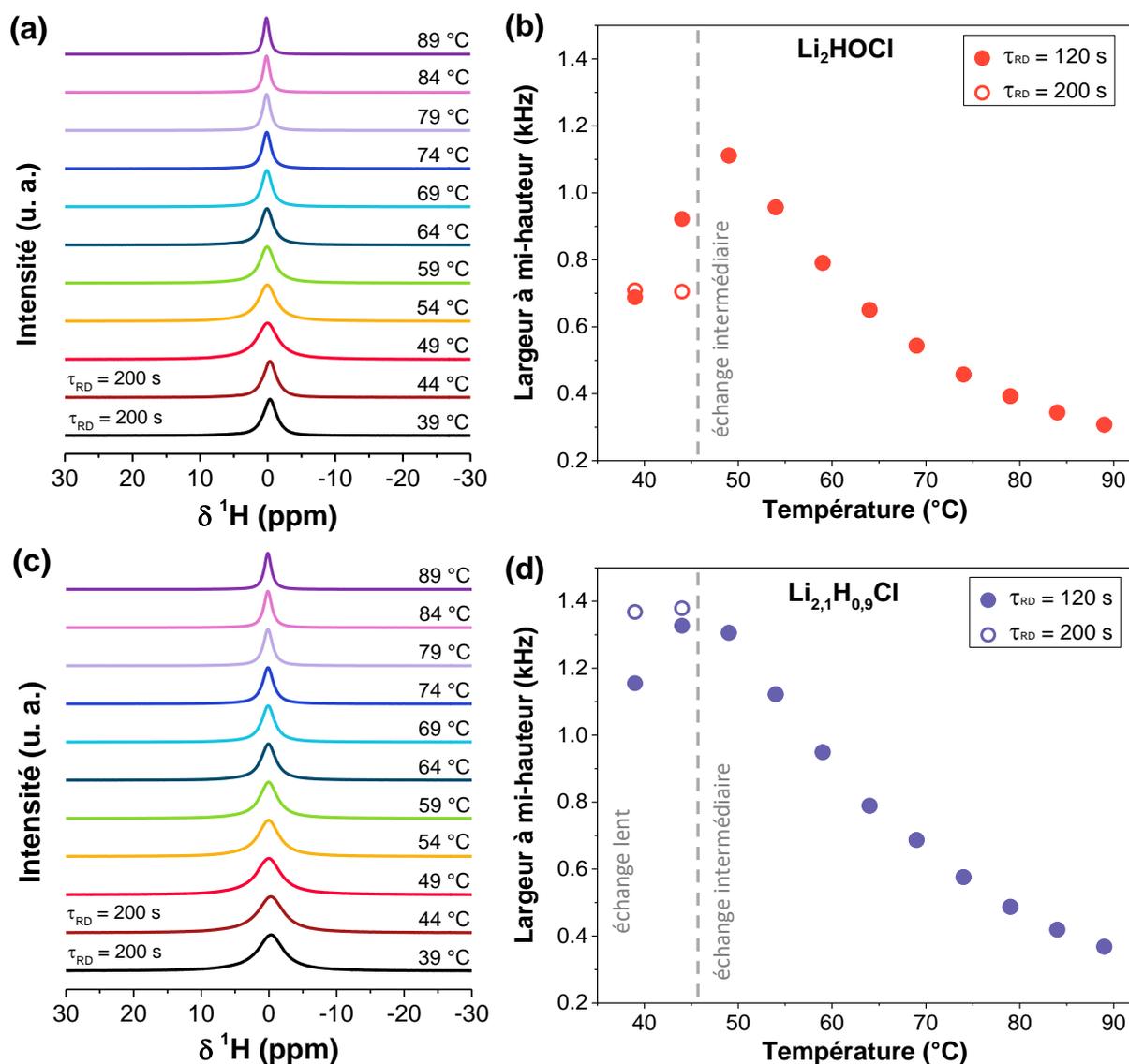


Figure 52 : Agrandissement des spectres de RMN MAS du ^1H ($B_0 = 7,05$ T et $\nu_r = 30$ kHz) entre 30 et -30 ppm, enregistrés entre 39 et 89 °C, des composés (a) Li_2HOCl et (c) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et (b et d) évolution respective de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température.

Pour le composé Li_2HOCl , la largeur à mi-hauteur déterminée entre 39 et 44 °C est plus faible que celle déterminée à 49 °C, même lorsqu'un délai plus long de 200 s est utilisé. Une largeur de raie constante d'environ 0,7 kHz a été déterminée lors des acquisitions à 39 et 44 °C comparativement à une valeur de 1,1 kHz lors de l'acquisition à 49 °C. De prime abord, cette variation drastique pourrait indiquer que les protons sont plus mobiles pour $T \leq 44$ °C et moins mobiles à $T = 49$ °C. Cette interprétation est contradictoire avec les résultats de la littérature qui indiquent que la mobilité des protons diminue lorsque la température diminue^{24,36,56}. Néanmoins, l'évolution de la largeur de raie autour de la transition de phase peut aussi

s'interpréter en termes d'interactions dipolaires résiduelles différentes dans les deux structures, sans impliquer de mobilité ionique. La température à partir de laquelle on observe un changement de comportement ($T = 49\text{ °C}$) correspond à la température pour laquelle on avait aussi observé l'extinction du signal Li_3 associé à des ions lithium non mobiles. Quand la température augmente entre 49 et 89 °C, on observe ensuite une diminution de la largeur à mi-hauteur, indiquant cette fois, clairement, une augmentation de la mobilité des protons dans la structure cubique.

Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, lorsque $\tau_{\text{RD}} = 200\text{ s}$, la largeur à mi-hauteur est constante entre 39 et 44 °C et vaut environ 1,4 kHz indiquant l'absence d'échange ionique sur cette gamme de température (régime d'échange lent). Entre 49 et 89 °C, la largeur de raie diminue avec l'augmentation de température indiquant aussi une augmentation de la mobilité des protons.

Sur cette gamme de température, l'évolution de la largeur à mi-hauteur est similaire pour les deux échantillons ce qui suggère que le mécanisme de mobilité ionique est similaire pour les deux matériaux.

Désommission des spectres

La désommission des spectres de RMN MAS du ^1H a été réalisée dans le but de mieux comprendre l'évolution de la mobilité et a permis d'observer entre une à trois contributions. Pour les deux échantillons, on observe un léger épaulement vers les déplacements chimiques plus élevés, associé à de l'eau libre et/ou adsorbée et dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la température.

La désommission de quelques spectres de RMN du ^1H de Li_2HOCl sont présentés sur la figure 53. Un premier affinement a été réalisé à partir d'une seule contribution mais ne permet pas d'affiner parfaitement la base du signal des spectres enregistrés à 39 et 44 °C. L'ajout d'une contribution H_2 de l'eau et d'une troisième contribution H_3 , attribuée à des protons non mobiles est nécessaire. L'intensité de la contribution H_3 diminue avec l'augmentation de température et disparaît complètement à partir de 49 °C, lorsque la phase cubique est totalement formée. Le signal peut alors être affiné avec une seule contribution H_1 . Tel qu'indiqué précédemment, plusieurs sites du H sont probablement formés, mais le mouvement rapide mène à un seul signal fin. Dans le cas des composés de structure cubique, cet échange rapide serait associé à la

réorientation des groupements OH⁻ par un mouvement de rotation du proton autour de l'atome d'oxygène^{24,45}.

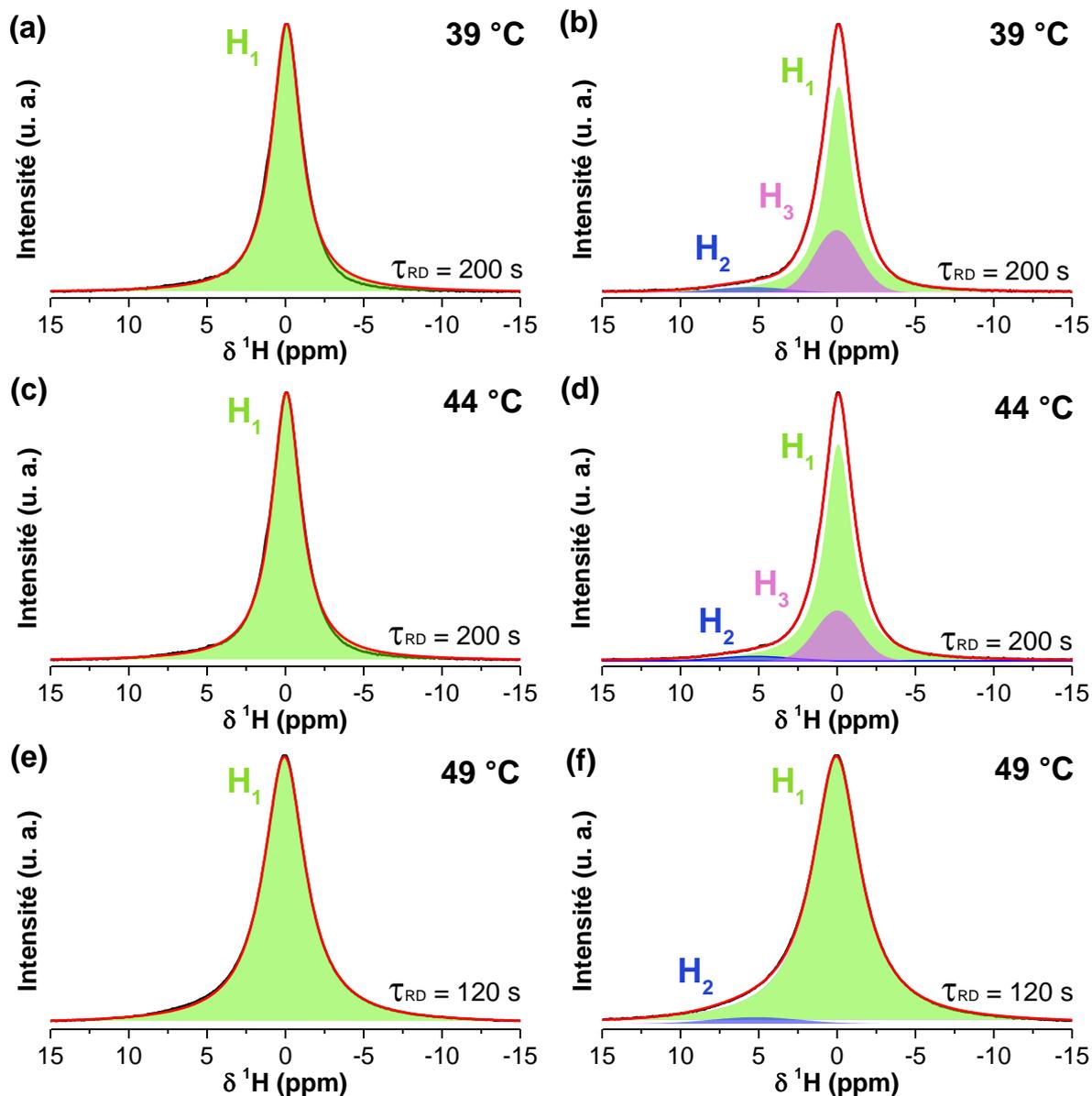


Figure 53 : Désommission des spectres de RMN MAS du ^1H avec une à trois contributions du composé Li_2HOCl enregistrés à 39 °C (a et b), 44 °C (c et d) et 49 °C (e et f).

L'affinement des spectres de RMN MAS du ^1H du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ a pu être réalisé à partir d'une seule contribution sur tout le domaine de température et on observe un signal moyen (figure 54). Tout comme pour le composé Li_2HOCl , on peut supposer que plusieurs sites du H existent au sein du $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, mais leur mouvement rapide moyenne le signal.

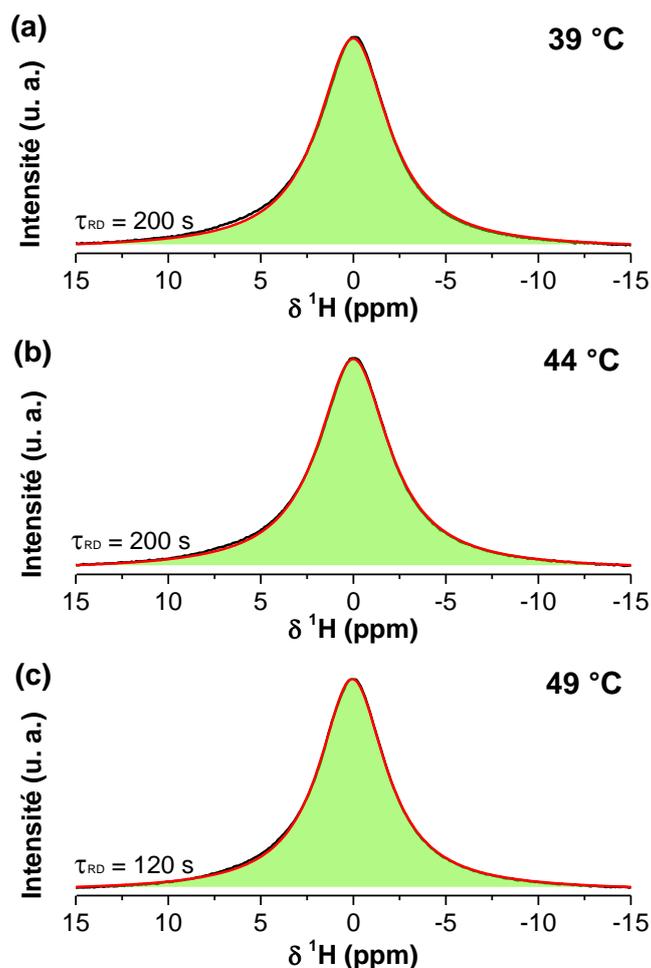


Figure 54 : Affinement des spectres de RMN MAS du ^1H du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ à (a) 39 °C, (b) 44 °C et (c) 49 °C.

2.6.5 Analyse de relaxométrie des protons et des ions lithium

L'étude de la dynamique des protons et des ions lithium a été réalisée dans le cadre de la collaboration avec le Pr. Gillian R. Goward de l'Université McMaster au Canada. Dans le cadre de cette étude, l'analyse des temps de relaxation T_1 des noyaux ^1H et ^7Li a permis de déterminer les valeurs d'énergie d'activation associée aux mécanismes de transport ionique. L'analyse des temps de relaxation T_2 du noyau ^7Li permet de déterminer les paramètres expérimentaux requis pour l'analyse par RMN à gradient de champ pulsé (PGF). Les temps de relaxation T_1 et T_2 permettent de recueillir des informations concernant la mobilité ionique au niveau microscopique tandis que le coefficient de diffusion nous informe sur la mobilité au niveau macroscopique.

2.6.5.1 Conditions expérimentales

Les temps de relaxation longitudinale (T_1) des noyaux ^1H et ^7Li ont été déterminés par une analyse de RMN en statique réalisée à l'ICMCB, entre -30 et 50 °C, dans un rotor de 2,5 mm de diamètre, en utilisant une séquence d'impulsion d'inversion-récupération avec une liste de 12 à 24 délais tau dont les valeurs varient entre 10 μs et 1000 s. Un délai de recyclage suffisamment long a été utilisé pour s'assurer de la relaxation complète des spins, soit entre 5 et 300 s pour le noyau ^7Li et 120 et 800 s pour le noyau ^1H . Les temps de relaxation T_1 du noyau ^7Li ont également été mesurés à l'Université McMaster par RMN en statique entre 30 et 90 °C, dans un rotor de 1,3 mm de diamètre en utilisant une séquence d'impulsion d'inversion-récupération avec 16 délais tau qui varient entre 10 μs et 3 s. La détermination du temps de relaxation longitudinale peut s'avérer très longue. En effet, pour une température donnée, cela peut prendre jusqu'à 8 heures d'acquisition pour le noyau ^7Li et plus de 48 heures d'acquisition pour le noyau ^1H . La durée d'acquisition est accrue à basse température, car le temps de relaxation est bien plus long. Ainsi, il est nécessaire de trouver un compromis entre le temps d'acquisition et la précision de la mesure.

2.6.5.2 Détermination de T_1 du ^7Li en température

Analyse du composé Li_2HOCl

A partir de la courbe de l'aimantation en fonction du délai tau, il est possible de déterminer un ou deux temps de relaxation selon que la simulation est effectuée avec une équation mono-exponentielle ou bi-exponentielle (Annexe III, Eqs. 1 et 2). La simulation des courbes obtenues à 20 et 40 °C pour le noyau ^7Li du composé Li_2HOCl en utilisant les deux modèles mathématiques sont regroupées sur la figure 55. Les courbes obtenues pour les autres températures sont présentées à l'annexe VI. Lorsque $T \leq 20$ °C, l'équation bi-exponentielle permet une meilleure simulation de la courbe (coefficient de corrélation plus grand). La proportion des deux contributions correspond aux proportions théoriques de l'interaction quadripolaire ($\%T_{1,\text{rapide}} = 20$ et $\%T_{1,\text{lent}} = 80$, Annexe III, Eq. 10) seulement à -10 et 0 °C, mais ce n'est pas le cas pour les autres températures. L'évolution des proportions avec la température coïncide plutôt avec une augmentation de la mobilité ionique ($\% \text{Li}$ rapide augmente et $\% \text{Li}$ lent diminue). En conséquence, l'existence de deux temps de relaxation ($T_{1,\text{rapide}} = 2,6$ s et $T_{1,\text{lent}} = 64$ s à 20°C) peut s'interpréter par la présence de différents environnements du Li, précédemment notés Q_1 , Q_2 et SI. Au regard des pourcentages de chaque contribution et des valeurs de T_1 , nous pouvons suggérer l'attribution suivante : les deux sites associés aux signaux

quadripolaires Q_1 et Q_2 ont le même T_1 d'une durée de 64 s et le signal SI, associé à un signal moyenné induit par la forte mobilité des ions Li^+ , a un T_1 plus court de 2,6 s. Pour les analyses à $T \geq 40$ °C, l'utilisation de l'équation mono-exponentielle est justifiée, puisqu'un seul signal moyen a été observé pour Li, dont la forte mobilité ionique permet d'atteindre un régime d'échange rapide. Un T_1 de 0,8 s a été déterminé pour $T = 40$ °C, il est bien plus faible que les deux T_1 mesurés à basse température.

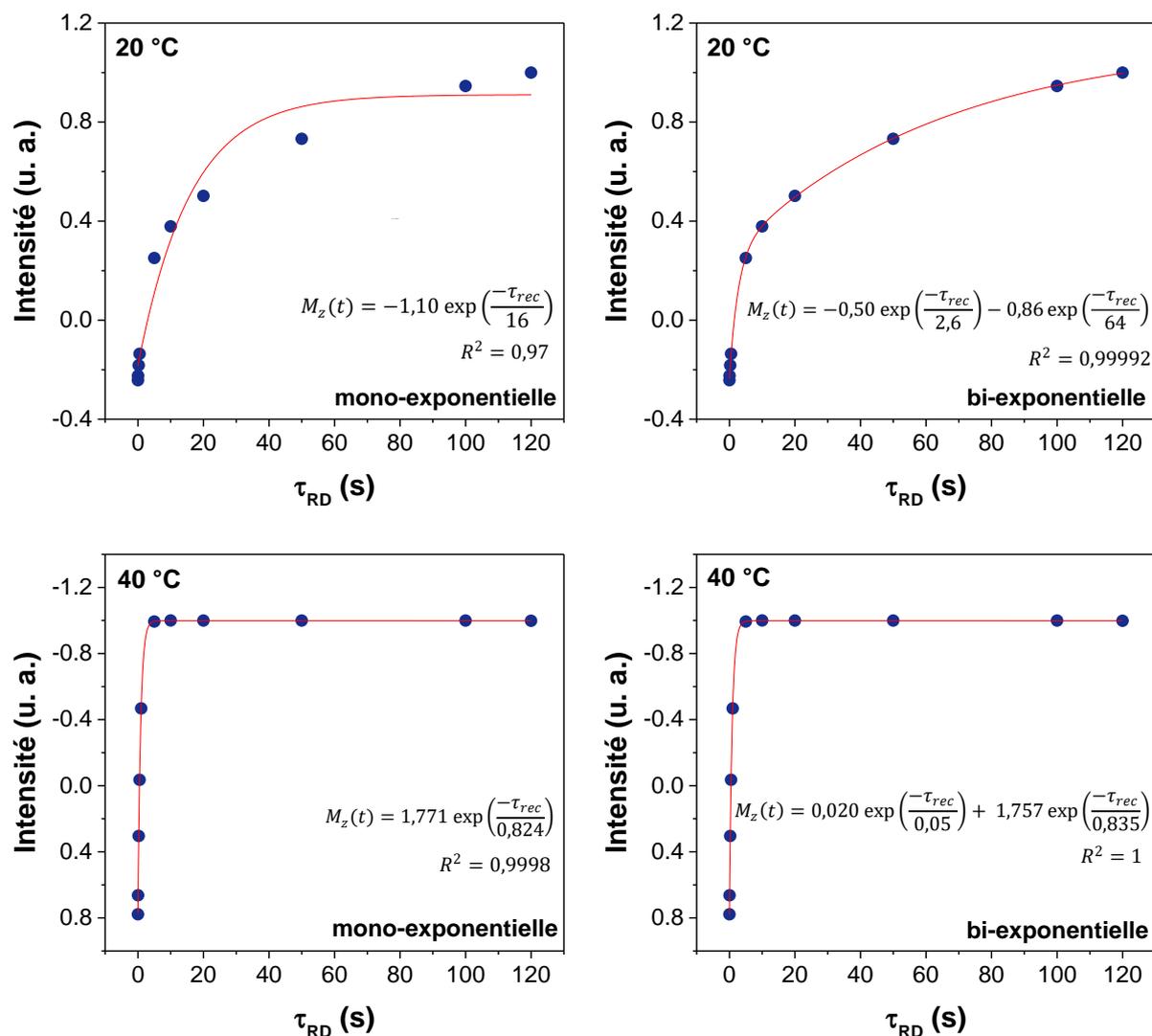


Figure 55 : Courbes de l'aimantation en fonction du délai τ_{RD} obtenues par RMN du 7Li en statique ($B_0 = 7,05$ T) pour le composé Li_2HOCl à 20 et 40 °C et simulation par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

Analyse du composé $Li_{2,1}H_{0,9}OCl$

Lors de l'analyse par RMN du 7Li en statique du composé $Li_{2,1}H_{0,9}OCl$, plusieurs sites de Li ont été mis en évidence, notés Q_1 , Q_2 et SI, ce qui laisse penser que plusieurs temps de

relaxation seront déterminés. La simulation des courbes de l'aimantation en fonction du délai tau du noyau ${}^7\text{Li}$ enregistrées à -30, 0 et 20 °C est présentée sur la figure 56. Pour $T = -30$ °C, la fonction mono-exponentielle permet d'affiner correctement les données, alors que deux sites du Li (Q_1 et Q_2) avaient été observés, ce qui indique que ces deux signaux ont des temps de relaxation très proches ($T_1 = 49$ s). Pour 0 °C $\leq T \leq 20$ °C, l'équation bi-exponentielle permet de simuler plus précisément la courbe de l'aimantation, ce qui est en accord avec la présence de plusieurs signaux pour Li (Q_1 , Q_2 , et SI). Les sites Q_1 et Q_2 ont des T_1 longs similaires, d'une durée de 25 s lorsque $T = 0$ °C tandis que SI possède un temps T_1 plus court de 7,3 s. Lorsque $T \geq 20$ °C, l'affinement des courbes est meilleur si on utilise une équation mono-exponentielle, même si on observe toujours deux signaux (Q_2 et SI). Le signal quadripolaire Q_2 associé à des ions Li^+ non mobiles est toujours présent avec une proportion élevée de 37% à 50 °C.

Les temps de relaxation, déterminés à partir de la simulation des courbes de l'aimantation, à l'aide d'une équation mono- ou bi-exponentielle, sont regroupés dans le Tableau 7. En bleu figurent les valeurs retenues qui correspondent au meilleur accord obtenu avec l'une ou l'autre des fonctions mathématiques. De façon générale, le temps de relaxation longitudinale décroît avec l'augmentation de la température.

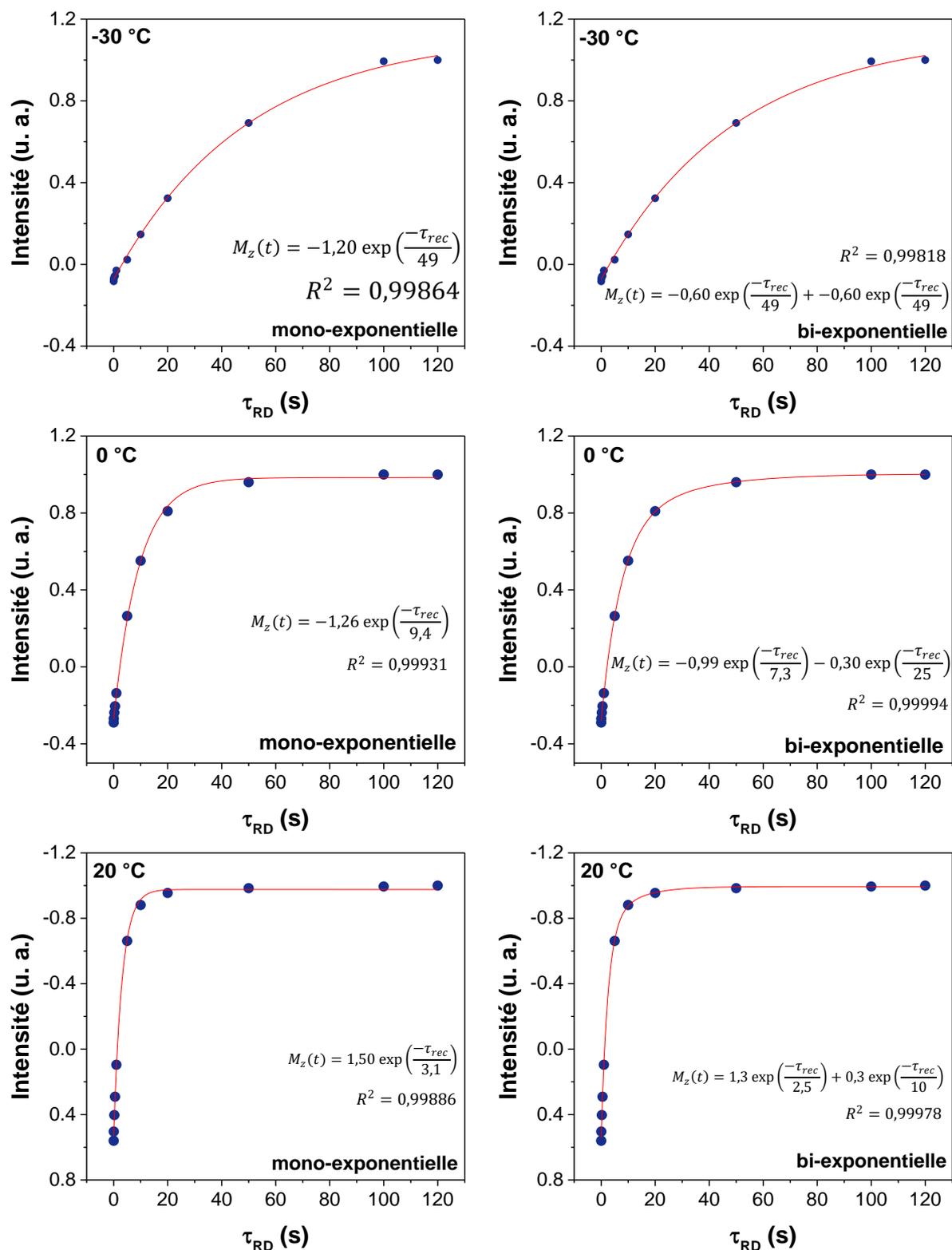


Figure 56 : Courbes de l'aimantation en fonction du délai τ_{rec} obtenues par RMN du ${}^7\text{Li}$ en statique ($B_0 = 7,05$ T) pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ à -30, 0 et 20 °C et simulation par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

Tableau 7 : Temps de relaxation T_1 du noyau ^7Li calculés à partir de la simulation de la courbe de l'aimantation par une équation mono- ou bi-exponentielle des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

T (°C)	Li_2HOCl					$\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$				
	Mono		Bi			Mono		Bi		
	T_1 (s)	$T_{1,\text{rapide}}$ (s)	%	$T_{1,\text{lent}}$ (s)	%	T_1 (s)	$T_{1,\text{rapide}}$ (s)	%	$T_{1,\text{lent}}$ (s)	%
-30	-	-	-	-	-	49(3)	49(3)	50	49(3)	50
-10	194(15)	41(5)	9	250(5)	91	16,1(7)	11,4(9)	67	31(5)	33
0	99(8)	9,7(9)	24	144(5)	76	9,4(3)	7,3(5)	77	25(7)	23
10	127(20)	6(1)	21	220(18)	79	-	-	-	-	-
20	16(4)	2,7(5)	37	64(6)	63	3,1(1)	2,5(2)	84	10(4)	16
30 *	-	-	-	-	-	1,43(8)	-	-	-	-
40	0,824(4)	0,835(2)	99	0,05(1)	1	0,98(2)	1,017(7)	97	0,035(9)	3
50	0,536(3)	0,543(1)	98	0,10(3)	2	0,685(8)	0,708(3)	97	0,044(7)	3
57 *	0,492(3)	-	-	-	-	0,60(3)	-	-	-	-
66 *	0,359(3)	-	-	-	-	0,47(2)	-	-	-	-
70 *	0,311(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
74 *	0,268(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
79 *	0,234(2)	-	-	-	-	0,33(2)	-	-	-	-
84 *	0,194(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
89 *	0,179(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
93 *	0,157(2)	-	-	-	-	0,210(4)	-	-	-	-

* Résultats obtenus à McMaster, Hamilton, Canada

2.6.5.3 Détermination du R_1 du ^7Li en température et énergie d'activation associée

À partir du temps de relaxation calculé, on peut déterminer la vitesse de relaxation R_1 , décrite par l'inverse du temps de relaxation ($R_1=1/T_1$). La dépendance en température de la vitesse de relaxation suit un comportement de type Arrhenius et peut être décrite par l'équation 20.

$$R_1 = e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (\text{Éq. 20})$$

La vitesse de relaxation est utilisée pour déterminer l'énergie d'activation associée à la mobilité ionique à partir de la linéarisation de l'équation 20 par l'application d'un logarithme décimal^{56,62}. Le graphique du logarithme de la vitesse de relaxation R_1 en fonction de la température des noyaux ^7Li pour les deux composés de structure anti-pérovskite est présenté sur la figure 57.

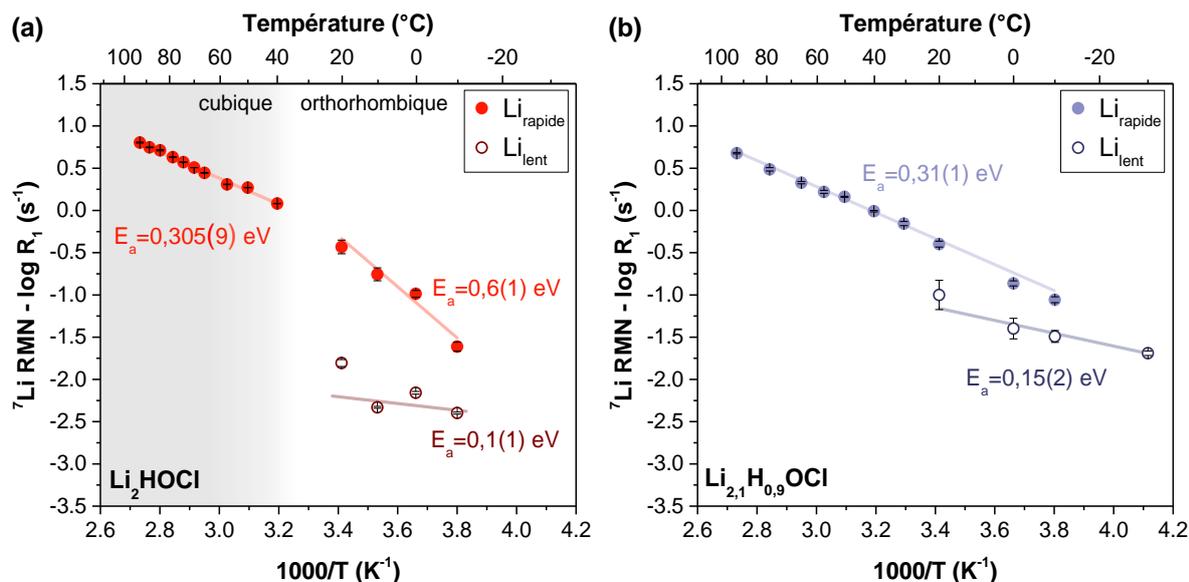


Figure 57 : Dépendance en température de la vitesse de relaxation R_1 du noyau ${}^7\text{Li}$ des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. Les droites de régression linéaire sont tracées en tenant compte de l'incertitude sur la valeur de $\text{Log}(R_1)$.

Analyse du composé Li_2HOCl

Lorsque le composé Li_2HOCl présente une structure orthorhombique, deux temps de relaxation T_1 différents ont été identifiés, associés à des environnements du lithium différents. La proportion de Li non mobiles diminue avec l'augmentation de la température. Cette espèce, nommée Li^+ lent, n'est plus présente au-delà de 40°C . Elle est caractérisée par une énergie d'activation de $0,1(1) \text{ eV}$ entre -10 et 20°C . De manière surprenant, cette valeur est beaucoup plus faible que celle déterminée pour les espèces de Li^+ rapide sur la même gamme de température ($\approx 0,6 \text{ eV}$), alors que leur mobilité est beaucoup plus importante. A partir de 40°C , on observe une rupture de pente qui coïncide avec la transition de phase. L'énergie d'activation des Li^+ rapides diminue pour atteindre une valeur de $0,305(9) \text{ eV}$, traduisant une nette amélioration de la mobilité des ions Li^+ dans la phase cubique.

Analyse du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$

Pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, deux valeurs d'énergie d'activation ont été déterminées (relatives au Li^+ lent et Li^+ rapide). De même que pour Li_2HOCl , l'énergie d'activation de l'espèce lente ($0,15 \text{ eV}$) est inférieure à celle de l'espèce rapide ($0,31 \text{ eV}$). Cependant, pour ce composé qui adopte une structure cubique sur toute la gamme de température, il n'y a pas de rupture de pente pour les Li^+ rapides.

Comparaison des deux matériaux

L'énergie d'activation déterminée pour le noyau ^7Li est semblable pour les deux matériaux présentant une structure cubique, ce qui suggère que les mécanismes de transport ionique sont identiques. En revanche, les valeurs diffèrent lorsque la structure est différente. La plus faible valeur d'énergie d'activation pour la phase cubique est associée à une plus forte mobilité des ions Li^+ . Les valeurs d'énergie d'activation déterminées par RMN sont plus faibles que celles déterminées par SIE (0,61 eV pour la structure cubique et 1,1 eV pour la structure orthorhombique). En RMN, les mécanismes de transport ionique sont étudiés à l'échelle locale, ce qui peut expliquer les différences d'énergie d'activation avec les valeurs mesurées par SIE. En revanche, il est difficile d'expliquer pourquoi l'énergie d'activation est plus faible pour les Li^+ lents.

2.6.5.4 Détermination de T_1 du noyau ^1H en température

Les temps de relaxation du noyau ^1H sur une gamme de température entre -30 et 50 °C ont aussi été déterminés à partir de la simulation de la courbe de l'aimantation et sont regroupés dans le Tableau 8. Les courbes de l'aimantation enregistrées pour le noyau ^1H sont présentées à l'annexe VI. Le temps de relaxation du noyau ^1H est beaucoup plus long que celui du noyau ^7Li et l'incertitude sur la mesure croît d'autant plus que la température est basse.

Tableau 8 : Temps de relaxation T_1 du noyau ^1H calculés à partir de la simulation de la courbe de l'aimantation par une équation mono- ou bi-exponentielle des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

T (°C)	Li_2HOCl				$\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$	
	Mono T_1 (s)	Bi		Mono T_1 (s)	%	
		$T_{1,\text{rapide}}$ (s)	%			$T_{1,\text{lent}}$ (s)
-30	-	-	-	-	-	359(58)
-10	1585(311)	1585(3)	50	1585(3)	50	151(17)
0	1090(163)	11(8)	14	1530(230)	86	-
10	294(93)	12(6)	30	683(256)	70	-
15	265(76)	13(4)	32	716(181)	68	-
20	245(59)	0,4(1)	14	377(44)	86	77(8)
40	41(2)	0,07(4)	5	43(2)	95	40(1)
50	29(1)	13(20)	18	32(10)	82	29,5(3)

Le graphique de la vitesse de relaxation R_1 du ^1H en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la figure 58.

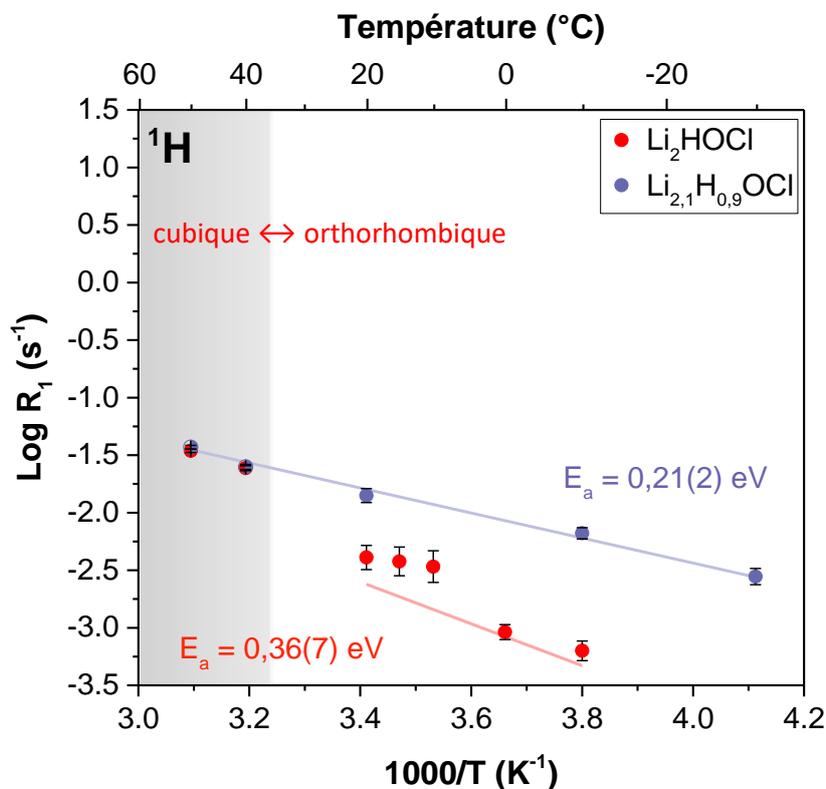


Figure 58 : Dépendance en température de la vitesse de relaxation R_1 du noyau ^1H des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

Analyse du composé Li_2HOCl

Pour le composé Li_2HOCl , lors de l'analyse par RMN MAS du ^1H , deux signaux majoritaires ont été identifiés (H_1 et H_3) lorsque $39 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 44 \text{ }^\circ\text{C}$ ainsi qu'une très faible contribution de l'eau (H_2). Une première analyse des temps de relaxation T_1 a donc été réalisée à partir d'une équation bi-exponentielle pour des températures inférieures à $44 \text{ }^\circ\text{C}$. La simulation de la courbe enregistrée à $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ est plus précise avec l'équation bi-exponentielle et indique que les ions Li^+ des différents environnements présentent un temps de relaxation identique, soit de 1585 s . Sur la gamme de température comprise entre 0 et $20 \text{ }^\circ\text{C}$, la simulation à partir d'une équation bi-exponentielle (Annexe III, Eq. 9) semble plus adaptée, mais l'incertitude sur les temps de relaxation est très élevée et plus particulièrement pour les temps court et ne permet pas de déterminer la valeur avec précision. La simulation des courbes à partir d'une équation mono-exponentielle a également été réalisée (Annexe III, Eq. 11), elle permet de déterminer un temps de relaxation « moyen ». Pour la gamme de température

comprise entre 0 et 20 °C, une énergie d'activation de 0,36(7) eV a été déterminée (figure 58), cette valeur est proche de celle obtenue précédemment. A partir de 40 °C, l'utilisation d'une équation mono-exponentielle permet d'affiner tout aussi bien la courbe qu'à partir de l'équation bi-exponentielle. Il aurait été intéressant de mesurer le temps de relaxation des deux composés à plus haute de température afin de les comparer sur une plus large gamme.

Analyse du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$

Lors de l'analyse du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ par RMN MAS du ^1H , un seul signal majoritaire a été identifié lorsque $T \geq 39$ °C ainsi qu'un signal négligeable associé à de l'eau, c'est pourquoi la simulation des courbes de l'aimantation a été réalisée à partir d'une fonction mono-exponentielle. Pour ce composé, l'évolution du temps de relaxation est linéaire sur tout le domaine de température et permet de déterminer une énergie d'activation de 0,21 eV (figure 58).

Comparaison des deux matériaux

L'énergie d'activation déterminée pour le $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ est plus faible que celle déterminée pour le composé Li_2HOCl , ce qui n'est pas surprenant puisqu'il a été démontré que la mobilité des protons est favorisée dans le matériau de structure cubique. Les temps de relaxation déterminés à 40 et 50 °C, lorsque le composé présente une structure cubique, sont identiques à ceux déterminés pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

2.6.6 Corrélation entre les noyaux ^7Li et ^1H

Quelques études ont été menées pour comprendre le rôle des protons sur la mobilité ionique des ions Li^+ . Ces études suggèrent qu'un mécanisme coopératif entre les protons et les ions lithium interviendrait^{24,36,56}. Simultanément au saut d'un ion lithium d'un site vers un autre, la rotation du proton autour de l'oxygène se produirait. Pour appuyer ces analyses, Wang *et al.* ont calculé le déplacement carré moyen (*mean square displacement*, MSD) des ions lithium et des protons par une étude de dynamique moléculaire *ab initio* et constatent que le déplacement des ions lithium est beaucoup plus important que les protons et ce dans les deux phases de structure orthorhombique et cubique, tel qu'illustré sur la figure 59a et 38b. Ils ont analysé le MSD du composé de structure cubique en fixant la position des protons (figure 59c) et notent que le déplacement des ions lithium est fortement réduit lorsque les protons sont totalement immobiles, ce qui semble montrer que la mobilité des ions Li^+ est corrélée à celle des protons.

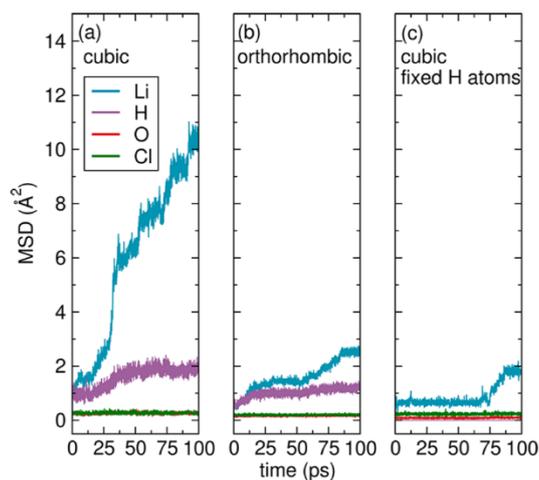


Figure 59 : Déplacement carré moyen des espèces du composé Li_2HOCl de structure (a) cubique, (b) orthorhombique et (c) cubique (l'espèce H est fixe) à 550 K, évalué à partir des trajectoires calculées sur une période de 100 ps par une analyse AIMD²⁴.

Dans le cadre de notre étude, la vitesse de relaxation R_1 du Li est supérieure à celle du H, ce qui peut se traduire par une plus grande mobilité des ions lithium. Les valeurs d'énergie d'activation associées à la mobilité des ions Li^+ rapides sont plus élevées que celles déterminées pour les protons. Ceci peut s'expliquer par une enthalpie liée aux sauts des ions Li^+ plus élevée que celle liée au mouvement de rotation du proton autour de l'atome d'oxygène. Également, les analyses par RMN MAS du ^1H et du ^7Li montrent que la largeur de raie est plus faible sur les spectres du ^7Li que ceux du ^1H , ce qui suggère que la mobilité ionique est plus importante pour les ions Li^+ (figure 60).

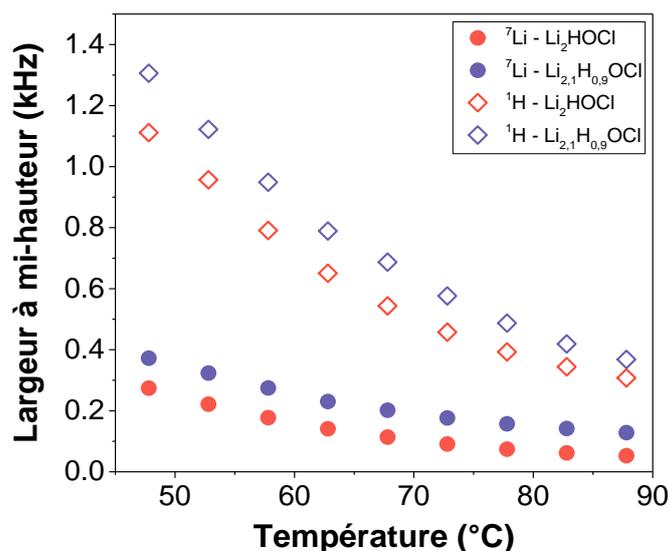


Figure 60 : Dépendance en température de la largeur de raie des spectres de RMN MAS du ^1H et du ^7Li .

2.6.7 Étude de la diffusion par RMN à gradient de champ pulsé

2.6.7.1 Conditions expérimentales

Les temps de relaxation T_2 du noyau ^7Li ont été déterminés lors d'une analyse par RMN MAS à une fréquence de rotation de 50 kHz avec un rotor de 1,3 mm de diamètre et une séquence d'impulsion CPMG. Les spectres sont enregistrés à l'aide du spectromètre Bruker Avance III d'aimantation de 7,05 T. Pour calibrer le déplacement chimique du Li, une solution aqueuse de LiCl concentrée à 1 M est utilisée comme référence. La température est calibrée par la mesure du déplacement chimique de ^{119}Sn du composé $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Un temps d'écho de 0,1 ms est fixé avec un délai $\tau_{\text{RD}} = 5$ s. Une fonction mono-exponentielle a été utilisée pour la simulation des courbes de la relaxation transversale.

L'analyse du coefficient de diffusion des ions lithium (D_{Li}) a été menée par une méthode de RMN à gradient de champ pulsé (PGF) à l'Université McMaster sur le spectromètre Bruker Avance III d'aimantation de 7,05 T à l'aide d'une bobine de 5 mm de diamètre insérée dans une sonde à double résonance Diff50. L'échantillon en poudre est compacté dans un rotor de 4 mm de diamètre, préparé en boîte à gants. Le rotor est transféré dans un microtube en verre Shigemi de 5 mm de diamètre. L'analyse est réalisée à différentes températures entre 30 et 80 °C. La température est calibrée avec de l'éthylène glycol. Une séquence d'impulsion écho de Hahn stimulé est utilisée avec un délai longitudinal Encodage-Décodage (STE-LED). Selon le temps de relaxation T_2 de l'échantillon, une longueur de gradient (δ) entre 1 et 1,3 ms est utilisée. La force de gradient varie linéairement entre 26 T/m et 27 T/m sur une séquence de 16 étapes. Pour atteindre un ratio signal-sur-bruit élevé avec une atténuation de signal suffisante, le temps de diffusion (Δ) est fixé entre 150 et 250 ms, selon la température.

2.6.7.2 Analyse des temps de relaxation T_2

L'analyse du temps de relaxation transversale est une analyse préalable à la mesure du coefficient de diffusion. Tout comme le temps de relaxation longitudinale, le temps de relaxation transversale permet d'obtenir une information qualitative sur la mobilité ionique des ions lithium et des protons. Le temps de relaxation T_2 du noyau ^7Li en fonction de la température est présenté sur la figure 61 pour les deux composés de structure anti-pérovskite. Le temps de relaxation transversale augmente généralement avec l'augmentation de la température. Sur une gamme de température entre 57 et 93 °C, le temps de relaxation T_2 du composé Li_2HOCl varie entre $1,46 \pm 0,01$ ms et $4,2 \pm 0,06$ ms tandis que les temps de relaxation T_2 du noyau ^7Li du

composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ sont beaucoup plus courts et varient entre $0,209 \pm 0,008$ ms et $0,73 \pm 0,03$ ms pour des températures entre 30 et 93 °C. Un temps de relaxation très court est caractéristique d'une faible mobilité ionique.

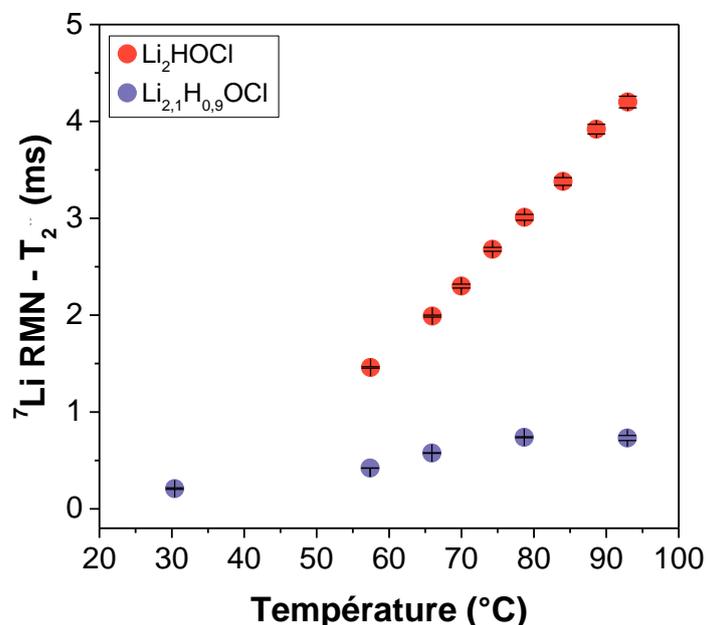


Figure 61 : Temps de relaxation T_2 du noyau ${}^7\text{Li}$ en fonction de la température des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

Finalement, la légère variation du taux de protons et de lithium entre les deux composés conduit à une très grande différence des valeurs de T_2 . Le composé Li_2HOCl est formé d'un plus grand nombre de lacunes de lithium que le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ce qui favoriserait possiblement le saut des ions lithium d'un site cristallographique vers un autre et impliquerait la rotation des groupements OH^- au moment de leur passage.

2.6.7.3 Détermination du coefficient de diffusion

L'analyse PFG est directement dépendante du temps de relaxation transversale T_2 . Le temps de relaxation du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ est trop faible pour mesurer une atténuation du signal suffisante, c'est pourquoi le coefficient de diffusion n'a pas pu être calculé pour ce composé. Seul le coefficient de diffusion du composé Li_2HOCl a pu être déterminé, mais seulement à partir de 73 °C, le T_2 étant trop faible à basse température. Entre 73 et 93 °C, le temps de relaxation varie entre $2,68 \pm 0,02$ ms et $4,20 \pm 0,06$ ms. À 73 °C, le coefficient de diffusion vaut $D_{\text{Li}} = 8,3 \times 10^{-10}$ cm²/s (figure 62). La dépendance en température du coefficient de diffusion suit un comportement de type Arrhenius sur cette gamme et est décrit par l'équation 11.

$$D_{Li} = \nu \lambda^2 e^{\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H_m}{k_B T}\right)} \quad (\text{Éq. 11})$$

où ν est la fréquence de saut, λ est la distance entre deux sites voisins et ΔS_m et ΔH_m sont respectivement les termes entropique et enthalpique de la migration. On peut déterminer l'énergie d'activation associée à la diffusion des ions Li^+ en linéarisant l'équation 11 par l'application d'un logarithme décimal, en incluant que le terme entropique au facteur pré-exponentiel. L'énergie d'activation déterminée correspond donc à l'enthalpie de migration et vaut 0,52(6) eV. L'énergie d'activation déterminée par SIE vaut 0,60 eV et correspond à la somme des contributions enthalpiques de la formation de défauts et de la migration. La différence entre les deux valeurs correspondrait à l'énergie de formation de défauts. Ces résultats suggèrent que l'apport énergétique nécessaire aux mécanismes de conduction ionique dans le matériau Li_2HOCl est principalement lié à la migration. La contribution énergétique de la formation de défauts serait très faible, d'environ 0,1 eV.

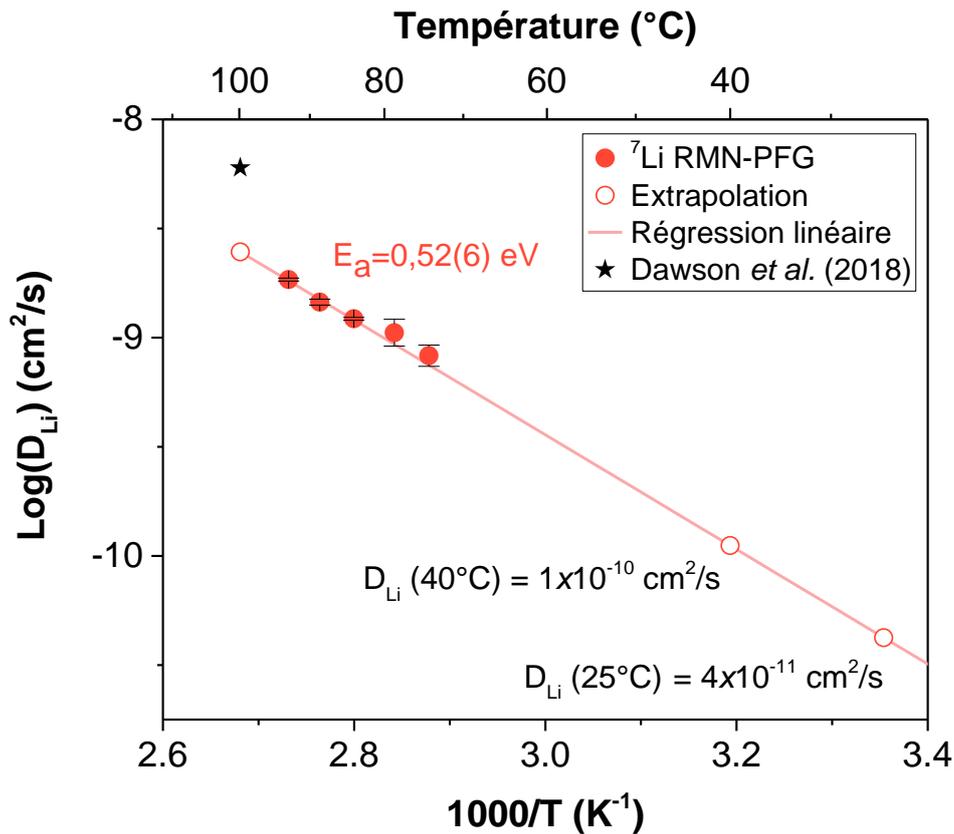


Figure 62 : Dépendance en température du coefficient de diffusion des ions lithium du composé Li_2HOCl mesuré par RMN à gradient de champ pulsé.

La droite de régression linéaire tracée a permis d'extrapoler les coefficient de diffusion à 25 et 40 °C qui correspondent respectivement à $D_{\text{Li}} = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{\text{Li}} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La valeur réelle de D_{Li} à 25 °C est probablement plus faible étant donné que la phase de structure orthorhombique est formée. Dawson *et al.*³⁶ ont également déterminé le coefficient de diffusion du composé Li_2HOCl à 100 °C, correspondant à une valeur $D_{Li} = 6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur avoisine celle extrapolée à partir de notre analyse PFG, soit $2,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($T = 100 \text{ °C}$).

2.7 Conclusion

Des composés de structure anti-pérovskite de composition chimique Li_2HOCl et $Li_{2,1}H_{0,9}OCl$ ont été étudiés comme candidats potentiels d'électrolyte solide pour les batteries lithium tout-solide. Le composé Li_2HOCl , synthétisé par réaction à l'état solide et par fusion-trempe, présente une structure orthorhombique ($Pmmm$) à température ambiante avec une transition de phase aux alentours de 39 °C qui conduit à une structure cubique ($Pm\bar{3}m$). La méthode de synthèse par fusion-trempe permet de préparer un composé quasiment pur en un temps très court. Le composé $Li_{2,1}H_{0,9}OCl$ est synthétisé par réaction à l'état solide et présente une structure cubique ($Pm\bar{3}m$) à température ambiante. La synthèse par fusion-trempe n'a pas permis d'obtenir un composé de structure cubique pur.

La conductivité ionique de ces matériaux a été mesurée par SIE à « haute température », entre 25 et 62 °C. La droite de conductivité ionique en fonction de la température du composé Li_2HOCl est marquée par une rupture de pente entre 36 et 40 °C, caractérisée par la transition de phase. L'obtention de la phase de structure cubique mène à une forte augmentation de la conductivité ionique et à une diminution de l'énergie d'activation. Le composé $Li_{2,1}H_{0,9}OCl$, de structure cubique sur tout le domaine de température, présente une conductivité ionique bien plus importante que celle du composé Li_2HOCl , qu'il soit de structure orthorhombique ou cubique ($1,2(1) \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25 °C). Les deux composés présentent une valeur d'énergie d'activation proche, de l'ordre de 0,61 eV, suggérant que le mécanisme de transport ionique est similaire. Les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation sont en bon accord avec les résultats de la littérature. Des mesures à basse température, entre -30 et 10 °C, ont également été réalisées pour le composé $Li_{2,1}H_{0,9}OCl$ et ont permis de séparer la contribution des grains et des joints de grains. Ainsi, il apparaît clairement que la conductivité ionique est majoritairement attribuable aux grains.

Finalement, l'utilisation des matériaux de structure anti-pérovskite $Li_{3-x}H_xOCl$ comme électrolyte solide dans une batterie semble peu pertinente pour deux raisons :

- 1) Du fait de leur forte hygroscopicité, ils sont extrêmement difficiles à manipuler et se dégradent très rapidement ;
- 2) Ils sont difficiles à mettre en forme et présentent une conductivité ionique modérée.

Les analyses par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire menées sur les matériaux à structure anti-pérovskite Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ ont permis de mieux comprendre la structure locale, la mobilité ionique et de ce fait, les mécanismes de transport ionique intervenant dans ces matériaux.

Les analyses par RMN du ^7Li en conditions statiques, entre -30 et 50 °C, ont mis en évidence l'existence de plusieurs sites du Li pour le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique, dont une proportion élevée d'espèces non mobiles. Dans la phase de structure cubique, tous les ions Li^+ sont mobiles. En revanche, dans le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ de structure cubique des espèces de Li non mobiles sont présentes dans la structure sur toute la gamme de température. La présence de plusieurs sites du Li pour le composé Li_2HOCl orthorhombique et le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ est appuyée par les analyses par RMN MAS du ^7Li .

Une étude de la mobilité des ions Li^+ a été menée par RMN en statique et MAS et par l'analyse de la vitesse de relaxation R_1 . L'analyse par RMN en statique suggère que la mobilité ionique est très faible lorsque la température est inférieure à 0 °C pour le composé Li_2HOCl et inférieure à -20 °C pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, indiquant un régime d'échange lent. Dans ce dernier matériau, pour $T < -30$ °C, aucun signal de Li mobile n'est observé. L'analyse de la largeur de raie en statique suggère qu'un régime d'échange rapide serait atteint pour les deux composés aux alentours de 40 °C. Néanmoins, des Li non mobiles sont toujours présents au sein de la structure du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ au-delà de cette température. La largeur de raie, analysée par RMN MAS du ^7Li , est beaucoup plus élevée pour le composé Li_2HOCl orthorhombique que le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ cubique, ce qui peut s'expliquer par une plus faible mobilité des ions Li^+ dans la phase de structure orthorhombique. Pour les deux composés de structure cubique, l'évolution de la largeur de raie est similaire ce qui suggère un mécanisme de transport ionique identique. Cela est également appuyé par l'analyse de la vitesse de relaxation R_1 du ^7Li , mettant en évidence des énergies d'activation très proches ($0,31$ eV). L'étude de relaxométrie, lorsque $T \leq 20$ °C, met en évidence deux vitesses de relaxation pour les deux composés, avec des énergies d'activation différentes. Cela suggère que les mécanismes de transport ionique sont différents entre la phase cubique et la phase orthorhombique et que des ions Li^+ non mobiles sont présents à basse température dans les deux matériaux.

Les analyses par RMN MAS du ^1H ont aussi permis d'identifier plusieurs sites du H dans le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique. A partir de $49\text{ }^\circ\text{C} \pm 8\text{ }^\circ\text{C}$, l'échange rapide entre les sites ne permet pas de mettre en évidence différents sites du H dans la phase cubique bien que cela ait été suggéré par des analyses en diffraction de neutrons. Cela pourrait être dû à la rotation rapide des atomes d'hydrogène autour de l'atome d'oxygène.

La mobilité ionique des protons a été analysée par RMN MAS et par l'analyse de la vitesse de relaxation R_1 . L'évolution de la largeur de raie suit un comportement similaire pour les deux composés de structure cubique ($T > 49\text{ }^\circ\text{C} \pm 8\text{ }^\circ\text{C}$) et différent du composé de structure orthorhombique. Les énergies d'activation calculées à partir de la dépendance en température de la vitesse de relaxation sont différentes lorsque $T \leq 20\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui suggère, encore une fois, que les mécanismes de transport intervenant dans la mobilité des protons sont différents au sein des composés de structure cubique et orthorhombique.

La comparaison entre les résultats de RMN obtenus pour le noyau ^7Li et le noyau ^1H appuient l'hypothèse d'un mécanisme de transport ionique coopératif. La vitesse de relaxation R_1 du Li est supérieure à celui du H ce qui suggère une plus grande mobilité des ions lithium. L'énergie d'activation déterminée à partir de la dépendance en température de la vitesse de relaxation des ions Li^+ rapides est plus élevée que celle déterminée pour les protons, ce qui suggère que l'enthalpie liée aux sauts des ions Li^+ serait plus élevée que celle liée au mouvement des protons. Également, les analyses par RMN MAS du ^1H et du ^7Li montrent que la largeur de raie est plus faible sur les spectres du ^7Li que ceux du ^1H , ce qui suggère que la mobilité ionique est plus importante pour les ions Li^+ .

Finalement, une analyse de la mobilité à plus longue échelle a été menée par RMN PFG, pour laquelle le coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le composé Li_2HOCl a été déterminé. Une valeur de $D_{\text{Li}} = 8,3 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ a été déterminée à $73\text{ }^\circ\text{C}$ et une valeur de $D_{\text{Li}} = 1 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ a pu être extrapolée à $40\text{ }^\circ\text{C}$. Une enthalpie de migration des ions Li^+ de $0,52(6)\text{ eV}$ a été déterminée. Cette valeur est légèrement inférieure à l'énergie d'activation déterminée par SIE ($0,60\text{ eV}$), qui comprend la somme de l'enthalpie de formation de défauts et de migration. Ce résultat suggère que l'apport énergétique nécessaire aux mécanismes de conduction ionique dans le matériau Li_2HOCl est principalement lié à la migration des porteurs de charge et la contribution énergétique de la formation de défauts est faible.

Bibliographie

- (1) Ali, R.; Yashima, M. Space Group and Crystal Structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2867–2872. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.027>.
- (2) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3036–3103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>.
- (3) Zheng, T.; Wu, J.; Xiao, D.; Zhu, J. Recent Development in Lead-Free Perovskite Piezoelectric Bulk Materials. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *98* (September 2017), 552–624. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.002>.
- (4) Dawson, J. A.; Famprikis, T.; Johnston, K. E. Anti-Perovskites for Solid-State Batteries: Recent Developments, Current Challenges and Future Prospects. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (35), 18746–18772. <https://doi.org/10.1039/d1ta03680g>.
- (5) Haddadi, K.; Bouhemadou, A.; Louail, L. Structural, Elastic and Electronic Properties of the Hexagonal Anti-Perovskites SbNBa₃ and BiNBa₃. *Comput. Mater. Sci.* **2010**, *48* (4), 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.03.015>.
- (6) Chi, E. O.; Kim, W. S.; Hur, N. H. Nearly Zero Temperature Coefficient of Resistivity in Antiperovskite Compound CuNMn₃. *Solid State Commun.* **2001**, *120* (7–8), 307–310. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00395-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00395-7).
- (7) Zhu, J.; Wang, Y.; Li, S.; Howard, J. W.; Neufeind, J.; Ren, Y.; Wang, H.; Liang, C.; Yang, W.; Zou, R.; Jin, C.; Zhao, Y. Sodium Ion Transport Mechanisms in Antiperovskite Electrolytes Na₃OBr and Na₄OI₂: An in Situ Neutron Diffraction Study. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (12), 5993–5998. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00444>.
- (8) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *21* (5), 477–485. <https://doi.org/10.1177/089686089501500104>.
- (9) Kim, K.; Siegel, D. J. Correlating Lattice Distortions, Ion Migration Barriers, and Stability in Solid Electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (7), 3216–3227. <https://doi.org/10.1039/C8TA10989C>.
- (10) Aidhy, D. S.; Wolverton, C. First-Principles Prediction of Phase Stability and Crystal Structures in Li-Zn and Na-Zn Mixed-Metal Borohydrides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83* (14), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.144111>.
- (11) Wang, Y. Y.; Wang, Q.; Liu, Z.; Zhou, Z.; Li, S.; Zhu, J.; Zou, R.; Wang, Y. Y.; Lin, J.; Zhao, Y. Structural Manipulation Approaches towards Enhanced Sodium Ionic Conductivity in Na-Rich Antiperovskites. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 735–740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.002>.
- (12) Wang, Y.; Wen, T.; Park, C.; Kenney-Benson, C.; Pravica, M.; Yang, W.; Zhao, Y. Robust High Pressure Stability and Negative Thermal Expansion in Sodium-Rich Antiperovskites Na₃OBr and Na₄OI₂. *J. Appl. Phys.* **2016**, *119* (2), 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.4940020>.
- (13) Emly, A.; Kioupakis, E.; Ven, A. Van Der. Phase Stability and Transport Mechanisms

- in Antiperovskite Li₃OCl and Li₃OBr Superionic Conductors. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4663–4670. <https://doi.org/10.1021/cm4016222>.
- (14) Zhang, Y.; Zhao, Y.; Chen, C. Ab Initio Study of the Stabilities of and Mechanism of Superionic Transport in Lithium-Rich Antiperovskites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87* (13), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.134303>.
- (15) Zhao, Y.; Daemen, L. L. Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15042–15047. <https://doi.org/10.1021/ja305709z>.
- (16) Braga, M. H.; Ferreira, J. A.; Stockhausen, V.; Oliveira, J. E.; El-Azab, A. Novel Li₃ClO Based Glasses with Superionic Properties for Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (15), 5470–5480. <https://doi.org/10.1039/c3ta15087a>.
- (17) Zhang, J.; Han, J.; Zhu, J.; Lin, Z.; Braga, M. H.; Daemen, L. L.; Wang, L.; Zhao, Y. High Pressure-High Temperature Synthesis of Lithium-Rich Li₃O(Cl, Br) and Li₃-XCax/2OCl Anti-Perovskite Halides. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *48*, 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.08.036>.
- (18) Deng, Z.; Radhakrishnan, B.; Ong, S. P. Rational Composition Optimization of the Lithium-Rich Li₃OCl_{1-x}Br_x Anti-Perovskite Superionic Conductors. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (10), 3749–3755. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00988>.
- (19) Dawson, J. A.; Chen, H.; Islam, M. S. Composition Screening of Lithium- and Sodium-Rich Anti-Perovskites for Fast-Conducting Solid Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 23978–23984. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08208>.
- (20) Li, Y.; Zhou, W.; Xin, S.; Li, S.; Zhu, J.; Lü, X.; Cui, Z.; Jia, Q.; Zhou, J.; Zhao, Y.; Goodenough, J. B. Fluorine-Doped Antiperovskite Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *2*, 9965–9968. <https://doi.org/10.1002/anie.201604554>.
- (21) Schwering, G.; Hönnerscheid, A.; Van Wüllen, L.; Jansen, M. High Lithium Ionic Conductivity in the Lithium Halide Hydrates Li_{3-n}(OH_n)Cl (0.83 ≤ n ≤ 2) and Li_{3-n}(OH_n)Br (1 ≤ n ≤ 2) at Ambient Temperatures. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (4), 343–348. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390060>.
- (22) Hartwig, P.; Rabenau, A.; Weppner, W. Lithium Hydroxide Halides: Phase Equilibria and Ionic Conductivities. *J. Less-Common Met.* **1981**, *78* (2), 227–233. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90132-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90132-6).
- (23) Hood, Z. D.; Wang, H.; Samuthira Pandian, A.; Keum, J. K.; Liang, C. Li₂OHCl Crystalline Electrolyte for Stable Metallic Lithium Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (6), 1768–1771. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11851>.
- (24) Wang, F.; Evans, H. A.; Kim, K.; Yin, L.; Li, Y.; Tsai, P. C.; Liu, J.; Lapidus, S. H.; Brown, C. M.; Siegel, D. J.; Chiang, Y. M. Dynamics of Hydroxyl Anions Promotes Lithium Ion Conduction in Antiperovskite Li₂OHCl. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (19), 8481–8491. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02602>.
- (25) Yang, Y.; Han, J.; DeVita, M.; Lee, S. S.; Kim, J. C. Lithium and Chlorine-Rich Preparation of Mechanochemically Activated Antiperovskite Composites for Solid-State Batteries. *Front. Chem.* **2020**, *8* (September), 3–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.562549>.

- (26) Deng, Z.; Ou, M.; Wan, J.; Li, S.; Li, Y.; Zhang, Y.; Deng, Z.; Xu, J.; Qiu, Y.; Liu, Y.; Fang, C.; Li, Q.; Huang, L.; Zhu, J.; Han, S.; Han, J.; Zhao, Y. Local Structural Changes and Inductive Effects on Ion Conduction in Antiperovskite Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (20), 8827–8835. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02173>.
- (27) Koedtruid, A.; Patino, M. A.; Ichikawa, N.; Kan, D.; Shimakawa, Y. Crystal Structures and Ionic Conductivity in Li₂OHX (X = Cl, Br) Antiperovskites. *J. Solid State Chem.* **2020**, *286* (February), 121263. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121263>.
- (28) Reckeweg, O.; Blaschkowski, B.; Schleid, T. Li₅OCl₃ and Li₃OCl: Two Remarkably Different Lithium Oxide Chlorides. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2012**, *638* (12–13), 2081–2086. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200143>.
- (29) Li, S.; Zhu, J.; Wang, Y.; Howard, J. W.; Lü, X.; Li, Y.; Kumar, R. S.; Wang, L.; Daemen, L. L.; Zhao, Y. Reaction Mechanism Studies towards Effective Fabrication of Lithium-Rich Anti-Perovskites Li₃OX (X = Cl, Br). *Solid State Ionics* **2016**, *284*, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.027>.
- (30) Braga, M. H.; Murchison, A. J.; Ferreira, J. A.; Singh, P.; Goodenough, J. B. Glass-Amorphous Alkali-Ion Solid Electrolytes and Their Performance in Symmetrical Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (3), 948–954. <https://doi.org/10.1039/c5ee02924d>.
- (31) Xu, H.; Xuan, M.; Xiao, W.; Shen, Y.; Li, Z.; Wang, Z.; Hu, J.; Shao, G. Lithium Ion Conductivity in Double Antiperovskite Li_{6.5}OS_{1.5}I_{1.5}: Alloying and Boundary Effects. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 6288–6294. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00861>.
- (32) Fabian, M.; Tolnai, I.; Khanna, A.; Horvath, Z. E.; Kovacs Kis, V.; Kovacs, Z. Structural Characterization of Oxyhalide Materials for Solid-State Batteries. *Phys. Status Solidi A* **2021**, *218*, 2000682. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000682>.
- (33) Lü, X.; Wu, G.; Howard, J. W.; Chen, A.; Zhao, Y.; Daemen, L. L.; Jia, Q. Li-Rich Anti-Perovskite Li₃OCl Films with Enhanced Ionic Conductivity. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (78), 11520–11522. <https://doi.org/10.1039/c4cc05372a>.
- (34) Lü, X.; Howard, J. W.; Chen, A.; Zhu, J.; Li, S.; Wu, G.; Dowden, P. Antiperovskite Li₃OCl Superionic Conductor Films for Solid-State Li-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500359. <https://doi.org/10.1002/advs.201500359>.
- (35) Song, A. Y.; Xiao, Y.; Turcheniuk, K.; Upadhyaya, P.; Ramanujapuram, A.; Benson, J.; Magasinski, A.; Olguin, M.; Meda, L.; Borodin, O.; Yushin, G. Protons Enhance Conductivities in Lithium Halide Hydroxide/Lithium Oxyhalide Solid Electrolytes by Forming Rotating Hydroxy Groups. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (3), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700971>.
- (36) Dawson, J. A.; Attari, T. S.; Chen, H.; Emge, S. P.; Johnston, K. E.; Islam, M. S. Elucidating Lithium-Ion and Proton Dynamics in Anti-Perovskite Solid Electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 2993–3002. <https://doi.org/10.1039/c8ee00779a>.
- (37) Guzik, M. N.; Mohtadi, R.; Sartori, S. Lightweight Complex Metal Hydrides for Li-, Na-, and Mg-Based Batteries. *J. Mater. Res.* **2019**, *34* (6), 877–904. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.82>.
- (38) Fang, H.; Wang, S.; Liu, J.; Sun, Q.; Jena, P. Superhalogen-Based Lithium Superionic Conductors. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (26), 13373–13381. <https://doi.org/10.1039/c7ta01648d>.

- (39) Fang, H.; Jena, P. Li-Rich Antiperovskite Superionic Conductors Based on Cluster Ions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114* (42), 11046–11051. <https://doi.org/10.1073/pnas.1704086114>.
- (40) Sun, Y.; Wang, Y.; Liang, X.; Xia, Y.; Peng, L.; Jia, H.; Li, H.; Bai, L.; Feng, J.; Jiang, H.; Xie, J. Rotational Cluster Anion Enabling Superionic Conductivity in Sodium-Rich Antiperovskite Na₃OBH₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (14), 5640–5644. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01746>.
- (41) Xiao, Y.; Turcheniuk, K.; Narla, A.; Song, A. Y.; Ren, X.; Magasinski, A.; Jain, A.; Huang, S.; Lee, H.; Yushin, G. Electrolyte Melt Infiltration for Scalable Manufacturing of Inorganic All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2021**. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00943-2>.
- (42) Feng, W.; Lai, Z.; Dong, X.; Li, P.; Wang, Y.; Xia, Y. Garnet-Based All-Ceramic Lithium Battery Enabled by Li₂985B0.005OCl Solder. *ISCIENCE* **2020**, *23*, 101071. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101071>.
- (43) Dondelinger, M.; Swanson, J.; Nasymov, G.; Jahnke, C.; Qiao, Q.; Wu, J.; Widener, C.; Numan-Al-Mobin, A. M.; Smirnova, A. Electrochemical Stability of Lithium Halide Electrolyte with Antiperovskite Crystal Structure. *Electrochim. Acta* **2019**, *306*, 498–505. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.074>.
- (44) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- (45) Hanghofer, I.; Redhammer, G. J. G. J.; Rohde, S.; Hanzu, I.; Senyshyn, A.; Wilkening, H. M. R.; Rettenwander, D. Untangling the Structure and Dynamics of Lithium-Rich Anti-Perovskites Envisaged as Solid Electrolytes for Batteries. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (22), 8134–8144. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02568>.
- (46) Funke, K.; Heimann, B.; Vering, M.; Wilmer, D. Concept of Mismatch and Relaxation Explains DC and AC Conductivities of Fragile Glass-Forming Ionic Melts. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (5), A395. <https://doi.org/10.1149/1.1359193>.
- (47) Yim, C.-H.; Abu-Lebdeh, Y. A. Connection between Phase Diagram, Structure and Ion Transport in Liquid, Aqueous Electrolyte Solutions of Lithium Chloride. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (3), A547–A556. <https://doi.org/10.1149/2.0641803jes>.
- (48) Cramer, C.; Funke, K.; Buscher, M.; Happe, A.; Saatkamp, T.; Wilmer, D. Ion Dynamics in Glass-Forming Systems II. Conductivity Spectra above the Glass Transformation Temperature. *Philos. Mag. B* **1995**, *71* (4), 713–719. <https://doi.org/10.1080/01418639508238561>.
- (49) Richards, W. D.; Miara, L. J.; Wang, Y.; Kim, J. C.; Ceder, G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 266–273. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>.
- (50) Reshetnikov, N. A.; Unzhakov, G. M. Phase Diagrams of LiOH-LiCl and LiOH-NaOH Systems. *Zhurnal Neorg. Khimii* **1958**, *3* (6), 1433–1438.
- (51) Barlage, H.; Jacobs, H. Unusual Coordination Polyhedra around Oxygen in Li₄Cl(OH)₃. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1994**, *620*, 471–474. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19946200311>.

- (52) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Second.; Macdonald, J. R., Barsoukov, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2005.
- (53) McNealy, B. E.; Hertz, J. L. On the Use of the Constant Phase Element to Understand Variation in Grain Boundary Properties. *Solid State Ionics* **2014**, *256*, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.030>.
- (54) Schmidt, R. *Impedance Spectroscopy: Impedance Spectroscopy of Nanomaterials*, B.I. Khari.; 2015. <https://doi.org/10.1201/b19457-36>.
- (55) Nuernberg, R. B. Numerical Comparison of Usual Arrhenius-Type Equations for Modeling Ionic Transport in Solids. *Ionics (Kiel)*. **2020**, *26*, 2405–2412. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03243-7>.
- (56) Song, A. Y.; Turcheniuk, K.; Leisen, J.; Xiao, Y.; Meda, L.; Borodin, O.; Yushin, G. Understanding Li-Ion Dynamics in Lithium Hydroxychloride (Li₂OHCl) Solid State Electrolyte via Addressing the Role of Protons. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (8), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903480>.
- (57) Kleckner, I. R.; Foster, M. P. An Introduction to NMR-Based Approaches for Measuring Protein Dynamics. *Biochim. Biophys. Acta* **2011**, *1814* (8), 942–968. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2010.10.012>.
- (58) Kuhn, A.; Narayanan, S.; Spencer, L.; Goward, G.; Thangadurai, V.; Wilkening, M. Li Self-Diffusion in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂ as Probed Directly by Diffusion-Induced Li⁷ Spin-Lattice Relaxation NMR Spectroscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83* (9), 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094302>.
- (59) Hogrefe, K.; Minafra, N.; Zeier, W. G.; Wilkening, H. M. R. Tracking Ions the Direct Way: Long-Range Li⁺ Dynamics in the Thio-LISICON Family Li₄MCh₄ (M = Sn, Ge; Ch = S, Se) as Probed by ⁷Li NMR Relaxometry and ⁷Li Spin-Alignment Echo NMR. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (4), 2306–2317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10224>.
- (60) Posch, P.; Lunghammer, S.; Berendts, S.; Ganschow, S.; Redhammer, G. J.; Wilkening, A.; Lerch, M.; Gadermaier, B.; Rettenwander, D.; Wilkening, H. M. R. Ion Dynamics in Al-Stabilized Li₇La₃Zr₂O₁₂ Single Crystals – Macroscopic Transport and the Elementary Steps of Ion Hopping. *Energy Storage Mater.* **2020**, *24* (March 2019), 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.017>.
- (61) Thurber, K. R.; Tycko, R. Measurement of Sample Temperatures under Magic-Angle Spinning from the Chemical Shift and Spin-Lattice Relaxation Rate of ⁷⁹Br in KBr Powder. *J. Magn. Reson.* **2009**, *196* (1), 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.09.019>.
- (62) Uitz, M.; Epp, V.; Bottke, P.; Wilkening, M. Ion Dynamics in Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Probing Jump Rates and Activation Energies through Time-Domain Li NMR. *J. Electroceramics* **2017**, *38* (2–4), 142–156. <https://doi.org/10.1007/s10832-017-0071-4>.

Chapitre 3 : Étude des électrolytes solides en couche mince de type LiPON et LiSiPON

3.1 Introduction

La miniaturisation des composants de la microélectronique associée à un nombre croissant de fonctionnalités a accéléré le développement de microsources d'énergie telles que les microbatteries. Une microbatterie est formée d'un empilement successif de couches minces, elle comporte une électrode positive, une électrode négative et un électrolyte solide. Le LiPON, qui est un phosphate de lithium nitruré amorphe, a d'abord été synthétisé par le Laboratoire National d'Oak Ridge en 1992 par un procédé de dépôt en phase vapeur, la pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron¹ et a été intégré dans les microbatteries dès 1992². Le LiPON est encore aujourd'hui le matériau d'électrolyte le plus utilisé dans les systèmes commerciaux. Quelques études ont été menées pour investiguer la relation entre la structure locale et les propriétés électriques d'électrolytes en couche mince amorphes de type LiPON, mais les conclusions demeurent parcellaires³⁻⁷. L'étude des électrolytes solides en couche mince amorphes s'inscrit dans le cadre du projet ANR Thinglass mené en collaboration entre l'ICMCB, le CEA-Leti et l'UCCS de Lille. Dans le cadre de ce projet, deux systèmes ont été étudiés : les matériaux de type LiPON et LiSiPON (figure 1).

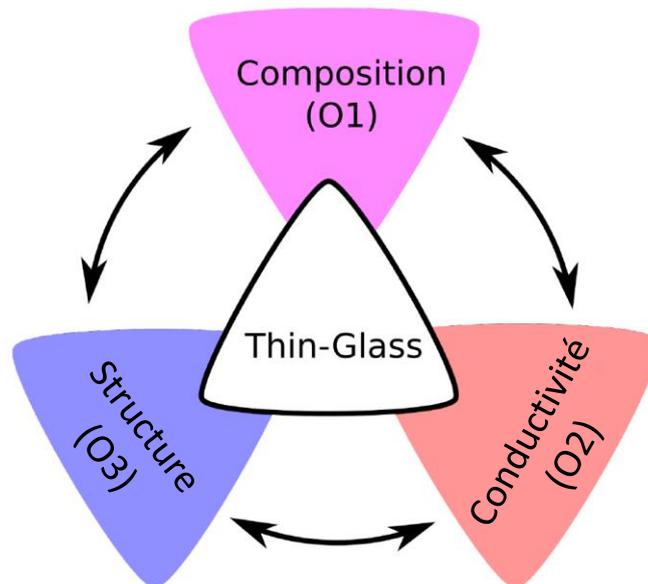


Figure 1 : Approche du projet ANR Thinglass ayant comme objectif principal l'étude de la relation entre la composition chimique, la structure locale et les propriétés électriques.

L'objectif du projet sur les couches minces de type LiPON est de montrer l'influence de la composition chimique et de la structure locale sur les propriétés de conduction ionique. Pour réaliser cette étude, des échantillons de LiPO(N) ont été préparés sous forme de couche mince

par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron, à partir d'une cible de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, en faisant varier le débit d'azote. Dans le cadre de cette étude, quatre échantillons ont été préparés : l'échantillon LiPO, qui ne contient pas d'azote et les échantillons LiPON2, LiPON20 et LiPON40 dont le débit d'azote utilisé lors du dépôt par PVD est respectivement de 2, 20 et 40 ml/min. Des analyses par RMN MAS du ^7Li et ^{31}P ont été menées par l'UCCS (Pr. Olivier Lafon, Dr. Frédérique Pourpoint et Racha Bayzou) dans le but d'étudier l'influence de la composition chimique sur la structure locale. Les propriétés de conduction des matériaux en couche mince ont été étudiées par SIE à l'ICMCB. L'étude approfondie des données d'impédance a été menée en collaboration avec Dr Rafael Bianchini Nuernberg, un post-doctorant financé par le projet ANR. Finalement, la modulation de la teneur en azote dans les électrolytes en couche mince LiPON a permis d'apporter une compréhension approfondie de la relation entre les propriétés de transport ionique et la structure locale.

L'utilisation de capteurs autonomes communicants, qui transmettent des données sans système filaire, nécessite de diminuer la résistance électrique de l'électrolyte pour éviter la chute ohmique lors de l'application de pics de courant. Dans le but d'améliorer les propriétés de conduction ionique des électrolytes, un second formateur a été ajouté conduisant à la formation de couches minces de type LiSiPON. Ce système a fait l'objet d'une première étude dans notre groupe par T. Famprakis. Ce dernier suggère que l'utilisation d'une cible présentant une bonne conductivité ionique conduit à la migration des ions lithium à la surface de la cible et à une mauvaise reproductibilité de la composition chimique des couches minces⁸. Dans l'étude de T. Famprakis, les cibles ont été préparées en faisant réagir, à 800 °C, $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 dans différentes proportions de manière à obtenir une solution solide. La conductivité ionique des précurseurs $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 est très faible (respectivement de l'ordre de 10^{-20} - 10^{-18} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et 10^{-12} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)⁹⁻¹² alors que celle des composés cristallins $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ est de l'ordre de 10^{-7} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Lors des dépôts, la migration des ions lithium conduit à un phénomène de ségrégation à la surface de la cible et par conséquent, induit une diminution de la teneur en lithium dans les couches minces (figure 2).

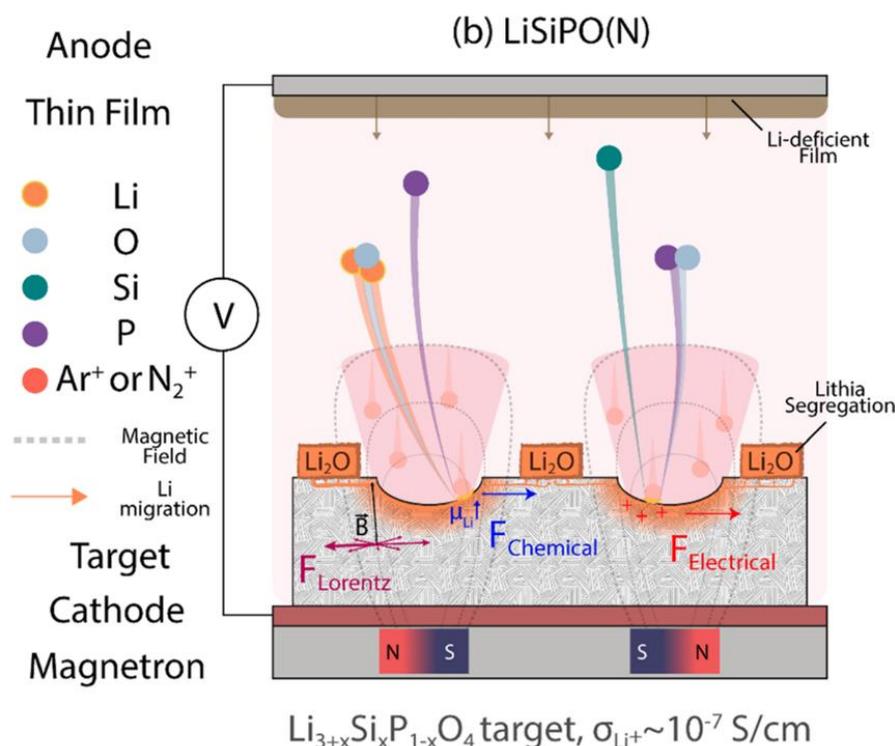


Figure 2 : Représentation schématique du phénomène de migration à la surface d'une cible de $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ présentant une bonne conductivité ionique, menant à la ségrégation du lithium à sa surface et à une déficience en lithium dans les couches minces.

Afin d'éviter le problème de ségrégation du lithium tout en conservant un taux de lithium élevé, nous avons choisi de préparer une cible composite de LiSiPO-3,5 à partir d'un mélange équimolaire des précurseurs $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 ($\text{Si/P} = 1$ et $\text{Li}/(\text{Si}+\text{P}) = 3,5$). En parallèle, une cible composite moins riche en lithium a été préparée à partir d'un mélange équimolaire $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_2SiO_3 (LiSiPO-2,5) afin d'étudier l'influence de la concentration en lithium sur la conductivité ionique des films minces.

Dans ce chapitre, un court état de l'art sur les électrolytes amorphes en couche mince de type LiPON sera d'abord présenté en mettant en exergue l'influence de l'amorphisation et de la nitruration sur la structure locale et les propriétés de transport ionique. Puis l'intérêt d'ajouter un second formateur de réseau sera montré à travers plusieurs exemples. Les conditions expérimentales utilisées pour mener l'étude des deux systèmes LiPON et LiSiPON seront ensuite présentées. En particulier, seront présentés la méthode de préparation des cibles et leur caractérisation structurale, la préparation des matériaux en couche mince par PVD, la préparation des substrats et les conditions d'analyse pour leur caractérisation physico-chimique par ICP-OES, EPMA, SIE et RMN. La suite du chapitre se divise en deux parties.

La première partie se focalise sur les couches minces de LiPON afin d'étudier de manière approfondie l'origine des mécanismes de conduction ionique dans les électrolytes de type LiPON. La seconde partie vise à étudier l'effet d'un second formateur sur les propriétés de conduction des couches minces de LiSiPON. *In fine*, l'influence de la concentration en lithium sur les propriétés de conduction ionique de ces systèmes sera également étudiée.

3.2 État de l'art sur le LiPON et intérêt d'ajouter un second formateur

Le LiPON, un phosphate de lithium nitruré amorphe, est préparé par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous une atmosphère riche en azote. Il présente une conductivité ionique modérée à température ambiante, de l'ordre de $3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ avec une énergie d'activation d'environ $0,55 \text{ eV}$ ^{1,13,14}. Le procédé de fabrication utilisé permet de préparer un électrolyte solide sous forme de couche mince d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, ce qui limite sa résistance électrique et permet son utilisation dans les microbatteries^{2,15,16}. La relation entre les conditions de dépôt par PVD, la composition chimique, la structure locale et la conductivité ionique des couches minces de LiPON a été explorée dans la littérature^{7,13,17-23}. Les films minces amorphes, de formule chimique générale $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, où $x = 2y + 3z - 5$, sont obtenus selon une large gamme de composition qui dépend fortement des conditions de dépôt telles que la puissance radiofréquence, la distance entre le substrat et la cible, la pression de N_2 , etc. Néanmoins, l'ensemble de ces résultats s'accordent pour montrer que leur conductivité ionique peut être améliorée lorsque le taux N/P augmente pour un taux Li/P constant^{3,7,13,14}.

Le LiPON est un bon candidat comme électrolyte solide puisqu'il présente une faible conductivité électronique, inférieure à $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^{24,25}. Il a été montré que la forte résistance électronique des électrolytes solides permet de limiter la pénétration du lithium et la propagation de dendrites au sein du matériau, ce qui se traduit par de bonnes performances en cyclage et en stockage²⁶. De plus, du fait de sa structure amorphe, ces matériaux ne présentent pas de joints de grains qui favorisent généralement la propagation de dendrites dans les matériaux polycristallins²⁷⁻²⁹. Plus récemment, le LiPON a été utilisé comme matériau d'interface entre le matériau d'électrode négative, (dont le lithium métal) et l'électrolyte solide massif dans des batteries tout-solide³⁰⁻³³. Le LiPON n'est pas à proprement parler thermodynamiquement stable vis-à-vis du lithium métal. En fait, le potentiel de décomposition avoisine $0,7 \text{ V}$ vs Li/Li^+ selon des études théoriques menées par des calculs *ab initio*³⁴. Ainsi,

une couche de passivation composée de Li_2O et Li_3N se forme à l'interface entre Li et LiPON, ce qui permet de prévenir toute dégradation ultérieure^{34,35}.

3.2.1 Influence de l'amorphisation et de la nitruration

L'étude de la structure locale au sein des couches minces de LiPON permet de mieux comprendre l'influence de l'amorphisation et le rôle de l'azote sur l'amélioration des propriétés de conduction ionique avec l'augmentation du rapport N/P. L'analyse structurale de matériaux amorphes ou vitreux n'est pas triviale du fait de leur structure désordonnée à longue échelle. Néanmoins, certaines techniques de caractérisation sont susceptibles d'apporter des informations. Il s'agit en particulier de la spectrométrie photoélectronique X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), de la RMN, de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie Raman.

Tout d'abord, il a été montré par des mesures d'impédance que l'amorphisation du composé cristallin $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ permet d'augmenter la conductivité ionique d'environ 10 ordres de grandeur. La conductivité ionique déterminée pour le composé $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ se situe entre 10^{-20} et $10^{-18} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante avec une énergie d'activation de 1,2 eV^{9,12}. Elle atteint une valeur de l'ordre de 10^{-7} - $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le composé amorphe en couche mince (LiPO) préparé par PVD à partir d'une cible de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ($E_a = 0,55$ - $0,67 \text{ eV}$)¹. L'amélioration des propriétés de conduction ionique est expliquée par l'augmentation du désordre structural, sans qu'il ne soit fourni plus de détails sur la structure locale. Une étude structurale locale comparative a été menée par RMN du ^{31}P sur une couche mince de LiPO préparée par IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) et un composé cristallisé de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (figure 3). Cette étude révèle que les deux matériaux sont formés d'unités structurales orthophosphate (PO_4^{3-}) dont la distribution de longueurs et d'angles de liaison est beaucoup plus importante dans le composé amorphe LiPO, menant à un élargissement du signal de RMN⁵.

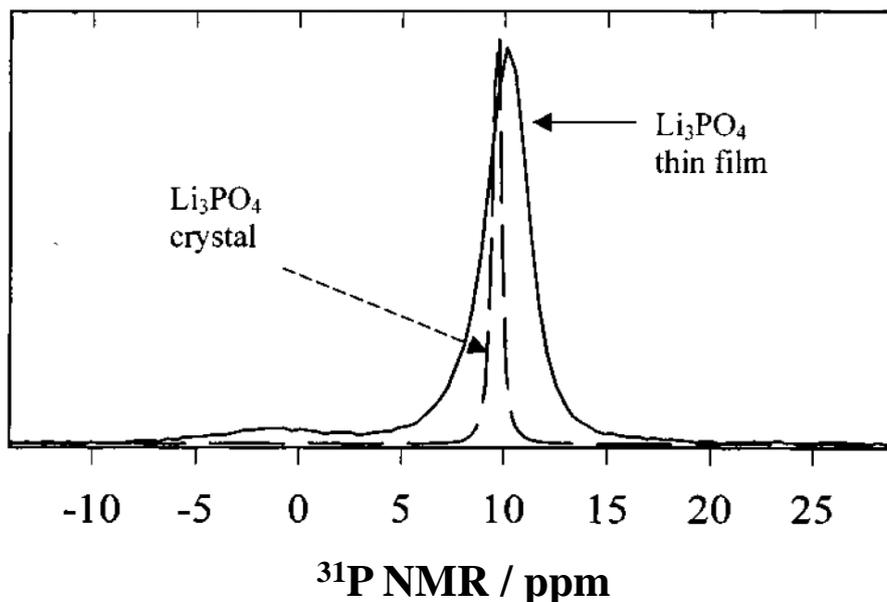


Figure 3 : Spectres de RMN du ^{31}P du composé cristallin Li_3PO_4 et d'une couche mince amorphe Li_3PO_4 préparée par IBAD (figure adaptée⁵).

La nitruration joue également un rôle important sur les propriétés de conduction ionique des couches minces amorphes de LiPON. Lors du dépôt par PVD sous flux d'azote, les atomes d'oxygène sont partiellement remplacés par des atomes d'azote. Une étude XPS menée par Bates *et al.* montrent la présence d'un large pic N1s aux alentours de 400 eV. Ce signal est déconvolué en deux contributions, correspondant à des atomes d'azote liés à deux ou trois atomes de phosphore, nommés respectivement N_d (P-N=P) et N_t (P-N<)¹ et dont l'attribution est basée sur l'analyse de verres massifs de métaphosphate de lithium (LiPO_3) nitrurés^{36,37}. Depuis cette première étude, plusieurs analyses ont été réalisées sur des couches minces amorphes de LiPON et suggèrent la présence de N_d et N_t ^{7,15,20,22,38-40}. De façon générale, il a été observé que l'espèce d'azote prédominante dans ces matériaux est l'azote doublement lié (N_d). La présence d'espèces d'azote N_d et N_t a également été suggérée par une étude de RMN menée sur des couches minces de LiPON préparés par IBAD, mais l'attribution précise des signaux de RMN n'est possible que si elle est combinée avec des calculs théoriques. Plus récemment, Lacivita *et al.* ont mené une étude théorique par dynamique moléculaire *ab initio* (*Ab Initio Molecular Dynamic*, AIMD). Ces derniers ont proposé un modèle structural pour le LiPON qui considère des espèces d'azote pontant N_d et non-pontant N_a (azote apical) pour lequel le matériau est formé majoritairement d'unités de phosphate isolées et de quelques unités formant des dimères (figure 4)^{3,4}.

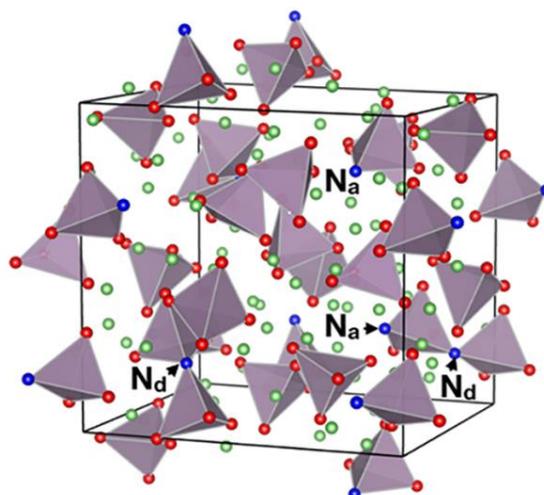


Figure 4 : Exemple de structure d'un matériau en couche mince amorphe de type LiPON suggéré par Lacivita *et al.*⁴

La présence d'espèces N_a avait été suggérée par Guille *et al.* lors de l'étude de matériaux massifs $Li_xPO_yN_z$ par des calculs *ab initio* pour simuler les énergies des électrons de cœur observés par XPS^{41,42}. Marple *et al.* ont analysé des couches minces de LiPON par RMN du ^{31}P 1D et 2D et suggèrent également la présence d'azote pontant N_d et apical N_a , qu'ils attribuent grâce à leur analyse de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) en combinaison à leur analyse AIMD⁶. Quelques études ont permis de mieux comprendre l'influence de la structure sur les propriétés de conduction ionique, mais un débat demeure sur la présence ou non d'espèces d'azote pontant N_t et d'azote apical. De plus, bien qu'il soit communément admis que la conductivité ionique des couches minces de LiPON peut être améliorée par l'incorporation d'azote au sein du réseau structural, son origine n'est pas élucidée.

3.2.2 L'intérêt des systèmes mixtes

Des études ont été menées sur des systèmes mixtes et suggèrent que l'introduction d'un second formateur (B, Si ou Ge) permet d'améliorer les propriétés électriques de matériaux conducteurs ioniques. Cet effet de double formateur a fait l'objet d'une étude dans des matériaux vitreux massifs, en particulier des verres de borophosphate de lithium de composition $45Li_2O-55[xB_2O_3-(1-x)P_2O_5]$. Une conductivité ionique de valeur maximale de $2,5 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ est atteinte lorsque $x = 0,82$ comparativement au verre de phosphate et de borate qui présentent respectivement une conductivité ionique de $3 \times 10^{-10} S \cdot cm^{-1}$ et $5,9 \times 10^{-8} S \cdot cm^{-1}$.^{43,44} Un effet similaire a aussi fait l'objet d'une étude dans un système cristallin

mixte de $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$, pour lequel un composé monophasé de solution solide de type $\text{Li}_{3+z}\text{Si}_z\text{P}_{1-z}\text{O}_4$ est formé. La phase de solution solide, lorsque $z = 0,25; 0,50$ ou $0,75$, permet d'augmenter la conductivité ionique de 3 à 5 ordres de grandeur, à 573 K, par rapport aux précurseurs Li_4SiO_4 ($2,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et Li_3PO_4 ($1,2 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et atteint une valeur d'environ $2,5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les trois compositions (figure 5).⁹⁻¹²

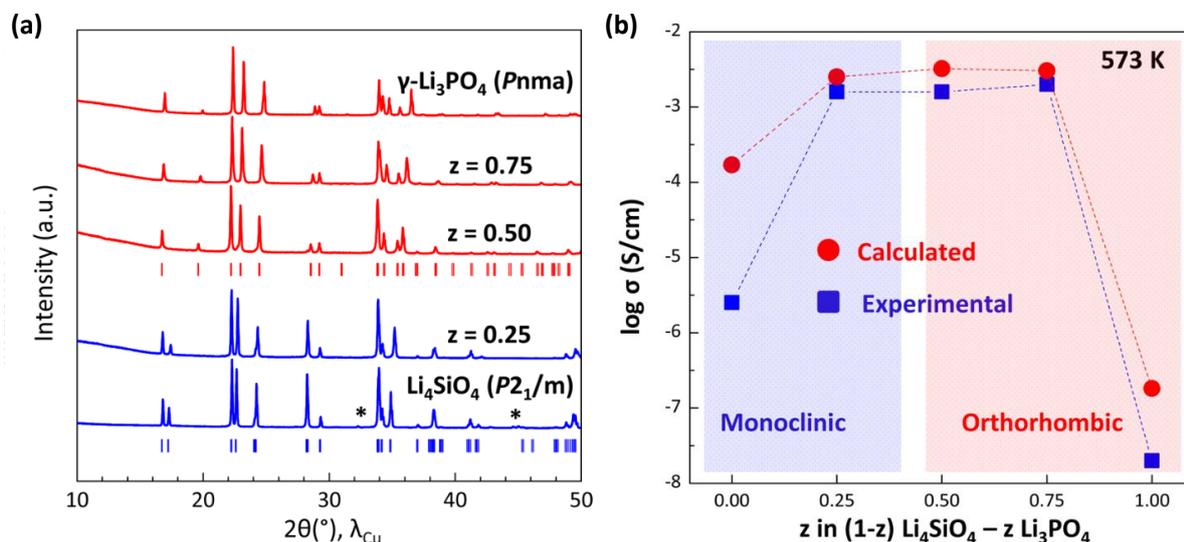


Figure 5 : (a) Diffractogrammes des composés $\text{Li}_{3+z}\text{Si}_z\text{P}_{1-z}\text{O}_4$ ($z=0,25; 0,50$ et $0,75$) et (b) leur conductivité ionique à 573 K (figure adaptée¹¹).

Des systèmes mixtes vitreux à base de sulfate ont également fait l'objet d'études et montrent l'influence de Li_2SO_4 sur les propriétés de conduction ionique de verres de phosphate^{45,46}, de borate^{47,48} ou de silicate⁴⁹. Une étude menée sur des composés cristallins mixtes a montré qu'il est possible de former une solution solide à partir d'un mélange $(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-}x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,45$), ce qui a pour effet d'améliorer la conductivité ionique par rapport à chacun des deux précurseurs⁵⁰.

L'effet de double formateur a également été étudié dans des couches minces amorphes, en particulier dans les systèmes LiSiPON et LiBPON. Dès 1991, Bates, Dudney *et al.* ont étudié cet effet sur des couches minces amorphes de LiSiPO préparées par PVD à partir de cibles mixtes de $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et par co-pulvérisation de cibles de Li_4SiO_4 et Li_3PO_4 . Ils observent une augmentation de la conductivité ionique d'environ un ordre de grandeur par rapport au LiPO, induite par l'incorporation de silicium dans le réseau^{1,51,52}. En 2003, Lee *et al.* ont étudié l'effet de la nitruration sur les propriétés de conduction de ce système et ont préparé des couches minces de LiSiPON par PVD à partir d'une cible de $(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}x\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) sous

flux d'azote⁵³. Ils observent aussi que la conductivité ionique augmente lorsque la concentration en silicium augmente, atteignant une valeur de $12,4 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante pour le composé $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,6}\text{N}_{1,3}$, la meilleure conductivité ionique reportée pour un matériau du système LiSiPON.

Quelques études ont été menées sur le système LiBPON et montrent que l'incorporation de bore ne permet pas d'améliorer les propriétés de conduction ionique des couches minces de LiPON. En effet, la conductivité ionique d'une couche mince de $\text{Li}_{3,59}\text{PO}_{4,64}\text{B}_{0,24}$ a été mesurée à l'issue d'un traitement thermique à $260 \text{ }^\circ\text{C}$ et montre une amélioration de la conductivité ionique comparativement à la couche mince d'origine, passant de $0,8 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $1,9 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁵⁴ Néanmoins, la valeur atteinte n'est pas aussi élevée que celle du LiPON. Un autre composé du système LiBPON a été étudié, le $\text{Li}_{3,64}\text{PO}_{3,63}\text{N}_{0,46}\text{B}_{0,07}$, mais pour lequel la teneur en bore n'est pas suffisante pour atteindre une conductivité ionique supérieure à celle du LiPON⁵⁵.

Des couches minces amorphes du système mixte LiPONS ont aussi été étudiées et ont été préparées à partir d'une cible constitué du mélange $(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($x = 0,3$ et $0,5$) sous flux d'azote. La conductivité ionique de ces matériaux atteint une valeur maximale d'environ $1,6 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,⁵⁶ soit presque un ordre de grandeur supérieure à celle du LiPON et de valeur comparable à celle du LiSON dont la conductivité ionique atteint $2 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.^{57,58} Néanmoins, le LiSON est un composé métastable et tend à recristalliser facilement. La fraction atomique du soufre dans ces matériaux correspond à moins de 1,3% et aucune analyse structurale n'a été réalisée pour permettre de bien comprendre son rôle⁵⁶. Des matériaux en couche mince du système LiBSO ont aussi été préparés par PVD et permettent d'atteindre une conductivité ionique de $2,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ lorsqu'une cible de composition $0,3\text{LiBO}_2-0,7\text{Li}_2\text{SO}_4$ est utilisée.⁵⁹

Finalement, très peu de matériaux en couche mince de systèmes mixtes ont permis d'atteindre une conductivité ionique supérieure à celle du LiPON excepté pour certaines compositions relatives aux systèmes LiSiPON et LiPONS.

Dans le cadre de ce projet de thèse, nous nous sommes d'abord intéressés à l'étude du système LiPON et plus précisément dans le but de comprendre le rôle de l'azote sur l'amélioration des propriétés de conduction ionique. Dans un second volet, nous avons étudié

l'effet de formateurs mixtes dans le système LiSiPON et plus particulièrement l'effet de la teneur en lithium.

3.3 Conditions expérimentales

Les méthodes expérimentales ayant servi à la préparation des substrats, en particulier pour les analyses par spectroscopie d'impédance et par résonance magnétique nucléaire, sont présentées dans cette section ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles les échantillons ont été caractérisés.

3.3.1 Diffraction des rayons X

La structure des cibles de LiSiPO-3,5 et LiSiPO-3,5 et de leurs précurseurs (Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 et Li_2SiO_3) ont été analysés sous forme de poudre par diffraction des rayons X dans des capillaires en verre de 0,3 mm de diamètre afin de protéger les échantillons de l'atmosphère. Avant l'analyse, les poudres sont broyées et les capillaires sont remplis et scellés en boîte à gants à l'aide d'une pâte à modeler. Un diffractomètre PANalytical X'Pert³ Powder équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,541 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,544 \text{ \AA}$) et un détecteur X'Celerator a été utilisé. Les diffractogrammes sont enregistrés sur une gamme d'acquisition 2θ entre 10 et 80°.

3.3.2 Microsonde électronique

La composition chimique des éléments P, Si, N et O des échantillons LiPO(N) et LiSiPO(N) a été déterminée par une analyse de microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalysis, EPMA) à l'aide de l'appareil CAMECA SX100. Les couches minces, d'épaisseur d'environ 1 μm , sont préparées sur un wafer de nitrure de silicium Si_3N_4 recouvert d'une couche d'or de 100 nm d'épaisseur. Les échantillons sont recouverts d'une couche d'or de 20 nm d'épaisseur dans un métalliseur hors boîte à gants puis sont transférés dans la microsonde avec un passage à l'air d'environ 5 minutes. Les composés InP, Si_3N_4 et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sont utilisés comme références pour la calibration respective des éléments Si, P, N et O. Lors de l'analyse, 20 mesures ont été enregistrées pour chacun des échantillons et ont permis de déterminer le pourcentage atomique moyen de chaque élément en appliquant un potentiel d'excitation de 10 kV.

3.3.3 Spectroscopie d'émission optique à plasma

La composition chimique des éléments Li et P des échantillons LiPO(N) et LiSiPO(N) a été déterminée par une analyse de spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, ICP-OES) à l'aide du spectromètre Varian 720ES. Les couches minces, d'épaisseur d'environ 1 μm , préparées sur une lamelle de verre borosilicate, sont minéralisées dans une solution acide d'eau déminéralisée avec un volume de 5 ml de HCl, chauffée pendant 1 heure sur une plaque chauffante à 80 °C. Les échantillons sont dilués avec de l'eau déminéralisée dans des fioles jaugées de 50 ml et atteignent des concentrations de Li, P et Si entre 3 et 14 mg/L. Avant chaque analyse, la verrerie utilisée est nettoyée avec HCl dilué. Pour chaque élément chimique analysé, 5 solutions étalon sont préparées à partir de solutions mono-élémentaires commerciales SCP Science concentrées à 1 g/L, diluées avec de l'eau déminéralisée dans des fioles jaugées de 50 ml. Pour chaque échantillon, 20 mesures sont enregistrées et la moyenne permet de déterminer la valeur de composition chimique. Une longueur d'onde d'émission de 610,365 nm, 214,914 nm et 251,431 nm est choisie respectivement pour l'analyse de Li, P et Si.

3.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les propriétés électriques des couches minces de LiPO(N) et de LiSiPO(N) ont été déterminées par SIE. Pour les analyses d'impédance, les échantillons sont préparés selon une structure en sandwich Au/LiPO(N)/Au, sur un substrat en verre borosilicate tel qu'illustré sur la figure 6. L'empilement de l'électrolyte entre les deux électrodes bloquantes d'or, de 2 mm de large, forme une configuration en grille qui permet d'analyser 4 zones différentes pour chaque échantillon, de surface de 0,04 cm^2 , ce qui permet d'assurer la reproductibilité des mesures. Le dépôt successif des électrodes d'or et l'électrolyte est réalisé en utilisant des masques en acier inoxydable.

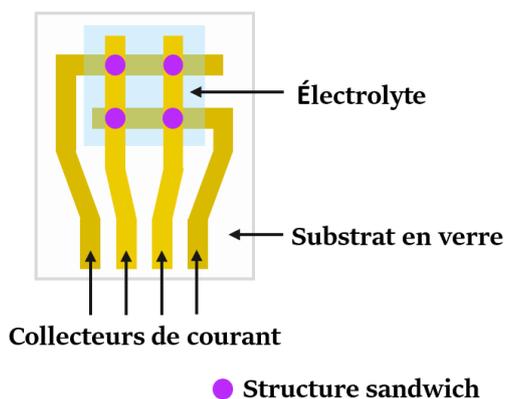


Figure 6 : Structure sandwich des collecteurs de courant et de l'électrolyte solide en couche mince pour les mesures d'impédance

Avant les dépôts, les lamelles de verre sont soigneusement nettoyées avec de l'isopropanol. Le dépôt d'une couche de chrome entre la couche d'or et la surface du substrat permet d'assurer la bonne adhésion de l'or. Le dépôt de chrome et d'or est réalisé par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sous flux d'argon avec une pression de 0,8 Pa et un débit de 50 ml/min en utilisant une puissance radiofréquence de 40 W pendant 10 minutes chacun. Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide de l'impédancemètre Solartron SI 1260 sur une gamme de fréquence entre 1 MHz et 1 Hz en appliquant une tension de 50 mV et sont enregistrées à l'aide du logiciel LabView, permettant l'analyse automatique en température, tous les 5 ou 10 °C entre 20 et 75 °C. Les analyses sont réalisées dans une cellule en aluminium, sous atmosphère d'argon, dont l'étanchéité est assurée par un joint torique et un collier de serrage.

3.3.5 Résonance magnétique nucléaire

La structure locale des couches minces de LiPO(N) a été étudiée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des noyaux ^7Li et ^{31}P . L'analyse par RMN du ^7Li a été menée d'abord dans le but d'étudier la mobilité ionique des ions Li^+ en fonction de la teneur en azote. Le noyau ^{31}P a été analysé dans un objectif final de comprendre le rôle de l'azote sur les propriétés électriques des couches minces LiPON, tout d'abord en identifiant les différentes espèces de phosphore présentes puis en analysant l'évolution des spectres de RMN en fonction de la teneur en azote.

Les spectres de RMN du ^7Li et ^{31}P ont été enregistrés en rotation à l'angle magique, à une fréquence de rotation de 25 kHz, sur un spectromètre RMN d'aimantation $B_0 = 9,4$ T. Pour

l'analyse du ^7Li , une séquence d'impulsion écho de spin est utilisée avec un délai recyclé $\tau_{\text{RD}} = 70$ s. La durée d'acquisition des spectres du ^7Li varie entre 2 minutes et 12 heures selon la quantité de poudre analysée. Pour l'analyse du ^{31}P , une séquence à simple impulsion est utilisée avec un délai recyclé de $\tau_{\text{RD}} = 70$ ms. Le temps d'acquisition des spectres du ^{31}P est de 5 heures.

L'analyse par RMN à l'état solide requiert généralement une quantité d'échantillon importante pour obtenir des spectres bien résolus. Cette technique a été très peu utilisée sur les matériaux en couche mince puisque la préparation de films épais est très longue et il n'est pas si simple de recueillir le dépôt dans son entièreté. Néanmoins, dans le cadre de cette étude, la méthode de préparation du substrat a permis de récolter une quantité de matière suffisante pour l'analyse des spectres de RMN. A cet effet, le dépôt des échantillons LiPO(N) pour l'analyse de RMN a été réalisé sur un substrat en nitrure de silicium de 10 cm de diamètre recouvert d'une couche de polyfluorure de vinylidène (PVDF) (figure 7). Le film de PVDF est préparé par une méthode de spin-coating à partir d'une solution de 20 % massique de PVDF dans N-méthyl-2-Pyrrolidone (NMP), obtenue en dissolvant le polymère dans le solvant sur une plaque chauffante à 80 °C pendant 12 heures sous agitation, dans un contenant en verre étanche. Le dépôt est réalisé par spin-coating sur l'appareil Specialty Coating Systems G3 à une vitesse de rotation de 2500 rpm durant 45 secondes avec un volume de solution de 4 ml. Après le dépôt, le film est séché sur une plaque chauffante à 150 °C pendant 60 s.

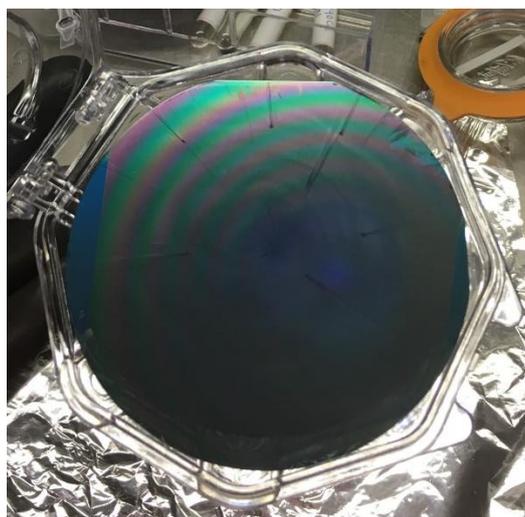


Figure 7 : Photographie d'un substrat en nitrure de silicium, recouvert d'un film de PVDF, sur lequel un dépôt de LiPON a été préparé par PVD.

Un dépôt par PVD de LiPO(N) pendant 16 heures permet de recueillir une quantité suffisante d'échantillon, nécessaire pour obtenir un bon rapport signal-sur-bruit. L'échantillon est récolté en grattant la surface du substrat à l'aide d'un cutter. L'utilisation d'un film de PVDF permet de décoller plus facilement l'électrolyte du substrat et permet d'éviter que ce dernier ne se volatilise. La poudre collectée (environ 1 mg), est introduite dans un rotor en oxyde de zirconium de 2,5 mm de diamètre, fermé par des bouchons en polyimide haute performance de marque Vespel. Des inserts en silicone sont utilisés aux extrémités du rotor pour remplir l'espace vide et centrer l'échantillon à l'intérieur du rotor.

3.4 Étude du système en couche mince LiPON

3.4.1 Préparation des couches minces

Les couches minces de LiPO(N) ont été préparées par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron, sous flux d'argon pur ou d'azote pur. La chambre de dépôt (PLASSYS MP 300 T) est intégrée à une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Avant chaque dépôt, un vide est appliqué dans la chambre jusqu'à l'obtention d'une pression inférieure à 5×10^{-6} Pa et une pré-pulvérisation de 30 minutes est faite afin de nettoyer la surface de la cible. Les dépôts sont réalisés avec une puissance radiofréquence de 40 W avec une distance de 8 cm entre la cible et le substrat. Les couches minces de LiPO sont préparées sous une pression d'argon pur de 1 Pa avec un débit de 50 ml/min. Les couches minces de LiPON sont préparées sous une pression d'azote pur de 1 Pa en faisant varier le débit de gaz de 2, 20 et 40 ml/min et permet d'obtenir respectivement les échantillons LiPON2, LiPON20 et LiPON40, nommé selon le débit d'azote utilisé. En moyenne, la pulvérisation d'une durée de 8 heures est nécessaire à la préparation d'une couche mince d'environ 1 μm d'épaisseur. L'épaisseur des échantillons est mesurée à l'aide d'un profilomètre Tencor alpha-step 200. Tous les échantillons sont conservés en boîte à gants et transférés dans des dispositifs de caractérisation étanches.

3.4.2 Détermination de la composition chimique

La composition chimique des couches minces de LiPO(N) a été déterminée par la combinaison des résultats obtenus par ICP-OES et par EPMA. La composition chimique des quatre échantillons et leur débit de gaz respectif ainsi que les rapports moyens Li/P, O/P et N/P sont présentés dans le tableau 1. Comme attendu, lorsque le débit d'azote augmente, le taux

N/P augmente également et le taux O/P diminue, les atomes d'azote remplaçant les atomes d'oxygène dans le réseau vitreux. Le taux Li/P est relativement constant, aux alentours de 3.

Tableau 1 : Composition chimique des composés LiPO(N) déterminée par ICP-OES et par EPMA.

Échantillon	Débit de gaz (ml/min)	ICP-OES		EPMA		Composition chimique
		Li/P	O/P	N/P		
LiPO	50 (Ar)	2,9(2)	4,3(1)	0		$\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{4,3}$
LiPON2	2 (N ₂)	3,2(2)	3,5(1)	0,25(3)		$\text{Li}_{3,2}\text{PO}_{3,5}\text{N}_{0,25}$
LiPON20	20 (N ₂)	3,1(2)	3,0(1)	0,57(3)		$\text{Li}_{3,1}\text{PO}_{3,0}\text{N}_{0,57}$
LiPON40	40 (N ₂)	3,2(2)	3,0(1)	0,68(3)		$\text{Li}_{3,2}\text{PO}_{3,0}\text{N}_{0,68}$

3.4.3 Influence de la nitruration sur les propriétés de conduction ionique

3.4.3.1 Détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation par SIE

Dans le cadre de cette étude, la conductivité ionique et l'énergie d'activation des couches minces de LiPO(N) ont été déterminées par SIE. Les résultats sont reproductibles sur l'ensemble des zones de mesure et une valeur moyenne est présentée.

L'analyse par SIE révèle un comportement électrique similaire pour les quatre échantillons en couche mince, quelle que soit leur concentration en azote. Les courbes d'impédance complexe obtenues à 298 K pour les quatre échantillons LiPO(N) sont présentées sur la figure 8. Les échantillons en couche mince présentent un comportement typique de conducteurs ioniques amorphes solides, caractérisé par un demi-cercle et une droite capacitive à basse fréquence, résultant de la polarisation induite par l'accumulation de charges au niveau des électrodes bloquantes. Les données d'impédance complexe (Z^*) présentées ont été normalisées par le facteur de forme, soit l'épaisseur de l'électrolyte divisée par la surface des électrodes (l/A), ce qui permet d'obtenir les valeurs d'impédance spécifique Z_s^* ($Z_s^* = Z^* \cdot A/l$). De ce fait, il est possible de comparer directement l'impédance des différents échantillons et plus précisément leur valeur de résistance à partir du diamètre du demi-cercle.

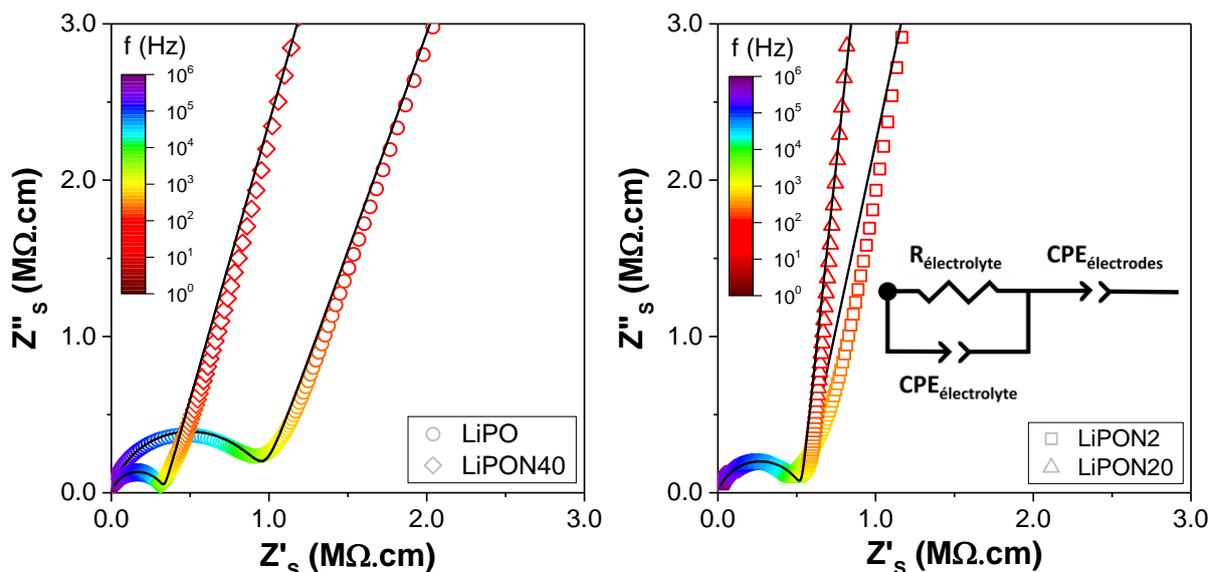


Figure 8 : Diagrammes Nyquist des composés (a) LiPO et LiPON40 et (b) LiPON2 et LiPON20 enregistrés à 298 K. Les courbes d'impédance complexe présentées ont été normalisées par rapport aux dimensions de chaque échantillon et permet de les comparer directement. Le circuit électrique équivalent, utilisé pour modéliser les courbes, est représenté sur la figure.

La résistance électrique (R) et par conséquent la conductivité ionique (σ) des couches minces de LiPO(N) est déterminée à partir de la modélisation des courbes d'impédance complexe par le circuit électrique équivalent, illustré sur la figure 8 pour chaque température. La relation entre la conductivité ionique et la température est décrite par la loi d'Arrhenius^{60,61}, exprimée par l'équation 1 :

$$\sigma T = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad \text{Éq. (1)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, σ_0 est le facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation de la conduction ionique. En appliquant une linéarisation de l'équation 1, on peut déterminer l'énergie d'activation à partir de la pente de la régression linéaire du graphique de $\text{Log}(\sigma T)$ en fonction de l'inverse de la température (figure 9). La pente diminue légèrement lorsque la concentration en azote augmente, l'énergie d'activation, passant de 0,574 eV pour le composé LiPO à 0,509 eV pour le composé LiPON40. En parallèle, la conductivité ionique augmente lorsque le taux d'azote augmente, atteignant une valeur de $3,0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante pour le composé LiPON40. Cette valeur de conductivité ionique est parfaitement cohérente avec l'ensemble des valeurs répertoriées dans la littérature pour les couches minces de phosphate de lithium nitruré avec un taux élevé

d'azote^{14,15,38}. L'échantillon LiPON2 présente une conductivité ionique très similaire à celle de l'échantillon LiPON20, aux alentours de $2 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,53 eV. Les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation des matériaux LiPO(N) sont présentées dans le tableau 2.

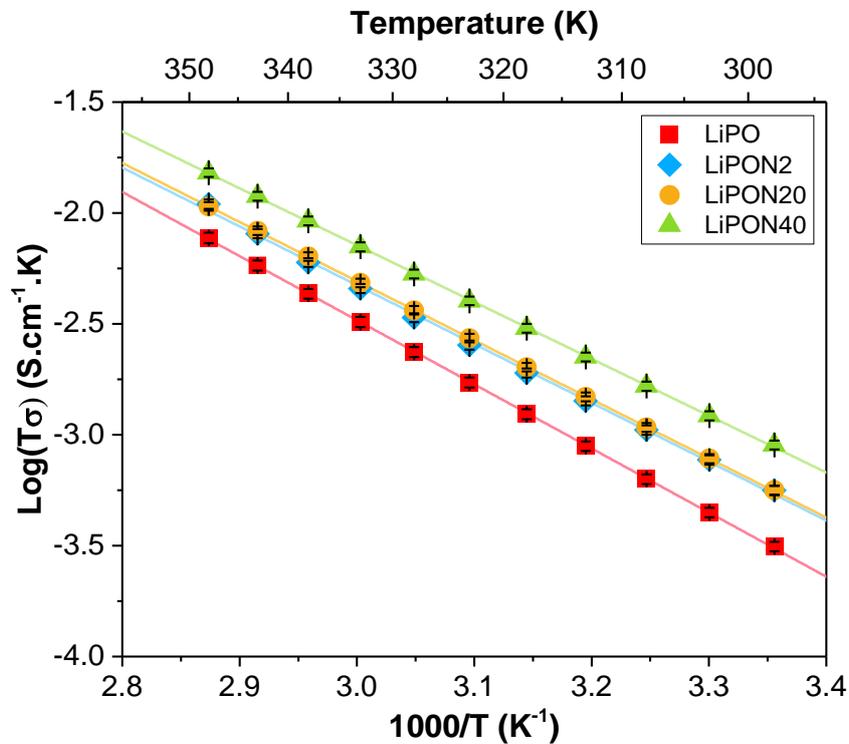


Figure 9 : Droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches minces de LiPO(N) préparées par PVD en faisant varier le flux d'azote. Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur relative des paramètres obtenus à partir de la modélisation par le circuit électrique équivalent et l'erreur sur la mesure des dimensions de la cellule d'impédance.

Tableau 2 : Propriétés de conduction ionique des couches minces de LiPO(N).

Échantillon	σ (S·cm ⁻¹)	E _a (eV)
LiPO	1,05(5) x 10 ⁻⁶	0,574(2)
LiPON2	1,88(9) x 10 ⁻⁶	0,527(6)
LiPON20	1,89(9) x 10 ⁻⁶	0,530(1)
LiPON40	3,0(1) x 10 ⁻⁶	0,509(2)

3.4.4 Étude approfondie des données d'impédance

3.4.4.1 Détermination du nombre de porteurs de charge et du coefficient de diffusion

Une étude approfondie des données d'impédance a été menée afin de déterminer le nombre de porteurs de charge effectifs et le coefficient de diffusion dans les couches minces de LiPO(N), ceci dans le but de comprendre l'origine de l'amélioration de la conductivité ionique avec le taux d'azote. Cette étude est basée sur les travaux de Klein *et al.*⁶² pour lesquels ils ont calculer le coefficient de diffusion, la mobilité et le nombre de porteurs de charge effectifs dans un électrolyte polymère. Pour développer leur méthode d'analyse, ils se sont inspirés des travaux de Coelho⁶³ pour lesquels ils ont étudié le phénomène de polarisation aux électrodes, qui permet de déterminer la longueur de Debye (L_D), caractérisant l'épaisseur de la double couche électrique à la surface des électrodes bloquantes.

La relation entre la conductivité ionique, la concentration en porteurs de charge effectifs (n_+), la mobilité (μ) et le coefficient de diffusion (D) de ces derniers est définie par la relation de Nernst-Einstein⁶⁴ (Éq. 2).

$$\sigma = n_+ q \mu = \frac{n_+ D q^2}{k_B T} \quad \text{Éq. (2)}$$

où q est la charge de l'espèce mobile. La concentration en porteurs de charge effectifs a été déterminée pour les quatre échantillons de LiPO(N) à partir de la permittivité diélectrique

relative du matériau (ϵ_r), la permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$) et de la longueur de Debye (L_D) en appliquant l'équation 3.

$$n_+ = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 T k_B}{(q^2 L_D^2)} \quad \text{Éq. (3)}$$

La longueur de Debye a été calculée à partir de la capacitance effective de l'électrolyte (C_b) et la capacitance effective des électrodes (C_e), exprimées par l'équation 4.

$$\frac{C_e}{C_b} = \frac{l}{2L_D} \quad \text{Éq. (4)}$$

Les valeurs de capacitance sont déterminées à partir de la modélisation des courbes d'impédance complexe par un circuit électrique équivalent (figure 8). Néanmoins, le circuit électrique utilisé comprend un élément non-idéal (CPE) et les valeurs capacitance effective de l'électrolyte et des électrodes (respectivement C_b et C_e) sont calculées à partir des paramètres Q et n , déterminés à partir de la modélisation⁶⁵ (équations 5 et 6).

$$C_b = (Q_b R_b^{1-n_b})^{\frac{1}{n_b}} \quad \text{Éq. (5)}$$

$$C_e = (Q_e R_b^{1-n_e})^{\frac{1}{n_e}} \quad \text{Éq. (6)}$$

où Q_b et n_b sont les paramètres de CPE modélisés correspondant à la réponse de l'électrolyte, Q_e et n_e sont les paramètres CPE modélisés, associés à la réponse des électrodes bloquantes et R_b est la résistance de l'électrolyte.

La permittivité diélectrique relative (ϵ_r) d'un électrolyte, exprimée par l'équation 7, est déterminée à partir de sa capacitance (C_b) et est normalisée par rapport au facteur de forme (l/A) et la permittivité diélectrique du vide (ϵ_0).

$$\epsilon_r = \frac{C_b}{\epsilon_0} \frac{l}{A} \quad \text{Éq. (7)}$$

Un graphique de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence est présenté sur la figure 10 pour les échantillons LiPO et LiPON40 ainsi que l'affinement des courbes obtenues à partir du circuit électrique équivalent. Les valeurs de permittivité présentées dans le graphique sont normalisées par rapport aux dimensions de l'échantillon et à la

permissivité du vide (ϵ_0). La permittivité diélectrique relative des échantillons est déterminée par la valeur sur le plateau à haute fréquence (soit ϵ'_s/ϵ_0 de l'ordre de 40 à 298 K).

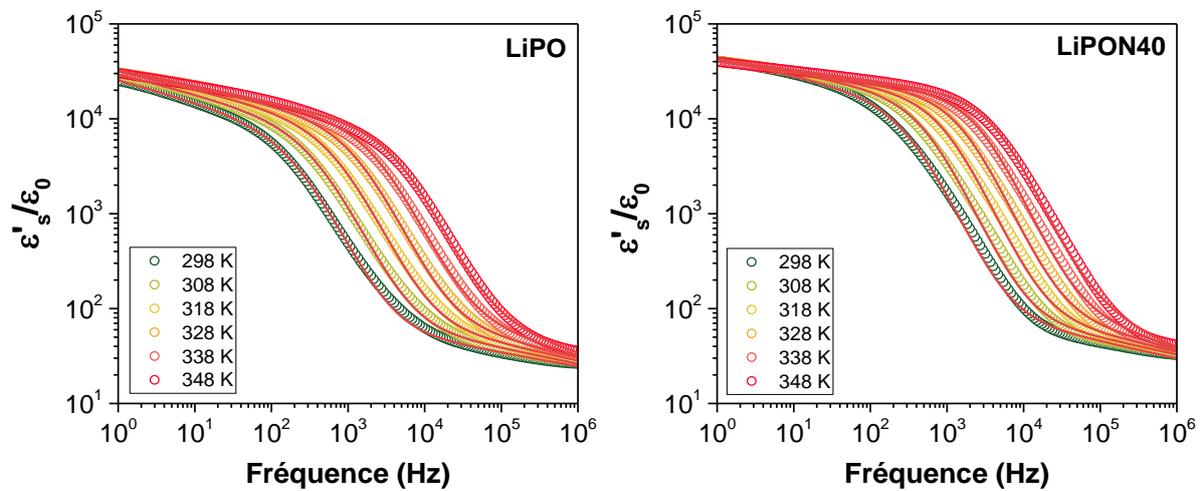


Figure 10 : Relation entre la partie réelle de la permittivité diélectrique et la fréquence sur une gamme de températures entre 298 K et 348 K pour les couches minces de (a) LiPO et (b) LiPON.

À basse fréquence, où l'impédance est gouvernée par la polarisation des électrodes, les ions sont bloqués par les électrodes et une accumulation d'ions se produit. L'écart de permittivité entre le plateau à haute fréquence et le plateau à basse fréquence est environ 1000 fois plus élevé que la valeur de permittivité diélectrique du matériau et est proportionnel au ratio $l/2L_D$. En considérant que l'épaisseur des échantillons LiPO(N) en couche mince est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, la longueur de Debye attendue est de l'ordre de quelques nanomètres.

Une fois L_D et ϵ_r calculées pour chaque température, la concentration en porteurs de charge effectifs peut être déterminée (Éq. 3) et par conséquent, le coefficient de diffusion (Éq. 2). Les graphiques de n_+ et D en fonction de l'inverse de la température sont respectivement présentés sur les figures 11 (a) et (b).

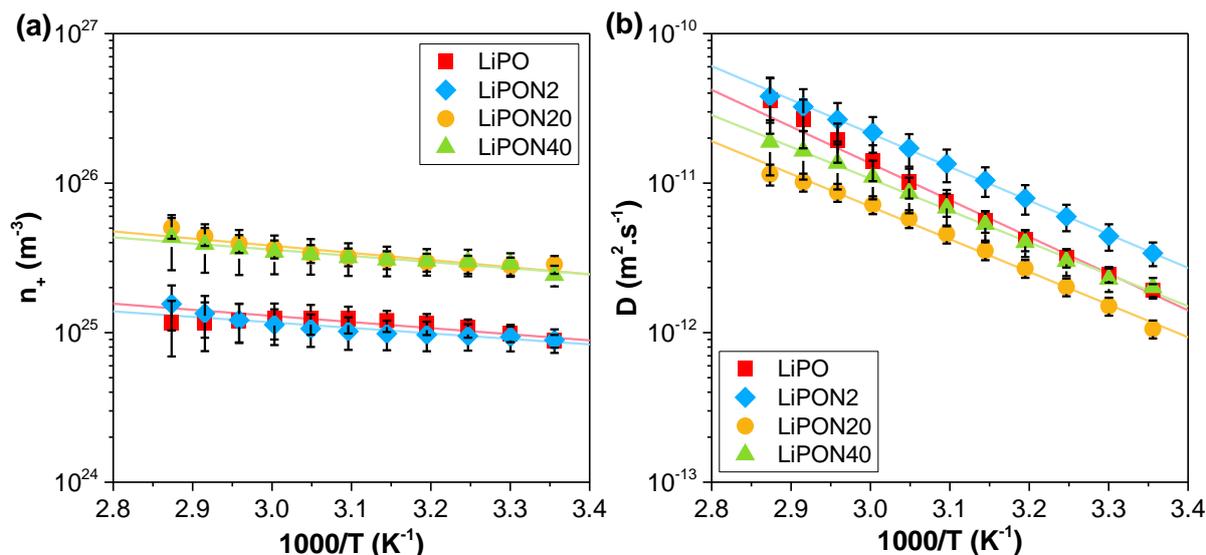


Figure 11 : Paramètres décrivant le transport ionique dans les couches minces de LiPO(N) représentés par la dépendance de (a) la concentration en porteurs de charge effectifs et (b) du coefficient de diffusion par rapport à l'inverse de la température.

La concentration en porteurs de charge évolue très peu avec la température, mais elle est globalement plus élevée pour une teneur plus forte en azote. Elle est de l'ordre de $10^{25} m^{-3}$ pour LiPO et LiPON2 et de l'ordre de $3 \times 10^{25} m^{-3}$ pour LiPON20 et LiPON40. En revanche, le coefficient de diffusion, et par conséquent la mobilité (cf. annexe VII), varie d'environ un ordre de grandeur entre 298 K et 348 K. Cette observation est en accord avec les études menées sur les mécanismes de transport ionique dans les matériaux amorphes LiPON en couche mince^{25,38,66}.

3.4.4.2 Détermination des enthalpies de formation de défauts et de migration

Dans les électrolytes solides, les porteurs de charge sont souvent générés par la formation de défauts ponctuels (lacunes ou interstiels) dont le processus est activé thermiquement et suit une tendance de type Arrhenius. La conductivité ionique, qui est régie par la concentration en porteurs de charge effectifs et le coefficient de diffusion (ou la mobilité ionique) (Éq. 2), est divisée en deux processus énergétiques : la formation de défauts et la migration. Souquet *et al.* ont proposé un modèle pour séparer les contributions énergétiques dans des matériaux vitreux en considérant la formation d'une paire de défauts de type Schottky ou Frenkel⁶⁷. Plus récemment, Rodrigues *et al.*⁶¹ ont utilisé ce modèle pour déterminer l'enthalpie de formation de défauts et de migration des ions Ag^+ dans des verres $AgPO_3-AgI$. En considérant les deux

contributions individuelles, l'équation de type Arrhenius (Éq. 1) peut être réécrite respectivement par les Éqs. (8) et (9).

Formation de défauts :

$$n_+ = n e^{\left(\frac{\Delta S_f}{2k_B}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H_f}{2k_B T}\right)} \quad \text{Éq. (8)}$$

Migration :

$$D = \nu \lambda^2 e^{\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right)} \quad \text{Éq. (9)}$$

où ν est la fréquence de saut, λ est la distance entre deux sites voisins et n est le nombre total de porteurs de charge. ΔS_f et ΔH_f sont respectivement les contributions entropique et enthalpique de la formation de défauts tandis que ΔS_m et ΔH_m sont respectivement les termes d'entropie et d'enthalpie associés à la migration. Les enthalpies de formation de défauts et de migration sont déterminées en linéarisant respectivement les Éqs. (8) et (9) par l'application d'un logarithme. Les droites obtenues sont équivalentes à la régression linéaire des droites de n_+ (figure 11a) et D (figure 11b) en fonction de l'inverse de la température.

Les enthalpies individuelles de formation de défauts et de migration ont été calculées pour les électrolytes LiPO(N) en couche mince et sont présentées sur la figure 12a. L'enthalpie de formation de défauts est faible, de l'ordre de 0,08(1) eV quelle que soit la teneur en azote. L'enthalpie de migration, quant à elle, diminue légèrement lorsque la concentration en azote augmente, passant de 0,49(2) eV pour le LiPO à 0,42(1) eV pour le LiPON40.

L'association des Éqs. (2), (8) et (9) permet de relier les contributions entropiques et enthalpiques relatives à la formation de défauts et à leur migration, à la conductivité ionique (Eq. 10).

$$\sigma = \frac{q^2 \lambda^2 \nu^2 n}{k_B T} e^{\left(\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_m}{k_B}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{k_B T}\right)} \quad \text{Éq. (10)}$$

Finalement, l'Éq. (10) est équivalente à l'Éq. (1) si le terme pré-exponentiel ($q^2 \lambda^2 \nu^2 n \cdot e^{(\Delta S_f/2 + \Delta S_m/k_B)/k_B T}$) est réduit à σ_0 et les termes enthalpiques ($\Delta H_f/2 + \Delta H_m$) sont directement associés à l'énergie d'activation (E_a). L'enthalpie totale ($\Delta H_f/2 + \Delta H_m$) déterminée

par les données de permittivité diélectrique est conforme aux valeurs d'énergie d'activation (E_a) déterminées à partir des données de conductivité ionique (figure 12b).

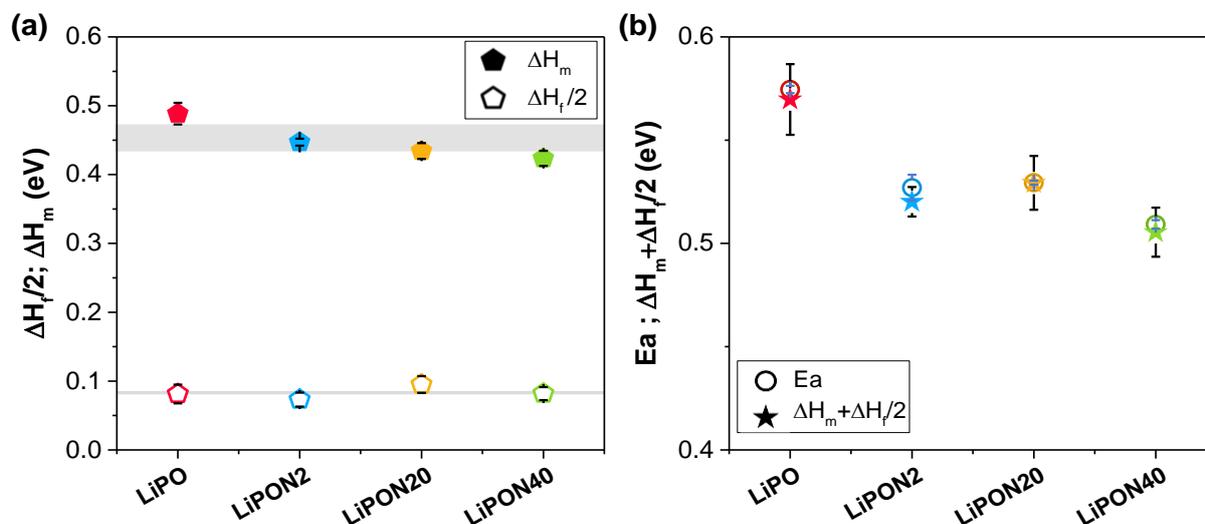


Figure 12 : Paramètres décrivant le transport ionique dans les couches minces de LiPO(N) représentés par (a) l'enthalpie de formation de défauts ($\Delta H_f/2$) et de migration des porteurs de charge (ΔH_m) et (b) leur contribution combinée en comparaison avec l'énergie d'activation calculée à partir des données d'impédance. Les barres d'erreur sont obtenues à partir de la régression linéaire tracée sur les figures 12a et b. Les bandes grises sur la figure 12a représentent la différence de valeurs obtenues pour les différents échantillons en considérant les erreurs.

3.4.5 Étude de la structure locale par RMN du ^{31}P

3.4.5.1 Identification des espèces azotées

Une analyse de RMN du noyau ^{31}P a été réalisée afin de caractériser la structure locale des couches minces de LiPO(N). Les entités structurales dans les verres de phosphate sont généralement décrites par le terme Q^n ($0 < n < 3$), où n correspond au nombre d'atomes pontants. Marple *et al.* ont suggéré une modification de la nomenclature classique qui prend en compte l'effet d'anions mixtes. Ainsi, ils utilisent le terme Q_m^n , où m est le nombre d'anions différents de l'oxygène situés au sommet des tétraèdres de phosphore et dont la valeur se situe entre 0 et 4. Lors de l'incorporation d'azote dans le réseau, trois espèces d'azote sont susceptibles d'être présentes : les atomes d'azote apicaux (N_a), pontants liés à deux atomes P (N_d) et pontants liés à trois atomes P (N_t)⁴ (figure 13).

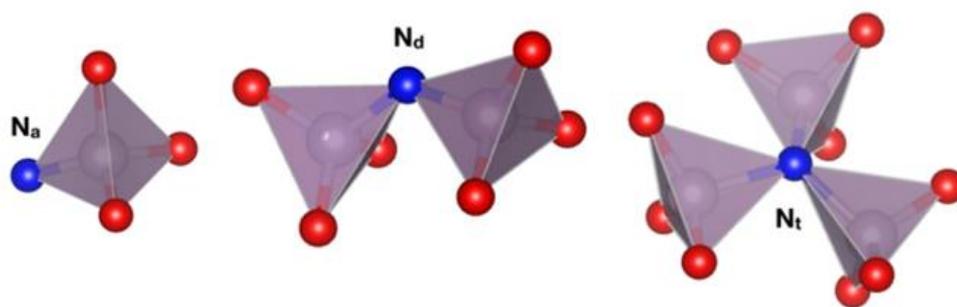


Figure 13 : Représentation des espèces d'azote liées à un atome de phosphore (N_a), deux atomes de phosphore (N_d) et trois atomes de phosphore (N_t). Sphères rouges = oxygène, sphères bleues = azote et sphères grises = phosphore.

L'espèce N_a est formée par la substitution d'un atome d'oxygène et l'incorporation d'un atome de lithium ($O^{2-} \leftrightarrow N^{3-} + Li^+$) et implique une augmentation de la concentration en lithium dans le matériau. La formation d'une espèce N_d nécessite la substitution de deux atomes d'oxygène et d'un atome de lithium ($2O^{2-} + Li^+ \leftrightarrow N^{3-}$) et implique une diminution de la concentration en lithium dans le matériau. La formation d'une espèce N_t requiert la substitution de trois atomes d'oxygène et de trois atomes de lithium ($3O^{2-} + 3Li^+ \leftrightarrow N^{3-}$) et implique une diminution de la concentration en lithium. À partir de ces équations, on comprend qu'il est peu probable de former l'espèce N_t en quantité importante, qui induirait une forte diminution de la concentration en lithium dans le matériau et ne permettrait pas de respecter la stœchiométrie du composé orthophosphate Li_3PO_4 , qui est la stœchiométrie proche de celle déterminée par les analyses chimiques pour nos échantillons LiPON. Par conséquent, pour maintenir un ratio $Li/P = 3$, une quantité équivalente des espèces N_a et N_d doit être formée pour assurer l'électroneutralité. Marple *et al.* ont analysé la structure d'une couche mince de LiPON par RMN du ^{31}P en se basant sur des études théoriques par AIMD et DFT⁶ (figure 14). Ils suggèrent que l'incorporation d'azote dans le réseau permet de former des unités dimériques $P_2O_6N^{5-}$, formées par deux tétraèdres de phosphore liés par un azote N_d . Ils attribuent également un des signaux de RMN à des atomes d'azote non-pontants présents au sommet des unités tétraédriques isolées PO_3N^{4-} (N_a). Une analyse structurale similaire a été proposée par Lacivita *et al.*⁴ à partir d'analyses AIMD et DFT. Néanmoins, ces auteurs ne trouvent aucune évidence de la présence d'atomes d'azote pontants liés à trois atomes de phosphore (N_t), contrairement à de nombreux résultats obtenus par XPS^{7,15,20,22,38-40}.

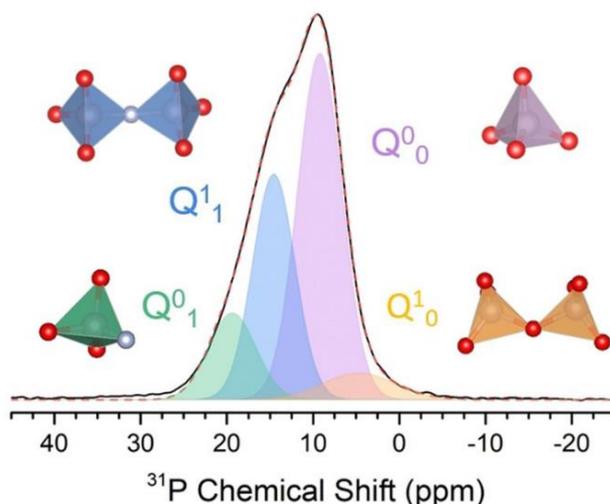


Figure 14 : Spectres de RMN MAS du ^{31}P d'une couche mince de LiPON ($B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_r = 25 \text{ kHz}$)⁶. Sphères rouges = oxygène, sphères blanches = azote.

3.4.5.2 Attribution des pics de RMN du ^{31}P

Le spectre de ^{31}P RMN MAS de l'échantillon LiPON40, présenté sur la figure 15, montre un large pic centré à 10 ppm avec un épaulement à haute fréquence, similaire au spectre observé par Marple *et al.*⁶ La forme du pic est élargie à cause du désordre structural et de la présence de différents environnements locaux avec des distances interatomiques et des angles différents^{4,6}. La désomation des spectres et l'identification des différentes unités structurales sont basées sur les études théoriques et expérimentales menées par Marple *et al.*⁶ L'analyse des spectres de RMN permet d'identifier la présence de deux espèces non-nitrurées à 4,7 ppm et 9,1 ppm, attribuées respectivement aux unités Q_0^1 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) et Q_0^0 (PO_4^{3-}). L'unité structurale Q_0^1 est formée de deux tétraèdres de phosphore liés entre eux par un atome d'oxygène pontant tandis que l'unité Q_0^0 est un tétraèdre de phosphore lié uniquement à des atomes d'oxygène non-pontant. On observe également la présence de deux entités nitrurées à 14,6 ppm et 19,4 ppm correspondant respectivement aux entités Q_1^1 ($\text{P}_2\text{O}_6\text{N}^{5-}$, N_d) et Q_1^0 (PO_3N^{4-} , N_a).

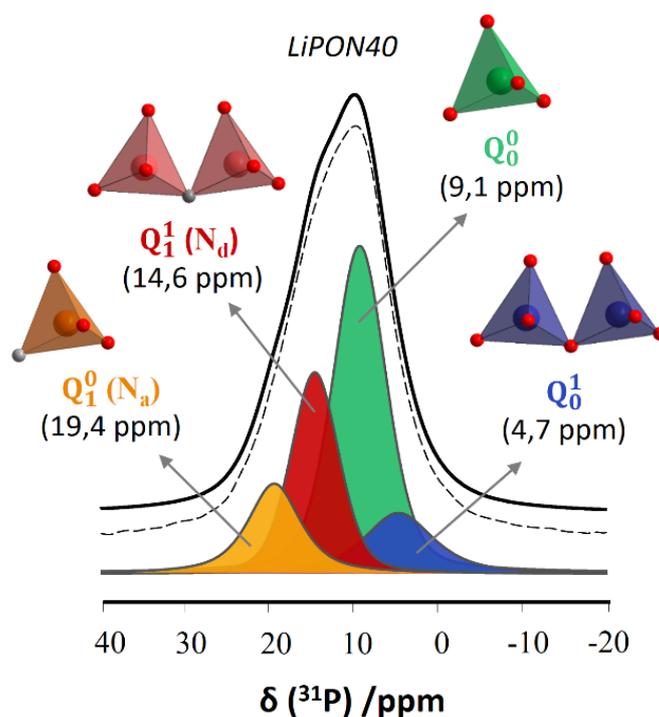


Figure 15 : Affinement et désomation du spectre de RMN 1D MAS ^{31}P de l'échantillon en couche mince LiPON40 enregistré à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz et illustration des différentes entités structurales de phosphore détectées.

En plus des modèles théoriques proposés^{4,6,41,42}, quelques études expérimentales suggèrent aussi la présence de l'entité N_t uniquement à la surface des échantillons. Wang *et al.* ont préparé un composé cristallin $\text{Li}_{2,88}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$ qu'ils ont analysé par XPS N1s (figure 16a). Ils observent un signal similaire à celui observé pour les couches minces de LiPON, mais attribuent ces pics aux espèces N_a (397,8 eV) et N_t (399,7 eV). Leur analyse par diffraction des neutrons et par chromatographie en phase liquide à haute performance confirme la présence d'espèces N_a comme espèce d'azote majoritaire ainsi qu'une petite fraction d'espèces N_d et N_t ⁶⁸ (figure 16c). Afin de compléter cette analyse, ils ont également étudié le composé cristallin Li_3N par XPS (figure 16b). Dans ce cas, ils observent quatre pics d'énergie similaires à ceux du LiPON cristallin. Néanmoins, comme Li_3N présente un seul environnement pour l'azote, ils suggèrent que les signaux à 405,4 eV, 399,2 eV et 395,2 eV sont induits par une réaction de surface⁶⁸.

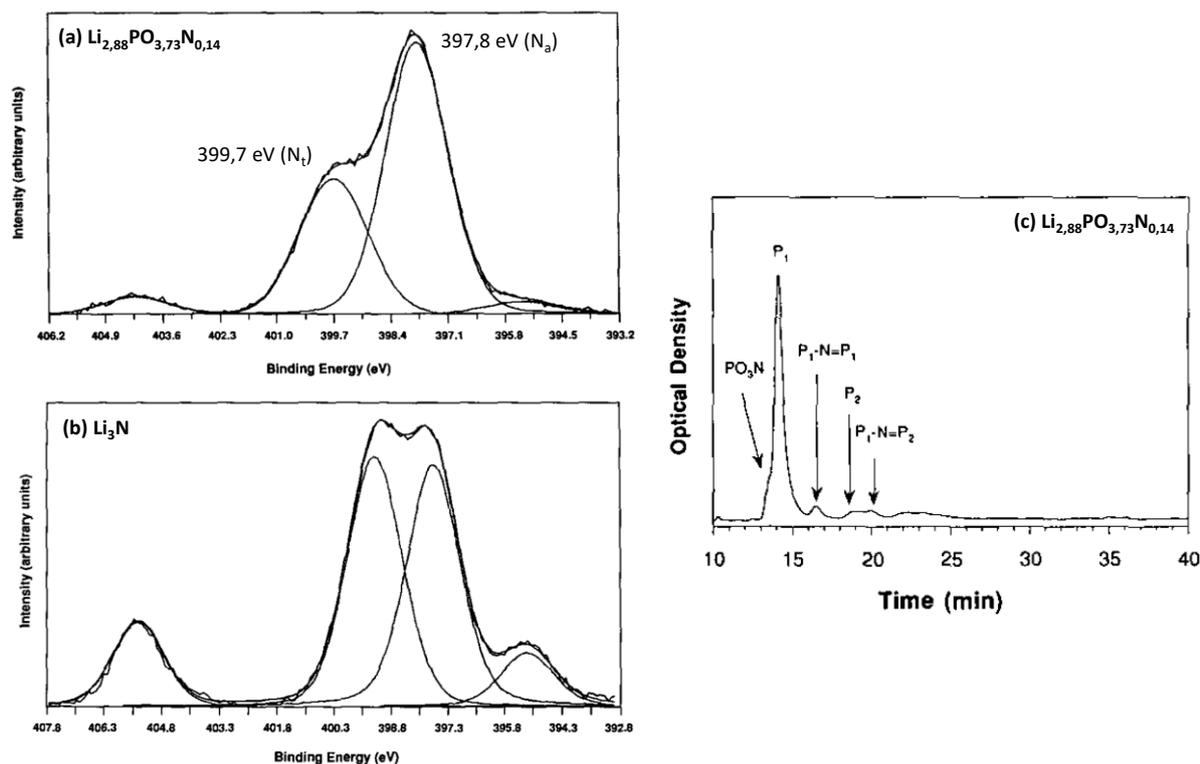


Figure 16 : Spectres XPS N1s de (a) $\text{Li}_{2,88}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$ cristallin et (b) Li_3N cristallin et chromatogramme de (d) $\text{Li}_{2,88}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$ cristallin (figure adaptée⁶⁸).

A partir de ces résultats, Lacivita *et al.* ont proposé deux explications justifiant la présence des deux pics d'énergie N1s observés par XPS lors de l'analyse de couches minces de LiPON. Dans un premier cas, ils suggèrent que les pics à 399,2 eV et 397,8 eV sont respectivement associés aux espèces N_d et N_a et dans un autre cas, ils associent le signal à 397,8 eV à l'azote apical et le signal à 399,2 eV à une contamination de surface³ tout comme cela a été suggéré par Wang *et al.*⁶⁸. Finalement, dans le cadre de sa thèse, Pierrick Morin a analysé la structure locale du LiPON par XPS du pic N1s avant et après l'abrasion de la surface par faisceau d'ions (*Gas Cluster Ion Beam*, GCIB)⁶⁹. Avant l'abrasion, il observe deux pics à 397 et 399 eV, typiques des signaux reportés dans la littérature pour les couches minces de LiPON, ainsi qu'un troisième pic à 403 eV, qu'il attribue à des espèces $-\text{N}=\text{O}$ (NO_x). Après l'abrasion, le signal correspondant au NO_x n'est plus présent et l'intensité du signal à 399 eV diminue très fortement, seul un épaulement est visible à côté du pic à 397 eV.

3.4.5.3 Influence de la nitruration sur l'évolution des spectres de RMN du ^{31}P

L'analyse par RMN du ^{31}P des quatre échantillons $\text{LiPO}(\text{N})$ permet d'étudier les changements structuraux en fonction du taux d'azote. Les spectres de RMN de ^{31}P des échantillons LiPO , LiPON2 , LiPON20 et LiPON40 sont présentés sur la figure 17. En absence d'azote (figure 17a), tous les atomes de phosphore sont dans un environnement tétraédrique, entourés de quatre atomes d'oxygène non-pontants (PO_4^{3-}), correspondant à l'entité Q_0^0 avec un déplacement chimique à 9,1 ppm. Comme il a été décrit plus tôt, l'entité structurale Q_0^0 est également la seule espèce présente sur le spectre de RMN du composé cristallin $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (cf. figure 3).⁵ Pour le composé cristallin, ce signal est beaucoup plus fin, indiquant un environnement beaucoup plus ordonné. L'amorphisation du composé $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ conduit à un plus grand désordre structural formé par une grande variété de distances interatomiques et d'angles de liaison tel que suggéré par le large signal de RMN. Aucun signal attribué aux atomes d'oxygène pontant n'est observé sur le spectre de la couche mince LiPO , ce qui est en contradiction avec certaines études menées ces matériaux^{7,70}. Néanmoins, comme le ratio Li/P pour ces matériaux est très élevé ($\text{Li}/\text{P} \approx 3$), il n'est pas étonnant que l'espèce majoritaire présente soit l'espèce PO_4^{3-} puisqu'elle permet de compenser les charges positives du lithium. En revanche, dans un verre massif de métaphosphate de lithium (LiPO_3), où le taux Li/P est environ trois fois plus faible, la fraction d'atomes d'oxygène pontant est beaucoup plus élevée⁷¹. Le signal de RMN du composé LiPO est relativement bruité. De ce fait, il est possible qu'un signal peu intense correspondant à l'espèce Q_0^1 soit camouflé par le bruit. Le signal Q_0^0 est également le signal prédominant observé pour les échantillons nitrurés LiPON et sa proportion évolue très peu avec le taux d'azote.

L'incorporation d'azote dans la structure conduit aussi à la formation d'espèces Q_0^1 , correspondant à des tétraèdres PO_4^{3-} liés par un atome d'oxygène pontant. Les échantillons ayant été préparés avec un débit de N_2 de 2 et 20 ml/min présentent une proportion quasi-identiques des différentes espèces de phosphore ce qui pourrait expliquer leur comportement électrique similaire. Finalement, lorsque le débit de N_2 atteint 40 ml/min, la teneur en espèces Q_0^1 diminue et est substituée principalement par les espèces nitrurées Q_1^1 .

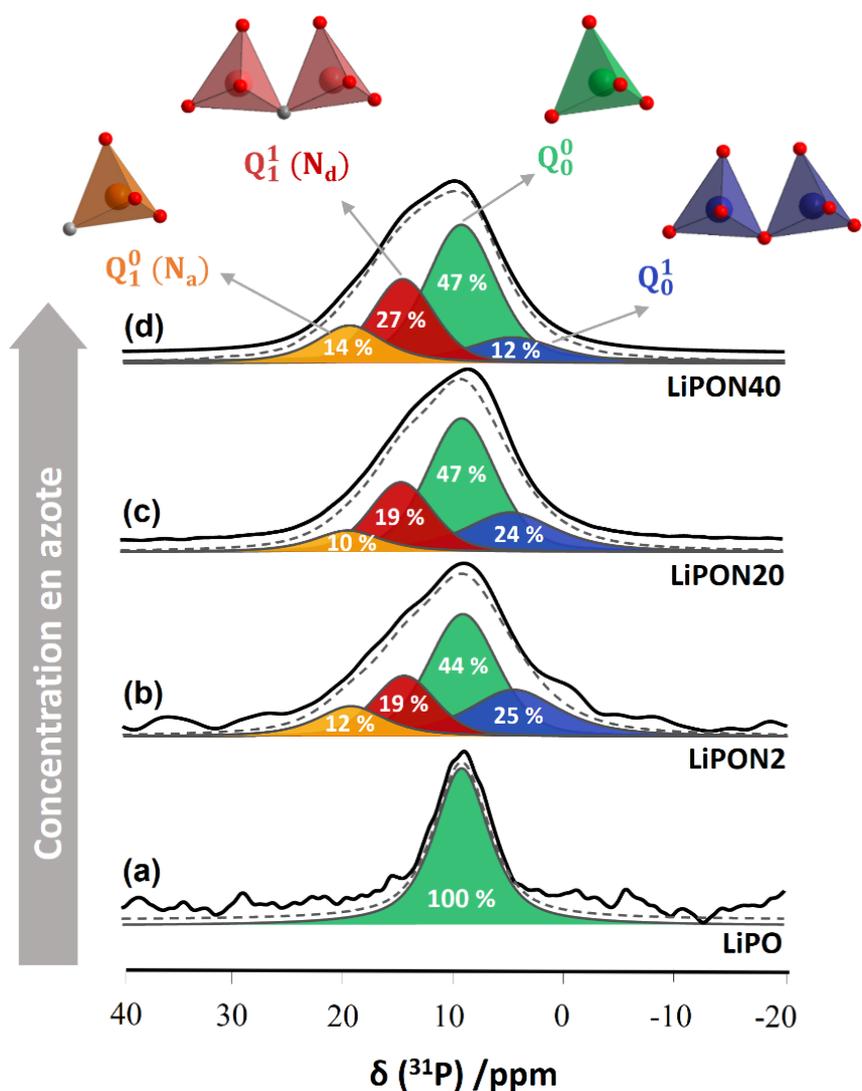


Figure 17 : Affinement et désomation des spectres de RMN 1D MAS ^{31}P des couches minces de $\text{LiPO}(\text{N})$ enregistrés à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 25 \text{ kHz}$ et illustration des différentes entités structurales du phosphore détectées.

Pour chaque échantillon, le rapport $N_d/N_a = x(Q_1^1)/(2x(Q_1^0))$ a été déterminé à partir de la proportion déterminée pour chacune des espèces à partir de la désomation des spectres de RMN du ^{31}P (tableau 3). Ce rapport est de 0,79 pour le LiPON2 et avoisine 0,96 pour les plus fortes teneurs en azote. Lacivita *et al.* ont suggéré une technique pour déterminer le taux d'azote pontant N_d et apical N_a théorique dans les échantillons LiPON à partir du ratio $\text{Li}/(\text{O}+\text{N})$. Selon ce calcul, lorsque le taux de Li augmente, la fraction relative de N_a augmente et celle de N_d diminue, ce qui permet de respecter l'électroneutralité du composé tel que décrit dans la section précédente. Pour le composé cristallin Li_3PO_4 , le ratio entre Li et les anions est de 0,75. Pour l'échantillon LiPO, on obtient un ratio légèrement inférieur de 0,67. Pour les échantillons

nitrurés, ce ratio est supérieur à celui du composé Li_3PO_4 avec une valeur moyenne de 0,86. Selon Lacivita *et al.*, pour un taux $\text{Li}/(\text{O}+\text{N}) > 0,80$, la fraction relative de N_a est égale ou supérieure à celle de N_d , ce qui est en accord avec le résultat obtenu pour le LiPO. Cependant, pour un taux $\text{Li}/(\text{O}+\text{N}) \geq 0,85$, toutes les espèces d'azote sont apicaux. Dans notre cas, on observe toujours la présence d'azote N_d .

Tableau 3 : Composition chimique, rapport $\text{Li}/(\text{O}+\text{N})$ et taux N_d/N_a déterminés pour les composés LiPO(N).

Échantillon	ICP-OES et EPMA		RMN de ^{31}P
	Composition chimique	$\text{Li}/(\text{O}+\text{N})$	N_d/N_a
LiPO	$\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{4,3}$	0,67(5)	0
LiPON2	$\text{Li}_{3,2}\text{PO}_{3,5}\text{N}_{0,25}$	0,84(7)	0,79
LiPON20	$\text{Li}_{3,1}\text{PO}_{3,0}\text{N}_{0,57}$	0,88(6)	0,95
LiPON40	$\text{Li}_{3,2}\text{PO}_{3,0}\text{N}_{0,68}$	0,87(6)	0,96

3.4.6 Étude de la mobilité ionique du lithium par RMN MAS du ^7Li

Une analyse par RMN MAS du ^7Li a également été réalisée sur les échantillons LiPO(N) dans le but d'étudier la mobilité des ions lithium en fonction de la teneur en azote. Sur les spectres de RMN du ^7Li présentés sur la figure 18, on observe un signal fin centré vers 0 ppm ainsi que les bandes de rotation (*). Dans un premier temps, on observe une diminution de la largeur à mi-hauteur du signal avec l'augmentation de la concentration en azote, variant entre 812 Hz et 732 Hz, indiquant une plus grande mobilité des ions lithium. Pour les composés LiPON20 et LiPON40, la largeur à mi-hauteur est équivalente. On remarque également une augmentation des déplacements chimiques isotropes vers les plus hautes fréquences avec l'augmentation de la concentration en azote ce qui se traduit, selon Alam *et al.*, par une diminution de la coordinence des ions lithium⁷². Dans les solides cristallins de phosphate de lithium, la coordinence du lithium est généralement de 4. Dans le matériau cristallin Li_3PO_4 , le taux $\text{Li}/(\text{O}+\text{N})$ est de 0,75. Pour le LiPO, ce rapport est de 0,67 tandis que pour les composés LiPON, il vaut entre 0,79 et 0,96, impliquant une diminution de la coordinence des atomes de lithium dans les composés nitrurés. Selon l'étude AIMD de Lacivita *et al.* l'interaction entre les

ions Li^+ et les anions est plus faible pour Li-N_d que pour Li-N_a et $\text{Li-O}_{\text{pontant}}$. Ils suggèrent ainsi que l'amélioration de la mobilité ionique, pour une teneur en azote plus élevée, est attribuée à la formation des espèces N_d qui interagissent moins fortement avec le lithium et justifie par le fait même, la plus faible coordinence du lithium³. Les valeurs de déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur du signal de RMN de ^7Li sont présentées dans le tableau 4.

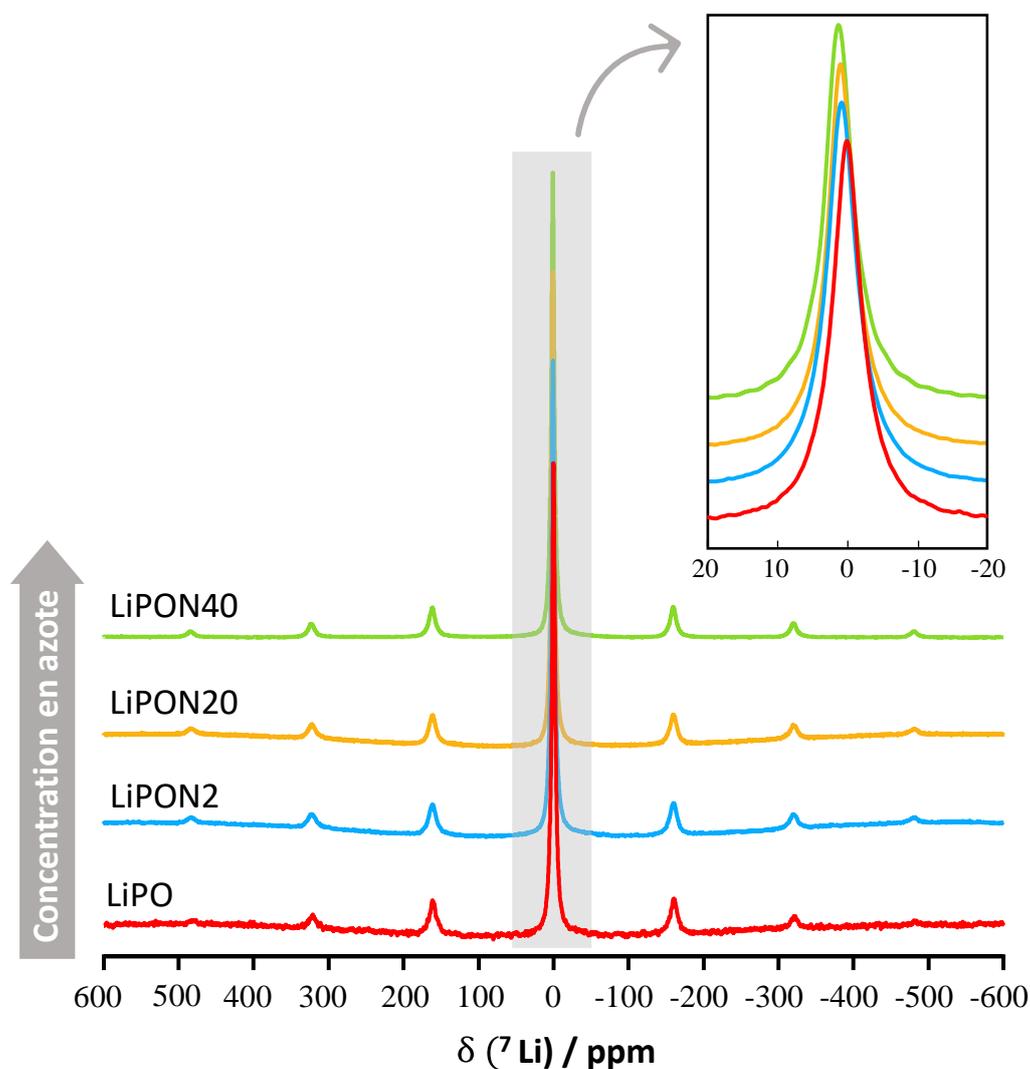


Figure 18 : Spectres de RMN 1D MAS du ^7Li des couches minces de LiPO et de LiPON , préparées en faisant varier le débit d'azote lors du dépôt, enregistrés à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 25 \text{ kHz}$.

Tableau 4 : Déplacement chimique et largeur de raie des spectres de RMN du ^7Li des couches minces de LiPO(N).

Échantillon	$\delta \text{ } ^7\text{Li}$ (ppm)	FWHM ^7Li (Hz)
LiPO	0,15	812
LiPON2	0,87	780
LiPON20	0,98	732
LiPON40	1,26	732

3.4.7 Origine de l'amélioration de la conductivité ionique

L'analyse approfondie des données d'impédance et les analyses par RMN du ^7Li et du ^{31}P ont permis de mieux comprendre l'origine de l'amélioration des propriétés de conduction ionique dans les couches minces LiPON.

Dans un premier temps, nous avons pu étudier l'influence de l'amorphisation en comparant nos résultats d'impédance et de RMN avec ceux de la littérature. Du et Holzwarth ont mené une étude sur les mécanismes de diffusion des ions lithium dans le composé cristallin $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ à partir de calculs *ab initio*. Pour mieux comprendre les mécanismes en jeu, ils ont déterminé les enthalpies de formation de défauts et de migration en considérant les processus de migration par les lacunes et les sites interstitiels. Selon leur étude, le mécanisme de diffusion le plus probable serait un mécanisme interstitiel pour lequel le mouvement d'un ion Li^+ d'un site interstitiel vers un site voisin libre mène à une énergie d'activation totale (migration + formation de défauts) comprise entre 1,0 eV et 1,3 eV.⁷³ Cette valeur est en accord avec l'énergie d'activation déterminée expérimentalement pour le composé cristallin $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ par SIE¹². L'enthalpie de migration déterminée à partir des calculs *ab initio* varie entre 0,21 et 0,44 eV et dépend de la méthode de calcul appliquée et l'axe cristallographique de diffusion. L'enthalpie de formation de défauts estimée est beaucoup plus élevée, avec une valeur aux alentours de 1,6 et 1,7 eV. Dans le cadre de notre étude, l'enthalpie de formation de défauts déterminée par impédance pour l'échantillon amorphe LiPO est largement inférieure à celle du composé cristallin $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, soit environ un ordre de grandeur plus faible ($\Delta H_f \sim 0,16$ eV). Cette

comparaison montre que la conductivité exceptionnelle de ces électrolytes amorphes comparée au composé cristallin γ -Li₃PO₄ est due à une diminution drastique de l'enthalpie de formation de défauts, qui est inhérente à leur structure amorphe. Ce résultat a également été mis en évidence par le large signal de RMN MAS du ³¹P du composé amorphe LiPO en contraste avec le signal très fin du composé cristallin γ -Li₃PO₄, caractérisant un plus grand désordre structural dans le composé amorphe⁵. La nitruration, en revanche, n'influence pas l'enthalpie de formation de défauts et induit plutôt une baisse de l'enthalpie de migration lorsque la teneur en azote augmente. La diminution de l'enthalpie de migration est modeste, mais elle est similaire à celle de l'énergie d'activation et permet de mettre en évidence que l'énergie d'activation de la conduction ionique en fonction de la concentration en azote est essentiellement associée à la contribution énergétique du processus de migration.

Les analyses par RMN du ³¹P et du ⁷Li ont permis de mieux comprendre le rôle de l'azote sur l'amélioration des propriétés de conduction ionique. Tel qu'il a été mentionné plus tôt, lors de leur étude théorique par des simulations structurales AIMD, Lacivita *et al.* suggèrent que les ions lithium interagissent plus fortement avec les azotes apicaux (N_a) que les azotes divalents (N_d). Lorsque la concentration en azote augmente dans les couche mince de LiPON, on remarque que la concentration des espèces de phosphore Q₁¹ augmente aussi globalement ce qui permettrait d'expliquer l'amélioration des propriétés de conduction de ces matériaux. En effet, l'augmentation des espèces Q₁¹ suit une tendance inversement proportionnelle à la diminution de l'enthalpie ΔH_m lorsque la concentration en azote augmente (figure 19). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par RMN du ⁷Li, pour lesquels le décalage des déplacements chimiques à plus haute fréquence a été observé, indiquant une plus faible coordinence du lithium. L'augmentation de la mobilité, directement liée à l'enthalpie de migration, est également corrélée à la diminution de la largeur de raie avec le taux d'azote.

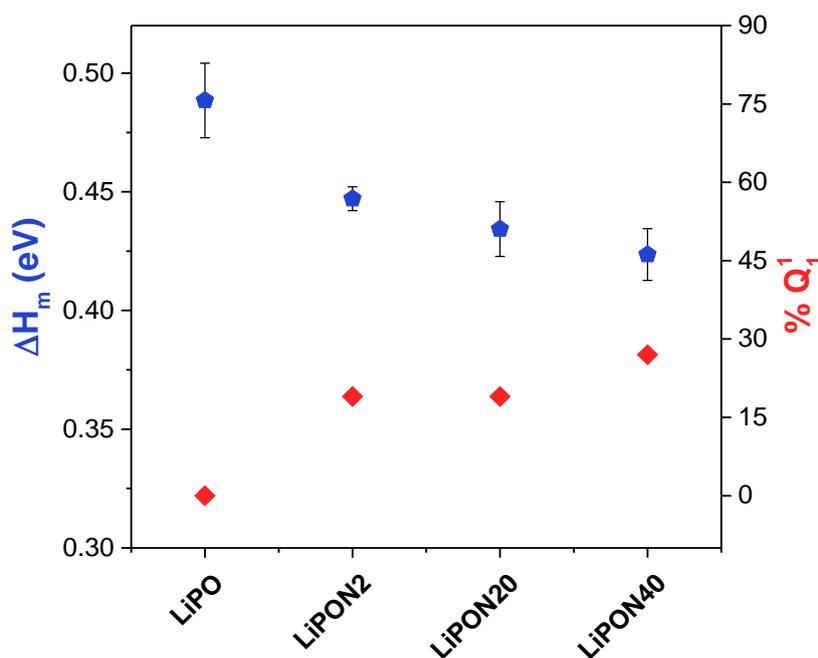


Figure 19 : Relation entre l'enthalpie de migration (ΔH_m) et le pourcentage atomique d'espèces de phosphore lié à un atome d'azote pontant Na (% Q_1^1) en fonction de la concentration en azote dans les couches minces de LiPON.

3.5 Influence de la concentration en lithium sur les propriétés de conduction ionique des couches minces de LiSiPON

3.5.1 Préparation des cibles

Les cibles de LiSiPO-3,5 et LiSiPO-2,5 ont été préparées respectivement à partir d'un mélange équimolaire de γ - Li_3PO_4 et respectivement de Li_4SiO_4 ou Li_2SiO_3 . Le phosphate de lithium, γ - Li_3PO_4 , est obtenu à partir de β - Li_3PO_4 commercial (Sigma Aldrich, 99,9%) lors d'un traitement thermique à 600 °C pendant 12 h sous flux d'argon. L'orthosilicate de lithium, Li_4SiO_4 , est préparé à partir de SiO_2 (Aldrich, 99,5%) et de Li_2CO_3 (Aldrich, 99%). Le métasilicate de lithium, Li_2SiO_3 , est préparé à partir d'un mélange équimolaire de SiO_2 et Li_2CO_3 . Avant de peser les poudres, SiO_2 est séché sous vide à 150 °C pendant 12 h dans un Büchi et Li_2CO_3 est séché à 400 °C pendant 12 h sous flux d'argon dans un four tubulaire pour éliminer toute trace d'eau. Les précurseurs sont ensuite rapidement transférés en boîte à gants. Pour la préparation des silicates de lithium, les précurseurs sont mélangés par broyage planétaire dans une jarre en agate de 250 ml avec des billes de 10 mm de diamètre à une vitesse de 400 rpm pendant une heure. Le mélange de poudre est ensuite pressé par pressage uniaxial en boîte à gants dans un moule de 32 mm de diamètre en appliquant une pression de 60 MPa. Le composé Li_4SiO_4 est obtenu après un traitement thermique à 850 °C pendant 12 h sous flux

d'argon. Le composé Li_2SiO_3 est obtenu après un traitement thermique à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h sous flux d'argon. Une fois les composés de silicate de lithium obtenus, le mélange de poudres $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 (LiSiPO-3,5) ou Li_2SiO_3 (LiSiPO-2,5) est effectué par broyage planétaire selon les conditions détaillées ci-dessus. La cible est obtenue par pressage uniaxial de 13 g de poudre dans un moule en acier inoxydable de 50 mm de diamètre en appliquant une pression de 250 MPa. La poudre est introduite dans le moule en boîte à gants et ce dernier est transféré dans une presse à l'extérieur de la boîte à gants. La cible est recuite sous flux d'argon avec un premier palier de $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h avec une rampe de chauffe de $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ suivi d'un second palier de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (LiSiPO-3,5) ou $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (LiSiPO-2,5) pendant 12 h avec une rampe de chauffe de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ à la suite duquel le four est refroidi jusqu'à la température ambiante à $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La cible est ensuite rapidement transférée en boîte à gants. Finalement, les cibles de LiSiPO-3,5 et LiSiPO-2,5 préparées présentent une densité relative d'environ 75%. Avant la pulvérisation, la cible est collée sur un disque en cuivre avec une résine époxy d'argent.

3.5.2 Analyse structurale des cibles

Les cibles de LiSiPO-3,5 et LiSiPO-2,5 et leurs précurseurs respectifs ont été analysés par DRX. Le diffractogramme des composés Li_4SiO_4 , $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et de la cible de LiSiPO-3,5 sont présentés sur la figure 20. Ces précurseurs présentent une seule phase pure chacune de structure orthorhombique, de groupe d'espace $P2_1/m$ pour le composé Li_4SiO_4 et de groupe d'espace $Pnma$ pour le composé $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$.¹¹ La cible de LiSiPO-3,5, quant à elle, n'est pas simplement formée d'un mélange composite des précurseurs $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 comme il est attendu, mais comporte également des impuretés de Li_2SiO_3 , Li_2CO_3 . La faible présence de Li_2CO_3 indique que la cible s'est légèrement carbonatée lors de son passage à l'air pendant le pressage uniaxial et avant le traitement thermique. Le composé Li_4SiO_4 se carbonate très facilement et est utilisé dans des applications de capture du CO_2 .^{74,75} On observe également des pics de diffraction à des positions similaires aux pics de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, mais décalés vers les plus bas angles. Des phases de solution solide $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ont été étudiées dans la littérature et peuvent être préparées à partir de précurseurs LiOH ou Li_2CO_3 , SiO_2 et Li_3PO_4 au-delà de $800\text{ }^\circ\text{C}$.^{8,11} Bien que Li_4SiO_4 ait été préparé au préalable, il semble que le mélange entre Li_4SiO_4 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ conduise à une certaine réactivité, induisant la formation d'une solution solide (en faible proportion).

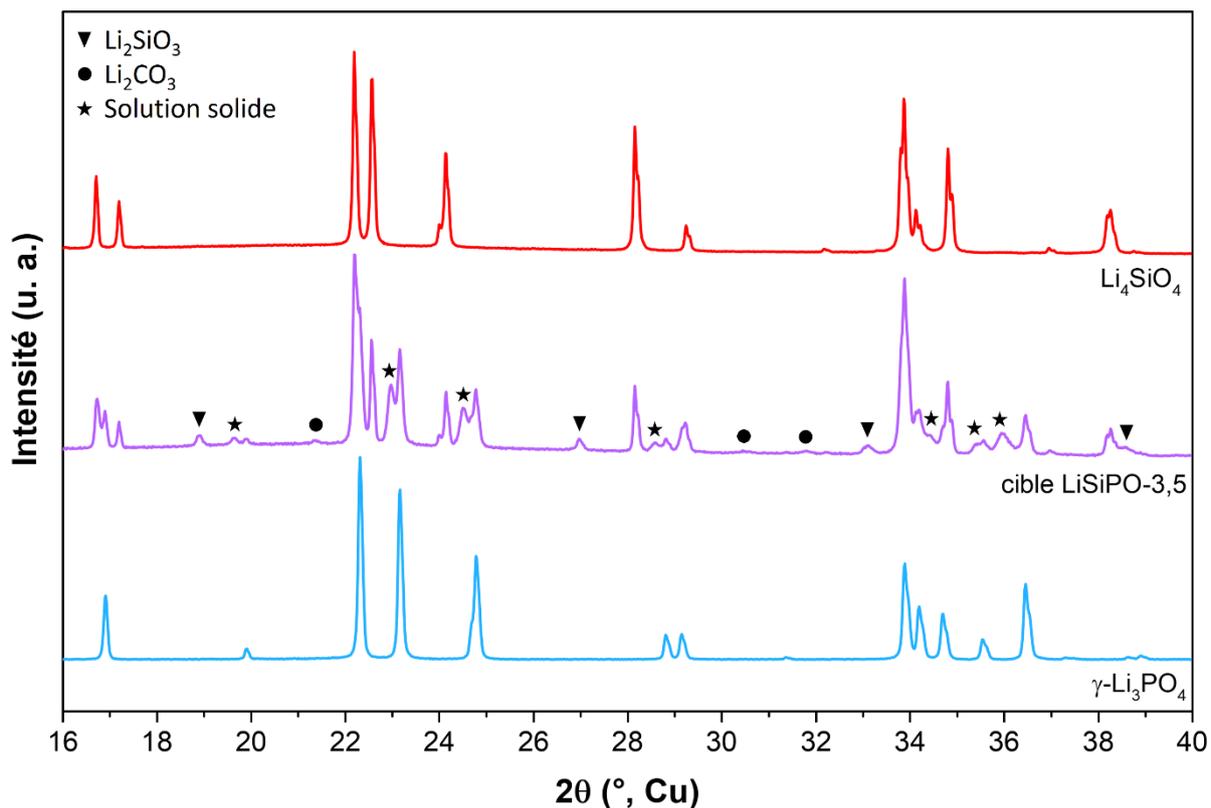


Figure 20 : Diffractogrammes de la cible de LiSiPO-3,5 après recuit et des précurseurs $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_4SiO_4 .

Le diffractogramme de la cible de LiSiPO-2,5 est présenté sur la figure 21 et est comparé à celui des composés $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_2SiO_3 . Dans ce cas-ci, on obtient bien une cible composite formée d'un mélange des deux précurseurs et on n'observe pas la présence d'impuretés. Les composés $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et Li_2SiO_3 présentent une structure très différente et il est peu probable que ces composés réagissent ensemble pour former une solution solide.

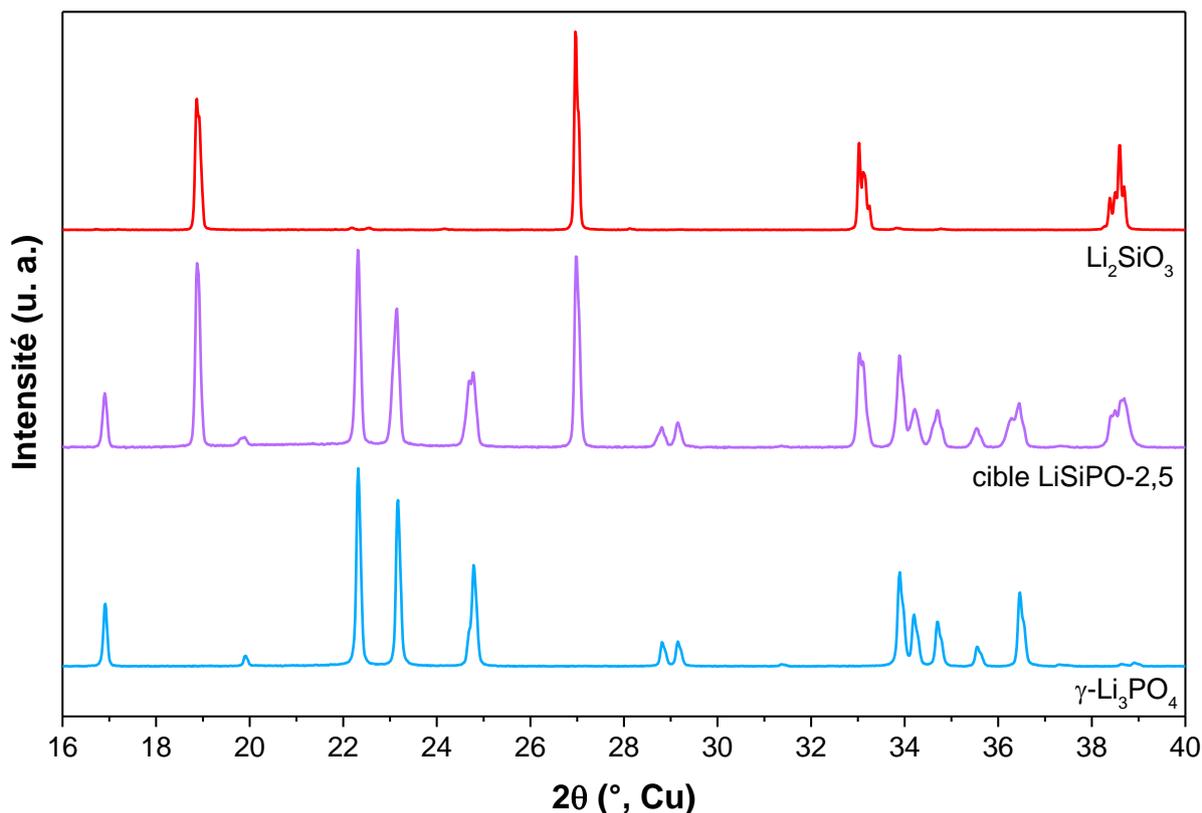


Figure 21 : Diffractogrammes de la cible composite de LiSiPO-2,5 et des précurseurs γ -Li₃PO₄ et Li₂SiO₃.

3.5.3 Évolution des cibles lors des dépôts par PVD

Lors des dépôts par PVD à partir de la cible de LiSiPO-3,5, on observe la formation d'un anneau noir vers l'extérieur de la cible (zone 3) et d'un rond noir au centre de la cible (zone 1) tels qu'illustrés sur la figure 22. La zone de pulvérisation (zone 2), quant à elle, demeure généralement de couleur blanc-beige. Une analyse par DRX a été réalisée sur des poudres prélevées à la surface de la cible au niveau de ces trois zones. Le diffractogramme de la poudre de la zone 2 est identique à celui de la cible avant le dépôt. Le diffractogramme de la zone 3 présente, en plus des pics caractéristiques de la cible initiale, des raies larges caractéristiques d'une phase amorphe ainsi que quelques pics correspondant à du Li₂O. Le diffractogramme de la zone 1 est caractérisé par des pics très larges (amorphisation), certains d'entre eux pourraient être attribués à du Li₃N, Li₂O et Li₈SiN₄ ou Li₇PN₄.

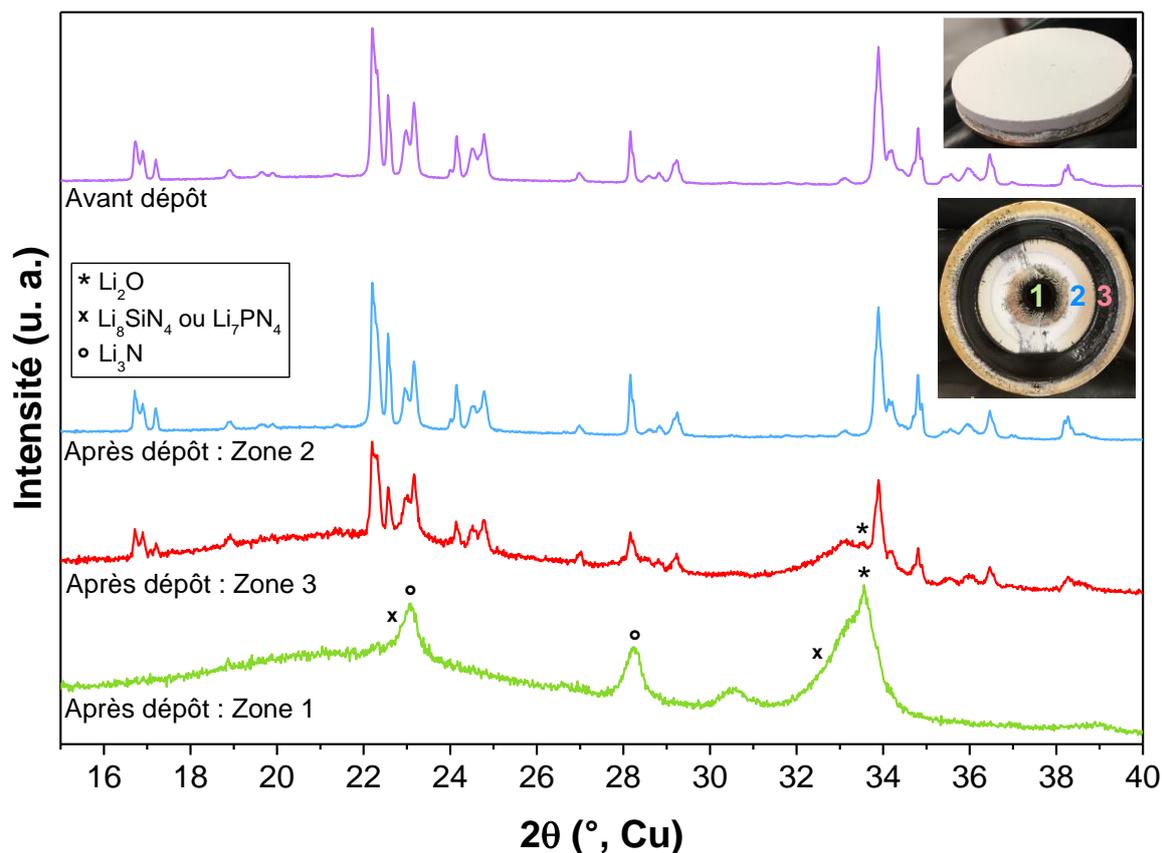


Figure 22 : Analyse DRX de la surface de la cible de LiSiPO-3,5 avant et après pulvérisation cathodique sous atmosphère d'azote.

Une évolution majeure de la cible au cours des dépôts avait déjà été observée par T. Famprakis *et al.* lors des dépôts par PVD à partir d'une cible de solution solide $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$.⁸ Selon leur étude, la formation de zones enrichies et appauvries en lithium serait induite par la migration des ions lithium à la surface de la cible. Ce phénomène conduit, après plusieurs heures de dépôt, à la formation de couches minces présentant une teneur plus faible en lithium ce qui se traduit par une conductivité ionique inférieure à celle attendue. Le phénomène de migration du lithium à la surface de la cible avait également été observé par Dudney *et al.* lors de la pulvérisation cathodique, en appliquant une puissance RF entre 20 et 35 W, de cibles de solution solide $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ présentant une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-8}\text{-}10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mais aussi à partir d'une cible de Li_4SiO_4 pur présentant une conductivité ionique beaucoup plus faible de l'ordre de $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁷⁶ Cette étude suggère que le phénomène de migration ne serait pas simplement favorisé par la conductivité ionique élevée de la cible, mais aussi par la concentration élevée en lithium. Pour éviter ce problème, ils ont préparé des couches minces à partir de la co-pulvérisation de cibles de Li_4SiO_4 et Li_3PO_4 en appliquant une

puissance RF inférieure à 20 W. Cette méthode permet de préparer des couches minces de composition chimique reproductible avec une concentration en lithium élevée ($\text{Li}/(\text{Si}+\text{P}) \approx 3$) et présentant une forte conductivité ionique.

Contrairement à la cible de LiSiPO-3,5 , la surface de la cible de LiSiPO-2,5 évolue peu lors des dépôts par PVD. Une photographie de la cible après un premier dépôt de 10 h et après 52 h de dépôt sont présentées sur la figure 23. En plus de présenter une concentration en lithium plus faible que celle de la cible de LiSiPO-3,5 , la conductivité ionique de Li_2SiO_3 et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est bien plus faible que celle de Li_4SiO_4 , respectivement de l'ordre de $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et 10^{-20} - $10^{-18} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁷⁷ La plus faible concentration en lithium et la plus faible conductivité ionique permettraient d'expliquer pourquoi la cible évolue très peu lors des dépôts, comparativement à la cible de LiSiPO-3,5 . Cette première analyse qualitative suggère que le choix de la cible est susceptible d'influencer fortement la reproductibilité des dépôts.

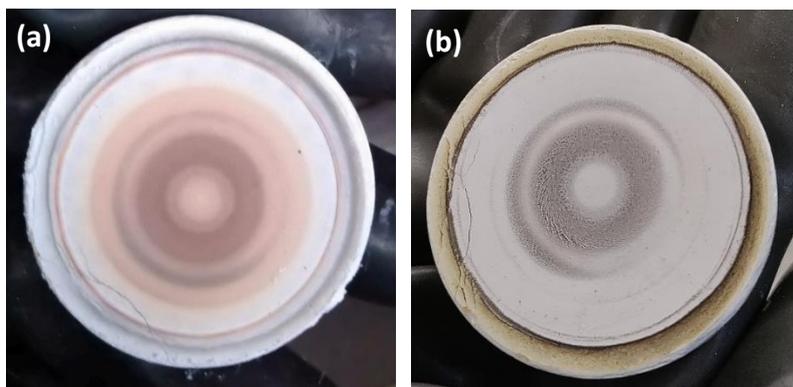


Figure 23 : Photographies de la cible de LiSiPO-2,5 après (a) 10 h de dépôt et (b) 52 h de dépôt.

3.5.4 Préparation des couches minces

Les couches minces de LiSiPO(N) ont été préparées par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron dans des conditions similaires à celles utilisées pour préparer les couches minces de LiPO(N) . Un débit d'argon pur de 50 ml/min est utilisé pour préparer l'échantillon LiSiPO et un débit d'azote pur de 40 ml/min pour préparer les échantillons nitrurés.

3.5.5 Détermination de la composition chimique des couches minces

La composition chimique des couches minces a été déterminée par ICP-OES (pour les rapports Li/P et Cu/P) et par EPMA (Si, P, O et N) (tableau 5). Quatre échantillons ont été préparés à partir de la cible de LiSiPO-3,5 dont un échantillon sous atmosphère d'argon pur (LiSiPO-3,5) et trois échantillons sous atmosphère d'azote pur (LiSiPON-3,5- a, b et c). Pour l'échantillon LiSiPON-3,5-c, une faible teneur en cuivre a été incorporée afin d'effectuer une analyse par RMN de polarisation dynamique nucléaire. Cette étude n'a pas été concluante car la teneur en cuivre était trop importante. On remarque une forte variation de la teneur en lithium et en oxygène dans les différents dépôts préparés à partir de la cible de LiSiPO-3,5. Excepté pour l'échantillon LiSiPON-3,5-b dont la composition chimique est proche de celle de la cible, la teneur en lithium est beaucoup plus faible que celle attendue. Cette tendance a également été observée par Famprakis *et al.* dans des couches minces amorphes préparées à partir d'une cible cristallisée monophasée de composition $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$.⁸ La concentration en lithium des deux échantillons préparés à partir de la cible de LiSiPO-2,5 varie très peu et la composition chimique est proche de celle de la cible. La concentration en formateur de réseau est relativement constante pour tous les échantillons. L'analyse de la composition chimique par EPMA n'a pas pu être déterminée pour les échantillons LiSiPON-3,5-c et LiSiPON-2,5-b pour des raisons techniques, mais à partir des résultats obtenus pour les autres échantillons, on peut suggérer que le rapport Si/P est aussi d'environ 1.

Tableau 5 : Composition chimique des couches minces de LiSiPO(N)-3,5 et de LiSiPON-2,5 déterminée par ICP-OES et par EPMA.

Échantillon	Temps total de dépôt (h)	ICP-EOS		EPMA				Composition chimique
		$\frac{\text{Li}}{\text{P}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{P}}$	$\frac{\text{Si}}{\text{Si+P}}$	$\frac{\text{P}}{\text{Si+P}}$	$\frac{\text{O}}{\text{Si+P}}$	$\frac{\text{N}}{\text{Si+P}}$	
LiSiPO-3,5	14	3,22(4)	0	0,54(9)	0,45(1)	2,47(3)	0	$\text{Li}_{1,45}\text{Si}_{0,55}\text{P}_{0,45}\text{O}_{2,47}$
LiSiPON-3,5-a	62	2,29(3)	0	0,52(1)	0,47(9)	1,77(3)	0,45(8)	$\text{Li}_{1,10}\text{Si}_{0,52}\text{P}_{0,48}\text{O}_{1,77}\text{N}_{0,46}$
LiSiPON-3,5-b	78	6,92(8)	0	0,52(0)	0,48(0)	2,75(6)	0,69(9)	$\text{Li}_{3,32}\text{Si}_{0,52}\text{P}_{0,48}\text{O}_{2,76}\text{N}_{0,70}$
LiSiPON-3,5-c	108	3,94(7)	0,19(1)	-	-	-	-	-
LiSiPON-2,5-a	7	4,82(5)	0	-	-	-	-	-
LiSiPON-2,5-b	14	4,94(4)	0	0,47(6)	0,52(4)	1,78(8)	0,86(1)	$\text{Li}_{2,59}\text{Si}_{0,48}\text{P}_{0,52}\text{O}_{1,79}\text{N}_{0,86}$

3.5.6 Propriétés de conduction ionique des couches minces de LiSiPO(N)

Une analyse par SIE a été menée sur les couches minces de LiSiPO(N)-3,5 et de LiSiPON-2,5 afin d'étudier l'influence de la teneur en lithium sur les propriétés de conduction ionique des films minces et l'effet de double formateur.

3.5.6.1 Couches minces de LiSiPO(N)-3,5

L'analyse SIE révèle une évolution importante des propriétés de conduction ionique entre les différentes couches minces de LiSiPO(N)-3,5. Les courbes d'impédance complexe des couches minces de LiSiPO(N)-3,5, obtenus à 303 K et normalisées par le facteur de forme, sont présentées sur la figure 24. Tout comme pour le LiPON, les couches minces de LiSiPO(N)-3,5 sont caractérisées par une courbe d'impédance complexe typique de conducteurs ioniques solides amorphes, avec la contribution des électrodes, caractérisée par une droite de remontée capacitive à basse fréquence et la contribution de l'électrolyte, caractérisée par un demi-cercle à plus haute fréquence.

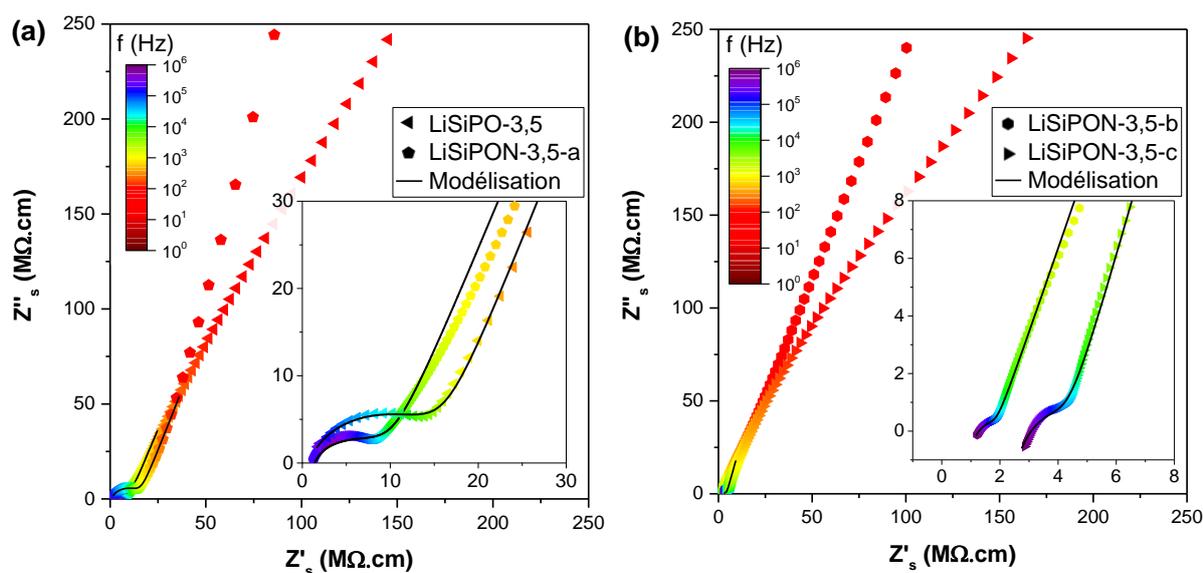


Figure 24 : Courbes d'impédance complexe des couches minces de LiSiPO(N)-3,5 mesurées à 303 K.

Les droites d'Arrhenius pour les différentes couches minces de LiSiPO(N)-3,5 sont présentées sur la figure 25 et les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation sont présentées dans le tableau 6. Dans un premier temps, on remarque que l'incorporation d'azote dans le réseau vitreux ne mène pas forcément à une augmentation de la conductivité ionique des échantillons LiSiPO(N)-3,5. En effet, la conductivité ionique du LiSiPO-3,5 est plus élevée

que celle de l'échantillon LiSiPON-3,5-a, ce qui s'explique par une plus faible teneur en lithium pour l'échantillon nitruré. Comme attendu, on observe aussi une disparité importante des valeurs de conductivité ionique pour les couches minces préparées à partir de la cible LiSiPO-3,5, également expliquée par la forte variation de la teneur en lithium. La conductivité ionique de ces échantillons est inférieure à celle du LiPON40 ce qui est expliqué par une faible concentration en lithium, excepté pour l'échantillon LiSiPON-3,5-b, dont la concentration en lithium est aux alentours de 3 et pour lequel une valeur de conductivité de $4,6 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a été atteinte.

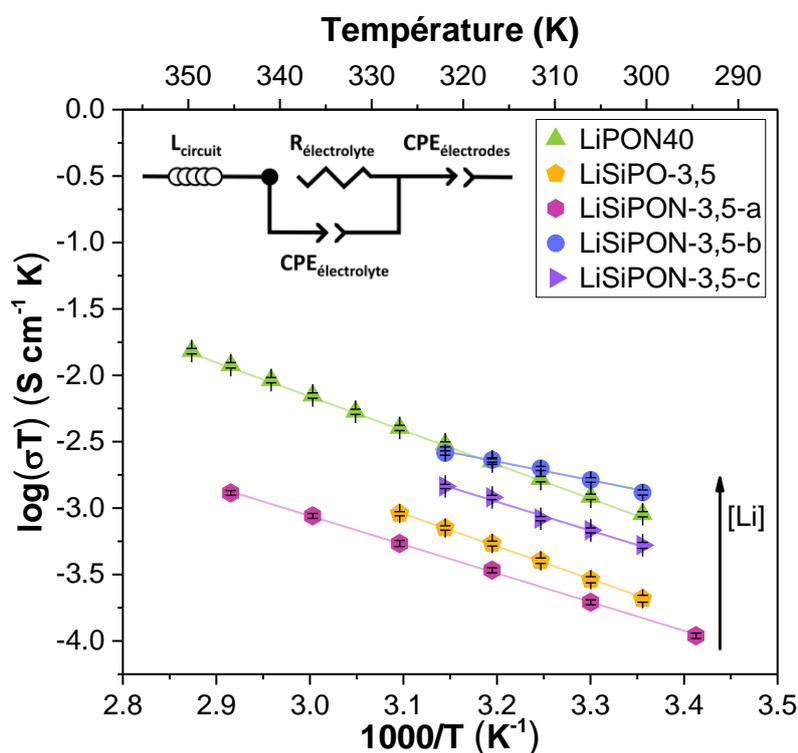


Figure 25 : Droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches minces de LiSiPO(N)-3,5 en comparaison avec l'échantillon LiPON40.

Tableau 6 : Conductivité ionique à 298 K, énergie d'activation et rapport Li/(Si+P) des couches minces LiSiPO(N) et LiPON40

Échantillons	Li/(Si+P)	σ_{298K} (S·cm ⁻¹)	E _a (eV)
LiPON40	3,2(2)	2,84(8) x 10 ⁻⁶	0,509(2)
LiSiPO-3,5	1,45(2)	7,2(6) x 10 ⁻⁷	0,487(9)
LiSiPON-3,5-a	1,10(2)	5,0(3) x 10 ⁻⁷	0,430(5)
LiSiPON-3,5-b	3,32(4)	4,5(7) x 10 ⁻⁶	0,28(2)
LiSiPON-3,5-c	1,97(4)*	1,7(4) x 10 ⁻⁶	0,43(3)

*Rapport calculé pour Si/P=1

3.5.6.2 Couches minces de LiSiPON-2,5

Contrairement aux propriétés de conduction ionique des échantillons LiSiPO(N)-3,5, celles des couches minces de LiSiPON-2,5 varient très peu (figure 26). Les droites d'Arrhenius des deux échantillons LiSiPON-2,5 sont présentées sur la figure 27 et les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation associées sont présentées dans le tableau 7.

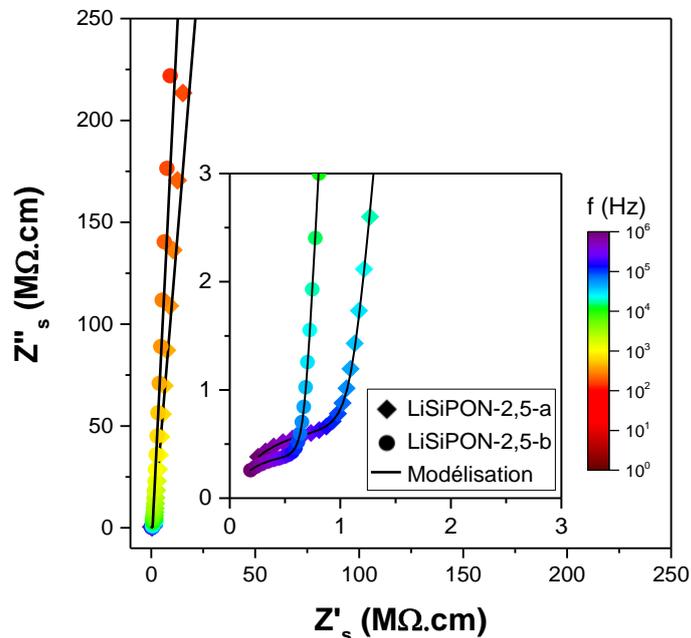


Figure 26 : Courbes d'impédance complexe des couches minces de LiSiPON-2,5 mesurées à 303 K.

La conductivité ionique des échantillons LiSiPON-2,5-a et b passe de $7,0(7) \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $1,14(7) \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec une énergie d'activation respective de $0,452(7) \text{ eV}$ et $0,435(4) \text{ eV}$, en accord avec un ratio $\text{Li}/(\text{Si}+\text{P})$ quasi-constant. Ces valeurs de conductivité ionique sont supérieures à celle du LiPON40 avec des valeurs d'énergie d'activation un peu plus faibles ce qui permet de mettre en évidence l'effet de double formateur.

La conductivité ionique obtenue pour ce matériau est comparable à celle obtenue par Lee *et al.* pour un matériau de composition chimique similaire, avec une valeur de $1,26 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁵³ Su *et al.*, qui ont aussi préparé un matériau en couche mince de LiSiPON par PVD à partir d'une cible de $0,5\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}0,5\text{Li}_2\text{SiO}_3$, obtiennent une conductivité ionique un peu plus faible ($9,7 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pour un film mince dont la teneur en lithium est plus élevée que celle attendue ($\text{Li}/(\text{P}+\text{Si}) = 3,2$, au lieu de $2,5$ attendu⁷⁸).

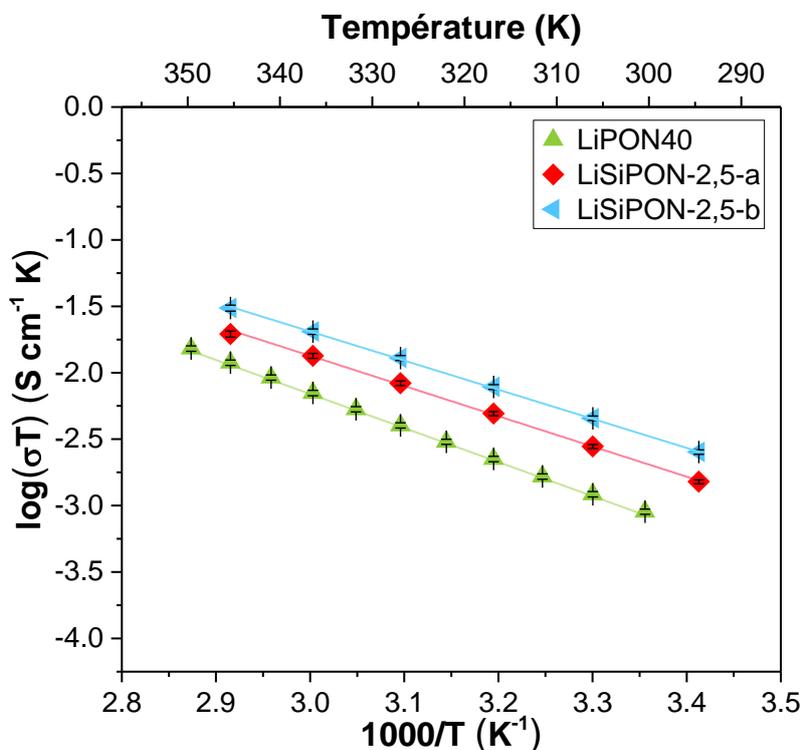


Figure 27 : Droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches minces de LiSiPON-2,5 en comparaison avec l'échantillon LiPON40.

Tableau 7 : Conductivité ionique à 298 K, énergie d'activation et rapport Li/(Si+P) des couches minces LiSiPO(N) et LiPON40

Échantillons	Li/(Si+P)	σ_{298K} (S·cm ⁻¹)	E _a (eV)
LiPON40	3,2(2)	2,84(8) x 10 ⁻⁶	0,509(2)
LiSiPON-2,5-a	2,41*	7,0(7) x 10 ⁻⁶	0,452(7)
LiSiPON-2,5-b	2,47(2)	1,14(7) x 10 ⁻⁵	0,435(4)

*Rapport calculé pour Si/P = 1

3.5.7 Comparaison des systèmes LiSiPO-2,5 et LiSiPO-3,5

Une étude a été menée sur des couches minces de type LiSiPO(N) afin d'étudier l'influence de la concentration en lithium sur les propriétés électriques, mais également dans le but d'étudier l'effet de double formateur. Dans le cadre de ce projet, deux cibles composites ont été préparées, LiSiPO-3,5 et LiSiPO-2,5, en faisant varier le rapport Li/(Si+P) tout en maintenant un rapport Si/P = 1.

Les mesures d'impédance sur les couches minces de LiSiPO(N)-3,5 sont très peu reproductibles et mènent généralement à des valeurs de conductivité ionique plus faibles que celle du LiPON40, ce qui est expliqué par la teneur en lithium globalement plus faible. Un seul échantillon a permis d'obtenir une valeur de conductivité supérieure à celle du LiPON40, il s'agit de l'échantillon pour lequel la teneur en lithium est supérieure à 3. Lors des dépôts par PVD, une forte évolution de la surface de la cible a été observée et serait expliquée par la migration du lithium à la surface de la cible. L'évolution de la cible a mené à la forte disparité des résultats d'impédance pour le système LiSiPO(N)-3,5. Néanmoins, la proportion de formateurs de réseau demeure constante pour les différents échantillons (Si/P = 1) même si la teneur en lithium et en oxygène varie fortement.

Les mesures d'impédance sur les couches minces de LiSiPON-2,5 ont permis de mettre en évidence l'effet de double formateur, avec une nette amélioration de la conductivité ionique par rapport à celle du LiPON et ce, malgré une teneur en lithium plus faible. L'utilisation de la cible de LiSiPO-2,5 permet de préparer des couches minces avec une teneur en lithium quasi-constante et proche de la teneur en lithium de la cible (Li/(Si+P) = 2,41-2,47) et des propriétés de conduction ionique parfaitement reproductibles.

3.6 Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, les électrolytes amorphes en couche mince de type LiPO(N) et LiSiPO(N), préparés par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron, ont été étudiés. Cette étude vise, dans un premier temps, à comprendre l'influence de l'amorphisation et de la nitruration sur les propriétés de conduction ionique et plus particulièrement le rôle de l'azote. Le second volet de cette étude vise à analyser l'influence de la teneur en lithium sur les propriétés de conduction ionique dans un système à double formateur.

Une analyse approfondie des données d'impédance, combinée à des analyses par RMN du ^7Li et du ^{31}P ont permis de mieux comprendre la relation entre la structure locale et les propriétés électriques des couches minces de LiPO(N). A partir de cette étude et des données de la littérature, on suggère que l'amorphisation permet d'augmenter le désordre structural par la formation d'une large distribution de longueurs et d'angles de liaison P-O ce qui induit une diminution de l'enthalpie de formation de défauts. L'incorporation d'azote dans les couches minces de phosphate de lithium mène à la formation des espèces de phosphore Q_0^1 , Q_1^0 et Q_1^1 , associées respectivement à la présence d'atomes d'oxygène pontants, d'azote apicaux (N_a) et d'azote pontants liés à deux atomes P (N_d). La nitruration n'induit pas de variation de l'enthalpie de formation de défauts, mais induit une diminution de l'enthalpie de migration. Globalement, la proportion des espèces Q_1^1 augmente lorsque la concentration en azote augmente ce qui se traduit par une amélioration de la mobilité des ions lithium et de ce fait, une amélioration des propriétés de conduction ionique.

L'étude menée sur les composés LiSiPON permet de confirmer que l'incorporation d'un second formateur dans le LiPON permet d'augmenter la conductivité ionique des couches minces lorsque le rapport $\text{Li}/(\text{Si}+\text{P})$ est supérieur ou égal à 2,5 et $\text{Si}/\text{P} = 1$, atteignant une valeur de $1,14 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 20 °C. La modification structurale, due à l'incorporation d'un second formateur, serait à l'origine de l'amélioration des propriétés de conduction ionique en favorisant, semble-t-il, la mobilité des porteurs de charge (baisse significative de E_a). L'étude fine de la structure locale de ces matériaux est actuellement menée par RMN du solide dans le cadre du projet ANR Thinglass.

L'utilisation d'une cible avec un taux de lithium de 3,5 n'a pas permis de préparer des couches minces présentant une composition chimique et des propriétés de conduction ionique reproductibles. Globalement, une teneur en lithium inférieure à 2 a été obtenue, menant à des

valeurs de conductivité ionique inférieures à celle du LiPON. Au regard de ces résultats, afin d'avoir un bon contrôle de la stœchiométrie des couches minces, on peut conclure qu'il est préférable d'utiliser une cible présentant une faible conductivité ionique et une concentration en lithium modérée.

Bibliographie

- (1) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films. *Solid State Ionics* **1992**, 53–56 (PART 1), 647–654. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R).
- (2) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Weatherspoon, Kim, A. Packaging Material for Thin Film Lithium Batteries. 5561004, 1996.
- (3) Lacivita, V.; Westover, A. S.; Kercher, A.; Phillip, N. D.; Yang, G.; Veith, G.; Ceder, G.; Dudney, N. J. Resolving the Amorphous Structure of Lithium Phosphorus Oxynitride (Lipon). *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (35), 11029–11038. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05192>.
- (4) Lacivita, V.; Artrith, N.; Ceder, G. Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (20), 7077–7090. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02812>.
- (5) Stallworth, P. E.; Vereda, F.; Greenbaum, S. G.; Haas, T. E.; Zerigian, P.; Goldner, R. B. Solid-State NMR Studies of Lithium Phosphorus Oxynitride Films Prepared by Nitrogen Ion Beam-Assisted Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (3), A516. <https://doi.org/10.1149/1.1856922>.
- (6) Marple, M. A. T.; Wynn, T. A.; Cheng, D.; Shimizu, R.; Mason, H. E.; Meng, Y. S. Local Structure of Glassy Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Films: A Combined Experimental and Ab Initio Approach. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, 59 (49), 22185–22193. <https://doi.org/10.1002/anie.202009501>.
- (7) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Letellier, M.; Levasseur, A. Investigation of the Local Structure of LiPON Thin Films to Better Understand the Role of Nitrogen on Their Performance. *Solid State Ionics* **2011**, 186 (1), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.01.006>.
- (8) Famprikis, T.; Galipaud, J.; Clemens, O.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. Composition Dependence of Ionic Conductivity in LiSiPO(N) Thin-Film Electrolytes for Solid-State Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (7), 4782–4791. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00415>.
- (9) Huggins, R. A. Recent Results on Lithium Ion Conductors. *Electrochim. Acta* **1977**, 22 (7), 773–781. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80034-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80034-0).
- (10) Hu, Y. -W.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Ionic Conductivity of Lithium Orthosilicate—Lithium Phosphate Solid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124 (8), 1240–1242. <https://doi.org/10.1149/1.2133537>.
- (11) Deng, Y.; Eames, C.; Chotard, J. N.; Laleire, F.; Seznec, V.; Emge, S.; Pecher, O.; Grey, C. P.; Masquelier, C.; Islam, M. S. Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium-Ion Conduction in Li₄SiO₄-Li₃PO₄ Solid Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (28), 9136–9145. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04444>.
- (12) Ivanov-Shitz, A. K.; Kireev, V. V.; Mel'nikov, O. K.; Demianets, L. N. Growth and Ionic Conductivity of γ -Li₃PO₄. *Crystallogr. Reports* **2001**, 46 (5), 864–867.

<https://doi.org/10.1134/1.1405880>.

- (13) Hamon, Y.; Douard, A.; Sabary, F.; Marcel, C.; Vinatier, P.; Pecquenard, B.; Levasseur, A. Influence of Sputtering Conditions on Ionic Conductivity of LiPON Thin Films. *Solid State Ionics* **2006**, *177* (3–4), 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.10.021>.
- (14) Suzuki, N.; Shirai, S.; Takahashi, N.; Inaba, T.; Shiga, T. A Lithium Phosphorous Oxynitride (LiPON) Film Sputtered from Unsintered Li₃PO₄ Powder Target. *Solid State Ionics* **2011**, *191* (1), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.04.001>.
- (15) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Fabrication and Characterization of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films and Rechargeable Thin-Film Batteries. *J. Power Sources* **1993**, *43* (1–3), 103–110. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y).
- (16) Dudney, N. J.; Neudecker, B. J. Solid State Thin-Film Lithium Battery Systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4* (5), 479–482. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(99\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(99)00052-2).
- (17) Roh, N. S.; Lee, S. D.; Kwon, H. S. Effects of Deposition Condition on the Ionic Conductivity and Structure of Amorphous Lithium Phosphorus Oxynitrate Thin Film. *Scr. Mater.* **1999**, *42* (1), 43–49. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00307-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00307-3).
- (18) Hu, Z.; Li, D.; Xie, K. Influence of Radio Frequency Power on Structure and Ionic Conductivity of LiPON Thin Films. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31* (4), 681–686. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0108-z>.
- (19) Ribeiro, J. F.; Sousa, R.; Carmo, J. P.; Gonçalves, L. M.; Silva, M. F.; Silva, M. M.; Correia, J. H. Enhanced Solid-State Electrolytes Made of Lithium Phosphorous Oxynitride Films. *Thin Solid Films* **2012**, *522*, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.007>.
- (20) Park, H. Y.; Nam, S. C.; Lim, Y. C.; Choi, K. G.; Lee, K. C.; Park, G. B.; Lee, S. R.; Kim, H. P.; Cho, S. B. Effects of Sputtering Pressure on the Characteristics of Lithium Ion Conductive Lithium Phosphorous Oxynitride Thin Film. *J. Electroceramics* **2006**, *17* (2–4), 1023–1030. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8976-3>.
- (21) Choi, C. H.; Cho, W. I.; Cho, B. W.; Kim, H. S.; Yoon, Y. S.; Tak, Y. S. Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of Lipon Films. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5* (1), 14–17. <https://doi.org/10.1149/1.1420926>.
- (22) Hamedi Jouybari, Y.; Berkemeier, F.; Schäfer, A.; Schmitz, G. The Influence of Sputter Conditions on the Properties of LiPON and Its Interfaces. *J. Power Sources* **2018**, *394* (April), 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.023>.
- (23) Nimisha, C. S.; Rao, K. Y.; Venkatesh, G.; Rao, G. M.; Munichandraiah, N. Sputter Deposited LiPON Thin Films from Powder Target as Electrolyte for Thin Film Battery Applications. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (10), 3401–3406. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.087>.
- (24) Vieira, E. M. F.; Ribeiro, J. F.; Silva, M. M.; Barradas, N. P.; Alves, E.; Alves, A.; Correia, M. R.; Goncalves, L. M. Electrical Insulation Properties of RF-Sputtered LiPON

- Layers towards Electrochemical Stability of Lithium Batteries. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49* (48). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/48/485301>.
- (25) Le Van-Jodin, L.; Ducroquet, F.; Sabary, F.; Chevalier, I. Dielectric Properties, Conductivity and Li⁺ Ion Motion in LiPON Thin Films. *Solid State Ionics* **2013**, *253*, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.031>.
- (26) Han, F.; Westover, A. S.; Yue, J.; Fan, X.; Wang, F.; Chi, M.; Leonard, D. N.; Dudney, N. J.; Wang, H.; Wang, C. High Electronic Conductivity as the Origin of Lithium Dendrite Formation within Solid Electrolytes. *Nat. Energy* **2019**, *4* (3), 187–196. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0312-z>.
- (27) Ren, Y.; Shen, Y.; Lin, Y.; Nan, C. W. Direct Observation of Lithium Dendrites inside Garnet-Type Lithium-Ion Solid Electrolyte. *Electrochem. commun.* **2015**, *57*, 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.001>.
- (28) Mo, F.; Ruan, J.; Sun, S.; Lian, Z.; Yang, S.; Yue, X.; Song, Y.; Zhou, Y. N.; Fang, F.; Sun, G.; Peng, S.; Sun, D. Inside or Outside: Origin of Lithium Dendrite Formation of All Solid-State Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (40). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902123>.
- (29) Grady, Z. A.; Wilkinson, C. J.; Randall, C. A.; Mauro, J. C. Emerging Role of Non-Crystalline Electrolytes in Solid-State Battery Research. *Front. Energy Res.* **2020**, *8* (September), 1–23. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00218>.
- (30) Ko, J.; Cho, D. H.; Kim, D. J.; Yoon, Y. S. Suppression of Formation of Lithium Dendrite via Surface Modification by 2-D Lithium Phosphorous Oxynitride as a Highly Stable Anode for Metal Lithium Batteries. *J. Alloys Compd.* **2020**, *845*, 156280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156280>.
- (31) Ioanniti, M. M.; Hu, F.; Tenhaeff, W. E. Energy-Dense Li Metal Anodes Enabled by Thin Film Electrolytes. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38* (6), 060801. <https://doi.org/10.1116/6.0000430>.
- (32) Li, J.; Dudney, N. J.; Nanda, J.; Liang, C. Artificial Solid Electrolyte Interphase to Address the Electrochemical Degradation of Silicon Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (13), 10083–10088. <https://doi.org/10.1021/am5009419>.
- (33) Wang, C.; Bai, G.; Yang, Y.; Liu, X.; Shao, H. Dendrite-Free All-Solid-State Lithium Batteries with Lithium Phosphorous Oxynitride-Modified Lithium Metal Anode and Composite Solid Electrolytes. *Nano Res.* **2019**, *12* (1), 217–223. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2205-7>.
- (34) Zhu, Y.; He, X.; Mo, Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (42), 23685–23693. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>.
- (35) Schwöbel, A.; Jaegermann, W.; Hausbrand, R. Interfacial Energy Level Alignment and Energy Level Diagrams for All-Solid Li-Ion Cells: Impact of Li-Ion Transfer and Double Layer Formation. *Solid State Ionics* **2016**, *288*, 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.029>.

- (36) Marchand, R.; Agliz, D.; Boukbir, L.; Quemerais, A. Characterization of Nitrogen Containing Phosphate Glasses by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *103* (1), 35–44. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90413-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90413-9).
- (37) Kang, E. T.; Day, D. E. Oxynitride Surface Layers on Sodium and Lithium Metaphosphate Glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1990**, *126* (1–2), 141–150. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)91031-L](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91031-L).
- (38) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Levasseur, A. Thorough Study of the Local Structure of LiPON Thin Films to Better Understand the Influence of a Solder-Reflow Type Thermal Treatment on Their Performances. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.009>.
- (39) Mani, P. D.; Saraf, S.; Singh, V.; Real-Robert, M.; Vijayakumar, A.; Duranceau, S. J.; Seal, S.; Coffey, K. R. Ionic Conductivity of Bias Sputtered Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Films. *Solid State Ionics* **2016**, *287*, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.046>.
- (40) Mascaraque, N.; Fierro, J. L. G.; Durán, A.; Muñoz, F. An Interpretation for the Increase of Ionic Conductivity by Nitrogen Incorporation in LiPON Oxynitride Glasses. *Solid State Ionics* **2013**, *233*, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.017>.
- (41) Guille, É.; Vallverdu, G.; Baraille, I. First-Principle Calculation of Core Level Binding Energies of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ Solid Electrolyte. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (24). <https://doi.org/10.1063/1.4904720>.
- (42) Guille, É.; Vallverdu, G.; Tison, Y.; Bégué, D.; Baraille, I. Possible Existence of a Monovalent Coordination for Nitrogen Atoms in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ Solid Electrolyte: Modeling of X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectra. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (41), 23379–23387. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08427>.
- (43) Raguenet, B.; Tricot, G.; Silly, G.; Ribes, M.; Pradel, A. The Mixed Glass Former Effect in Twin-Roller Quenched Lithium Borophosphate Glasses. *Solid State Ionics* **2012**, *208*, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.034>.
- (44) Cho, K. I.; Lee, S. H.; Cho, K. H.; Shin, D. W.; Sun, Y. K. $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ Solid Electrolyte for Thin Film Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *163* (1 SPEC. ISS.), 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.011>.
- (45) Rathore, M.; Dalvi, A. Electrical Transport in $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ Ionic Glasses and Glass-Ceramic Composites: A Comparative Study. *Solid State Ionics* **2013**, *239*, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.022>.
- (46) Ganguli, M.; Bhat, M. H.; Rao, K. J. Lithium Ion Transport in $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ Glasses. *Solid State Ionics* **1999**, *122* (1–4), 23–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00059-4).
- (47) Gandhi, P. R.; Deshpande, V. K.; Singh, K. Conductivity Enhancement in Li_2SO_4 Incorporated $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ Glass System. *Solid State Ionics* **1989**, *36*, 97–102.
- (48) Levasseur, A.; Kabla, M.; Brethous, J. C.; Réau, J. M. Etude Electrique et Raman Des Verres Du Système $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$. *Solid State Commun.* **1979**, *32*, 839–844.
- (49) Souquet, J. L.; Kone, A.; Ribes, M. Glass Forming Region, Structure and Ionic

- Conduction of Glasses in the SiO₂-Li₂O-Li₂SO₄ System. *J. Non. Cryst. Solids* **1980**, 38–39, 307–310.
- (50) Dissanayake, M. A. K. L.; West, A. R. Structure and Conductivity of an Li₄SiO₄-Li₂SO₄ Solid Solution Phase. *J. Mater. Chem.* **1991**, 1 (6), 1023–1025. <https://doi.org/10.1039/JM9910101023>.
- (51) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Luck, C. F.; Sales, B. C.; Zuhr, R. A.; Robertson, J. D. Deposition and Characterization of Li₂O–SiO₂–P₂O₅ Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76 (4), 929–943. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05317.x>.
- (52) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Sales, B. C.; Robertson, J. D.; Zuhr, R. A.; Gruzalski, G. R.; Luck, C. F. Thin Film Amorphous Electrolytes : The Li₂O-SiO₂-P₂O₅ System. *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* **1991**, 210, 569–578.
- (53) Lee, S. J.; Bae, J. H.; Lee, H. W.; Baik, H. K.; Lee, S. M. Electrical Conductivity in Li-Si-P-O-N Oxynitride Thin-Films. *J. Power Sources* **2003**, 123 (1), 61–64. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00457-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00457-9).
- (54) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Levasseur, A. Lithium Borophosphate Thin Film Electrolyte as an Alternative to LiPON for Solder-Reflow Processed Lithium-Ion Microbatteries. *Solid State Ionics* **2013**, 249–250, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.07.009>.
- (55) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Le Cras, F.; Delis, B.; Martinez, H.; Dupont, L.; Guy-Bouyssou, D. Characterization of All-Solid-State Li/LiPONB/TiOS Microbatteries Produced at the Pilot Scale. *J. Power Sources* **2011**, 196 (23), 10289–10296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.018>.
- (56) Michel, F.; Kuhl, F.; Becker, M.; Janek, J.; Polity, A. Electrochemical and Optical Properties of Lithium Ion Conducting LiPSON Solid Electrolyte Films. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2019**, 256 (10), 1–6. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900047>.
- (57) Joo, K. H.; Sohn, H. J.; Vinatier, P.; Pecquenard, B.; Levasseur, A. Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7 (8), 256–258. <https://doi.org/10.1149/1.1769317>.
- (58) Vinatier, P.; Levasseur, A.; Pecquenard, B.; Joo, K.-H. Lithium Ion Conducting Lithium Sulphur Oxynitride Thin Film, and a Process for the Preparation Thereof. US 2007/0172738 A1, 2007.
- (59) Joo, K.-H.; Vinatier, P.; Pecquenard, B.; Levasseur, A.; Sohn, H.-J. Thin Film Lithium Ion Conducting LiBSO Solid Electrolyte. *Solid State Ionics* **2003**, 160, 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00163-2).
- (60) Nuernberg, R. B. Numerical Comparison of Usual Arrhenius-Type Equations for Modeling Ionic Transport in Solids. *Ionics (Kiel)*. **2020**, 26, 2405–2412. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03243-7>.
- (61) Rodrigues, A. C. M.; Nascimento, M. L. F.; Bragatto, C. B.; Souquet, J. L. Charge Carrier Mobility and Concentration as a Function of Composition in AgPO 3-AgI Glasses. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135 (23). <https://doi.org/10.1063/1.3666835>.
- (62) Klein, R. J.; Zhang, S.; Dou, S.; Jones, B. H.; Colby, R. H.; Runt, J. Modeling Electrode

- Polarization in Dielectric Spectroscopy: Ion Mobility and Mobile Ion Concentration of Single-Ion Polymer Electrolytes. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (14). <https://doi.org/10.1063/1.2186638>.
- (63) Coelho, R. On the Static Permittivity of Dipolar and Conductive Media - an Educational Approach. *J. Non. Cryst. Solids* **1991**, *131–133* (PART 2), 1136–1139. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90740-W](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90740-W).
- (64) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Second.; Macdonald, J. R., Barsoukov, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2005.
- (65) Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. Determination of Effective Capacitance and Film Thickness from Constant-Phase-Element Parameters. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (21), 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- (66) Le Van-Jodin, L.; Claudel, A.; Secouard, C.; Sabary, F.; Barnes, J. P.; Martin, S. Role of the Chemical Composition and Structure on the Electrical Properties of a Solid State Electrolyte: Case of a Highly Conductive LiPON. *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 742–751. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.021>.
- (67) Souquet, J. L.; Coppo, D. Thermodynamique Des Porteurs de Charges Dans Les Verres à Conduction Ionique. *Le J. Phys. IV* **1992**, *02* (C2), C2-75-C2-86. <https://doi.org/10.1051/jp4:1992208>.
- (68) Wang, B.; Chakoumakos, B. C.; Sales, B. C.; Kwak, B. S.; Bates, J. B. Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ -Li₃PO₄ Structure. *J. Solid State Chem.* **1995**, *115* (2), 313–323. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1140>.
- (69) Morin, P. Etude Des Propriétés d'électrolytes Solides et d'interfaces Dans Les Microbatteries Tout Solide: Cas Du LiPON et Des Électrolytes Soufrés, Université Grenoble Alpes, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.10.024>.
- (70) Mascaraque, N.; Durán, A.; Muñoz, F.; Tricot, G. Structural Features of LiPON Glasses Determined by 1D and 2D 31P MAS NMR. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2016**, *7* (1), 69–79. <https://doi.org/10.1111/ijag.12120>.
- (71) Brow, R. K.; Click, C. A.; Alam, T. M. Modifier Coordination and Phosphate Glass Networks. *J. Non. Cryst. Solids* **2000**, *274*, 9–16. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00178-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00178-2).
- (72) Alam, T. M.; Conzone, S.; Brow, R. K.; Boyle, T. J. ⁶Li, ⁷Li Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Lithium Coordination in Binary Phosphate Glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1999**, *258* (1), 140–154. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00481-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00481-0).
- (73) Du, Y. A.; Holzwarth, N. A. W. Mechanisms of Li⁺ Diffusion in Crystalline γ - and β - Li₃PO₄ Electrolytes from First Principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (174302), 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.174302>.
- (74) Izquierdo, M. T.; Turan, A.; García, S.; Maroto-Valer, M. M. Optimization of Li₄SiO₄ Synthesis Conditions by a Solid State Method for Maximum CO₂ Capture at High

- Temperature. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (7), 3249–3257. <https://doi.org/10.1039/c7ta08738a>.
- (75) Kim, H.; Jang, H. D.; Choi, M. Facile Synthesis of Macroporous Li₄SiO₄ with Remarkably Enhanced CO₂ Adsorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2015**, *280*, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.127>.
- (76) Dudney, N. J.; Bates, J. B.; Robertson, J. D. Radio-frequency Magnetron Sputtering of Pure and Mixed Targets of Li₄SiO₄, Li₃PO₄, and Li₂O. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1993**, *11* (2), 377–389. <https://doi.org/10.1116/1.578739>.
- (77) KONISHI, S.; OHNO, H. Electrical Conductivity of Polycrystalline Li₂SiO₃ and Γ-LiAlO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67* (6), 418–419. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19727.x>.
- (78) Su, Y.; Falgenhauer, J.; Leichtweiß, T.; Geiß, M.; Lupó, C.; Polity, A.; Zhou, S.; Obel, J.; Schlettwein, D.; Janek, J.; Meyer, B. K. Electrochemical Properties and Optical Transmission of High Li⁺ Conducting LiSiPON Electrolyte Films. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**, *254* (2). <https://doi.org/10.1002/pssb.201600088>.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis d'évaluer les performances électriques et ainsi l'intérêt de certains d'électrolytes solides en tant que candidats potentiels pour les (micro)batteries tout solide au Li. En parallèle, une étude fine des mécanismes de transport ionique a été menée en combinant des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation, détermination du nombre de porteurs et de l'enthalpie liée à la migration des porteurs) et des analyses par résonance magnétique nucléaire (détermination de la structure locale et de la mobilité des ions Li^+ et H^+). Deux familles de matériaux ont été étudiées, des composés massifs cristallisés à structure anti-pérovskite et des couches minces amorphes de $\text{LiPO}(\text{N})$ et de $\text{LiSiPO}(\text{N})$ pouvant être intégrées dans des microbatteries au Li ou bien comme couches de protection du Li dans des batteries tout solide.

Le mémoire de thèse est organisé en trois chapitres. La première partie est un travail bibliographique qui donne une description détaillée de l'état de l'art sur les électrolytes solides inorganiques et sur les mécanismes de conduction au sein de ces derniers. Le premier chapitre rappelle les principales généralités sur le principe de fonctionnement des batteries Li-ion, explique les raisons du fort engouement actuel pour les batteries tout solide et décrit les deux principaux types d'architecture (microbatterie et batterie tout solide massive). Les mécanismes de conduction ionique au sein des solides amorphes ou cristallisés sont précisés ainsi que les facteurs influençant la conductivité ionique dans les électrolytes solides. Les principales propriétés recherchées pour un électrolyte solide sont rappelées et les principales familles de composés inorganiques à base d'oxyde ou de sulfure sont décrites en précisant les avantages et les inconvénients des différents systèmes. Pour finir, une justification du choix des matériaux étudiés est présentée.

Le second chapitre de ce manuscrit porte sur des matériaux à structure anti-pérovskite. Dans un premier temps, une étude bibliographique a été menée sur ces composés et détaille les différents types de structure, les différentes voies de synthèses utilisées pour préparer les oxyhalogénures ou hydroxyhalogénures de lithium, les principales valeurs de conductivité ionique en fonction de la voie de synthèse utilisée et de la composition chimique ainsi que les principales stratégies mises en œuvre pour améliorer la conductivité ionique de ces matériaux. Finalement, un regard critique a été porté à l'encontre de certains résultats plutôt surprenants.

Différents matériaux à structure anti-pérovskite de composition chimique $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ($0,6 < x < 1$) ont été synthétisés soit par une méthode de réaction à l'état solide ou bien par fusion-trempe. Une étude par calorimétrie différentielle à balayage et par diffraction de rayons X sur

un synchrotron a permis la mise en évidence d'une transition de phase orthorhombique/cubique à 39 °C pour le composé Li_2HOCl alors que la substitution partielle des protons par des ions lithium a permis de stabiliser une phase de structure cubique à température ambiante de composition chimique $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. L'étude des propriétés de conduction et de la structure locale de ces différents matériaux ont été menées par SIE et par RMN. L'analyse des propriétés électriques par SIE montre que la stabilisation de la phase de structure cubique permet d'augmenter la conductivité ionique à température ambiante jusqu'à environ deux ordres de grandeur par rapport à son analogue Li_2HOCl de structure orthorhombique et de diminuer l'énergie d'activation. Le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, de structure cubique sur tout le domaine de température, présente une conductivité ionique plus importante ($1,2 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25 °C) que celle du composé Li_2HOCl , quelle que soit sa structure. Cette valeur de conductivité ionique est cohérente avec l'ensemble des résultats présentés dans la littérature. Les deux composés de structure cubique présentent tous deux une valeur d'énergie d'activation de l'ordre de 0,61 eV, suggérant que le mécanisme de transport ionique est similaire. L'analyse par SIE menée à basse température sur le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, a permis de mettre en évidence que la contribution principale est attribuable à la résistance au niveau des grains.

Une étude approfondie a été menée sur Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ par des analyses de RMN de ^1H et ^7Li en température pour appréhender la structure locale, les mécanismes de conduction ionique et mieux comprendre la corrélation entre la mobilité ionique des protons et des ions lithium.

Les analyses par RMN du ^7Li en conditions statiques ont permis d'identifier plusieurs sites du Li et de montrer que certains ions Li^+ ne sont pas mobiles (présence de signaux quadripolaires). La désomation des spectres de RMN MAS du ^7Li confirme la présence de différents sites de Li. La mobilité des ions Li^+ a été étudiée à partir de la dépendance en température de la largeur de raie des signaux RMN en conditions statiques et en rotation à l'angle magique. Pour les deux composés, l'analyse en statique suggère qu'un régime d'échange rapide est atteint à partir de 40 °C. Néanmoins, des ions Li^+ non mobiles sont néanmoins présents à cette température dans le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

L'analyse de la largeur de raie par RMN MAS suggère que les mécanismes de transport de Li^+ sont similaires dans les deux matériaux de structure cubique. L'analyse de la vitesse de relaxation du noyau ^7Li et plus particulièrement des énergies d'activation associées, suggère

également que les mécanismes de transport ionique dans les deux composés de structure cubique sont similaires.

Les analyses par RMN MAS du ^1H ont aussi permis d'identifier plusieurs sites pour les protons dans le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique. Pour les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ de structure cubique, il n'est pas possible de distinguer différents environnements de protons. La mobilité ionique des protons a aussi pu être analysée à partir de la dépendance en température de la largeur de raie des spectres de RMN MAS du ^1H et également à partir de la vitesse de relaxation R_1 . L'évolution de la largeur de raie suit un comportement différent pour les deux composés lorsque la température est inférieure à $49\text{ }^\circ\text{C} \pm 8\text{ }^\circ\text{C}$, tandis qu'une évolution relativement similaire a été observée pour les deux composés de structure cubique. Les énergies d'activation associées à la vitesse de relaxation R_1 sont différentes pour les deux composés lorsque la température est inférieure ou égale à $20\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui suggère, encore une fois, que les mécanismes de transport sont différents dans les composés de structure orthorhombique et cubique. La comparaison des largeurs de raie par RMN MAS et des temps de relaxation T_1 des noyaux ^7Li et ^1H indique que la mobilité ionique est plus importante pour les ions Li^+ que pour les protons et que le mécanisme de conduction pour ces derniers requiert une énergie plus élevée. Cependant, cette étude suggère l'existence d'un mécanisme de mobilité ionique coopératif, pour lequel les protons ne diffusent pas à longue distance, mais effectuent plutôt un mouvement de rotation autour des atomes d'oxygène de façon simultanée lors du passage des ions Li^+ d'un site à un autre.

L'analyse par RMN PFG a permis de déterminer le coefficient de diffusion des ions Li^+ pour le composé Li_2HOCl , il vaut $8,3 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ à $73\text{ }^\circ\text{C}$ et $4 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$ (valeur extrapolée). L'énergie d'activation qui correspond à l'enthalpie de migration des ions Li^+ vaut $0,52(6)\text{ eV}$. L'énergie d'activation déterminée par SIE est légèrement supérieure ($0,60\text{ eV}$) et correspond à la somme de l'enthalpie de formation de défauts et de migration, ce qui suggère que l'apport énergétique nécessaire aux mécanismes de conduction ionique dans le matériau Li_2HOCl est principalement lié à la migration des porteurs de charge et la contribution énergétique de la formation de défauts est faible.

Finalement, en dépit de résultats prometteurs publiés dans la littérature, les composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ apparaissent peu adaptés à une utilisation en tant qu'électrolyte dans des batteries tout solide au Li pour les raisons suivantes: forte hygroscopicité, difficulté à les synthétiser et à les mettre en forme et conductivité ionique modérée. En revanche, d'autres matériaux à

structure anti-pérovskite, dans lesquels les halogénures sont partiellement ou totalement remplacés par des espèces dites « superhalogénés » pourraient permettre d'obtenir des propriétés électriques très intéressantes

Le dernier chapitre de cette thèse porte sur la synthèse par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron de couches minces de LiPO(N) et de LiSiPO(N) et l'étude de leurs propriétés électriques. Pour les couches minces de LiPO(N), l'influence de l'amorphisation et du taux d'azote sur les propriétés de conduction ionique ont été étudiées.

Une analyse approfondie des données d'impédance, combinée à des analyses par RMN du ^7Li et du ^{31}P ont permis de mieux comprendre la relation entre la structure locale et les propriétés électriques des couches minces de LiPO(N). A partir de cette étude et des données de la littérature, on suggère que l'amorphisation permet d'augmenter le désordre structural se traduisant par une large distribution de longueurs de liaison P-O et d'angles de liaison, ce qui induit une diminution de l'enthalpie de formation des défauts. L'incorporation d'azote dans les couches minces de phosphate de lithium est connue pour améliorer notablement leur conduction ionique. L'analyse approfondie des propriétés électriques par SIE a permis de séparer la contribution enthalpique liée à la formation des défauts et celle liée à la migration des ions Li^+ . L'enthalpie de formation des défauts est constante pour les différents matériaux amorphes comportant ou non de l'azote, et l'énergie d'activation de la conductivité ionique est plutôt régie par l'enthalpie de migration, qui diminue lorsque la concentration en azote augmente. L'influence de la nitruration a également été étudiée par une analyse structurale locale de RMN MAS du noyau ^{31}P . La nitruration des couches minces amorphes conduit à la formation d'espèces de phosphore Q_1^0 et Q_1^1 , correspondant respectivement aux espèces PO_3N^{4-} et aux espèces $\text{P}_2\text{O}_6\text{N}^{5-}$, associées à la présence d'azote apicaux (N_a) et d'azote pontants liés à deux atomes de P (N_d). Globalement, la proportion des espèces Q_1^1 augmente lorsque la concentration en azote augmente ce qui se traduit par une amélioration de la mobilité des ions lithium et de ce fait, une amélioration des propriétés de conduction ionique.

La largeur de raie et le déplacement chimique des spectres de RMN MAS du ^7Li suggèrent également une amélioration de la mobilité ionique lorsque la concentration en azote augmente.

Afin de finaliser l'étude de la structure locale du LiPON, une analyse par spectroscopie XPS à différentes profondeurs pourrait être menée pour identifier (et clore le débat) les espèces azotées présentes au sein du matériau, à savoir soit N_a , N_d ou N_t . Il serait également très

intéressant de faire varier le rapport Li/P pour mieux comprendre l'influence de la structure sur les propriétés de conduction ionique.

L'étude menée sur les couches minces de LiSiPON confirme que l'incorporation d'un second formateur permet d'augmenter la conductivité ionique lorsque le rapport Li/(Si+P) est supérieur ou égal à 2,5 avec Si/P = 1, atteignant une valeur de $1,14 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20 °C. La modification structurale, due à l'incorporation d'un second formateur, serait à l'origine de l'amélioration des propriétés de conduction ionique en favorisant, semble-t-il, la mobilité des porteurs de charge (baisse significative de E_a). L'étude fine de la structure locale de ces matériaux est actuellement menée par RMN du solide dans le cadre du projet ANR Thinglass.

L'utilisation d'une cible avec un taux de lithium de 3,5 n'a pas permis de préparer des couches minces de composition chimique et de propriétés de conduction ionique reproductibles. Au regard de ces résultats, afin d'avoir un bon contrôle de la stœchiométrie des couches minces, on peut conclure qu'il est préférable d'utiliser une cible présentant une faible conductivité ionique et une concentration en lithium modérée.

Concernant l'étude des systèmes à double formateur, il serait très pertinent de préparer des couches minces par co-pulvérisation afin d'éviter tout phénomène de migration du lithium lors du dépôt. Cette technique permet de pulvériser simultanément deux à trois cibles de composition chimique relativement simple (Li_2O , SiO_2 , Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , etc.) en faisant varier la puissance RF de chacune des cibles selon la composition finale souhaitée. Il serait aussi intéressant d'étudier de nouveaux systèmes à double formateur comme le système LiGePON. Pour ce système, il a été montré sur des matériaux massifs cristallins que la formation d'une solution solide est possible et qu'elle conduit à l'amélioration des propriétés de conduction ionique. Finalement, pour les différents systèmes, il serait très intéressant de mener une étude poussée des propriétés de conduction ionique par SIE et de la structure locale par RMN comme il a été fait pour le système LiPON, pour mieux comprendre la relation entre ces deux propriétés.

Annexe I : Détermination des propriétés électriques des composés de structure anti-pérovskite par spectroscopie d'impédance sur des pastilles non frittées

Préparation des pastilles et analyse de la morphologie par MEB

Comme il est extrêmement difficile de préparer des pastilles compactes de Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ sans les casser, un autre protocole a été mis en œuvre. Dans ce cas, le pressage s'effectue à 500 MPa directement dans la cellule qui sera utilisée pour les mesures par spectroscopie d'impédance. Une image de la cellule d'impédance est présentée sur la figure 1.

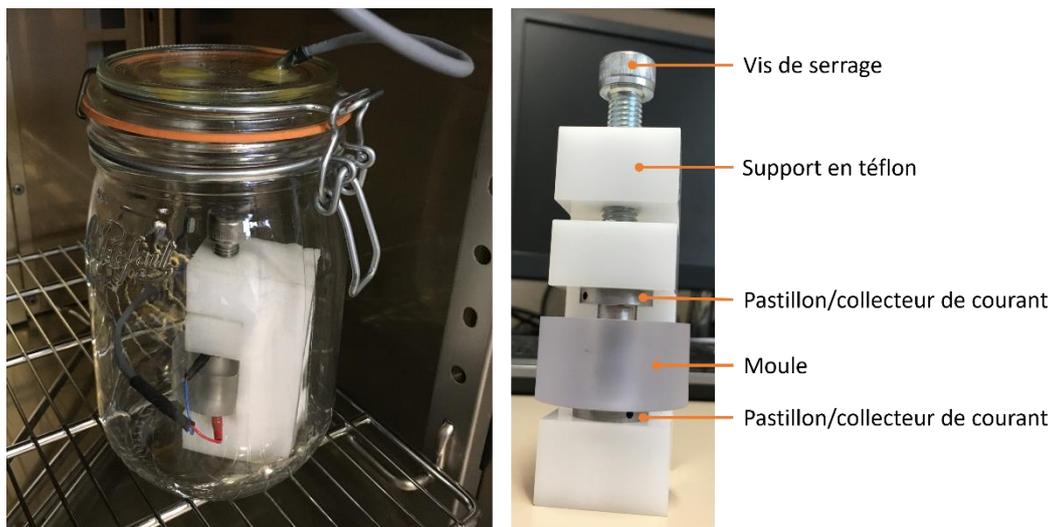


Figure 1: Cellule utilisée pour presser les pastilles sous une pression de 500 MPa et pour les mesures par spectroscopie d'impédance.

Le moule et les pastillons sont utilisés pour presser la poudre à l'aide d'une presse uniaxiale. Une fois la pastille formée sous une pression de 500 MPa, le dispositif est transféré dans le support en téflon et est fixé grâce à la vis de serrage. La cellule est ensuite introduite dans un bocal étanche en verre et est reliée à l'appareil de mesure par des câbles qui passent par une ouverture scellée avec de la résine époxy. Avant de préparer la cellule, toutes les pièces, dont le bocal, sont séchées à l'étuve à 70 °C. Cette méthode permet d'obtenir des pastilles de 10 mm de diamètre dont l'épaisseur varie entre 0,15 à 0,55 mm, à partir de 25-60 mg de poudre. Avec cette méthode, il n'est pas possible d'effectuer un recuit. Néanmoins, l'application d'une forte pression permet de préparer des pastilles dont la compacité avoisine 85%.

La morphologie de la surface et de la tranche des pastilles préparées par cette méthode a été analysée par MEB, les images sont présentées sur la figure 2. Pour les deux échantillons, on observe bien la présence des grains non frittés. Les pastilles présentent également de

nombreuses porosités avec un effet plus marqué pour la pastille de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$. La surface de la pastille $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, préparée par réaction à l'état solide, est beaucoup plus lisse que celle de la pastille Li_2HOCl , préparée par fusion.

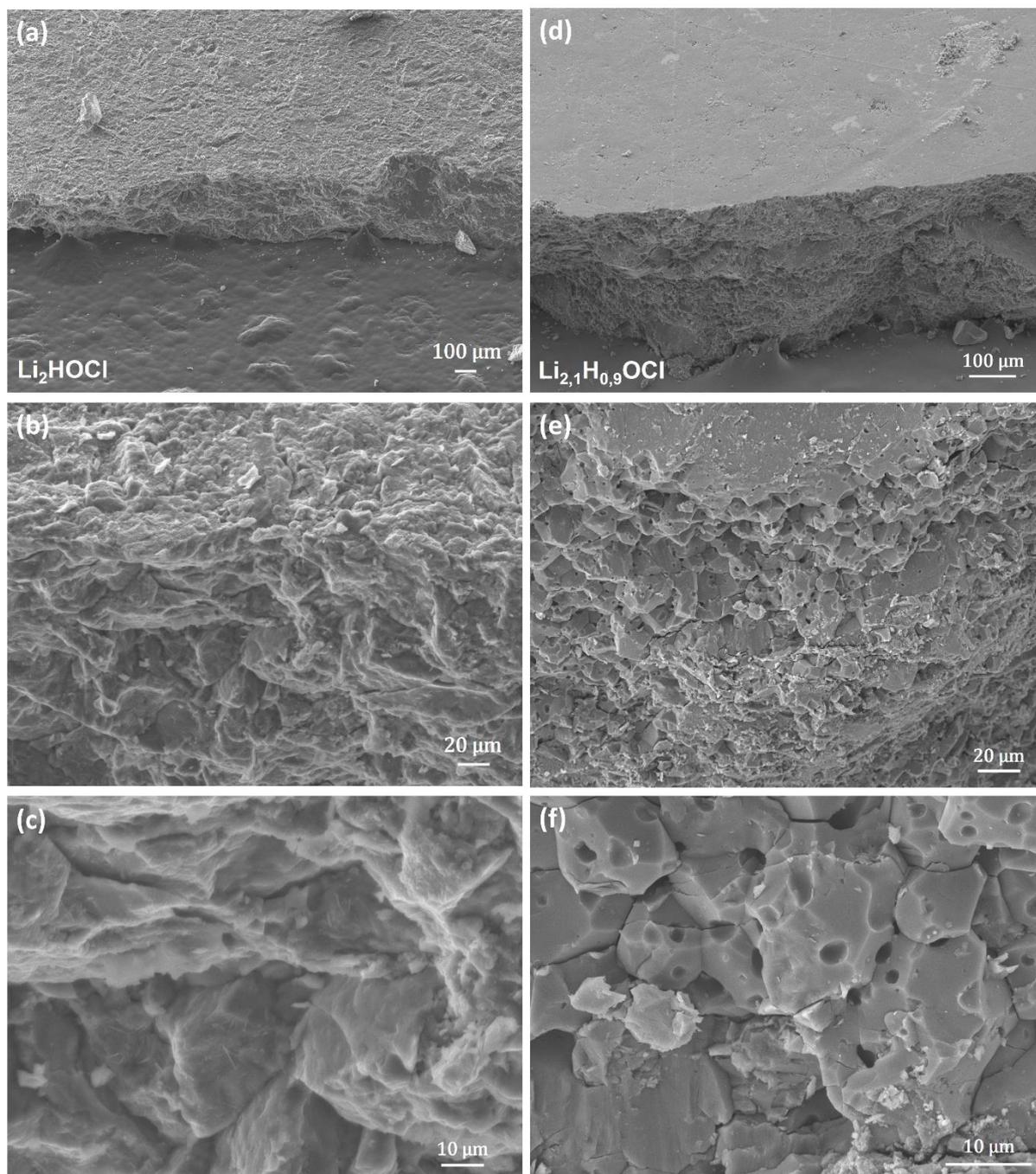


Figure 2: Images MEB de pastilles préparées dans la cellule d'impédance à 500 MPa sans recuit de la surface (a) et de la tranche (b, c) de Li_2HOCl ; de la surface (d) et de la tranche (e, f) de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$.

Conditions expérimentales

Les analyses par spectroscopie d'impédance menées sur les pastilles non frittées ont été réalisées à l'aide du VMP3 (BioLogic) piloté par le logiciel EC-Lab. Dans ce cas, le contrôle de la température n'est pas automatisé et la température de consigne doit être imposée manuellement. Une durée de 3 h est nécessaire pour que la température de l'échantillon dans l'étuve soit stable. L'analyse complète d'un échantillon requiert 3 jours de mesure. Pour limiter le plus possible l'hydratation de l'échantillon, un morceau de lithium métal est déposé dans le bocal en verre afin de piéger l'eau qui pourrait se désorber de la surface des pièces en plastique. Une analyse par DRX permet de confirmer que l'échantillon ne subit pas d'altération pendant toute la durée nécessaire pour réaliser les analyses par spectroscopie d'impédance. Les courbes d'impédance ont été analysées à l'aide du logiciel ZView qui permet de simuler les courbes à partir d'un circuit électrique équivalent.

Détermination des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été effectuées à des températures comprises entre 25 et 60 °C. Les deux matériaux présentent un comportement typique de conducteurs ioniques solides caractérisé par la présence d'un demi-cercle à plus haute fréquence conjointement à une droite capacitive à plus basse fréquence. Les courbes d'impédance complexe des composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et le circuit électrique équivalent utilisé pour la simulation des courbes sont présentées sur la figure 3. Les données d'impédance complexe présentées ont été normalisées par le facteur de forme ce qui permet de comparer directement l'impédance spécifique des deux échantillons.

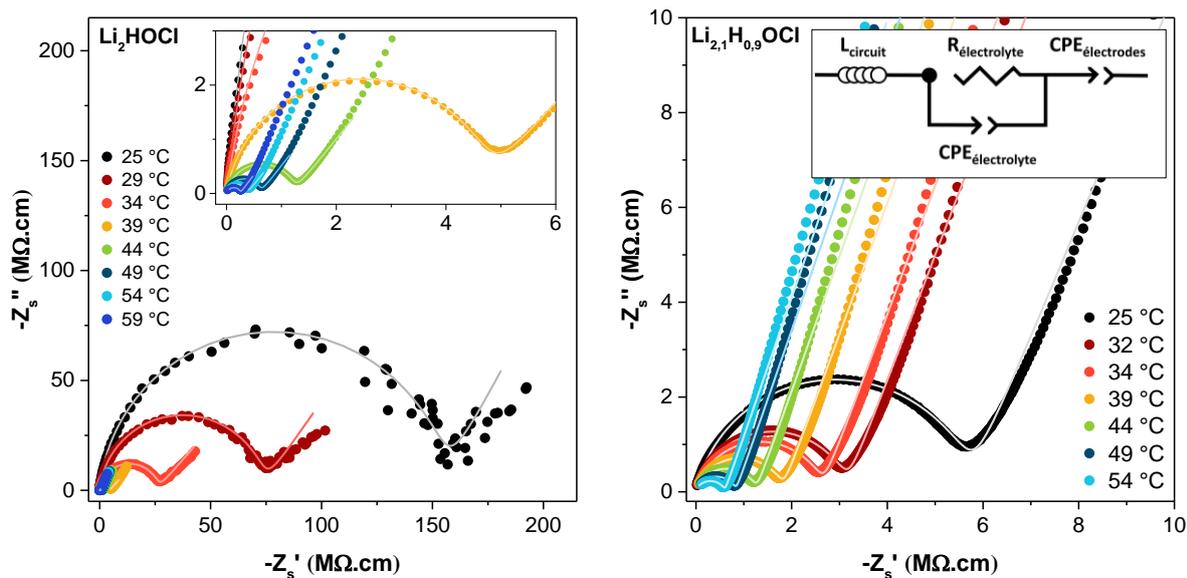


Figure 3: Courbes d'impédance complexe des pastilles non frittées de Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ pressées à 500 MPa.

Les valeurs de conductivité ionique ont été calculées à partir de la résistance correspondant au diamètre du demi-cercle. Une droite de la dépendance de la conductivité ionique par rapport à l'inverse de la température a été tracée en appliquant la linéarisation de l'équation d'Arrhenius (Chapitre 2, Eq. 8) et permet de déterminer l'énergie d'activation à partir de la pente (figure 4). La droite de la conductivité ionique du composé Li_2HOCl présente encore une fois une rupture de pente entre 35 et 45 °C, marquée par une nette augmentation de la conductivité ionique correspondant au passage de la structure orthorhombique vers la structure cubique qui se produit aux alentours de 39 °C. La conductivité ionique du matériau à 25 °C est de $6,5 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et l'énergie d'activation déterminée pour le composé de structure orthorhombique est de 1,61 eV. Le matériau de structure cubique présente une conductivité ionique de $1,7 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 49 °C et une diminution drastique de l'énergie d'activation qui atteint 0,99 eV à l'issue de la transition de phase. Cette valeur qui est bien plus élevée que celle déterminée pour les pastilles frittées. Une valeur similaire a été reportée par Hartwig *et al.*²³ La conductivité ionique de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ cubique est supérieure à celle de Li_2HOCl orthorhombique, mais est inférieure à celle de Li_2HOCl cubique. L'énergie d'activation du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ est largement inférieure à celle du composé Li_2HOCl , avec une valeur de 0,68 eV.

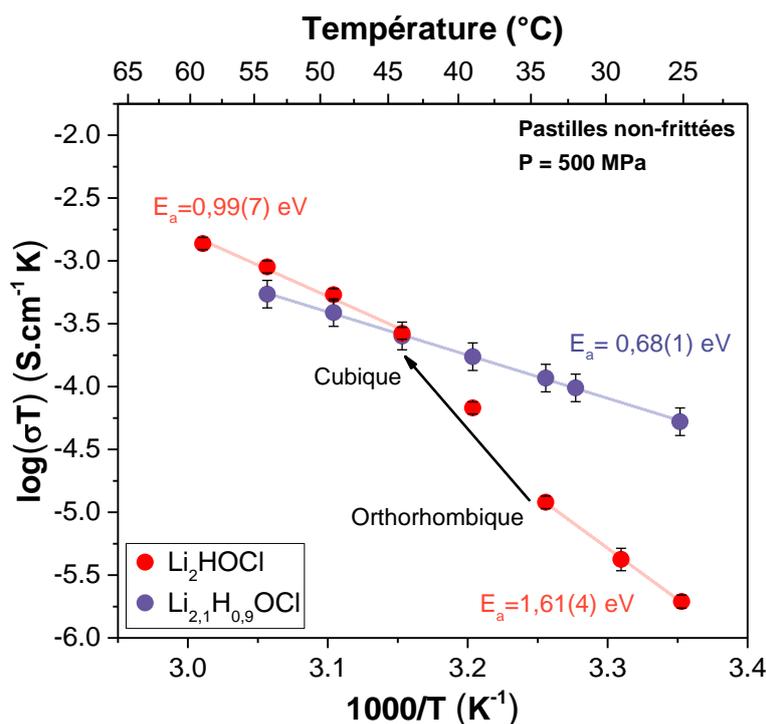


Figure 4: Conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ analysé sur (a) poudre compressée sans recuit et (b) sur pastille avec recuit à 250 °C pendant 96 h.

Les valeurs de conductivité ionique des deux matériaux déterminées à 25 et 49 °C et les énergies d'activation associées sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activité pour les composés $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et Li_2HOCl mesurées sur les pastilles non frittées et frittées.

Composé	Pastilles non frittées (P = 500 MPa)		Pastilles frittées (P = 100 MPa)	
	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
$\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$	$1,8(4) \times 10^{-7}$ (25 °C)	0,68(1)	$1,7(2) \times 10^{-6}$ (30 °C)	0,62(1)
	$1,2(3) \times 10^{-6}$ (49 °C)		$7,0(7) \times 10^{-6}$ (50 °C)	
Li_2HOCl	$6,5(8) \times 10^{-9}$ (25 °C / ortho)	1,61(4)	$3,1(2) \times 10^{-8}$ (30 °C)	1,1(1)
	$1,7(2) \times 10^{-6}$ (49 °C / cubique)		0,99(7)	

La conductivité ionique est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue sur les pastilles frittées et l'énergie d'activation est plus élevée. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces différences :

- 1) La préparation des pastilles sans recuit ne permet pas d'assurer un bon contact entre les particules. Par conséquent, la résistance aux joints de grains est beaucoup plus importante que pour les échantillons frittés ce qui se traduit par une conductivité ionique globale plus faible et une énergie d'activation beaucoup plus importante, caractéristique des joints de grains.
- 2) Lors de la mise en forme à plus forte pression, la pastille subit une déformation, à l'origine de la formation de défauts structuraux. Ces derniers seraient à l'origine d'une augmentation de la résistance au niveau des grains, ce qui se traduit par une conductivité ionique globale plus faible. Le recuit des pastilles favorise la réorganisation structurale et limite ce phénomène.

En comparant les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation des pastilles non frittées avec celles frittées, on peut suggérer que l'augmentation de la résistance aux joints de grains serait prépondérante pour Li_2HOCl (forte valeur de E_a) tandis que pour $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, la présence de défauts structuraux seraient plutôt à l'origine de la baisse de conductivité. L'analyse du diffractogramme de la pastille de $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ montre clairement un élargissement des pics de diffraction pouvant être induit par la présence de défauts structuraux (figure 5).

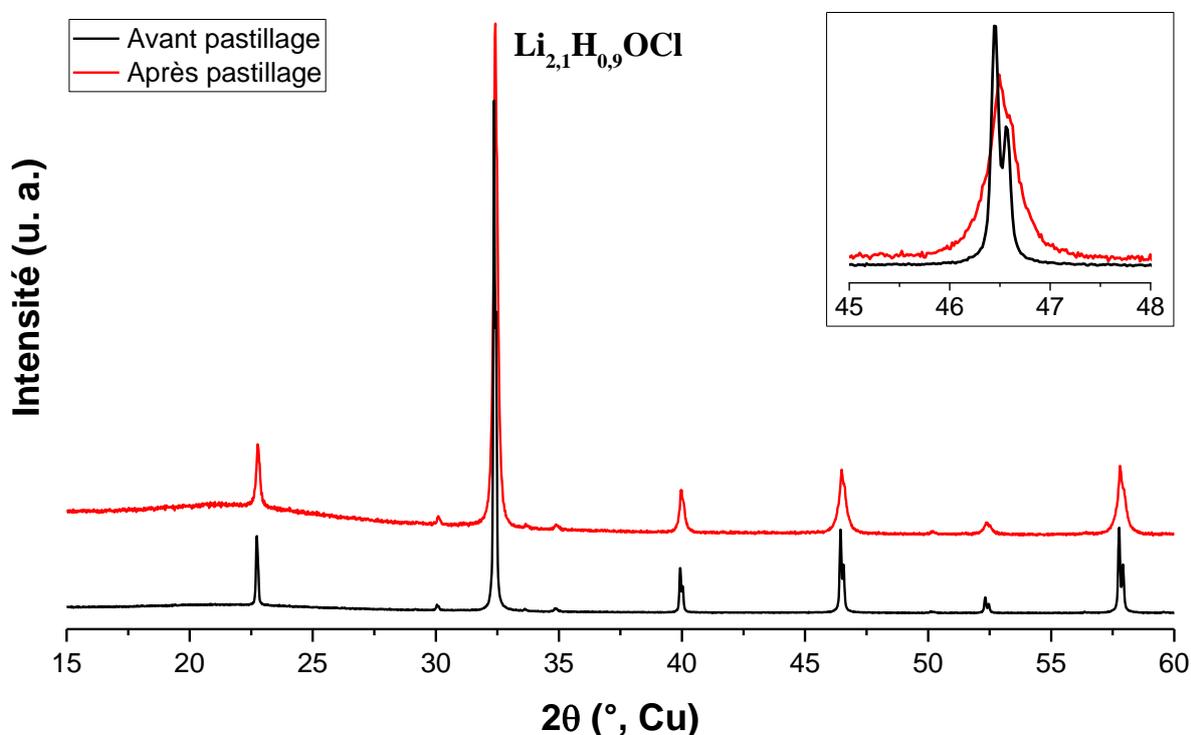


Figure 5: Diffractogrammes du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ enregistré avant et après le pressage uniaxial sous une pression de 500 MPa.

Annexe II : Théorie sur la RMN du solide

La RMN en statique et les interactions anisotropes

Lors de l'analyse par RMN d'un échantillon à l'état solide, en plus de l'interaction Zeeman décrite dans la section précédente, d'autres interactions apparaissent entre les spins nucléaires et les champs magnétiques locaux induits par l'environnement local des noyaux. Pour les noyaux diamagnétiques comme les noyaux ^1H et ^7Li , les interactions observées sont le blindage électronique (σ), le couplage dipolaire (D), le couplage scalaire (J) et le couplage quadripolaire (Q) (si $I > 1/2$). Ces interactions peuvent produire des perturbations des niveaux d'énergie induits par l'effet Zeeman et sont responsables de l'élargissement du spectre de RMN pouvant rendre sa forme très complexe. Toutefois, elles permettent de recueillir de nombreuses informations sur les distances interatomiques, les liaisons chimiques et la structure locale d'un noyau. L'ordre de grandeur des différentes interactions varie et certaines vont dominer le spectre tandis que d'autres seront négligeables ou nulles, comme le couplage scalaire.

Le blindage électronique

Lorsqu'un noyau est placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , des courants d'électrons sont induits, créant un champ magnétique local de faible intensité. Ainsi, le champ magnétique ressenti par ce noyau diffère légèrement du champ magnétique appliqué. Dans un composé diamagnétique, le champ magnétique local généré s'oppose au champ magnétique appliqué et permet d'observer le déplacement chimique vers les hautes fréquences, un phénomène appelé blindage électronique (σ). La valeur σ dépend de l'environnement local du noyau et plus spécifiquement de la distribution des électrons autour du noyau. La distribution des électrons est rarement sphérique et le blindage électronique présente une composante isotrope et une composante anisotrope. Pour chaque environnement local, on voit apparaître une fréquence de résonance différente.

En RMN du liquide, le mouvement brownien permet de moyenniser les interactions anisotropes et seules les interactions isotropes sont présentes et on observe généralement des signaux fins tel qu'illustré sur la figure 6a. En revanche, dans un solide sous forme de poudre cristalline, on analyse un grand nombre de cristallites, orientés dans toutes les directions par rapport au champ magnétique (B_0). On obtient ainsi un spectre dont la forme plutôt large est due au grand nombre de signaux localisés à des fréquences différentes comme illustré sur la figure 6b.

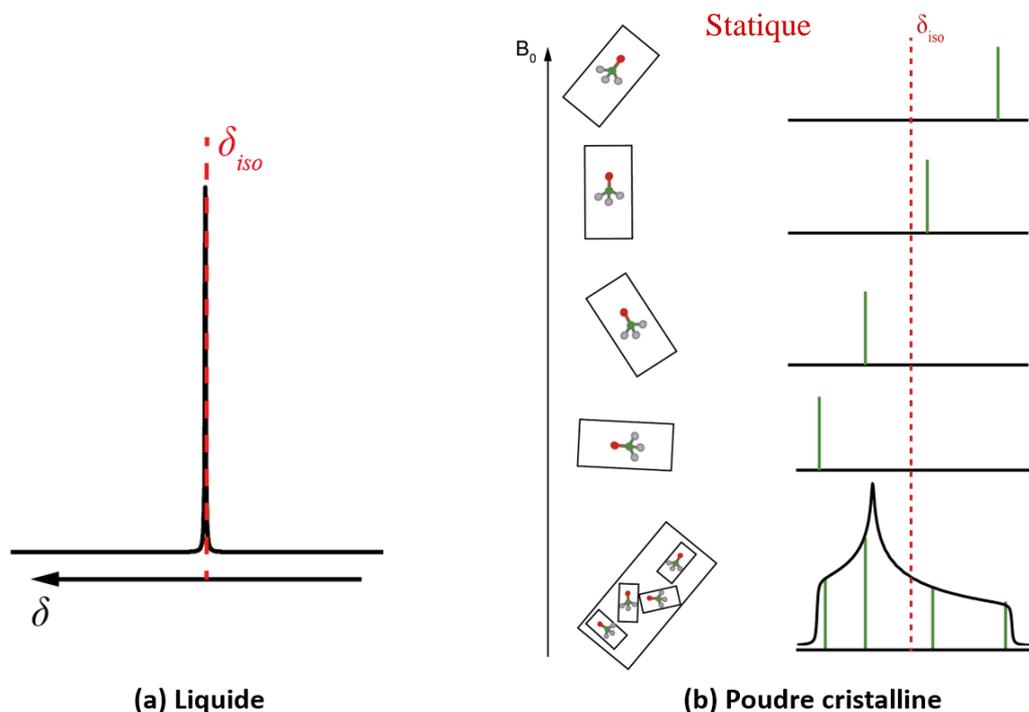


Figure 6: Spectre de RMN en statique illustrant le déplacement chimique pour (a) un échantillon liquide et (b) un échantillon polycristallin (figure adaptée¹).

Le couplage dipolaire

Le couplage dipolaire est une interaction anisotrope qui se produit entre un spin et le champ magnétique local généré par un spin voisin, à travers l'espace. Cette interaction peut être de nature homonucléaire, c'est-à-dire entre les spins de noyaux identiques, ou hétéronucléaire, entre des spins de noyaux différents. Dans un liquide, le couplage dipolaire est supprimé dû au mouvement rapide des molécules. Dans un solide monocristallin, dans le cas d'une paire de spins isolée, on observe un doublet dont la distance entre les pics (ω_D) dépend du rapport gyromagnétique de chaque spin (γ_I et γ_S), de la distance entre les deux noyaux (r_{IS}) et de l'angle (θ) entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique externe \vec{B}_0 :

$$\omega_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (\text{Éq. 1})$$

Dans un solide polycristallin, où les cristaux sont orientés dans toutes les directions, on observe plutôt une forme caractéristique en doublet de Pake. Dans la plupart des solides polycristallins, une infinité d'interactions dipolaires sont présentes avec des distances et des orientations internucléaires différentes résultant en un spectre de type Gaussien.

Le couplage quadripolaire

Le couplage quadripolaire est une interaction anisotrope observée pour les noyaux quadripolaires, de spin $I > 1/2$, qui possèdent un moment quadripolaire électrique (eQ) induit par la répartition non-sphérique des charges autour du noyau. Le couplage quadripolaire résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique. Le gradient de champ électrique est une variation dans l'espace du champ électrique d'un environnement cristallin ou d'une molécule dont l'amplitude augmente avec l'anisotropie de la distribution des charges. L'interaction quadripolaire est la somme d'une interaction du premier et du second ordre. Néanmoins, pour les composés de spin $I = 3/2$, l'interaction du second ordre est négligeable pour un couplage quadripolaire du premier ordre faible ($CQ/2\pi \leq 1,8$ MHz), ce qui est le cas de ${}^7\text{Li}$ dans des matériaux de structure anti-pérovskite étudiés dans le cadre cette thèse. Ainsi, les interactions quadripolaires du second ordre ne seront pas discutées en détail.

Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, on observe une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie induit par l'effet Zeeman (figure 7a). L'interaction quadripolaire du premier ordre induit une perturbation des niveaux d'énergie associés aux transitions satellites ($3/2 \leftrightarrow 1/2$ et $-1/2 \leftrightarrow -3/2$) tandis que la transition centrale est isotrope et l'énergie de la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ne varie pas. Pour les noyaux de spin $3/2$, l'interaction quadripolaire du premier ordre donne lieu à un spectre en forme de doublet de Pake (transitions satellites, ST) avec une transition centrale (CT) comme illustré sur la figure 7b.

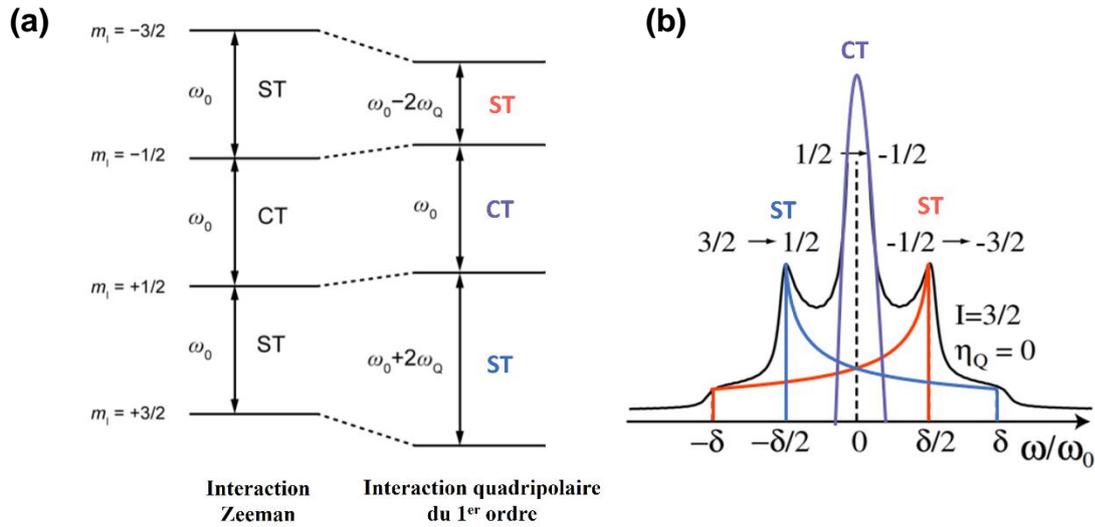


Figure 7: (a) Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour un noyau de spin $I=3/2$ générée par l'interaction Zeeman et perturbation des niveaux d'énergie induit par l'interaction quadripolaire du premier ordre et (b) spectre de RMN associé en forme de doublet de Pake (transitions centrales, ST) avec la transition centrale (CT).

La fréquence de transition des transitions satellites (ω_Q) dépend de la constante de couplage quadripolaire (C_Q) dont la relation est exprimée par l'équation 2.

$$\omega_Q = \frac{\omega_Q^{PAS}}{2} [(3\cos^2\theta - 1) + (\eta_Q \sin^2\theta \cos 2\phi)] \quad (\text{Éq. 2})$$

où ω_Q^{PAS} , en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, et exprimé par :

$$\omega_Q^{PAS} = \frac{3\pi C_Q}{2I(2I-1)} \quad (\text{Éq. 3})$$

où η_Q est le paramètre d'asymétrie et ϕ est l'angle. Il est possible de quantifier les interactions quadripolaires à l'aide de la constante de couplage quadripolaire (C_Q) et du paramètre d'asymétrie (η_Q) qui nous donnent des informations sur la structure locale du noyau. Ces valeurs sont calculées à partir de l'affinement des spectres de RMN, qui peut être obtenu à partir de logiciel DMFit. La constante de couplage quadripolaire, calculée à partir de la distance entre les sommets du doublet de Pake est décrite par l'expression suivante :

$$C_Q = \frac{eQ V_{zz}}{\hbar} \quad (\text{Éq. 4})$$

où eQ est le moment quadripolaire et V_{zz} est un vecteur. Dans le cas d'une symétrie locale cubique où $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ et de ce fait $\sum_i V_{ii} = 0$, l'interaction quadripolaire est nulle. La figure 8 permet d'illustrer l'influence de la structure locale sur la constante de couplage.

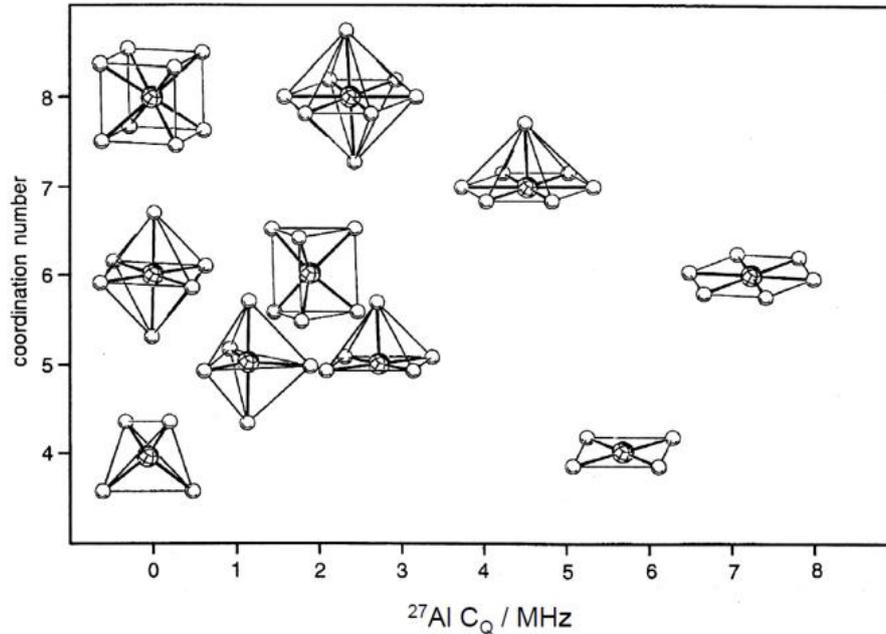


Figure 8: Influence de la structure sur la constante de couplage quadripolaire³.

L'asymétrie de l'interaction quadripolaire est donnée par le paramètre d'asymétrie de valeur entre 0 et 1 :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{Éq. 5})$$

Lorsque $\eta = 0$, le tenseur du gradient de champ électrique est en symétrie axiale. Pour un noyau se trouvant dans un environnement très symétrique, le gradient de champ électrique diminue. Lorsqu'un noyau est dans un environnement peu symétrique, le gradient de champ électrique augmente.

La RMN en rotation à l'angle magique

L'effet de l'angle et de la fréquence de rotation

En RMN du solide, une technique utilisée pour atténuer ou éliminer totalement les interactions anisotropes et améliorer la résolution du spectre de RMN est l'analyse en rotation à l'angle magique. Les composantes anisotropes du blindage électronique, du couplage dipolaire et quadripolaire du premier ordre sont toutes dépendantes de l'orientation, avec un facteur proportionnel à $3\cos^2\theta - 1$, qui équivaut à zéro lorsque $\theta = 54,74$. Dans une poudre polycristalline, où les cristallites sont orientés dans une infinité de directions, l'anisotropie des interactions est moyennée à zéro en orientant le rotor dans un angle de $54,74^\circ$, l'angle magique de rotation, par rapport au champ magnétique externe. L'influence de l'angle de rotation sur la

forme du spectre de RMN est illustrée sur la figure 9a. Lorsqu'un angle de rotation de $54,74^\circ$ est utilisé, on observe un pic fin associé au déplacement chimique isotrope tandis que pour tout autre angle, on observe un large signal de RMN correspondant aux différentes fréquences de résonance associées à une infinité d'orientations des cristallites. Pour supprimer les interactions anisotropes sur poudre, il faut appliquer une fréquence de rotation suffisante autour de l'angle magique. La fréquence de rotation doit être supérieure ou égale aux interactions anisotropes, exprimées en Hz. Lorsqu'un spectre de RMN est enregistré en rotation, on voit apparaître des bandes de rotation, espacées entre elles par la fréquence de rotation du rotor utilisée (figure 9b). L'intensité de ces bandes diminue plus la fréquence augmente, laissant apparaître les signaux isotropes. La fréquence de rotation est limitée par la taille du rotor et plus le rotor est petit, plus il est possible d'utiliser une fréquence de rotation élevée et d'obtenir des spectres mieux résolus. Lorsque la fréquence de rotation utilisée n'atteint pas un ordre de grandeur équivalent à celui des interactions anisotropes, l'enveloppe du spectre de RMN, comprenant les signaux isotropes et les bandes de rotation, correspond à la forme observée en statique.

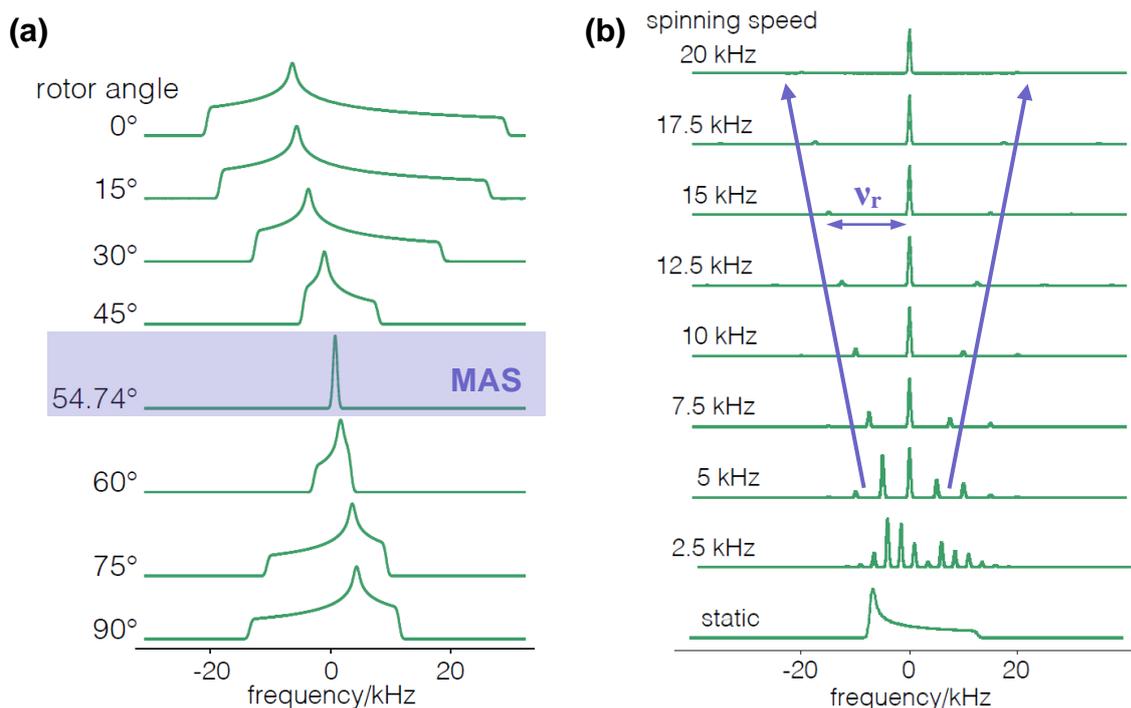


Figure 9: (a) Effet de l'angle du rotor sur la forme du spectre de RMN et (b) effet de la fréquence de rotation à l'angle magique de $54,74^\circ$ (figure adaptée⁴).

Annexe III : Conditions expérimentales des analyses par RMN

La séquence d'impulsion écho solide

La séquence d'impulsion écho solide, illustrée sur la figure 10, est utilisée lors des analyses en statique puisqu'elle permet de refocaliser les interactions dipolaires et quadripolaires qui prédominent alors pour ^1H et ^7Li respectivement. Avant l'analyse, l'aimantation conduit à l'orientation des spins selon l'axe z , alignés par rapport au champ magnétique. Lorsqu'une impulsion radiofréquence est appliquée à 90° , l'aimantation bascule selon l'axe x . Durant une période τ_{RD} , on observe le déphasage des spins dans le plan xy . Une deuxième impulsion à 90° est appliquée après un délai τ_{RD} ce qui permet de refocaliser les spins dans l'axe xy . Lors du retour à l'état initial, le vecteur aimantation s'aligne de nouveau avec le champ magnétique et génère le signal de précession libre (*Free Induction Decay*, FID). Le signal FID, une courbe sinusoïdale décroissante, est ensuite converti en signal RMN par l'application de la transformée de Fourier.

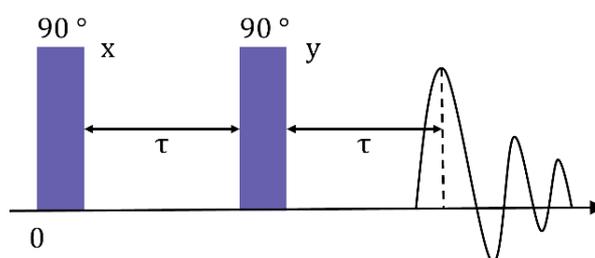


Figure 10: Schéma de la séquence d'impulsion écho solide.

La séquence d'impulsion écho de Hahn

Une séquence d'impulsion écho de Hahn (figure 11) est utilisée pour l'analyse en rotation à l'angle magique puisqu'elle permet de bien refocaliser les interactions de blindage électronique qui prédomine alors, en appliquant une deuxième impulsion à 180° , espacée d'un délai τ de la première impulsion à 90° . L'impulsion à 180° permet d'éliminer le déphasage inhomogène, dû à un gradient de champ magnétique et une distribution de déplacements chimiques, en inversant l'aimantation des spins. Une impulsion d'inversion appliquée après un délai τ mène à la formation d'un écho après un délai $2\tau_{\text{RD}}$. Le spectre de RMN est enregistré à partir de la valeur au sommet de l'écho. La séquence d'écho de Hahn utilisée pour les acquisitions en rotation à l'angle magique sont synchronisées avec une période de rotation du rotor.

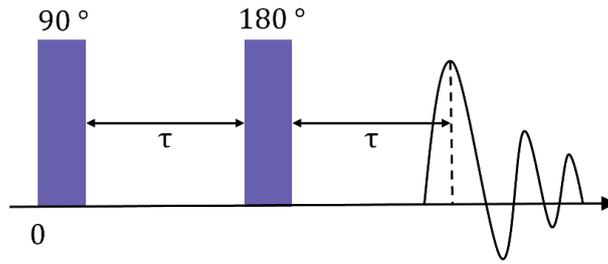


Figure 11: Schéma de la séquence d'impulsion écho de Hahn.

Séquence d'impulsion d'inversion-récupération

La séquence d'impulsion inversion-récupération utilisée pour déterminer le temps de relaxation longitudinale (T_1) à une température donnée est schématisée sur la figure 12. Lors de cette analyse, une première impulsion à 180° est appliquée, ce qui permet d'inverser l'aimantation dans l'axe $-M_z$. Un délai de recyclage (τ_{RD}) est maintenu avant d'appliquer une seconde impulsion à 90° , ce temps varie entre $0 < \tau_{RD} < 5T_1$, ce qui permet de tracer une courbe de la croissance de l'aimantation en fonction de τ_{RD} . Le temps de relaxation T_1 est calculé à partir de la simulation de la courbe, obtenue par une régression exponentielle.

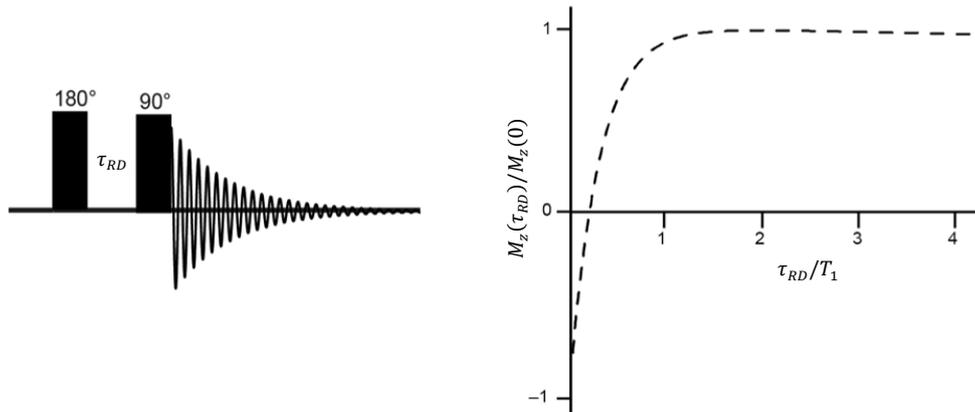


Figure 12: Séquence d'impulsion inversion-récupération et courbe de la croissance de l'aimantation en fonction du délai de recyclage¹.

Détermination du T_1

L'évolution de la relaxation longitudinale en fonction du délai de recyclage peut être décrite par une équation mono-exponentielle (Éq. 6) :

$$M_z(\tau_{RD}) = M_z(0) \left[1 - \exp\left(\frac{-\tau_{RD}}{T_1}\right) \right] \quad (\text{Éq. 6})$$

où $M_z(\tau_{RD})$ est l'aimantation des spins nucléaires pour un délai τ_{RD} et $M_z(0)$ est l'aimantation des spins nucléaires à l'état d'équilibre. Pour les noyaux quadripolaires comme le lithium, il

n'est pas toujours possible de décrire la relaxation longitudinale par une simple expression mono-exponentielle. L'interaction quadripolaire peut influencer la relaxation de l'aimantation des spins nucléaires ce qui implique que tous les spins ne relaxent pas à la même vitesse et on détecte un temps de relaxation rapide ($T_{1,rapide}$) et un temps de relaxation lente ($T_{1,lent}$). Dans ce cas, une équation bi-exponentielle (Éq. 7) peut être utilisée pour simuler la courbe de l'aimantation en fonction du délai de recyclage d'un noyau quadripolaire.

$$M_Z(\tau_{RD}) = M_Z(0) \left[1 - \frac{1}{5} \exp\left(\frac{-\tau_{RD}}{T_{1,rapide}}\right) - \frac{4}{5} \exp\left(\frac{-\tau_{RD}}{T_{1,lent}}\right) \right] \quad (\text{Éq. 7})$$

Néanmoins, la présence de spins avec différents temps de relaxation n'est pas systématiquement associée aux interactions quadripolaires et peut simplement être due à la présence de différents environnements structuraux, impliquant la présence d'ions peu mobiles ($T_{1,lent}$) et d'espèces plus mobiles ($T_{1,rapide}$). Dans ce cas, le facteur pré-exponentiel n'est pas fixe et dépend de la proportion des différentes espèces et l'équation 7 est remplacée par l'équation 8.

$$M_Z(\tau_{RD}) = M_Z(0) \left[1 - P_{fast} \exp\left(\frac{-\tau_{RD}}{T_{1,rapide}}\right) - P_{slow} \exp\left(\frac{-\tau_{RD}}{T_{1,lent}}\right) \right] \quad (\text{Éq. 8})$$

Dans certains cas, le temps de relaxation entre les deux espèces n'est pas suffisamment différent et l'équation bi-exponentielle ne permet pas d'obtenir un meilleur affinement de la courbe. Lorsque la différence du temps de relaxation entre les spins est très faible, il est possible d'utiliser une équation similaire à l'équation 6 pour décrire les temps de relaxation lente et rapide comme le temps effectif.

Lors des analyses par RMN, la séquence d'impulsion choisie est répétée plusieurs fois ce qui permet d'améliorer la résolution du signal en augmentant le rapport signal/bruit. Le délai de recyclage (τ_{RD}) imposé avant la répétition de la séquence est directement associé au temps de relaxation longitudinale. Le délai doit être suffisamment long pour permettre à une plus grande population de spin de relaxer avant la deuxième séquence d'impulsion. De façon générale, on utilise $\tau_{RD} = 5T_1$, ce qui permet de s'assurer de la relaxation complète des spins et d'améliorer la résolution du signal.

La RMN à gradient de champ pulsé

Séquence d'impulsion de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

Les valeurs de temps de relaxation transversale T_2 sont déterminées par une expérience de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), illustrée sur la figure 13. Pour cette expérience, une séquence d'impulsion écho de Hahn est utilisée. Une impulsion à 90° est appliquée et permet de basculer l'aimantation dans le plan xy , suivi d'une impulsion à 180° qui permet de refocaliser l'aimantation dans l'axe y . L'impulsion à 180° est répétée plusieurs fois ce qui permet de recueillir un train d'écho dont l'intensité s'atténue de façon exponentielle. Le délai entre l'impulsion à 90° jusqu'au sommet de l'écho est appelé temps d'écho (TE) et définit la décroissance de l'aimantation dans le plan xy .

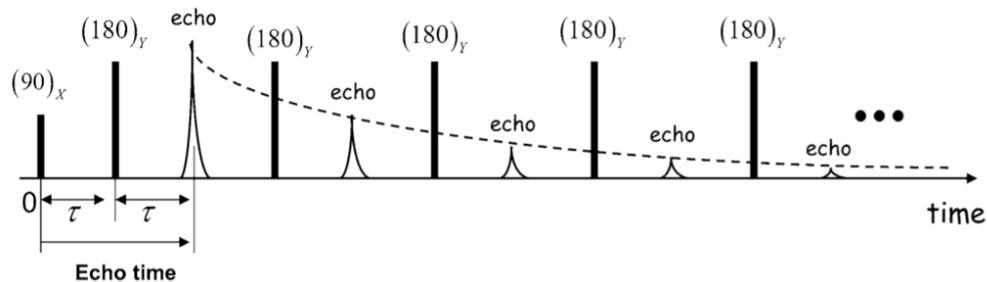


Figure 13: Séquence d'impulsion CPMG².

Détermination du T_2

L'expérience CPMG permet de tracer des spectres 1D dont l'atténuation du signal peut être décrite par une équation mono-exponentielle qui décrit la relaxation transversale (Éq. 9).

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \exp\left(\frac{-TE}{T_2}\right) \quad (\text{Éq. 9})$$

Comme pour la relaxation longitudinale, la relaxation transversale des noyaux quadripolaires peut être décrite par une équation bi-exponentielle (Éq. 10) si la relaxation est influencée par l'interaction quadripolaire.

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \left[\frac{3}{5} \exp\left(\frac{-TE}{T_{2,rapide}}\right) + \frac{2}{5} \exp\left(\frac{-TE}{T_{2,lent}}\right) \right] \quad (\text{Éq. 10})$$

L'interaction quadripolaire peut affecter de façon négligeable la relaxation des spins. Néanmoins, plusieurs temps de relaxation peuvent être déterminés si les noyaux se retrouvent dans des environnements différents. Dans ce cas, la proportion des temps de relaxation lente et

rapide est décrite par la proportion variable des espèces mobiles (P_{rapide}) et des espèces non mobiles (P_{lent}) comme il est décrit par l'équation 11.

$$M_z(t) = M_z(0) \left[P_{fast} \exp\left(\frac{-\tau_{rec}}{T_{1,rapide}}\right) + P_{slow} \exp\left(\frac{-\tau_{rec}}{T_{1,lent}}\right) \right] \quad (\text{Éq. 11})$$

Dans un système décrit par plusieurs temps de relaxation similaires, on peut définir la relaxation transversale par une équation similaire à l'équation 9 pour laquelle la relaxation rapide et la relaxation lente sont exprimées par la relaxation effective.

Les valeurs de T_2 déterminées expérimentalement sont généralement plus faibles que les valeurs réelles de T_2 du noyau analysé et sont plutôt exprimées par T_2^* . La différence de valeur est attribuée à une inhomogénéité du champ magnétique externe ressenti sur l'ensemble du volume d'échantillon ce qui a pour effet de faire varier la fréquence de résonance. Une plus faible valeur de T_2 peut aussi être attribuée au phénomène d'autodiffusion qui conduit au mouvement aléatoire des atomes ou des molécules ce qui empêche de refocaliser complètement l'aimantation. Cela mène à un déphase des spins et conduit à une diminution de l'aimantation. L'expérience CPMG est la séquence d'impulsion qui permet de déterminer de façon la plus fiable les valeurs de T_2 en éliminant en partie le phénomène d'autodiffusion et les inhomogénéités de champ grâce à l'utilisation d'échos multiples.

L'expérience RMN à gradient de champ pulsé et détermination du coefficient de diffusion

La RMN à gradient de champ pulsé (RMN PFG) est une technique qui permet de déterminer le coefficient diffusion du noyau sondé, dans notre cas, le lithium. Lorsqu'un champ de force G (T/m) est appliqué au champ initialement produit lors de l'analyse, on observe une variation du champ selon l'axe z , décrite par l'équation suivante :

$$G = \Delta B_z = \frac{\delta B_z}{\delta x} i + \frac{\delta B_z}{\delta y} j + \frac{\delta B_z}{\delta z} k \quad (\text{Éq. 12})$$

où i, j et k sont les vecteurs unitaires dans le référentiel du laboratoire. Pour cette analyse, une séquence d'écho de Hahn est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion. La figure 14 permet d'illustrer l'expérience RMN PFG et l'influence de la diffusion ionique sur l'analyse. Lors de l'analyse, une impulsion à 90° est appliquée et l'aimantation des spins bascule dans le plan xy (étape 1). Le gradient de champ, de longueur d'impulsion δ , conduit à l'orientation des spins des différentes tranches, le long de l'axe z , sous une forme d'hélice (étape 2). L'impulsion à 180° permet d'inverser l'orientation des spins dans le plan xy (étape 3). Dans un système où il n'y a pas de diffusion ionique (figure 14a), l'aimantation dans les différentes tranches de

l'échantillon le long de l'axe z est refocalisée après un délai 2τ . Dans ce cas, on n'observe pas d'atténuation du signal de RMN. Dans le cas d'un système où la diffusion ionique est suffisamment importante (figure 14b), le mouvement aléatoire des spins mène à un déphasage et ces derniers ne sont pas entièrement refocalisés après un délai 2τ . Dans ce cas, on observe l'atténuation de l'intensité du signal de RMN.

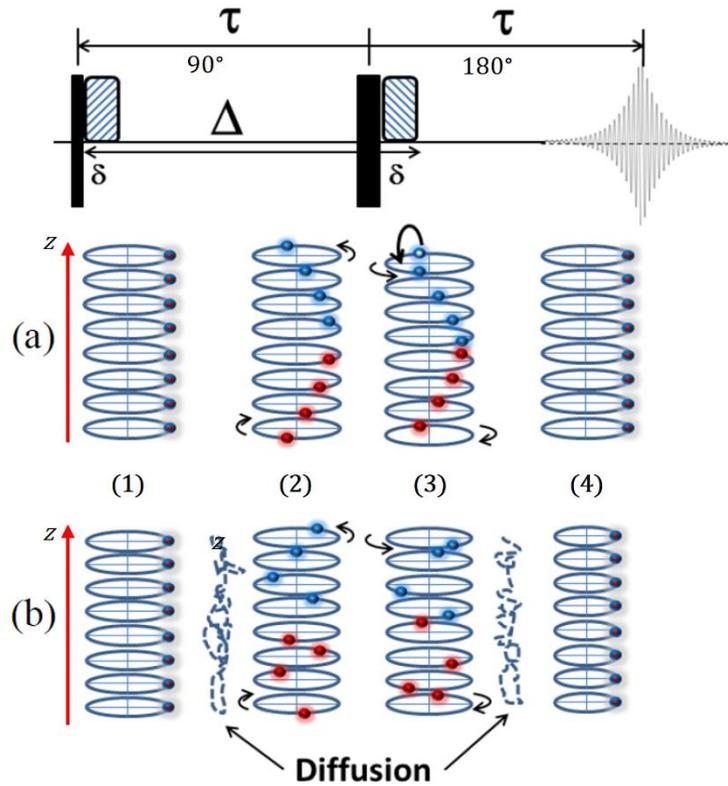


Figure 14: Description de l'analyse par RMN PFG pour un système (a) sans diffusion ionique et (b) présentant de la diffusion ionique. La séquence d'impulsion écho de Hahn est représentée en haut de la figure. δ = la longueur du gradient et Δ = temps de diffusion entre les deux impulsions (figure adaptée⁶).

L'atténuation du signal de RMN peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$S(2\tau) = S(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) f(\delta, G, \Delta, D) \quad (\text{Éq. 13})$$

Le terme $\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)$ décrit l'atténuation du signal due à la relaxation transversale (T_2) et la fonction $f(\delta, G, \Delta, D)$ décrit l'atténuation du signal due à la diffusion ionique où D est le coefficient de diffusion. Pour isoler les deux termes de l'équation, une série d'expériences est réalisée en maintenant Δ constante et en faisant varier la force du gradient G , ce qui nous permet d'isoler la fonction f :

$$\frac{S(2\tau)}{S(2\tau)_{g=0}} = f(\delta, G, \Delta, D) \quad (\text{Éq. 14})$$

L'équation de Stejskal et Tanner est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion à partir de l'atténuation du signal :

$$f(\delta, G, \Delta, D) = \frac{I}{I_0} = \exp \left[-D\gamma^2 \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad (\text{Éq. 15})$$

où I est l'intensité du signal mesuré, I_0 est l'intensité du signal mesuré pour la force de gradient la plus faible utilisée et γ est le rapport gyromagnétique ($\gamma_{Li} = 103,962 \times 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$). La longueur d'impulsion de gradient (δ) est limitée par le temps de relaxation T_2 . Pour un temps de relaxation court, une impulsion de temps δ court doit être utilisée. Cependant, si un temps δ trop court est utilisé, le signal détecté est très faible et il est difficile d'observer l'atténuation du signal et dans ce cas, il est impossible de déterminer le coefficient de diffusion.

La séquence d'impulsion CPMG

Lors de l'analyse du coefficient de diffusion des composés de structure anti-pérovskite, une séquence d'impulsion dérivée de l'écho de Hahn est utilisée, soit la séquence écho stimulée avec encodage-décodage longitudinal (*Stimulated Echo – Longitudinal Encode-Decode*, STE-LED), présentée sur la figure 15. La séquence d'impulsion STE-LED est typiquement utilisée lors de l'analyse par RMN PFG pour les matériaux solides où $T_1 \gg T_2$. Elle est adaptée pour l'analyse de matériaux où la diffusion des espèces est plus lente, comparativement aux liquides, et où un plus long délai de diffusion (Δ) est nécessaire pour détecter une atténuation du signal suffisamment importante.

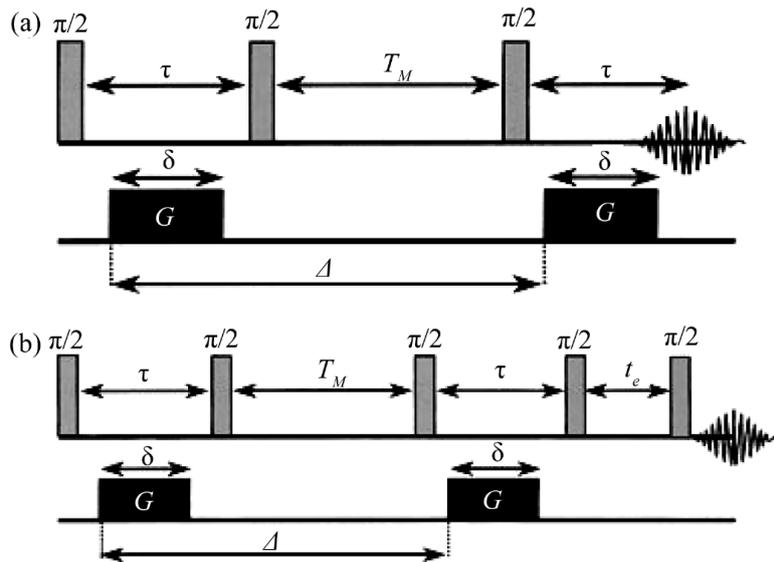


Figure 15: Schéma des séquences d'impulsion (a) écho stimulée (STE) et (b) écho stimulée avec un délai longitudinal de courant induit (STE-LED)⁶.

Plutôt que d'appliquer une impulsion à 180° , une deuxième impulsion à 90° est appliquée et l'aimantation se retrouve le long de l'axe $-z$ et on n'observe pas de relaxation transversale T_2 . Dans ce cas, le délai de diffusion est seulement dépendant du temps de relaxation T_1 , généralement plus long que T_2 , résultant à moins de perte d'intensité du signal. L'addition d'un délai LED à la séquence d'impulsion écho stimulée permet d'éliminer les artéfacts provenant des inhomogénéités du champ magnétique.

Annexe IV : Calibration de la température pour l'analyse par RMN MAS

Nous avons utilisé une méthode de calibration de la température similaire à celle proposée par Thurber *et al.*¹⁶ à partir de l'analyse du noyau ⁷⁹Br d'un échantillon polycristallin de KBr. La première méthode consiste à analyser la dépendance en température (T) du temps de relaxation T₁. Pour ce faire, ils ont déterminé les valeurs de T₁ à différentes températures comprises entre 15 et 320 K (figure 17a) et pour lesquelles ils simulent la courbe à partir d'une équation polynomiale (Eq. 16). La dépendance en température du relaxation longitudinale du noyau ⁷⁹Br est plus faible à très basse et haute température et l'incertitude sur la mesure est plus importante. Thurber et al. suggèrent que leur méthode est valide jusqu'à une température de 320 K.

$$T_1 = 0,0145 + \frac{5330}{T^2} + \frac{1,42 \times 10^7}{T^4} + \frac{248 \times 10^9}{T^6} \quad (\text{Eq. 16})$$

La deuxième méthode consiste à analyser la dépendance en température du déplacement chimique du ⁷⁹Br. Pour ce faire, Thurber *et al.* ont d'abord déterminé le déplacement chimique du ⁷⁹Br à différentes températures comprises entre 260 et 324 K en chauffant ou refroidissant la sonde (cercles pleins, figure 17b) ou en faisant varier la fréquence de rotation du rotor (cercles vides, figure 17b). L'axe de température est calibré à partir de la dépendance du déplacement chimique du noyau ²⁰⁷Pb d'un composé Pb(NO₃)₂, dont la variation est connue et vaut 0,753 ppm/K¹⁹. Le déplacement chimique de ces deux noyaux est fixé à 0 ppm pour une température de 296 K. La pente de la régression linéaire déterminée à partir de cette méthode vaut -0,0249 ± 0,0015 ppm/K. Finalement, ils ont tracé une droite de la dépendance en température du déplacement chimique de ⁷⁹Br en calibrant l'axe de température à partir des températures déterminées par l'analyse de T₁ en fonction de la température présentée sur la figure 17a. Ils obtiennent une pente similaire à celle obtenue par la deuxième méthode, de valeur de -0,0250 ± 0,0004 ppm/K et dont l'équation de la régression linéaire est exprimée par l'équation 17.

$$\delta(^{79}\text{Br}) = -0,0250T + 7,4 \quad (\text{Eq. 17})$$

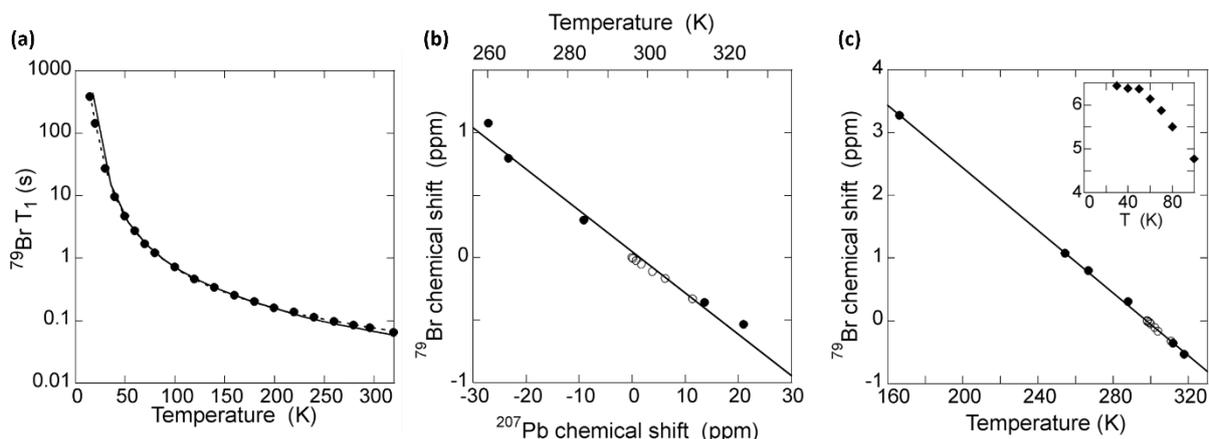


Figure 16: (a) Dépendance en température du temps de relaxation T_1 du noyau ^{79}Br , (b) Corrélation du déplacement chimique du ^{79}Br et du ^{207}Pb en fonction de la température et (c) Dépendance en température du déplacement chimique du ^{79}Br , dont l'échelle est déterminée à partir de la méthode de calibration par l'analyse du temps de relaxation T_1 .

Dans le but de calibrer la température interne du rotor lors des analyses MAS en utilisant une fréquence de rotation de 30 kHz, nous avons utilisé une méthode similaire à la dernière, qui combine la dépendance en température de T_1 et du déplacement chimique de ^{79}Br d'un échantillon polycristallin de KBr. Nous avons d'abord déterminé le temps de relaxation T_1 dans des conditions statiques à une température de consigne de 293 K à partir d'une séquence d'inversion-récupération, pour lequel une valeur de 75 ms est obtenue. A cette température, une valeur de déplacement chimique de 0,74 ppm a été obtenue. A partir de l'équation 16, on détermine une température calibrée de 302(7) K. La valeur de déplacement chimique déterminée par Thurber *et al.* à partir de l'équation 17 à cette température vaut -0,15 ppm ce qui correspond à un écart de 0,89 ppm. Nous avons ensuite déterminé le déplacement chimique du ^{79}Br sur une gamme de température comprise entre 273 et 303 K lors d'une analyse RMN MAS ($\nu_r = 30$ kHz). Le déplacement chimique a été corrigé par l'ajout de l'écart de valeur de 0,89 ppm. A partir de ces valeurs, une régression linéaire exprimée par l'équation 18 a été déterminée.

$$\delta(^{79}\text{Br}) = -0,0228T + 7,7 \quad (\text{Eq. 18})$$

À partir de l'équation de la régression linéaire du déplacement chimique en fonction de la température, il est possible de calculer la température réelle associée à la température de consigne. Afin de connaître la température réelle dans le rotor, nous avons également réalisé une analyse du déplacement chimique de ^{79}Br en fonction de la température pour des températures de consigne entre 273 et 303 K à partir d'un échantillon de KBr polycristallin

inséré dans un rotor de 2,5 mm de diamètre. Le déplacement chimique de ^{79}Br en fonction de la température est présenté sur la figure 18.

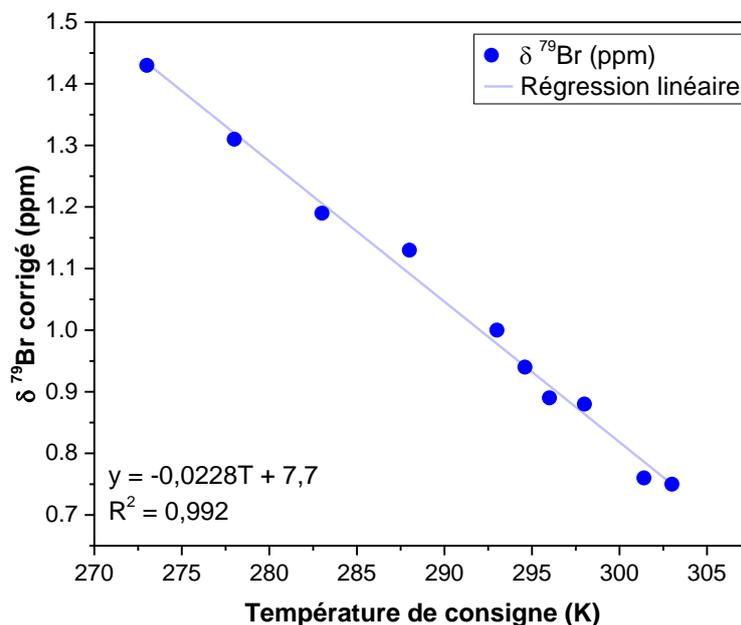


Figure 17: Déplacement chimique de ^{79}Br en fonction de la température de consigne enregistré par RMN MAS ($B_0 = 7,05\text{ T}$ et $\nu_r = 30\text{ kHz}$).

Les valeurs réelles de températures ont été déterminées en introduisant les valeurs de déplacement chimique expérimental dans l'équation 18. Un écart moyen de 39,0(9) K a été déterminé entre les températures de consigne et les températures réelles (tableau 2). Finalement, la méthode de propagation d'erreur permet de déterminer une incertitude finale de $\pm 8\text{ K}$.

Tableau 2: Températures de consigne et calibrées et déplacements chimiques expérimentaux et corrigés de l'analyse par RMN MAS du ^{79}Br

T consigne (K)	$\delta^{79}\text{Br}$ exp. (ppm)	$\delta^{79}\text{Br}$ corrigé (ppm)	T réelle (K)	T réelle ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT
273,0	0,54	1,43	312,2	39,2	39,2
278,0	0,42	1,31	317,4	44,4	39,4
283,0	0,30	1,19	322,7	49,7	39,7
288,0	0,24	1,13	325,3	52,3	37,3
293,0	0,11	1,00	331,0	58,0	38,0
294,6	0,05	0,94	333,6	60,6	39,0
296,0	0,00	0,89	335,8	62,8	39,8
298,0	-0,01	0,88	336,3	63,3	38,3
301,4	-0,13	0,76	341,5	68,5	40,1
303,0	-0,14	0,75	342,0	69,0	39,0

Annexe V : Optimisation du délai de recyclage

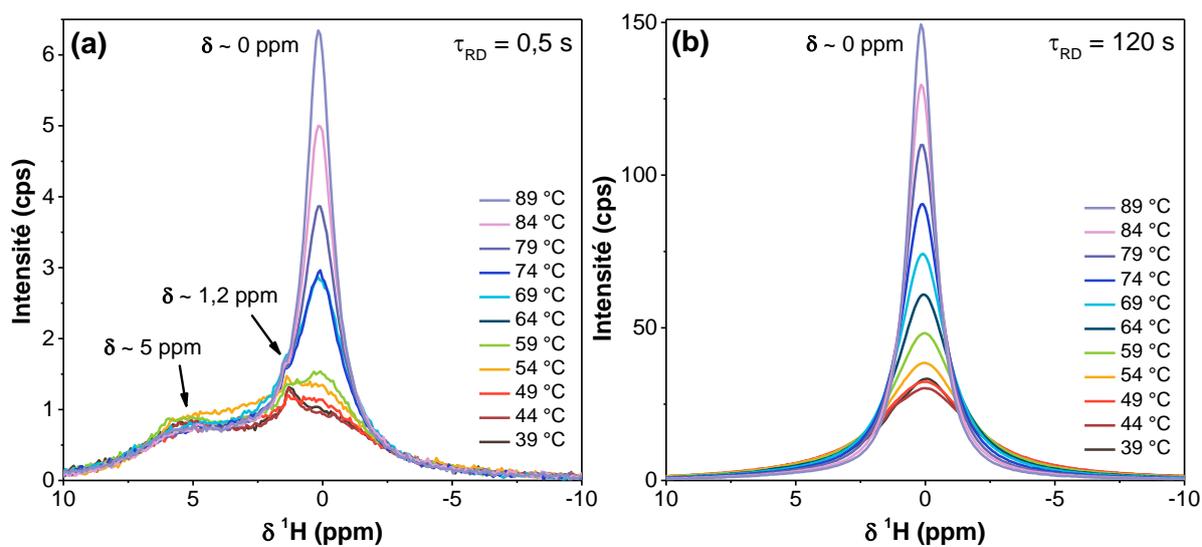


Figure 18: Comparaison des spectres de RMN du ^1H en rotation à l'angle magique ($B_0 = 7,05 \text{ T}$) du composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ enregistrés en température, entre 39 et 89 °C, avec un délai ; (a) $\tau_{\text{RD}} = 120 \text{ s}$ et (b) $\tau_{\text{RD}} = 0,5 \text{ s}$.

Annexe VI : Analyse des temps de relaxation T_1

Courbes de l'aimantation du ^7Li

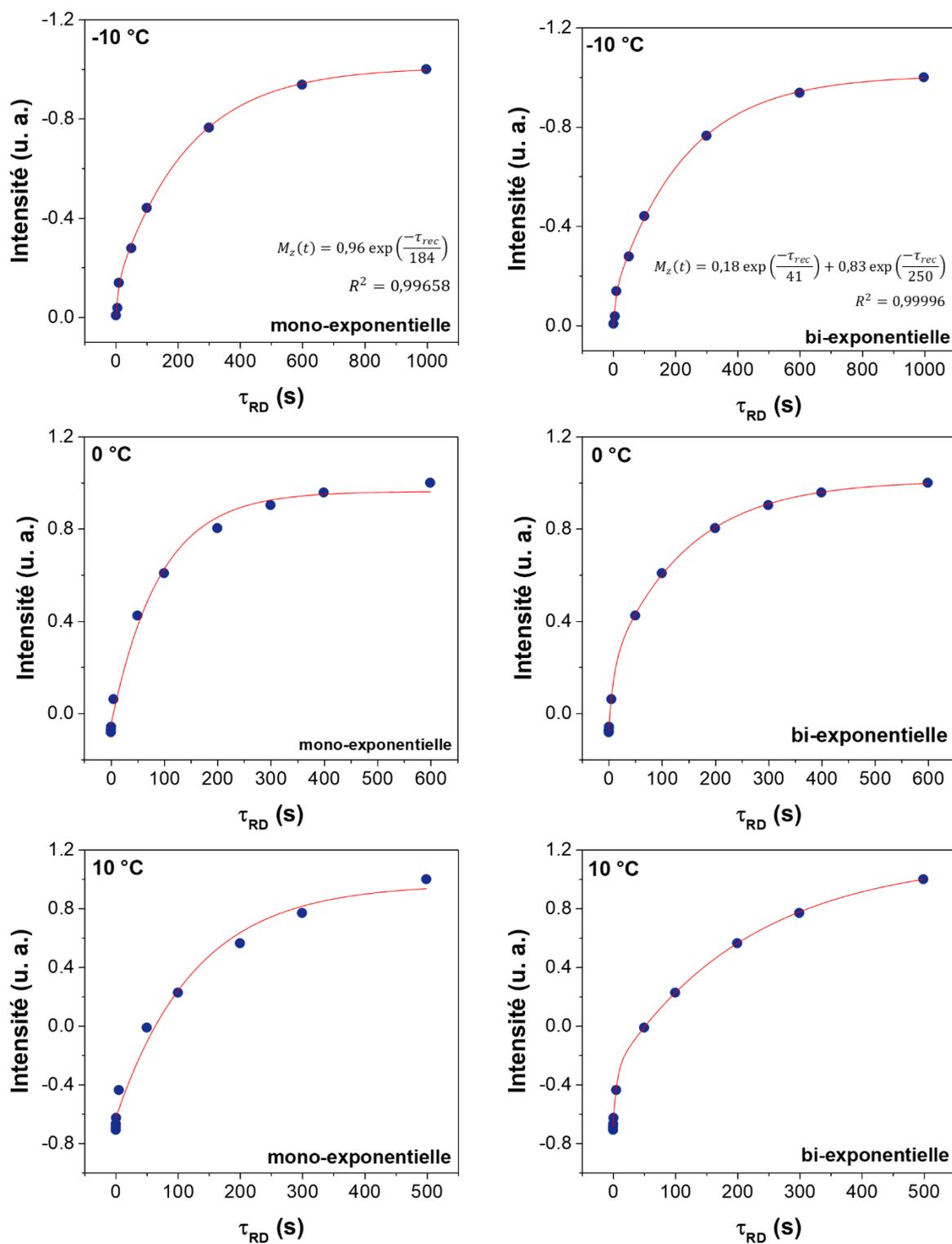


Figure 19: Courbes de l'aimantation en fonction du délai τ du noyau ^7Li obtenues par inversion-récupération pour le composé Li_2HOCl à -10, 0, et 10 °C et simulation des courbes par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

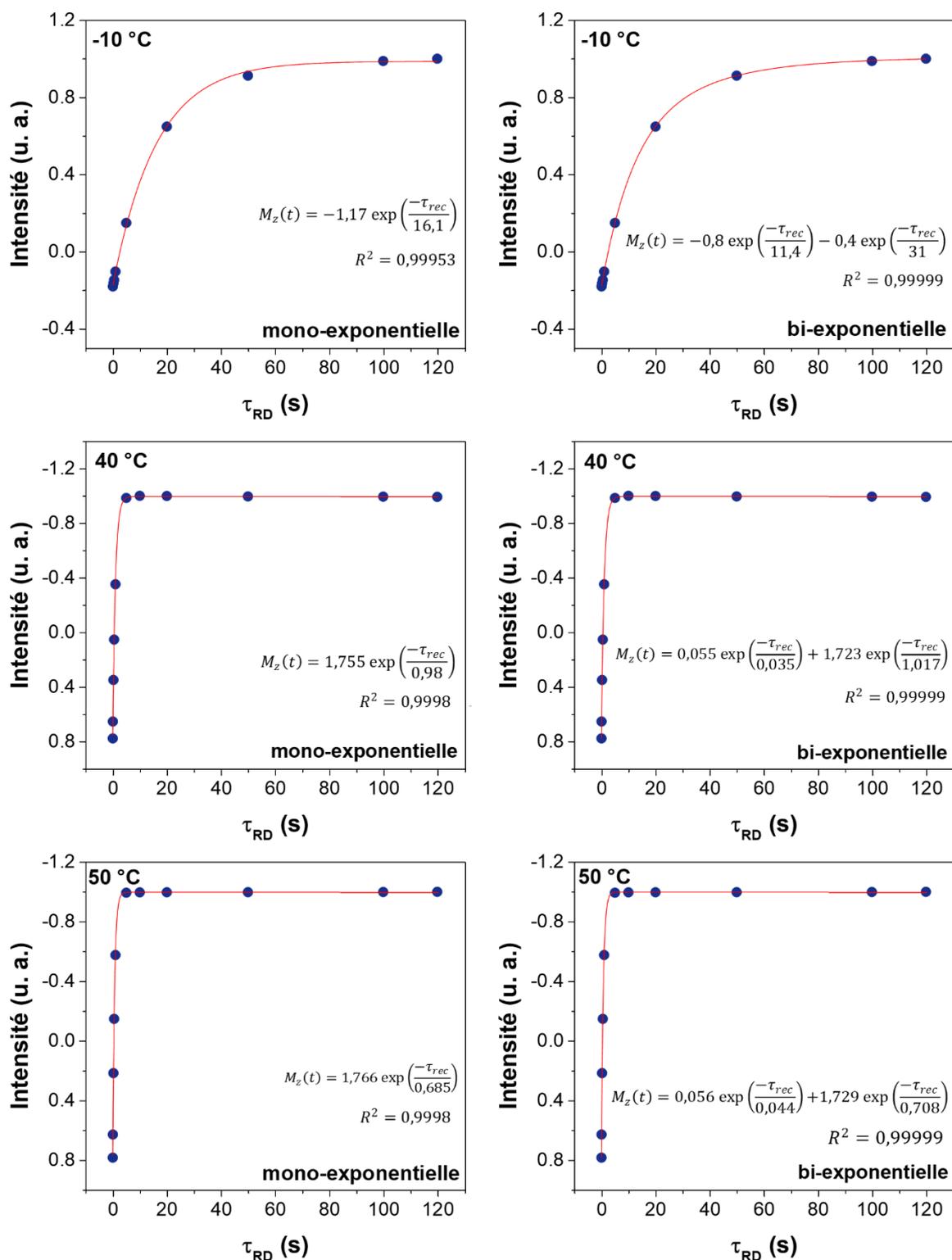


Figure 20: Courbes de l'aimantation en fonction du délai tau du noyau ^7Li obtenues par inversion-récupération pour le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ à -30, -10, 40 et 50 °C et simulation des courbes par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

Courbes de l'aimantation du ^1H

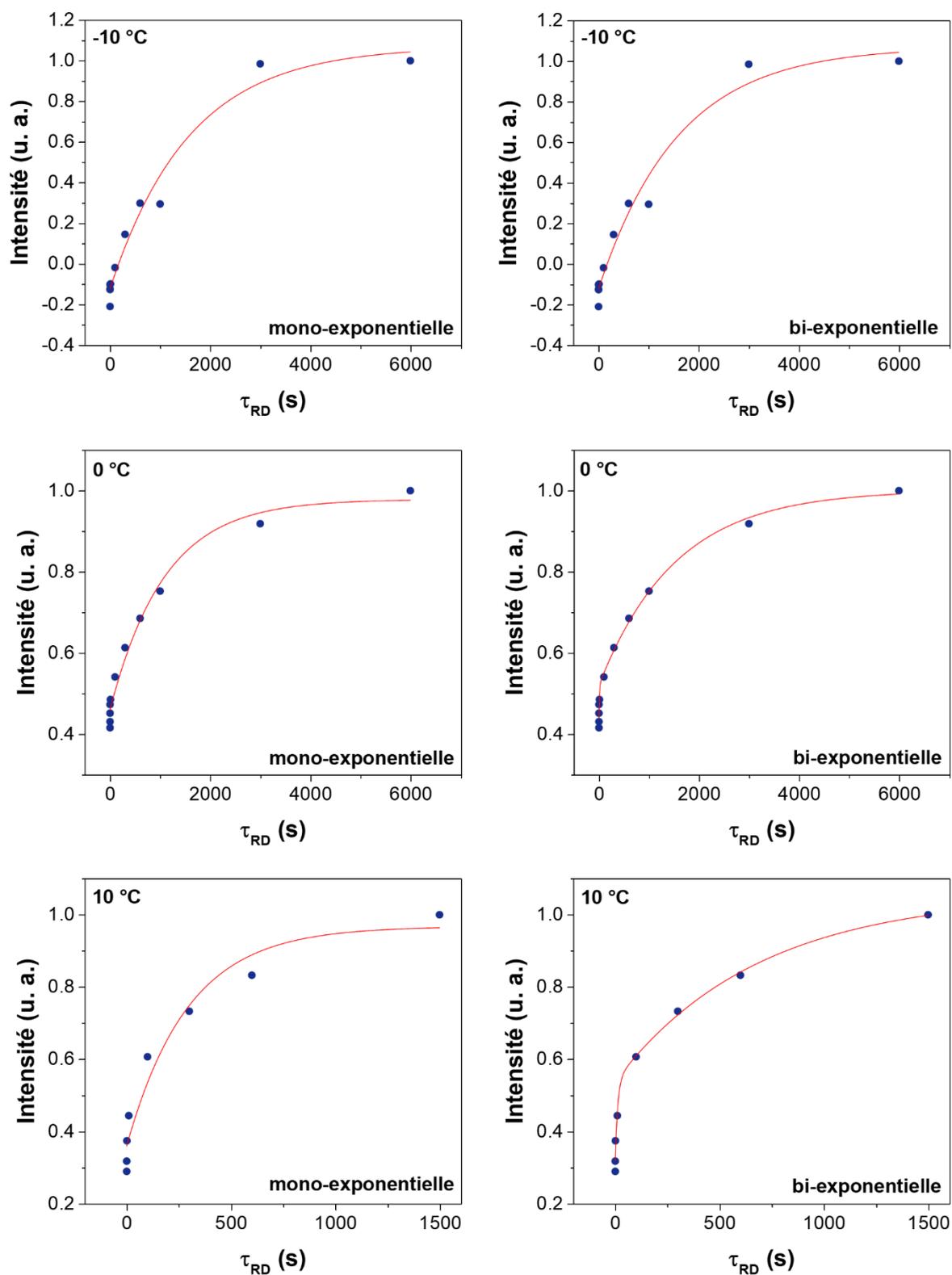


Figure 21: Courbes de l'aimantation en fonction du délai tau du noyau ^1H obtenues par inversion-récupération pour le composé Li_2HOCl à -10, 0 et 10 °C et simulation des courbes par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

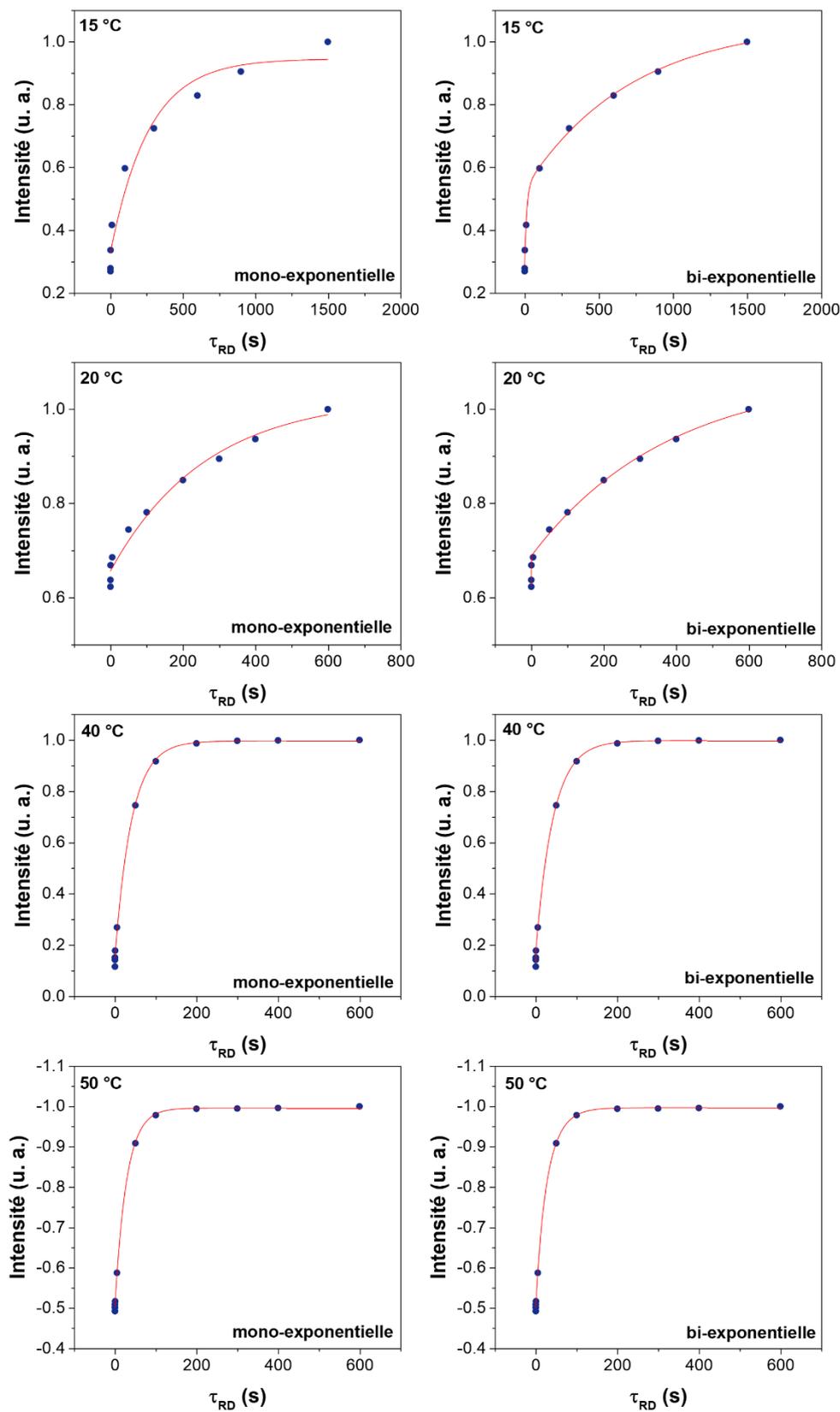


Figure 22: Courbes de l'aimantation en fonction du délai τ_{RD} du noyau ^1H obtenues par inversion-récupération pour le composé Li_2HOCl à 15, 20, 40 et 50 °C et simulation des courbes par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

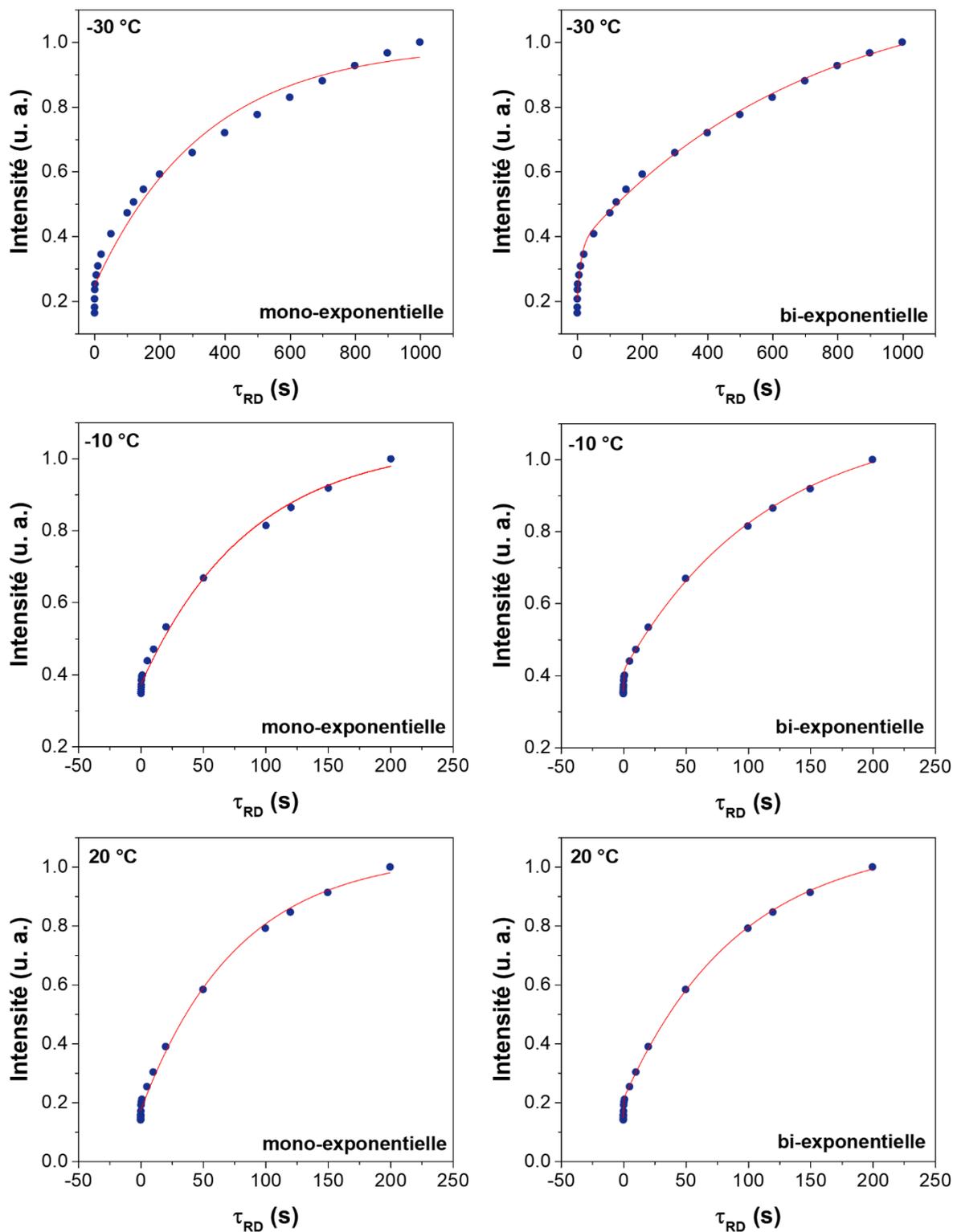


Figure 23: Courbes de l'aimantation en fonction du délai tau du noyau ^1H obtenues par inversion-récupération pour le composé $\text{Li}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{OCl}$ à -30 , -10 et 20°C et simulation des courbes par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

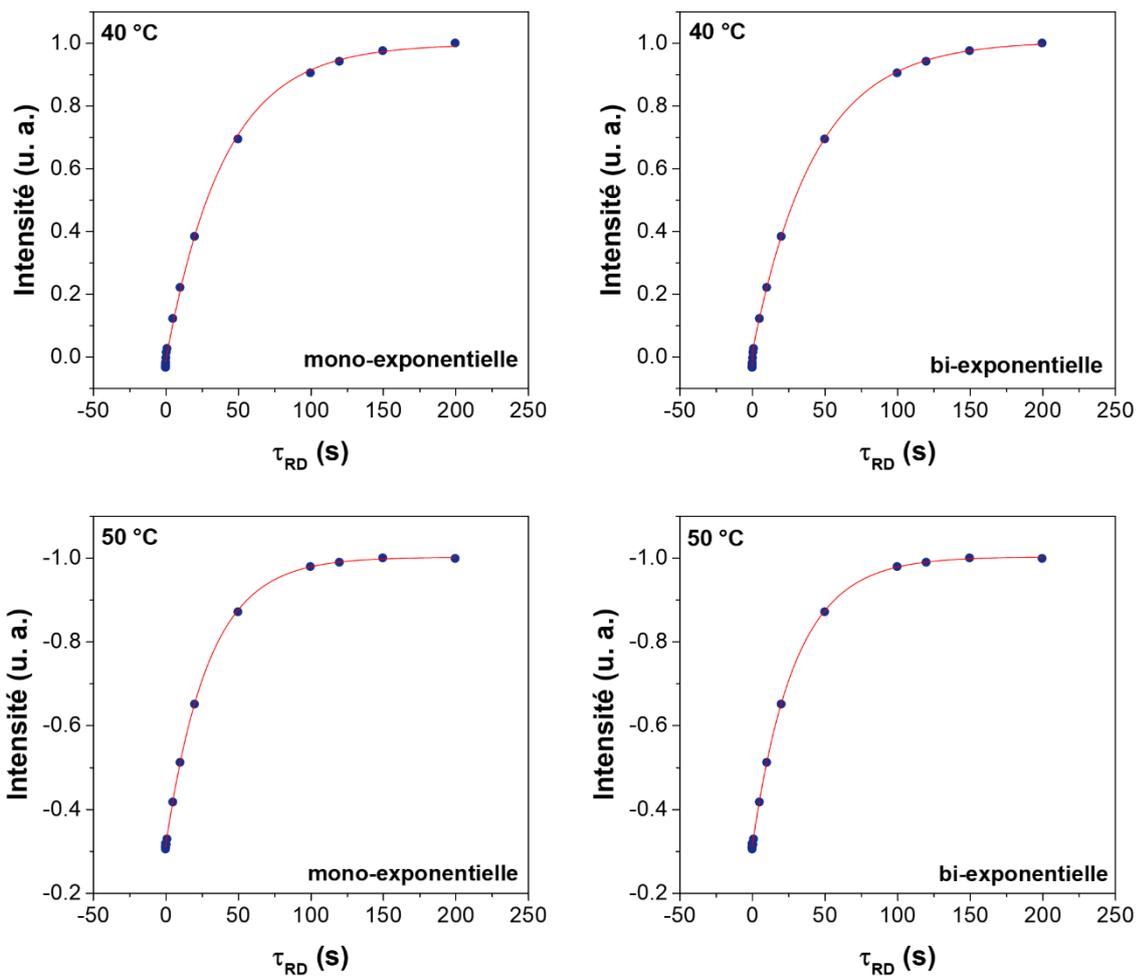


Figure 24: Courbes de l'aimantation en fonction du délai τ du noyau ^1H obtenues par inversion-récupération pour le composé $\text{Li}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{OCl}$ à 40 et 50 °C et simulation des courbes par une équation mono-exponentielle et bi-exponentielle.

Vitesse de relaxation R_1 du ^1H du Li_2HOCl déterminée à partir d'une équation bi-exponentielle

L'évolution des temps de relaxation longs (H^+ lent) semble plutôt cohérente et une énergie d'activation de 0,29(5) eV a été déterminée. Néanmoins, l'incertitude sur les mesures sont très élevées et les courbes de l'aimantation ont plutôt été analysées par une fonction mono-exponentielle.

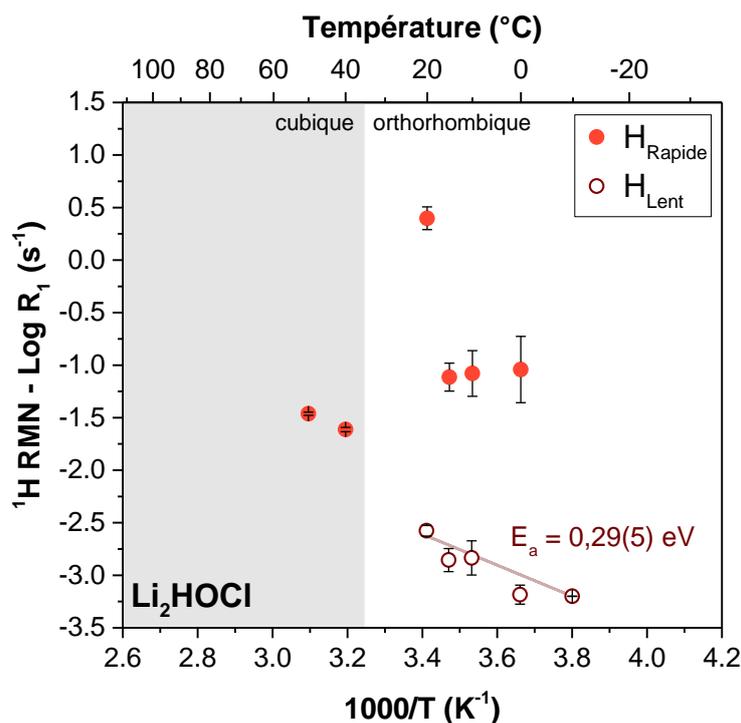


Figure 25: Dépendance en température de la vitesse de relaxation R_1 du noyau ^1H pour le composé Li_2HOCl obtenue à partir de la simulation de la courbe de l'aimantation par une équation bi-exponentielle.

Annexe VII : Mobilité ionique des couches minces de LiPO(N)

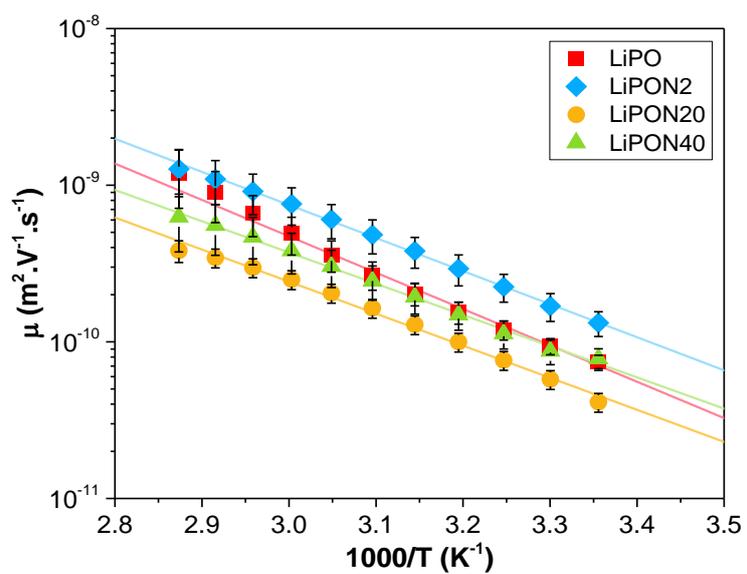


Figure 26: Dépendance en température de la mobilité ionique dans les couches minces de LiPO(N).

Titre : Électrolytes solides pour (micro)batteries Li-ion) : Élaboration et étude des mécanismes de conduction ionique

Résumé : Dans les batteries tout-solide, l'électrolyte liquide volatil et inflammable est remplacé par un électrolyte solide dans le but d'assurer la sécurité de ces systèmes. Les objectifs de cette thèse sont d'une part, d'évaluer l'intérêt de matériaux à structure anti-pérovskite comme électrolyte solide pour les batteries au lithium massives et d'autre part, d'améliorer la conductivité ionique de couches minces amorphes de type LiPON en utilisant un second formateur de réseau vitreux. Différents matériaux de structure anti-pérovskite ont été synthétisés, en prenant de nombreuses précautions, ces derniers étant extrêmement hygroscopiques. Le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique présente une conductivité ionique plutôt faible. Néanmoins, en modifiant légèrement la composition chimique ($\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$), il est possible de stabiliser la structure cubique et d'améliorer la conductivité ionique à température ambiante. Une étude approfondie des mécanismes de conduction a été menée en couplant des analyses par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et par RMN du solide. Des couches minces de type LiPON et LiSiPON ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron. Ces dernières peuvent être utilisées en tant qu'électrolyte solide dans les microbatteries au lithium ou bien comme couche d'interface électrode-électrolyte dans des batteries tout solide. Une étude fine des mécanismes de conduction a été menée par SIE et RMN du solide sur des couches minces de LiPON en faisant varier la teneur en azote. Différentes compositions de LiSiPON ont également été préparées et ont permis d'obtenir un optimum de conductivité ionique de l'ordre de $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Mots clés : électrolyte solide, anti-pérovskite, Li(Si)PON, couche mince, batterie Li-ion

Title : Solid electrolytes for Li-ion) (micro)batteries : Development and study of the ionic conduction mechanisms

Abstract : In all-solid-state batteries, the volatile and flammable liquid electrolyte is replaced by a solid electrolyte to ensure the safety of these systems. The aims of this thesis are, on the one hand, to evaluate the interest of materials with anti-perovskite structure as solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries and, on the other hand to improve the ionic conductivity of amorphous LiPON-type thin films by using a second network former. Different materials with anti-perovskite structure have been synthesized, taking many precautions, the latter being extremely hygroscopic. The compound Li_2HOCl with an orthorhombic structure shows a rather weak ionic conductivity. Nevertheless, by slightly modifying the chemical composition ($\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$), it is possible to stabilize the cubic structure and to improve the ionic conductivity at room temperature. An in-depth study of the conduction mechanisms has been carried out by coupling Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and solid-state NMR analyses. LiPON and LiSiPON thin films have been prepared by magnetron radio frequency sputtering. The latter can be used as solid electrolyte in lithium microbatteries or as electrode-electrolyte interface layer in all-solid-state batteries. A detailed study of the conduction mechanisms was carried out by EIS and solid-state NMR on LiPON thin films by varying the nitrogen content. Different compositions of LiSiPON were also prepared and allowed to obtain an optimum ionic conductivity of the order of $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Keywords : solid electrolyte, anti-perovskite, Li(Si)PON, thin film, Li-ion battery

Unité de recherche : CEA-Liten, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France