

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour
l'Énergétique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

Synthèse et élaboration d'électrolytes solides LPO et
LPO :N pour les microbatteries Li-ion

MOUNIR Asma Nihad Ryma & HOUTI Amira

Sous la direction de Dr. MEBARKI Mourad & Pr. LARIBI Merzak

Présenté et soutenu publiquement le (04/07/2024)

Composition du jury :

Président : Dr. Abdali Kamel ENP

Examineur : Pr. Kasser Abdelmadjid ENP

ENP 2024

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour
l'Énergétique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

Synthèse et élaboration d'électrolytes solides LPO et LPO :N pour les microbatteries Li-ion

MOUNIR Asma Nihad Ryma & HOUTI Amira

Sous la direction de **Dr. MEBARKI Mourad & Pr. LARIBI Merzak**

Présenté et soutenu publiquement le (04/07/2024)

Composition du jury :

Président : Dr. Abdali Kamel ENP

Examineur : Pr. Kasser Abdelmadjid ENP

ملخص

يستكشف هذا البحث عملية تصنيع وتوصيف بطاريات الليثيوم الصلبة بالكامل، بهدف التغلب على التحديات المتعلقة بكثافة التيار، (Li_3PO_4) ، الحرجة والاستقرار الحراري. يتم التركيز بشكل خاص على تحسين المواد المستخدمة، وخاصة فوسفات الليثيوم، وتشمل الطرق التجريبية الترسيب المشترك لتصنيع المواد الفعالة، متبوعة بتقنيات. وإدخال مواد إضافية لتحسين الأداء الكهروكيميائي، وقياسات التوصيلية الأيونية (SEM)، والمجهر الإلكتروني الماسح (FTIR) التوصيف مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، تُظهر النتائج زيادة كبيرة في التوصيلية الأيونية ومقاومة أفضل للتحلل. باستخدام التحليل الطيفي للمقاومة الكهربية الحرارية، مما يوفر آفاقاً واعدة لتطبيقات تخزين الطاقة

الكلمات المفتاحية:

بطارية ليثيوم صلبة بالكامل، كثافة التيار الحرجة، عملية مبتكرة، التوصيلية الأيونية، الاستقرار الحراري، فوسفات الليثيوم، التطعيم

Abstract

This dissertation explores the fabrication and characterization of all-solid-state lithium batteries, aiming to overcome challenges related to critical current density and thermal stability. Special attention is given to optimizing the materials used, particularly lithium phosphate (Li_3PO_4), and introducing dopants to enhance electrochemical performance. Experimental methods include co-precipitation for synthesizing active materials, followed by characterization techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and ionic conductivity measurements using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show a significant increase in ionic conductivity and better resistance to thermal degradation, thus providing promising prospects for energy storage applications.

Keywords : All-solid-state lithium battery, critical current density, innovative process, ionic conductivity, thermal stability, lithium phosphate, doping.

Résumé

Ce mémoire explore l'élaboration et la caractérisation des batteries lithium tout solide, visant à surmonter les défis de densité de courant critique et de stabilité thermique. Une attention particulière est portée à l'optimisation des matériaux utilisés, notamment le phosphate de lithium (Li_3PO_4), et à l'introduction de dopants pour améliorer les performances électrochimiques. Les méthodes expérimentales incluent la co-précipitation pour la synthèse des matériaux actifs, suivie de techniques de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats montrent une augmentation significative de la conductivité ionique et une meilleure résistance à la dégradation thermique, offrant ainsi des perspectives prometteuses pour les applications de stockage d'énergie. .

Mots clés : Batterie lithium tout solide, densité de courant critique, procédé innovant, conductivité ionique, stabilité thermique , dopage.

Dédicace

Nous dédions ce projet de fin d'études à plusieurs personnes qui ont été des sources de soutien, d'inspiration et de motivation tout au long de notre parcours académique.

À nos familles, en particulier à nos parents, pour leur amour inconditionnel, leur encouragement constant et leurs sacrifices qui nous ont permis de poursuivre nos rêves. Votre foi en nous a été une source inestimable de force et de détermination.

À nos amis, qui ont partagé cette aventure avec nous, pour leurs encouragements, leur soutien moral et les moments de camaraderie qui ont rendu ce voyage agréable et mémorable. Vous avez été une véritable source de motivation et de bonheur.

À nos professeurs et mentors, pour leur patience, leurs précieux conseils et leur dévouement à transmettre leur savoir. Votre guidance et vos encouragements ont été essentiels pour notre développement académique et professionnel.

À nos collègues et camarades de classe, pour les discussions stimulantes, le partage des connaissances et l'entraide qui ont enrichi cette expérience. Ensemble, nous avons surmonté les défis et célébré les succès.

Enfin, à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet, nous vous exprimons notre profonde gratitude. Votre soutien, vos encouragements et votre confiance en nous ont été essentiels pour atteindre cet objectif. Merci de croire en nous et de nous aider à transformer ce rêve en réalité.

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qui il nous a donné pour terminer ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué à notre apprentissage durant tout au long de ce stage ainsi que durant toutes nos années d'études.

Tout d'abord, nous adresse nos remerciements à notre encadrant monsieur Mourad MEBARKI qui a cru en notre potentiel et qui nous a accueillie au sein de son équipe, pour vivre une telle expérience professionnelle en recherche scientifique et d'avoir répondu à toutes nos questions. Ainsi que pour tous les conseils qui nous donne chaque jour, pour son suivi, sa patience et son intérêt porté sur le travail que nous avons réalisé.

Nous remercions également, notre professeur monsieur Merzak LARIBI pour tous les conseils, Tips et pistes qu'il nous a fournis pour faciliter notre travail et qui veille pour le bon déroulement de nos stages.

D'autre part, nous ne laissons pas passer l'occasion sans remercier toutes les personnes de l'équipe CRTSE et spécialement la Division Couches Minces Surfaces et Interfaces (CMSI) d'avoir nous accompagner dans notre apprentissage.

Nous remercions toute l'équipe CRTSE, pour leur accueil chaleureux, leur gentillesse, leur bon humeur et d'avoir rendu expérience professionnelle aussi agréable.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de lire et d'examiner notre travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous nos professeurs de l'École Nationale Polytechnique, département de Génie des Matériaux, pour la qualité de leur enseignement et le savoir transmis durant notre cycle ingénieur. Une pensée particulière pour le Pr. BOUABDALLAH ,que Dieu lui accorde une place dans son vaste paradis.

Nos remerciements spéciaux vont également au monsieur Kamel ABADLI pour son soutien constant et son dévouement à nous guider.

Table des matières

Liste des tableaux	7
Table des figures	8
Liste des acronymes	11
Introduction générale	13
1 Électrolytes Solides	15
1.1 Introduction	15
1.2 Batterie Li-ion	15
1.2.1 Principe de fonctionnement	15
1.2.2 Microbatterie	16
1.3 Électrolytes Solides	17
1.3.1 Définition	17
1.3.2 La transition vers les Électrolytes Solides	17
1.3.3 Les types des électrolytes solides	17
1.4 Définition et Importance de la Conductivité Ionique	23
1.4.1 Définition	23
1.4.2 Importance	23
1.5 Facteurs Affectant la Conductivité Ionique	24
1.5.1 Structure Cristalline	24
1.5.2 Température	24
1.5.3 Dopage et Substituants	24
1.6 Comparaison de la Conductivité Ionique entre Électrolytes Solides et Liquides	24
1.7 Améliorations de la Conductivité Ionique	26

1.8	Conclusion	27
2	Électrolytes Solides : LPO et LPO :N	28
2.1	Introduction	28
2.2	État de l'art	28
2.2.1	Méthodes de Synthèse	29
2.2.1.1	Méthode Céramique Classique	29
2.2.1.2	Méthode de Coprécipitation	29
2.2.2	Structure Cristalline	29
2.2.3	Caractéristiques Electrochimiques	30
2.2.3.1	Fenêtre de Stabilité Electrochimique :	30
2.2.3.2	Résistance à la Formation de Dendrites :	31
2.2.4	Conductivité Ionique	31
2.2.5	Li ₃ PO ₄ dopé à l'azote (LPO :N)	32
2.2.6	Influence de la nitruration	34
2.3	Conclusion	35
3	Méthodes expérimentales	36
3.1	Introduction	36
3.2	Synthèse par Co-précipitation	36
3.3	Mise en Forme	41
3.3.1	Traitement de recuit	41
3.3.2	Compactage	42
3.4	Techniques de caractérisation	44
3.4.1	Granulométrie par diffusion Laser	44
3.4.2	Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	46
3.4.3	Diffraction des Rayons X (DRX)	47
3.4.4	Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	48
3.4.5	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	50
3.5	Tests Electrochimiques	52
3.5.1	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	52
3.6	Conclusion	58

4 Résultats et interprétations	59
4.1 Introduction	59
4.2 Poudre Li_3PO_4 synthétisée	59
4.2.1 Observations visuelles	59
4.2.2 Analyse par Granulométrie par diffusion Laser	60
4.2.3 Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR	61
4.2.4 Analyse par DRX	62
4.3 Caractérisation des Pastilles de LPO et LPO :N	63
4.3.1 Introduction	63
4.3.2 Analyse Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	64
4.3.3 Analyse par XPS	67
4.3.4 Analyse par DRX	69
4.3.5 Micrographies MEB	72
4.3.6 Analyse EDS	73
Conclusion générale et perspectives	75
Bibliographie	77

Liste des tableaux

4.1	Tableau des échantillons de recuit	63
4.2	Tableau des données EIS	66
4.3	Tableau des tailles cristallines et des positions de pic	71
4.4	Analyse EDS des échantillons	73

Table des figures

1.1	Batterie Li-ion [1]	16
1.2	microbatterie [2]	16
1.3	schéma représentatif des mécanismes de transport dans les électrolytes solides inorganiques. a. Électrolyte solide inorganique cristallin illustrant les défauts de Schottky et le mécanisme de transport ionique par saut de vacance, ainsi que les défauts de Frenkel avec le mécanisme de saut ionique interstitiel et de délogement interstitiel. b. Transport ionique par déformation des électrolytes solides inorganiques vitreux.[3]	19
1.4	Schéma représentatif des trois voies possibles de transport des ions Li^+ dans les céramiques polycristallines : (A) Mécanismes possibles de transport des ions Li^+ aux joints de grains (GB) et dans les grains d'un matériau électrolyte solide, (B) conduction granulaire, et (C) conduction aux joints de grains dans les matériaux polycristallins.[4]	20
1.5	schéma représentatif des mécanismes de transport possibles des ions Li^+ dans les électrolytes polymères solides : a. Dans les polymères coordinants, la conduction des ions Li^+ se produit via des sauts d'ions intra- et interchaînes, ainsi que par le mouvement segmentaire. b. Le transport des ions Li^+ dans la phase amorphe des électrolytes polymères solides non-coordinants se fait par dissolution dans des sels de Li avec des groupes anioniques donneurs d'électrons interactifs. [3]	21
1.6	schéma représentatif des Voies possibles de transport des ions lithium dans un électrolyte composite solide [5]	22
1.7	Énergie potentielle associée à la diffusion des ions selon leur position dans les électrolytes solides et les électrolytes liquides	25
2.1	Diagrammes pour la maille unitaire de Le Li_3PO_4 dans la structure $Pmn2_1$ [6].	30
2.2	Diagramme de phase montrant les compositions pertinentes liées au LiPON dans l'espace $Li_xPO_yN_z$. Alors que les verres phosphatés oxynitrés en vrac sont normalement obtenus à partir de fusions de $LiPO_3$, les films minces amorphes de LiPON sont généralement fabriqués par pulvérisation radiofréquence magnétron de cibles de Li_3PO_4 . En partant de la stoechiométrie du Li_3PO_4 , des substitutions d'azote peuvent se produire le long et entre trois binaires indiqués par les lignes en pointillé, c'est-à-dire Li_3PO_4 - Li_7PN_4 , Li_3PO_4 - $LiPN_2$ et Li_3PO_4 - PNO . [7].	33
2.3	Représentation schématique des configurations possibles de l'azote (N) dans les structures de phosphate : azote apical N_a , azote doublement pontant N_d et azote triplement pontant N_t . Code couleur : N (bleu), P (gris), O (rouge). [7].	34

2.4	Exemple de structure amorphe de LiPON de composition $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.50}\text{N}_{0.31}$ obtenue à partir de simulations AIMD. Li (vert), P (gris), O (rouge), N (bleu); les tétraèdres $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ sont dessinés. Des exemples d'atomes de N dans les configurations N_a et N_d sont mis en évidence. [7].	35
3.1	L'acide phosphorique	38
3.2	L'hydroxyde de lithium	38
3.3	Le mélange de LiOH avec H_3PO_4	39
3.4	Précipitation de Li_3PO_4	39
3.5	Après l'utilisation de la centrifugeuse	39
3.6	La centrifugeuse	39
3.7	La poudre de Li_3PO_4 après le séchage	40
3.8	Schéma représentatif de la synthèse de Li_3PO_4	40
3.9	Poudre Traité	41
3.10	Creusets en ceramique utilisés pour les recuits	42
3.11	Four à recuit utilisé par CRTSE	42
3.12	Principe du pressage uniaxial [8]	43
3.13	La presse Specac utilisée au CRTSE	44
3.14	Moule utilisé pour le compactage	44
3.15	Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser [9].	45
3.16	Granulométrie par diffusion Laser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments utilisé à l'USTHB	46
3.17	L'appareil Thermo-Nicolet-Nexus pour l'étude du FTIR utilisé à CRTSE	46
3.18	DRX Malvern Panalytical Empyrean utilisé au Plateau Technique d'Analyses Physico-Chimiques de l'USTHB	48
3.19	XPS Escalab Xi+ utilisé au CRTSE.	50
3.20	Schéma du microscope électronique à balayage[10]	51
3.21	Le MEB EOL JSM-7610FPlus utilisé au CRTSE	52
3.22	Relation entre un signal alternatif de courant ou de potentiel à une fréquence ω	54
3.23	Relation entre le potentiel et le courant à travers une résistance	55
3.24	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique autolab utilisée par CRTSE	56
3.25	le logiciel EC-Lab	56
3.26	Cellule Electrochimique	57

3.27	Micromètre numérique Mitutoyo (modèle 293-240) utilisé par CRTSE	57
3.28	Le logiciel Zsim de simulation électrochimique.	58
4.1	La poudre Li_3PO_4 synthétisée	59
4.2	La poudre LPO	60
4.3	La poudre LPO :N	60
4.4	Distribution Granulométrique par Diffusion Laser des Particules Li_3PO_4	61
4.5	Spectre FT-IR de Li_3PO_4 à température ambiante.	62
4.6	diffractogramme de rayons X (XRD) de Li_3PO_4	62
4.7	Graphes EIS de pastilles LPO :N	64
4.8	Graphes EIS de pastilles LPO	65
4.9	Spectres XPS	67
4.10	Analyse DRX des échantillons de Li_3PO_4	69
4.11	Micrographies MEB	72
4.12	Analyse EDS des échantillons sous MEB	73

Liste des acronymes

- **ICE** : inorganic ceramic electrolyte
- **SCE** : Solid composite electrolyte
- **SPE** : solid polymer electrolyte
- **LISICON** : Lithium super ionic conductor
- **NASICON** : sodium (Na) super ionic conductor
- **GB** : Granular conduction
- **SSB** : Solid state battery
- **XPS** : Spectrométrie photoélectronique X
- **EDS** : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- **MEB** : Microscopie électronique à balayage
- **FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- **DRX** : la diffraction des rayons X
- **EIS** : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Introduction générale

“Les électrolytes solides offrent une opportunité unique d’améliorer la sécurité et la performance des batteries lithium-ion, en répondant aux défis posés par les électrolytes liquides traditionnels.”

J. B. Goodenough, Perspectives on Solid-State Batteries - 2017

L’essor des technologies de stockage d’énergie est crucial pour soutenir la transition mondiale vers des sources d’énergie renouvelables et durables. Parmi ces technologies, les batteries lithium-ion se démarquent par leur haute densité d’énergie, leur longue durée de vie et leur efficacité énergétique, ce qui les rend indispensables dans des applications variées telles que les véhicules électriques, les dispositifs portables et les systèmes de stockage d’énergie à grande échelle. Toutefois, pour répondre aux exigences toujours croissantes de ces applications, il est nécessaire d’améliorer continuellement les performances des batteries lithium-ion, notamment en matière de sécurité, de capacité énergétique et de durabilité.

Un élément clé pour atteindre ces améliorations est l’optimisation des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion. Les électrolytes traditionnels à base de liquides présentent des limitations, notamment en termes de stabilité thermique et de sécurité, en raison de leur inflammabilité et de la formation de dendrites de lithium pouvant causer des courts-circuits. Les électrolytes solides, en revanche, offrent des avantages significatifs en matière de sécurité et de stabilité électrochimique, éliminant les risques de fuites et réduisant la formation de dendrites.

Ce mémoire se concentre sur l’étude des électrolytes solides, en particulier le phosphate de lithium (Li_3PO_4) et le Li_3PO_4 dopé à l’azote (LPO :N). Le Li_3PO_4 est un matériau prometteur en raison de sa stabilité chimique et de sa conductivité ionique, qui peuvent être encore améliorées par le dopage à l’azote. Le dopage à l’azote introduit des modifications structurales qui augmentent la concentration des porteurs de charge mobile et améliorent la dissociation des ions lithium, conduisant à une meilleure conductivité ionique et à une stabilité électrochimique accrue.

Ce mémoire est structuré en plusieurs chapitres. Le premier chapitre présente une revue détaillée des électrolytes solides, expliquant leur importance, leur fonctionnement, et les différents types existants. Le deuxième chapitre se concentre sur le LPO et le LPO :N , détaillant leurs méthodes de synthèse, leurs structures cristallines et leurs caractéristiques électrochimiques. Le troisième chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des échantillons, incluant la spectroscopie d’impédance électrochimique (EIS), qui est essentielle pour évaluer les performances des électrolytes solides. Enfin, les résultats expérimentaux sont analysés et discutés, mettant en évidence les améliorations apportées par le dopage à l’azote.

Les travaux présentés dans ce mémoire visent à contribuer à l’amélioration des électrolytes solides pour les batteries lithium-ion, en fournissant des insights précieux sur la synthèse, la caractérisation et l’optimisation de ces matériaux. En surmontant les défis techniques et en explorant de nouvelles voies pour améliorer les performances des électrolytes solides, cette étude

ouvre la voie à des batteries lithium-ion plus sûres, plus efficaces et plus durables, répondant ainsi aux besoins croissants des applications modernes de stockage d'énergie.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par les principales conclusions et quelques perspectives.

Chapitre 1

Électrolytes Solides

1.1 Introduction

Les électrolytes solides jouent un rôle essentiel dans le développement des batteries au lithium-ion, connues pour leur haute densité d'énergie et leur efficacité. Ce chapitre examine les principes de base des batteries Li-ion, la transition vers les électrolytes solides, et les différents types d'électrolytes solides disponibles. En explorant les mécanismes de conduction ionique et les facteurs influençant la conductivité ionique, ce chapitre établit les fondations nécessaires pour comprendre l'importance et les défis associés à l'utilisation des électrolytes solides dans les systèmes de stockage d'énergie.

1.2 Batterie Li-ion

Une batterie est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique. La réaction chimique se produit entre l'anode et la cathode via l'électrolyte, et l'énergie électrique est stockée lors de la charge, puis libérée lors de la décharge. Une batterie au lithium-ion est une batterie rechargeable où les ions lithium se déplacent entre les électrodes lors de la décharge. Elles sont prisées pour leur haute densité d'énergie, surpassant de nombreux autres types de batteries. Cette technologie est largement adoptée dans diverses industries, remplaçant souvent les batteries plus anciennes. Le lithium est idéal pour les cellules électrochimiques en raison de sa légèreté et de sa haute électropositivité, faisant de lui un choix privilégié parmi les métaux.[1]

1.2.1 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'une batterie Li-ion repose sur des réactions d'oxydo-réduction aux deux électrodes, causées par la différence de potentiel entre elles. L'électrode positive est constituée d'un matériau qui permet l'insertion du lithium dans sa structure à des potentiels généralement supérieurs à 3 V par rapport à Li/Li^+ . L'électrode négative, en revanche, possède un potentiel électrochimique proche de zéro. Le lithium métal, ayant le potentiel le plus bas, est utilisé comme référence à 0 V. La tension de la cellule électrochimique est déterminée par la différence de potentiel entre les matériaux des électrodes positive et négative. Les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent entraînent le transfert d'électrons d'une électrode à l'autre via un circuit externe, tandis que les ions lithium se déplacent à travers l'électrolyte. Ainsi, lors de la décharge de la batterie, les électrons circulent de l'électrode négative vers l'électrode positive.[2]

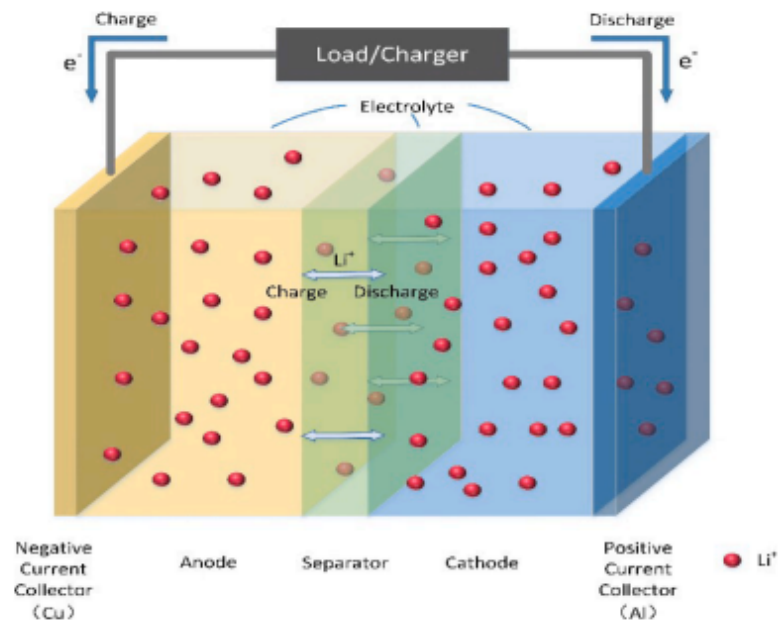


FIGURE 1.1 – Batterie Li-ion [1]

1.2.2 Microbatterie

Une microbatterie est un système électrochimique constitué par l'empilement de différentes couches minces déposées via PVD ou CVD. Ces couches sont déposées successivement sur un substrat en silicium, qui est d'abord recouvert d'une couche isolante de SiO_2 , puis d'une couche barrière sur laquelle repose le collecteur de courant. Les couches actives du système électrochimique sont ensuite déposées de manière séquentielle : d'abord l'électrode positive, puis l'électrolyte solide, et enfin l'électrode négative. Pour protéger ce système électrochimique de l'air et de l'humidité, il est enveloppé d'une couche isolante électronique et d'une couche d'encapsulation métallique.[2]

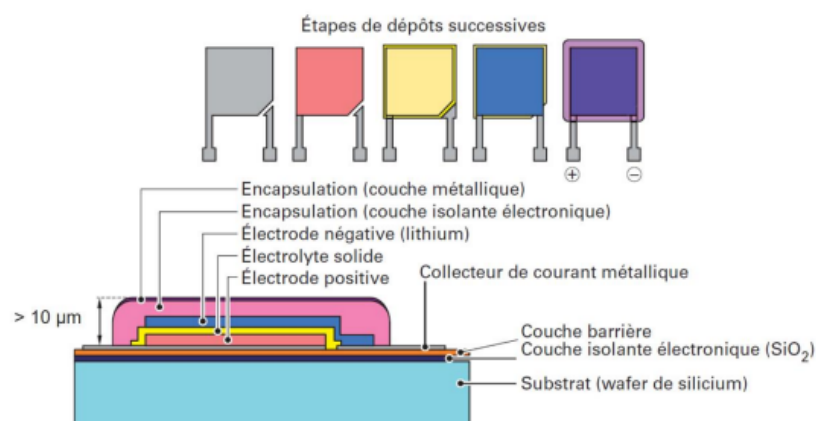


FIGURE 1.2 – microbatterie [2]

1.3 Électrolytes Solides

1.3.1 Définition

Un électrolyte est une substance qui permet la conduction électrique à travers le mouvement des ions. Alors que la plupart sont des liquides ou des sels fondus, certains sont solides. Ces électrolytes solides permettent la conduction ionique sans la conduction électronique, répondant à des critères technologiques stricts tels qu'une conductivité ionique élevée, une conductivité électronique négligeable, une large plage de tension et une compatibilité chimique avec les électrodes. Par rapport aux électrolytes liquides, ils offrent des avantages tels qu'une absence de fuites, des performances optimales et une légèreté supérieure. [11] [12] [13]

1.3.2 La transition vers les Électrolytes Solides

Les batteries rechargeables au lithium ont vu le jour dans les années 1980 grâce à Exxon Company, mais ont rapidement rencontré des obstacles sécuritaires, notamment des risques d'inflammation causés par la formation de dendrites au niveau des anodes en lithium. Ces problèmes ont été attribués à une déposition non homogène du lithium pendant les cycles de charge et de décharge, Ces dendrites en grandissant peuvent conduire à des courts-circuits locaux. On observe alors des montées en températures très localisées pouvant mener des emballements thermiques et, en raison de la très grande inflammabilité des solvants organiques, à des incendies. Ce phénomène est d'ailleurs la cause des défaillances des Boeing 787 Dreamliner [14] ou des inflammations et explosions de batteries des smartphones Samsung Galaxy Note 7 [15].

Bien que ces défis persistent dans les batteries actuelles, des progrès significatifs ont été réalisés pour les atténuer. Sony a franchi une étape majeure en 1991 en introduisant la première batterie lithium-ion commerciale, offrant une fiabilité accrue [16]. Au cours des dix dernières années, l'intérêt pour les électrolytes solides a augmenté, en grande partie en raison de la demande croissante de sécurité dans les véhicules électriques. Pionniers dans ce domaine, des constructeurs automobiles comme Toyota avec la Prius en 1997 [17], Tesla en 2003 [18] , et Renault avec la Zoé en 2012 [19], ont stimulé cette transition vers des véhicules électriques.

Actuellement, avec des réglementations environnementales de plus en plus strictes, les fabricants se tournent vers des véhicules électriques ou hybrides, renforçant ainsi la nécessité de batteries tout solide pour répondre aux normes de réduction des émissions de gaz à effet de serre, telles que celles annoncées par la Commission européenne en juillet 2021, avançant la date limite à 2035 pour les véhicules zéro émission.

1.3.3 Les types des électrolytes solides

Les électrolytes solides peuvent être classés en trois catégories principales selon leur composition : les électrolytes céramiques inorganiques (ICEs), les électrolytes polymères solides (SPEs) et les électrolytes composites solides (SCEs). [3]

- les électrolytes céramiques inorganiques

Les électrolytes inorganiques solides, tels que les oxydes (comme le Garnet et le LISICON), les sulfures (comme les argyrodites et le thio-LISICON) et les halogénures (comme l'anti-

Perovskite), sont des conducteurs ioniques rapides. Cela est dû à la présence de tunnels formés par des défauts dans le réseau cristallin ou par des structures de réseau vitré, à travers lesquels seuls les ions lithium (Li^+) se déplacent, résultant en un nombre de transfert de cations proche de 1. Le nombre de transfert, qui se situe entre 0 et 1, indique la fraction du courant total transportée par un ion. [3]

En général, les électrolytes de type oxyde présentent une haute stabilité thermique, une grande résistance mécanique et une large stabilité électrochimique, mais souffrent d'un manque de flexibilité, d'une haute résistance interfaciale et de coûts élevés pour une production à grande échelle. Les valeurs de conductivité ionique pour les ICEs de type oxyde se situent entre 10^{-5} et $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ à température ambiante. Dans des recherches récentes, différents types d'électrolytes à base d'oxyde ont été rapportés : Un électrolyte de type pérovskite $Li_{0.34}La_{0.55}MnO_3$ (LLTMO, TM = métal de transition) avec une conductivité ionique de $8,53 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$, un matériau de type NASICON, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP), avec une conductivité ionique de $4,29 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$, un système ternaire $Li_4GeO_4 - Li_3VO_4 - Li_5GaO_4$ LISICON avec une conductivité ionique de $1,5 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ de plus Un traitement thermique a été effectué sur l'électrolyte de grenat $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ (LLZO) pour obtenir une conductivité ionique de $5,1 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$. [3]

Les électrolytes de type sulfure présentent une conductivité ionique élevée et une grande résistance mécanique, mais une flexibilité limitée. Toutefois, ces électrolytes ont une fenêtre de tension électrochimique restreinte, une compatibilité réduite avec les matériaux de cathode et une faible stabilité en présence d'humidité et d'oxygène, ce qui entraîne la formation de gaz hautement toxique, H_2S . Bien que les électrolytes sulfures possèdent des conductivités ioniques supérieures à celles des ICEs de type oxyde, leur électronégativité plus faible et leur plus grand rayon ionique confèrent une polarizabilité accrue et une liaison Li-S plus faible que la liaison Li-O, facilitant ainsi le mouvement des ions lithium. À température ambiante, les valeurs de conductivité ionique varient entre 10^{-7} et $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$. [3] Ce type d'électrolyte solide peut être classé en trois catégories selon leurs caractéristiques structurales : verre, vitrocéramique et cristallin. Les sulfures vitreux typiques sont les systèmes binaires $(100-x) Li_2S \sim xP_2S_5$ (LPS), où Li_2S et P_2S_5 agissent respectivement comme modificateurs et formateurs de réseau. Les LPS présentent une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$. En raison de l'absence de résistance aux joints de grain, les conductivités ioniques des sulfures vitreux sont généralement une ou deux ordres de grandeur plus élevées que celles de leurs homologues cristallins. L'ajout de sels d'halogénure de lithium (LiX, X = F, Cl, Br, I) ou de sels ortho-oxydes de lithium (par exemple, Li_4SiO_4 ou Li_3PO_4) peut augmenter la concentration d'ions lithium dans les électrolytes vitreux, ce qui améliore la conductivité ionique à environ $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ à température ambiante. [4]

Les ICEs de type halogénure (Li_3MX_6 avec M^{3+} , X = Cl, Br, I) sont stables avec les anodes en métal lithium et présentent une bonne résistance mécanique et flexibilité, avec une conductivité ionique variant entre 10^{-5} et $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ et des tensions d'oxydation supérieures à 4 V. Cependant, les halogénures réagissent avec l'humidité pour former du HCl, HI ou HBr et des hydrates du composant ICE, ce qui diminue la conductivité ionique, avec des valeurs observées allant de 10^{-8} à $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ à température ambiante. Récemment, un électrolyte de type anti-pérovskite ($Li_2OHCl_{0.9}Br_{0.1}$) a été développé, présentant une conductivité ionique de $2,52 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$. De plus, un électrolyte inorganique de type halogénure ($Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$) a été conçu, affichant une conductivité ionique de $3,02 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$. Les nouvelles méthodes de synthèse des électrolytes solides inorganiques halogénures montrent des valeurs prometteuses de conduction des ions lithium. Par exemple, un halogénure LYBC ($Li_3YBr_3Cl_3$) a atteint une conductivité ionique de $7,2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ par pressage à chaud des pastilles sous haute pression (294 MPa) et à haute température (170 °C). [3]

La structure des électrolytes inorganiques cristallins (ICEs) se divise en deux types : cristallins et vitreux. Le transport des ions Li^+ dans ces électrolytes se fait via deux mécanismes, illustrés dans la figure 1.3 :

1. **Mécanisme de vacance** : Les ions Li^+ se déplacent en sautant de lacune en lacune, des espaces créés par des défauts de Schottky, où un cation et un anion de tailles similaires quittent leurs sites, maintenant la neutralité électrique.
2. **Mécanisme interstitiel** : Les ions Li^+ se déplacent par des défauts de Frenkel, où un cation quitte son site cristallin pour occuper une position interstitielle dans le même cristal, tout en conservant la neutralité électrique.[3]

Comparée aux ICEs cristallines, la structure des ICEs vitreuses est plus désordonnée, entraînant des interactions entre les défauts ponctuels. Les ICEs vitreuses peuvent se former en ajoutant des oxydes ou sulfures de métaux alcalins (comme Li_2O et Li_2S) à un réseau inorganique. Ces modificateurs brisent le réseau, créant des sites ouverts qui permettent la conduction des ions Li^+ . Les ions Li^+ peuvent ensuite se déplacer à travers les espaces libres, modifiant la structure locale sans qu'elle revienne nécessairement à son état initial, comme illustré dans la figure 1.3 [3]

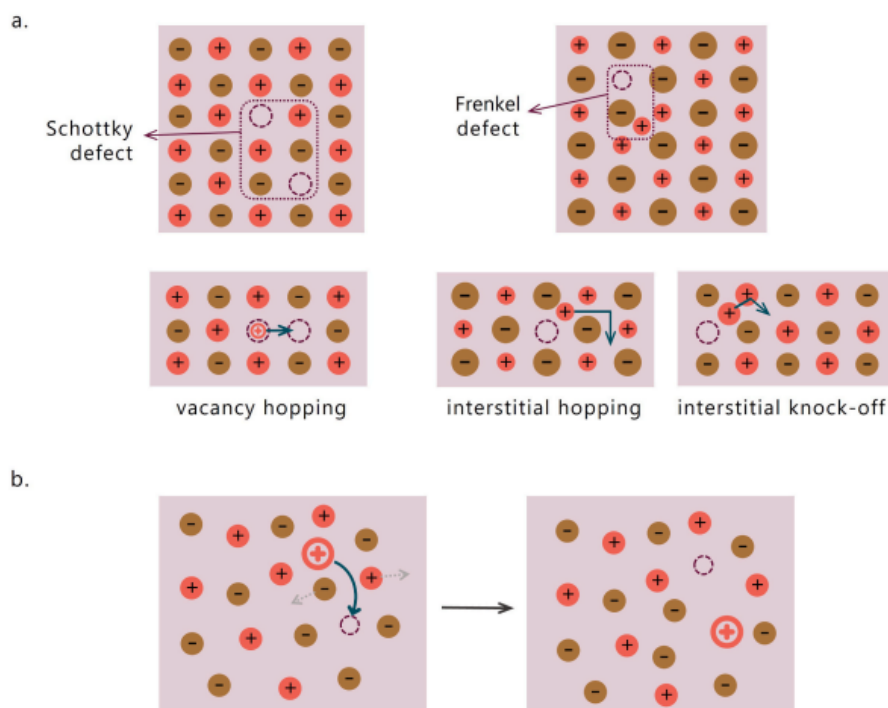


FIGURE 1.3 – schéma représentatif des mécanismes de transport dans les électrolytes solides inorganiques. a. Électrolyte solide inorganique cristallin illustrant les défauts de Schottky et le mécanisme de transport ionique par saut de vacance, ainsi que les défauts de Frenkel avec le mécanisme de saut ionique interstitiel et de délogement interstitiel. b. Transport ionique par déformation des électrolytes solides inorganiques vitreux.[3]

Dans les ICEs , la résistance des joints de grains est beaucoup plus élevée que celle des grains eux-mêmes. La structure et la composition des joints de grains diffèrent significativement de celles des cristaux massifs, ce qui complique leur compréhension.comme illustré dans la figure 1.4 Il existe trois voies possibles pour le transport des ions Li^+ : à l'intérieur des grains, entre les grains, et à travers les joints de grains. Si les joints de grains sont plus résistifs que la structure en vrac, le transport se fera principalement à travers les joints (chemin granulaire).

Si la conduction est comparable, le transport longera les joints (chemin GB). Les joints de grains, souvent modifiés structurellement et chimiquement, augmentent l'énergie d'activation du transport ionique et réduisent la conductivité, en raison de la déplétion des ions Li^+ dans la couche de charge d'espace causée par les charges positives des joints.[4]

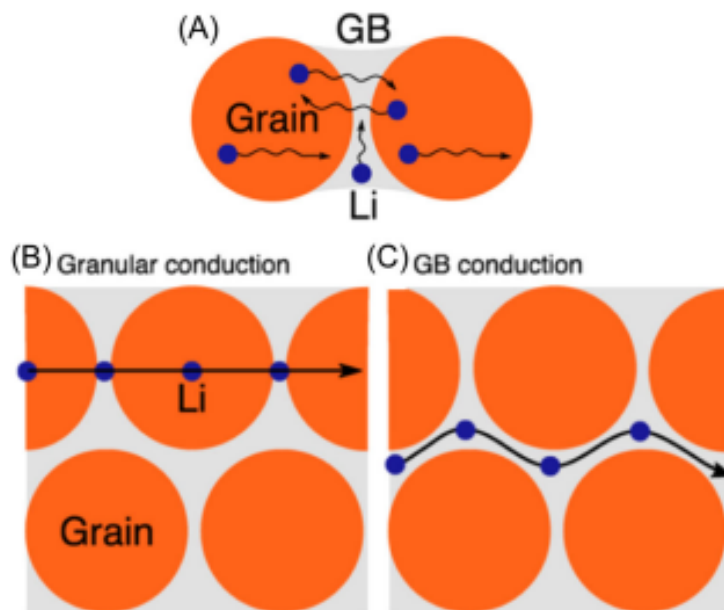


FIGURE 1.4 – Schéma représentatif des trois voies possibles de transport des ions Li^+ dans les céramiques polycristallines : (A) Mécanismes possibles de transport des ions Li^+ aux joints de grains (GB) et dans les grains d'un matériau électrolyte solide, (B) conduction granulaire, et (C) conduction aux joints de grains dans les matériaux polycristallins.[4]

- les électrolytes polymères solides

Les électrolytes polymères présentent des avantages par rapport aux céramiques, notamment une meilleure processabilité et flexibilité, tout en conservant les atouts des électrolytes solides, tels que la stabilité dimensionnelle, la sécurité et la capacité à empêcher la formation de dendrites de lithium.[20]

Les SPEs sont composés de sels de lithium (Li) ou de sodium (Na) dispersés dans une matrice polymère, généralement en polyéthylène oxyde (PEO). Au cours des quatre dernières décennies, les SPEs se sont imposés comme des candidats prometteurs pour les batteries à l'état solide (SSB) en raison de leur flexibilité et de leur facilité de fabrication. Cependant, les SPEs présentent de faibles conductivités ioniques, de l'ordre de 10^{-9} à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, ainsi qu'une résistance interfaciale élevée, ce qui empêche leur utilisation pratique dans les batteries. [21]

Le PEO (polyéthylène oxyde) est la base polymère la plus étudiée pour les électrolytes polymères solides (SPEs) avec une conductivité ionique variant entre 10^{-8} et $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ [3] [4]. Outre le PEO, d'autres polymères contenant de l'oxyde d'éthylène ont été explorés comme électrolytes, tels que le poly(oxyde d'éthylène) méthyl éther méthacrylate (PEOMA), les polycarbonates aliphatiques comme le polycarbonate d'éthylène (PEC), les polysiloxanes, le polypropylène oxyde (PPO), etc. La conductivité ionique de ces électrolytes polymères solides est généralement comparable, voire supérieure, à celle du PEO. En se basant sur la microstructure, la matrice polymère pour les électrolytes polymères peut être simplement divisée en deux catégories : les homopolymères et les copolymères. Le PEO est un exemple spécifique d'homopolymère.

Outre la haute conductivité ionique, la stabilité électrochimique et la résistance mécanique des électrolytes polymères solides sont également des propriétés importantes pour les applications pratiques. Les copolymères sont formés par deux types de monomères différents ou plus, ce qui permet d'incorporer plusieurs fonctionnalités dans un seul polymère, tels que les polymères réticulés, les copolymères séquencés (block copolymers) et les polymères séquencés réticulés.

Le mouvement segmentaire est le mécanisme de transport des ions Li^+ le plus courant dans les électrolytes polymères développés jusqu'à présent. Le mécanisme de Grotthuss (saut d'ions) est rarement observé dans les électrolytes polymères solides actuellement disponibles. À l'avenir, le mécanisme du véhicule (diffusion de masse) devra être exploré dans les électrolytes polymères solides. [4]

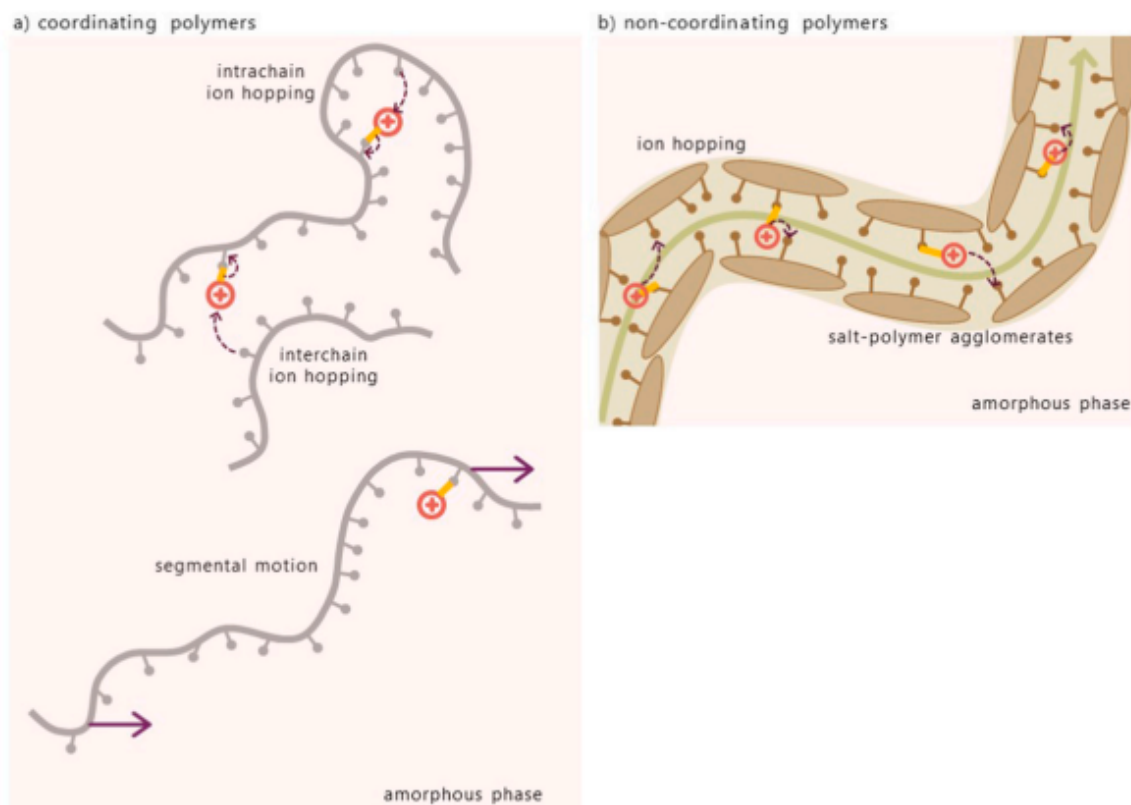


FIGURE 1.5 – schéma représentatif des mécanismes de transport possibles des ions Li^+ dans les électrolytes polymères solides : a. Dans les polymères coordinaing, la conduction des ions Li^+ se produit via des sauts d'ions intra- et interchaînes, ainsi que par le mouvement segmentaire. b. Le transport des ions Li^+ dans la phase amorphe des électrolytes polymères solides non-coordinants se fait par dissolution dans des sels de Li avec des groupes anioniques donneurs d'électrons interactifs. [3]

- les électrolytes composites solides

Les électrolytes solides inorganiques et polymères présentent tous deux des inconvénients importants limitant leur application pratique. La combinaison de différents électrolytes dans un composite peut surmonter certaines des limitations d'un électrolyte unique. Les électrolytes composites combinent les caractéristiques des électrolytes inorganiques et polymères. Dans les électrolytes composites solides (SCEs), le matériau polymère est utilisé pour améliorer la compatibilité interfaciale entre l'électrolyte et les électrodes, tandis que des charges inorganiques sont employées pour améliorer la conductivité ionique, le nombre de transfert des ions lithium, la résistance mécanique, la fenêtre de stabilité électrochimique et la stabilité thermique.[3]

Les SCEs sont formés d'un hôte polymère, d'un sel de Li dissous et de charges inorganiques. Les charges inorganiques peuvent interagir avec les ions Li^+ et les matériaux polymères pour réduire la cristallisation du polymère et améliorer la mobilité des segments de chaîne, augmentant ainsi la conductivité des ions Li^+ . Ces charges inorganiques peuvent être divisées en deux catégories : inactives (non conductrices pour les ions Li^+) et actives (conductrices pour les ions Li^+). [3]

Les charges inactives ne contiennent pas d'ions Li^+ et ne fournissent pas de voie directe pour les ions Li^+ dans leur structure, mais facilitent le transport ces ions en amorphisant le polymère et en augmentant la dissociation du sel de Li. De plus, elles permettent d'obtenir une fenêtre de stabilité électrochimique plus large et une résistance mécanique accrue. Des exemples de charges inactives sont les oxydes (par exemple Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et SiO_2), les minéraux (par exemple la halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), la bentonite ($Al_2H_2O_{12}Si_4$)) et les matériaux carbonés.[3]

Les charges actives sont des conducteurs rapides d'ions Li^+ qui peuvent être utilisés indépendamment comme électrolytes céramiques solides, avec une conductivité ionique élevée et un nombre de transfert élevé des ions Li^+ . Elles peuvent améliorer la conductivité ionique en tant que transporteur ionique, facilitant ainsi le transport des ions. L'espace de volume libre à l'interface entre la charge active et la chaîne polymère fournit un chemin supplémentaire pour le transport des ions Li^+ et réduit la cristallinité de la matrice polymère. Des exemples de charges actives sont : les types LISICON , NASICON, pérovskite, grenat, sulfure ou autres céramiques (tel que Li_3N et LiPON).[3]

Comme illustré dans la figure 1.6, trois voies de transport pour les ions lithium sont possibles dans un électrolyte composite typique : (i) la phase polymère avec une faible cristallisation, (ii) les régions interfaciales entre les charges inorganiques et la matrice polymère, et (iii) les charges conductrices ioniques. [5]

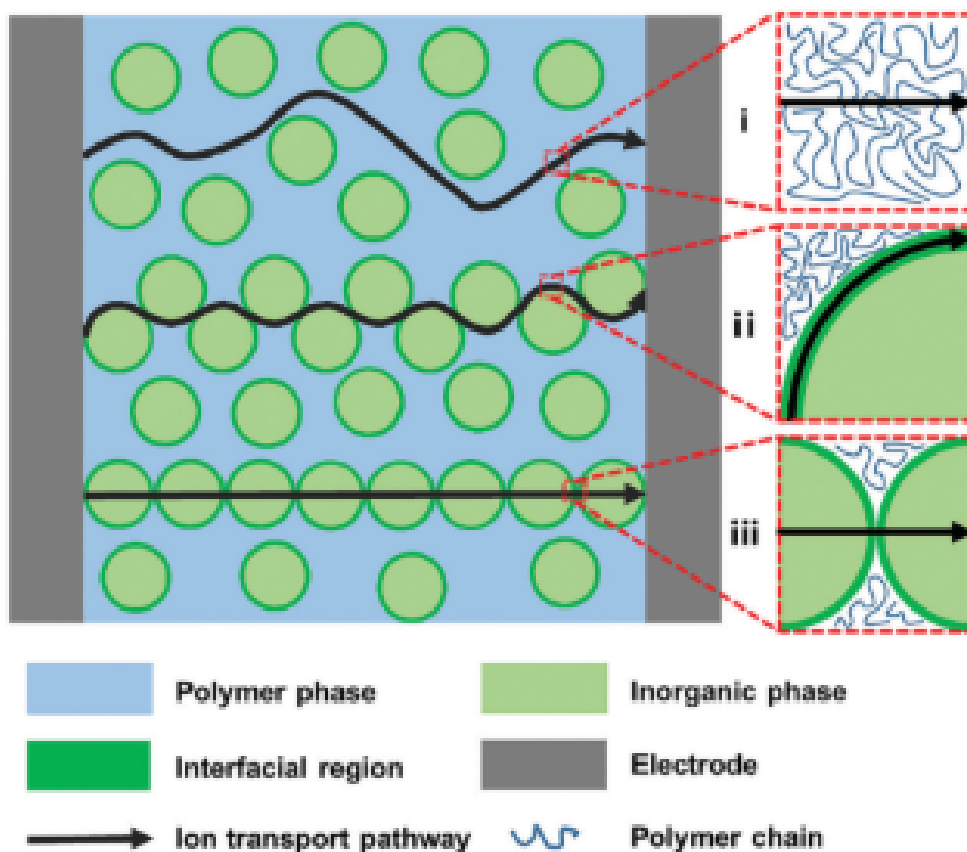


FIGURE 1.6 – schéma représentatif des Voies possibles de transport des ions lithium dans un électrolyte composite solide [5]

1.4 Définition et Importance de la Conductivité Ionique

1.4.1 Définition

La conductivité ionique, définie par Kumar et Yashonath, est la facilité avec laquelle un matériau permet le déplacement d'un ion d'un point à un autre en son sein, exprimée en S/cm ou $\omega^{-1} \text{ X cm}^{-1}$. Actuellement, la conductivité des électrolytes liquides dans les batteries lithium-ion commerciales atteint des valeurs de l'ordre de 10^{-1} S/cm à 10^{-3} S/cm à température ambiante. Pour que les électrolytes solides puissent remplacer efficacement les électrolytes liquides et être exploités industriellement, ils doivent atteindre des valeurs de conductivité similaires ou légèrement inférieures, entre 10^{-2} S/cm et 10^{-3} S/cm.[22]

D'une autre façon elle est une mesure de la capacité d'une solution ou d'un matériau solide à conduire des ions sous l'influence d'un champ électrique.Elle est essentielle dans de nombreux dispositifs électrochimiques tels que les batteries et les supercondensateurs. [23] [24] [25]

1.4.2 Importance

- Batteries et Supercapacitors

La conductivité ionique joue un rôle crucial dans les performances des batteries, notamment les batteries lithium-ion. Les électrolytes avec une haute conductivité ionique facilitent la mobilité rapide des ions lithium, ce qui améliore les taux de charge et de décharge. Cela permet d'augmenter l'efficacité énergétique et la durée de vie des batteries. Des avancées récentes dans les électrolytes ont permis de développer des matériaux qui augmentent cette conductivité, contribuant ainsi à des dispositifs de stockage d'énergie plus performants. [23] [24]

- Matériaux de Piles à Combustible

Dans les piles à combustible, la conductivité ionique élevée est essentielle pour le transport efficace des ions à travers l'électrolyte, ce qui est fondamental pour la génération d'énergie. Les recherches sur les électrolytes solides ont permis de réaliser des progrès significatifs dans ce domaine, rendant les piles à combustible plus viables pour une utilisation à grande échelle. [23] [24]

- Industrie de l'Eau et des Solutions Électrolytiques

La conductivité ionique est utilisée pour surveiller et contrôler la qualité de l'eau dans les systèmes de traitement et de purification. Les capteurs de conductivité mesurent la concentration ionique, aidant à garantir que l'eau est propre et conforme aux normes de sécurité. Cette application est cruciale dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et environnementales. [24] [23]

- Capteurs et Instrumentation

Les capteurs de conductivité ionique sont largement utilisés pour évaluer la pureté de l'eau et d'autres solutions. Ces dispositifs sont essentiels dans les laboratoires chimiques pour diverses analyses et dans l'industrie pour le contrôle de processus. Leur précision et fiabilité dépendent fortement de la conductivité ionique des solutions mesurées. [23] [24]

1.5 Facteurs Affectant la Conductivité Ionique

1.5.1 Structure Cristalline

La structure cristalline d'un matériau influence fortement sa conductivité ionique. Les matériaux avec des réseaux cristallins bien organisés et des canaux spécifiques permettent une mobilité ionique plus facile. Par exemple, dans les matériaux céramiques utilisés pour les électrolytes solides, des structures telles que les perovskites et les grenats offrent des chemins bien définis pour le passage des ions. Les défauts dans le réseau cristallin, comme les lacunes d'oxygène ou les interstices supplémentaires, peuvent également augmenter la mobilité ionique en fournissant des sites favorables pour le mouvement des ions. [23] [24]

1.5.2 Température

La conductivité ionique augmente généralement avec la température. En augmentant la température, les ions gagnent plus d'énergie cinétique, ce qui améliore leur mobilité. Cela est particulièrement vrai pour les électrolytes solides, où la conductivité peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur avec une hausse de température. Cependant, à des températures très élevées, des phénomènes tels que la décomposition des matériaux ou l'augmentation de la résistance ohmique peuvent réduire la conductivité ionique globale. [23] [24]

1.5.3 Dopage et Substituants

Le dopage implique l'introduction de petites quantités d'autres éléments dans le matériau de base pour améliorer sa conductivité ionique. Par exemple, dans les électrolytes céramiques, le dopage avec des éléments comme l'yttrium ou le scandium peut augmenter la concentration de porteurs de charge mobile (comme les ions oxygène) en créant des défauts contrôlés dans la structure cristalline. De même, dans les électrolytes polymères, l'incorporation de groupes fonctionnels spécifiques peut modifier les interactions ion-polymère et augmenter la mobilité ionique. [23] [24]

1.6 Comparaison de la Conductivité Ionique entre Électrolytes Solides et Liquides

Dans un électrolyte liquide comme dans un électrolyte solide, la conductivité ionique (σ) dépend de la concentration en porteurs de charge mobiles (n_+), de la charge de l'espèce mobile (par exemple Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}), et de leur mobilité. Cette relation est décrite par une équation dérivée de la loi de Nernst-Einstein : [26]

$$\sigma = n_+ q \mu \quad (1.1)$$

Dans un électrolyte liquide, la mobilité des ions est liée à leur capacité à se dissocier et à se solvater. En revanche, dans un électrolyte solide, elle dépend de la capacité des ions à migrer à travers la structure en autant d'un site à un autre. Les mécanismes de transport ionique diffèrent

donc considérablement entre les électrolytes solides et liquides, ce qui entraîne une différence notable de conductivité ionique. La conductivité ionique des électrolytes liquides dépasse $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, tandis que celle des électrolytes solides se situe généralement entre 10^{-10} 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 [?] [27]

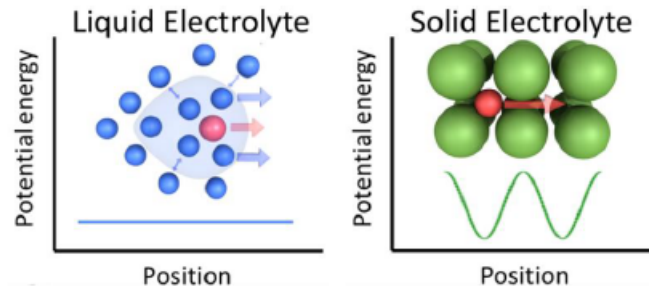


FIGURE 1.7 – Énergie potentielle associée à la diffusion des ions selon leur position dans les électrolytes solides et les électrolytes liquides

Le transport ionique dans un liquide aprotique se caractérise par le mouvement des ions, représenté par une sphère rouge, dans un solvant, illustré en bleu. Les ions sont dispersés dans le liquide, et un échange rapide entre les espèces solvatées et les molécules de solvant produisent un profil d'énergie potentielle uniforme. On peut améliorer la conductivité ionique des électrolytes liquides en présentant un sel avec une constante de dissociation plus élevée et un solvant avec une constante diélectrique élevée, cette dernière étant inversement proportionnelle à la force électrostatique. De plus, utiliser un solvant à faible viscosité peut également augmenter la mobilité ionique. [28] [?]

Dans le cas des électrolytes solides, l'ion mobile, toujours représenté par la sphère rouge, se déplace à travers des canaux de diffusion définis par la structure cristalline à longue distance. Ces canaux comportent deux sites séparés par une barrière d'énergie présentant deux minima locaux. Cette barrière d'énergie, appelée énergie de migration (E_m), influence directement la mobilité ionique et détermine le chemin de diffusion préféré. L'énergie de migration varie selon l'environnement local du site, notamment la coordination des ions et la force des liaisons. Une barrière d'énergie plus faible conduit généralement à une meilleure conductivité ionique. Dans un électrolyte solide, la conductivité ionique dépend également de la concentration en porteurs de charge et de la présence de défauts ponctuels (lacunes et interstices), le déplacement des ions étant facilité par ces défauts. Les défauts créent des sites de migration supplémentaires et réduisent l'énergie nécessaire pour que les ions se déplacent à travers la structure cristalline. Ainsi, en contrôlant et en optimisant ces défauts, il est possible d'améliorer considérablement la conductivité ionique des électrolytes solides. En somme, la compréhension et la maîtrise de ces facteurs sont essentielles pour le développement de matériaux électrolytiques avancés, capables de répondre aux exigences des technologies de stockage d'énergie.[?]

La conductivité ionique est un processus thermiquement activé et sa dépendance en température suit généralement un comportement de type Arrhenius, décrite par l'équation [29]

$$\sigma_T = \sigma_0 * \exp(-E_a / (k_B * T)) \quad (1.2)$$

Avec :

- σ_0 est le facteur pré-exponentiel,

- E_a est l'énergie d'activation,
- T est la température absolue,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- θ est l'angle de diffraction.

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.

1.7 Améliorations de la Conductivité Ionique

- Dopage et Substituants

La conductivité ionique des électrolytes solides dépend de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité. Pour l'amélioration, il est essentiel de réduire l'énergie nécessaire à la formation des défauts et/ou l'énergie de migration des ions, ce qui peut être atteint par des substitutions chimiques. Une concentration plus élevée en porteurs de charge augmente généralement la conductivité ionique. Par exemple, on peut effectuer des substitutions cationiques ou anioniques aliovalentes, en remplaçant un cation M^{5+} par M^{4+} , un cation M^{2+} par M^{3+} , ou un anion S^{2-} par Cl^- . Les substitutions isovalentes peuvent également favoriser la formation de défauts ponctuels si l'espèce substituée s'insère dans un site différent de celui de l'espèce d'origine. Cependant, une trop forte concentration en porteurs de charge peut limiter la mobilité.

Les substitutions anioniques réduisent l'énergie de migration et augmentent la conductivité ionique en modifiant les rayons ioniques et la polarisabilité. Par exemple, les matériaux à base de soufre, thiophosphate et iodure montrent une conductivité supérieure aux oxydes grâce à la formation du nuage électronique des ions sulfures pendant la migration des ions lithium ou sodium, ce qui diminue l'énergie de migration. [29]

L'introduction de dopants spécifiques peut créer des défauts dans la structure cristalline qui facilitent le mouvement des ions lithium. Par exemple, le dopage du Li_3PO_4 avec des éléments comme le N, B, Al, ou Ga peut augmenter la densité de porteurs de charge. [30]

- Optimisation de la Morphologie des Matériaux

La réduction de la taille des particules peut réduire les chemins de diffusion et augmenter les interfaces, ce qui améliore la conductivité ionique. Ainsi la création d'interfaces homogènes et bien connectées entre les grains peut faciliter le transport ionique. [31]

- Traitement de Surface

L'application de revêtements conducteurs sur les particules peut améliorer le contact entre les grains et réduire les résistances interfaciales ou bien la formation d'une interphase solide homogène et stable entre l'électrolyte solide et l'électrode peut réduire les barrières de transfert ionique. [32]

- Synthèse et Traitement des Matériaux

L'utilisation de techniques comme la co-précipitation, la sol-gel, et l'évaporation sous vide peut permettre un meilleur contrôle de la composition et de la structure des matériaux.

Les recuits spécifiques peuvent aider à cristalliser les matériaux dans des phases plus conductrices.

- Matériaux Composites

La combinaison de matériaux conducteurs ioniques avec des matrices polymères peut créer des électrolytes flexibles et conducteurs.

L'incorporation de matériaux conducteurs comme le graphène ou les nanotubes de carbone peut améliorer la conductivité globale des électrodes. [33]

1.8 Conclusion

En conclusion, les électrolytes solides offrent des avantages significatifs par rapport aux électrolytes liquides traditionnels, notamment en termes de sécurité et de performance. Cependant, plusieurs défis persistent, tels que l'optimisation de la conductivité ionique et la compatibilité avec les matériaux d'électrode. Les recherches continues dans ce domaine promettent d'améliorer les caractéristiques des électrolytes solides, rendant les batteries au lithium-ion plus efficaces et plus sûres pour une variété d'applications, y compris les véhicules électriques et les dispositifs portables.

Chapitre 2

Électrolytes Solides : LPO et LPO :N

2.1 Introduction

Le Li_3PO_4 (LPO) et le Li_3PO_4 dopé à l'azote (LPO :N) représentent des avancées prometteuses dans le domaine des électrolytes solides. Ce chapitre examine l'état de l'art des méthodes de synthèse, la structure cristalline, les caractéristiques électrochimiques et la conductivité ionique de ces matériaux. En mettant l'accent sur l'influence de la nitruration et les avantages potentiels des matériaux dopés à l'azote, ce chapitre offre une vue d'ensemble complète des développements récents et des perspectives futures pour ces électrolytes.

2.2 État de l'art

Le phosphate de lithium (Li_3PO_4) est un matériau prometteur pour les électrolytes solides dans les batteries lithium tout-solide . Avec l'augmentation de la demande pour des sources d'énergie plus sûres, plus durables et plus efficaces, les électrolytes solides attirent une attention croissante en tant qu'alternative aux électrolytes liquides traditionnels . Le Li_3PO_4 se distingue par plusieurs caractéristiques clés qui en font un candidat idéal pour cette application . Il est reconnu pour sa remarquable stabilité chimique . Contrairement aux électrolytes liquides, qui peuvent réagir avec les électrodes et entraîner des problèmes de sécurité tels que des fuites ou des incendies, le Li_3PO_4 reste stable même en contact avec le lithium métallique . Cette inertie chimique réduit le risque de réactions secondaires indésirables, ce qui est crucial pour garantir la longévité et la sécurité des batteries . En plus de sa stabilité chimique, le Li_3PO_4 présente une large fenêtre de stabilité électrochimique, allant de 0 à environ 5 V par rapport au Li/Li^+ . Cette caractéristique permet au Li_3PO_4 de fonctionner avec une variété de matériaux d'électrode, y compris les cathodes à haute tension, sans subir de décomposition électrochimique . Cette large plage de fonctionnement est essentielle pour maximiser la densité énergétique des batteries tout-solide . Les électrolytes solides, y compris le Li_3PO_4 , offrent des avantages significatifs en termes de sécurité par rapport aux électrolytes liquides . Étant solide, le Li_3PO_4 élimine les risques de fuite et réduit les risques d'incendie et d'explosion associés aux électrolytes liquides volatils . Cela en fait une option particulièrement attrayante pour les applications dans les véhicules électriques, les appareils électroniques portables et d'autres dispositifs où la sécurité est une priorité . Bien que la conductivité ionique du Li_3PO_4 pur soit inférieure à celle des électrolytes liquides, elle peut être considérablement améliorée par dopage avec divers éléments tels que l'azote (N), le bore (B) ou le fluor (F) . Ces dopants créent des sites vacants ou modifient la structure cristalline pour faciliter le mouvement des ions lithium, augmentant

ainsi la conductivité ionique du matériau .

Le Li_3PO_4 est compatible avec une variété de technologies de batteries, y compris les batteries à base de lithium métal et les batteries à haute tension . Sa capacité à former une interface stable avec le lithium métallique est particulièrement avantageuse pour les batteries lithium-métal tout-solide, qui sont recherchées pour leur densité énergétique supérieure . De plus, le Li_3PO_4 peut être utilisé en combinaison avec d'autres matériaux avancés pour créer des composites électrolytes solides, améliorant encore ses performances et sa fonctionnalité . La recherche continue sur le Li_3PO_4 se concentre sur plusieurs domaines pour améliorer ses performances en tant qu'électrolyte solide : l'ajout de divers dopants pour augmenter la conductivité ionique , la combinaison avec d'autres matériaux pour créer des électrolytes composites offrant une meilleure conductivité et une plus grande stabilité mécanique , et le développement de méthodes avancées telles que le dépôt de couches minces pour améliorer la qualité et les performances des électrolytes solides .

En résumé, le phosphate de lithium (Li_3PO_4) présente des caractéristiques exceptionnelles qui le rendent extrêmement prometteur pour une utilisation dans les électrolytes solides des batteries lithium tout-solide. Ses propriétés de stabilité chimique et électrochimique, combinées à des avancées dans les techniques de dopage et de fabrication, positionnent le Li_3PO_4 comme un matériau clé dans l'évolution des technologies de batteries sûres et performantes .

2.2.1 Méthodes de Synthèse

2.2.1.1 Méthode Céramique Classique

La synthèse du phosphate de lithium (Li_3PO_4) par réaction à l'état solide s'effectue en utilisant un rapport molaire de 3 :1 entre Li_2O et P_2O_5 . Les précurseurs de cette réaction, à savoir le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et le phosphate dihydrogéné d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$), sont mélangés et broyés dans un creuset en porcelaine. Le mélange est ensuite chauffé progressivement de 200 °C à 775 °C pendant environ 2,5 heures. Une fois fondu, le mélange est rapidement refroidi dans de l'azote liquide pour obtenir des morceaux granulaires de Li_3PO_4 . [34]

2.2.1.2 Méthode de Coprécipitation

Lors d'une réaction chimique en milieu humide, les précurseurs $LiOH$ et H_3PO_4 réagissent à 40 °C pour obtenir une précipitation de Li_3PO_4 . Après filtration et rinçage, le précipité est chauffé dans un four à une température de 110 °C pour évaporer l'eau (H_2O). Le produit final est une poudre granulaire blanche de Li_3PO_4 . [35]

La poudre de Li_3PO_4 produite par réaction humide et par réaction à l'état solide a un diamètre moyen compris entre 0,834 et 7,81 μm et entre 2,15 et 17,3 μm , respectivement. [35]

2.2.2 Structure Cristalline

Li_3PO_4 cristallise principalement dans deux phases : la phase orthorhombique γ - Li_3PO_4 (Pnma) et la phase orthorhombique β - Li_3PO_4 ($Pmn2_1$). La phase γ est plus courante et présente une meilleure stabilité thermique. [36] Il existe une autre phase α à haute température (1167°C). [37] Le Li_3PO_4 possède une structure cristalline orthorhombique (β - Li_3PO_4) qui influence directement ses propriétés de conduction ionique. Cette structure orthorhombique, composée de trois

axes perpendiculaires de différentes longueurs, permet la formation de chemins de conduction relativement larges et continus pour les ions lithium. Les ions se déplacent à travers des canaux spécifiques, créés par l'arrangement des ions phosphate et lithium dans la structure cristalline, ce qui favorise une mobilité accrue des ions lithium et, par conséquent, une meilleure conductivité ionique.

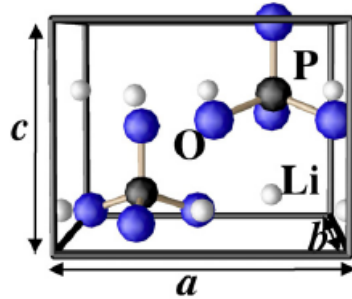


FIGURE 2.1 – Diagrammes pour la maille unitaire de Le Li_3PO_4 dans la structure $Pmn2_1$ [6].

En plus de la phase orthorhombique, le Li_3PO_4 existe sous une autre phase cristalline, la phase orthorhombique ($\gamma-Li_3PO_4$), généralement obtenue à des températures plus élevées. Cette phase présente une structure différente avec des propriétés de conduction ionique variables. La transition entre ces phases peut être induite par des modifications de la température ou par l'application de pressions élevées. Ces transitions de phase influencent les propriétés électrochimiques et mécaniques du matériau et sont donc des aspects importants à considérer lors de la conception de batteries.

La phase cristalline du Li_3PO_4 a un impact direct sur ses propriétés de conduction ionique. La phase orthorhombique offre des chemins de conduction bien définis, avantageux pour la mobilité des ions lithium. Cependant, des études montrent que le dopage et le contrôle précis des conditions de synthèse peuvent optimiser les propriétés de conduction dans les deux phases. Par exemple, le dopage avec des éléments comme le magnésium ou l'azote peut améliorer la conductivité ionique en introduisant des défauts contrôlés dans le réseau cristallin, facilitant ainsi le déplacement des ions lithium.

2.2.3 Caractéristiques Electrochimiques

2.2.3.1 Fenêtre de Stabilité Electrochimique :

La fenêtre de stabilité électrochimique représente la plage de potentiels dans laquelle l'électrolyte reste stable sans se décomposer. Le Li_3PO_4 possède une fenêtre de stabilité électrochimique large, s'étendant d'environ 0 à 5 volts par rapport à l'électrode de référence Li/Li^+ . Cette large fenêtre de stabilité permet d'utiliser le Li_3PO_4 avec une grande variété de matériaux d'électrode, y compris [38] :

- **Lithium métallique** : Le lithium métallique, utilisé comme anode, profite de la stabilité de Li_3PO_4 , ce qui réduit les risques de réactions indésirables.
- **Cathodes à haute tension** : Les cathodes fonctionnant à des tensions élevées, nécessaires pour des batteries à haute énergie, sont également compatibles avec Li_3PO_4 grâce à sa large fenêtre de stabilité.

2.2.3.2 Résistance à la Formation de Dendrites :

Dans les électrolytes liquides, le lithium peut former des structures dendritiques (semblables à des branches) pendant les cycles de charge et de décharge. Ces dendrites peuvent percer le séparateur, provoquant des courts-circuits et des défaillances de batterie. Le Li_3PO_4 présente une grande stabilité chimique vis-à-vis du lithium métallique. Cette propriété limite la formation de dendrites, réduisant ainsi le risque de courts-circuits internes [39].

L'utilisation de Li_3PO_4 dans les batteries permet d'améliorer à la fois la sécurité et la durée de vie des dispositifs. En limitant la formation de dendrites, ce matériau réduit le risque de défaillances catastrophiques, augmentant ainsi la sécurité. De plus, une diminution de la formation de dendrites entraîne une moindre dégradation au fil des cycles de charge et décharge, ce qui contribue à prolonger la durée de vie des batteries.[39]

2.2.4 Conductivité Ionique

La conductivité ionique de Li_3PO_4 (phosphate de lithium) pur est relativement faible à température ambiante. En effet, elle se situe dans une plage de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} S/cm . Cette conductivité est souvent considérée comme insuffisante pour de nombreuses applications pratiques, notamment dans le domaine des batteries lithium tout solide, où une conductivité ionique élevée est essentielle pour assurer une performance optimale .

La conductivité ionique de Li_3PO_4 est principalement attribuée aux ions Li^+ . Elle dépend fortement de la température et de la structure cristalline. Des études montrent que la phase γ - Li_3PO_4 a une conductivité ionique plus élevée que la phase β - Li_3PO_4 .

Pour améliorer les propriétés de conductivité ionique de Li_3PO_4 , le dopage s'avère être une technique efficace. Le dopage consiste à introduire de petites quantités d'autres éléments dans le réseau cristallin de Li_3PO_4 . Ces éléments dopants peuvent modifier la structure électronique et faciliter le transport des ions lithium (Li^+) à travers le matériau .

Grâce au dopage avec des éléments tels que le bore, le fluor, ou l'azote, la conductivité ionique de Li_3PO_4 peut être significativement augmentée. Des études ont montré que la conductivité ionique de Li_3PO_4 dopé peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-6} S/cm à température ambiante. Cette amélioration rend le matériau beaucoup plus viable pour des applications pratiques, notamment dans les batteries lithium tout solide, où une conductivité ionique élevée est cruciale pour la performance de la batterie .

Exemple d'un dopage efficace pour améliorer la conductivité ionique de Li_3PO_4 est l'introduction d'azote (N), formant ainsi le matériau connu sous le nom de LiPON (Lithium Phosphorus Oxynitride). LiPON est obtenu en remplaçant partiellement les atomes d'oxygène par des atomes d'azote dans la structure de Li_3PO_4 . Ce dopage améliore la stabilité chimique et mécanique du matériau tout en augmentant la conductivité ionique, atteignant des valeurs de l'ordre de 10^{-6} S/cm .

- **Exemples de Réalisations d'améliorations de la Conductivité Ionique**

Des études ont montré que le dopage du Li_3PO_4 avec du gallium (Ga) ou d'azote (N) peut augmenter la conductivité ionique jusqu'à 10^{-4} S/cm à température ambiante. [30]

La synthèse de nanoparticules de Li_3PO_4 avec une taille de grain de l'ordre de quelques nanomètres a montré une amélioration significative de la conductivité ionique. [31]

Les électrolytes composites basés sur des matrices polymères incorporant des nanoparticules de Li_3PO_4 ont démontré une meilleure flexibilité et une conductivité accrue par rapport aux électrolytes traditionnels. [33]

2.2.5 Li_3PO_4 dopé à l'azote (LPO :N)

Depuis sa découverte en 1992, le LiPON, un phosphate de lithium nitruré amorphe, est l'électrolyte le plus couramment utilisé dans les microbatteries commerciales. Il possède deux propriétés majeures : une conductivité ionique ($3 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$) adaptée aux applications ciblées et une stabilité chimique / électrochimique vis-à-vis du lithium métallique utilisé comme électrode négative. Les systèmes Li/LiPON/LiCoO₂ en couches minces sont ainsi les premiers accumulateurs tout-solide au lithium métallique commerciaux, fonctionnant de manière stable sur plusieurs milliers de cycles.

Le LiPON (phosphate de lithium nitruré amorphe) est préparé par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron, en utilisant une cible de Li_3PO_4 dans une atmosphère riche en azote. Ce matériau présente une conductivité ionique modérée à température ambiante, de l'ordre de $3 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ avec une énergie d'activation d'environ 0,55 eV. Le procédé de fabrication permet de créer des électrolytes solides sous forme de couches minces d'environ 1 μm d'épaisseur, ce qui réduit leur résistance électrique et les rend utilisables dans les microbatteries.

La relation entre les conditions de dépôt par PVD (Physical Vapor Deposition), la composition chimique, la structure locale et la conductivité ionique des couches minces de LiPON a été largement explorée. Les films minces amorphes de formule générale $Li_xPO_yN_z$, où $x = 2y + 3z - 5$, sont obtenus selon une large gamme de compositions dépendant des conditions de dépôt comme la puissance radiofréquence, la distance entre le substrat et la cible, et la pression de N_2 . L'augmentation du rapport N/P améliore la conductivité ionique pour un rapport Li/P constant. [7]

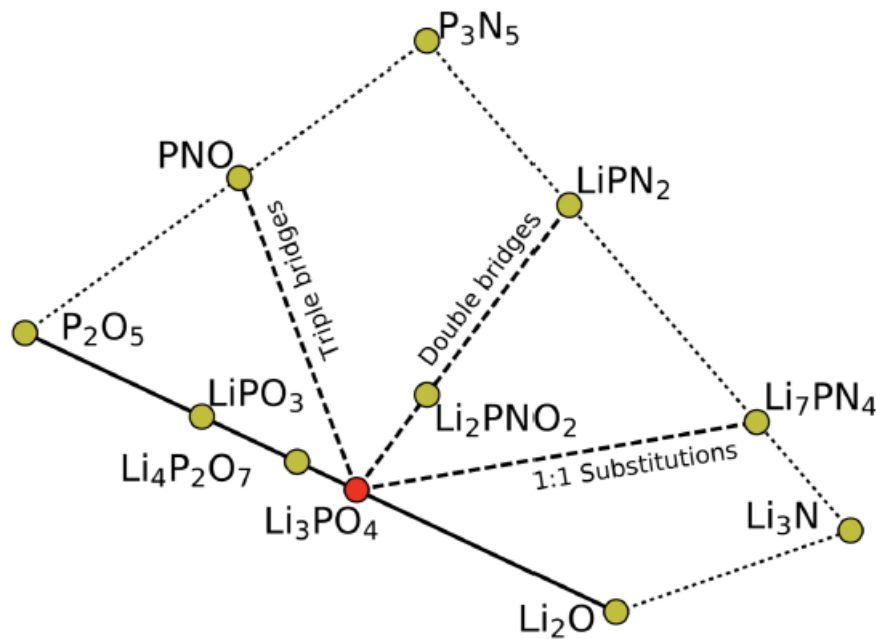


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase montrant les compositions pertinentes liées au LiPON dans l'espace $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. Alors que les verres phosphatés oxynitrés en vrac sont normalement obtenus à partir de fusions de LiPO_3 , les films minces amorphes de LiPON sont généralement fabriqués par pulvérisation radiofréquence magnétron de cibles de Li_3PO_4 . En partant de la stœchiométrie du Li_3PO_4 , des substitutions d'azote peuvent se produire le long et entre trois binaires indiqués par les lignes en pointillé, c'est-à-dire Li_3PO_4 - Li_7PN_4 , Li_3PO_4 - LiPN_2 et Li_3PO_4 - PNO . [7].

En supposant que tout l'azote entre dans la structure $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ sous forme de N^{3-} , l'équilibre de charge exige que $x = 2y + 3z - 5$. Cette condition signifie que la composition des électrolytes LiPON est déterminée non seulement par la quantité de dopage en azote, mais aussi par le rapport anions/phosphore, qui dépend de si les substitutions d'azote pour l'oxygène dans le Li_3PO_4 conduisent à la condensation des tétraèdres de phosphate.

Le LiPON est un excellent électrolyte solide grâce à sa faible conductivité électronique ($< 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), ce qui limite la pénétration du lithium et la formation de dendrites, assurant ainsi de bonnes performances de cyclage et de stockage. De plus, sa structure amorphe évite les joints de grains, réduisant encore la propagation des dendrites. Le LiPON est également utilisé comme matériau d'interface entre l'électrode négative (comme le lithium métal) et l'électrolyte solide massif dans les batteries tout-solide. Bien que le LiPON ne soit pas thermodynamiquement stable vis-à-vis du lithium métal (avec un potentiel de décomposition autour de 0,7 V vs Li/Li^+), une couche de passivation de Li_2O et Li_3N se forme à l'interface, empêchant ainsi toute dégradation ultérieure.

Malgré ces excellentes performances, les microbatteries montrent certaines limites lorsqu'il s'agit d'alimenter de nouveaux dispositifs autonomes communicants. Les protocoles de communication radiofréquence nécessitent en effet des pics de puissance importants mais de courte durée (quelques millisecondes), imposant des contraintes plus fortes sur la conductivité de l'électrolyte. Pour pallier cette problématique, des alternatives au LiPON sont nécessaires.

2.2.6 Influence de la nitruration

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. montre 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^t) et dont l'attribution est basée sur l'analyse de verres massifs de métaphosphate de lithium (LiPO) nitrurés. Depuis cette première étude, plusieurs analyses ont été réalisées sur des couches minces amorphes de LiPON et suggèrent la présence de N_t et N_d . 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 préparées par IBAD, mais l'attribution précise des signaux 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_t (azote apical) pour lequel le matériau est formé majoritairement d'unités de phosphate isolées et de quelques unités formant des dimères.[7]

La présence d'espèces N_t 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. Marple et al. ont analysé des couches minces de LiPON par RMN du ^{31}P en 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 AIMD. 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_d 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.

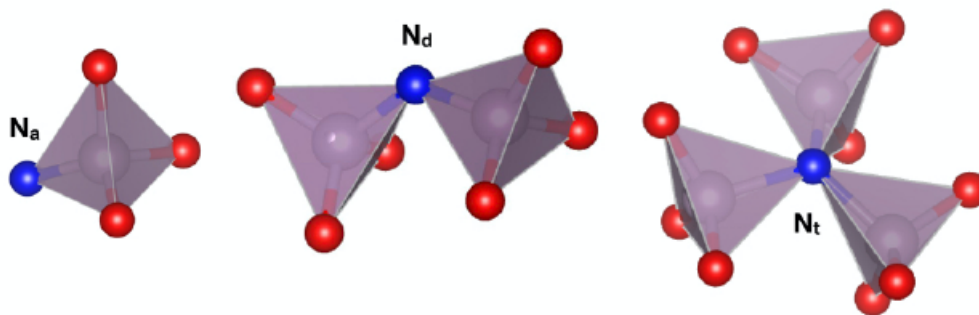


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des configurations possibles de l'azote (N) dans les structures de phosphate : azote apical N_a , azote doublement pontant N_d et azote triplement pontant N_t . Code couleur : N (bleu), P (gris), O (rouge). [7].

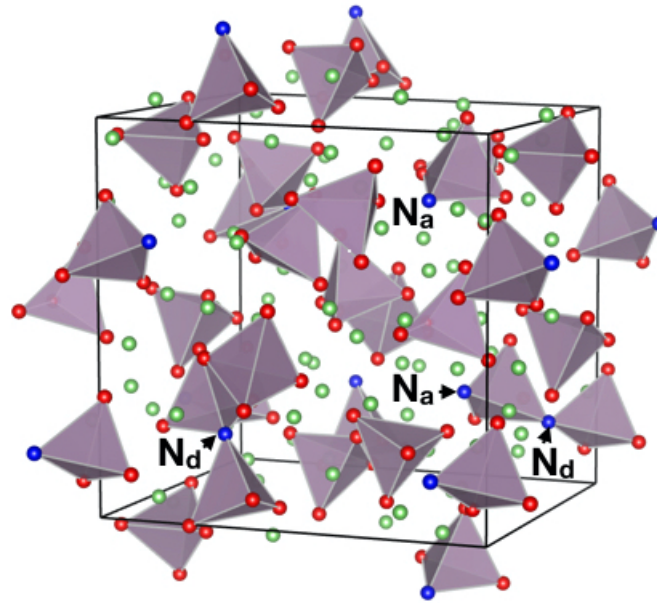


FIGURE 2.4 – Exemple de structure amorphe de LiPON de composition $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.50}\text{N}_{0.31}$ obtenue à partir de simulations AIMD. Li (vert), P (gris), O (rouge), N (bleu) ; les tétraèdres $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ sont dessinés. Des exemples d'atomes de N dans les configurations N_a et N_d sont mis en évidence. [7].

2.3 Conclusion

La nitruration du Li_3PO_4 ouvre de nouvelles possibilités pour améliorer les performances des électrolytes solides. Les études montrent que le dopage à l'azote peut augmenter la conductivité ionique et la stabilité électrochimique, rendant le LPO un candidat prometteur pour les batteries au lithium-ion de nouvelle génération. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour surmonter les défis techniques et optimiser ces matériaux pour une utilisation pratique à grande échelle.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1 Introduction

L'étude du Li_3PO_4 en tant qu'électrolyte solide pour les batteries au lithium-ion nécessite une compréhension approfondie de ses propriétés physiques et chimiques. Diverses méthodes de synthèse et de traitement thermique sont employées afin d'optimiser ses caractéristiques.

Les techniques utilisées incluent la granulométrie laser, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour mesurer la conductivité ionique des pastilles. Ce chapitre détaille également les méthodes de synthèse et de traitement, y compris la co-précipitation, le traitement thermique et le compactage, pour élaborer le Li_3PO_4 et le Li_3PO_4 dopé à l'azote, fournissant ainsi une compréhension approfondie des propriétés des matériaux synthétisés.

3.2 Synthèse par Co-précipitation

Pour la synthèse de Li_3PO_4 , nous avons utilisé la méthode de co-précipitation en suivant les étapes suivantes :

- Préparation de la solution d'hydroxyde de lithium LiOH

Nous avons préparé une solution de LiOH à une concentration de 3 M et d'un volume de 250 ml

En premier nous avons déterminé la masse de LiOH en utilisant la loi suivante :

$$m = CMV$$

où :

- C : Concentration de la solution
- M : Masse molaire d'hydroxyde de lithium LiOH tel que $M=41,96 \text{ g.mol}^{-1}$
- V : Volume de la solution

En appliquant la loi, nous avons trouvé la masse égale à 31,47g

Dans un bêcher, nous avons fait dissoudre 31,47 grammes de LiOH dans 250 ml de l'eau déionisée pour former une solution riche en ions lithium (Li^+)

- Préparation de la solution d'acide phosphorique H_3PO_4

Nous avons préparé une solution diluée à une concentration de 1 M et d'un volume de 125 ml

En premier lieu, nous avons déterminé la concentration mère qu'il faut prélever de l'acide phosphorique H_3PO_4 en utilisant la loi suivante :

$$C = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

Où :

- C : Concentration de la solution
- n : Quantité de matière de la solution
- V : Volume de la solution

En savant que :

$$n = \frac{m}{VM} = \frac{\rho}{M} \quad (3.2)$$

tel que :

- m : La masse de H_3PO_4
- M : Masse molaire d'acide phosphorique H_3PO_4 tel que $M=98 \text{ g.mol}^{-1}$
- ρ : La masse volumique d'acide phosphorique H_3PO_4

En substituant l'équation (3.2) dans l'équation (3.1), nous avons déterminé que la concentration mère de l'acide phosphorique est égale à 17,14 M

En deuxième lieu, nous avons déterminé le volume initiale en utilisant la loi de dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Où :

- C_1 : Concentration initiale
- V_1 : Volume initiale
- C_2 : Concentration finale
- V_2 : Volume finale

En substituant les valeurs, nous avons trouvé la valeur de volume égale à 7,3 ml

Finalement, nous avons mesuré 7,3 mL de la solution mère de H_3PO_4 à l'aide d'une pipette et transféré ce volume dans un bécher. Ensuite, nous avons ajouté de l'eau déionisée jusqu'à atteindre un volume total de 125 mL et agité la solution pour assurer son homogénéité.

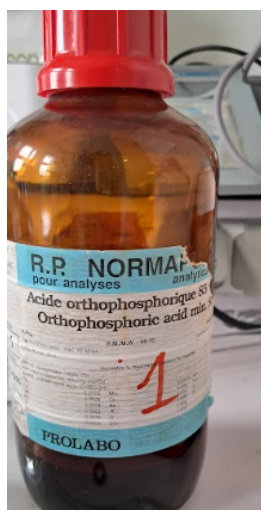


FIGURE 3.1 – L'acide phosphorique

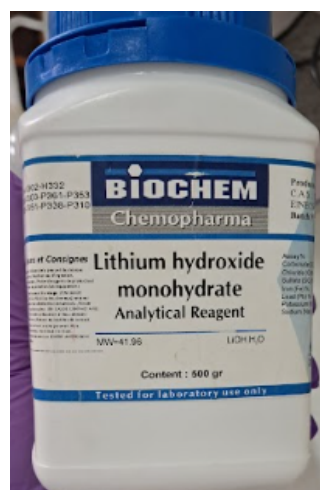
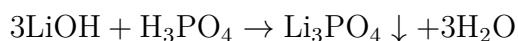


FIGURE 3.2 – L'hydroxyde de lithium

- Mélange

Après avoir préparé les solutions, la solution d'acide phosphorique a été ajoutée progressivement à la solution d'hydroxyde de lithium sous agitation continue, ce qui a entraîné un changement de couleur de la solution, devenant blanche. Le mélange a été maintenu à une température de 40°C sur une plaque chauffante pendant 5 heures.

Les ions lithium (Li^+) du $LiOH$ et les ions phosphate (PO_4^{3-}) du H_3PO_4 réagissent pour former du phosphate de lithium (Li_3PO_4)



nous avons laissé le mélange réactionnel reposer pendant plusieurs heures pour assurer une précipitation complète et la formation de particules bien définies de Li_3PO_4 .



FIGURE 3.3 – Le mélange de LiOH avec H_3PO_4



FIGURE 3.4 – Précipitation de Li_3PO_4

Après avoir laissé reposer le mélange, nous l'avons placé dans des tubes centrifuges. Les tubes d'échantillons ont ensuite été disposés dans les emplacements prévus de la centrifugeuse. La vitesse de rotation a été réglée à 1200 tr/min et le temps de centrifugation approprié a été fixé à 5 minutes. Au final, nous avons séparé l'eau du précipité et transféré tout le contenu des tubes dans un bécher, comme illustré sur la figure 3.5 .



FIGURE 3.5 – Après l'utilisation de la centrifugeuse



FIGURE 3.6 – La centrifugeuse

- Séchage

Dans cette étape, le mélange chauffé sur une plaque à une température de 110°C pendant 5 heures puis il a été placé dans une étuve pendant 2 heures, ce qui a permis d'obtenir à la fin une poudre blanche de Li_3PO_4 comme illustré dans la figure 3.6



FIGURE 3.7 – La poudre de Li_3PO_4 après le séchage

- Broyage manuel

Après le séchage, la poudre de Li_3PO_4 a été broyée pour obtenir des particules bien définies. puis elle a été placée dans des tubes à essai hermétiquement fermés.

Nous avons répété ce processus 4 fois pour obtenir à la fin 48 g de poudre de Li_3PO_4 .

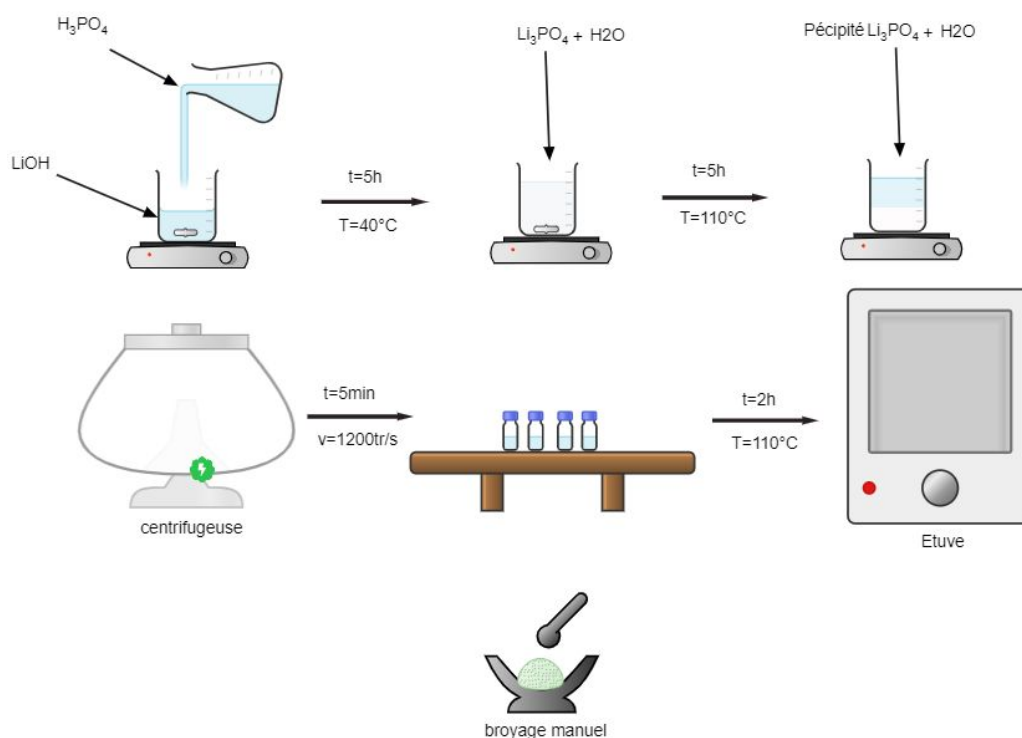


FIGURE 3.8 – Schéma représentatif de la synthèse de Li_3PO_4

3.3 Mise en Forme

3.3.1 Traitement de recuit

Pour le traitement de recuit, nous avons effectué deux types de recuit : l'un sous vide et l'autre en présence d'azote avec un débit de 0,5 L/min et une montée en température de 100°C/h. Pour chaque série de recuit, nous avons utilisé cinq températures différentes : 500°C, 550°C, 600°C, 650°C et 700°C, chacune pendant deux heures. Le refroidissement a été effectué à l'air libre.

Pour minimiser toute interaction ou diffusion à haute température, notre poudre de Li_3PO_4 a été placée dans des creusets en céramique. Ces creusets ont été nettoyés avec une solution Piranha pour garantir une pureté maximale et éviter toute contamination.

Détails des conditions de recuit :

- Recuit sous vide :
 - Pression : $<10^{-5}$ torr
 - Températures : 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C
 - Durée : 2 heures à chaque température
 - Refroidissement : à l'air libre

- Recuit en présence d'azote :
 - Débit d'azote : 0,5 L/min
 - Taux de montée en température : 100°C/h
 - Températures : 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C
 - Durée : 2 heures à chaque température
 - Refroidissement : à l'air libre

Les creusets en céramique ont été nettoyés à l'aide d'une solution Piranha, un mélange d'acide sulfurique concentré et de peroxyde d'hydrogène, afin d'éliminer toute contamination organique et de garantir la pureté des échantillons. Ces conditions ont été soigneusement choisies pour étudier l'effet du recuit sur les propriétés de la poudre de Li_3PO_4 , tout en minimisant les risques de contamination et de diffusion indésirable.



FIGURE 3.9 – Poudre Traitée



FIGURE 3.10 – Creusets en ceramique utilisés pour les recuits



FIGURE 3.11 – Four à recuit utilisé par CRTSE

3.3.2 Compactage

Après le traitement de recuit, nous avons procédé au compactage de la poudre de LPO et LPO :N pour former des pastilles destinées aux tests électrochimiques. Les poudres ont été mises en forme par pressage uniaxial en utilisant une presse mécanique équipée d'un moule et de poinçons spécifiques pour ce type de matériau céramique. Le moule utilisé, en acier inoxydable, est conçu pour garantir robustesse et durabilité, mais il ne supporte pas des pressions supérieures à 86.72 MPa. Les poinçons, également en acier inoxydable, ont des surfaces polies pour minimiser la friction et l'adhérence de la poudre.

La pression est exercée dans une seule direction (pressage dit à action simple) ou dans deux directions opposées (pressage dit à double action). Dans le cadre de l'étude, le pressage est à action simple. Le principe du pressage uniaxial est schématisé sur la figure . Ce type de dispositif permet l'élaboration de pastilles généralement de quelques millimètres d'épaisseur.

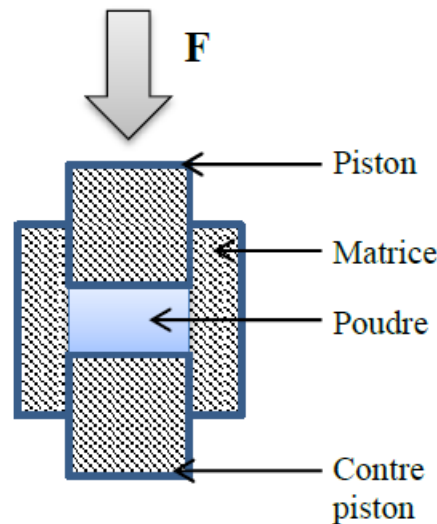


FIGURE 3.12 – Principe du pressage uniaxial [8]

La poudre de Li_3PO_4 , d'une masse précise de 0,25 g, a été placée dans le moule de 13 mm de diamètre. Ensuite, elle est compactée par le biais d'un pressage à action simple. La pression appliquée constante de 86.72 MPa a été appliquée de manière uniforme à l'aide des poinçons pour garantir une densité et une compacité homogènes des pastilles. La durée du compactage était de 5 minutes pour chaque pastille, ce qui a permis d'assurer une bonne cohésion et intégrité structurelle.

Avant chaque opération de compactage, le moule et les poinçons ont été soigneusement nettoyés avec de l'éthanol pour éviter toute contamination et assurer des conditions optimales de compactage. Ce nettoyage rigoureux a permis de maintenir la pureté de la poudre et de garantir la répétabilité des résultats.

Nous avons préparé un total de 10 échantillons, répartis en deux groupes selon les conditions de recuit : le premier groupe LPO :N, composé de 5 échantillons, a été recuit à différentes températures en présence d'azote, tandis que le second groupe LPO, également composé de 5 échantillons, a été recuit sous vide à différentes températures. Ce procédé de compactage axial, combiné à des conditions de nettoyage strictes et à la limitation de la force maximale appliquée à 86.72 MPa, a permis d'obtenir des pastilles homogènes, garantissant des conditions de test électrochimiques répétables et fiables.

Dans notre étude, pour la préparation d'un comprimé par pressage uniaxial à l'aide d'une presse de référence Specac.



FIGURE 3.13 – La presse Specac utilisée au CRTSE



FIGURE 3.14 – Moule utilisé pour le compactage

3.4 Techniques de caractérisation

3.4.1 Granulométrie par diffusion Laser

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure indirecte couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des matériaux granulaires pulvérulents en raison de sa rapidité, sa précision et sa capacité à couvrir une large gamme de tailles de particules. Cette méthode est non destructive et constamment améliorée, offrant des mesures rapides et reproductibles. [40] [41][42].

Le principe de la méthode est le suivant [9] :

- L'unité optique du granulomètre enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules ,
- Des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques,
- Les images calculées et l'image mesurée sont ajustées par la méthode des moindres carrés.

Les instruments modernes combinent souvent la théorie de la diffraction de Fraunhofer pour les grandes particules et la théorie de Mie pour les particules fines, permettant ainsi une analyse plus précise [40][43][42] .

Le modèle le plus complet est basé sur la théorie de la diffusion de Mie. Il prend en considération l'ensemble des phénomènes optiques liés à la diffusion des particules (diffraction, réflexion, réfraction). Le calcul de l'image de diffusion dépendra dans ce cas non seulement de la distribution granulométrique théorique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant, par l'intermédiaire de ses propriétés optiques[9] :

$$m = n - ik \quad (3.3)$$

- m : l'indice de réfraction complexe
- n : la partie réelle de l'indice de réfraction,
- k : la partie complexe de l'indice de réfraction, appelée indice d'absorption .

L'approximation de Fraunhofer traite les particules comme des disques plats et opaques, en se concentrant uniquement sur la diffraction, sans nécessiter la connaissance des propriétés optiques du matériau. Van de Hulst (1957) a défini le domaine de validité de ce modèle en fonction de la longueur d'onde, du diamètre des particules, et de l'écart entre les indices de réfraction du matériau et du fluide porteur. Cyr (1999) a déterminé que cette approximation est valable pour des particules de 1 à 10 de diamètre dans les matériaux de génie civil en suspension dans l'eau, au-delà desquelles le modèle de Mie devient nécessaire pour une caractérisation précise des particules microniques[9][40].

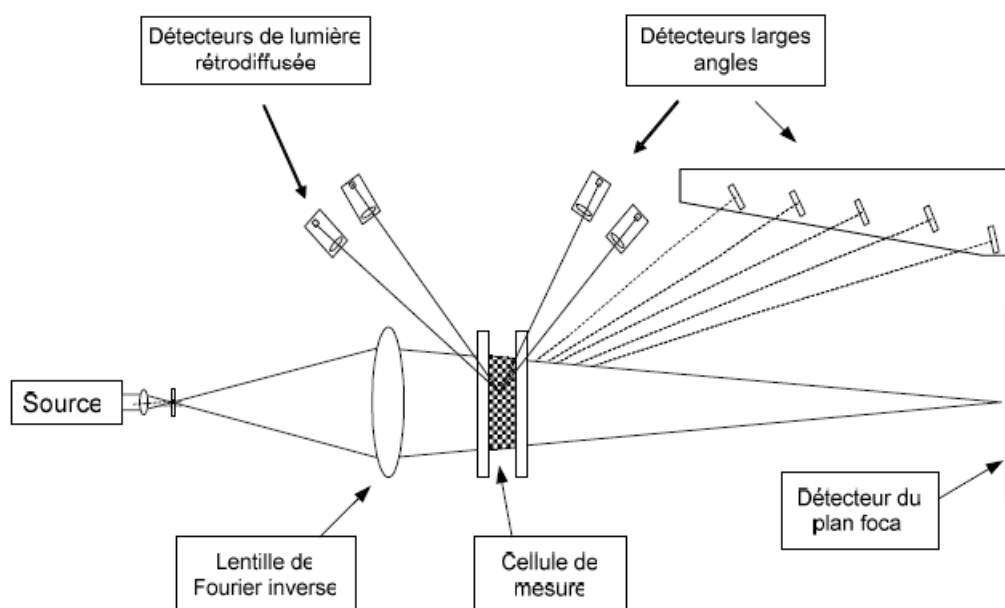


FIGURE 3.15 – Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser [9].

Les caractérisations granulométriques ont été réalisées à l'aide de l'appareil Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, les mesures ayant été traitées à l'aide du logiciel dédié du Mastersizer 2000 et du logiciel Origin pour l'analyse et l'interprétation des données.

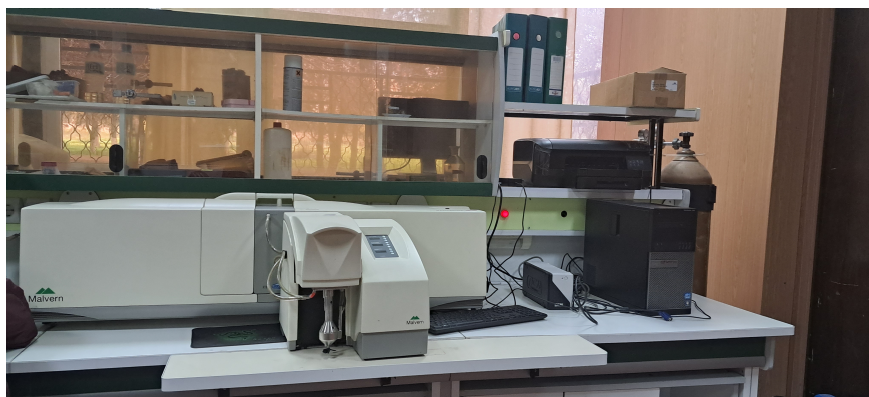


FIGURE 3.16 – Granulométrie par diffusion Laser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments utilisé à l'USTHB

3.4.2 Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse non destructive permettant de détecter et de mesurer les liaisons chimiques présentes dans un matériau. [36] [44]

Cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau infrarouge, dont les longueurs d'onde varient entre 400 et 4000 cm^{-1} , et la matière. Certaines fréquences de vibration, appelées "fréquences de groupe", sont spécifiques à des groupes chimiques particuliers dans une molécule. Lorsque la fréquence d'un photon infrarouge correspond à la fréquence de vibration d'une liaison chimique, ce photon est absorbé. En mesurant la différence entre l'intensité du rayonnement infrarouge émis et celle du rayonnement transmis, on peut identifier les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. [44] [45]

Le CRTSE est équipé de l'appareil Thermo-Nicolet-Nexus pour l'étude du FTIR avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les résultats sont interprétés à l'aide des logiciels OMNIC, un logiciel de traitement et d'analyse de données spectroscopiques, et OriginPro, un logiciel de graphisme et d'analyse de données scientifiques.



FIGURE 3.17 – L'appareil Thermo-Nicolet-Nexus pour l'étude du FTIR utilisé à CRTSE

3.4.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition, la structure cristallographique ainsi que la microstructure des matériaux. En effet, grâce aux développements des diffractomètres et à l'amélioration des méthodes d'analyse des profils de raies, la DRX se positionne, de nos jours, comme un outil puissant pour la détermination de la microstructure des matériaux. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé. [46]

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal.

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase. Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'additionner. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est $2d \sin(\theta)$. Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ (loi de Bragg) : [?] [34] [46]

$$2d * \sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

Où n est l'ordre de diffraction (nombre entier).

Avec :

d : distance entre deux plan atomique

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X en (\AA)

- Relation reliant la distance entre plans réticulaires (d_{hkl}), les indices de Miller et les paramètres de maille ,exemple d'une maille orthorhombique

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

Avec :

h, k, l : les indices de miller

a, b, c : paramètres de la maille

- La taille des cristallites peut être calculée à l'aide de la formule de Scherrer, qui s'exprime comme suit :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

Avec :

- D est la taille du cristallite,
- k est le facteur de forme (environ égal à 0,9),
- λ est la longueur d'onde des rayons X,
- β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction,
- θ est l'angle de diffraction.

Cette technique s'appuie sur la diffraction de rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées avec un diffractomètre en incidence rasante Malvern Panalytical Empyrean, utilisant une radiation Cu-K (0,154059 nm). Les résultats ont été interprétés grâce aux logiciels HighScore pour le raffinement graphique et OriginPro pour la détection des pics.



FIGURE 3.18 – DRX Malvern Panalytical Empyrean utilisé au Plateau Technique d'Analyses Physico-Chimiques de l'USTHB

3.4.4 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS est effectivement une technique précieuse pour l'analyse de surface, principalement en raison de ses capacités à détecter les différents éléments et à identifier leurs états chimiques avec une profondeur d'analyse de l'ordre de 10 nm. L'analyse XPS peut détecter tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium, avec des limites de détection d'environ 0,1 % à 1 %. [47]

La technique XPS repose sur les théories de Planck et Einstein concernant l'interaction entre la lumière et la matière et l'effet photoélectrique. Un échantillon exposé à des rayons X monochromatiques à haute énergie voit ses électrons des niveaux de cœur absorbant cette énergie et étant émis sous forme de photoélectrons. [48]

$$E_B = h\nu - E_k \quad (3.7)$$

où :

- E_B est l'énergie de liaison,
- $h\nu$ est l'énergie du photon du rayon X,
- E_k est l'énergie cinétique mesurée.

Composants de l'équipement XPS sont : [49] [47]

- Source de rayons X : Un faisceau de rayons X (généralement Al $K\alpha$ ou Mg $K\alpha$) est dirigé vers l'échantillon. Les rayons X possèdent une énergie suffisante pour éjecter des électrons des couches internes des atomes de l'échantillon.
- Échantillon : Le matériau à analyser est placé sous vide dans la chambre d'analyse. Les rayons X frappent la surface de l'échantillon, provoquant l'émission d'électrons photoélectriques.
- Électrons éjectés : Les électrons sont éjectés des couches atomiques de l'échantillon avec une énergie cinétique spécifique qui dépend de l'énergie des rayons X incidents et de l'énergie de liaison des électrons dans l'atome.
- Analyseur d'électrons : Les électrons éjectés sont collectés et dirigés vers un analyseur d'électrons qui mesure leur énergie cinétique. Cet analyseur est généralement un analyseur hémisphérique qui sépare les électrons en fonction de leur énergie.
- Détecteur : Les électrons triés par l'analyseur sont détectés et comptés. La distribution des énergies cinétiques des électrons est enregistrée pour produire un spectre XPS.
- Spectre XPS : Le spectre XPS présente des pics correspondant aux différentes énergies de liaison des électrons des éléments présents dans l'échantillon. Chaque pic est caractéristique d'un élément et peut également fournir des informations sur l'environnement chimique des atomes.

Équipement spécifique utilisé au CRTSE :

L'appareil utilisé au sein du CRTSE est de la marque Escalab Xi+, équipé d'une microsonde X monochromatique correspondant à la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV). Les analyses sont effectuées sous ultra-haut vide (UHV), obtenu par pompage ionique et sublimation de titane. Grâce à cette configuration, l'Escalab Xi+ permet de réaliser des analyses de haute précision et fournit des données détaillées sur la composition chimique et les états chimiques des surfaces analysées.

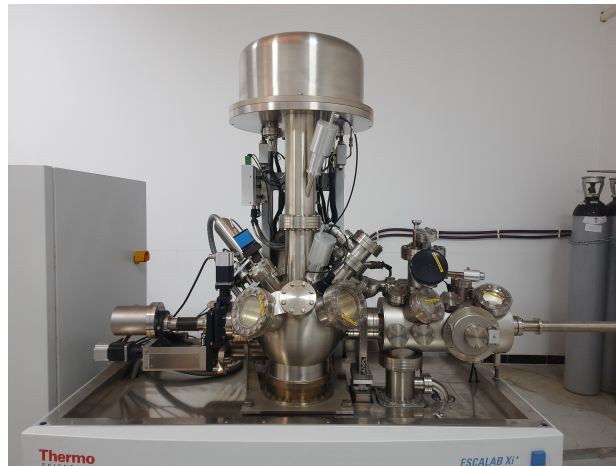


FIGURE 3.19 – XPS Escalab Xi+ utilisé au CRTSE.

3.4.5 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Permet d'étudier la morphologie de surface et la microstructure. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation très utilisée pour analyser les structures fines. Elle produit des images en balayant la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Ce faisceau pénètre à une profondeur de quelques microns, selon la tension d'accélération et la densité de l'échantillon. Les électrons primaires interagissent avec les atomes de la surface, générant des électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que des rayons X caractéristiques, qui sont détectés pour créer des images de haute résolution.

Le MEB permet d'obtenir des informations détaillées sur la topographie, la structure cristalline, la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux. [50] [51]

Voici une illustration schématique du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).[10]

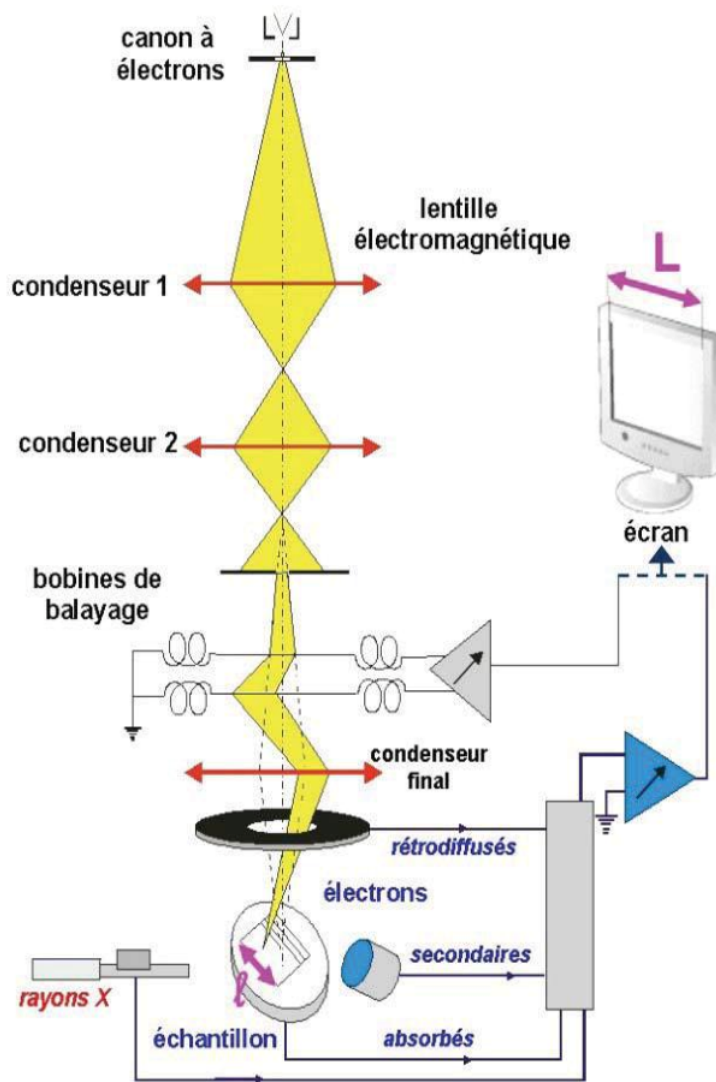


FIGURE 3.20 – Schéma du microscope électronique à balayage[10]

Comme le schématise la figure , un microscope électronique à balayage est constitué principalement par : [51]

- une colonne maintenue sous un vide secondaire
- une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense
- une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner
- un diaphragme objectif
- un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage
- une platine porte-objet mobile
- Des détecteurs
- un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage

Divers types de radiations peuvent être produits par les interactions entre les électrons et la matière, notamment :[50]

- Électrons rétrodiffusés : Ces électrons sont réfléchis par l'échantillon et détectés par un détecteur de rétrodiffusion électronique. Ils sont essentiels pour examiner la topographie de la surface de l'échantillon.
- Électrons secondaires : Ces électrons sont éjectés de l'échantillon par le faisceau d'électrons incident. Ils possèdent une énergie cinétique inférieure à celle des électrons rétrodiffusés, ce qui les rend particulièrement sensibles aux propriétés chimiques de l'échantillon. Les électrons secondaires sont utilisés pour l'imagerie de la surface et l'analyse chimique.
- Électrons Auger : Ces électrons sont émis lorsque des atomes de l'échantillon sont ionisés par le faisceau d'électrons, entraînant la désexcitation d'électrons de niveaux supérieurs qui libèrent des électrons Auger. Ces électrons sont exploités pour analyser la composition chimique de l'échantillon.
- Rayons X caractéristiques : Ces rayons X sont produits lorsque des atomes de l'échantillon sont ionisés par le faisceau d'électrons et que les électrons de niveaux inférieurs se désexcitent, émettant ainsi des rayons X caractéristiques. Ils sont utilisés pour déterminer la composition chimique de l'échantillon.

Équipement spécifique utilisé au CRTSE :

Le MEB du CRTSE est de marque JEOL JSM-7610FPlus (Tokyo, Japan). C'est un microscope électronique à balayage à émission de champ de type Schottky (S-FEG).



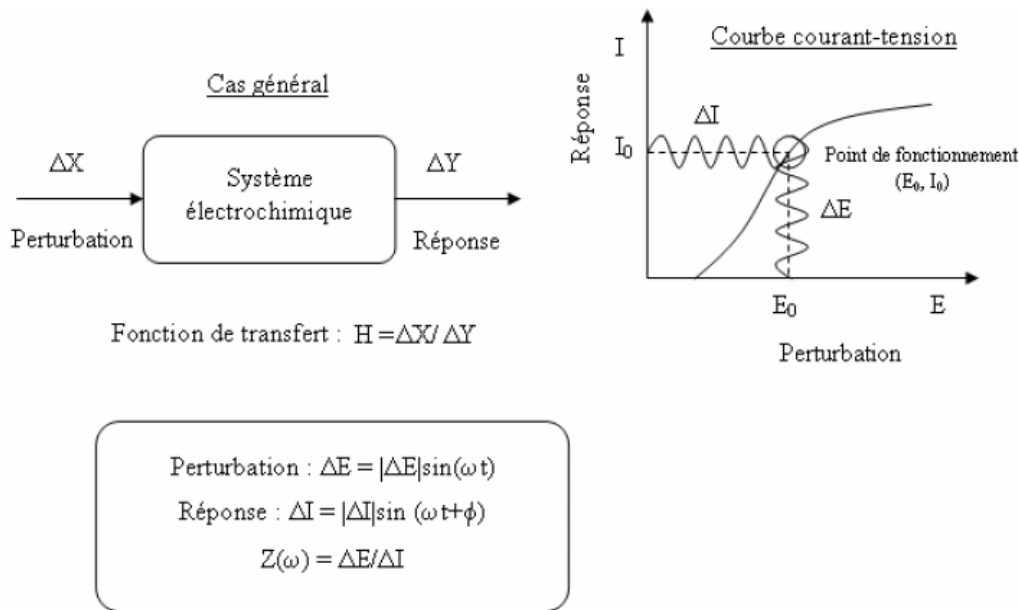
FIGURE 3.21 – Le MEB EOL JSM-7610FPlus utilisé au CRTSE

3.5 Tests Electrochimiques

3.5.1 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique analytique puissante permettant d'étudier les systèmes électrochimiques. Cette technique a été utilisée pour la première fois par J.E. Bauerle en 1969. Elle permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes. On impose une variation sinusoïdale du potentiel et on

mesure la réponse en intensité du courant résultant. L'impédance électrique $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension appliquée et le courant mesuré. $Z(\omega)$ comprend une partie réelle et une partie imaginaire.[52]



Deux représentations graphiques de fonctions de transfert sont couramment utilisées :

- L'une dans le plan de Nyquist en traçant $\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$
- L'autre dans le plan de Bode où sont représentés le logarithme du module de la fonction de transfert $\text{Ln}|Z|$ ainsi que la phase f en fonction du logarithme de la fréquence.

Le module étant défini par [52] :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)} \quad (3.8)$$

et la phase par :

$$\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (3.9)$$

• Principe général

1. En courant continu, la relation entre l'intensité I et la tension U est décrite par la loi d'Ohm :

$$U = R \times I \quad (3.10)$$

Dans cette équation, R est la résistance, qui mesure l'opposition d'un conducteur ohmique au flux de courant. Cette formule est uniquement applicable aux composants électriques où la tension et l'intensité du courant sont proportionnelles. Elle ne s'applique donc pas aux condensateurs ou des bobines.

2. En courant alternatif, La mesure de l'impédance en régime potentiostatique consiste à appliquer un potentiel à une cellule électrochimique, sous la forme :

$$u(t) = U \sin(\omega t) \quad (3.11)$$

où la fréquence est définie par : $\nu = \frac{2\pi}{\omega}$

La réponse en courant est alors :

$$i(t) = I \sin(\omega t + \theta) \quad (3.12)$$

où θ représentant le déphasage entre la tension et le courant Figure 3.13.

Alternativement, un courant de faible amplitude peut être appliqué, et la réponse du système en tension est mesurée, ce qui est alors appelé une mesure d'impédance en régime galvanostatique.

Pour un composant purement résistif, il n'y a pas de déphasage ($\theta=0$) Figure 3.14 . En revanche, pour les condensateurs et les inducteurs, caractérisés respectivement par leur capacité C et leur inductance L , la tension n'est pas proportionnelle au courant. La réponse des composants capacitifs et inductifs est régie par les équations différentielles suivantes :

$$i(t) = C \frac{du(t)}{dt} \quad (3.13)$$

$$u(t) = L \frac{di(t)}{dt} \quad (3.14)$$

Lorsqu'un circuit est composé de plusieurs de ces éléments, la résolution du problème devient rapidement complexe.

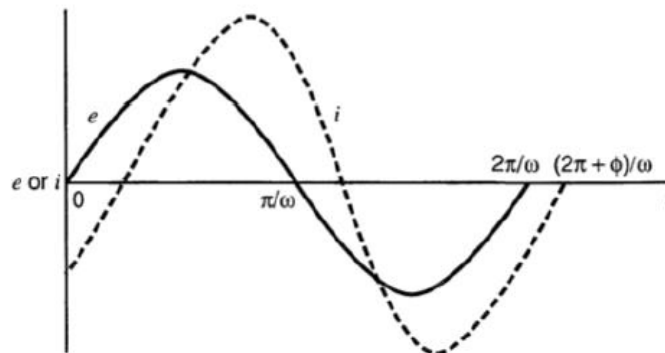


FIGURE 3.22 – Relation entre un signal alternatif de courant ou de potentiel à une fréquence ω .

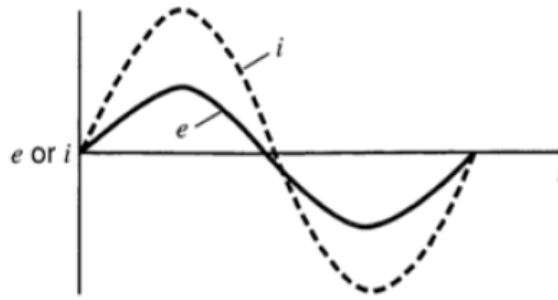


FIGURE 3.23 – Relation entre le potentiel et le courant à travers une résistance

- **Modélisation et représentation**

Bien que des phénomènes physiques complexes puissent intervenir, on peut modéliser les données expérimentales à l'aide d'un circuit équivalent constitué d'éléments électriques simples : résistance, capacité ou inductance. En 1947, J.E.B. Randle a démontré que la réaction de réduction d'un cation métallique sur une électrode de mercure, lorsqu'une solution est soumise à un courant alternatif de faible amplitude, peut être représentée par une capacité et une résistance en série. De plus, la conductivité dite "bulk" d'un matériau peut être modélisée par une résistance et une capacité en parallèle. Les capacités et inductances en série sont souvent associées à la polarisation de charge d'espace ou à l'adsorption.

Bien que cela ne représente pas totalement la réalité, les circuits équivalents permettent de mieux décrire les phénomènes observés dans des systèmes électrochimiques, souvent complexes.

Les résistances suivent la loi d'Ohm, le courant est proportionnel à la tension sans déphasage, et en représentation de Nyquist, elles apparaissent comme un point sur l'axe des réels, donc

$$Z_R = R$$

Pour un condensateur idéal, le courant alternatif crée un déphasage de -90° avec une impédance purement imaginaire, apparaissant comme une droite verticale sur le graphe de Nyquist, où la partie réelle est nulle quelle que soit la fréquence

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$$

Dans un circuit RC en série, l'impédance totale est la somme des impédances de chaque élément, se traduisant par une droite verticale dont la partie réelle équivaut à la résistance. Pour une résistance et un condensateur en parallèle, les inverses des impédances sont additives.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

Ainsi, l'impédance est donnée par :

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC}$$

Et la représentation de Nyquist montre un demi-cercle avec un rayon égal à R , centré sur l'axe des réels.

- Application

Pour la mesure, une pastille du matériau Li_3PO_4 est placée entre deux électrodes conductrices en inox dans un dispositif de mesure. Le dispositif est connecté à un potentiostat/gavanostat spectroscopie d'Impédance Electrochimique contrôlé par le logiciel EC-Lab en mode potentiostatique. Les câbles de connexion sont attachés aux électrodes et au potentiostat, qui applique un potentiel fixe à travers la pastille et mesure le courant résultant. Les données de courant et de potentiel sont enregistrées par EC-Lab et analysées pour déterminer la conductivité ionique.

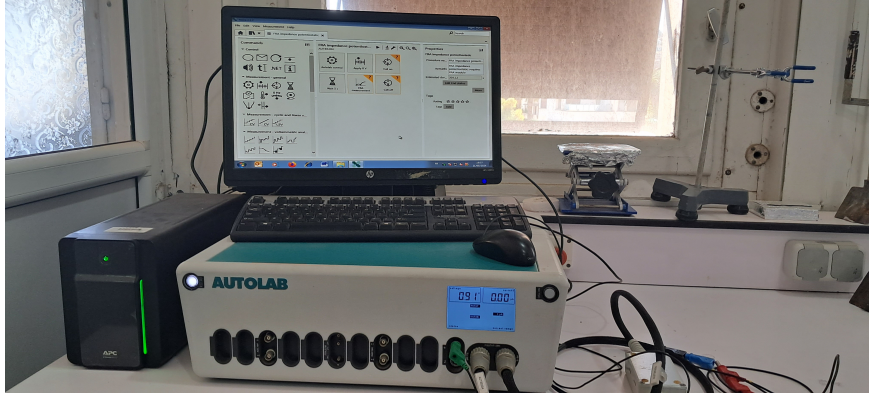


FIGURE 3.24 – Spectroscopie d'Impédance Electrochimique autolab utilisée par CRTSE

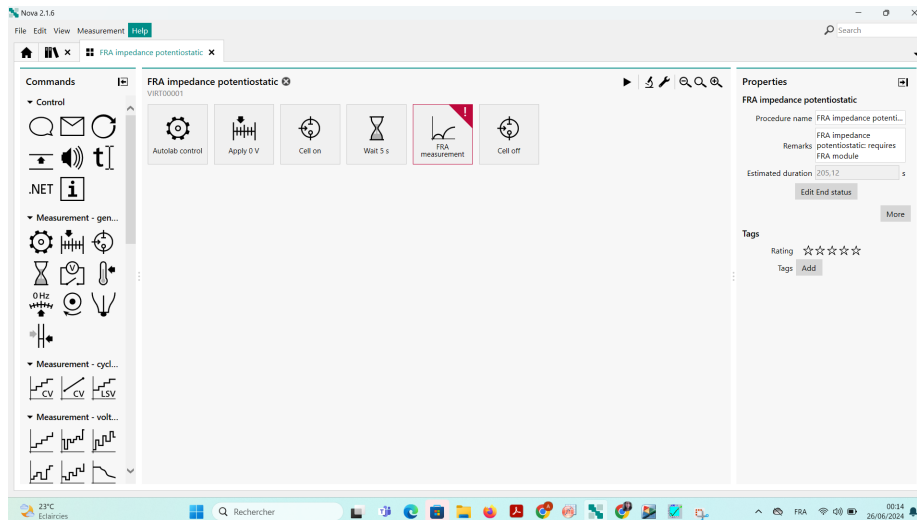


FIGURE 3.25 – le logiciel EC-Lab

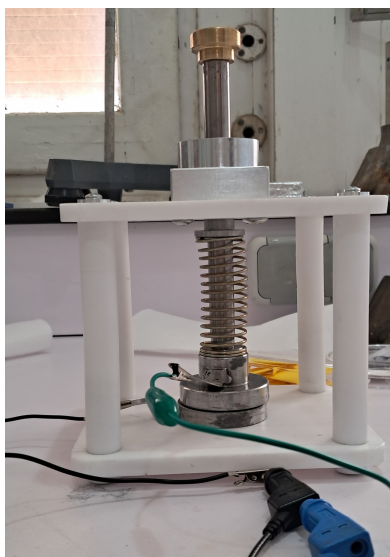


FIGURE 3.26 – Cellule Electrochimique

Entre chaque mesure par SEI, nous nettoyons la cellule avec H_2SO_4 et de l'éthanol, puis nous laissons sécher complètement sans que les deux électrodes de la cellule se touchent.

Nous avons mesuré l'épaisseur de chaque pastille avec un micromètre numérique Mitutoyo (modèle 293-240) avant la mesure SIE.



FIGURE 3.27 – Micromètre numérique Mitutoyo (modèle 293-240) utilisé par CRTSE

Les résultats fournis par les mesures seront modélisés par Zsim pour donner le circuit équivalent, afin de calculer la conductivité ionique.

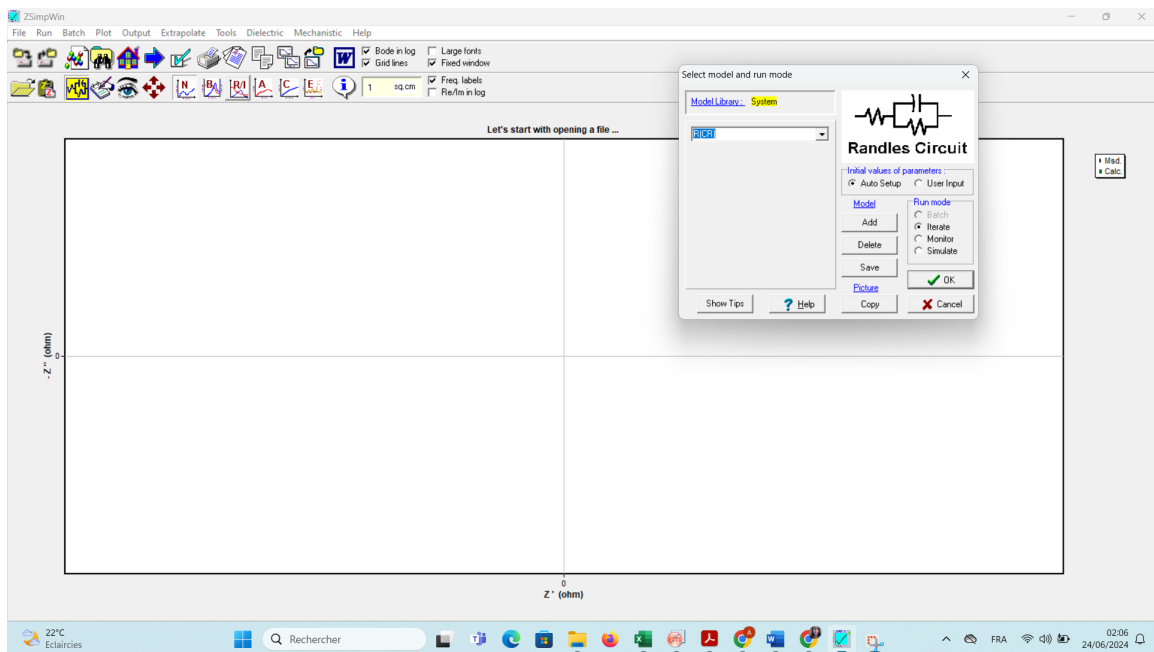


FIGURE 3.28 – Le logiciel Zsim de simulation électrochimique.

3.6 Conclusion

Les méthodes expérimentales décrites, incluant la synthèse par co-précipitation, le traitement thermique, le compactage, et diverses techniques de caractérisation telles que la DRX, FTIR, MEB, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), sont essentielles pour élaborer et évaluer les électrolytes solides comme le Li_3PO_4 et le Li_3PO_4 dopé à l'azote. Chaque technique apporte des informations spécifiques et complémentaires, permettant de corrélérer les propriétés structurales, chimiques et électrochimiques des matériaux. Les résultats montrent que le dopage à l'azote améliore significativement la conductivité ionique du Li_3PO_4 , ouvrant la voie à des améliorations futures pour des applications dans les batteries lithium-ion. Cette approche intégrée est cruciale pour développer des électrolytes solides optimisés et performants.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1 Introduction

4.2 Poudre Li_3PO_4 synthétisée

4.2.1 Observations visuelles

- La poudre de Li_3PO_4 synthétisée présente une couleur blanche homogène et une texture fine, similaire à celle de la farine.



FIGURE 4.1 – La poudre Li_3PO_4 synthétisée

- Après Recuit sous Vide : La poudre LPO conserve sa couleur blanche, mais présente une légère tendance à l'agglomération, avec des particules légèrement plus grossières visibles à l'œil nu.

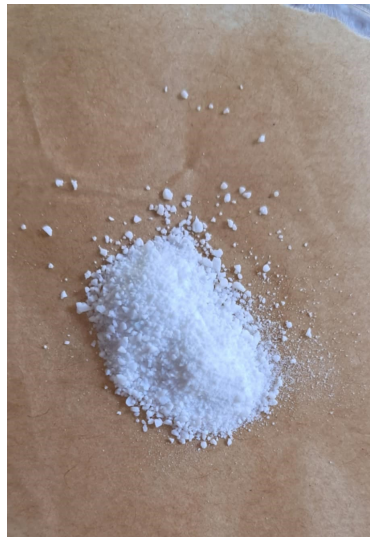


FIGURE 4.2 – La poudre LPO

- Après Recuit en Présence d'Azote LPO :N : La poudre reste blanche, mais montre une texture plus uniforme par rapport au recuit sous vide, avec moins d'agglomérats visibles.

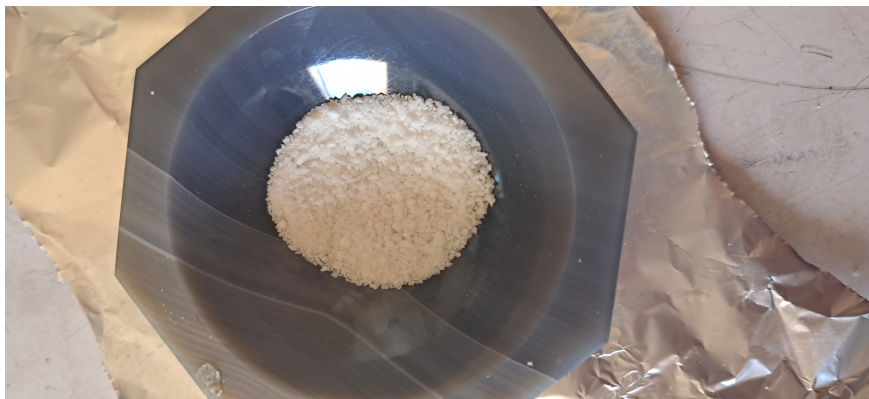


FIGURE 4.3 – La poudre LPO :N

4.2.2 Analyse par Granulométrie par diffusion Laser

Les résultats de l'analyse granulométrique par diffusion laser montrent que la distribution des tailles de particules est centrée autour de 1 μm , avec environ 6 % du volume total des particules se situant à cette taille.

La courbe de répartition cumulative indique que 90% des particules ont une taille inférieure à 2 μm , et que la distribution atteint 100% aux alentours de 10 μm , ce qui signifie que toutes les particules mesurées sont en dessous de cette taille.

Le graphique révèle une distribution volumétrique gaussienne avec un pic prononcé autour de 1 μm . La dispersion des tailles est relativement étroite, ce qui suggère une homogénéité satisfaisante dans la taille des particules produites. Ces résultats indiquent une bonne uniformité dans la production des particules, ce qui est crucial pour les applications nécessitant des matériaux granulométriques précis.

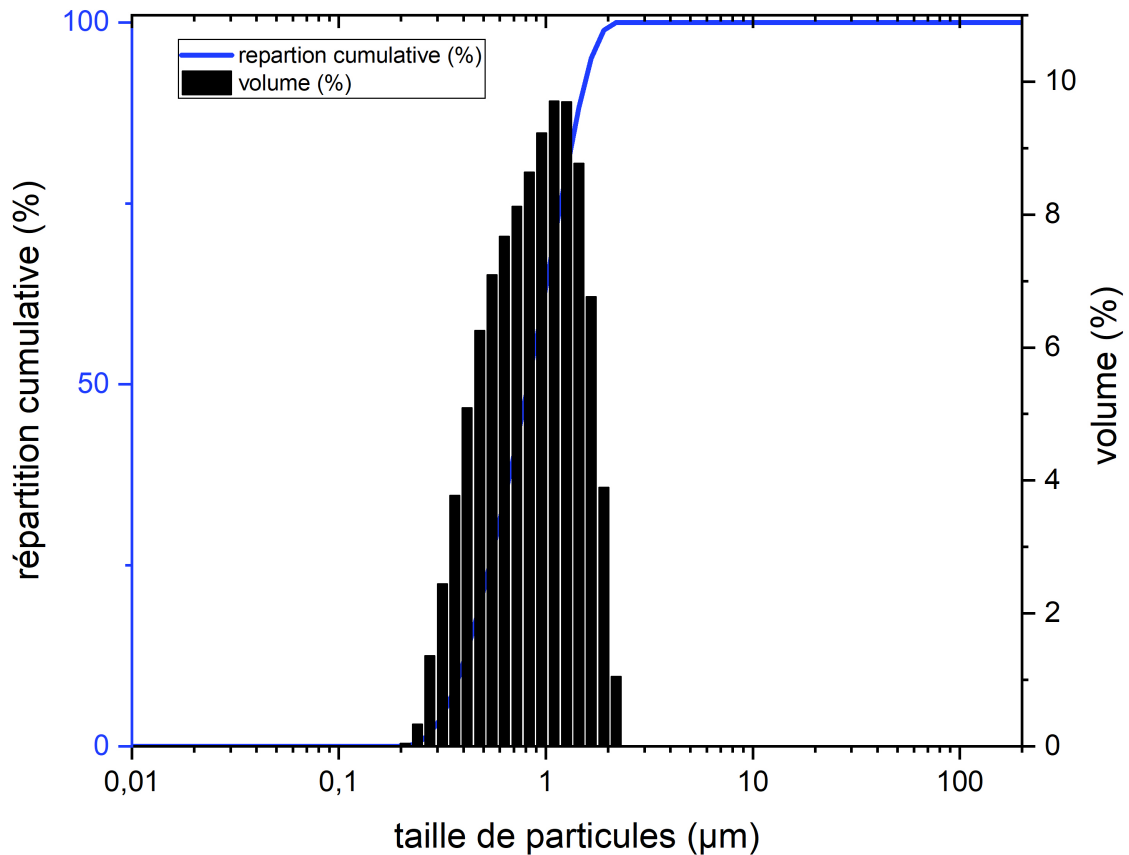


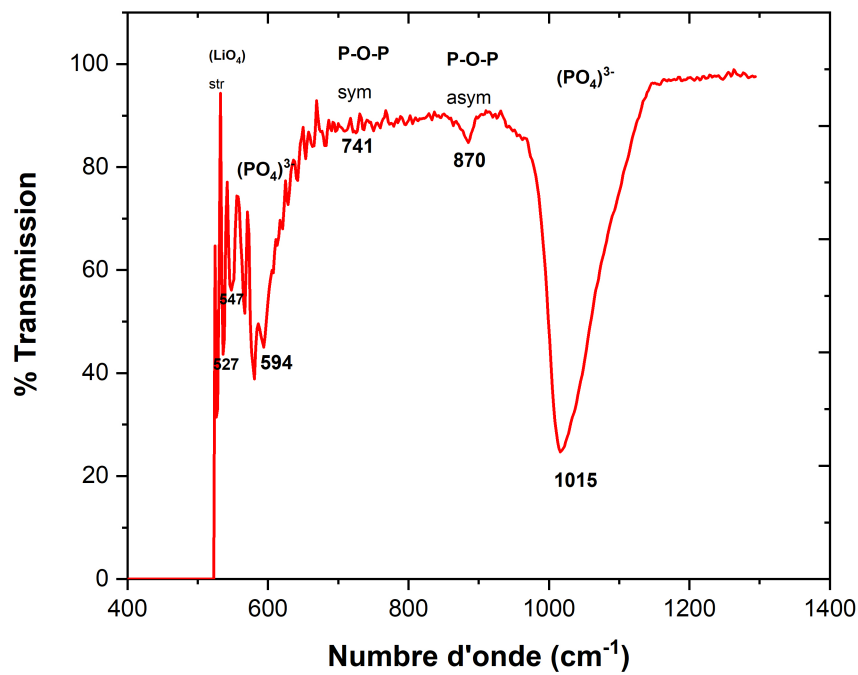
FIGURE 4.4 – Distribution Granulométrique par Diffusion Laser des Particules Li_3PO_4

4.2.3 Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR

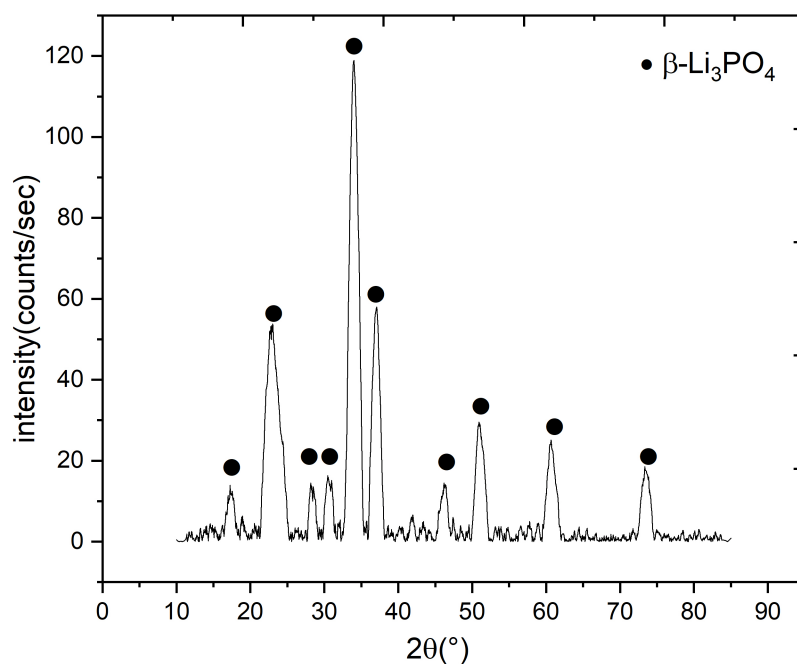
Le spectre IR du composé Li_3PO_4 enregistré à température ambiante. Une attribution détaillée a été réalisée par comparaison avec la littérature [53]. Les principales bandes détectées dans la région de 550 à 1200 cm^{-1} appartiennent aux vibrations des tétraèdres phosphate $(PO_4)^{3-}$ [54]. Deux pics principaux ont été attribués à la vibration d'étirement asymétrique (1015 cm^{-1}) et à la vibration de flexion asymétrique (594 cm^{-1}) des tétraèdres PO_4 .

Les pics à 870 cm^{-1} et 741 cm^{-1} sont respectivement liés aux modes de vibration asymétriques et symétriques des liaisons P–O–P.

Les bandes trouvées dans la région des 400 - 550 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement des tétraèdres LiO_4 [55].


 FIGURE 4.5 – Spectre FT-IR de Li_3PO_4 à température ambiante.

4.2.4 Analyse par DRX


 FIGURE 4.6 – diffractogramme de rayons X (XRD) de Li_3PO_4

Interprétation

Le diffractogramme de rayons X (XRD) de la poudre synthétisée Li_3PO_4 présente des pics nets à des angles spécifiques (2θ), indiquant une bonne cristallinité du matériau. Les positions et les intensités des pics, avec un pic principal autour de $2\theta = 30^\circ$, confirment la structure cristalline caractéristique de β - Li_3PO_4 . Les points noirs marquent les positions angulaires des diffractions maximales, correspondant aux plans cristallographiques spécifiques. L'analyse de ces données permet de vérifier la phase et la pureté du composé en le comparant à des bases de données de diffraction de rayons X standard.

4.3 Caractérisation des Pastilles de LPO et LPO :N

4.3.1 Introduction

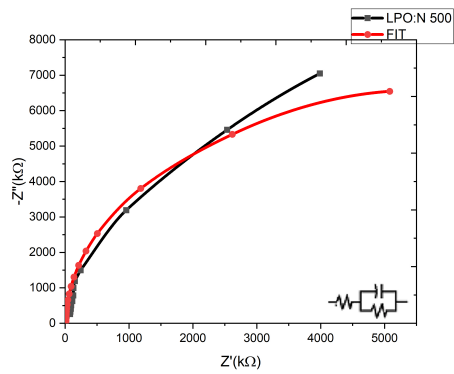
L'élaboration de pastilles à partir de poudres est une étape cruciale dans l'étude des matériaux solides, permettant de créer des échantillons homogènes et denses pour diverses caractérisations physiques et chimiques. Dans cette section, nous nous concentrons sur les pastilles de LPO et LPO :N obtenues par compactage de la poudre synthétisée. Ces pastilles, de forme cylindrique et relativement fragiles, sont destinées aux tests électrochimiques.

Ce processus vise à obtenir des pastilles de haute qualité, nécessaires pour des analyses précises telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie d'impédance. Les résultats de ces analyses fourniront des informations essentielles sur la structure, la composition chimique, la morphologie et les propriétés électriques des pastilles de LPO et LPO :N.

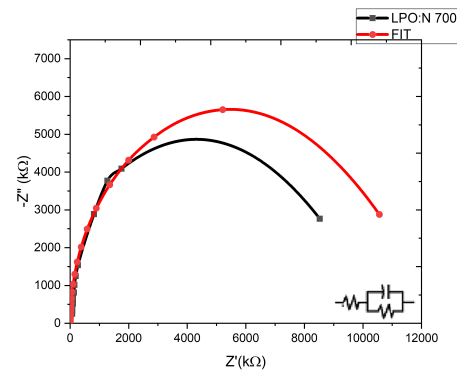
Identifiant	Série	Température de Recuit ($^\circ\text{C}$)	Épaisseur (mm)
A	Sous Vide	500	0.98
d	Sous Vide	550	0.930
B	Sous Vide	600	1.001
e	Sous Vide	650	0.923
c	Sous Vide	700	0.940
1	Azote	500	1.005
4	Azote	550	1.055
2	Azote	600	0.990
5	Azote	650	0.995
3	Azote	700	0.923

TABLE 4.1 – Tableau des échantillons de recuit

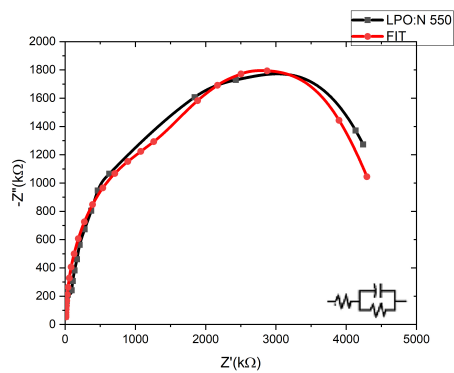
4.3.2 Analyse Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)



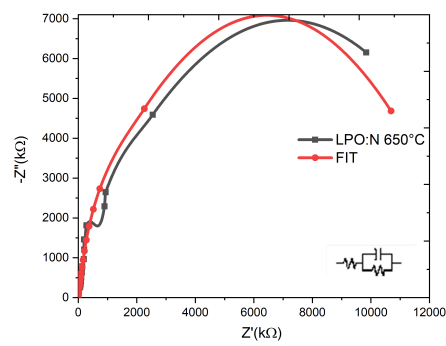
(a) LPO :N 500°C



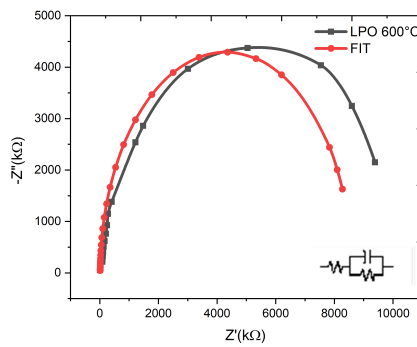
(b) LPO :N 700°C



(c) LPO :N 550°C

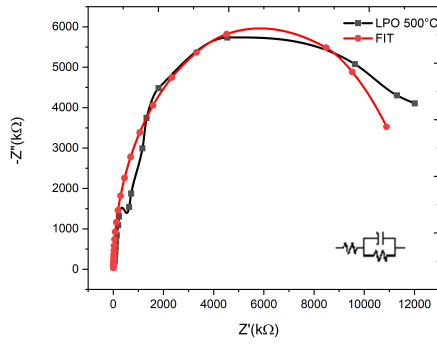


(d) LPO :N 650°C

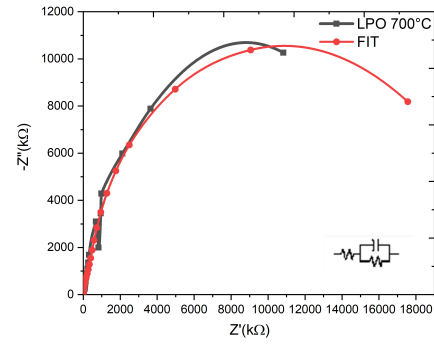


(e) LPO :N 600°C

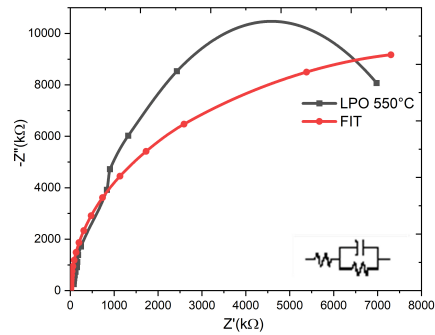
FIGURE 4.7 – Graphes EIS de pastilles LPO :N



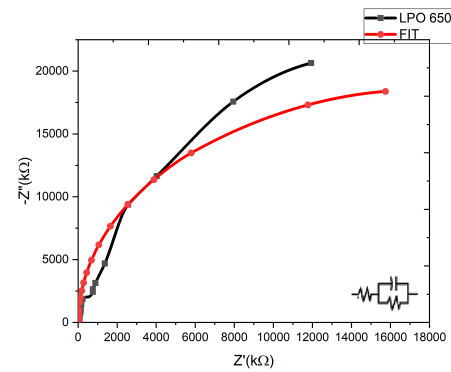
(a) LPO 500°C



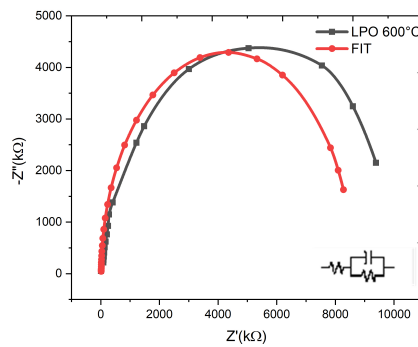
(b) LPO 700°C



(c) LPO 550°C



(d) LPO 650°C



(e) LPO 600°C

FIGURE 4.8 – Graphes EIS de pastilles LPO

Pour calculer la conductivité ionique (σ), la formule que nous avons utilisée [36] :

$$\sigma = \frac{e}{S \times R}$$

où :

- σ est la conductivité ionique (en S/cm ou S/m, selon les unités utilisées pour les autres termes),
- e est l'épaisseur de l'échantillon (en cm ou m),
- S est la surface de l'échantillon (en cm² ou m²),
- R est la résistance mesurée (en ohms, Ω).

Dans notre cas, la surface S est donnée comme 1.32 cm². Pour chaque échantillon, nous avons

une épaisseur e différente mesurée par micromètre. La résistance R est obtenue à partir des mesures de EIS

Echantillon	Temperature (° C)	Epaisseur (mm)	Resistance Ω	conductivité ionique(S/cm)
LPO :N	500	0.980	$3.99 \times 10^{+06}$	1.85×10^{-08}
LPO :N	550	0.930	$4.24 \times 10^{+06}$	1.65×10^{-08}
LPO :N	600	1.001	$8.30 \times 10^{+06}$	9.08×10^{-09}
LPO :N	650	0.995	$9.84 \times 10^{+06}$	7.60×10^{-09}
LPO :N	700	0.940	$8.53 \times 10^{+06}$	8.65×10^{-09}
LPO	500	1.005	$1.54 \times 10^{+07}$	4.91×10^{-09}
LPO	550	1.055	$6.98 \times 10^{+06}$	1.10×10^{-08}
LPO	600	0.990	$9.39 \times 10^{+06}$	7.90×10^{-09}
LPO	650	0.923	$1.19 \times 10^{+07}$	5.84×10^{-09}
LPO	700	0.923	$1.08 \times 10^{+07}$	6.40×10^{-09}

TABLE 4.2 – Tableau des données EIS

Commentaire et Interprétation des Données de Conductivité Ionique

Les données fournies montrent la conductivité ionique des échantillons LPO :N et LPO à différentes températures de recuit. Voici les principales observations et interprétations :

Observations

- Échantillons LPO :N :

- **500°C à 700°C** : La conductivité ionique varie de 1.85×10^{-8} S/cm à 8.65×10^{-9} S/cm.
- La meilleure conductivité ionique est observée à 500°C avec 1.85×10^{-8} S/cm.

- Échantillons LPO :

- **500°C à 700°C** : La conductivité ionique varie de 1.10×10^{-8} S/cm à 4.91×10^{-9} S/cm.
- La meilleure conductivité ionique est observée à 550°C avec 1.10×10^{-8} S/cm.

Interprétations

- Impact du dopage à l'azote (N) :

- Les échantillons LPO :N montrent généralement une meilleure conductivité ionique que les échantillons LPO, confirmant que le dopage à l'azote améliore les propriétés de conduction ionique.

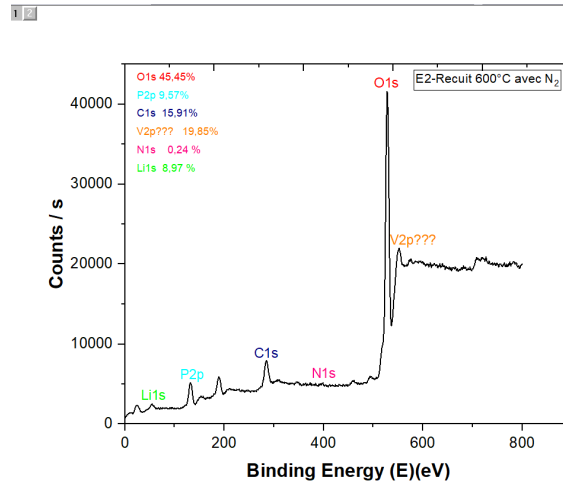
- Température de traitement :

- Pour les échantillons LPO :N, la meilleure conductivité est observée à une température de recuit plus basse (500°C).
- Pour les échantillons LPO, la meilleure conductivité est obtenue à 550°C.

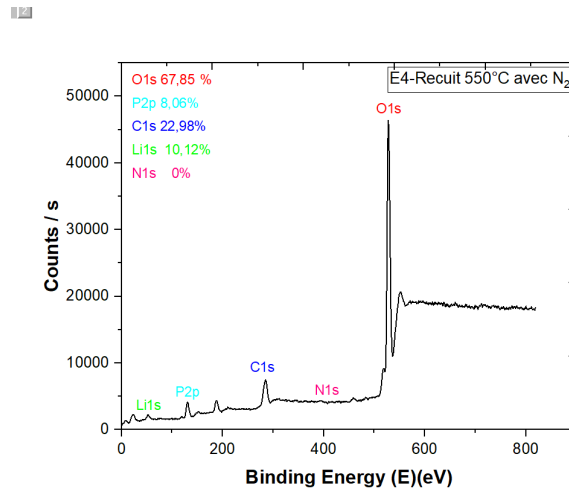
Conclusion

Les résultats indiquent que la conductivité ionique obtenue est conforme aux valeurs rapportées dans la littérature et d'autres recherches [27][56][3]. De plus, ils démontrent que le dopage à l'azote améliore la conductivité ionique des matériaux à base d'oxyde de lithium et de phosphore, tout en réduisant simultanément la résistance.

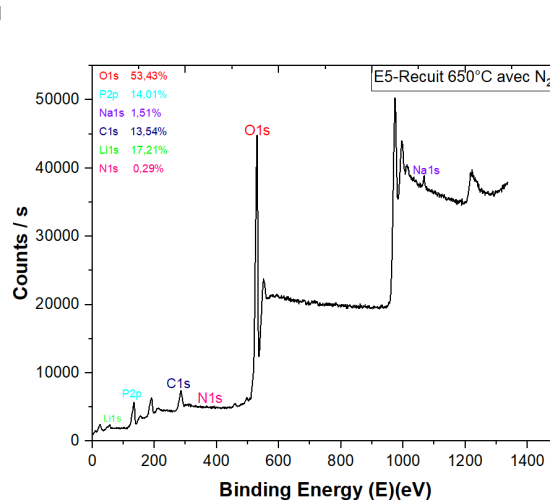
4.3.3 Analyse par XPS



(a) Spectre XPS de l'échantillon E2-Recuit 600°C avec N_2



(b) Spectre XPS de l'échantillon E4-Recuit 550°C avec N_2



(c) Spectre XPS de l'échantillon E5-Recuit 650°C avec N_2

FIGURE 4.9 – Spectres XPS

- **Interprétation**

L'analyse des spectres XPS montre que tous les échantillons contiennent des proportions significatives d'oxygène et de phosphore, indiquant la formation de phosphates de lithium et d'oxydes.

La contamination au carbone est présente dans tous les échantillons, mais elle varie selon les conditions de recuit, étant particulièrement élevée dans l'échantillon recuit à 550°C.

L'élévation de la température de recuit semble favoriser une meilleure incorporation du lithium, comme le montre l'échantillon recuit à 650°C, qui présente la plus haute proportion de Li1s.

La présence de vanadium et de sodium doit être examinée pour déterminer s'ils proviennent de contaminations .

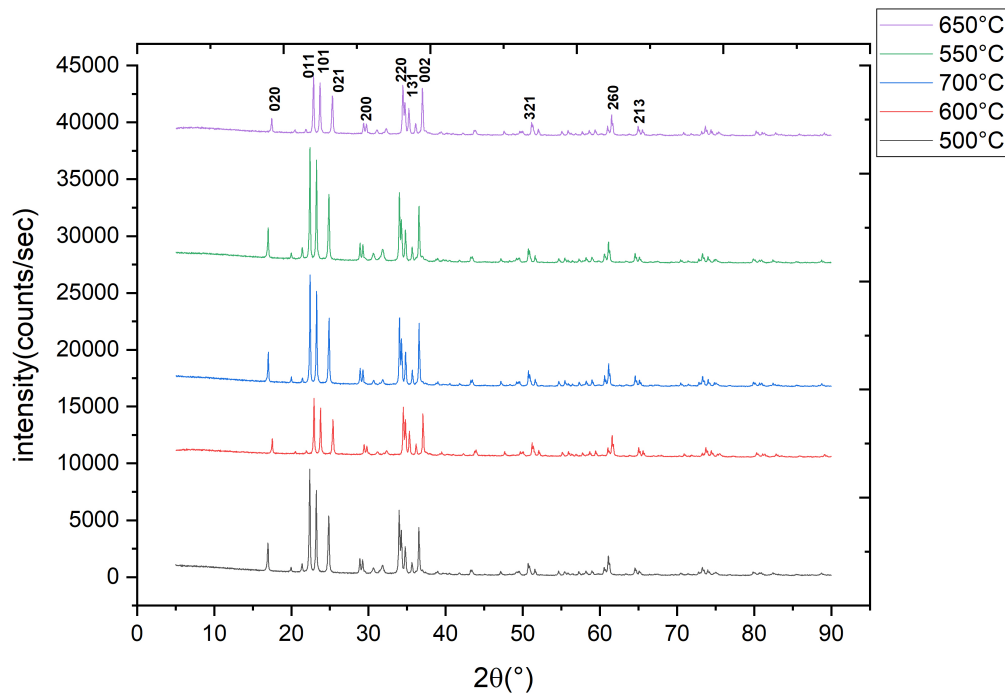
L'incorporation de l'azote dans les échantillons de Li_3PO_4 dopés avec N semble être très faible, comme indiqué par les très faibles pourcentages de N1s détectés dans les spectres XPS. L'échantillon recuit à 550°C ne montre aucune présence d'azote, tandis que ceux recuits à 600°C et 650°C montrent une faible incorporation d'azote, mais le pourcentage reste inférieur à 0,3 %.

Pour améliorer l'incorporation de l'azote, il pourrait être nécessaire de revoir les conditions de recuit ou la méthode de dopage utilisée. Des analyses supplémentaires et des optimisations des paramètres de traitement peuvent être nécessaires pour augmenter la concentration d'azote dans le Li_3PO_4 .

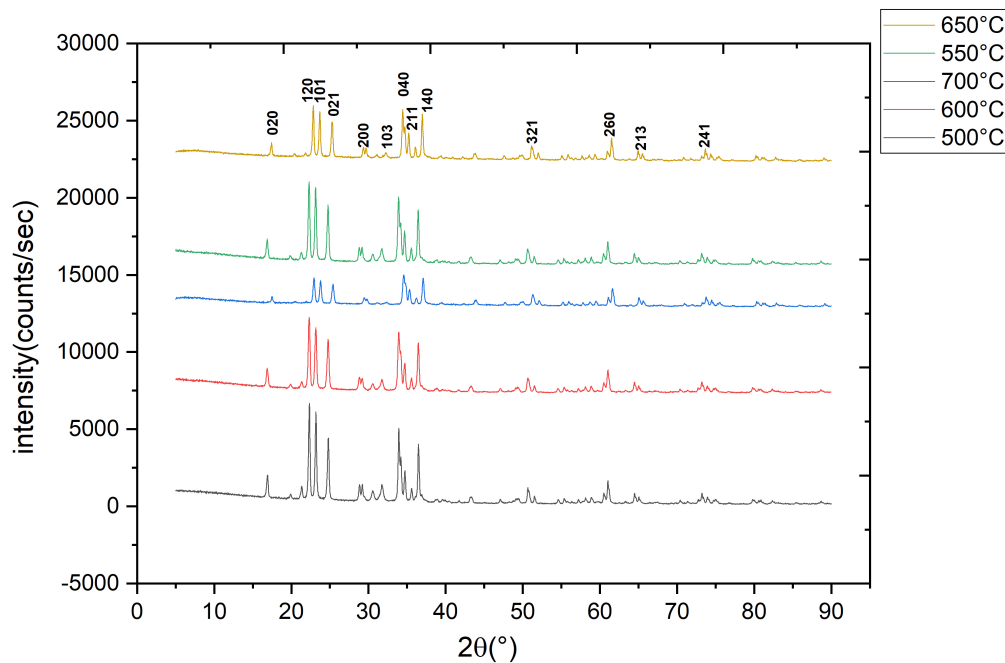
Il est également possible que laisser le temps de recuit plus long puisse améliorer la présence de l'azote. En prolongeant la durée de recuit, les atomes d'azote pourraient avoir plus de temps pour diffuser et s'incorporer plus efficacement dans le réseau cristallin du Li_3PO_4 . Il serait pertinent de mener des essais avec des temps de recuit variés pour évaluer cette hypothèse.

Globalement, ces résultats soulignent l'importance des conditions de recuit pour optimiser la composition de surface et les propriétés électrochimiques des matériaux étudiés.

4.3.4 Analyse par DRX



(a) Diffraction des rayons X du Li_3PO_4 avec atmosphère d'azote (LPON)



(b) Diffraction des rayons X du Li_3PO_4 sans atmosphère d'azote (LPO)

FIGURE 4.10 – Analyse DRX des échantillons de Li_3PO_4

Calcul de la taille cristalline

La taille cristalline D peut être calculée en utilisant la loi de Scherrer, donnée par l'équation suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

où :

- D est la taille cristalline,
- K est une constante de forme (souvent prise comme 0,9),
- λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (souvent celle du Cu $K\alpha$, soit environ 1.5406 Å),
- β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en radians,
- θ est l'angle de diffraction de Bragg.

Pour effectuer ce calcul :

1. Nous avons déterminé β , la largeur à mi-hauteur (FWHM) du chaque pic de diffraction en radians.
2. Nous avons identifié θ , l'angle de diffraction correspondant au chaque pic de diffraction.
3. Nous avons appliqué les valeurs mesurées dans la formule de Scherrer pour calculer la taille cristalline D de chaque pic
4. Nous avons calculé la moyenne des tailles cristalline D .

Échantillon	Position du pic (2θ)	FWHM	Taille cristalline D (nm)
LPO :N 700°C	16.94105	0.16894	37,15638164
	22.36548	0.1508	
	23.21396	0.1555	
	24.81617	0.19804	
	29.03247	0.60684	
	34.05982	0.45228	
	36.50993	0.17994	
	50.76086	0.28797	
	61.10489	0.23837	
LPO :N 500°C	17.03602	0.75601	23,67361913
	22.37802	0.37316	
	23.23073	0.08849	
	24.71044	0.73438	
	28.77337	0.94095	
	33.88965	0.87793	
	36.44779	0.62495	
	61.20155	0.34024	
LPO 500°C	22.92899	0.27144	23,90079212
	25.38612	0.2977	
	34.64745	0.53345	
	37.0854	0.28777	
	29.57507	0.51779	
	43.90489	0.35901	
	51.32937	0.3614	
	61.65027	0.33996	
	65.09681	0.31583	
	73.80283	0.4643	
LPO 700°C	16.8851	0.30964	28,54840483
	22.31812	0.24219	
	23.17317	0.24385	
	24.77424	0.26408	
	34.01096	0.46489	
	36.4821	0.22991	
	61.06964	0.2648	
	61.06964	0.43665	

TABLE 4.3 – Tableau des tailles cristallines et des positions de pic

Interprétation

On observe un changement de phase de la phase β à la phase γ après le recuit, ce qui est similaire à ce qui est rapporté dans la bibliographie. Aux températures élevées, il y a une transition de phase vers la phase γ .

Les diffractogrammes de rayons X (XRD) de Li_3PO_4 montrent que les positions des pics restent similaires sous différentes températures et atmosphères, mais les intensités varient, suggérant des modifications de la cristallinité. Avec une atmosphère d'azote (LPO:N), les pics à 700°C sont plus définis, indiquant une meilleure cristallinité, tandis que sans azote (LPO), les intensités diffèrent légèrement. Le tableau des tailles cristallines et des positions de pic révèle des tailles variant de 23 nm à 37 nm, les échantillons traités à 700°C avec azote ayant les cristaux les plus grands (37 nm), suggérant que l'azote améliore la cristallinité. À 500°C, les tailles cristallines sont similaires (23.7 nm) pour les deux conditions, indiquant un impact moindre de l'azote à cette température. Ces résultats démontrent que l'atmosphère et la température de traitement influencent la taille des cristallites et la qualité cristalline de Li_3PO_4 , avec l'azote favorisant une meilleure cristallinité à des températures élevées.

4.3.5 Micrographies MEB

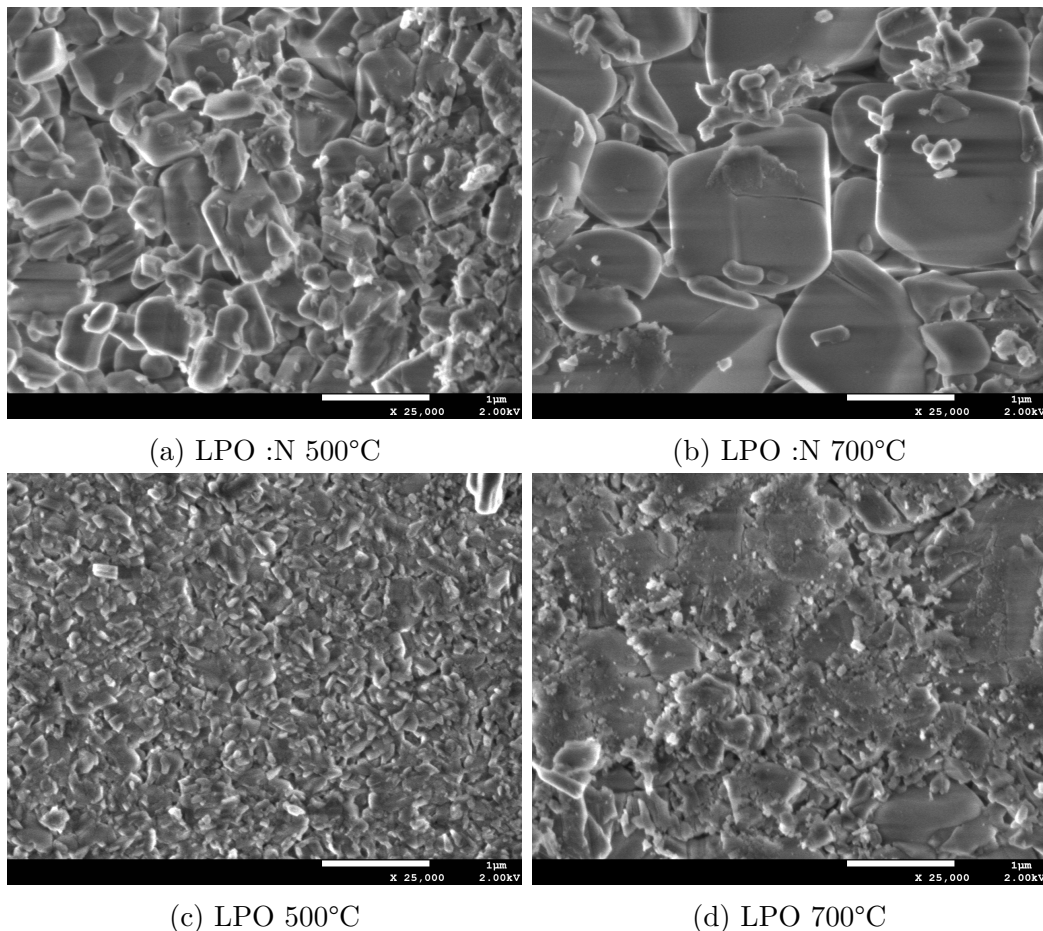


FIGURE 4.11 – Micrographies MEB

Les micrographies MEB présentées montrent la morphologie de surface des échantillons de Li_3PO_4 dopés à l'azote (LPO :N) et non dopés (LPO) après recuit à 500°C et 700°C. À 500°C, les échantillons dopés présentent une structure granulaire plus définie avec des joints de grains bien visibles, tandis qu'à 700°C, la structure devient plus grossière avec des grains plus gros et des formes irrégulières. Pour les échantillons non dopés, une tendance similaire est observée,

avec une structure plus fine à 500°C et une croissance des grains à 700°C. Ces observations suggèrent que le transport ionique pourrait se faire par les joints de grains [4], ce qui expliquerait la meilleure conductivité ionique observée à basse température pour les échantillons dopés, où les joints de grains sont plus prédominants et facilitent le passage des ions.

4.3.6 Analyse EDS

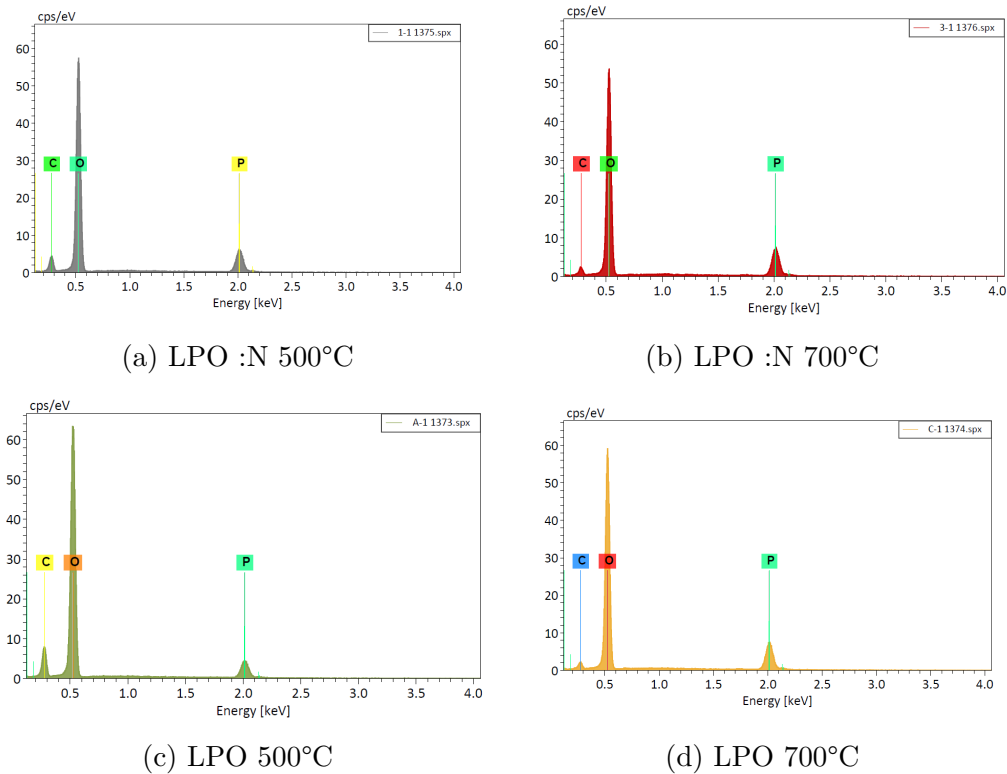


FIGURE 4.12 – Analyse EDS des échantillons sous MEB

Élément chimique	Pourcentage atomique (%)			
	Échantillon 1-1	Échantillon 3-1	Échantillon A-1	Échantillon C-1
Phosphore	13.28	16.90	8.69	16.19
Oxygène	78.51	78.54	78.86	79.92
Carbone	8.21	4.56	12.45	3.90

TABLE 4.4 – Analyse EDS des échantillons

Les spectres EDS (Figure 4.13) montrent la présence des éléments chimiques Phosphore (P), Oxygène (O), et Carbone (C) dans les échantillons de Li_3PO_4 (LPO) dopés et non dopés à différentes températures de recuit (500°C et 700°C). Les échantillons dopés à l'azote (LPO :N) révèlent des différences notables par rapport aux échantillons non dopés. À 500°C, le spectre du LPO :N montre des pics d'intensité pour C, O et P similaires à ceux observés pour le LPO non dopé, mais à 700°C, les intensités des pics varient, suggérant des modifications dans la composition chimique et la structure. La Table 4.4 présente les pourcentages atomiques des éléments pour différents échantillons, mettant en évidence que l'échantillon 1-1 contient 13.28% de P, 78.51% d'O, et 8.21% de C, tandis que l'échantillon 3-1 montre une teneur plus élevée en P (16.90%) et une diminution du C (4.56%). Ces variations indiquent une possible influence du

dopage et de la température de recuit sur la composition et la distribution des éléments dans les échantillons de Li_3PO_4 , affectant potentiellement leurs propriétés électrochimiques et leur conductivité ionique.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a démontré que l'utilisation d'électrolytes solides, en particulier le phosphate de lithium (Li_3PO_4) et le Li_3PO_4 dopé à l'azote (LPO :N), offre des avantages significatifs pour l'amélioration des batteries lithium-ion. En surmontant les limitations des électrolytes liquides traditionnels, tels que les problèmes de sécurité et de stabilité thermique, les électrolytes solides se révèlent être des alternatives prometteuses pour des applications de stockage d'énergie de haute performance.

Les différentes méthodes expérimentales employées, notamment la synthèse par co-précipitation, le traitement thermique, et les techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont permis de comprendre en profondeur les propriétés et le comportement des électrolytes solides étudiés. En particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été essentielle pour évaluer la conductivité ionique et les performances électrochimiques des matériaux.

Les résultats montrent que le dopage à l'azote améliore significativement la conductivité ionique du Li_3PO_4 , en réduisant la résistance totale et en facilitant le transport des ions lithium. Cette amélioration est attribuée à une meilleure dissociation des ions lithium et à une augmentation de la concentration des porteurs de charge mobile. Ces résultats sont cruciaux pour l'optimisation des électrolytes solides et leur intégration dans des batteries lithium-ion de nouvelle génération.

Les avancées réalisées dans cette étude ouvrent la voie à des recherches futures visant à explorer d'autres éléments dopants et combinaisons de traitements thermiques pour améliorer encore les performances des électrolytes solides. De plus, l'application de techniques avancées de caractérisation pourrait fournir des informations encore plus détaillées sur les mécanismes de conduction ionique et les interactions aux interfaces électrolyte/électrode.

En conclusion, cette étude contribue de manière significative à la compréhension et à l'amélioration des électrolytes solides pour les batteries lithium-ion. Les résultats obtenus montrent que les électrolytes solides, en particulier le LPO :N, ont le potentiel de rendre les batteries lithium-ion plus sûres, plus performantes et plus durables, répondant ainsi aux exigences des applications modernes de stockage d'énergie et contribuant à la transition vers des technologies énergétiques plus durables et efficaces.

Perspectives

Les perspectives de recherche dans le domaine des électrolytes solides pour batteries lithium-ion sont prometteuses. Les futures études pourraient se concentrer sur les axes suivants :

- **Exploration de nouveaux dopants** : Identifier et tester de nouveaux éléments dopants pour le Li_3PO_4 afin d'améliorer encore davantage la conductivité ionique et la stabilité électrochimique.

- **Optimisation des méthodes de synthèse** : Affiner les conditions de synthèse et de traitement thermique pour obtenir des matériaux avec des propriétés optimales de conductivité et de stabilité.
- **Caractérisation avancée** : Utiliser des techniques de caractérisation avancées telles que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et les simulations de dynamique moléculaire pour mieux comprendre les mécanismes de conduction ionique et les interactions aux interfaces.
- **Intégration dans des dispositifs réels** : Tester les électrolytes solides développés dans des prototypes de batteries lithium-ion pour évaluer leur performance dans des conditions réelles d'utilisation.
- **Étude des cycles de vie** : Analyser la durabilité et la stabilité à long terme des électrolytes solides dans les batteries, en se concentrant sur les phénomènes de dégradation et les mécanismes de vieillissement.

Ces axes de recherche permettront de développer des batteries lithium-ion encore plus performantes, sûres et durables, contribuant ainsi à la transition vers des systèmes de stockage d'énergie plus efficaces et respectueux de l'environnement.

Bibliographie

- [1] Chou-Yi Hsu, Yathrib Ajaj, Kamil Ghadir Ghadir, Hayder MUSAAD Al-Tmimi, Zaid Khalid Alani, Ausama A. Almulla, Mustafa Asaad Hussein, Ahmed Read Al-Tameemi, Zaid H. Mahmoud, Mohammed Ahmed Mustafa, Farshid Kianfar, Sajjad Habibzadeh, and Ehsan Kianfar. Rechargeable batteries for energy storage : A review. *Advanced in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 2024.
- [2] Annie-Kim Landry. *Électrolytes solides pour (micro)-batteries Li-(ion) : Élaboration et étude des mécanismes de conduction ionique*. PhD thesis, Bordeaux university, 2022.
- [3] K.B.Dermenci J.Van Mierlo M. Bercibar K.Daems, P.Yadav. Advances in inorganic, polymer and composite electrolytes : Mechanisms of lithium-ion transport and pathways to enhanced performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 191 :114–136, 2024.
- [4] Nianqiang Wu Hui Yang. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes : A review. *Energy science engineering*, 12 :1–29, 2022.
- [5] Xiaoyan Zhou Jialong Fu, Zhuo Li and Xin Guo. Ion transport in composite polymer electrolytes. *Materials Advances*, 3 :3809–3819, 2022.
- [6] N.A.W. Holzwarth, N.D. Lepley, and Yaojun A. Du. Computer modeling of lithium phosphate and thiophosphate electrolyte materials. *Journal of Power Sources*, 196(16) :6870–6876, September 2011. Received 8 July 2010, Accepted 16 August 2010, Available online 28 September 2010.
- [7] Valentina Lacivita, Nongnuch Artrith, and Gerbrand Ceder. The structural and compositional factors that control the li-ion conductivity in lipon electrolytes. *Chemistry of Materials*, 2018.
- [8] Marie Gabard. *Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, France, décembre 2013. Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie.
- [9] Frédéric Michel and Luc Courard. Apport de la granulométrie laser dans la caractérisation physique des fillers calcaires. *Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton*, pages 40–49, 2006. Consulté le 21 juin 2024.
- [10] H. Paqueton and J. Ruste. Microscopie électronique à balayage. principe et équipement. *Techniques de l'Ingénieur*, P 865v2, 2006.
- [11] E. Spain and A. Venkatanarayanan. Review of physical principles of sensing and types of sensing materials. *Comprehensive Materials Processing*, pages 5–46, 2014.
- [12] Y. Arinicheva, M. Wolff, S. Lobe, C. Dellen, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, and V. Pralong. Ceramics for electrochemical storage. In *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*, pages 549–709. Elsevier, 2020.
- [13] R. S. Kate, S. A. Khalate, and R. J. Deokate. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors : A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 734 :89–111, 2018.
- [14] A. Heller. Currents : The g. s. yuasa-boeing 787 li-ion battery : Test it at a low temperature and keep it warm in flight. *Interface Mag.*, 22 :35–35, 2013.

- [15] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, and Y. Cui. Materials for lithium-ion battery safety. *Sci. Adv.*, 4, 2018.
- [16] T. Nagaura and K. Tozawa. Progress in batteries for solar cells. *Issue 9*, 1990.
- [17] Toyota STA 45 Orléans. Comment fonctionne l'hybride toyota? <https://www.toyota-orleans.fr/fonctionnement-hybride-toyota-fr-fr.htm>. Accessed : 2021-08-30.
- [18] Tesla Mag. L'histoire du constructeur tesla. <https://www.tesla-mag.com/tesla-motors/>. Accessed : 2021-08-30.
- [19] Challenges. Renault zoé, l'électrique grand public. https://www.challenges.fr/automobile/nouveautes/renault-zoe-l-electrique-grandpublic_12188. Accessed : 2021-08-30.
- [20] Jeffrey W. Fergus. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(15) :4554–4569, 2010.
- [21] Shaghayegh Ghanizadeh Samira Bostanchi Thomas J. Wasely Sima Aminorroaya Yamini Vahid Nekouie d Justyna Minkiewicz, Gareth M. Jones. Large-scale manufacturing of solid-state electrolytes : Challenges, progress, and prospects. *open ceramic*, 16, 2023.
- [22] Gauthier Croix. Synthèses et caractérisations d'électrolytes solides polymériques pour batteries "tout solide". Master's thesis, Université catholique de Louvain, June 2020. Faculté des bioingénieurs, Promoteur : Pr. Jean-François Gohy, Copromotrice : Pr. Christine Dupont-Gillain, Lecteurs : Pr. Alexandru Vlad, Pr. Charles-André Fustin.
- [23] M. Armand and J.-M. Tarascon. Ionic conductivity in polymer electrolytes : A review. *Nature Reviews Materials*, 5 :635–652, 2020.
- [24] J. R. Wang et al. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries. *Nature Materials*, 20 :123–130, 2021.
- [25] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy. *Principles of Electrochemistry*. Springer, 1998.
- [26] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, editors. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, second edition, 2005.
- [27] Evvy Kartini Anne Zulfia Heri Jodi, Zainul Supardi. Synthesis and electrochemical characterization of Li_3PO_4 for solid state electrolytes. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 18(1) :1–8, 2016.
- [28] K. Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10) :4303–4417, 2004.
- [29] M. A. Kraft, S. P. Culver, M. Calderon, F. Böcher, T. Krauskopf, A. Senyshyn, C. Dietrich, A. Zevalkink, J. Janek, and W. G. Zeier. Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Journal of the American Chemical Society*, 139(31) :10909–10918, 2017.
- [30] Jian Liu, Peng Zhao, and Xueyan Wu. Gallium-doped lithium phosphate electrolyte with enhanced ionic conductivity for solid-state lithium batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 14(1) :45–51, 2019.
- [31] Hyunsoo Kim, Seung-Ho Lee, and Ji-Hoon Park. Nanostructured Li_3PO_4 solid electrolyte with high ionic conductivity for all-solid-state lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 323 :134819, 2019.
- [32] Yoshihiko Yamada, Atsushi Tanaka, and Minoru Fujimoto. Surface modification of Li_3PO_4 solid electrolyte for enhanced interfacial stability and ionic conductivity. *Solid State Ionics*, 320 :55–60, 2018.
- [33] Xin Chen, Mingyang Wang, and Tao Zhang. Composite polymer electrolytes incorporating Li_3PO_4 nanoparticles for high-performance solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(5) :3002–3010, 2021.
- [34] H. Jodi, Supardi, E. Kartini, and Anne Zulfia. Synthesis and electrochemical characterization of Li_3PO_4 for solid state electrolytes. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 18(1) :1–8, 2016.

- [35] Nur I. P. Ayu, Evvy Kartini, Lugas D. Prayogi, Muhamad Faisal, and Supardi. Crystal structure analysis of Li_3PO_4 powder prepared by wet chemical reaction and solid-state reaction by using x-ray diffraction (xrd). *Ionics*, 2016.
- [36] M. Ben Bechir and A. Ben Rhaïem. The lithium-ion battery : Study of alternative current conduction mechanisms on the Li_3PO_4 - based solid electrolyte. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 130 :114686, 2021.
- [37] Norikazu Ishigaki and Junji Akimoto. Room temperature synthesis and phase transformation of lithium phosphate Li_3PO_4 as solid electrolyte. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9(2) :452–458, 2021.
- [38] Xiaowei Wang, Robert Kerr, and Schmutz Peter. Electrochemical stability window of solid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Chemistry of Materials*, 27(9) :3403–3411, 2015.
- [39] Yan Zhang, Nanjia Zhao, Li Zhao, and Chenglong Shi. Prevention of dendrite growth and performance enhancement of solid-state lithium metal batteries using lipo protection layer. *Journal of Power Sources*, 414 :17–23, 2019.
- [40] Y.C. Agrawal, I.N. McCave, and J.B. Riley. *Laser diffraction size analysis*. Cambridge University Press, 2010.
- [41] A. Gorączko and S. Topoliński. Particle size distribution of natural clayey soils : A discussion on the use of laser diffraction analysis (lda). *Geosciences*, 10(2) :55, 2020.
- [42] Horiba Scientific. *Particle Size Analysis Guidebook*. 2016.
- [43] K. Zhang, I. Tran, and S. Tan. Characterization of particle-size-based homogeneity and mycotoxin distribution using laser diffraction particle size analysis. *Toxins*, 15(7) :450, 2023.
- [44] M. Dalibart and L. Servant. Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur*, pages 17–43, 2000.
- [45] W. Chinnamat, R. Laopaiboon, J. Laopaiboon, S. Pencharee, and C. Bootjomchai. Influence of ionic radius modifying oxides on the elastic properties of glasses using ultrasonic techniques and ftir spectroscopy. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 58(5) :207–216, 2017.
- [46] Yili Li, Hongze Fang, Ruirun Chen, Xianfei Ding, Shichen Sun, Baohui Zhu, Xiang Xue, and Jingjie Guo. A comparative analysis of a unique drx process in achieving a homogeneous distribution of grains in the single phase region of as-cast Ti644321 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 113505, January 2024.
- [47] F. A. Stevie and C. L. Donley. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 38 :063204, 2020.
- [48] Sophie Morisset and Christine Canaff. Spectrométrie de photoélectrons x (xps). <https://ic2mp.labo.univ-poitiers.fr/plateformes-techniques/platina-plateforme-instrumentale-danalyses/spectrometrie-de-photoelectrons-x-xps/>. Date de consultation : 14/06/2024.
- [49] Safia Benkoula. *Étude de la structure, des propriétés de surface et de la réactivité de nanoparticules isolées par spectroscopie de photoélectrons par rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X-mous*. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2015. HAL Id : tel-01315617.
- [50] B. Inksom. Scanning electron microscopy (sem) and transmission electron microscopy (tem) for materials characterizations. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pages 17–43. 2016.
- [51] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, and F. Robaut. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2008.
- [52] Marie Gabard. *Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble,

Grenoble, France, décembre 2013. Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie.

- [53] John Christopher Bachman, Sokseiha Muy, Alexis Grimaud, Hao-Hsun Chang, Nir Pour, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, Livia Giordano, and Yang Shao-Horn. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries : Mechanisms and properties governing ion conduction. *Chemical Reviews*, 116(1) :140–162, 2016.
- [54] L. Popovic, B. Manoun, D. de Waal, M.K. Nieuwoudt, and J.D. Comins. Raman spectra of triphylite LiFePO_4 and heterosite FePO_4 . *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(1) :77–83, 2003.
- [55] N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Matsuda, Y. Tanji, and J. Kawamura. Synthesis and ionic conductivity of highly densified Li_3PO_4 ceramics. *ECS Transactions*, 16(42) :53–60, 2009.
- [56] L. D. Prayogi, M. Faisal, E. Kartini, W. Honggowiranto, and Supardi. Morphology and conductivity study of solid electrolyte Li_3PO_4 . 2016.